



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra

CENTRO DE GEOCIENCIAS

***“Dolomitización y generación de porosidad
vugular en la brecha K/T del Campo
Cantarell, Zona Marina-Campeche”***

Tesis

que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

(Geoquímica y Petrología)

presenta

RICARDO MARTINEZ IBARRA

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Reconocimientos

Hago patente mi gratitud y reconocimiento al Instituto Mexicano del Petróleo por permitir el uso de sus laboratorios de Sedimentología y Diagénesis así como por haber solventado la mayor parte de los análisis especiales, esenciales para el desarrollo de este trabajo. Así mismo un agradecimiento especial a quien facilitó todo esto Dr. José Manuel Grajales Nishimura.

También agradezco el apoyo de la Universidad Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias de la Tierra: Sede Centro de Geociencias y Sede Instituto de Geología. De igual forma al personal de los laboratorios LUGIS donde se desarrollaron parte de los análisis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico durante los primeros años de esta investigación.

Agradezco por todo el tiempo que dedicó en la dirección y revisión de esta tesis al Dr. Jordi Tritlla i Cambra, sin su apoyo, consejo y amistad este trabajo no habría salido adelante.

Agradezco los comentarios y revisión de la tesis así como su apoyo a todos los miembros del Jurado. Dr Gilles Levresse, Dr. Dante Morán Zenteno, Dr. José Manuel Grajales Nishimura, Dr. Esteban Cedillo Pardo, Dr. Eugene Perry, Dr. Jacques Pironon.

Finalmente quiero agradecer toda la ayuda recibida por amigos y colegas que tuvieron participación directa o indirectamente con el desarrollo de este trabajo (Marcela Ugarte, Guillermo Aguilar, Gustavo Murillo, Ricardo Torres, Luis Velasquillo, Carmen Rosales, Hugo Ramírez, Gloria Alba, Marta Pereda, Gabriela Guzzy, Elena Lounejeva.. y los demás).

A mi esposa Martha

*Todos los pensamientos que habitan el
espacio entre cada palabra aquí escrita
son para ti*

*A mis hijitos
Emiliano y Ricardo Ladislao*

*Nunca se sabe exactamente cómo será el
camino de un sueño ni cómo caminarlo
cuando estés en medio lo que no debes
olvidar es cómo termina el sueño*

*A mis Padres
Ladislao y Ma del Carmen*

*Esto querían de mi desde que yo era
pequeño ahora es suyo*

Gracias por soñarlo

*“Ninguna roca ha atraído mayor
atención que la Dolomita”*

Bischof

CONTENIDO

página

Resumen

Abstract

I Introducción	1
• I.1 Objetivos	5
• I.2 Planteamiento del problema y justificación de la investigación	6
II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular	13
• II.1 Modelos de Dolomitización	13
• II.2 Principales interpretaciones sobre la generación de porosidad vugular	25
III Campo Cantarell	31
• III.1 Generalidades	31
• III.2 Antecedentes de la brecha KT	34
• III.3 Origen y sedimentología de la brecha KT	36
• III.4 Estratigrafía	39
• III.5 Marco Tectónico	43
• III.6 Modelo Estructural del Campo Cantarell	46
IV Métodos y Técnicas	52
• IV.1 Descripción de núcleos	52
• IV.2 Microscopía óptica de secciones delgadas	53
• IV.3 Análisis geoquímicos	57
• IV.4 Inclusiones fluidas	65
V Tipos Texturales de dolomitas	78
• V.1 Selección y muestreo	78
• V.2 Clasificación textural de las dolomitas	79
• V.3 Origen de las texturas de la dolomita	93
VI Geoquímica de los carbonatos	97

• VI.1 Geoquímica de las fases carbonatadas	97
• VI.2 Discusión	111
VII Geoquímica de paleofluidos	117
• VII.1 Inclusiones fluidas y sucesión mineralógica	117
• VII.2 Modelado PVTX de los fluidos (salmueras e hidrocarburos) atrapados en dolomitas y calcitas.	129
• VII.3 Estudio de Halógenos en inclusiones fluidas	137
VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular	149
• VIII.1 Depósito y potencial diagenético de los componentes de la brecha KT	149
• VIII.2 Grado de dolomitización	150
• VIII.3 Modelo de dolomitización para la brecha KT y naturaleza de los fluidos dolomitizantes	152
• VIII.4 Generación de porosidad vugular	156
• VIII.5 Mineralogía asociada a eventos postdolomitización y disolución	169
• VIII.6 Incursión de hidrocarburos e interacción con domos salinos	170
• VIII.7 Composición de hidrocarburos y condiciones iniciales PVT en el Campo Cantarell	171
Conclusiones	175
Anexo	177
Referencias	209

Lista de figuras

<i>Número de figura</i>		<i>página</i>
1.1	Localización del Campo Cantarell y pozos estudiados	2
II.1	Composición isotópica de la dolomita para distintos tipos de dolomitización según Warren (2000)	14
III.1	Columna estratigráfica esquemática representativa del Campo Cantarell (Tomada de Grajales et al., 2002)	38
III.2	Migración de Yucatán Pindell (2006)	45
III.3	Evolución estructural de la estructura Cantarell-Sihil	49
V.1	Tipos texturales de dolomitas	87
V.2	Eventos de dolomitización por CL	90
VI.1	Valores de isotopia y elementos traza para la muestra C-2052	102
VI.2	Resultados graficados PARA $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y ^{87}Sr	105
VI.3	Gráfica de tendencia isotópica de C y O en carbonatos	107
VI.4	Resultados graficados para elementos traza	108
VI.5	Gráfica Sr vs N° Muestras	110
VII.1	Paragénesis Mineralógica del Campo Cantarell:	125
VII.2	Paragénesis Mineralógica e inclusiones fluidas	126
VII.3	Microtermometría de inclusiones fluidas	127
VII.4	Diagrama paragenético para la brecha KT	128
VII.5	Modelado PVTX-Muestra 2052	131
VII.6	Modelado PVTX-Muestra 2074	132
VII.7	Modelado PVTX-Muestra 2277	133
VII.8	Modelado PVTX-Muestra 3001	135
VII.9	Modelado PVTX-Muestra C-99	136
VII.10	Diagrama Cl/Br vs Na/Br	142
VII.11	Diagrama Na/Cl vs Cl/Br	144
VII.12	Diagrama Cl/Br vs K/Cl	146
VII.13	Diagrama Li/Cl vs Cl/Br	147

VIII.1	Grado de dolomitización	151
VIII.2	Modelo de dolomitización	155
VIII.3	Porosidad secundaria durante dolomitización	158
VIII.4	Porosidad secundaria durante dolomitización	159
VIII.5	Porosidad secundaria durante dolomitización	160
VIII.6	Porosidad vugular originada por ácidos orgánicos	164
VIII.7	Porosidad vugular originada por ácidos orgánicos	165
VIII.8	Porosidad vugular originada por ácidos orgánicos	166
VIII.9	Proceso de dolomitización y generación de porosidad vugular	167
VIII.10	Composición de hidrocarburos	172
VIII.11	Composición de hidrocarburos	173
A1-1	Petrografía de inclusiones fluidas-Muestra 2052	180
A1-2	Microtermometría de inclusiones fluidas	181
A1-3	Modelado PVTX-Muestra 2052	185
A1-4	Petrografía de inclusiones fluidas-Muestra 2074	187
A1-5	Microtermometría de inclusiones fluidas	188
A1-6	Modelado PVTX-Muestra 2074	190
A1-7	Microtermometría de inclusiones fluidas-Muestra 2277	192
A1-8	Modelado PVTX-Muestra 2277	194
A1-9	Petrografía de inclusiones fluidas-Muestra 3001	197
A1-10	Microtermometría de inclusiones fluidas	200
A1-11	Modelado PVTX-Muestra 3001	202
A1-12	Petrografía de inclusiones fluidas-Muestra C-99	203
A1-13	Microtermometría de inclusiones fluidas	206
A1-14	Modelado PVTX-Muestra C-99	208

Lista De Tablas

<i>Número de Tabla</i>		<i>Página</i>
V.1	Lista de muestras estudiadas de la brecha kt	79
VI.1	Muestras de la brecha kt con estudios geoquímicos	97
VI.2	Resultados de analisis isotópicos y de elementos mayores y traza	99
A1-1	Raman	182
A1-2	FTIR	183
A1-3	Microscopía confocal láser (clsm)	184

Resumen

El Campo Cantarell ha sido el yacimiento petrolero más importante de México por casi 30 años. Actualmente el Campo se encuentra en su etapa de declive. Bajo este entorno resulta crucial contar con un estudio científico enfocado a reconocer el origen de la calidad del yacimiento y de esta manera, aplicar dicho conocimiento a la exploración y predicción del comportamiento de otros yacimientos petroleros con similar historia diagenética. Este trabajo versa sobre la génesis de la dolomitización en Cantarell y los procesos asociados en relación con la generación de porosidad vugular en la brecha KT. Esta tesis pretende ser un estudio diagenético integral de la brecha KT y se ha llevado a cabo aplicando una metodología que incluye métodos de petrología clásica, geoquímica elemental e isotópica y geoquímica de paleofluidos. Aplicando técnicas de petrología (microscopía de luz polarizada), catodoluminiscencia, microtermometría de inclusiones fluidas, FTIR, fluorescencia UV, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), técnicas de "crush-leach", análisis geoquímicos de elementos mayores, elementos traza, y análisis geoquímicos isotópicos (C, O, Sr). Esta tesis propone un modelo de dolomitización masiva que corresponde con un escenario concordante con el subambiente diagenético de "zona de cinturón cabalgado" donde el bombeo de fluidos y fuente de magnesio sería a partir de los fluidos expulsados durante el evento compresivo de la formación de la estructura de Cantarell. Los fluidos dolomitizantes se caracterizaron por presentar altas temperaturas, comprendidas entre 80 y 120°C, predominando los valores entre 100 y 110°C, y localmente altas presiones tal y como se deriva del modelado PVTX. Así mismo la presencia de fluidos calientes en la génesis de la dolomitización en la brecha KT ha sido corroborada mediante el comportamiento de la composición isotópica del oxígeno en las dolomitas. El comportamiento de los halógenos en inclusiones fluidas sugiere la presencia de una solución de origen marino, evolucionada mediante evaporación, intercambio agua/roca y muy posiblemente dilución con salmueras de menor salinidad, ya que las relaciones Na/Brm y Cl/Brm entre otras, se corresponden con aguas de mayor salinidad que la encontrada en las inclusiones fluidas indicando, por tanto, que el origen de los solutos está ligado a salmueras de origen evaporítico. También se determinó en base a relaciones petrográfica y catodoluminiscencia que la primera generación de porosidad vugular en la brecha BKS es congénita al proceso de dolomitización masiva. El origen de la porosidad vugular final presente en el Campo Cantarell está relacionado en parte a la incursión de ácidos orgánicos a través de fracturas y estilolitas. Parte importante de la incursión de hidrocarburos está íntimamente ligada al fracturamiento desarrollado al evento tectónico distensivo y por tanto al emplazamiento de domo salino al Este del Campo.

Abstract

Cantarell oil field has been the main oil reservoir of Mexico for almost 30 years. Since few years ago, the oil field has been declining its production. In this context it is very important to propose scientist studies focused to recognize the origin of the quality of the oil field and using this knowledge to discover and predict the behavior of other oil fields with similar diagenetic histories. This work is about the genesis of the dolomitization in the Cantarell oil field and associated processes related to the genesis of vugular porosity in the boundary K/T breccia. This thesis expect to be an essential diagenetic research of the K/T breccia and has been carry out by applying a methodology that includes classic petrology, elemental and isotopic geochemistry and paleofluids geochemistry. Specifically the application of the techniques: polarized light microscopy , cathodoluminescence, fluid inclusions microthermometry, FTIR, UV fluorescence, scattering electronic microscopy (SEM-EDS), crush-leach techniques, geochemistry analysis of trace and major elements and isotopic analysis (C , O, Sr). The proposal of this thesis is a pervasive dolomitization model that corresponds to the diagenetic sub-realm of the thrust belt zone in which the pumping of fluids and magnesium source come from basinal fluids expelled during the compressive stage of the Cantarell structure. The dolomitizing fluids were characterized by their high temperatures of 80 to 120°C, prevailed 100 and 110°C values, and locally high pressures derived from PVTX modelization. Likewise the presence of hot fluids in the origin of the dolomitization in the K/T breccia has been corroborated with the oxygen isotopic data in the dolomites. The halogen data from fluid inclusions suggest the presence of marine fluids evolved by evaporation, rock-water interaction and probably diluted with less salty brines because the ratios Na/Br and Cl/Br corresponds with fluids with more salinity of that found in the fluid inclusions. Therefore the halogen data suggest that the source of the solutes is linked to brines of evaporitic origin. Also it was found on the basis of petrographic and cathodoluminescence data that the first vugular porosity generation in the K/T breccia is congenital to the pervasive dolomitization process. The origin of the last vugular porosity in the Cantarell oil field is related to the arrive of organic acids through stylolites and fractures. Also the arriving of hydrocarbons is linked to the fractures development in an extension event and saline dome intrusion at the east of the field.

I Introducción

El Campo Cantarell ha sido el yacimiento petrolero más importante de México por casi 30 años. Forma parte de la provincia petrolera de la Sonda de Campeche en el SE de México y se ubica a 75 Km al NW de Ciudad del Carmen (UTM X=590000 a 610000, Y=2,136,000 a 2,154,000) (Figura I-1). Aunque produce en unidades de edad Jurásico, Cretácico y Terciario, el yacimiento más importante lo constituye la brecha del límite Cretácico-Terciario (brecha KT). Las características diagenéticas de dolomitización, porosidad secundaria y fracturamiento son las que le confieren a la brecha KT su gran calidad de yacimiento.

A más de 30 años de su descubrimiento, Cantarell ha producido más de 12 mil millones de barriles de petróleo (PEP, 2007). Mantiene el sexto lugar en el ámbito internacional con reservas de 7 mil millones de barriles de crudo y 3.9 billones de pies cúbicos de gas (2007). Sin embargo, actualmente el campo Cantarell se encuentra en su etapa de declive. Bajo este entorno resulta crucial contar con un estudio científico enfocado a reconocer el origen de la calidad del yacimiento y, de esta manera, aplicar dicho conocimiento exploración y predicción del comportamiento de otros yacimientos petroleros con similar historia diagenética.

Este trabajo versa sobre la génesis de la dolomitización en Cantarell y los procesos asociados en relación con la generación de porosidad vugular en la brecha KT. En sistemas carbonatados, frecuentemente la dolomitización mejora la calidad de los yacimientos, incrementando el tamaño del cristal, el tamaño de la

dolomitización masiva han afectado a diferentes unidades carbonatadas con edades comprendidas desde el Jurásico, hasta la brecha del límite KT. Esta dolomitización tan extensa y penetrativa juega un papel primordial en el desarrollo de estas unidades como yacimientos. Aunque ya se han llevado a cabo tanto estudios diagenéticos como sobre el origen de la dolomitización en la brecha KT (Grajales et al., 2001, Grajales et al., 2004, Martínez et al., 2003) aún es un tema abierto a discusión debido principalmente a la escasez de estudios diagenéticos. Sin lugar a dudas, es de primordial importancia lograr una mayor comprensión de los fenómenos que causan la dolomitización, debido a que las dolomías son las rocas carbonatadas que presentan mejores características de porosidad y permeabilidad, así como contienen los principales yacimientos de hidrocarburos del campo Cantarell y en la Sonda de Campeche.

En la actualidad es poco conocido las causas de los fenómenos de corrosión- disolución (generación de porosidad “vugular”) y el impacto de los procesos diagenéticos en etapas tardías en la evolución de porosidad secundaria en las rocas carbonatadas. A este respecto, Esteban y Taberner (2003) sugieren que los yacimientos carbonatados registran un evento importante de mejoramiento de la porosidad debido a fenómenos de corrosión en condiciones de sepultamiento profundo. Mazullo y Harris (1991) sugieren que debe existir una relación entre la porosidad secundaria y los fluidos que preceden a la invasión de hidrocarburos en los yacimientos.

Esta tesis pretende ser el primer estudio diagenético integral de la brecha KT. Se ha llevado a cabo aplicando una metodología que incluye métodos de

petrología clásica, geoquímica elemental e isotópica y geoquímica de paleofluidos. Esto se ha llevado a cabo aplicando técnicas de petrología (microscopía de luz polarizada), catodoluminiscencia, microtermometría de inclusiones fluidas, FTIR, fluorescencia UV, ,microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), técnicas de “crush-leach”, análisis geoquímicos de elementos mayores y trazas, y análisis geoquímicos isotópicos (C y O).

I.1 Objetivos

El objetivo general de este trabajo ha sido conocer los procesos diagenéticos y la evolución de los fluidos asociados que estuvieron involucrados en la dolomitización y generación de porosidad secundaria en la brecha KT. Se propone con este trabajo documentar y aproximarse al conocimiento de los siguientes fenómenos en específico:

1. Explicar petrográfica y geoquímicamente la variedad de dolomitas en la brecha KT, los procesos de generación de porosidad vugular y la precipitación de cementos.
2. Establecer las principales características y origen de los fluidos asociados a la dolomitización.
3. Identificar los principales procesos de generación de porosidad vugular en el campo Cantarell.
4. Determinar los procesos que dieron origen a la dolomitización masiva en los carbonatos que forman la brecha del Campo Cantarell
5. Llegar a establecer un modelo conceptual de sucesión de eventos diagenéticos incluyendo los procesos de dolomitización y la impregnación del yacimiento por los hidrocarburos.

I.2 Planteamiento del problema y justificación de la investigación

1.2.1 EL problema de la Dolomitización

Abordar el tema de dolomitización requiere tener en cuenta las limitantes y problemas sobre su origen, inicialmente enunciados por Fairbridge (1957), que básicamente se resumen en que la existencia de dolomita extensiva, común en el registro geológico, contrasta con la escasa dolomita que se forma en los ambientes actuales y por otro lado la dificultad de sintetizar dolomita a condiciones de laboratorio. Sin embargo, también deben considerarse otros aspectos de la dolomitización que son de gran importancia y aun no han sido resueltos satisfactoriamente. Estos problemas han sido planteados por Zenger 1996, y adquieren gran importancia en el desarrollo de este trabajo:

- a) El origen y el significado de las texturas de la dolomita*
- b) La dolomita de reemplazamiento y la precipitación de cemento*
- c) El reconocimiento del modelo de dolomitización*
- d) La recristalización y reequilibrio geoquímico de las dolomitas con el sepultamiento*
- e) El origen de la dolomita de sepultamiento profundo*

a) *El origen y el significado de las texturas de la dolomita.* Una tarea aún sin resolver es el reconocimiento de los factores que determinan la preservación o destrucción de las texturas sedimentarias primarias durante la dolomitización, y si las diversas texturas resultantes de fábrica retentiva (miméticas) y fábrica destructiva (no miméticas) son producto de procesos de dolomitización diferentes. Un problema básico consiste en explicar el significado de las dolomitas con centros turbios, que preservan parcialmente la textura original de la roca, y en los que la parte limpia que bordea a estos centros es muy posiblemente es cemento y por esto no preserva rasgos texturales de la roca. Por otro lado están los casos extremos en donde la textura es preservada aunque exista un reemplazamiento total por dolomita, o en los que la textura primaria fue totalmente destruida. Sibley y Greg, (1982) (1984) han dado respuestas a estos cuestionamientos, aunque como se verá en el capítulo IV ninguna explicación es satisfactoria para todas las texturas.

b) *Dolomita de reemplazamiento y cemento de dolomita.* Actualmente se considera que el proceso de reemplazamiento implica la disolución del carbonato precursor y consecuentemente la precipitación de dolomita, lo que implica la generación de un espacio. Purser et al., (1994) declaran que un cemento es una fase mineral que crece en un espacio, cualquiera que sea su tamaño, por lo que la dolomita de reemplazamiento en sentido estricto sería un tipo de cemento. Esta delimitación es un tema abierto a la investigación.

c) Reconocimiento del modelo de dolomitización. El reconocimiento de un modelo en específico debe considerar características como geometría de la unidad dolomitizada, la geoquímica de las dolomita y los fluidos relacionados sean inclusiones fluidas o aguas de formación. De primordial interés resulta la identificación de la fuente del magnesio y el mecanismo de bombeo de los fluidos dolomitizantes. Entre las principales fuentes de magnesio destacan el agua de mar, las formaciones evaporíticas y lutíticas. Sin embargo, el problema reside en que la primera fuente únicamente explica modelos recientes y de ambientes someros, no es congruente con la presencia de grandes masas dolomitizadas antiguas ni con dolomías originadas por sepultamiento; la tercera fuente es claramente insuficiente, por lo que las únicas fuentes viables para el origen del magnesio son las relacionadas con formaciones evaporíticas. En los últimos años ha tomado gran importancia el modelo de movilización de grandes masas de fluidos por eventos tectónicos para explicar dolomitización extensiva en el subsuelo. Esta sigue siendo una de las grandes incógnitas por resolver para la dolomitización.

d) Recristalización de las dolomitas con el sepultamiento. Está documentado que las propiedades petrográficas, mineralógicas y geoquímicas de la dolomita evolucionan con el sepultamiento (Machel, 1997, Mounjoy, 2001). Inicialmente, la dolomita es metaestable y generalmente rica en calcio, pobremente ordenada y susceptible de disolverse. Esta dolomita metaestable suele recristalizar, reequilibrar sus elementos traza así como su relación isotópica. Consecuentemente, los isótopos de oxígeno cambian sus valores y la cantidad de estroncio disminuye. El producto resultante de la diagénesis suele ser

una dolomita con diferente composición y textura que la inicial. Por lo tanto debe tomarse en cuenta hasta que punto deben compararse la química de las dolomitas modernas con las antiguas debido a que las primeras son metaestables y evolucionan con el tiempo y sepultamiento a dolomitas más estequiométricas y mejor ordenadas.

e) El origen de la dolomita por sepultamiento profundo. Las dolomitas de sepultamiento se forman en la zona mesogenética definida en Choquette y Pray (1970). Al asignar esta dolomita es importante determinar si la dolomitización ocurre a profundidades mayores a 1000 m y si los fluidos y aguas de formación responsables son totalmente independientes de condiciones cercanas a la superficie. Varios autores han mostrado este tipo de dolomitización a profundidades de al menos 1000 m (Mountjoy y Amthor, 1994). Uno de los principales retos en este tipo de dolomitización es reconocer si la dolomita de sepultamiento es debida principalmente a la diagénesis de dolomita preexistente o si la dolomita de sepultamiento puede ser volumétricamente importante. Purser et al., (1994), por su parte, sostienen que la dolomita de sepultamiento es importante volumétricamente a partir de evidencias petrográficas de CL que muestran que la dolomita que rellena fracturas también precipita en la matriz. Otro gran problema con el reemplazamiento de una caliza bajo condiciones de sepultamiento es el que se refiere a la fuente de magnesio y el bombeo hidrodinámico del fluido que lo contiene. Por otro lado Purser et al., (1994) y Machel (2004) coinciden en la dificultad de diferenciar con información geoquímica entre una dolomita formada por reemplazamiento en la zona

mesogénica y una que fue formada tempranamente y que posteriormente recristalizó durante sepultamiento. Por lo que es un reto muy importante en estudios de dolomitización hacer esa distinción.

1.2.2 El problema de la generación de porosidad vugular en ambientes de sepultamiento profundo

El segunda gran incógnita que abarca este trabajo es elucidar bajo que procesos puede crearse porosidad secundaria (excluyendo la exposición subaérea) y cómo puede reconocerse el origen de esta porosidad de sepultamiento en un yacimiento.

En lo 80's aparecen trabajos en los que se hace evidente que no toda la porosidad por disolución en carbonatos se forma en ambientes eogenéticos o telogenéticos (Choquette y James, 1987; Moore, 1989). Actualmente se piensa que la diagénesis por sepultamiento profundo ha contribuido significativamente al desarrollo de permeabilidad y porosidad secundaria por disolución en muchos yacimientos carbonatados (Mazullo y Harris, 1992, Mateo y Taberner, 2003).

Para que la disolución de rocas carbonatadas se lleve a cabo, éstas deben estar expuestas a fluidos que estén subsaturados con respecto al carbonato de calcio. Esto puede suceder con cierta facilidad en ambientes meteóricos. Sin embargo en el ambiente de sepultamiento profundo, uno de los principales problemas de la generación de porosidad en este ambiente es cómo pueden ser generados esos fluidos subsaturados con respecto al carbonato de calcio. El

reconocimiento de los fluidos responsables de la disolución de carbonatos en el subsuelo está en investigación. Sin embargo se han reconocido algunos procesos que juegan los roles principales en la generación de porosidad. Estos procesos son la generación de CO₂ y H₂S por reacciones de la materia orgánica durante el sepultamiento.

El CO₂, H₂S y grandes cantidades de de ácidos orgánicos son generados durante la maduración de materia orgánica en las rocas madre (Mazullo y Harris, 1992). A medida que estos gases y ácidos orgánicos son expelidos de la roca madre, el CO₂ involucrado se combina con agua para producir ácido carbónico y el H₂S de igual manera se combina con agua para formar ácido sulfúrico. Esos ácidos asociados con ácidos orgánicos pueden migrar grandes distancias lateralmente así como verticalmente (Hanor, 1987) para constituir un frente que disuelve carbonatos a medida que la migración de hidrocarburos se lleva a cabo. Posiblemente una vez terminado el efecto de los ácidos, los fluidos del subsuelo pueden entonces precipitar cementos de carbonato, Burrus et al. (1985) argumentan que por esta razón muchos cementos contienen inclusiones de hidrocarburos.

La formación de porosidad secundaria por disolución puede alternar con episodios de cementación en repetidas ocasiones, dando como resultado historias diagenéticas complejas de los yacimientos (Moore y Druckman, 1981; Mazzullo y Harris, 1989, Moore, 1989). Debido a que estos fluidos pueden migrar grandes distancias en sentido vertical y lateral, pueden afectar carbonatos de sepultamiento medio a profundo.

Un problema básico es reconocer la porosidad formada en el ambiente mesogenético ya que está representada por el mismo tipo de poros que se pueden formar en el ambiente de agua dulce eogenético y telegenético (Mazullo y Harris 1992). El reconocimiento de porosidad en ambiente de sepultamiento profundo debería basarse en estudios petrográficos combinados con análisis isotópico de carbono y oxígeno de los cementos carbonatados asociados a este tipo de porosidad (Allan y Wiggins, 1993).

Los problemas aquí postulados son abarcados de manera directa o indirecta con el estudio específico de la dolomitización y generación de porosidad vugular en la brecha dolomitizada del límite KT. La propuesta es el empleo integral de técnicas petrológicas y geoquímicas aplicadas tanto a las fases mineralógicas como a los paleofluidos. De importancia especial resulta el estudio de estos paleofluidos por medio de técnicas de análisis composicional de inclusiones fluidas acuosas y de hidrocarburos.

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

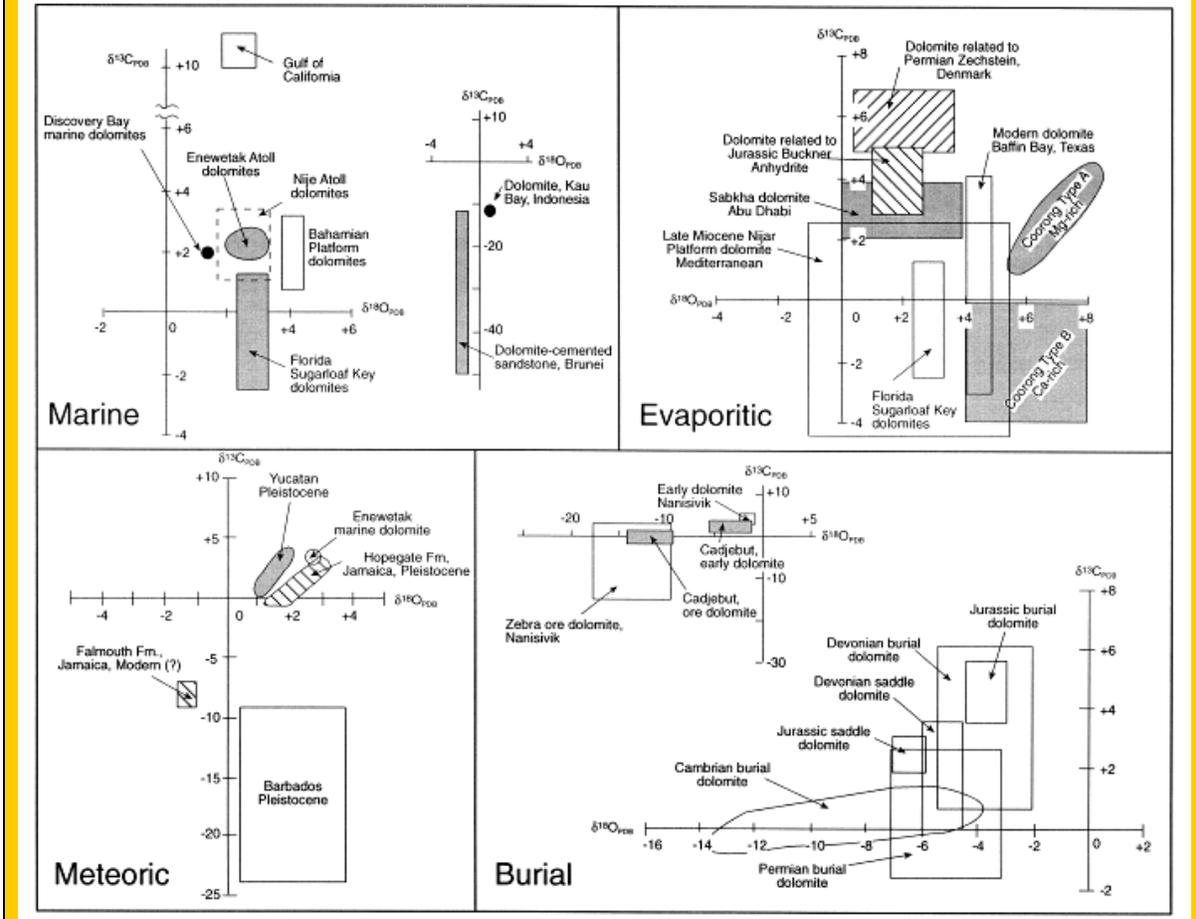
II.1 Modelos de Dolomitización

A continuación se describen los modelos de dolomitización más reconocidos en la literatura. De acuerdo con Warren (2000) destacan los siguientes: *dolomita tipo Sabkha, dolomita lacustre, dolomita de agua marina, dolomita de reflujó, dolomita de zona de mezcla, dolomita organogénica/metanogénica, dolomita de sepultamiento profundo y dolomita hidrotermal*. Se presenta una descripción de los modelos desde el punto de vista de formación de yacimientos y la manera de reconocerlos en base a sus características geométricas, texturas y geoquímica. Las características geoquímicas distintivas de los principales modelos se presentan en la figura II.1.

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

Composición isotópica de la dolomita para distintos tipos de dolomitización según Warren (2000)

Figura II.1



II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vulgar

Los modelos de dolomitización de acuerdo con Warren (2000) pueden ser subdivididos en tres grupos principales:

A) Modelos sindeposicionales:

Lacustre o tipo Coorong

Tipo Sabka

Marino Normal

B) Modelos de sepultamiento somero:

Reflujo

Mezcla

C) Modelos de sepultamiento profundo

Sepultamiento profundo

Hidrotermal

A) Modelos sindeposicionales

II.1.2 Lacustre (tipo Coorong)

Origen. – La dolomita en este modelo precipita en forma laminar y masiva en el centro de cuencas lacustres, márgenes de playa y planicies de lodo. Esta dolomita está representada en la región de Coorong en el SE de Australia, de donde obtiene su nombre.

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vulgar

Textura y estructuras.– Las dolomías son estratiformes y suelen presentarse en mantos de 1m de espesor. Texturalmente consisten de cristales de dolomita de $<10\mu$. Muestran buena preservación de estructuras sedimentarias como rizaduras, concreciones, brechas de intraclastos, estromatolitos y dolocretas.

Geoquímica.–La geoquímica refleja fluidos intersticiales evaporíticos con $\delta^{18}\text{O}$ positivo, elevado contenido de Sr y Na. Sin embargo, la disolución–reprecipitación puede re–equilibrar los valores de isótopos estables y de elementos traza.

II.1.1 Modelo tipo Sabka

Origen.– La dolomita tipo sabkha se forma cuando el agua marina fluye sobre sedimentos perimareales en regiones áridas. La evaporación origina la precipitación de minerales evaporíticos incluyendo a la dolomita. El incremento de densidad de la salmuera originada por evaporación provoca que esta se percole y dolomitice los sedimentos subyacentes. De esta manera el avance por densidad provee el bombeo.

Textura y estructuras.– La dolomita de tipo sabka se asocia con sedimentos de supramarea y contiene estructuras distintivas asociadas, tales como estromatolitos algáceos, anhidritas nodulares, e intercapas eólicas. El tamaño de cristal es comúnmente $<10\mu$ (microcristalino) en la dolomita de facies de

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

supramarea (Warren 2000), pero en facies sucrólicas de submarea pueden ser más gruesas de 40–100 μ (Allan y Wiggins, 1993).

Geoquímica.– Debido a que la dolomita de tipo sabkha se forma singenéticamente a partir de la evaporación de agua de mar, las composiciones de $\delta^{18}\text{O}$ son pesadas, y el Sr y Na pueden ser altos mientras que el Mg y Fe pueden ser bajos. La composición isotópica del Sr suele tener valores similares al agua de mar al tiempo de deposición del sedimento (Allan y Wiggins, 1993). Sin embargo, los valores geoquímicos pueden ser “reseteados” por recristalización tardía durante el sepultamiento. Debido a que las dolomitas de supramarea y sabkha se forman en la superficie, no contienen inclusiones fluidas bifásicas (Moore, 1989; Warren, 1989). Las inclusiones monofásicas pueden estar presentes y mostrar valores bajos de Tm (temperatura de fusión de hielo) indicativos de alta salinidad.

II.1.4 Modelo de agua marina

Origen.– La dolomita marina toma el Mg directamente del agua de mar. El bombeo del magnesio es suministrado por las mareas o por convección geotérmica “kohout” (Celdas de convección térmica que se desarrollan en márgenes continentales (Land, 1989, Mazullo et al.,1995) se refieren a esta dolomita como una dolomita de submarea.

Textura y estructuras.– La dolomita puede precipitar como un cemento marino directamente en poros rellenos de agua de mar (Land, 1985) .El tamaño de cristal varía de 10–50 μ .

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

Geoquímica.– La dolomita marina deberá tener una composición isotópica de Sr similar a la del agua de mar al tiempo de la deposición del sedimento, Debido a que las dolomitas marinas se forman en ambientes a bajas temperaturas, contendrían inclusiones fluidas de una sola fase con bajas salinidades de 3.55 % peso de NaCl_{equ}. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ de +2‰, valores de Sr del orden de 1000 ppm, y salinidades de agua marina normal (datos en dolomitas de Belice, Mazullo, et al., 1995).

B) Modelos de sepultamiento somero

II.1.3 Modelo de Reflujo

Origen.– La dolomita de reflujo se encuentra donde las salmueras generadas en lagunas evaporíticas o cuencas abiertas fluyen a través de las calizas infrayacentes y las dolomitizan. La evaporación del agua marina en lagunas o cuencas hipersalinas causa la precipitación de yeso, que incrementa la relación Mg/Ca de la salmuera evaporítica residual. La evaporación subsecuente origina la precipitación de halita y de evaporitas potásicas, produciendo salmueras con densidades superiores a 1.30 g/cc. Esas densas salmueras desplazan a los fluidos intersticiales menos densos conforme van percolando a través de los sedimentos carbonatados infrayacentes y los dolomitizan. Cualquier dolomita formada por

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vulgar

percolación de salmueras evaporíticas, incluyendo aquellas originada a partir de sabkhas, puede ser referida como una dolomita de reflujo

Textura y estructuras.– La dolomita de reflujo puede ser reconocida de varias formas. Generalmente aparece por debajo de niveles de evaporitas. El porcentaje de dolomita decrece a profundidad, conforme se aleja de las evaporitas. La distribución regional de la dolomita con frecuencia imita a la unidad evaporítica suprayacente. La dolomita parece haberse formado antes de la compactación y con frecuencia es de fábrica preservativa. El tamaño de cristal puede variar ampliamente de cristalino fino a medio. Debido a que el proceso de reflujo ocurre antes de la compactación, con frecuencia los yacimientos poseen buena porosidad intercrystalina.

Geoquímica.–Aunque los isótopos de carbono y oxígeno pueden no ser diagnósticos para su reconocimiento, debido a que la dolomita puede posteriormente recristalizar durante una invasión de aguas meteóricas o por sepultamiento, la dolomita de reflujo presenta composiciones de $\delta^{18}\text{O}$ pesadas y contiene inclusiones fluidas predominantemente monofásicas, sugiriendo bajas temperaturas de precipitación. Los isótopos de estroncio son muy útiles para identificar las dolomitas de reflujo, debido a que estas comúnmente asumen la relación isotópica de Sr típica de la evaporita a partir de la cuál la salmuera de reflujo se originó. Debido a que el fluido inicial es agua marina los valores isotópicos de Sr pueden ser correlacionados con la curva de variación isotópica del Sr del agua de mar (Burke y otros, 1982) en el punto correspondiente a la

edad del depósito evaporítico a partir del cuál la salmuera dolomitizante se derivó (Moore, 1989, Warren, 1989).

II.1.4 Modelo de Zona de Mezcla

Origen.– El modelo de zona de mezcla de agua marina–meteórica está basado en la idea de que la mezcla de agua meteórica con agua marina puede producir un fluido subsaturado con respecto a la calcita y la aragonita, y supersaturado con respecto a la dolomita. El Mg es suministrado por el agua marina y el avance hidrodinámico provee la bomba hidrológica. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para explicar secuencias dolomitizadas antiguas con ausencia de evaporitas. Sin embargo los dos problemas principales que presenta este modelo son la ausencia de dolomita en casi todas las zonas de mezcla modernas y el hecho de que el agua marina por si sola está más supersaturada con respecto a la dolomita que cualquier mezcla de agua meteórica–agua marina.

Textura y estructuras.– Las dolomitas formadas en ambientes de zona de mezcla tienen varias características distintivas. Quizás la más importante es la ausencia de evaporitas cercanas y la presencia de fabricas diagenéticas meteóricas, tales como porosidad móldica y cementos meteóricos vadosos o freáticos. El cemento de dolomita es comúnmente transparente, está relativamente libre de inclusiones, y exhibe complejas intercalaciones de calcita y dolomita, con frecuencia en el mismo cristal (Ward y Halley, 1985, Humphrey, 1988). La dolomita generalmente es finamente cristalina, con texturas de

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

reemplazamiento caracterizadas por tamaños de cristal de $<20\mu$ y cemento con cristales de $<100\mu$.

Geoquímica.—La dolomita de la zona de mezcla deberá contener concentraciones de Sr y Na menores que los valores para dolomita precipitada por agua de mar o agua de mar evaporada. Debido a que las dolomitas de zona de mezcla se forman en ambientes freáticos a bajas temperaturas contendrían inclusiones fluidas de una sola fase con bajas salinidades de $<3.5\%$ peso NaCl_{equ} .

C) Modelos de sepultamiento profundo

II.1.6 Modelo de Sepultamiento

Origen.— Este tipo de dolomitización puede ocurrir en el subsuelo durante el sepultamiento y levantamiento de una formación carbonatada (Allan y Wiggins, 1993). Estudios experimentales muestran que con el incremento de temperatura se incrementa también la relación Mg/Ca (Hardie, 1987) de igual manera se infiere que las elevadas temperaturas encontradas durante el sepultamiento, superan las barreras cinéticas y favorecen la dolomitización. Las fuentes de fluido más citadas para la dolomitización por sepultamiento son: a) salmueras evaporíticas residuales ricas en Mg, b) agua de mar modificada, y c) aguas de compactación de lutitas. La capacidad para generar dolomita de sepultamiento a partir de salmueras evaporíticas residuales ha sido demostrada por estudios de geoquímica de rocas y de fluidos así como de inclusiones fluidas (Broomhall y Allan, 1987, Spencer, 1987). El rol del agua marina, modificada por procesos

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

diagenéticos de sepultamiento, es especulativo, y está basado principalmente sobre el argumento químico de que la mayoría de las aguas de formación sedimentarias por encima de los 60–70°C, las cuales han evolucionado a partir de agua de mar, son capaces de dolomitizar calizas (Hardie, 1987). El rol de las aguas de compactación de lutitas, que son una mezcla de agua de mar y agua expelida intercapa a partir de minerales de arcilla, es más especulativo, y está basada en la intercalación entre cuerpos de dolomitas y unidades de arcilla, (Mattes y Mountjoy, 1980), además tiene problemas de balance de masas por cantidades inadecuadas de Mg en el fluido, cuando grandes volúmenes de dolomita están involucrados (Morrow, 1982).

Textura y estructuras.– Debido a que el flujo del fluido en el subsuelo puede ser lateral o a través de la formación, los yacimientos de dolomita de sepultamiento pueden asumir muchas formas y tamaños. El avance hidrodinámico y la alta densidad de la salmuera hipersalina originan un flujo lateral y en profundidad de los fluidos de formación; asimismo, cuando hay compactación, debido a sepultamiento normal o compresión tectónica, se origina un flujo lateral y hacia arriba. El avance hidrodinámico asociado con el levantamiento de cadenas montañosas (Bethke, 1986) y la compresión debido al acortamiento cortical asociado con procesos de subducción o colisión continental (Oliver, 1986; Leach y Rowen, 1986) son las hipótesis de movimiento de fluidos a gran escala más invocadas. El flujo vertical a lo largo de fallas y fracturas tiende a producir cuerpos lineales y estrechos de dolomita.

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

Debido a que la dolomitización de sepultamiento normalmente ocurre después de la litificación, la dolomita cruza cambios de facies deposicionales y límites de formación. Las rocas completamente dolomitizadas son cristalinas medias a muy gruesas (tamaños de cristal de 150μ hasta $\gg 1\text{mm}$) y están comúnmente compuestas de dolomita no planar a planar-s de color café o gris (roca huésped recristalizada), que gradan hacia dolomita blanca de relleno de fracturas y vúgulos planar-e (precipitaciones directas de la solución). La dolomita blanca comúnmente presenta una textura barroca (cristales de caras curvadas y extinción ondulante). Su color blanco opaco es causado por la abundancia de inclusiones acuosas bifásicas.

Geoquímica.—La dolomita de sepultamiento generalmente presenta composiciones más negativas de $\delta^{18}\text{O}$ que la dolomita temprana, como resultado de su más alta temperatura de formación. Esta comúnmente contiene inclusiones fluidas acuosas bifásicas con altas salinidades y temperaturas de homogeneización $>50^\circ\text{C}$ y pueden también contener inclusiones de petróleo, lo que sugiere que la precipitación de la dolomita ocurrió durante la migración activa del petróleo. Las composiciones isotópicas de Sr de muchas dolomitas de sepultamiento son radiogénicas, indicando que las salmueras dolomitizantes fueron alóctonas e interactuaron con feldespatos potásicos en sedimentos siliciclásticos o rocas de basamento antes de entrar a las unidades carbonatadas que dolomitizaron. Muchas dolomitas de sepultamiento están enriquecidas en Fe y Mn por la misma razón, y luminescen en color rojo tenue bajo catodoluminiscencia. Las dolomitas de sepultamiento están con frecuencia

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

asociadas con minerales accesorios comunes a mineralizaciones tipo Mississippi Valley, por ejemplo; esfalerita, galena, fluorita, barita, pirita y marcasita.

II.1.7 Hidrotermal

Origen.– La dolomita hidrotermal ocurre en condiciones de sepultamiento a temperaturas elevadas y presiones por fluidos (salmueras) que son de temperaturas y presiones mayores que las del ambiente de la roca encajonante. Esta dolomita se emplaza en la periferia o a lo largo de fallas o sistemas de fracturas (Davies y Smith, 2006).

Textura y estructuras.– La dolomitización hidrotermal es controlada por las estructuras y forma cuerpos reemplazados que son generalmente tabulares o siguiendo planos de estratificación y fallas. Aunque el principal control es hidrotermal, la facies y diagénesis temprana son importantes controles para las fábricas y texturas de reemplazamiento así como el volumen y tipo de porosidad.

Geoquímica.– Datos geoquímicos obtenidos en el Trenton Group, Ontario (Middleton et al., 1993) indican salinidades de 24 a 41 NaCl_{equ} y temperaturas de homogeneización entre 100 y 220°C.

II.2 Principales interpretaciones sobre la generación de porosidad vugular

Se presenta una revisión de las interpretaciones sobre la generación de porosidad en subsuelo más aceptadas:

1. Mezcla y enfriamiento de fluidos por Esteban y Taberner (2003),
2. Mezcla de fluidos saturados por Corbella (2002), Corbella et al., (2003),
3. Generación de porosidad por procesos de reducción termoquímica de sulfato (TSR) por Machel (1995, 2001)
4. Generación de porosidad relacionada a ácidos orgánicos por Surdam et al., (1984)

II.2.1 Mezcla y enfriamiento de fluidos por Esteban y Taberner, 2003

Esteban y Taberner (2003), proponen que los grandes volúmenes de porosidad formada durante etapas tardías de sepultamiento en yacimientos carbonatados se explican debido a la corrosión por mezcla de fluidos de formación y un fluido de fuente externa a temperaturas más altas. Estos autores concluyen que la porosidad secundaria de sepultamiento se forma antes del enfriamiento del sistema térmico y de la migración de petróleo. Exponen que la mineralogía que caracteriza a estos eventos es como sigue:

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

- 1) La precipitación de dickita posdata la corrosión principal y es un buen marcador de formación de porosidad secundaria por mezcla de fluidos corrosivos durante el sepultamiento.
- 2) La fluorita parece ser un buen marcador de enfriamiento del sistema térmico y migración de aceite.
- 3) Las firmas isotópicas de pirita–marcasita y celestita–barita sugieren procesos de reducción de sulfatos. La fuente más probable de materia orgánica para alimentar la reducción de sulfatos es la migración de hidrocarburos.
- 4) El δC^{13} de cementos de carbonatos tardíos indican la liberación de CO_2 de origen orgánico.

II.2.3 Mezcla de soluciones saturadas por Corbella 2002, Corbella et al., 2003

Corbella propone que la disolución de carbonatos a profundidad es causada por la mezcla de soluciones hidrotermales.

La mezcla en una roca carbonatada de dos soluciones hidrotermales produce los mismos efectos que las mezclas a bajas temperaturas. Los fluidos que circulan a través de rocas carbonatadas son saturados con respecto al carbonato, debido a la cinética de esos minerales; sin embargo la mezcla de dos soluciones saturadas no está generalmente en equilibrio con esos minerales. Por

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

el otro lado, la salinidad contrastante de las soluciones produce la subsaturación de la mezcla con respecto a carbonatos, así como el pH diferente de las aguas iniciales, debido a la presión de CO₂ total de los fluidos. Estos efectos se pueden combinar y compensar unos con otros en la mezcla, sin embargo no se puede conocer a priori si una mezcla de dos fluidos saturados con un mineral carbonatado causará disolución o precipitación de aquél carbonato.

Simulaciones llevadas a cabo por Corbella confirman que la mezcla de soluciones hidrotermales saturadas con respecto a un mineral carbonatado pueden ser más efectivas en disolver el carbonato encajonante que la reactividad de los propios fluidos. Esto es aplicable para calcita y dolomita, y para el ambiente de formación de depósitos minerales relacionados a paleosuperficies o MVT.

II.2.4 Generación de porosidad por procesos de reducción termoquímica de sulfatos (TSR) Machel 1995, 2001

Los hidrocarburos originados por la maduración de materia orgánica sedimentaria y sulfato proveniente de la disolución de anhidrita pueden sufrir reacciones de oxidación reducción para formar calcita y ácido sulfhídrico (H₂S). Las reacciones son cinéticamente favorables a temperaturas mayores de 140°C (Siebert, 1985), pero pueden ocurrir a temperaturas más bajas como de 100°C (Machel, 1987). Si hay un exceso de hidrocarburos sobre el sulfato en la secuencia y poco hierro disponible, entonces la serie de reacciones finaliza, y el fluido del yacimiento es dominado por hidrocarburos y algo de H₂S. Sin embargo, si el

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

sulfato excede a los hidrocarburos, el fluido resultante es dominado por H₂S. Si el Fe está disponible, el sulfuro de hidrógeno y azufre reaccionan con el hierro para formar pirita y protones. Los protones generados por esas reacciones están disponibles para participar en reacciones de disolución de calcita. Si el Fe no está disponible en el sistema, entonces el ácido sulfhídrico con dióxido de carbono subordinado dominan el fluido del yacimiento.

Los fluidos ácidos generados por reducción de sulfato (TSR) pueden ser responsables de la disolución de feldespatos, carbonatos y sulfatos y la formación de productos tardíos como illita, clorita, y pirita en sistemas de sepultamiento profundo (130–210°C). El incremento de porosidad será dependiente directamente de la disponibilidad y distribución espacial de hidrocarburos, sulfato y Fe.

La degradación térmica de hidrocarburos después del emplazamiento en el yacimiento (a T mayores de 150°C) permite la producción de CO₂, H₂S, metano, y pirobitumen sólido (Tissot y Welte, 1978). Mientras que el CO₂ y H₂S se pueden combinar con agua para incrementar la porosidad por disolución en la capa de gas, la precipitación de pirobitumen sólido puede degradar la porosidad y permeabilidad del yacimiento. La presencia de SO₄⁻² actúa como un catalizador en el rompimiento del metano y puede acelerar la producción de fluidos intersticiales agresivos (Sassen y Moore, 1988).

II.2.2 Generación de porosidad relacionada a ácidos orgánicos por Surdam et al.,(1984)

Surdam et al., (1984), fueron los primeros en reconocer que los ácidos orgánicos tienen el potencial de disolver minerales y crear porosidad vugular en el subsuelo. Antes de esto, se creía que la porosidad vugular se originaba principalmente por la acción del dióxido de carbono (Schmidt and McDonald, 1979). Lundergard et al., 1984 y Bjorlykke (1984) mostraron que el volumen del CO₂ disponible de la descarboxilación de materia orgánica era inadecuado para explicar el volumen de la porosidad vugular en areniscas de la Formación Frio en la Costa del Golfo EU. Surdam sugiere que los ácidos orgánicos derivados del kerógeno en rocas madre tienen la capacidad de disolver minerales carbonatados en el subsuelo. Estos ácidos expelidos generan porosidad vugular durante la migración del petróleo, mejorando así el potencial de rocas almacenadoras de hidrocarburos.

El principal cuestionamiento a esta hipótesis es si los ácidos orgánicos pueden ser generados y expelidos por la roca madre en cantidades suficientes y en el marco de tiempo apropiado, pero continúa siendo usada para explicar la existencia de porosidad vugular en el subsuelo (Hansley y Nuccio, 1992).

Los principales procesos de generación ácidos orgánicos relacionados con la generación de porosidad vugular en carbonatos son:

II Modelos de dolomitización y conceptos sobre la generación de porosidad vugular

- 1) La maduración térmica del kerógeno en la roca madre (Surdam y Crossey, 1985)
- 2) Reacciones redox que involucran minerales oxidantes y kerogeno (Crossey et al., 1986)
- 3) Reacciones redox que involucran hidrocarburos y minerales oxidantes.
- 4) Un cuarto proceso para generar aniones ácidos ha sido sugerido por Lewan (1992). Este autor interpreta las diferencias entre los productos de reacción en experimentos de anhidro e hidro-pirólisis, ha sugerido que el H₂O puede actuar como una fuente de hidrógeno durante la maduración de kerógeno. El sugiere que los sitios de radical libre son frecuentemente ocupados por hidrogeno derivado del agua durante la maduración de kerógeno.
- 5) El petróleo por si mismo puede ser un agente importante en la disolución de minerales; la combinación de petróleo, agua y oxidantes puede crear un ambiente altamente corrosivo como resultado de la producción de ácido carboxílico vía oxidación de alcanos.

III Campo Cantarell

Este capítulo integra el conocimiento general del Campo Cantarell, los eventos tectónicos y estructurales que le dieron origen así como la sedimentología y estratigrafía de la brecha KT.

III.1 Generalidades

III.1.1 Características

El Campo Cantarell se encuentra ubicado en la Zona Marina (“offshore”), a 75Km de Ciudad del Carmen, Campeche (Figura I-1). El complejo ocupa una área de 162 Km² y está constituido por los campos Akal, Nohoch, Chac y Kutz, mientras el yacimiento principal se localiza en la estructura Akal. Hasta finales del 2008 fue el principal productor de hidrocarburos del país, primero en reservas probadas y segundo en reservas totales después del Campo Chicontepec. Es además el sexto campo del mundo y es considerado, por sus reservas iniciales, como un campo supergigante por la AAPG (PEP-1999). Produce hidrocarburos en la brecha KT y en las dolomías del Cretácico Inferior, Medio y Jurásico Superior (PEP, 1999). Estos yacimientos se encuentran en trampas estructurales, con espesores de hasta 300m. La densidad del aceite que producen varía de 20-22 °API.

El yacimiento principal del Campo se localiza en la brecha carbonatada dolomitizada del límite KT (Grajales-Nishimura et al., 2001). La cima de esta brecha se encuentra a profundidades variables, entre los 1,100 a 3,200 mbnm y presenta espesores impregnados de hasta 300m. Se le atribuyen bajas

saturaciones de agua y alta transmisibilidad, debidas esencialmente a la gran porosidad secundaria que presenta dicha brecha (de 4 a 18%; Aquino, 1999) originada esencialmente por procesos de dolomitización y fracturamiento. En gran medida esta unidad contribuye a que el Campo Cantarell sea denominado el yacimiento más importante en México (Santiago et al., 1984).

III.1.2 Historia

Este campo fue descubierto con la perforación del pozo Chac-1 en 1976 en brechas denominadas en aquel tiempo como del Paleoceno (Santiago 1980) y ahora consideradas como brecha KT. Este Campo está constituido por los yacimientos Akal, Nohoch, Kutz y Chac. En 1979 empieza su historia de producción con el pozo Akal-1-A (plataforma 2007).

Históricamente, entre 1969-1970 se realizaron levantamientos de sismología de reflexión que, junto con trabajos magnetométricos y gravimétricos, evidenciaron la existencia de una cuenca sedimentaria que denominaron “Sonda de Campeche”. Adicionalmente, se tenían evidencias de la presencia de hidrocarburos en el mar desde 1971, a una distancia de 70Km (por un pescador de la zona al cuál se le debe el nombre del campo, M. Cantarell). De la información geológica y geofísica realizada destacaban las estructuras del Campo, perforándose el primer pozo exploratorio Chac-1 y confirmándose la acumulación de hidrocarburos en la Sonda de Campeche. Este hecho animó a realizar un conjunto de trabajos de exploración, adquiriéndose perfiles sísmicos del área en 1979. Posteriormente, se perforó el pozo Akal-1, resultando productor en el mismo intervalo Cretácico Superior-Paleoceno; este junto con otros pozos

provocó el inicio, en 1979, de la etapa de desarrollo y explotación del campo (PEP, 1999).

III.1.3 Reservas

El Campo Cantarell está considerado como un campo supergigante (>4mil millones de barriles de petróleo crudo (mbpc)) y ocupa el sexto lugar a nivel mundial con su reserva original de 17700 mbpc. En El 2006 aportó un promedio de 1 millón 81 mil bpc y 718 millones de pies cúbicos de gas y 55% y 13% de la producción nacional para ese año. Para el cierre de 2008 fue de 811 mil bpc por día, la producción menor en 20 años, para el primer trimestre del 2009 la producción del Campo Cantarell fué superada por el Campo Ku-Malob-Zaap. Por ser un recurso no renovable a casi 30 años de inicio de su producción el Campo Cantarell se encuentra en una etapa de declinación, lo que ha obligado a prospectar nuevas áreas en aguas profundas del golfo de México, el paleocanal de Chicontepec y campos marginales (Plataforma PEP, marzo, 2007).

III.1.4 Play petrolero

Las rocas generadoras pertenecen a facies arcillosas del Jurásico, Cretácico y Terciario, destacando las del Jurásico Tardío, principalmente las del Titoniano. Las rocas almacenadoras son las calizas dolomitizadas y dolomías del Kimmeridgiano, las calizas y brechas dolomitizadas y dolomías del Cretácico, así como las brechas calcáreas dolomitizadas del KT y las calcarenitas del Eoceno. El sello mejor conocido lo constituyen los materiales de caída del cráter de impacto Chicxulub, compuestas por material bentonítico dolomitizado (Grajales-Nishimura et al., 2001). Las mejores acumulaciones petroleras se encuentran en

zonas situadas al nivel de la brecha KT donde el fracturamiento y la diagénesis actuaron favorablemente.

III.2 Antecedentes de la brecha KT

El estudio de la brecha KT se inicia con el conocimiento de las características sedimentológicas en el subsuelo de la sonda de Campeche. Los primeros datos sobre la brecha los reporta Meneses de Gyves (1980). En los trabajos posteriores se consideró a dicha brecha como formada por depósitos de talud en el borde de una plataforma carbonatada y se le asignó la edad de KT y/o Paleoceno en los trabajos de Quezada Munetón (1990) y Santiago-Acevedo (1980). Posteriormente, se le denominó “brecha Paleoceno-Cretácico Superior” por Hernández-García (1993). Finalmente, Grajales et al. (1997) y Grajales-Nishimura et al (2001) la incluyen como una sucesión sedimentaria carbonatada detrítica del límite KT.

Grajales et al. (1997, 2001) y Murillo et al. (2002) consideran que la brecha KT es parte de una sucesión sedimentaria cuyas características sedimentológicas y estratigráficas sugieren su asociación genética con el evento que originó la estructura de impacto meteorítico de Chicxulub en el norte de la península de Yucatán. Esta brecha sufrió posteriormente una compleja historia de procesos tectónicos de deformación y diagenéticos. De estos últimos es de lo que se ocupa este trabajo.

Los antecedentes sobre estudios diagenéticos en la brecha son escasos. Estos se inician con caracterizaciones petrográficas por parte de Pemex. Entre estos cabe destacar los estudios diagenéticos desarrollados a través de un

proyecto FIDPEMEX en 1997 por parte del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Este sería el inicio de una serie de trabajos en base a los proyectos de investigación D.0002 y D.01003 en el IMP dirigidos por J. M. Grajales Nishimura entre 1999 y 2005.

En el proyecto D.0002 se caracterizó la porosidad de la brecha y se inició un estudio de microtermometría de inclusiones fluidas. En el proyecto D.1003 los trabajos de diagénesis fueron complementados con estudios geoquímicos de isotopía y elementos traza. A partir de estos se concluye que los procesos de dolomitización tuvieron lugar en ambientes profundos, a temperaturas mínimas que fluctúan entre 80 y 120°C. Sin embargo, en estos trabajos se reconoce que no se ha podido concluir con certeza el origen de los fluidos dolomitizantes. La presencia de inclusiones de hidrocarburos indica que, al menos en parte, la dolomitización fue contemporánea con el proceso de emplazamiento de los hidrocarburos. Cabe mencionar que esta tesis ha sido realizada en el contexto de estos proyectos.

El primer modelo desarrollado para explicar la dolomitización de la brecha KT es el propuesto por Grajales–Nishimura (1997). En dicho modelo, este autor propone que la dolomitización se produjo por bombeo de agua de marina del Neógeno a través de fracturas, durante una etapa tectónicamente activa del Mioceno. Posteriores estudios sobre la permeabilidad en función del fracturamiento fueron realizados por Peñaloza (2003), que realizó una caracterización petrofísica de la porosidad, y determinó que la forma y distribución de los vugulos depende de la interrelación entre las fracturas y las microestilolitas. Finalmente Martínez (1999) y Martínez et al. (2003) reconocen

dos eventos de dolomitización de alta temperatura. Proponen una serie de eventos paragenéticos para la brecha KT dentro de un contexto de incursión y relleno de hidrocarburos en el yacimiento.

III.3 Origen y sedimentología de la brecha KT

La brecha KT es el principal horizonte productor en el campo Cantarell. Esta forma parte de la denominada sucesión sedimentaria del límite KT por Grajales et al. (2000), (2004), Murillo et al. (2002) y quienes por sus características han relacionado su génesis al evento del Impacto de Chicxulub en la península de Yucatán.

Se han propuesto dos interpretaciones para explicar el origen sedimentario de la brecha KT una por disolución y colapso (que implica exposición subaérea) y otra por depósitos en ambientes de talud o agua profunda. El origen de la brecha KT en la Sonda de Campeche ha sido señalado por varios autores (Meneses, 1980, Santiago et al., 1984, Grajales et al. 2001) como un depósito de talud acumulado a lo largo del margen oeste de la plataforma de Yucatán. Este origen está soportado por las siguientes relaciones estratigráficas (Murillo, 2002):

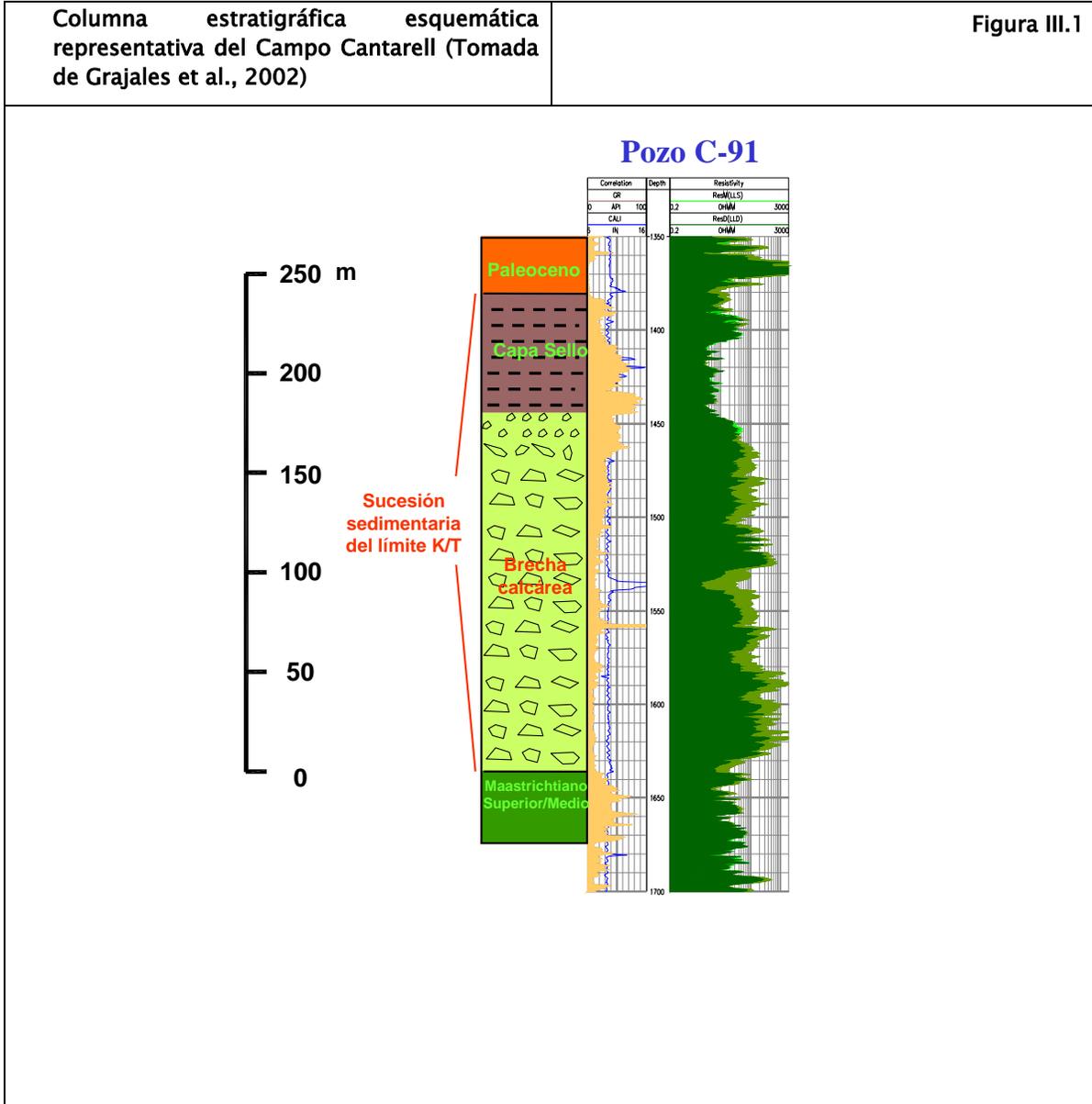
- 1) La brecha está intercalada con sedimentos de aguas profundas del Maastrichtiano y Paleoceno,
- 2) Las reconstrucciones paleogeográficas sugieren su relación con ambientes de plataforma externa *offshore* de Campeche para el Cretácico Tardío,
- 3) La gradación de la sucesión sedimentaria.

4) La arquitectura estratigráfica de los análogos en afloramientos de edad similar en Chiapas, Tabasco y Cuba.

El origen de la sucesión sedimentaria del límite KT, incluida la brecha, se adopta en este trabajo como el resultado del colapso del margen de plataforma del oeste de Yucatán a consecuencia de la sismicidad inducida durante y posteriormente al impacto meteorítico de Chicxulub en Yucatán, en el límite KT. Por lo tanto, la brecha carbonatada KT forma parte de una sucesión sedimentaria que fue depositada en la base del talud. El origen de la brecha KT ha sido sustentado por Grajales (2001), Grajales et al. (2001), (2004), Murillo et al., (2002) con base en sus relaciones estratigráficas, distribución, características sedimentológicas y mineralógicas así como análogos de afloramientos contemporáneos a ese tiempo.

Esta sucesión sedimentaria representa una compleja interacción de un depósito de gravedad asociado con sedimentación balística y retrabajo tardío por corrientes de tipo Tsunami. En la figura III-1, la Unidad 1 representa la parte principal de un *apron* de carbonatos de base de talud, mientras la unidad 2 es la parte superior de este cuerpo carbonatado ambas unidades conforman lo que en este trabajo se denomina brecha KT. La mayoría de los fragmentos de las unidades 1 y 2 fueron depositados bajo condiciones de flujos de gravedad, sin embargo es probable que una parte de estos depósitos respondan a sedimentación balística. La unidad 3 es el horizonte de *ejecta* que representa dicha sedimentación balística. Las condiciones inestables de sismicidad condujeron a la generación de corrientes de tipo tsunami afectando el margen de

la plataforma y generando flujos adicionales de detritos representados por la unidad 4. Estas unidades se describen con más detalle a continuación, en el apartado de estratigrafía.



III.4 Estratigrafía

La sucesión estratigráfica en Cantarell se puede observar en la sección geológica de la Figura III-5. La unidad basal consiste en niveles de evaporitas, carbonatos, areniscas y limolitas del Calloviano. Las unidades sobreyacentes del Kimmeridgiano consisten en lutitas y calizas oolíticas parcialmente dolomitizadas. El Tithoniano consiste en calizas arcillosas y lutitas negras, que constituyen la roca generadora de la cuenca. El Cretácico Inferior y el Cretácico Medio están constituidos por dolomitas y calizas arcillosas. El Cretácico Superior y específicamente las unidades del límite KT consisten en dolomías y brechas que constituyen el yacimiento más importante del Campo. Las unidades Cretácicas son sobreyacidas por lutitas del Paleoceno. El Eoceno está formado por calcarenitas que constituyen un yacimiento secundario. Los materiales de edad Mioceno y posteriores están constituidos por unidades interestratificadas de carbonatos y materiales clásticos.

La brecha carbonatada del límite del KT representa el depósito de un evento sedimentario único, con características que la permiten diferenciar en 4 unidades (Grajales et al. 2002):

- 1) brecha carbonatada de grano grueso
- 2) brecha carbonatada de grano fino
- 3) horizonte con material de ejecta
- 4) brecha carbonatada estéril de grano fino.

1) Brecha carbonatada de grano grueso– Unidad 1

Es una brecha sedimentaria constituida por litoclastos dolomitizados grano fino a medio, de formas angulosas a subredondeadas en una matriz escasa, también dolomitizada. El tamaño de los litoclastos varía de escasos milímetros a más de 25 centímetros y sus colores varían desde tonos crema a litoclastos café oscuro y gris oscuro. Estos litoclastos corresponden principalmente a facies de aguas someras (laguna, planicies de marea, bancos de arenas carbonatadas y cuerpos arrecifales) (Grajales et al., 1999), aunque algunos de ellos parecen pertenecer a ambientes de aguas profundas. Este depósito está gradado, con disminución del tamaño de los fragmentos gradual hacia la cima. Se ha reportado para esta unidad un espesor que varía de 100 a 300m.

La brecha presenta una dolomitización penetrativa profunda de fábrica destructiva o retentiva (textura mimética o no mimética respectivamente), dependiendo de las características texturales originales de los fragmentos y del grado de dolomitización. Además de la dolomitización, esta unidad estuvo sujeta a otros procesos diagenéticos como son disolución y fracturamiento que, junto con la impregnación de hidrocarburos, la hacen el horizonte productor principal.

Esta brecha contiene fragmentos de anhidrita y carbonatos de ambientes someros (lagunares y de intermarea) con porosidad fenestral, móldica, vugular y fragmentos de dolomía con porosidad intercrystalina, además de sistemas de fracturas cementadas y no cementadas. Por micropaleontología los clastos son

asignados al Maastrichtiano, aunque contiene algunos fragmentos del Albiano. (Grajales et al., 1999).

El origen para esta unidad es considerado por Grajales et al., (2000) como un depósito de flujo de escombros al pie del talud como consecuencia de la sismicidad asociada al impacto.

2) Brecha carbonatada de grano fino – Unidad 2

Esta brecha es similar a la de la unidad 1 con la diferencia que el tamaño de los fragmentos disminuye y varía en promedio de 5cm a 1–10mm de base a la cima respectivamente.. Los litoclastos son de color crema a café oscuro, subangulosos a subredondeados, pobremente seleccionados y contienen escasa matriz. Los contactos con la brecha de grano grueso basal (unidad 1) y la capa sello con material de *ejecta* (unidad 3) son transicionales. Presenta estratificación discreta hacia la cima. Su espesor es de 10 a 20m

La porosidad es principalmente móldica y vugular; el grado de fracturamiento disminuye en relación a la unidad 1.

La edad y el ambiente de esta unidad son los mismos que en la unidad 1 (depósito por flujo de escombros al pie de talud y edad límite KT)..

3) Horizonte con material de ejecta – Unidad 3

Esta unidad consiste en mudstones a wackestones arcillosos laminados de color verdoso, asociados con materiales de aspecto arenoso. El tamaño de los fragmentos en la parte arenosa varía desde menos de 1mm hasta 6mm. Contiene otros componentes como cuarzo de impacto, arcillas y foraminíferos planctónicos. El alto contenido en arcillas le confiere la propiedad de roca sello (Grajales et al., 1999). Esta unidad varía en espesor de 25 a 30 m.

El material de *ejecta* es lo que caracteriza a esta unidad. Este consiste de fragmentos de roca de fusión, material vítreo, cuarzo con estructura lamelar, y rocas metamórficas foliadas. Este material de *ejecta* forma la parte superior de la Sucesión Sedimentaria del Límite KT, y se considera el límite KT.

4) Brecha calcárea fina “estéril” –Unidad 4

La brecha calcárea estéril es moderadamente clasificada, con estratificación gradada. Está constituida por litoclastos dolomitizados correspondientes en su textura original a mudstone, wackestone, packstone y grainstone de formas subangulosas a subredondeadas y con dimensiones desde 1 mm a 2.5 cm.

La posición estratigráfica de esta unidad es variable, puede presentarse dentro de la capa con material de *ejecta* (unidad 3) o sobreyaciendo a la misma. Esta unidad no está dolomitizada o presenta una dolomitización incipiente. También presenta ocasionalmente material de impacto.

III.5 Marco Tectónico

Con anterioridad a la apertura del golfo de México, los continentes que circundaban el Atlántico estaban ensamblados en uno solo, lo que implica que el Bloque de Yucatán tuvo su origen entre los basamentos de Venezuela y la Costa del Golfo de EU en una orientación rotada 40 grados en sentido de las manecillas del reloj con relación a Norte América (Pindell y Kennan 2001, Pindell et al, 2006).

Posteriormente de acuerdo con Pindell y Kennan (2001), el golfo de México se abrió en dos etapas a partir del Triásico y hasta el Valanginiano de Cretácico Inferior.

Etapal

La primera etapa Sin-Rift se inicia en el Triásico y culmina en el Oxfordiano temprano. En esta etapa Norte América inicia su migración al NW hacia Gondwana, permitiendo un movimiento hacia el SE de la zona de cizalla Mojave-Sonora-Huayacocotla y al mismo tiempo una apertura cortical asimétrica de dirección SE en la ubicación del Golfo de México y el Bloque Yucatán se separa del margen norte del golfo. Esta etapa establece la tendencia NE-SW del patrón del Rift (extensión NW-SE) en la corteza continental atenuada (Figura III-2a).

La migración de Yucatán desde su posición Pre-Rift a la actual requiere que la parte Este de México sea transformante en lugar de un margen de apertura. Pindell y Kennan (2001) considera que Yucatán no contiene unido al macizo de Chiapas durante la fase Sin-Rift dado que la cuenca salina Sin-Rift de Chiapas se

explica mejor por una transtensión temprana a lo largo de una falla cortical por debajo de la cuenca.

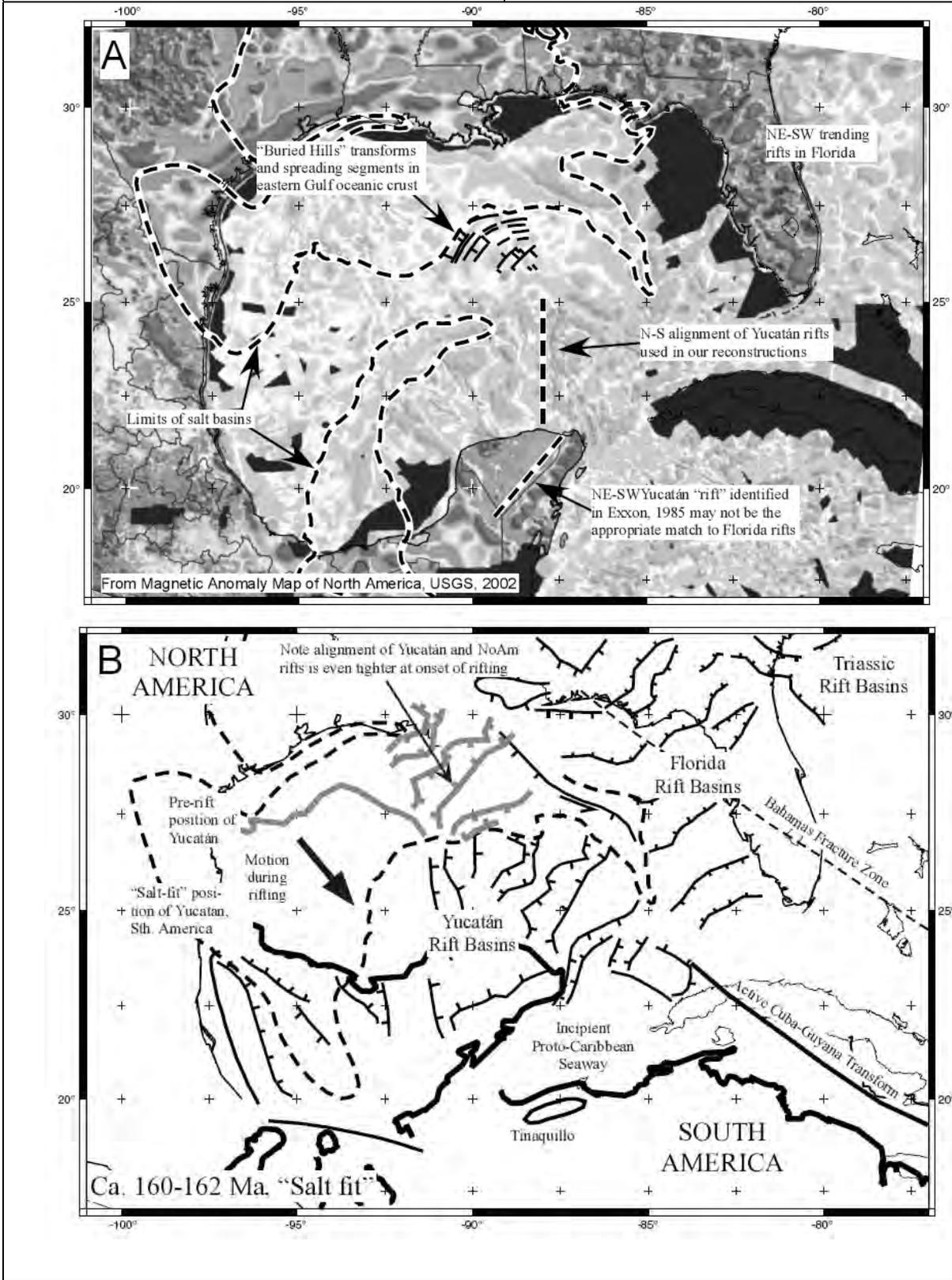
Etapas 2

La segunda etapa del movimiento de Yucatán se inicia en el Oxfordiano Temprano, al final del depósito de las sales y termina en el Valanginiano. Durante esta etapa se da la apertura real del piso marino en el Golfo de México lo que produce un ensanchamiento hacia el oeste de la corteza oceánica entre los márgenes ya separados (Figura III-2b).

Pindell y Kennan (2001) consideran que el Macizo de Chiapas fue acreccionado a Yucatán en esta etapa como consecuencia del inicio de la apertura del piso oceánico en el Golfo Central y debido a que el polo de rotación cambió en la etapa 2, la posición y orientación de las fallas transformantes también pudieron haber cambiado. Esta nueva fase de movimiento tuvo una dirección más al Sur que la anterior. La cordillera oceánica casi alcanzó la costa Mexicana y por lo tanto, la nueva falla transformante a lo largo del este de México podría haber transportado un borde de corteza adicional, lo que se cree es el Macizo de Chiapas, y el cuál había sido emplazado allí durante la etapa Sin-rift por movimientos transcurrentes senestrales dentro de México.

Migración de Yucatán Pindell (2006)

Figura III.2



III.6 Modelo Estructural del Campo Cantarell

Los campos de Cantarell y Sihil se localizan en un complejo sistema de estructuras compresivas costa afuera (offshore) en la Sonda de Campeche. La geometría de la estructura Cantarell–Sihil varía desde una estructura simple relacionada a una falla en el sur a un duplex que consiste en las estructuras Cantarell y Sihil en la parte central y hasta un sistema más complejo que consiste en bloques compresivos separados por fallas normales Terciarias en el norte (Mitra et al., 2005).

II.6.1 Episodios Tectónicos

Las estructuras Cantarell–Sihil se formaron durante tres principales episodios de de deformación (Mitra et al., 2005):

1. Un evento extensional del Jurásico al Cretácico Temprano.
2. Una fase compresiva del Mioceno.
3. Un evento extensional del Plioceno al Holoceno.

Estos tres episodios principales de deformación y estructuras relacionadas se detallan a continuación:

1) Extensión

El primer episodio es un periodo de fallamiento normal que se extiende desde el Jurásico Tardío al Cretácico Temprano. Esas fallas normales desplazan las unidades del Tithoniano y Kimmeridgiano y terminan en el Cretácico Inferior. Muchas de estas fallas tienen una dirección aproximada N–S, aunque algunas

rotaron durante periodos posteriores de deformación hacia el NW-SE. Algunas de esas fallas parecen tener geometrías lítricas, y despegan en unidades del Oxfordiano. La estructura Chac se formó en el borde de un bloque levantado formado a lo largo de una de estas fallas normales, que posiblemente fue reactivada durante el Terciario.

2) Compresión

Las estructuras de Cantarell y Sihil se formaron durante un episodio compresivo del Mioceno. La falla Sihil se origina durante el Oxfordiano-Calloviano y después es reactivada en el Mioceno. El movimiento del bloque alóctono sobre esta rampa produce la formación de la estructura Cantarell. Muchas imbricaduras frontales se originan en la separación superior y cortan a través de unidades Mesozoicas y Terciarias en la cobertura alóctona. El sistema de imbricaduras que marca el borde frontal de la brecha Cretácica alóctona es referido como el frente cabalgado. Existen un conjunto de fallas inversas que cortan a través de la cobertura alóctona. Algunas de estas fallas inversas están también asociadas a la deformación compresiva. La más prominente de ellas es la falla inversa Nohoch que marca el borde oeste de la estructura Nohoch. La falla Sihil y la estructura Cantarell se presentan también plegadas por la estructura Sihil, relacionada con la falla cabalgante sub-Sihil que termina en las unidades cretácicas (Mitra et al., 2005).

3) Extensión

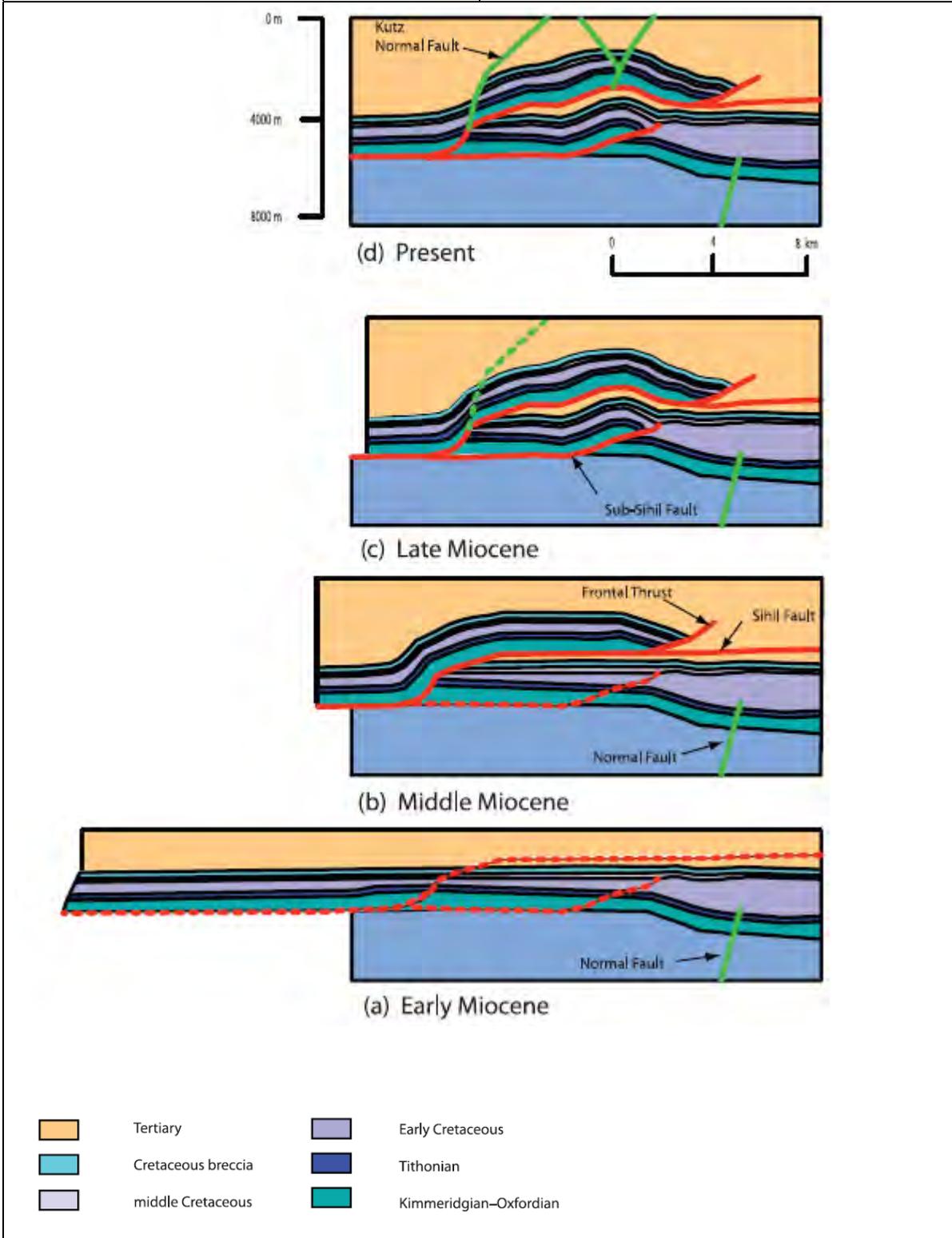
Después de la deformación compresiva tuvo lugar una fase extensiva, que se desarrolló en el Plioceno y continuó hasta tiempos recientes. El Mioceno muestra esta transición con algunas unidades plegadas del Mioceno Medio, que se disponen en concordancia con las unidades plegadas cretácicas subyacentes, mientras que las unidades del Mioceno tardío exhiben plegamiento ya relacionado al fallamiento normal. Muchas de las fallas normales jurásicas preexistentes fueron reactivadas durante esta fase extensional. Las fallas normales secundarias terminaron en la falla Sihil y no penetraron la sección sub-cabalgada. Una falla normal principal separa los bloques Kutz y Akal. Se cree que esta falla se horizontaliza en el corrimiento Sihil. La mayoría de las fallas normales del Terciario tienen una tendencia promedio N-S comparado con la tendencia NW-SE de la estructura compresiva.

II.6.2 Evolución cinemática estructural del Campo Cantarell

La evolución estructural del complejo Sihil-Cantarell se representa en una sección tomada al centro del Campo, donde son más evidentes los episodios principales de deformación Figura III.3 (Mitra et al., 2005):

Evolución estructural de la estructura Cantarell-Sihil a través del tiempo basada en reconstrucción cinemática de secciones transversales (Shankar Mitra et al, 2005)

Figura III.3



a) La figura III-3a muestra la geometría de la cuenca en el Mioceno temprano, después del episodio extensional del Jurásico-Cretácico. Una de las fallas normales que afectan al Jurásico y Cretácico Inferior se muestra en la figura III-3 (fallas normales similares se presentan en toda el área). Las unidades del Cretácico Inferior muestran variaciones significativas en espesor en toda el área. Estas variaciones en espesor sugieren que el área fue sometida a un periodo de levantamiento tectónico, seguido por la erosión parcial de las unidades del Cretácico Inferior en las áreas levantadas.

b) Durante el Mioceno (Figura III-3b), el área fue afectada por episodios de tectónica compresiva, formándose el cabalgamiento Shihil. Este pasó de una superficie de despegue en el Oxfordiano-Calloviano a una rampa cabalgada en el Mioceno Temprano. El movimiento sobre esta rampa cabalgada originó la formación de la estructura Cantarell como un pliegue combado-fallado de cima plana. Durante esta etapa es cuando se formaron la mayoría de las imbricaduras, y la estructura Cantarell terminó a lo largo de un sistema frontal de fallas de empuje cortando a través del Terciario. Localmente, también se formaron un conjunto de fallas inversas a lo largo de la zona de desplazamiento superior, tales como el cabalgamiento Nohoch.

Debido al gran desplazamiento en el cabalgamiento Sihil, la estructura de Cantarell tiene la apariencia de un pliegue fallado-combado puro. Sin embargo la estructura probable es un pliegue de corrimiento de baja amplitud con centro de Sal Oxfordiana y lutitas que fue progresivamente cortado por el cabalgamiento Sihil. Durante el largo desplazamiento sobre la falla Sihil, las unidades dúctiles del centro fueron expulsadas y parte de la sal alcanzó las unidades del Cretácico durante fallamiento normal del Terciario.

c) Después de la formación de la estructura Cantarell, se formó la estructura Sihil y esta fue cortada por la falla sub-Sihil, que termina en las unidades del Cretácico (Figura III-3c). La formación de la estructura Sihil originó el plegamiento de la estructura Cantarell e incrementó su relieve estructural. Por ello existe una estrecha relación entre las geometrías de Sihil y Cantarell.

d) Posteriormente a la formación del complejo Cantarell-Sihill, las estructuras fueron afectadas por un episodio de tectónica extensional que abarca desde el Plioceno al Holoceno. Durante este episodio tectónico, un conjunto de fallas normales desplazaron la estructura Cantarell, siendo muchas de ellas fallas normales Jurásicas y Cretácicas reactivadas. Una falla normal principal se formó encima de la rampa Sihil en la parte Norte de la estructura y se horizontalizó en el despegue Sihil (Figura III-3d). Finalmente, nuevos movimientos de estas fallas normales produjeron la separación las estructuras Akal y Kutz.

IV Métodos y Técnicas

Las metodologías y técnicas usadas tienen como objetivo principal la obtención de información petrológica y geoquímica a partir de la cual se desarrolla la discusión y los modelos diagenéticos propuestos en este trabajo. Se presentan en tres grupos principales: técnicas petrográficas, técnicas geoquímicas y técnicas aplicadas al estudio de inclusiones fluidas.

IV.1 Descripción de núcleos

La distribución y el grado de dolomitización de las unidades litológicas estudiadas en el campo Cantarell fueron registradas, con el objeto de evaluar la extensión y profundidad del fenómeno de dolomitización. Más de 60 muestras fueron seleccionadas a partir de núcleos recuperados en 20 pozos, correspondiendo estas principalmente a la brecha carbonatada del límite KT (ver ubicación en figura I-1). Las muestras fueron seleccionadas de acuerdo a la disponibilidad de núcleos de pozos, desarrollando criterios de muestreo y procurando obtener la mayor representatividad a lo largo y ancho del campo. Sin embargo, la mayor parte de la información corresponde a la parte central del campo debido a la situación de los pozos con núcleos muestreables.

La descripción se enfocó esencialmente al registro de las características diagenéticas observables macroscópicamente, haciendo especial énfasis en los parámetros de tipo y distribución de porosidad, cementación y fracturamiento.

Para un estudio más detallado se empleó un microscopio estereoscópico Nikon SMZ-U con cámara integrada.

IV.2 Microscopía óptica de secciones delgadas

Previo a la aplicación de las técnicas petrográficas las muestras fueron preparadas de acuerdo al siguiente procedimiento:

Las muestras provenientes de núcleos de sondeo fueron cortadas mediante una sierra diamantada de baja velocidad y lubricada por agua (Struers Minitom), para evitar tanto la deformación de los cementos carbonatados durante el corte de la muestra como la impregnación por hidrocarburos utilizados como los lubricantes habituales en las sierras diamantadas. Los paralelepípedos de roca así obtenidos fueron impregnados en frío mediante una resina epoxy teñida de azul (azul de metileno), como paso previo a la elaboración de las láminas delgadas. Esta impregnación se lleva a cabo con el objeto resaltar la porosidad comunicada así como su distribución. A continuación, una de las caras de la muestra fue devastada a mano mediante el empleo de polvo abrasivo de carborundum de tamaño de grano sucesivamente más fino. Se efectuó el pegado a un portaobjetos de vidrio tamaño standard mediante una resina de índice de refracción similar al bálsamo del Canadá. La muestra fue adelgazada hasta aproximadamente 100 micras utilizando una laminadora Petrothin Buehler. El acabado de la muestra se realizó a mano utilizando polvo abrasivo de carborundum hasta obtener una lámina de aproximadamente 40 micras de grosor (carbonatos con colores de

cuarto orden en la tabla de Michel–Levy). Finalmente las láminas así obtenida fueron pulidas en un equipo petropol.

IV.2.1 Microscopía de luz transmitida y fluorescencia UV

Para el análisis petrográfico se prepararon 80 secciones delgadas de las muestras más representativas. El estudio se realizó utilizando los microscopios de luz transmitida polarizada Olympus BH2 y Zeiss Axioplan 2.

Estos estudios se enfocaron a la descripción y registro detallado de las principales características petrográficas: tipo de dolomita, arreglo y tamaño de cristales, así como de vórgulos y fracturas, tipo de cementos, sobrecrecimientos y rasgos de disolución, entre otras. La clasificación usada es la propuesta por Sibley y Gregg 1987. Este esquema de clasificación describe las texturas que se producen como resultado de la cinética de nucleación y crecimiento de la dolomita. Las principales divisiones de esta clasificación se basan en las distribuciones del tamaño del cristal, pudiendo ser unimodal o polimodal, y sobre la forma planar o no planar de los bordes de los cristales. La clasificación incluye la descripción de aloquímicos y matriz, los cuales pueden estar reemplazados total o parcialmente. Por otro lado, el relleno de fracturas incluye cemento y dolomita que reemplaza cemento preexistente.

Parte de las secciones delgadas fueron teñidas en 30% de su área, con el objeto de estimar la presencia de Fe de las diferentes fases carbonatadas,

mediante la utilización del procedimiento de Dickson (1966), utilizando una solución de ferrocianuro de potasio. La calcita rica en fierro y la dolomita presentan un característico color azul 40 segundos después de su tinción (Dickson, 1966).

Las observaciones mediante fluorescencia UV se realizaron sobre secciones delgadas pulidas de roca, empleando un microscopio Olympus BH2 equipado con una lámpara de mercurio y filtro para luz ultravioleta. Estos estudios se practicaron con el fin de reconocer la fábrica original de las muestras antes de ser dolomitizada (ver Dravis y Yurewicz, 1985) y, de mayor interés para este estudio, determinar si la dolomita responde a este efecto con algún tipo de zoneamiento.

IV.2.2 Microscopía de catodoluminiscencia (CL)

Las observaciones de catodoluminiscencia se basa en la propiedad de muchos minerales de presentar luminiscencia cuando son bombardeados con un haz de electrones. Las condiciones de luminiscencia ocurren en sustancias cristalinas impuras, donde los iones huésped actúan ya como activadores o inhibidores de la luminiscencia.

El bombardeo electrónico de dichos minerales causa la excitación de los iones activadores que pasan a un estado de mayor energía. Después de un retardo corto en tiempo, dichos iones excitados regresan a su estado inicial de energía y

emiten radiación. La emisión en el espectro visible (fotones) es el responsable de la luminiscencia.

La propiedad de un mineral a ser luminiscente o no está controlada por los elementos traza que contiene. De esta manera se pueden tener activadores o inhibidores de la CL. Del efecto de uno de ellos o la combinación de varios dependerá la emisión de la CL, resultando débil, alta o no luminiscente. Los activadores más comunes en los carbonatos son los elementos de transición (Mn, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb, Cr) y un gran número de tierras raras. El activador más abundante e importante en la calcita y dolomita es el Mn. La emisión provocada por este elemento en carbonatos varía de rojo-naranja a amarillo-naranja, con espectros entre 570-640nm y 590-620 nm para la calcita y 640-680 nm en dolomita.

Los elementos que actúan como inhibidores en los carbonatos y en la mayoría de los minerales dominados por oxígeno son el Fe, el Co y el Ni esencialmente, donde el principal inhibidor de catodoluminiscencia (CL) en carbonatos es el Fe, por lo que el color e intensidad de la CL estarán básicamente gobernados por la cantidades de Mn y Fe presentes (Walker y Burley, 1991).

Esta técnica se utiliza para evidenciar la presencia de crecimientos episódicos evidenciados por la presencia de bandas de diverso color e intensidad de luminiscencia. Estos cambios son el producto de la fluctuación en la química de los fluidos a partir de los que precipitaron o interaccionaron.

Para llevar a cabo este tipo de análisis se utilizaron secciones delgadas pulidas con calidad metalográfica (espejo) mediante abrasivos de diamante. Estas secciones pulidas fueron analizadas bajo un haz de electrones en un equipo de catodoluminiscencia de cátodo frío constituido por un luminoscopio PATCO ELM-3R montado en un microscopio Nikon Eclipse E400 equipado con cámara fotográfica fría de alta resolución. Los voltajes utilizados fueron de 10–15 KV con corriente de entre 6000 a 1000 mA. Los análisis consistieron en la toma e interpretación de imágenes de las principales características texturales y diagenéticas que tuvieron respuesta a esta emisión.

IV.3 Análisis geoquímicos

IV.3.1 Análisis de isótopos estables de C y O

Los isótopos son átomos de un elemento cuyos núcleos contienen un mismo número de protones pero distinto número de neutrones. En la naturaleza existen unos 260 isótopos estables (no radioactivos). Las diferencias en la masa atómica provoca diferencias importantes en el comportamiento de los isótopos en los procesos naturales. La diferencia en el punto de ebullición entre la molécula ligera ($H_2^{16}O$) y la “pesada” ($D_2^{18}O$) da lugar, por ejemplo, a que la primera sea preferentemente extraída de sistema sometido a evaporación. Esta diferencia de comportamiento provoca que, durante reacciones químicas o procesos físicos, tenga lugar una separación de las moléculas de un mismo compuesto que contienen cantidades distintas de los isótopos del mismo elemento. Este proceso de separación recibe el nombre de fraccionamiento isotópico.

Los elementos que se consideran en la aplicación de las variaciones de los isótopos estables en procesos geológicos son cinco: H, C, N, O y S. Se estudia la variación existente en un opuesto entre el isótopo pesado y el ligero: D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ y $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Estos elementos tienen una serie de características comunes:

1. Número atómico bajo.
2. Diferencias de masa relativamente grande entre los isótopos del mismo elemento.
3. La abundancia del isótopo pesado debe ser lo suficientemente elevada como para permitir determinaciones precisas.
4. Forman enlaces que varían de iónicos o covalentes. Los fraccionamientos son mayores entre fases que tengan tipos o fuerzas de enlace más marcadamente distintos.
5. Todos ellos forman parte de un gran número de compuestos naturales.

En carbonatos (calcita, dolomita), los isótopos estables que se utilizan en son los del oxígeno (^{16}O , ^{18}O) y el carbono (^{12}C , ^{13}C). Su abundancia en la naturaleza es:

O $^{18}\text{O} = 0.20\%$, $^{16}\text{O} = 99.76\%$

C $^{13}\text{C} = 1.11\%$, $^{12}\text{C} = 98.89\%$

Estos pares isotópicos son de alto interés debido a que tienen una diferencia de masa importante, fácil de analizar mediante un espectrómetro de

masas convencional. Asimismo, estos isótopos presentan fraccionamientos importantes en procesos naturales, como tales como interacciones agua/roca, efectos de temperatura (calentamiento, enfriamiento), intercambios con materia orgánica, etc., y por lo tanto pueden ser usados como trazadores de dichos procesos.

Las relaciones isotópicas se expresan mediante la notación delta δ para expresar las relaciones isotópicas. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ se definen como:

$$\delta^{18}\text{O} = [({}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}_{\text{muestra}} - {}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}_{\text{estándar}}) / {}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}_{\text{estándar}}] * 1000$$

$$\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}_{\text{muestra}} - {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}_{\text{estándar}}) / {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}_{\text{estándar}}] * 1000$$

Como se muestra en estas ecuaciones, el valor δ es la diferencia relativa y no absoluta entre la relación entre la muestra y un estándar. Las diferencias son expresadas en partes por mil para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ y simbolizadas mediante el símbolo “‰”. Si la relación ${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ (o ${}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$) es menor en la muestra que en el estándar, entonces la muestra está empobrecida en ${}^{18}\text{O}$ (${}^{13}\text{C}$) con respecto al estándar, y el valor δ es un número negativo. Por otro lado, si la relación ${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ es mayor en la muestra que en el estándar, entonces la muestra está enriquecida en ${}^{18}\text{O}$ relativo al estándar, y su valor δ es un número positivo. Cuando el mineral en cuestión presenta una composición isotópica empobrecida en el isótopo pesado es común referirse a una composición “ligera”; en cambio, si está enriquecido en el isótopo más pesado, se habla de composiciones “pesadas”.

Los estándares usados para reportar la composición isotópica del agua y los minerales carbonatados son el SMOW (Standard Mean Ocean Water) y PDB (Peedee Formation Belemnite). El estándar SMOW es usado comúnmente para reportar las composiciones isotópicas del oxígeno e hidrógeno (deuterio) en fluidos y minerales silicatados; el estándar PDB es usado para reportar las composiciones isotópicas de carbono y oxígeno de minerales carbonatados. Cuando se comparan datos isotópicos, es mejor reportar todos los datos con respecto a un único estándar. Esto necesita conversión de los datos de una notación estándar a otra (SMOW a PDB o viceversa). Para conversiones entre estándares PDB y SMOW, se usan las siguientes expresiones:

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})} = [(1.03086)^* \delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})}] + 30.86$$

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{PDB})} = [(0.97006)^* \delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}] - 29.94$$

Procedimiento de preparación y análisis de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos:

Los análisis se realizaron en el laboratorio de isotopía estable de LUGIS de la UNAM. Dependiendo del material a analizar, para cada muestra se separó el cemento de calcita y/o dolomita, y/o la matriz con el auxilio de un disco de corte montado en un micro taladro. Posteriormente las muestras fueron trituradas a fragmentos menores de 1mm de diámetro en un mortero de ágata. Se realizó un proceso previo de limpieza y posteriormente fueron pesados aproximadamente 25–40mg de cada muestra y se colocaron en un frasco reaccionador con 5–7 ml de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) al 100%. El CO_2 producido fue separado y

purificado criogénicamente a través de trampas de nitrógeno líquido (-190°C) y mezcla de hielo seco y alcohol (-80°C).

Los recipientes con el CO_2 purificado se colocaron en el sistema automático de introducción del espectrómetro de masas para isótopos estables Finigan MAT 250 del Instituto de Geología de la UNAM, para determinar la $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ de las muestras. El espectrómetro da el resultado de cada análisis directamente en unidades de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ con respecto al patrón internacional VPDB.

IV.3.2 Análisis de isótopos de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se utiliza como trazador del origen del Sr en los minerales y, por ende, de los fluidos a partir de los cuales precipitaron. El ^{86}Sr no es de origen radiogénico mientras que el ^{87}Sr es producto del decaimiento radioactivo de ^{87}Rb .

La composición isotópica del Sr ha variado con el tiempo como resultado de los aportes relativos de Sr de origen continental o mantélico. El aporte continental es más alto durante las épocas orogénicas, al aumentar la cantidad de material erosionado, mientras que el aporte por parte del manto es más alto durante los tiempos de rápida apertura del fondo marino. El gran flujo de Sr en los océanos, combinado con el gran tiempo de residencia del Sr en los mismos (>4 Ma) y la rápida velocidad de mezcla (10^3a) nos permite suponer que la

relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el agua de mar es globalmente homogénea para una edad determinada (Veizer, 1989).

Una de las aplicaciones geológicas más comunes de la relación isotópica del Sr en carbonatos es como herramienta de datación. Burke et al. (1982) construyeron una curva de referencia basada en las relaciones de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de cientos de carbonatos marinos, registrando el cambio en la composición isotópica del Sr del agua marina para todo el Fanerozoico. Este método es particularmente útil en carbonatos que no han sufrido diagénesis avanzadas y en los que se pueda estar seguro que no ha habido aporte de Sr exterior a los mismos. Únicamente en estos casos es posible utilizar la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para datar partes del Cenozoico, Mioceno Medio y Temprano. Precisamente por este motivo, este método no es aplicable en el presente trabajo.

Los isótopos de estroncio también se utilizan en forma muy efectiva como trazadores del movimiento de fluidos, tanto en estos como en los minerales precipitados. El Sr liberado por procesos diagenéticos se particiona en cementos de carbonato y dolomita formados en el subsuelo. Debido a que el Sr es un catión con dos valencias positivas, este substituye fácilmente al Ca en la red cristalina del carbonato.

Procedimiento de preparación de muestras y análisis:

Se llevó a cabo un muestreo de cementos de calcita, dolomita y matriz con micro taladro y disco de corte fino. La muestra obtenida se tritura en mortero de ágata hasta fragmentos de 1mm de grosor. La muestra se limpia con agua des-

ionizada en una cubeta ultrasónica, se deja secar y se pulveriza en mortero de ágata. La muestra se pesa en una balanza analítica de gran precisión.

Posteriormente se lleva a cabo la separación del Sr de la matriz química usando resina Sr SPEX la cual retiene o libera el Sr bajo diferentes condiciones de acidez. Se elimina el blanco analítico del medio ambiente. Se elimina la capa superficial de la muestra donde pudo haber intercambio químico con el entorno. Se realiza una lixiviación con ácido acético ultra puro diluido en un baño ultrasónico durante segundos. Se pesan 2-5 mg por cada 1000ppm de Sr en la muestra.

La calcita es atacada mediante ácido acético al 10% y la dolomita por ácido clorhídrico 2N. Posteriormente las muestras se disuelven en ácido nítrico 8N y se procede a la separación en las columnas de intercambio catiónico.

Se coloca la muestra en la columna y se retiene el Sr utilizando la resina Sr SPEC. Se colecta el estroncio concentrado después de haber pasado por la columna de agua. Finalmente la muestra se disuelve en HCL y se carga al filamento.

Los análisis se realizaron en un espectrómetro de masas con fuente iónica térmica marca Finnigan MAT 252 del laboratorio LUGIS del Instituto de Geofísica de la UNAM. Las muestras se introdujeron como cloruros y se midieron como iones metálicos.

IV.3.3 Análisis de elementos menores y traza mediante ICP-ES**Introducción**

La concentración de un elemento menor o traza en una dolomita está regida por el coeficiente de distribución (D) del elemento y su abundancia en el fluido Padre. La manera más común de incorporar elementos menores y traza dentro de los minerales carbonatados es por sustitución del Ca^{+2} en la red cristalográfica. Su coeficiente de distribución se define como: la concentración de un elemento en un mineral es directamente proporcional a su concentración en el agua.

$$(m_{\text{me}}/m_{\text{Ca}})_{\text{(solido)}} = D * (m_{\text{me}}/m_{\text{Ca}})_{\text{(agua)}}$$

m= concentración molar

me= metal

Ca= calcio

Los elementos traza más comunes en la dolomita son Sr, Na, Mn, Fe. El coeficiente de distribución se aproxima a 1 a medida que su radio iónico se aproxima al elemento mayor que sustituye para este caso el calcio, por lo que se tiene:

Elemento	Radio Iónico	D
Sr	1.13 Å	0.026 a 0.06
Na	1.00 Å	1.00
Mn	0.83 Å	5-30
Fe	0.78 Å	1-20

Los análisis de elementos traza se llevaron a cabo en laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se obtuvo polvo de los cementos y matriz carbonatados por medio de un micro taladro, posteriormente la muestra fue lavada en repetidas ocasiones con agua desionizada. La muestra se secó a temperatura constante de 100°C por 4 horas.

Se procedió a la digestión de 200 a 300 mg de muestra en agua regia (7 ml de HCl y 2 ml HNO₃) en un horno de microondas Anton Paar Multiwave 300, mediante el uso del programa IMP-ALLOY.

Finalmente la muestra se analizó en un espectrómetro de emisión de plasma con acople inductivo (ICP-OES) Perkin Elmer. Los resultados comprenden el análisis de cuatro elementos traza; Fe, Mn, Na y Sr en unidades ppm. Al mismo tiempo se obtuvo el contenido de Ca y Mg en concentraciones de %.

IV.4 Inclusiones fluidas

El estudio petrológico y microtermométrico de las inclusiones fluidas se realizó en las instalaciones del IMP.

Por otro lado en algunas muestras escogidas, se aplicó una metodología que complementa de estudio previo y que incluye la determinación de la composición individual tanto de las inclusiones de agua e hidrocarburos. Esta metodología fue

desarrollada por investigadores del G2R-CREGU-UHP en Nancy (Francia), en donde se realizaron los análisis detallados de muestras representativas de los cementos de calcita y dolomita. Las técnicas comprendidas son petrografía de luz transmitida y UV, microtermometría, Espectroscopía Raman, Espectroscopía de infrarrojo-transformada de fourier (FTIR), microscopía confocal de barrido láser (CLSM) y modelado PVT y PIT.

IV.4.1 Petrografía

La petrografía de luz transmitida se llevó a cabo en un microscopio petrográfico Zeiss Axioplan 2 en la sede del IMP (México). El reconocimiento del origen de inclusiones fluidas se realizó siguiendo los criterios de Goldstein y Reynolds, (1994). Los estudios de inclusiones fluidas se realizaron sobre secciones doblemente pulidas.

La petrografía de inclusiones fluidas es un paso previo al análisis de las mismas mediante microtermometría. En esta etapa se utilizan láminas gruesas de roca, doblemente pulidas, y se define:

1. Los diferentes minerales que componen la secuencia mineral de cementos, definida mediante el estudio de petrografía de cementos.

2. En cada mineral, los diferentes tipos de inclusiones fluidas presentes (acuosa; vapor; acuosa+vapor; acuosa+vapor+sólidos; hidrocarburos; hidrocarburos+gas; hidrocarburos+gas+sólidos; hidrocarburos+gas+agua; hidrocarburos+gas+agua+sólidos).
3. El carácter primario (asociado al crecimiento del cristal), secundario o pseudo-secundario de las inclusiones (en exfoliación o fracturas inter-cristalinas).
4. La presencia de asociaciones de inclusiones fluidas, en el sentido de Goldstein Y Reynolds (1994), con evidencias de atrapamiento coetaneo de inclusiones acuosas y de hidrocarburos.

IV.4.2 Petrografía de fluorescencia UV

La fluorescencia UV es la respuesta en luz visible de materiales expuestos a luz ultravioleta (en el rango de longitud de onda de 200–300nm). Muchos componentes orgánicos y la mayoría de los aceites fluorescen bajo luz UV. La energía incidente es absorbida por el orbital π de cadenas C=C y después es re-emitido causando fluorescencia. Los componentes aromáticos presentes en pequeñas cantidades son por tanto los responsables de la fluorescencia de aceites.

La composición de los hidrocarburos (HC) y, por lo tanto, su fluorescencia dependen del origen, madurez térmica, y ciertos aspectos de migración y degradación biológica. Además, las inclusiones fluidas que contienen aceite por lo común fluorescen bajo radiación ultravioleta debido a la presencia de

hidrocarburos aromáticos y componentes de nitrógeno, azufre y oxígeno. Consecuentemente, se asume que las inclusiones de HC emiten colores de fluorescencia dependiendo de su composición general, aunque recientemente se discute si realmente se pueden utilizar estos colores para la estimación de la composición de las inclusiones fluidas. Los HC de composición más aromática (HC pesados) emiten radiación en colores amarillos y naranja, mientras que los de composición más alifática (HC ligeros) emiten radiación en colores hacia el extremo del azul o blanco.

La petrografía de fluorescencia UV ha sido usada principalmente para simple identificación y clasificación de las inclusiones fluidas con hidrocarburos. Para la identificación de inclusiones fluidas de hidrocarburos en las muestras se empleó un microscopio Olympus BH2 con lámpara de mercurio y filtros UV, Azul y verde. Esta técnica se aplicó rutinariamente en la diferenciación de inclusiones fluidas de petróleo de las acuosas.

IV. Microtermometría

La microtermometría es un estudio previo indispensable para todo tipo de inclusiones fluidas, tanto acuosas como de hidrocarburos, que se realiza con anterioridad a la aplicación de los métodos espectroscópicos (UVF, FTIR, Raman) o de análisis directo (crush-leach). Del análisis microtermométrico en inclusiones fluidas se obtienen tres tipos fundamentales de información:

1. T_e = temperatura eutéctica del sistema
2. T_f = temperatura de fusión del último cristal de hielo dentro de la inclusión.

3. T_h = temperatura de homogeneización de la inclusión.

Generalmente, en inclusiones fluidas acuosas se observan estos tres parámetros, pero en las de HC generalmente sólo se puede medir la T_h .

En el laboratorio de diagénesis del IMP fueron estudiadas por microtermometría 30 secciones doblemente pulidas de $\sim 100\mu$ de espesor. Las muestras más representativas se estudiaron a altas y bajas temperaturas mediante una platina térmica Linkam THSMG 600 montada en un microscopio Nikon Optiphot-2. Los cambios de fase de las inclusiones fluidas fueron observados en inclusiones de $3-7\mu$ y fueron registrados y procesados en el software PVTX de Linkam.

Para el caso de los estudios por parte del CREGU fue empleada una platina MDS 600. La platina está montada en un microscopio Olympus BX 50. Imágenes son adquiridas digitalmente usando una cámara de video a color Sony Exwave HAD3. La platina ha sido calibrada usando inclusiones sintéticas de referencia (Precisión de ± 0.2 °C a temperaturas debajo de 100°C y ± 0.4 a temperaturas mayores).

En ambas platinas las temperaturas de homogeneización fueron obtenidas antes de la temperatura de fusión, considerando la fragilidad de las muestras de Cantarell. Esto es debido a que a bajas temperaturas, el incremento volumétrico debido a la formación de hielo induce a “stretching” sistemático de la cavidad de

las inclusiones en carbonatos y después de cada medición de T_m es notable el incremento de la T_h de la inclusión.

Las temperaturas eutécticas de las inclusiones acuosas dieron información confiable acerca de la asociación catiónica dominante. La salinidad, determinada por la temperatura de fusión del hielo, está dada como % en peso de NaCl equivalentes.

IV.4.4 Microspectrometría Raman

Cuando una sustancia es excitada por una fuente de radiación electromagnética monocromática, la radiación puede ser dispersada de manera inelástica (no hay absorción) por enlaces covalentes con una emisión en longitud de onda que es característica del enlace. Las emisiones Raman son por lo común espectros definidos, debido a que corresponden a energías de una vibración particular o transiciones rotacionales de la molécula en dispersión.

La técnica consiste en que una fuente de luz visible de láser monocromática se acopla a un microscopio óptico modificado, iluminando la muestra a analizar. La señal Raman se colecta simultáneamente a través del mismo objetivo y es analizada por un espectrómetro. El espectro es graficado como intensidad contra la emisión de excitación en número de onda (recíproco de longitud de onda) medido en cm^{-1} .

Los análisis Raman son aplicados a inclusiones no-fluorescentes. Las inclusiones acuosas en sistemas petroleros, frecuentemente contienen gases disueltos como son CH_4 , CO_2 , H_2S y N_2 . Esos gases y especialmente metano, controlan la morfología de la isopleta de un sistema y, por ende, la reconstrucción de las condiciones PVT de un fluido. Hemos utilizado para estos análisis la microsonda Raman del G2R-CREGUI-UHP de Nancy (Francia). Esta microsonda Raman es del tipo Labram (Jobin-Yvon) con filtro Notch. Una rejilla de 1800 canales por mm es usada. El detector es un CCD enfriado a -30°C . La radiación excitante a 514nm es generada por un láser Ar^+ (tipo 2020, Spectraphysics). La resolución espectral es de 2 cm^{-1} . Los espectros Raman son colectados en la ventana espectral entre 2800 y 3600 cm^{-1} para obtener la vibración “stretching” simétrica del metano (a 2910 cm^{-1} para el metano disuelto en agua) y la banda larga correspondiente a las vibraciones stretching del agua, entre 3000 y 3500 cm^{-1} . Los espectros Raman han sido obtenidos a la temperatura de homogeneización de la inclusión gracias al acoplamiento de una una platina microtermométrica Linkam acoplada al microscopio de la microsonda Raman.

La forma de la banda del agua da información acerca de la clorinidad de la fase acuosa. La cuantificación del metano se obtiene a partir del área de la relación de la banda $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Esta relación y la concentración molar de CH_4 han sido calibradas con inclusiones de referencia, con la ayuda de la ecuación de estado de Duan.

El estudio se realizó sobre secciones doblemente pulidas, previamente utilizadas para los análisis microtermométricos. La muestra debe ser transparente

al láser y a la señal Raman, y además no fluorescente ya que esto enmascara las señales.

IV.4.5 Estudios de FTIR (Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier)

Los enlaces de las moléculas vibran continuamente debido a la interacción con las moléculas de su entorno inmediato. Si estos enlaces son excitados por una radiación infrarroja, la amplitud de estas vibraciones se incrementará, subsecuentemente decrecerán otra vez conforme la energía se dispersa o es absorbida por las moléculas que la rodean. Únicamente ciertos incrementos en energía vibracional son posibles y esos constituyen un espectro de absorción característico. A mayores enlaces excitados mayor es la energía absorbida así, la definición del espectro depende de la concentración. Para la mayoría de las moléculas hay muchos tipos posibles de vibración (modelos de vibración). Esos están basados ya sea en estiramiento simétrico o asimétrico, y en doblamiento, que pueden ocurrir en muchos planos posibles y direcciones. Como consecuencia, los espectros de absorción infrarroja aún de sustancias simples, pueden ser complicados, con muchos picos atribuibles a diferentes modos de vibración (Brown et al., 1988). Únicamente las vibraciones asimétricas que producen un dipolo eléctrico fluctuante absorberán infrarrojo y producirán espectro característico.

Los análisis infrarrojo fueron aplicados a inclusiones de petróleo sobre las mismas secciones doblemente pulidas usadas para los análisis microtermométricos y de espectroscopia Raman. Este análisis es realizado por transmisión, usando un diafragma circular o de punta de navaja con una apertura de diámetro variable ($> 8 \mu\text{m}$). El procedimiento analítico para el análisis cuantitativo se basa sobre la medición del área de las relaciones de banda $\text{CH}_4/\text{alcano}$ y CH_4/CO_2 . Este procedimiento lleva a las concentraciones molares de CH_4 , CO_2 y alcanos. Los espectros Infrarrojo Transformada de Fourier (FT-IR) fueron registrados en inclusiones de petróleo usando un espectrómetro Bruker Equinox 55, acoplado a un microscopio Bruker, el cuál colecta el haz infrarrojo con objetivos “cassegrain” (x15 o x36) , en el laboratorio LEM en Nancy, Francia.

Los espectros de dolomita fueron obtenidos independientemente en los alrededores de la inclusión. Posteriormente éste se resta al espectro registrado en la inclusión de petróleo, con el objeto de eliminar la contribución del mineral. La combinación de bandas del mineral son superimpuestas a las vibraciones stretching de los grupos C-H del aceite. Sin esta sustracción del espectro de dolomita el análisis cuantitativo es erróneo.

IV.4.6 Estudios CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy)

Debido a que la información composicional relacionada con inclusiones de petróleo es incompleta, el laboratorio de CREGU ha desarrollado un procedimiento original basado en las propiedades volumétricas de las inclusiones. De hecho, se

puede considerar que la relación gas/aceite de la inclusión a una temperatura dada es característica de una composición "única" del aceite. El gas vol. % de la inclusión a una temperatura puede ser calculado midiendo el volumen del aceite líquido de la inclusión por microscopía de barrido láser confocal (CLSM) y midiendo el diámetro de la burbuja esférica de gas. CLSM puede estimar el volumen de la cavidad de una inclusión de aceite con una precisión mejor al 95% con una resolución espacial menor de $0.5\mu\text{m}$. 0.5.

CLSM es una técnica de alta resolución de imágenes, con una resolución x-y cerca de $0.1\ \mu\text{m}$ y una resolución z de $0.3\ \mu\text{m}$. El principio se basa en el rechazo de la fluorescencia emitida por planos fuera del plano de foco a través de un agujero confocal localizado antes del fotomultiplicador.

Las mediciones han sido adquiridas en el Institut de Biologie Moléculaire des Plantes en Strasbourg en un microscopio LSM Zeiss y en CREGU en un microscopio Biorad Rainbow. Un polarizador ha sido colocado en el cabezal confocal con el objeto de evitar la birrefringencia de la emisión de fluorescencia. La radiación incidente es producida por un láser Argón a 488nm. La fluorescencia es obtenida a mayor longitud de onda para producir la imagen de fluorescencia x-y. Al mismo tiempo una imagen por transmisión láser es registrada. La platina se mueve a lo largo del eje z con el objeto de obtener una serie de imágenes x-y. El software IGOR es entonces aplicado al conjunto de imágenes, reconstruye los hologramas y finalmente calcula el volumen del aceite líquido fluorescente dentro de la inclusión.

IV.4.7 Modelado termodinámico PTI y AIT

El modelado PIT de inclusiones de petróleo se basa en la ecuación de estado de Peng–Robinson. El software PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics) produce un diagrama P–T con las isopletas e isocoras del sistema y da una composición estimada con propiedades físicas del aceite (densidad, GOR). Este usa las temperaturas de homogeneización medidas mediante microtermometría así como el volumen de la burbuja de gas medido por microscopía de barrido láser confocal, y aplica el modelado termodinámico para describir las transiciones de fase líquido–gas y el comportamiento volumétrico de las mezclas de hidrocarburos. Todo esto se asocia con un modelo composicional de dos parámetros (α, β) que describe el amplio rango de composiciones de los hidrocarburos naturales. Según Pironon este método puede dar (1) estimaciones útiles sobre las composiciones y condiciones de presión–temperatura de entrapamiento de aceites en inclusiones fluidas y (2) conocimiento sobre los procesos que han afectado a esos fluidos ya sea antes (separación líquido–gas, lavado de gas, mezcla, etc.) del atrapamiento o después (p. ej. leakage).

El modelado AIT del sistema $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O--Sal}$ se basa en la ecuación de estado de Duan et al (1992), que permite dibujar la isopleta (curva de punto de separación de fases) en un diagrama P–T. Por el momento, no existe una ecuación de estado disponible para calcular la isocora de una inclusión fluida por encima de la temperatura de homogeneización en el sistema $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O--NaCl}$. Por lo tanto, se propone el método siguiente para fluidos ricos en agua con concentración de

metano por debajo de 1 molal y NaCl concentración de (mNaCl) determinada por microtermometría:

- 1) Determinación de la concentración del metano usando análisis Raman unos cuantos grados por encima de la temperatura de homogeneización, usando la curva de calibración relevante (T, m NaCl), que puede ser extendida a fluidos que contienen sal.
- 2) Cálculo de la presión del fluido (Ph) a la temperatura de homogeneización (Th) usando el modelo termodinámico de Duan et al. (1992): la presión es calculada por un procedimiento iterativo para reproducir la concentración del metano, determinado analíticamente, a Th y para un fluido con una salinidad mNaCl.
- 3) La isocora es dibujada a partir del punto Ph–Th paralelo a la isocora de un fluido libre de metano del sistema H₂O–NaCl el cuál tiene la misma Th y salinidad mNaCl que las inclusiones fluidas que contienen metano.

IV.4.8 Análisis crush leach

El análisis preciso de las cantidades de Na–Br–Cl en una inclusión fluida se realiza mediante el método conocido como “crush–leach”, utilizando el método descrito por Bottrell et al. (1988) e introduciendo las mejoras propuestas por Yardley et al. (1993). Las muestras a analizar consisten esencialmente en minerales sin exfoliación (cuarzo) aunque también se pueden realizar en minerales con buena exfoliación (fluorita, esfalerita, dolomita, calcita) previo

análisis petrográfico de los mismos. Han de ser muestras puras y contener una sola familia de inclusiones fluidas primarias.

De uno a dos gramos de muestra son separados a mano, posteriormente limpiados con ácido, lavados repetidas veces con agua bidestilada y limpiados una vez más en una célula electrolítica durante dos semanas. Posteriormente estas muestras son molturadas en un mortero de ágata y lixiviadas utilizando agua bidestilada como fase móvil. La composición en halógenos (Br, Cl, F) del lixiviado se analiza mediante un cromatógrafo de líquidos. El Na se analiza mediante AAS. La salinidad total de la solución se ha de reconstruir a partir de las estimaciones de la salinidad obtenidas mediante otros métodos (microtermometría, Cryo-SEM-EDS, etc.).

Los elementos del grupo de los halógenos son muy buenos indicadores sobre el origen de los fluidos debido a la naturaleza tan conservativa que tienen tanto el Cl como el Br en solución. Asimismo, la mayoría de las soluciones que circulan en la corteza contienen Na en solución, y su concentración puede variar en función tanto del origen de dichas soluciones (disolución o precipitación de evaporitas, hidrólisis de minerales con Na) así como de la precipitación de minerales que contengan Na a partir de las mismas (albita). Estos datos se pueden evaluar mediante su representación en gráficos Br vs Cl y Na/Br vs Cl/Br y su comparación con la composición media del agua del mar, salmueras de cuenca, aguas magmáticas, aguas de sistemas geotérmicos y la evolución del agua de mar durante su evaporación.

V Tipos Texturales de dolomitas

En este capítulo se presenta la clasificación textural que hemos utilizado para las dolomitas asociadas al fenómeno de dolomitización de la brecha KT. Los tipos texturales determinados son el resultado del estudio de las secciones delgadas aplicando las técnicas de petrografía de luz transmitida (polarización), petrografía de fluorescencia UV y catodoluminiscencia. Se caracterizaron tanto la dolomita de reemplazamiento que se presenta en la matriz y en fragmentos como la dolomita que cementa vóculos y fracturas.

V.1 Selección y muestreo

Los estudios petrológicos fueron realizados en muestras de núcleo de 17 pozos (tabla V-1) distribuidos en la parte Centro y Norte del Campo Cantarell (Fig. I-1). Se realizaron secciones delgadas convencionales y pulidas para llevar a cabo los diferentes estudios. Las secciones delgadas fueron realizadas a partir de una muestra representativa del núcleo, considerando que debería de incluir todos los elementos como matriz, clastos, sistema poroso, cementantes, fracturas y estilolitas, entre los más importantes.

LISTA DE MUESTRAS ESTUDIADAS DE LA BRECHA KT		TABLA V.1	
Pozo	Núcleo	Pozo	Núcleo
C-24D	N3,C3,F8	C-3003D	N1, C5, F10 y C4, F9
C-88H	N1,C5	C-3068	N13,C3
C-99D	N4C,C5 N5,C2	CHAC-1	N3,C3,F6 y C4 y N6,C3,PS
C-269	N1,C1	CHAC-2	N7,C2,F8
C-418D	N3, C10, F28		
C-2052	N1,C5		
C-2074D	N3,C2A N3,C2B		
C-2079	N3,C1		
C-2094D	N2,C5 y C7		
C-2277	N2,C1		
C-2299	N1,C4,F18		
C-3001	N1, C9		
C-3002D,	N1, C8, F26 y F28		

V.2 Clasificación textural de las dolomitas

Se realizó una clasificación en base a los diferentes tipos texturales de dolomitas encontrados en la brecha KT del Campo cantarell. Estas texturas son en general producto de procesos de reemplazamiento pseudomórfico, reemplazamiento no pseudomórfico y precipitación de cementos.

Con vistas a la aclaración de algunos términos, consideramos como *reemplazamiento pseudomórfico* aquel en que la dolomita crece en continuidad óptica con el material que es reemplazado. En cambio, consideramos como *reemplazamiento no-pseudomórfico* aquél en el que escasean los sitios de nucleación y no se conserva la textura original del material reemplazado. Por último, consideramos como *cemento de dolomita* a cualquier dolomita que rellena un poro, sin reemplazar a un cemento precursor (Sibley 1982).

Los estudios petrográficos fueron realizados dentro del contexto de la clasificación de Sibley y Gregg (1987). De esta forma se tienen los siguientes grupos texturales:

Clasificación textural de dolomitas en la brecha KT del campo Cantarell		
	Sibley & Gregg, 1987	Clasificación
Reemplazamiento pseudomórfico	Dolomita unimodal planar-s cristalina muy fina a criptocristalina de reemplazamiento pseudomórfico parcial a total de fragmentos y matriz	DRF Dolomita de reemplazamiento muy fina
Reemplazamiento no pseudomórfico	Dolomita polimodal planar-e a planar-s , cristalina	DRM Dolomita cristalina media. Núcleo turbio-
	Dolomita polimodal cristalina gruesa planar-s a no	DRG Dolomita cristalina gruesa. Núcleo turbio-
	Dolomita polimodal cristalina gruesa no planar de reemplazamiento no pseudomórfico de fragmentos	DRB Dolomita de cristalina gruesa. Núcleo turbio-borde claro y barroca
Cementos	Dolomita unimodal a polimodal planar-e a planar-s	DCM Cemento dolomita cristalina media
	Dolomita polimodal planar-s en relleno de cavidades	DCG Cemento dolomita gruesa
	Dolomita polimodal no planar en relleno de cavidades	DCB Cemento barroco
	Dolomita en sobrecrecimientos no planar en cemento o dolomita de reemplazamiento previos	DCS Sobrecrecimientos de cemento de dolomita.

V.2.1. Dolomita de reemplazamiento pseudomórfico cristalina muy fina a criptocristalina (DRF).

En la clasificación de Sibley y Gregg (1987), esta dolomita corresponde a una dolomita unimodal de grano fino a muy fino (<10μ a 20μ) planar-s o criptocristalina, que principalmente se presenta reemplazando clastos y/o matriz

(Fig. V-1a). El reemplazamiento pseudomórfico es un reemplazamiento *volumen por volumen* (Supko 1977). Los materiales reemplazados pseudomórficamente en las muestras estudiadas incluyen microfósiles de facies lagunares y lodo microcristalino, que corresponde a la matriz de los clastos. Este tipo de dolomitización se genera gracias a la presencia de una gran cantidad de sitios de nucleación (Sibley, 1982).

La dolomitización por reemplazamiento de matriz y clastos, con textura pseudomórfica, presenta luminiscencia tenue de color rojizo (Fig. V-2a).

Debido a que los clastos de la brecha son textural y composicionalmente heterogéneos, este tipo de dolomita está sujeta a esa heterogeneidad. Esta dolomita se presenta principalmente reemplazando fragmentos de carbonatos en facies lagunares o fragmentos que en su origen correspondieron a calizas de textura microcristalina.

V.2.2. Dolomita de reemplazamiento cristalina media (DRM).

Este tipo de dolomita puede presentarse tanto en la matriz como, en menor proporción, mezclada con la dolomita de grano fino (DRF) anterior. Sin embargo, aparece principalmente substituyendo fragmentos y consiste esencialmente en un mosaico de dolomita de tamaño de grano medio (40 μ a 100 μ), unimodal, planar-e a planar-s , aunque puede variar hasta no planar. Esta dolomita presenta centros turbios transicionando a bordes claros, aunque en muchos de los casos se observa completamente limpia (Fig. V-1b). Se ha observado mediante estudios de

CL que posiblemente la dolomita clara corresponde a la recristalización de la que contiene el centro turbio.

En algunos casos, existen fragmentos cuyo reemplazamiento dio origen a texturas de dolomita media a gruesa con apariencia de cemento, aunque en muchos casos esta dolomita está directamente relacionada con reemplazamiento y no a una precipitación directa como cemento en una cavidad. Las bandas de luminiscencia menos tenue corresponden a sobrecrecimientos de otro evento de dolomita, mismos que pudieran estar relacionados con la dolomita limpia (Fig. V-2b) y a su vez podrían representar un evento de recristalización.

V.2.3 Dolomita de reemplazamiento cristalina gruesa (DRG)

Esta dolomita se observa comúnmente reemplazando fragmentos de roca precursora en la brecha. Generalmente, está constituida por un mosaico de dolomita gruesa (200 μ -1mm), polimodal, aunque algunas veces puede llegar a ser unimodal. En general aparece bajo la forma de un mosaico de dolomita no planar que, únicamente en los bordes con los v́gulos, llega a ser planar-s. Debido a esto puede semejar cemento (planar-c) (Fig. V-1c). Dado el caso es dif́cil diferenciar este tipo de dolomita de un cemento utilizando únicamente microscoṕa de luz transmitida. Genera porosidad por disolucíon a manera de v́gulos; dependiendo del grado de reemplazamiento/disolucíon de un fragmento en espećfico seŕa la porosidad v́gular/ḿoldica generada. Esta textura puede variar de no planar a planar-s con cristales que aumentan de tamáo

progresivamente a medida que se aproximan hacia zonas de fractura o vgulos (Fig. V-2c).

Una posible variación textural observada se corresponde con una dolomita de reemplazamiento cristalina gruesa anhedral. Esta dolomita y suele aparecer cerca de los bordes de fracturas cementadas. Es de tipo polimodal, no planar y presenta cierta turbidez dentro de sus cristales debido a la presencia de inclusiones fluidas. Es una dolomita no mimética que borra la textura previa de la roca que dolomitiza, y parece estar relacionada con los mismos eventos de dolomitización que los tipos anteriores de dolomita.

V.2.4. Dolomita de reemplazamiento cristalina muy gruesa- "barroca" (DRB)

Esta dolomita aparece ligada al fenómeno de dolomitización penetrativa ("*pervasive*"), en donde la textura original queda completamente obliterada. Es una dolomita polimodal de cristalización muy gruesa (con tamaño de hasta 2mm), no planar y con extinción ondulante y luminiscencia de color rojo difuso (Fig. V-2d)., formando mosaicos de empaquetamiento compacto. Cuando aparece cerca de los bordes de vgulos y/o fracturas, se observan las caras curvadas características de la dolomita "barroca" (Fig. V-1d). Presenta cierto grado de turbidez en sus cristales lo que le confiere un aspecto lechoso en observación megascpica. Luminesce en rojo atenuado (Fig. V-2d).

Esta dolomita barroca también pudo ser originada simultáneamente a la generación del espacio poroso. Puede tener relación genética con la dolomita gruesa DRG.

V.2.5. Cemento de dolomita cristalina fina a media (DCM)

Este tipo de dolomita aparece cementando espacios intercristalinos de dolomita de reemplazamiento previa. Es una dolomita de tamaño fino a medio ($30\mu\text{--}80\mu$), planar-c a planar-e y generalmente unimodal aunque en ocasiones puede llegar a ser polimodal (Fig. V-1e). Algunas de estas dolomitas contienen inclusiones fluidas en el centro de los cristales. Esta dolomita está relacionada a una etapa de disolución de dolomita previa.

V.2.6. Cemento de dolomita gruesa (DCG)

Es una dolomita que cementa vóculos que han sido originados por disolución de clastos. Se trata de una dolomita gruesa ($300\mu\text{--}1000\mu$), que varía de planar-c hasta dolomita barroca (Fig. V-1f); es generalmente unimodal aunque en ocasiones puede llegar a ser polimodal. (Fig. V-1f). Ocasionalmente es no planar, con cristales limpios de bordes ligeramente curvados que rellenan parcialmente vóculos y fracturas, asociada a HC.

Este cemento emite luminiscencia tenue en el centro de los cristales seguida por una banda de luminiscencia más intensa (Fig. V-2f). Esta última puede corresponder a un sobrecrecimiento de dolomita barroca.

V.2.7. Cemento de dolomita barroca (DCB)

Esta dolomita es gruesa a muy gruesa (1–2mm) no planar unimodal a bimodal y presenta la típica morfología en “silla de montar” (cristales de caras curvadas) y extinción ondulante (Fig. V–1g). Esta dolomita típicamente aparece cementando vórgulos y fracturas, asociada a la presencia de hidrocarburos. También se presenta como sobrecrecimientos de dolomita gruesa de reemplazamiento (DRG).

Este cemento de dolomita presenta bajo catodoluminiscencia una serie de bandas con luminiscencia que varían de rojo tenue a naranja. Este evento de dolomitización puede llegar a recristalizar dolomita de reemplazamiento gruesa y es común encontrar este cemento recristalizando la dolomita barroca de reemplazamiento (Fig. V–2g).

V.2.8. Cemento en sobrecrecimientos (DCS)

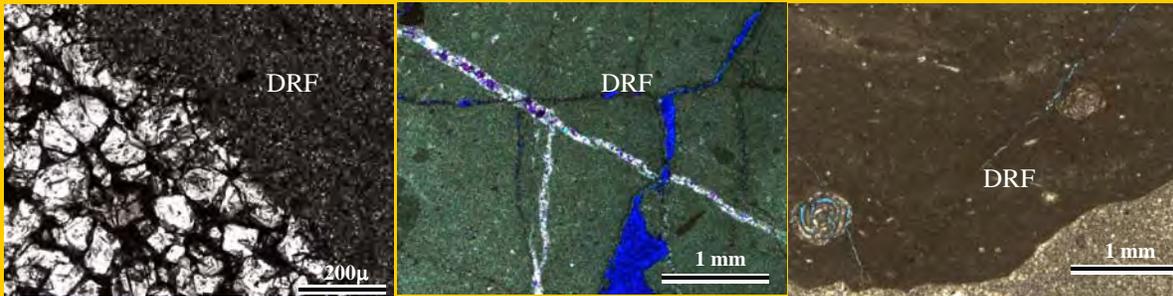
Es un cemento de dolomita que aparece como sobrecrecimientos, bordeando cristales de dolomita que contienen centros turbios. Característicamente, este cemento presenta una gran cantidad de inclusiones de hidrocarburos. De acuerdo a la clasificación de Sibley y Gregg (1987) esta dolomita correspondería a polimodal no planar (Fig. V–1h).

V Tipos Texturales de Dolomitas

Algunas fracturas que presentan este tipo de dolomita registran la mayor gama de bandas de luminiscencia observadas en este estudio, que van desde el rojo tenue al naranja brillante y que se corresponden con variaciones sutiles en la composición química de elementos traza en los cementos de dolomita. Este tipo de sobrecrecimientos también se presenta en los cristales de dolomita de reemplazamiento media en clastos, cuando estos están conectados por fracturas. Lo anterior podría ser evidencia de que esta etapa de cementación por sobrecrecimientos está relacionada a una etapa tardía de fracturamiento, posiblemente aquella de la incursión de HC y ácidos orgánicos. En la figura V-2h los sobrecrecimientos de mayor luminiscencia son considerados cemento, la mayor parte de los cristales se interpreta como originada por reemplazamiento.

Dolomitas de reemplazamiento

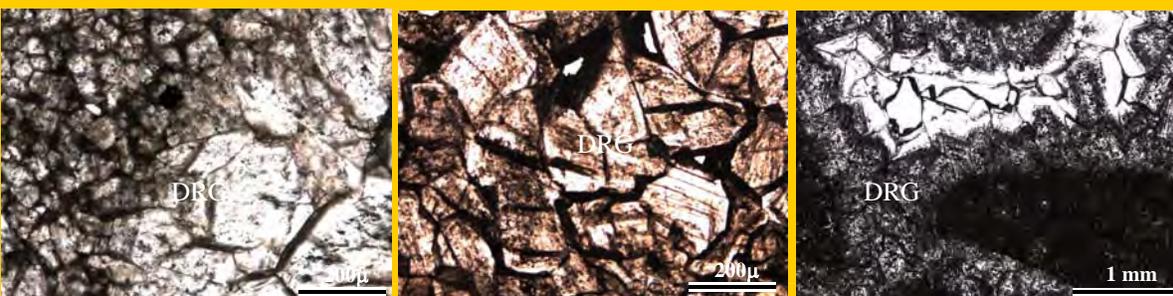
a) Dolomita muy fina (**DRF**) consiste de dolomita unimodal fina a muy fina ($<10\mu$ a 20μ), planar-e, se presenta reemplazando cláustos y/o matriz principalmente. Se considera también dentro de este grupo texturas afaníticas con dolomitización fábrica retentiva (p.ej fragmentos que provenientes de facies lagunares).



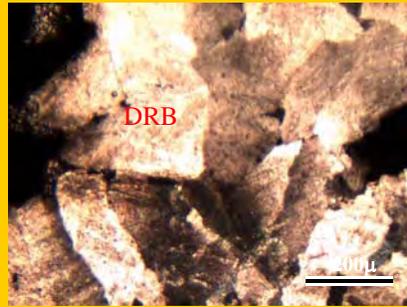
b) Dolomita media (**DRM**). Dolomita unimodal media (40μ a 100μ), planar a no planar con cristales de bordes claros y núcleos turbios, se presenta en matriz y en clastos.



c) Dolomita gruesa (**DRG**). Mosaico de dolomita polimodal gruesa (100μ - 1mm), no planar con cristales que aumentan de tamaño hacia zonas de fractura o vugulos.

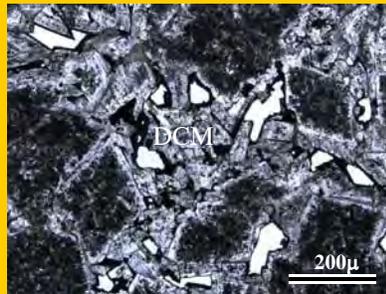


d) Dolomita muy gruesa-Dolomita Barroca (**DRB**). Dolomita de cristalización gruesa, polimodal no planar con extinción ondulante, con cierto grado de turbidez debido a numerosas inclusiones.

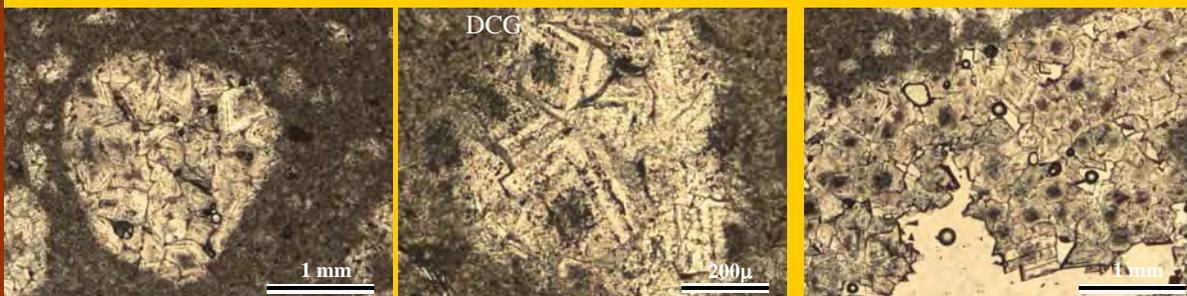


Dolomita de relleno de cavidades (vugulos y fracturas)-Cementos

e) Cemento de dolomita media (**DCM**) (30–80 μ). Consiste de dolomita polimodal de grano fino planar que ocupa espacios intercristalinos remanentes de la dolomita con sobrecrecimientos claros. Algunas de estas dolomitas contienen inclusiones fluidas en el centro de los cristales.

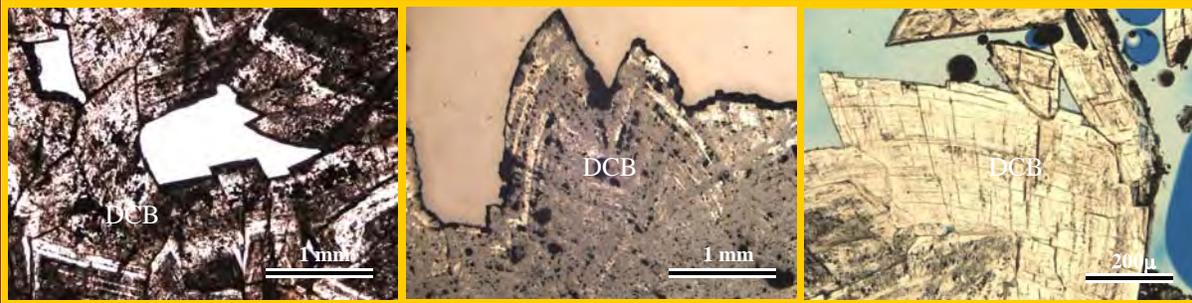


f) Cemento de dolomita gruesa (**DCG**). Dolomita polimodal de cristalización media a gruesa (200–1000 μ), no planar con cristales límpios de bordes curvados que rellenan parcialmente vugulos y fracturas, asociada a HC.

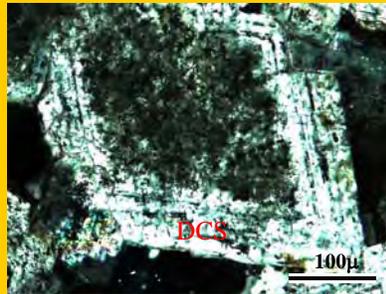


g) Cemento de dolomita Barroca (**DCB**). Dolomita polimodal gruesa (1–2mm), no planar con cristales de caras curvadas y extinción ondulante, asociada a HC. Se presenta como sobrecrecimientos de dolomita gruesa de reemplazamiento.

V Tipos Texturales de Dolomitas

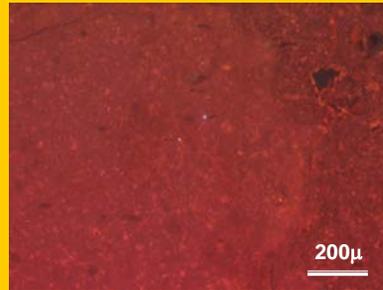


h) Cemento de dolomita que se presenta como sobrecrecimientos (DCS). Este tipo de dolomita ocurre bordeando cristales de dolomita que contiene centros turbios, este cemento presenta gran cantidad de inclusiones de hidrocarburos.

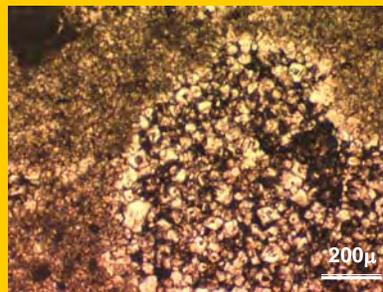


Eventos de dolomitización por reemplazamiento

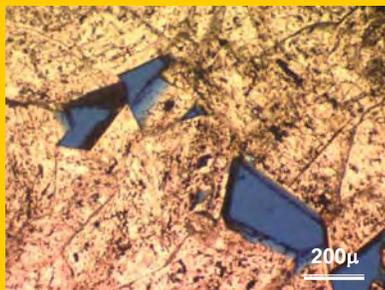
a) La dolomitización por reemplazamiento de matriz y clástos de textura fábrica retentiva presentan luminiscencia atenuada de color rojizo.



b) Existen fragmentos cuyo reemplazamiento originó texturas de dolomita media a gruesa con apariencia de cemento, sin embargo en muchos casos esta dolomita está relacionada a reemplazamiento y no a precipitación directa como cemento. Las bandas de luminiscencia menos tenue corresponden a sobrecrecimientos de otro evento de dolomita.

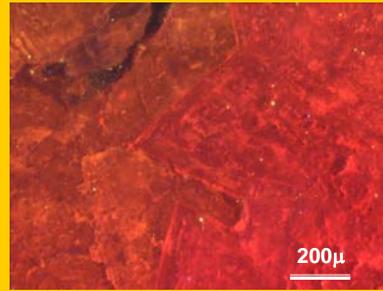
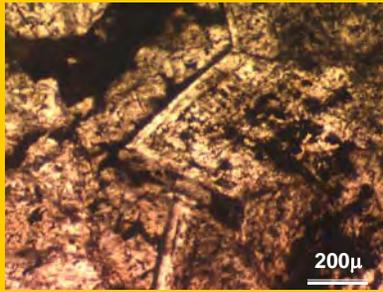


c) Existe también dolomita cristalina gruesa (en algunas muestras barroca) a manera de cemento asociada a reemplazamiento. Esta dolomita pudo ser originada simultáneamente a la generación de espacio poroso.

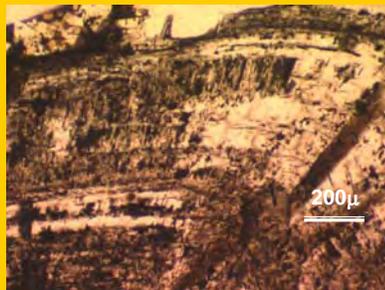
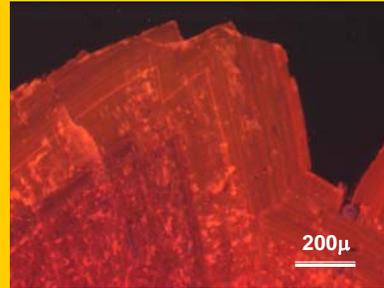
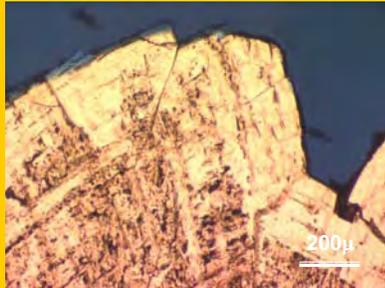


Eventos de cementación

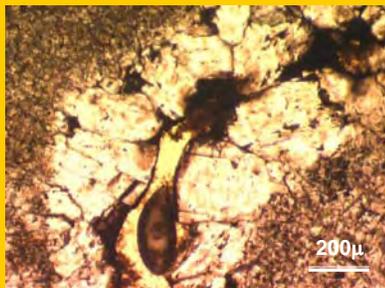
d) Diferenciación de eventos de cementación de calcita que presenta luminiscencia en color amarillo de dolomita con luminiscencia color rojo.



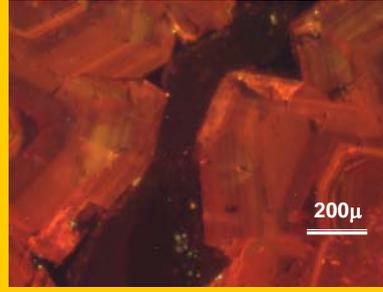
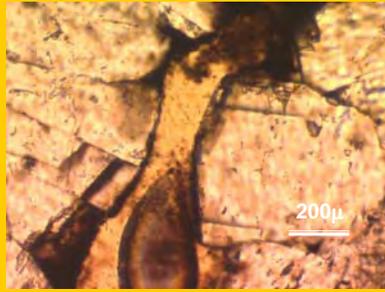
e) El evento de cemento de dolomita ocurre como una serie de bandas con luminiscencia variante. Este evento puede recristalizar la matriz o como sobrecrecimientos de dolomita cristalina media hasta barroca. Es común encontrar cemento recristalizando la dolomita barroca de reemplazamiento.



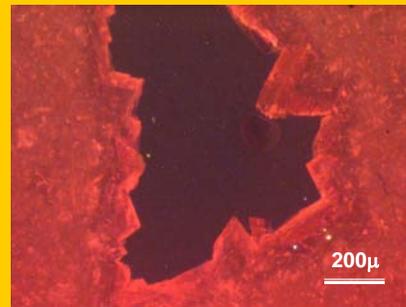
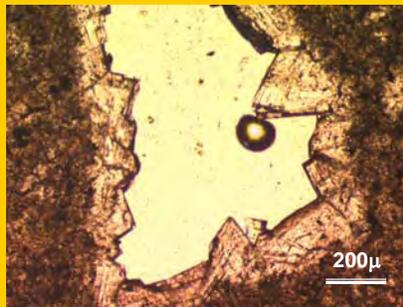
f) Algunas fracturas registran la mayor gama de bandas de luminiscencia correspondientes a variaciones sutiles en la química de los cementos precipitados.



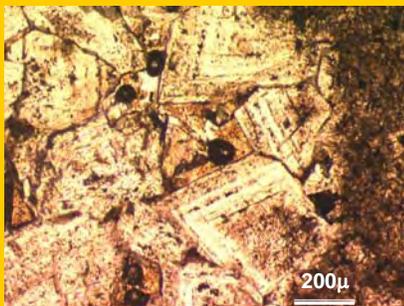
V Tipos Texturales de Dolomitas



g) Cemento de dolomita relleno parcialmente un vugulo donde se aprecia luminiscencia (tenue) en el centro de los cristales seguido de una banda de luminiscencia más intensa.



h) Solo los sobrecrecimientos de mayor luminiscencia son considerados cemento, la mayor parte de los cristales se interpreta como originada por reemplazamiento.



V.3 Origen de las texturas de la dolomita

V.3.1 Modelos del proceso de dolomitización propuestos en la literatura

a) Teoría de fuente local

Uno de los procesos mas recurrentemente invocados para explicar la diversidad de texturas producto de dolomitización es la teoría de la “fuente local” (Murray 1960, Weyl 1960, Blatt et al. 1980). Esta teoría postula que la dolomitización ocurre por reemplazamiento del Ca^{2+} de la roca precursora por Mg^{2+} de un fluido, donde el CO_3^{2-} necesario para la reacción es obtenido del CO_3 original. Esto implica que el ión carbonato es un componente conservativo y no es introducido por el fluido dolomitizante. Esta teoría se basa en la siguiente reacción:



La teoría de la fuente local explica satisfactoriamente las características texturales de la dolomía basándose en el hecho de que dos moles de calcita exceden el volumen de un mol de dolomita (ver reacción), por lo que en un momento dado para que continúe el crecimiento de dolomita se requerirán iones de carbonato, los cuales serán tomados por la disolución de más calcita. Por ejemplo la matriz micrita y fósiles reaccionan diferente, la primera se dolomitiza, los fósiles se disuelven, pero el efecto final es que el sistema en general es conservativo con respecto al ion carbonato. Esta teoría ha sido invocada para

explicar generación de porosidad durante el proceso de dolomitización y la dolomita de centro turbio y borde claro y la dolomita sacaroidea.

b) Teoría de nucleación y saturación de Sibley (1982).

Sibley (1982) propone que la textura de una dolomita depende de la naturaleza de los componentes originales y de la distribución de los sitios de nucleación a partir de los que crecen los cristales de dolomita. Así, el desarrollo de una textura en particular está controlado por la mineralogía del material reemplazado, el grado de saturación de la solución con respecto al mineral reemplazado y la disponibilidad de sitios de nucleación para la dolomita.

En su teoría de nucleación y saturación, Sibley (1982) parte del principio de que la dolomitización es una reacción de disolución-precipitación. Propone que para el proceso de dolomitización la solución ha de estar saturada con respecto a la calcita, aunque existe una zona pelicular, entre la dolomita y la calcita, en la que la solución está subsaturada con respecto a la calcita. El mismo autor sugirió que la condición de subsaturación con respecto a la calcita en la zona pelicular se debe a que la precipitación de dolomita disminuye la concentración de iones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} en la solución en esta zona, creando un gradiente de potencial químico para la disolución de calcita. En algún punto, una roca puede estar suficientemente dolomitizada para que la solución dolomitizante y la zona pelicular tengan la misma composición. Por último, Sibley (1982) considera que durante la dolomitización es factible que primero ocurra disolución ya que puede haber una relación entre la subsaturación con respecto a calcita (aragonita o

calcita HMC) y la abundancia de sitios disponibles para la nucleación por ataque químico de la calcita.

c) Teoría de Dockal (1988).

Dockal (1988) amplía y explica termodinámicamente la teoría de dolomitización de Sibley (1982). La dolomitización por reemplazamiento de calcita es un proceso químico en donde la dolomita ocupa el espacio y volumen de la calcita a través de los mecanismos de disolución de calcita y precipitación de dolomita simultáneos sin cambio de volumen en la porción cristalina de la roca. La disolución y precipitación ocurren en forma adyacente una de la otra con presencia de una delgada capa de solución que separa la superficie de crecimiento de dolomita de la superficie de disolución de calcita. Para que el reemplazamiento se lleve a cabo se debe cumplir la condición de que la velocidad “volumétrica” de disolución de calcita sea exactamente igual a la velocidad “volumétrica” de precipitación de dolomita, independientemente de que las velocidades de disolución-precipitación en los poros adyacentes sean diferentes.

Dockal (1988) argumenta que la condición de subsaturación con respecto a la calcita se establece por un incremento en la presión de fluido de la capa límite o zona, por encima de la presión del fluido en los poros. Este incremento en la presión sirve para aumentar la disolución de calcita y retardar la precipitación de dolomita. Esto se conoce como la “fuerza lineal de cristalización” de la dolomita. Es importante considerar que:

V Tipos Texturales de Dolomitas

- a) El potencial para la disolución o precipitación depende de la constante de equilibrio de la reacción, la cuál es una función de la presión y temperatura en el sitio de la reacción;
- b) Las solubilidades de la calcita y la dolomita se incrementan con el incremento de la presión
- c) Un cristal en crecimiento ejerce una fuerza (fuerza lineal de cristalización) a medida que crece y entonces modifica la presión del ambiente de reacción.

La disolución y precipitación de calcita y dolomita están gobernadas por las actividades de los iones calcio, magnesio y carbonato en la solución y por las constantes de equilibrio de los dos minerales. La disolución ocurre cuando la solución está subsaturada con respecto al mineral, es decir, cuando la actividad iónica producto de la solución con respecto a un mineral en particular es menor que la constante de equilibrio para ese mineral. La dolomita precipita cuando la solución está supersaturada, hecho que ocurre cuando el producto de la actividad iónica excede la constante de equilibrio. El potencial para la precipitación o disolución puede ser descrito como el resultado de la actividad iónica a partir de la constante de equilibrio. Las velocidades (moles/tiempo) de precipitación y disolución son una función de este potencial.

VI Geoquímica de los carbonatos

VI.1 Geoquímica de las fases carbonatadas

Los estudios de la geoquímica de carbonatos se emplearon para caracterizar las fases mineralógicas carbonatadas en la brecha KT del campo Cantarell. Estos estudios fueron aplicados tanto en la dolomita de reemplazamiento en matriz y clastos así como en los cementos de dolomita y de calcita. Se obtuvieron las relaciones isotópicas en valores de ‰ de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{87}\text{Sr}$, así como la concentración en ppm de elementos traza (Fe, Mn, Sr y Na), además del contenido en % de Ca y Mg. La tabla VI.1 enlista las muestras de núcleo estudiadas.

MUESTRAS DE LA BRECHA KT CON ESTUDIOS GEOQUÍMICOS	Tabla VI.1
Pozo	Núcleo
C-24D	N3,C3,F8
C-88H	N1,C5
C-99D	N4C,C5 N5,C2
C-269	N1,C1
C-418D	N3, C10, F28
C-2052	N1,C5
C-2074D	N3,C2A N3,C2B
C-2079	N3,C1
C-2094D	N2,C5 y C7
C-2277	N2,C1
C-2299	N1,C4,F18
C-3001	N1, C9
C-3002D,	N1, C8, F26 y F28
C-3003D	N1, C5, F10 y C4, F9
C-3068	N3,C3
CHAC1	N3,C3,F6 y C4
Chac-1	N6,C3,PS
Chac-2	N7,C2,F8

VI.1.1 Selección y muestreo

Para estos estudios se seleccionaron muestras de núcleos de pozo representativas de las diferentes fases mineralógicas y texturales. Para el caso del cemento de dolomita, se muestreó solo aquél que aparece en fracturas debido a que el que aparece en vóculos puede estar mezclado con dolomita de reemplazamiento, como lo evidencian los estudios petrográficos (ver capítulo V). El muestreo fue realizado empleando un microscopio estereoscópico y un taladro micromuestreador.

La tabla VI.2 muestra los resultados de los análisis geoquímicos especificando si la muestra corresponde a cemento de dolomita o de calcita, así como si se trata de dolomita de reemplazamiento en clastos y/o matriz. Los análisis se llevaron a cabo en los laboratorios del LUGIS de los Institutos de Geofísica y Geología de la UNAM y el laboratorio central del IMP.

VI Geoquímica de los carbonatos

RESULTADOS DE ANALISIS ISOTÓPICOS Y DE ELEMENTOS MAYORES y TRAZA

TABLA VI.2

* calcita, + dolomita

Edad	Muestra	Descripción	Isotopía				elementos mayores y traza					
			$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	87Sr/86Sr	Ca %	Mg (ppm para calcitas, % para dolomitas)	Na ppm	Sr ppm	Mn ppm	Fe ppm
KT	C-418D, N3, C10, F28	*cemento	0.6	-10.1	20.4	0.708507	37.7	1670.0	396	139	157	26
KT	C-3003D, N1, C5, F10	*cemento	-17.5	-10.0	20.5	0.709288	37.0	2030.0	399	168	41	13
KT	C-3003D, N1, C4, F9	*cemento	-15.9	-9.6	20.9	0.709327	37.0	2500.0	433	201	27	12
KT	C-3002D, N1, C8, F28	*cemento	-0.9	-9.3	21.2	0.708899	37.7	3110.0	610	237	61	24
KT	C-3001, N1, C9	*cemento	-1.1	-9.3	21.2	0.708907	38.0	2855.0	434	197	71	18
KT	C-3002D, N1, C8, F26	*cemento	-1.1	-9.4	21.1	0.708878	36.3	2690.0	590	255	50	146
KT	C-99D, N4C, C5	*cemento	-2.3	-9.2	21.4	0.708505	36.3	971.0	490	158	560	32
KT	CHAC1, N3, C3, F6	*cemento	2.5	-2.3	28.5	0.707736	35.2	2930.0	972	148	1405	250
KT	CHAC1, N3, C4	*cemento	2.7	-3.0	27.8	0.707780	34.2	2770.0	339	139	1280	2620
KT	C-24D, N3, C3, F8	*cemento										
KT	C-2299, N1, C4, F18	*cemento										
KT	C-88H, N1, C5	+cemento	-4.3	-7.2	23.4	0.708878	21.8	12.2	647	107	36	61
KT	C-269, N1, C1	+cemento	1.3	-2.1	28.6	0.708656	19.8	12.5	455	38	35	40
KT	C-2052, N1, C5	+cemento	-1	-8.3	22.3	0.708856	21.2	13.0	652	56	43	21
KT	C-2074D, N3, C2B	+cemento	-0.1	-5.7	25.0	0.708733	22.8	14.0	509	51	56	30
KT	C-2074D, N3, C2A	+cemento	-0.0	-7.2	23.44	0.708834	21.0	13.5	355	55	30	16
KT	C-2094D, N2, C5	+cemento	-1.8	-7.2	23.3	0.708804	21.2	12.2	268	83	29	4
KT	C-2094D, N2, C7	+cemento					20.2	12.2	434	78	38	14
KT	C-2277, N2, C1	+cemento	2.3	-1.5	29.2	0.708616	20.4	13.0	330	39	27	43
KT	C-2079, N3, C1	+cemento										
KT	C-3068, N3, C3	+cemento	1.3	-2.5	28.2		27.0	16.3	354	52	34	91
KT	C-88H, C5	+matriz	-1.7	-5.2	25.5		25.9	12.5	405	81	25	1220
KT	C-99D, N4, c5	+matriz	-5.1	-5.2	25.4		25.4	13.9	420	49	37	198
KT	C-418D, N3, F21	+matriz	1.5	-2.0	28.7		40.9	0.6	708	52	150	1860
KT	C-2052, N1, F6	+matriz	1.9	-5.5	25.1		26.2	15.0	1080	66	38	317
KT	C-2052, N1, C1/8	+clasto beige	1.6	-5.4	25.2		25.6	15.0	126	43	33	46
KT	C-2052-N1, C8	+clasto gris	1.7	-6.9	23.7		24.6	14.7	318	31	57	1650
KT	C-2074D, N3, F11	+matriz	0.9	-5.8	24.9		25.8	14.6	227	66	39	414
KT	C-2094D, N2, C5	+matriz	-1.8	-6.3	24.4		25.1	14.6	297	42	30	305
KT	C-3001, N1, C9	+matriz	-11.3	-6.8	23.8		36.6	2.5	263	90	30	1970
KT	C-3002D, N1, C8, F26	+matriz	2.0	0.7	31.6		27.7	12.9	496	87	15	725
KT	C-3003D, N1, C5, F10	+matriz	1.3	0.1	31.0		27.6	13.9	445	65	39	597
KT	C-3068, N13, C5	+matriz	0.9	-3.2	27.5		25.8	14.7	513	62	45	393
KT	Chac-1, N3, C3, F6	+matriz	2.8	-1.3	29.5		40.9	0.3	444	237	647	3860
KT	Chac-1, N6, C3, PS	+clasto beige	2.2	0.3	31.2		24.8	14.8	459	39	64	267
KT	Chac-2, N7, C2, F8	+clasto gris	2.4	1.7	32.7		20.0	15.5	327	49	16	311
KT	Chac-2, N7, C2, F8	matriz	0.6	0.7	31.6		26.1	15.6	1670	49	22	307

VI.1.2 Dolomita de reemplazamiento en matriz

Los resultados isotópicos y de elementos traza son consistentes entre muestras texturalmente muy diferentes. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de la matriz varía en el rango de +0.1 hasta -5.5 ‰; Lo valores obtenidos de $\delta^{18}\text{O}$ en dolomita de la matriz son mayores a los obtenidos para sus correspondientes cementos. Por otro lado los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en su mayoría presentan un rango menor de dispersión con valores de +2.9 a -1.8‰ con dos valores muy negativos de -5.1 y -11.3 ‰. Se observó que estos valores más negativos de la composición isotópica del carbono están relacionados con texturas no planares recristalizadas observadas mediante catodoluminiscencia y/o en cristales de mayor tamaño (~100 μ). Los valores menos negativos de $\delta^{13}\text{C}$ corresponden a muestras de la matriz con textura fina-fábrica retentiva y es muy probable que representen a dolomias heredadas.

La concentración de los elementos traza en la matriz de las muestras presenta la mayor variación registrada en este estudio. Los rangos para el Na varían entre 263 a 1670 ppm; para el Sr entre 42a 90 ppm; para el Mn de 15 a 150 ppm y para el Fe de 198 a 1970 ppm, presentándose en éste último la mayor dispersión

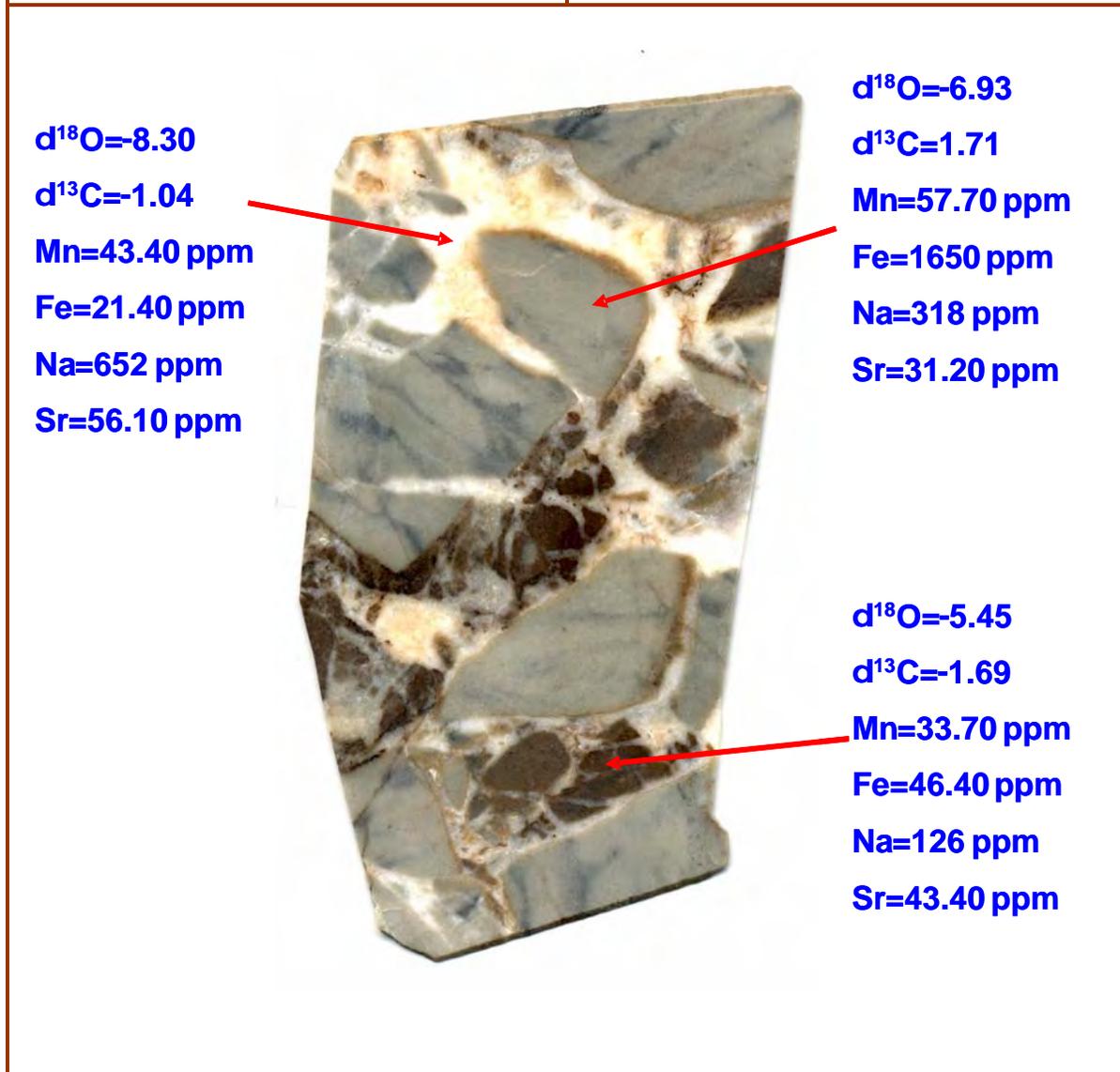
VI.1.3 Dolomita de reemplazamiento en clastos

Se analizaron 43 fragmentos que por su textura resaltaban entre los fragmentos de las muestras seleccionadas: una muestra correspondiente al campo Cantarell (C-2052) (Fig. VI.1) y dos más correspondientes al bloque autóctono (Chac-1 y Chac-2). La composición isotópica determinada para el clasto beige de la muestra C-2052 es de $\delta^{18}\text{O}$ -5.4‰ y $\delta^{13}\text{C}$ +1.6‰; para el clasto gris de la misma muestra es de $\delta^{18}\text{O}$ -6.9‰ y $\delta^{13}\text{C}$ +1.7‰. La muestra Chac-1 presenta una composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ +0.3‰ y $\delta^{13}\text{C}$ +2.2‰, mientras que para la muestra Chac-2 es de $\delta^{18}\text{O}$ 1.7‰ y $\delta^{13}\text{C}$ 2.4‰ (ver figura VI.2a). Se observó para la muestra de Cantarell que estos valores corresponden a texturas más recrystalizadas que las observadas en la muestra del bloque autóctono.

Los valores de la concentración de elementos traza para el clasto beige de la muestra C-2052 son : Na 126 ppm, Sr 43 ppm, Mn 33 ppm y Fe 46 ppm, para el clasto de color gris de la misma muestra son : Na 318ppm, Sr 31ppm, Mn 47ppm y Fe 1650 ppm. Para las muestras del bloque autóctono en muestra Chac-1 los valores son : Na 459ppm, Sr 39ppm, Mn 64ppm y Fe 267 ppm y para la del Chac-2 son : Na 327ppm, Sr 49ppm, Mn 16ppm y Fe 311 ppm.

Valores de isotopía y elementos traza para
la muestra C-2052

Figura VI.1



VI.1.4 Cemento de dolomita

La mayoría de los análisis se realizaron sobre muestras obtenidas en fracturas para eliminar en lo posible mezclarlas con la dolomita de

VI Geoquímica de los carbonatos

reemplazamiento. Los análisis fueron realizados sobre el cemento en conjunto de la muestra y no se refieren a ningún sobrecrecimiento en específico.

Todos las composiciones isotópicas en $\delta^{18}\text{O}$ de los cementos son negativas dentro del rango de valores de -1.5 hasta -8.3 ‰, dominando los valores comprendidos entre de -5 a -7 ‰. La composición isotópica en $\delta^{13}\text{C}$ varía entre $+2.3$ a -4.3 , con un máximo de distribución de los valores cercano al 0‰, como puede apreciarse en la figura VI.2a.

Es importante destacar, al igual que en los resultados isotópicos de la matriz, que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son más cercanos al 0‰ en las muestras del bloque autóctono (campo Sihil). Sin embargo, algunas muestras presentan valores menos empobrecidos en ^{18}O , como las muestras de cemento del 2277 y C-269. En este caso, se observó petrográficamente que, aunque los cristales de las muestras 2277 y C-269 corresponden a dolomita barroca, esta es en realidad una dolomita de reemplazamiento con sobrecrecimientos muy finos de cemento (ver figura V.1f-g en el capítulo anterior), por lo que estos resultados isotópicos pueden reflejar la composición isotópica del material precursor y no al cemento, lo que explica en parte que estos resultados sean similares a los obtenidos en la matriz de las muestras.

La composición en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para los cementos de dolomita presenta un rango muy pequeño de variabilidad, con valores entre 0.708616 a 0.708834. En cambio, el bloque autóctono (Sihil) presenta valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ menos radiogénicos, entre 0.707736 y 0.707780, diferentes a los del bloque alóctono.

VI Geoquímica de los carbonatos

Esto parece indicar la existencia de historias diagenéticas diferentes entre ambos bloques, de tal forma que el alóctono estuvo afectado por fluidos que muy posiblemente habrían intercambiado con materiales terrígeno, arcillosos o hasta evaporíticos, ricos en Rb (ver figura VI.2b). Los elementos traza en los cementos de dolomita presentan, en todos los casos, concentraciones bajas: para el Na de 268 a 652ppm; para el Sr de 38 a 107ppm; para el Mn de 27 a 56 ppm y para el Fe de 4 a 61 ppm.

VI.1.5 Cemento de calcita

Todos los cementos de calcita analizados presentan una composición isotópica en $\delta^{18}\text{O}$ muy negativa, variando entre -9.2 y -10.1 ‰ PDB. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ varían de $+0.6$ a -2.6 , con dos muestras con valores muy empobrecidos en $\delta^{13}\text{C}$ (-16 y -17.6 ‰) para dos muestras de un mismo núcleo provenientes del pozo C-3003D (ver figura VI.2a) y que corresponden a dos cristales de calcita escalenoédrica de hasta 4cm de largo.

Este cemento de calcita muestra las composiciones en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más radiogénicas que se han encontrado en el presente trabajo, variando entre 0.708507 hasta 0.70932, en donde los valores más cercanos a 0.709 corresponden a las calcitas escalenoédricas (ver figura VI.2a y b).

VI Geoquímica de los carbonatos

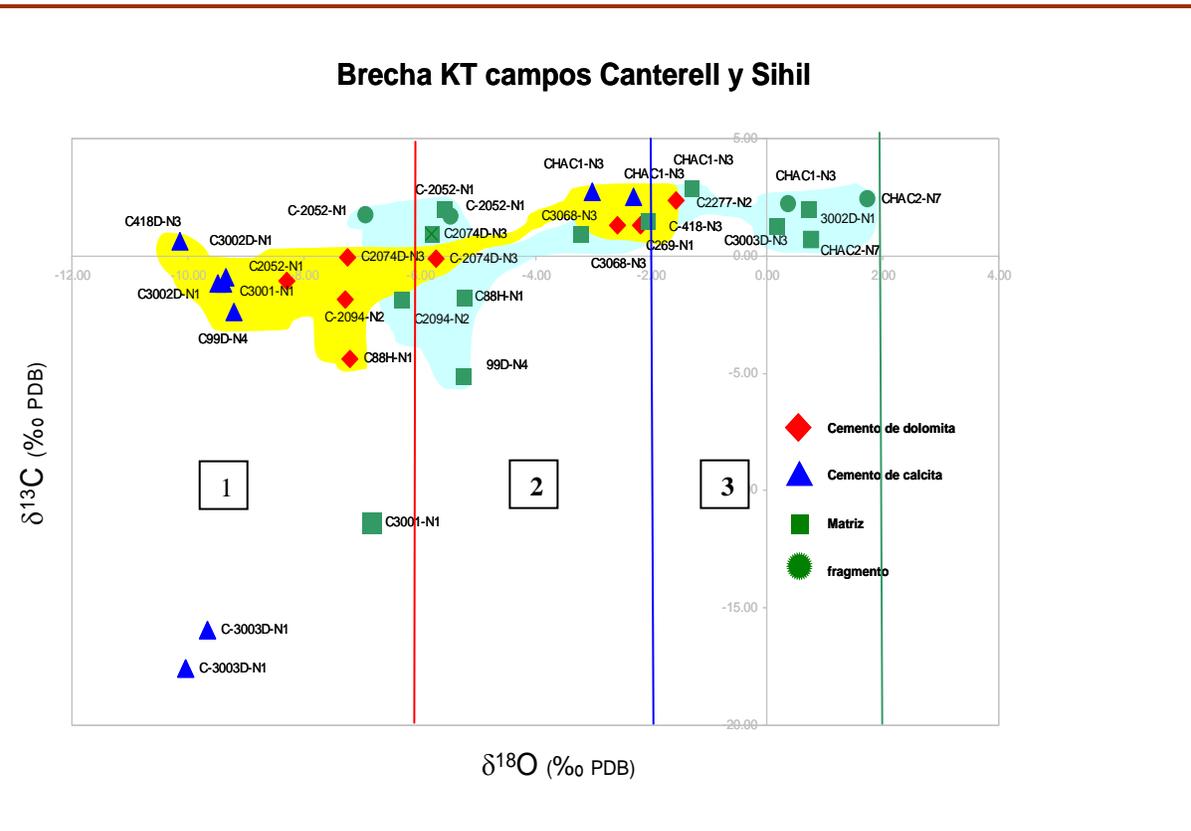
Los valores de los elementos traza en estos cementos de calcita presentan concentraciones bajas con los siguientes rangos: para Na de 396 a 610 ppm; para el Sr de 158 a 255 ppm; para el Mn de 27 a 560 ppm y para el Fe de 12 a 146

RESULTADOS GRAFICADOS PARA $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y ^{87}Sr

Figura VI.2

a) Gráfica $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ en la brecha del límite KT

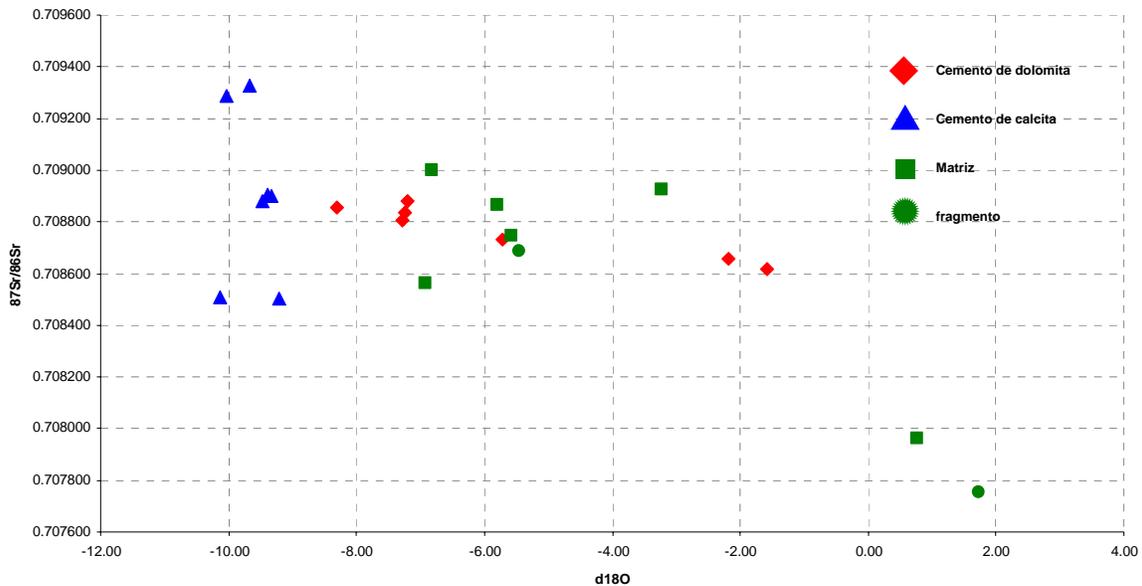
La gráfica muestra los resultados isotópicos de C y O para cementos, matriz y algunos fragmentos de la brecha KT. En general se muestra un empobrecimiento de ^{18}O a medida que las muestras varían de matriz (zona 1) a cementos (zona 2 y 3). Las calcitas son los cementos más tardíos y presentan los valores más negativos de $\delta^{18}\text{O}$. También puede observarse la similitud isotópica entre cemento y matriz para algunas muestras, siempre apareciendo el cemento más empobrecido en ^{18}O que la matriz.



b) Gráfica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ en la brecha del límite KT

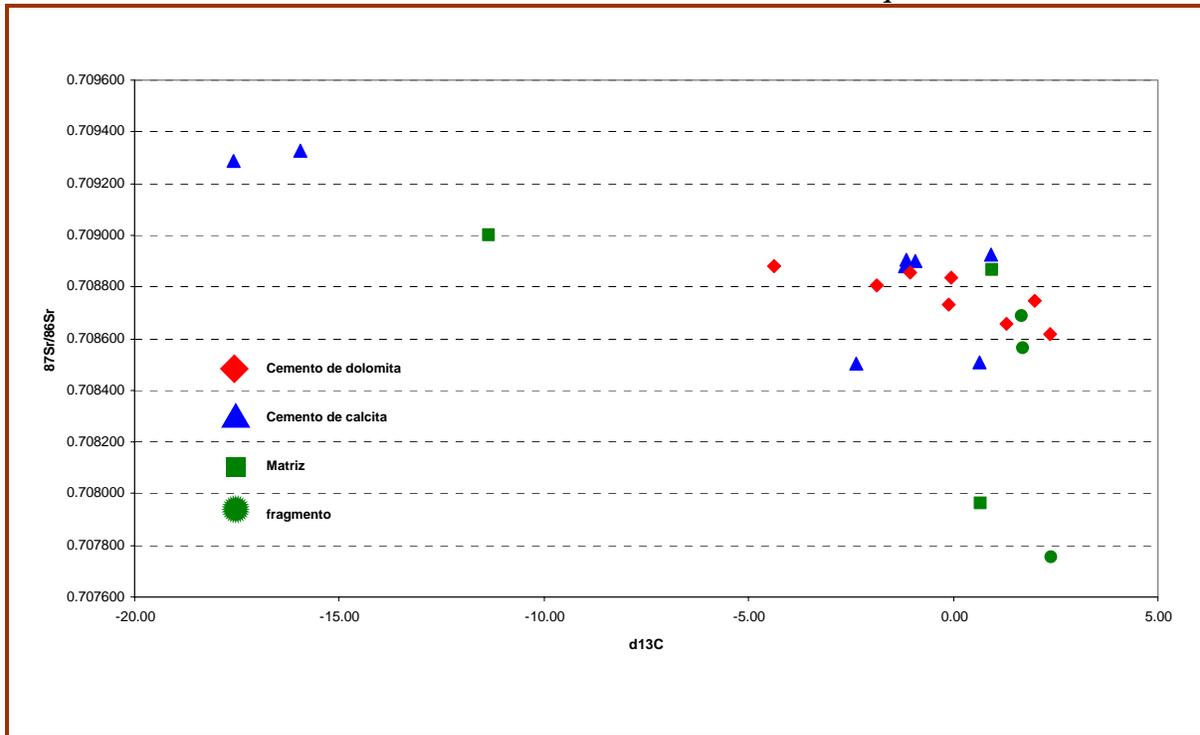
VI Geoquímica de los carbonatos

La gráfica de resultados isotópicos de Sr muestra que la matriz de dolomita y cementos de dolomita están genéticamente asociados, cubriendo un rango para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.7085–0.7090. Por su parte, los cementos de calcita son los más enriquecidos en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y los más empobrecidos son las muestras del bloque Sihil de los pozos Chac-1 y Chac-2.



c) Gráfica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ en la brecha del límite KT

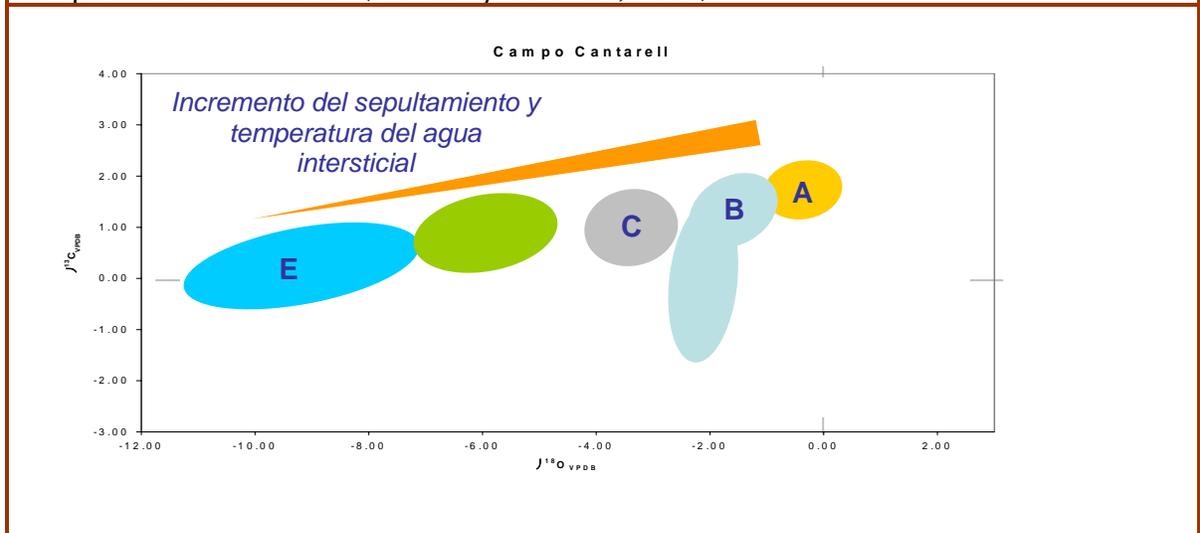
La gráfica de resultados isotópicos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ contra $\delta^{13}\text{C}$ muestra un comportamiento similar a la del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ donde cementos y matriz dolomitizados se agrupan y solo se diferencian los cementos de calcita que son más enriquecidos en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y los de los pozos Chac-1 y Chac-2 del bloque Sihil que son los más empobrecidos.



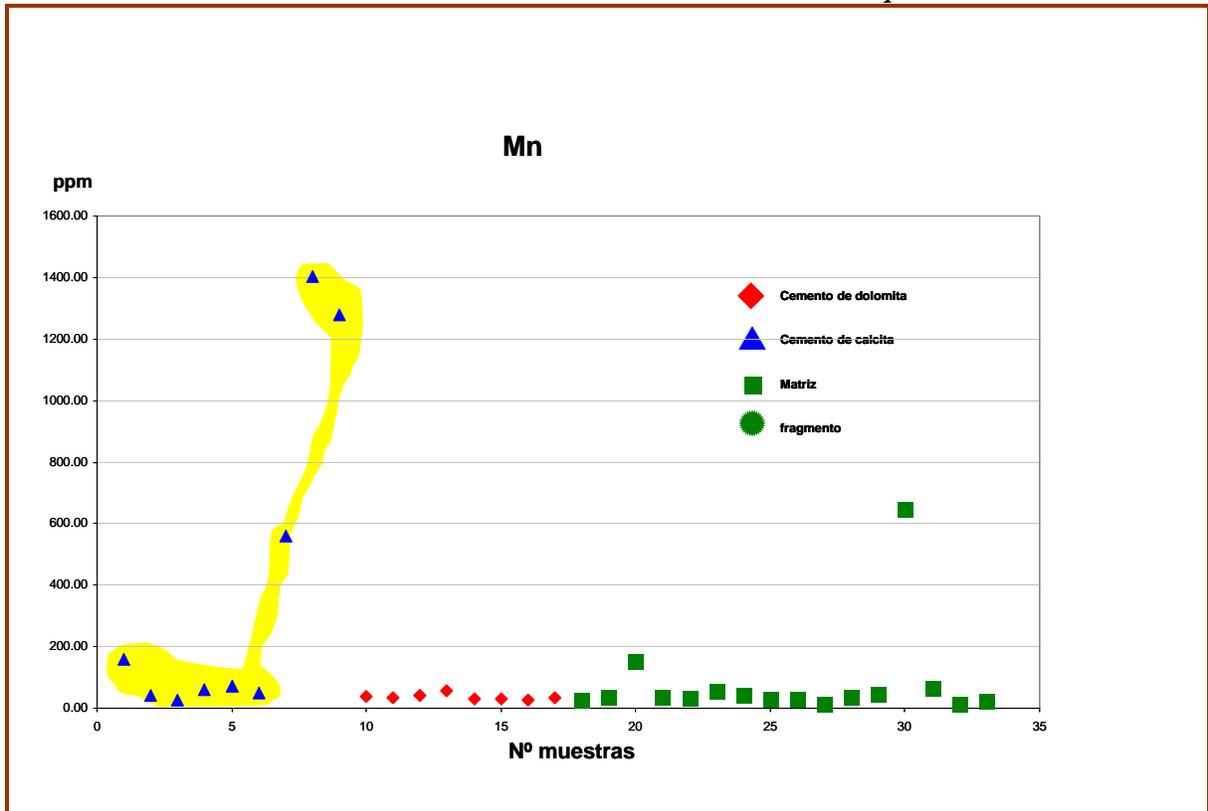
Gráfica de tendencia isotópica de C y O en carbonatos

Figura VI.3

La gráfica muestra la variación isotópica con el sepultamiento e incremento de temperatura de A hacia E (Dickson y Coleman, 1980).



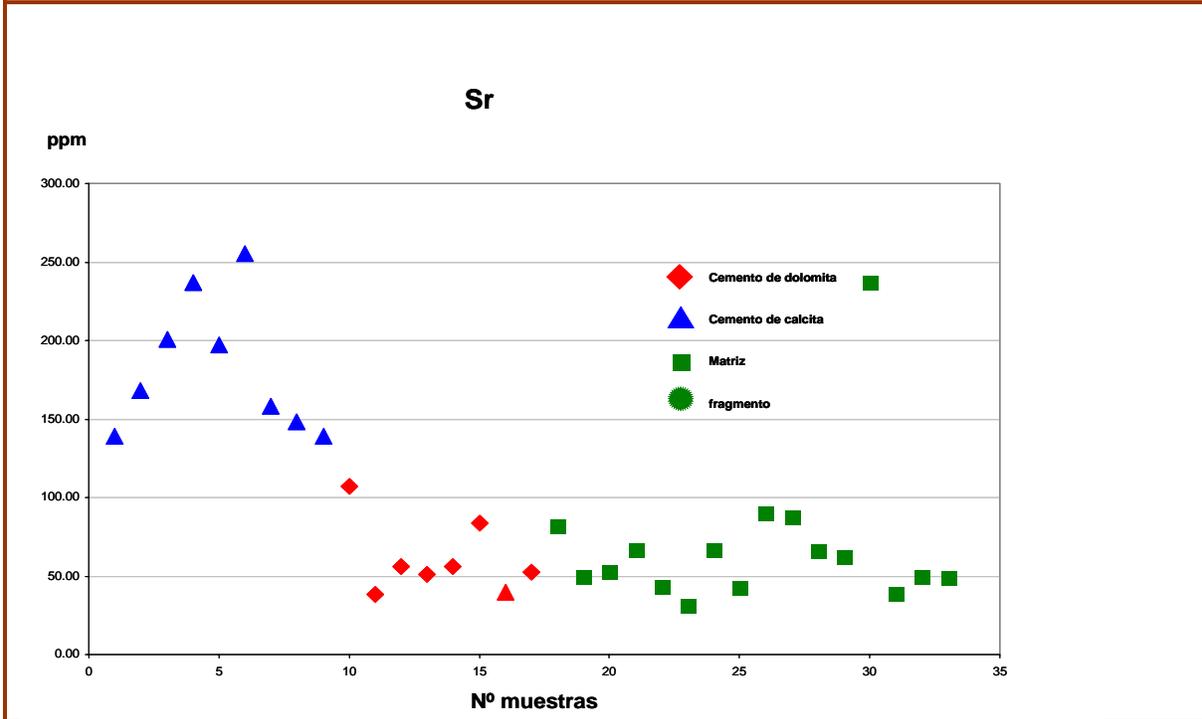




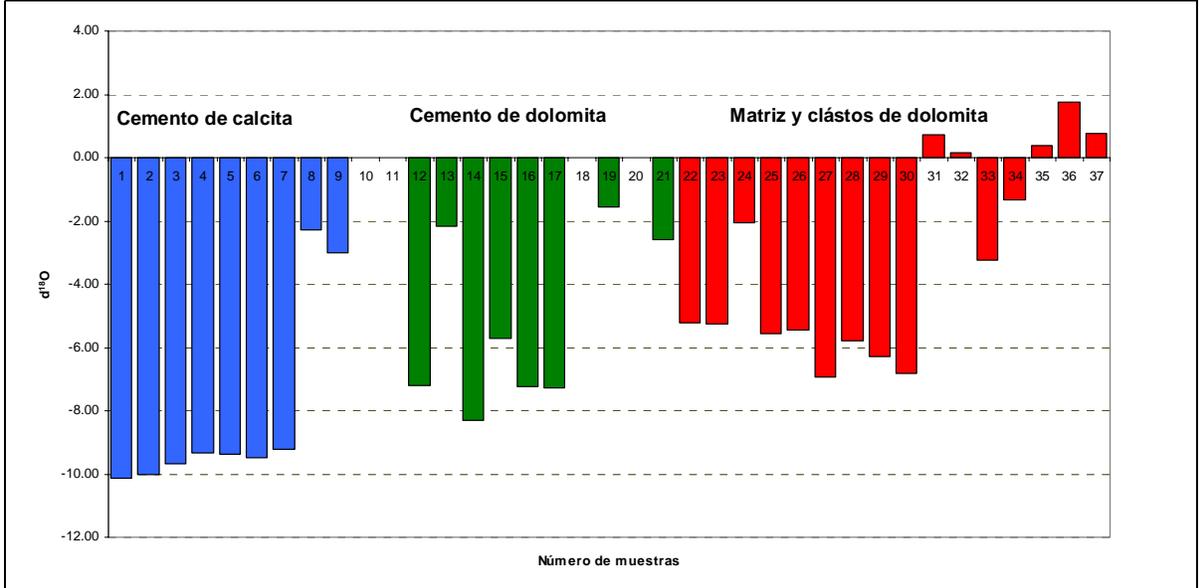
Gráfica Sr vs N° Muestras

FIGURA VI.5

Se observa en la gráfica una clara diferenciación entre los cementos de calcita y dolomita, variando los de calcita de desde 150 a 250 ppm. Los valores tanto para los cementos de dolomita y la matriz dolomitizada se restringen al intervalo de 30–100 ppm, característica que los liga a un origen común.



RESULTADOS PARA $\delta^{18}O$



VI.2 Discusión

VI.2.1 Evolución isotópica

La interpretación de los datos isotópicos obtenidos se basa en la comparación con otros estudios realizados sobre rocas de la misma edad y su comparación con la composición isotópica de carbonatos determinada para cada edad geológica por Lohmann y Walker (1989). Asimismo, se toma en cuenta el método de Allan y Wiggings, 1993 donde definen tres zonas posibles para dolomitas de acuerdo a la temperatura a la que se forman, de temperatura alta, temperatura baja y una zona de traslape. Por último, se considera el fraccionamiento isotópico con aumento de la temperatura.

Para distinguir dolomitas de alta o baja temperatura se puede comparar la composición isotópica del oxígeno en la dolomita muestra con la composición isotópica del carbonato marino primario, inalterado por procesos diagenéticos. Este material puede consistir de sedimentos carbonatados marinos, material de conchas, y cementos que se han formado en equilibrio con el agua marina a temperaturas superficiales. Por ello la composición isotópica de carbonatos marinos provee de una línea-base útil de comparación para resultados isotópicos de dolomita. Esta línea-base cambia con el tiempo.

Lohmann y Walker, (1989) establecieron una línea base para los carbonatos marinos a partir del análisis de muestras parcialmente alteradas, usando exclusivamente los valores de las menos alteradas. Así, para el Cretácico

VI Geoquímica de los carbonatos

establecen los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos dentro del intervalo de -2.3 a $+0.9$ PDB.

Por otro lado, la metodología de Allan y Wiggings, (1993) consiste en determinar el origen de una dolomita desconocida por medio de la comparación de sus rangos de composición isotópica para alta y baja temperatura cuyo origen ha sido establecido previamente por medio de otras técnicas (petrografía, inclusiones fluidas, isótopos de Sr, elementos traza). Al analizar ejemplos en la literatura para dolomitas formadas en ambientes cercanos a la superficie o de baja temperatura encuentran que la gran mayoría de estas dolomitas tiene valores de $\delta^{18}\text{O}$ más positivos que -6.5% , y las dolomitas tardías formadas durante sepultamiento presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ que son más negativos que -2.5% . Por lo que las dolomitas más positivas que -2.5% tendrían un origen de baja temperatura y las dolomitas más negativas de -6.5% un origen de alta temperatura.

De acuerdo con la figura VI.2a las calcitas tendrían un origen bien definido de alta temperatura, mientras que la mayor parte de los cementos de dolomita, clastos y algunas muestras de matriz se encuentran en la zona de traslape donde su origen puede ser alta temperatura (cementos) o corresponder a dolomita de baja temperatura que recristalizó durante el sepultamiento (matriz y clastos), también se diferencian muestras que caen dentro de la zona de baja temperatura, estas últimas coinciden para las muestras de baja temperatura usando el intervalo de línea base para el Cretácico de Lohmann y Walker, 1989.

VI Geoquímica de los carbonatos

A nivel general, se observa una evolución en la composición isotópica de los cementos hacia valores más negativos en $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ respecto de la matriz (Fig. V.2) Esta trayectoria comparada con la evolución isotópica de dolomías formadas en diferentes ambientes sedimentarios y/o diagenéticos (fig. II-1) sugiere un origen a partir de fluidos de alta temperatura en un ambiente de sepultamiento para las muestras de la región 2 y 3 de la figura VI.2a. Los cementos tardíos de sepultamiento típicamente muestran una progresión, de las generaciones más jóvenes a más antiguas hacia composiciones isotópicas más ligeras: sus valores de $\delta^{13}\text{C}$ declinan solo ligeramente, mientras que sus composiciones de $\delta^{18}\text{O}$ decrecen a valores mayores de -10% , (Figura VI.3). Esta tendencia en los valores isotópicos ha sido reconocida en otras regiones por Dickson y Coleman (1980) (para los campos C y D de la Figura VI.3) .

Es de destacar que el fraccionamiento de los isótopos de carbono dependen muy poco del factor temperatura, por lo que se pueden utilizar para trazar el origen del C en el mineral. Así, la composición isotópica en $\delta^{13}\text{C}$ de dolomitas a baja/media temperatura varía ampliamente, dependiendo de la incorporación de C de diversas fuentes. Generalmente la composición isotópica del carbono de una dolomita se interpreta en términos de presencia o ausencia de carbono orgánico.

La variación de las composiciones isotópicas entre la matriz y los cementos puede ser atribuida a un fenómeno de recristalización: se ha observado durante el estudio petrográfico mediante CL que parte de la matriz ha sido recristalizada, hecho que explicaría la tendencia lineal de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ más negativos de la

VI Geoquímica de los carbonatos

matriz hacia los valores de los cementos. Asimismo, se observa la disposición de las composiciones isotópicas de los cementos en el diagrama $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{13}\text{C}$, hacia valores más negativos en $\delta^{18}\text{O}$ a medida que estos cementos incluyen sobrecrecimientos más tardíos y/o de mayor profundidad. Todas las evidencias geoquímicas y texturales sugieren descartar los ambientes posibles de formación someros y apoyan a la formación de los cuerpos dolomíticos a partir de una historia de “sepultamiento” termo-bárica, en donde los fluidos dolomitizantes están probablemente relacionados con los fluidos expulsados por la implantación del régimen tectónico compresivo

.

Los valores muy constantes de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en Cantarell evidencian una sola fuente de fluido para todos los cementos de dolomita estudiados (Fig. VI.2b). Diferenciándose claramente de los datos del bloque autóctono y de las calcitas confiriendo así fluidos de origen diverso para cada uno (Fig. VI.2b).

Para el caso de las calcitas estudiadas en las muestras del Campo Cantarell y bloque Sihil, los resultados como se aprecia en las gráficas (Fig. VI.2a) corresponden a calcitas de sepultamiento para diversas etapas de cementación en la historia diagenética. Los valores isotópicamente pesados de las calcitas de los pozos Chac-1 y Chac-2 evidencian diferencias con respecto a los fluidos que generaron las calcitas de los pozos en el Campo Cantarell. Los valores muy ligeros en ^{13}C para la muestra del pozo C-3003D podrían explicarse por contaminación debido al gran contenido de inclusiones de hidrocarburos presentes en la muestra. Otra posibilidad es que los valores tan negativos de las calcitas podrían

tener relación con un fenómeno de termorreducción de sulfato (TSR); la reducción bacteriana quedaría en principio descartada por debido a que la temperatura de formación de estas calcita, calculadas mediante el estudio de inclusiones fluidas, es de 100°C. Los valores más negativos en ^{18}O y los valores más enriquecidos en Sr los contienen los cementos de calcita, por lo que estas calcitas tal vez correspondan a un evento genéticamente separado de la dolomitización.

VI.2.2 Evolución de elementos Traza

El bajo contenido de Fe y Mn encontrado para los cementos de dolomita no permite asociarlos a un ambiente de dolomitización en específico ya que se esperarían valores relativamente altos de Fe y Mn en cementos asociados a aguas de formación y valores bajos para cementos relacionados al agua de mar (Veizer, 1983).

La mayoría de la dolomita marina contiene menos de 50 ppm Mn y Fe, en tanto que la dolomita de subsuelo puede contener hasta 150000 ppm de Fe y 10000 ppm de Mn (Allan y Wiggins, 1993). Por comparación la mayor parte de los datos (Fig. VI.4) de las dolomitas en este estudio sugieren que los elementos traza no han sufrido cambios importantes en su concentración, conservando tal vez la composición del carbonato de origen, y que la interacción con los fluidos dolomitizadores no ha cambiado dicha composición en forma ostensible.

Para las muestras dolomitizadas (cementos de dolomita, matriz y clastos, ver figura VI.5) los valores de Sr son bajos (<100ppm); durante la dolomitización, el Sr por ser de radio iónico mayor que el Mg no substituye a este en la estructura

VI Geoquímica de los carbonatos

de la dolomita, aunque si que puede substituir al Ca, por lo que una dolomita de cualquier manera tendría la mitad de estroncio que una calcita (Veizer 1983). El contenido de Sr similar en la matriz y en los cementos de dolomita parece indicar que tienen un origen común; los bajos valores de Sr son propios de dolomías de sepultamiento, en contraste con los cementos de calcita y que además más enriquecidos en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Los valores reabundancia de son incompatibles con un origen de las dolomías precipitadas directamente a partir agua marina. Sin embargo podría ser que el Sr se fue perdiendo con la diagénesis de dicha dolomita debido a su coeficiente de partición <1 (reseteo geoquímico por recristalización de dolomita).

El sodio tendría un comportamiento similar al estroncio, aunque debe tomarse en cuenta que mucho del Na reside en inclusiones fluidas. Además la presencia de Sr y Na en carbonatos es muy sensible a la velocidad de crecimiento (efectos cinéticos), a velocidad de crecimiento más lenta, es más efectiva la exclusión de Sr y Na. Respecto a los resultados de Na en las muestras se observan en intervalos reportados para dolomitas de origen de sepultamiento (ver figura VI.4).

De lo anterior se deduce que las bajas concentraciones de elementos traza sugieren que se han conservado los valores del carbonato original y que aún con la recristalización (a excepción del Sr) estos no han variado mucho con el sepultamiento. La gran similitud de concentraciones de elementos traza en la matriz de una muestra en comparación con las concentraciones de los mismos en el cemento respectivo sugieren que dicho cementante tiene su origen a partir de dolomita previa.

VII Geoquímica de paleofluidos

VII.1 Inclusiones fluidas y sucesión mineralógica

Las inclusiones fluidas son pequeñas cantidades de fluido (líquido y/o gas) que fueron atrapadas a favor de pequeñas imperfecciones dentro de minerales cuando que, en el caso que nos ocupa, aparecen en las unidades del yacimiento petrolero dentro de las cuencas sedimentarias (Roedder, 1984, McLimans y Horsfield, 1987, Narr y Burrus, 1990, Karlsen et al 1993, Laresse and Hall, 1996). Se asume que los fluidos atrapados dentro de las inclusiones son muestras representativas (aliquotas) de los fluidos (salmueras, hidrocarburos) que circulaban en la roca (fracturas, intersticios) en el momento de la formación del mineral (inclusiones primarias) o posteriormente al mismo (inclusiones secundarias). Las inclusiones fluidas son una fuente de información directa acerca de la evolución y migración de los hidrocarburos y de las aguas de formación asociadas en cuencas sedimentarias. Los fluidos contenidos en las inclusiones (petróleo, agua o gas) pueden ser accesibles para análisis geoquímicos.

Tipos de Inclusiones Fluidas

El criterio más ampliamente utilizado es el que se basa en su origen. Se consideran tres tipos principales (Roedder, 1984):

Inclusiones primarias:

Cuando un cristal crece o recristaliza en un medio fluido de cualquier clase, se forman irregularidades capaces de atrapar pequeñas porciones del fluido, de tal manera que cuando el cristal sigue su crecimiento, estas irregularidades con

fluido son selladas formándose las inclusiones primarias. Estas inclusiones son las más representativas de las condiciones termodinámicas en el momento del atrapamiento, y se caracterizan por aparecer aisladas o siguiendo los planos de crecimiento o cristalográficos.

Inclusiones pseudo–secundarias:

Si un cristal se fractura durante su crecimiento, los fluidos pueden entrar dentro de esta fractura, recristalizando el mineral huésped y quedando los fluidos atrapados dentro del cristal. El posterior crecimiento de este mineral “sella” la fractura. Este tipo de inclusiones se conocen como pseudosecundarias y representan estados intermedios entre las inclusiones primarias y secundarias. Para poder definir las exactamente, es necesario que estén bien delimitadas las fracturas dentro del cristal.

Inclusiones secundarias: Las inclusiones secundarias son las que se forman por cualquier proceso posterior a la cristalización del mineral. Si un cristal se fractura en presencia de un fluido, este último puede penetrar en la fractura y puede provocar un proceso de disolución–recristalización del cristal huésped. El proceso continuará con la reducción de la superficie del cristal, lo que usualmente produce la captura de inclusiones secundarias.

Wilkins y Barkas (1978) dividieron a las inclusiones secundarias en dos subtipos: las que se crean por la deformación frágil (cicatrización de fracturas) y las que resultan por una deformación dúctil (plástica). Estos mismos autores proponen el término de inclusiones de exsolución para aquellas que se forman por una migración de fluidos durante los procesos de deformación dúctil, ya sea que los

fluidos vengan de fuera del cristal o resulten de procesos dentro del mismo cristal.

En conclusión, las inclusiones primarias y pseudosecundarias nos dan información del fluido presente durante el crecimiento del cristal y en cambio las inclusiones secundarias proporcionan información sobre los fluidos que circularon por las fracturas del cristal, después de que éste ya se había formado.

Otra manera muy sencilla de clasificar las inclusiones es a partir de las fases (líquida, gaseosa, sólida) que presentan:

- MONOFÁSICA, si sólo presenta una fase.
- BIFÁSICA, si presenta 2 fases las cuales son la líquida y la gaseosa.
- TRIFÁSICA, si presenta 3 fases, que son la líquida, la sólida y la gaseosa.
- POLIFÁSICA, si presenta más de 3 fases.

Shepherd et al. (1985), así como Mangas y Sierra (1991) describen y resumen una forma muy extendida de clasificar a las inclusiones, propuesta por varios autores, basado en las diferentes proporciones de sólidos, líquidos y vapor presenten en el interior de la inclusión.

Las inclusiones fluidas estudiadas en general corresponden a inclusiones primarias alineadas a líneas o zonas de crecimiento de las diversas fases minearológicas estudiadas.

Inclusiones de agua		Inclusiones de hidrocarburos			
bifásicas	mezcla	monofásicas	bifásicas	trifásicas	complejas
líquido+vapor	Líquido+ HC liq+vapor	HC líquido	HC líquido+vapor	Líquido+sólido (halita)+vapor	HC múltiples sólidos+líquido+vapor

Estudio de las inclusiones fluidas presentes en el campo cantarell

Los paleofluidos diagenéticos fueron caracterizados por medio del estudio de las inclusiones fluidas presentes en las fases mineralógicas neoformadas (cementos) que se desarrollaron en la brecha KT (Figs. VII.1 y VII2).

Con anterioridad al estudio microtermométrico, se realizó un estudio de petrología de inclusiones fluidas situando las diferentes generaciones en la secuencia mineralógica determinada en este estudio, donde el primer mineral considerado es la dolomita de reemplazamiento en sus fases texturales más gruesas que incluyen dolomita barroca. Este mineral fue considerado como la primera etapa diagenética, por presentar en sus últimas etapas de crecimiento zonas limpias con importante contenido de inclusiones fluidas. En varios casos se ha observado la presencia de una pequeña cantidad de sulfuros entre los que se encuentran pirita y marcasita. Dentro de la secuencia paragenética, las etapas subsiguientes a la dolomitización de reemplazamiento son cementos precipitados ya sea en fracturas o rellenando vóculos. La segunda etapa diagenética consiste en la precipitación de dolomita limpia como relleno de fracturas. Esta dolomita es seguida por la precipitación de anhidrita (tercera etapa), aunque muchas veces

esta última es contemporánea a la dolomita barroca. En la misma posición de la secuencia se encuentra la precipitación de calcita espática y la precipitación de calcita escalenoédrica (cuarta etapa). Finalmente en la quinta etapa ocurre precipitación de cuarzo (Fig. VII.1)

VII.1.1 Etapa 1: Dolomita de reemplazamiento

En esta dolomita la mayoría de las inclusiones se atraparon durante episodios correspondientes al crecimiento cristalino (inclusiones primarias; Figura VII-2). Este crecimiento es delineado principalmente por la presencia de inclusiones vacías con disposición concéntrica según la bandas de crecimiento y, en ocasiones, también por las inclusiones fluidas acuosas y/o de hidrocarburos.

La dolomita que caracteriza este estadio contiene inclusiones fluidas acuosas bifásicas de forma generalmente rectangular, aunque también aparecen bajo formas irregulares. Las inclusiones en este tipo de dolomita se presentan en dos modalidades:

- a) Inclusiones bifásicas de entre 6–10 μ de diámetro, con proporciones variables en su relación líquido–vapor
- b) Inclusiones bifásicas, de tamaño inferior a 6 μ de diámetro, con proporciones líquido/vapor constantes de aproximadamente 0.9.

El primer grupo de inclusiones fluidas (6–10 μ) es el más abundante, mientras que las inclusiones del segundo grupo son mucho más escasas. Las temperaturas de homogeneización obtenidas varían generalmente entre 80° y 120°C aunque, en un caso, se ha observado una Th de hasta 140°C (C-2074D (Figs. VII.3 y VII4)). La

salinidad en las inclusiones fluidas de los pozos estudiados varía entre 2 y 8 % en peso equivalente en peso de NaCl (wt % eq.NaCl), con un máximo situado alrededor del 5% en peso eq. de NaCl. (Fig. VII.3)

Las inclusiones de hidrocarburos se disponen según las bandas de crecimiento de los cristales de dolomita. Son inclusiones bifásicas a temperatura ambiente, de color café y presentan una relación líquido/gas con proporciones variables, y tamaños comprendidos entre de 6 y 30 μ . La abundancia de estas inclusiones es muy variable, y depende de cada muestra.

Bajo el microscopio de fuente UV se puede trazar una cierta cronología de aceites. Las inclusiones de color de fluorescencia naranja corresponden a un emplazamiento inicial de hidrocarburos, seguido de una familia más abundante de inclusiones con color amarillo de fluorescencia y finalmente el atrapamiento de una última familia de inclusiones fluidas de hidrocarburos con colores de fluorescencia azules.

VII.1.2 Etapa 2: Dolomita de relleno de fracturas y vóculos

Esta dolomita precipita en fracturas y en sobrecrecimientos presenta inclusiones fluidas primarias localizadas tanto en el centro de cristales (Figura VII-2g,h) como a favor de sus bandas de crecimiento.

En esta dolomita, las inclusiones acuosas poseen morfologías de cristal negativo y suelen presentarse como inclusiones aisladas en el centro los de cristales de dolomita. Son inclusiones bifásicas, con relaciones líquido-vapor constantes y tamaños comprendidos entre 10 y 20 μ . Estas inclusiones presentan una temperatura de homogeneización (Th) comprendida entre 100 y 120°C, con salinidades calculadas de entre 6–8% en peso eq. de NaCl (Figs. VII.3).

Las inclusiones de hidrocarburos presentes son bifásicas, de color café y presentan una relación líquido-gas de proporción variable (estimación visual entre 0.8 y 0.5) con tamaños comprendidos entre 10–50 μ . Bajo microscopía UV, los hidrocarburos presentes únicamente fluorescen en color amarillo tenue.

VII.1.3 Etapa 3: Anhidrita

La anhidrita precipita en espacios “vugulares” o en fracturas con posterioridad a las etapas de dolomitización, aunque también se ha observado como intercrecimientos anhidrita-dolomita en la dolomita de reemplazamiento. Los tamaños de cristal varían desde unas centenas de micras hasta cristales de 3 cm de longitud, como sucede en muestras del pozo C-2092 y Chac-1. Los cristales de menor tamaño contienen escasas inclusiones fluidas primarias acuosas (Figura VII-21); en cambio, en los cristales de mayor tamaño, aparecen inclusiones fluidas de hidrocarburos, secundarias, a favor de los planos de exfoliación, con fluorescencia en color amarillo.

Se obtuvieron escasos datos de Th, todos ellos alrededor de 140°C (Figs. VII.3 y VII.4). Es de destacar que estas temperaturas de homogeneización son las mayores registradas en este estudio.

VII.1.4 Etapa 4: calcita escalenoédrica.

La calcita escalenoédrica precipita posterior a las etapas de dolomita rellenando fracturas. Esta calcita aparece como grandes cristales euhedrales en la porosidad de los pozos del Norte del Campo Cantarell.

Las inclusiones fluidas acuosas detectadas en esta calcita aparecen exclusivamente a favor de sus bandas de crecimiento (Figura VII-2n,o,p). Estas inclusiones presentan relaciones líquido/vapor constantes, con temperaturas de homogeneización que varían entre 80 y 95°C para los pozos 3001, 3002D y 3003D y 90°C (Fig. VII.3). Por desgracia y debido a problemas ópticos (limitante de aberración en las lentes para poder observar la desaparición de la fase vapor de una inclusión menor de 3 micras de diámetro, condensación sobre la ventana de platina durante el enfriamiento, etc), no se obtuvieron datos de salinidad de estas inclusiones.

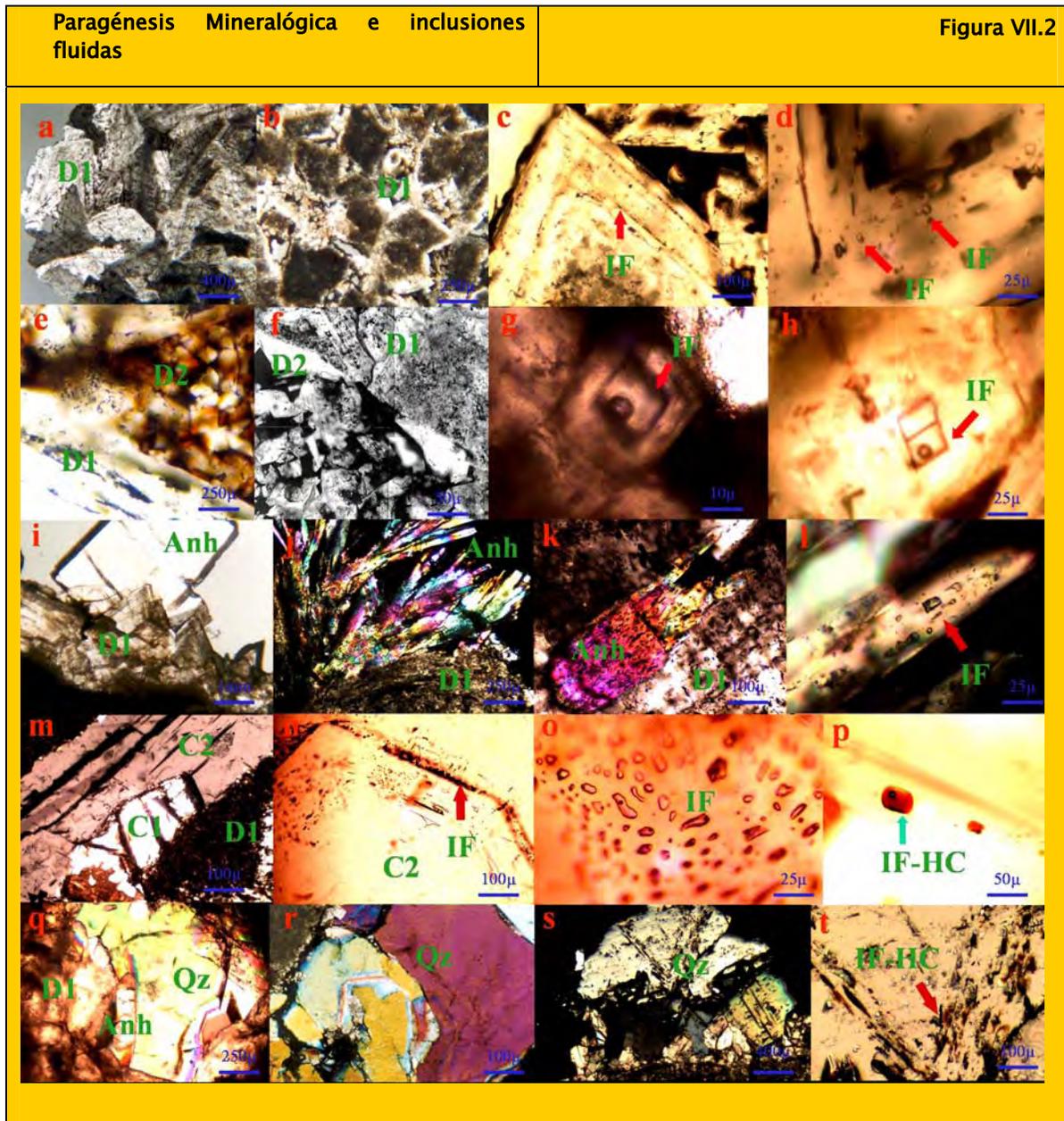
Las inclusiones de hidrocarburo son, en su gran mayoría, secundarias. Son bifásicas (L+V), trifásicas (L+V+sólido; Figura VII-4b) a polifásica (L+V+varios sólidos), con una gran variación en la proporción de las fases y presentan esencialmente fluorescencia de color amarillo, aunque también se han observado inclusiones con fluorescencia azul.

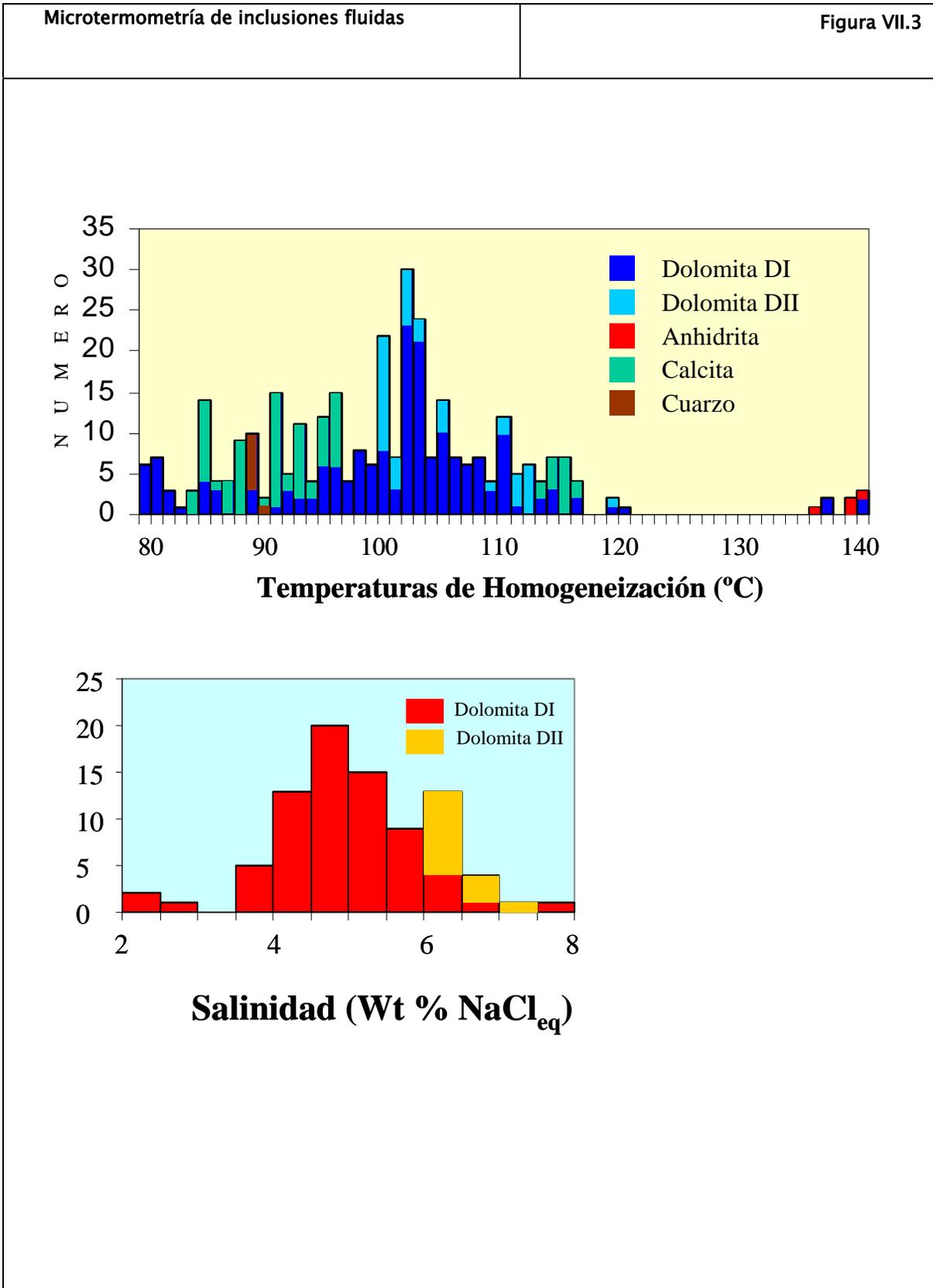
VII.1.5 Etapa 5: Cuarzo

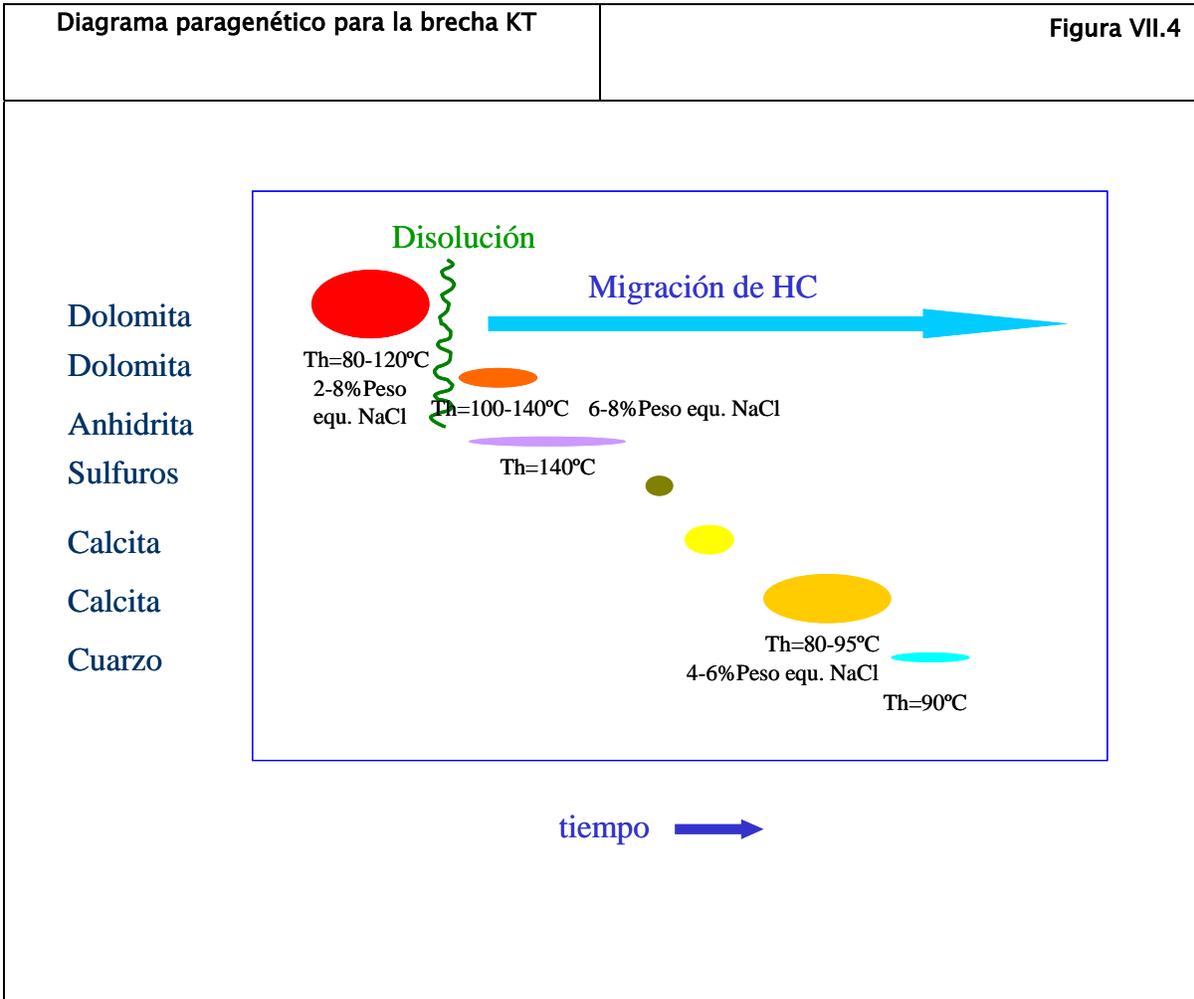
El cuarzo reemplaza a la dolomita o precipita en los vórgulos. Contiene inclusiones fluidas primarias acuosas con temperaturas de homogeneización de alrededor de 90°C (Fig. VII.3). Debido a problemas ópticos, no se obtuvieron datos de salinidad de estas inclusiones.

Este mineral también contiene inclusiones fluidas primarias de hidrocarburo (Figs. VII.2t) que fluorescen en color amarillo.









VII.2 Modelado PVTX de los fluidos (salmueras e hidrocarburos) atrapados en dolomitas y calcitas

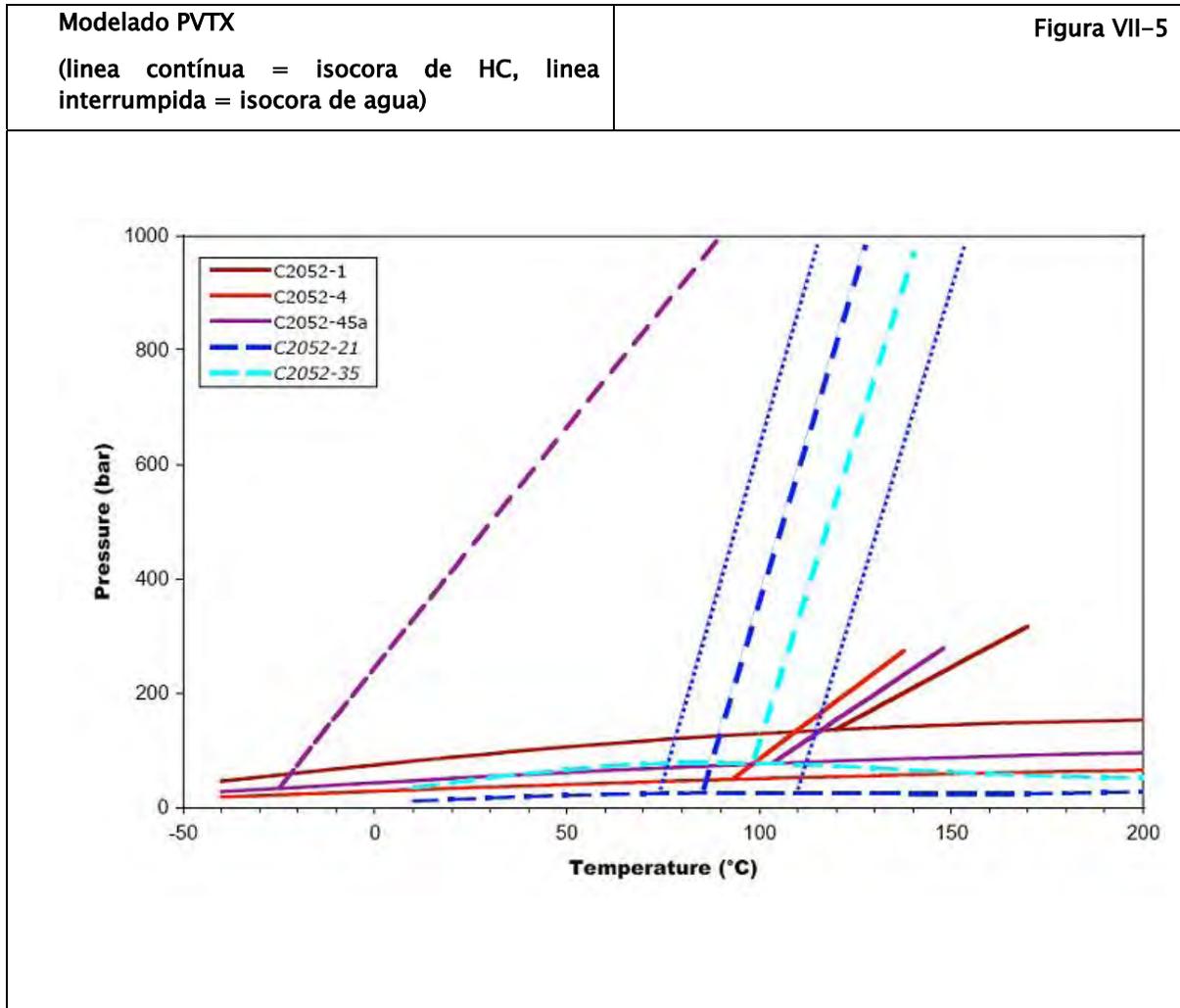
Se seleccionaron 5 muestras para el modelado PVTX de los fluidos atrapados como inclusiones fluidas en los cementos de calcita y dolomita estudiados. Estos estudios se realizaron en el laboratorio del CREGU-G2R-UHP de Nancy (Francia) y estuvieron a cargo del Dr. Jacques Pironon (ver Anexo1). El estudio comprende la identificación del origen y tipo composicional de las inclusiones fluidas a partir de su análisis mediante microscopía de luz transmitida, fluorescencia UV, microespectrometría Raman, micro-FT-IR, microscopía confocal láser (CLSM) y el modelado de los resultados mediante el software AIT(Aqueous Inclusion Thermodynamics) y PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics) (Pironon et al.,1998, Pironon et al., 2001, Thiery et al., 2000).

Las muestras de dolomita fueron elegidas en función de su representatividad textural por lo que han sido incluidas en este estudio dolomitas de reemplazamiento y cemento de dolomita, ambos presentes cada muestra. También se han incluido dos muestras de calcita escalenóedrica.

VII.2.1 Modelado PVTX en la Muestra 2052

Esta muestra está constituida por dolomita de reemplazamiento barroca y cemento de dolomita barroca; en este último se realizó el estudio.

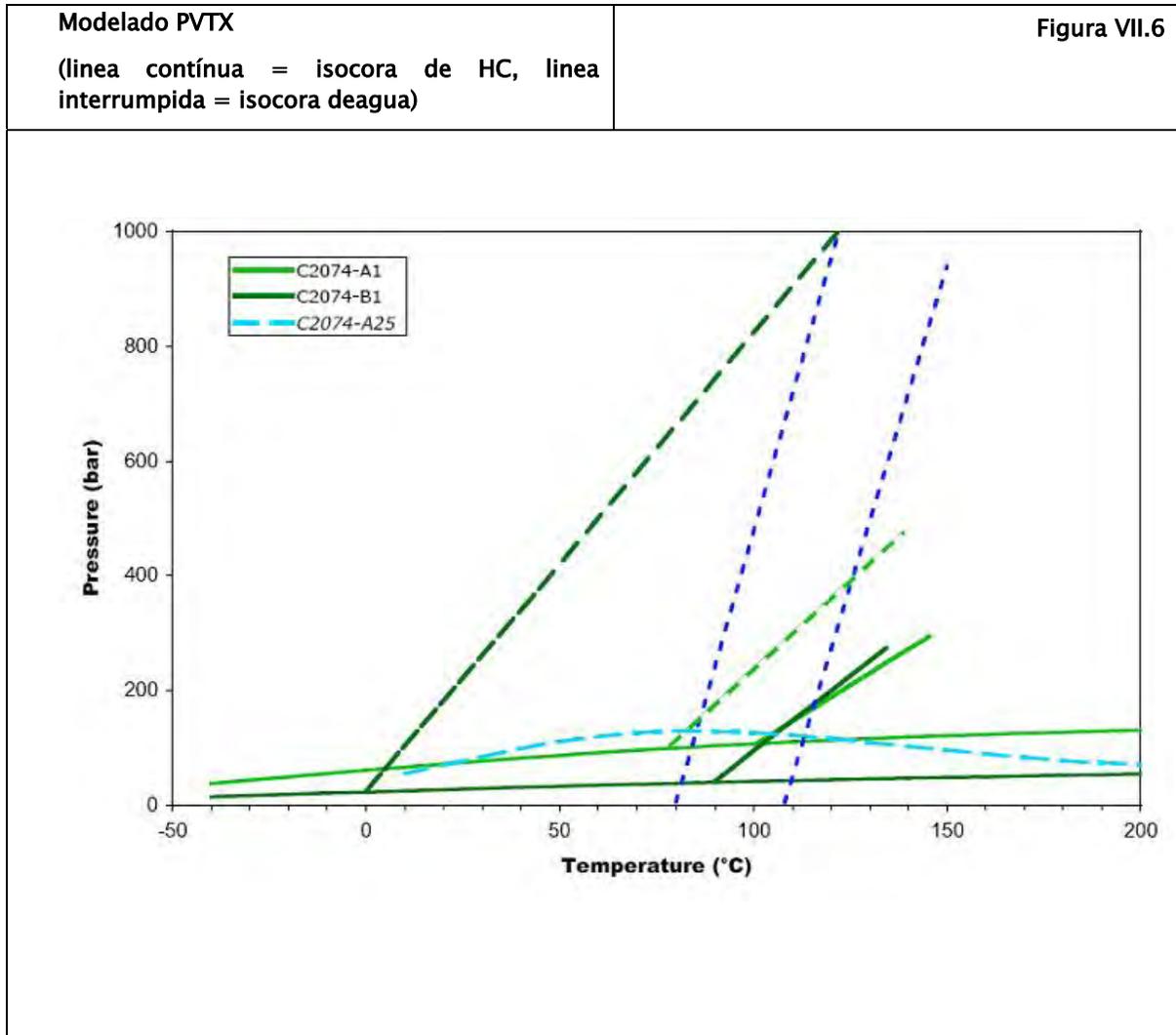
En la figura VII.5 se ha representado las isopletas e isocoras calculadas mediante los datos obtenidos (ver anexo1). La ubicación de la isopleta del petróleo es característica de los aceites pesados. No se observa intersección alguna entre las isocoras calculadas para las inclusiones acuosas y las calculadas para las inclusiones de hidrocarburos. Únicamente una isocora de hidrocarburo intercepta la base de una isocora acuosa a 80 bares y 100°C. Todo ello parece indicar que las inclusiones acuosas y de hidrocarburos no son contemporáneas. Este hecho vendría apoyado por la ausencia de cantidades importantes de metano en las inclusiones acuosas, indicando que no existiría equilibrio termodinámico entre las fases acuosa y de hidrocarburo.



VII.2.2 Modelado PVTX en Muestra C-2074

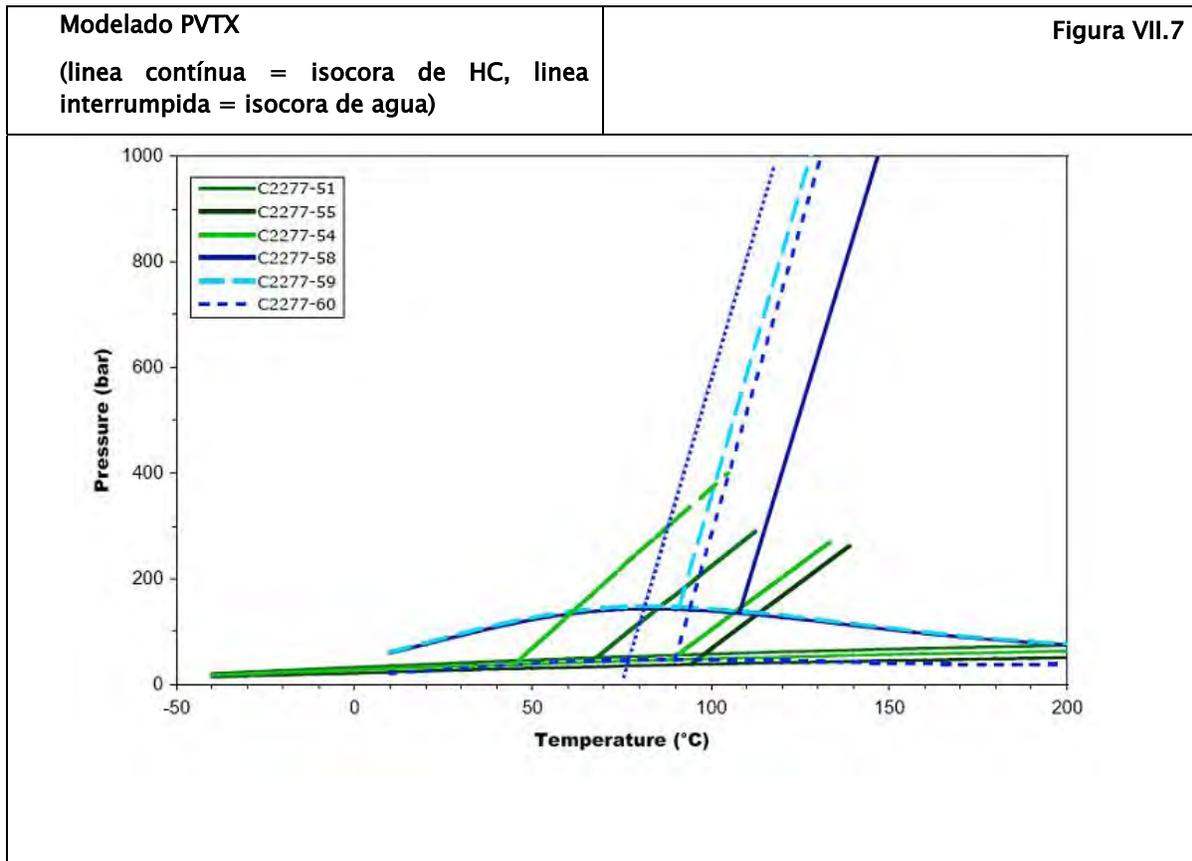
Esta muestra consiste de dolomita de reemplazamiento barroca y cemento de dolomita barroca. Las inclusiones fluidas (acuosas e hidrocarburos) se localizan en los sobrecrecimientos de cemento de dolomita barroca. El diagrama P-T de la muestra C-2074 (figura VII-6) muestra dos isopletras y sus correspondientes isocoras de petróleo y únicamente una isopletra de una inclusión acuosa. Esta inclusión tiene T_h mayor de 150°C , probablemente debida al intenso

stretching creado durante el muestreo o la preparación de la muestra. La ubicación de las isopletas de petróleo es característica de un aceite pesado. La intersección de las isocoras de petróleo y acuosas cae en tres dominios de P-T: 1000 bar/120°C, 400 bar/125°C y 200 bar/115°C alcanzadas durante la caída de presión en el yacimiento.



VII.2.3 Modelado PVTX en Muestra C- 2277

Esta muestra está constituida por cristales zonados de dolomita con centros turbios y sobrecrecimientos transparentes. Es común la presencia de aceite residual que impregna los espacios intercristalinos dejados por los cristales del cemento de dolomita. El diagrama P-T (Fig. VII-7) muestra intersecciones (la intersección representa el punto donde dos fluidos coexisten a la misma presión y temperatura, para este caso los HC y el agua de las inclusiones fluidas) entre isocoras acuosas y de petróleo a presiones más bajas de 400bar y temperaturas entre 100 y 115C. Las isopletras de inclusiones acuosas se localizan encima de las isopletras de inclusiones de hidrocarburos que se ubican a muy bajas presiones.

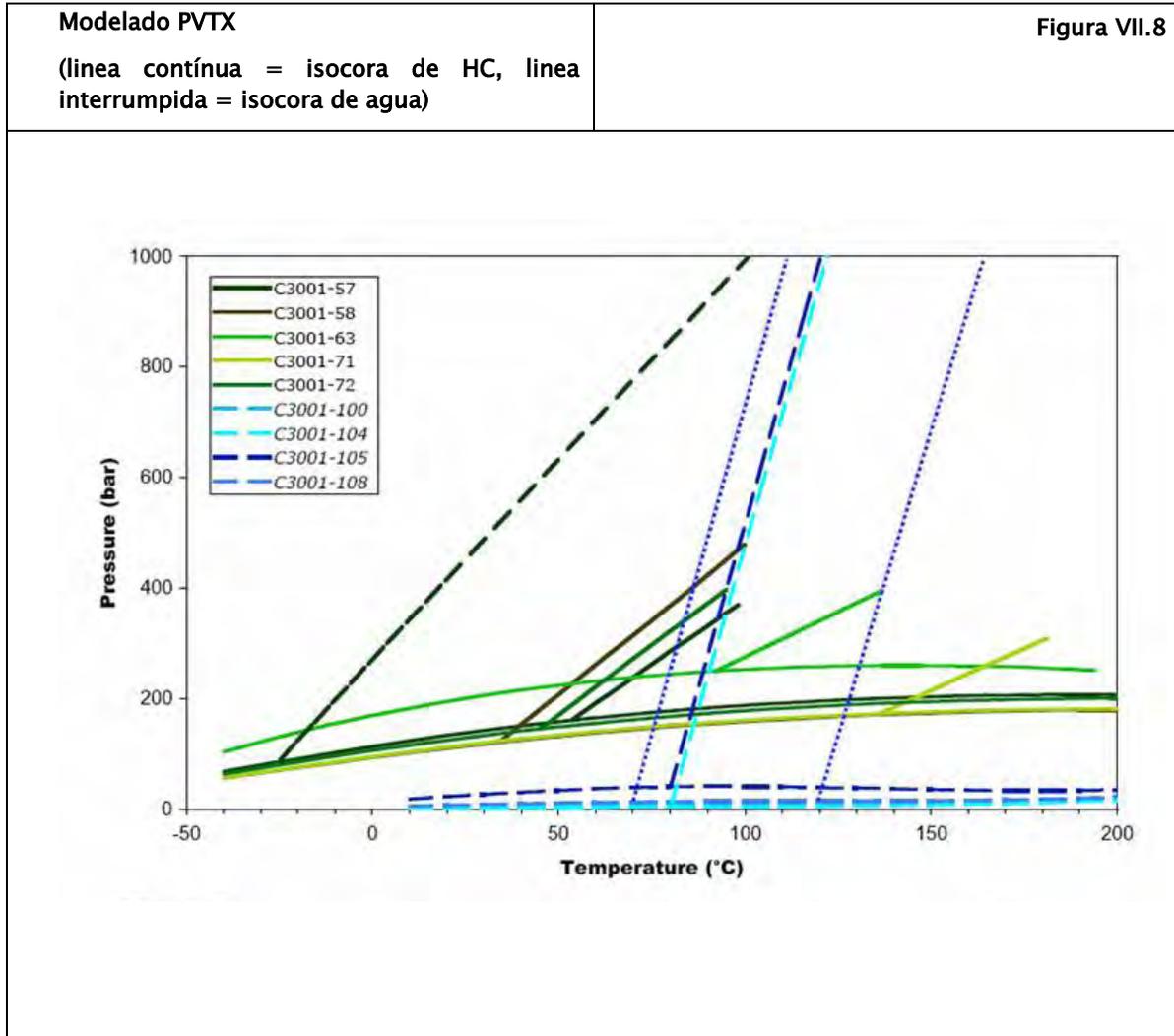


VII.2.4 Modelado PVTX en Muestra C-3001

Esta muestra está compuesta por cristales de calcita (calcita escalenoédrica) muy ricos en inclusiones fluidas dispuestas al azar en la calcita.

El diagrama P-T de la muestra C-3001 es muy diferente a las otras muestras analizadas. Las isopleas calculadas para las inclusiones de petróleo aparecen a altas presiones, correspondiéndose con la presencia de aceites ligeros. En cambio, las inclusiones acuosas son pobres en metano y sus isopleas se localizan a muy bajas presiones. Como el fluido acuoso no está saturado en metano, no se puede considerar que ambos tipos de inclusiones (salmuera e hidrocarburos) fueron atrapadas al mismo tiempo. El aceite ha migrado probablemente junto con un fluido altamente salino. Lo sorprendente es la ausencia de inclusiones acuosas altamente salinas. La presencia de gotas de agua en aceite es un buen indicador de la mayor mojabilidad del aceite que el agua en la calcita. Esta observación podría explicar el transporte de agua en emulsiones de aceite y por tanto la ausencia de una fase individual de salmuera.

Se observa (Figura VII-8) una primera intersección de las isocoras calculadas para ambos sistemas (hidrocarburos y salmuera) alrededor de 1100 bar/110°C: esta corresponde a las inclusiones de petróleo con Th muy baja. Un segundo dominio se observa para presiones mayores o iguales a 450bar y temperaturas entre 100 y 130C.

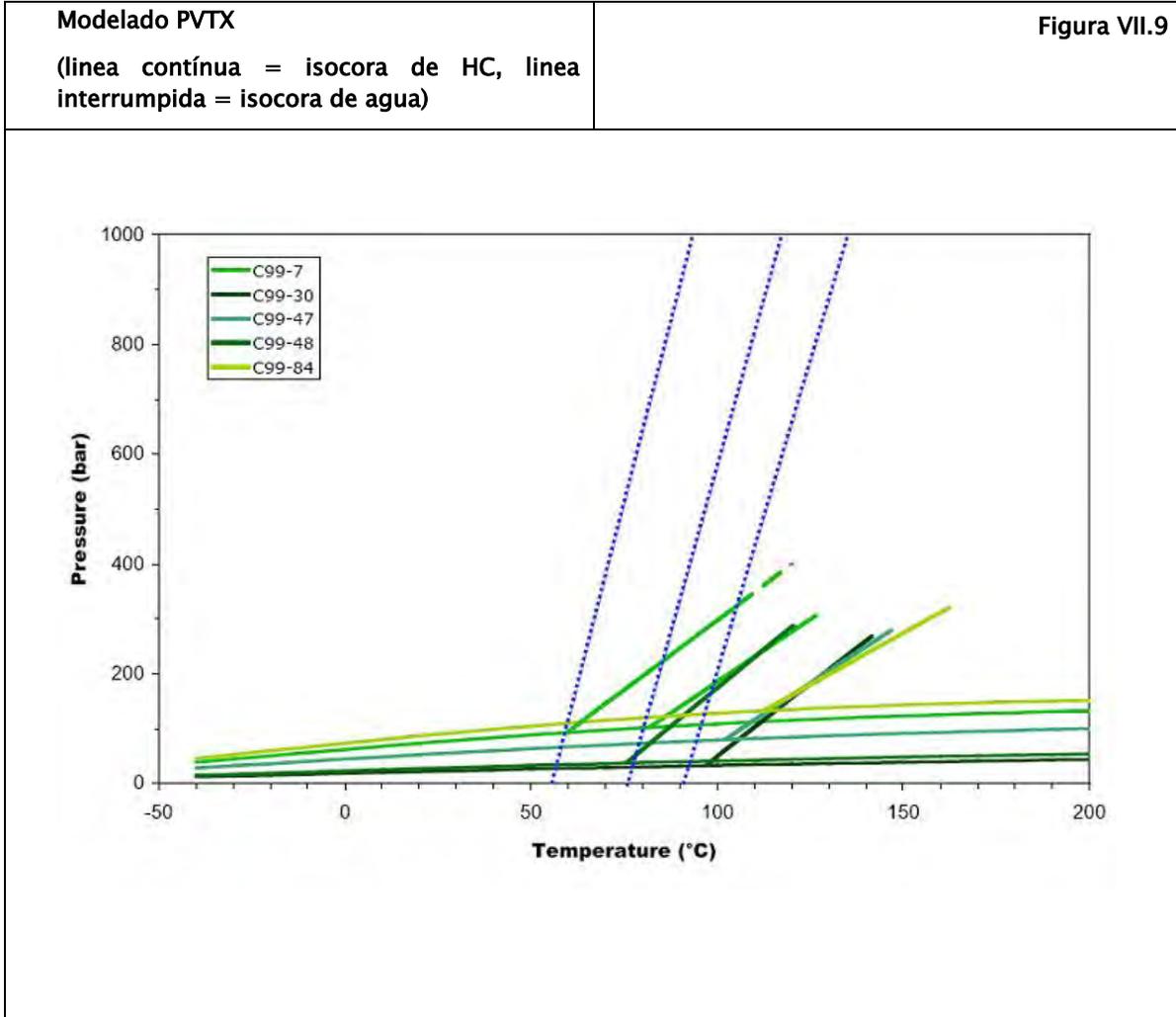


VII.2.5 Modelado PVTX para Muestra C-99

Esta muestra está constituida por cristales de calcita espática muy ricos en inclusiones fluidas.

Para la muestra C-99, las T_h de las inclusiones de agua son más bajas que las T_h de las inclusiones de petróleo (Figura VII-9). Consecuentemente no se puede determinar claramente la intersección. Los sistemas de petróleo deducidos por el análisis de inclusiones corresponde a tipos de aceite similares (aceites pesados).

La superposición de las isocoras acuosas y de petróleo da presiones de atrapamiento y temperaturas menores que 350 bar y 100C.



VII.3 Estudio de Halógenos en inclusiones fluidas

Los halógenos son unos constituyentes muy importantes de las aguas de formación sedimentarias. El Cloro es normalmente el anión mayor, constituyendo más del 90% de los mismos. Se considera que los halógenos se comportan en forma conservativa, es decir, que no intervienen en interacciones diagenéticas agua-roca. Esto es debido a que en las rocas sedimentarias clásticas y en los carbonatos prácticamente no existen minerales halogenados formadores de las mismas. La única circunstancia en la que las interacciones agua-roca son importantes es cuando el agua entra en contacto con cuerpos de sal.

Aparte de en los minerales evaporíticos, el Cl se encuentra en pequeñas cantidades en los minerales hidroxilados, como las micas o el apatito. Estos minerales posiblemente producen muy poco efecto sobre la concentración del Cl en las aguas de formación sedimentarias. El Br y el I están considerados como elementos no formadores de minerales en cuencas sedimentarias, pero pueden presentarse concentrados en rocas arcillosas ricas en materia orgánica. El fluor existe bajo la forma de fluorita y es probablemente el único halógeno que puede interaccionar fuertemente con la roca encajante.

Tanto las concentraciones absolutas como las relaciones entre los halógenos se han venido utilizando como trazadores del movimiento de los fluidos debido a su comportamiento conservativo. El trazado de este movimiento se puede relacionar con la formación de cementos y la pérdida de porosidad en reservorios de petróleo y como trazadores para la localización de depósitos de

sulfuros de Zn-Pb, al actuar éstas soluciones de cuenca como vehículo para la formación de éstas mineralizaciones. Podemos concluir que la concentración en halógenos que presentan las aguas de formación sedimentarias es un punto importante a tener en cuenta antes de intentar entender cual es el origen de éstas soluciones.

VII.3.1 Metodología

El análisis preciso de las cantidades de Na-Br-Cl-I en una inclusión fluida se realiza mediante el método conocido como *crush-leach*, utilizando la metodología descrita por Bottrell et al. (1988) e introduciendo las mejoras propuestas por Yardley et al. (1993). Las muestras a analizar consisten esencialmente en minerales sin exfoliación (cuarzo), aunque también se pueden analizar las inclusiones fluidas que aparecen en minerales que presentan una buena exfoliación (fluorita, esfalerita, dolomita, calcita), previo análisis petrográfico. Han de ser muestras puras y contener una sola familia de inclusiones fluidas primarias. De uno a dos gramos de muestra son separados a mano bajo la lupa binocular, posteriormente limpiados con ácido, lavados repetidas veces con agua bidestilada y limpiados una vez más en una célula electrolítica durante dos semanas. Posteriormente éstas muestras son molturadas en un mortero de ágata y lixiviadas utilizando agua bi-destilada como fase móvil. La composición en Br, Cl y F del lixiviado se analiza mediante un cromatógrafo de líquidos; el I se analiza utilizando un pre-concentrador on-line para adquirir la suficiente sensibilidad. Los cationes (Na) se analizan mediante AAS. La salinidad total de la solución se ha de reconstruir a partir de las estimaciones de la

salinidad obtenidas mediante otros métodos (microtermometría, Cryo-SEM-EDS, etc.).

VII.3.2 Procesos que afectan la concentración de los halógenos

Evaporación de agua marina

La concentración de los halógenos durante la evaporación está controlada por los coeficientes de partición entre los diferentes elementos con respecto a los minerales que precipitan. El Cl y el Br se concentran en la solución residual a medida que esta se va evaporando, hasta el punto en que la halita empieza a precipitar. Durante la precipitación de la halita, el Br es excluido de la estructura de este mineral, y su concentración aumenta en el agua mucho más rápidamente que la concentración del Cl. A mayor tasa de evaporación empiezan a precipitar la carnalita y la silvinita, que tienen un coeficiente de partición mayor con el Br que en el caso de la halita, por lo que disminuye la pendiente de la recta de correlación Cl/Br.

Dilución por aguas meteóricas

La dilución del agua marina, más o menos evaporada, por agua meteórica solo tiene el efecto de reducir las concentraciones de los halógenos de forma proporcional. Las aguas de formación con concentraciones de Cl más bajas que el agua de mar siguen la traza de la recta de dilución meteórica de Cl-Br.

Reacciones de hidratación-deshidratación

Las reacciones de hidratación aumentan la salinidad. Por ejemplo, bajo condiciones de pH y de actividad de sílice adecuadas, los feldespatos potásicos

reaccionan con el agua para formar kaolinita. Esta reacción puede reducir el volumen de agua en un 10/20%, incrementando la concentración en halógenos proporcionalmente. Si este tipo de reacciones ocurren durante un metamorfismo retrógrado, se produce la formación de inclusiones fluidas de alta salinidad.

Al contrario, las reacciones de deshidratación reducen la concentración en Br y Cl de forma proporcional. Reacciones de este tipo pueden ser, por ejemplo, la transformación de yeso a anhidrita o de esmectita a illita.

Aguas afectadas por cuerpos de sal y su diagénesis

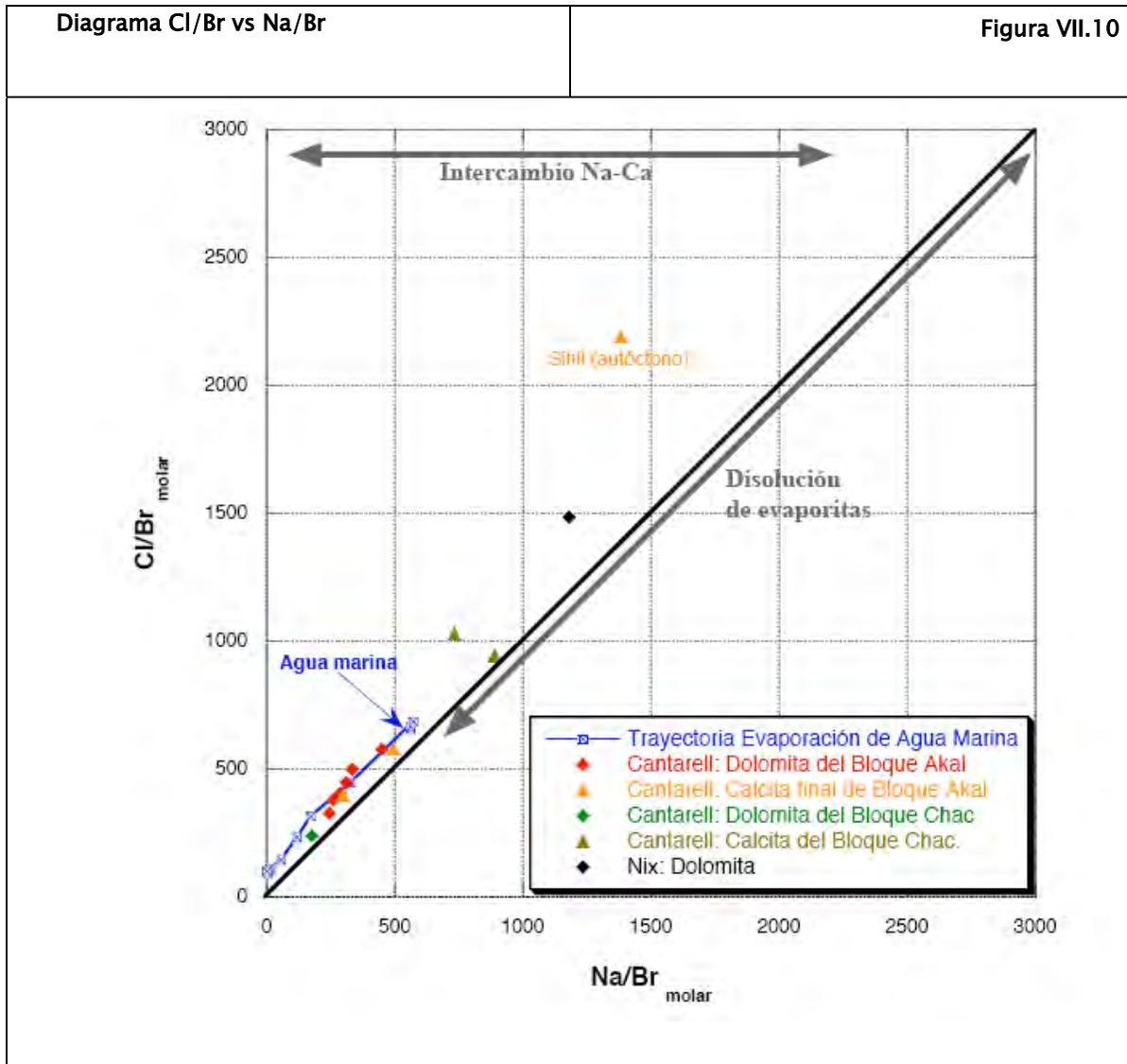
El principal mecanismo para incrementar la concentración de halógenos en una solución es la disolución de cuerpos de sal. Se ha de recordar que la halita tiene un bajo coeficiente de partición con el Br. Así, si la halita *recristaliza* en presencia de aguas con una concentración más baja que las asociadas con la precipitación de la halita a partir del agua marina, éstas soluciones se enriquecerán en Br debido a que el BrNa se disuelve preferencialmente con respecto al NaCl. Este proceso se conoce como *una disolución incongruente* y está asociado a la recristalización de cuerpos de sal bajo una relación agua/roca baja. Este mecanismo ha de ser relativamente común ya que la mayoría de cuerpos de sal están empobrecidos en Br en relación con las evaporitas primarias. Al contrario, una *disolución congruente* (o total) de evaporitas produce soluciones enriquecidas en Cl. Por otra parte, la halita de formación reciente contiene abundantes inclusiones fluidas rellenas por agua marina altamente evaporada y

rica en Br. La ruptura de éstas inclusiones puede dar lugar a soluciones enriquecidas en Br.

Otras sales como la silvita o la carnalita están enriquecidas en Br con respecto a la halita. La disolución de silvita o carnalita daría lugar a aguas de formación con diferentes relaciones Cl/Br que las producidas por la disolución de halita. La disolución tanto congruente como incongruente de silvita daría lugar a la formación de aguas enriquecidas en Br con respecto al agua marina evaporada.

VII.3.3 Halógenos en Cantarell

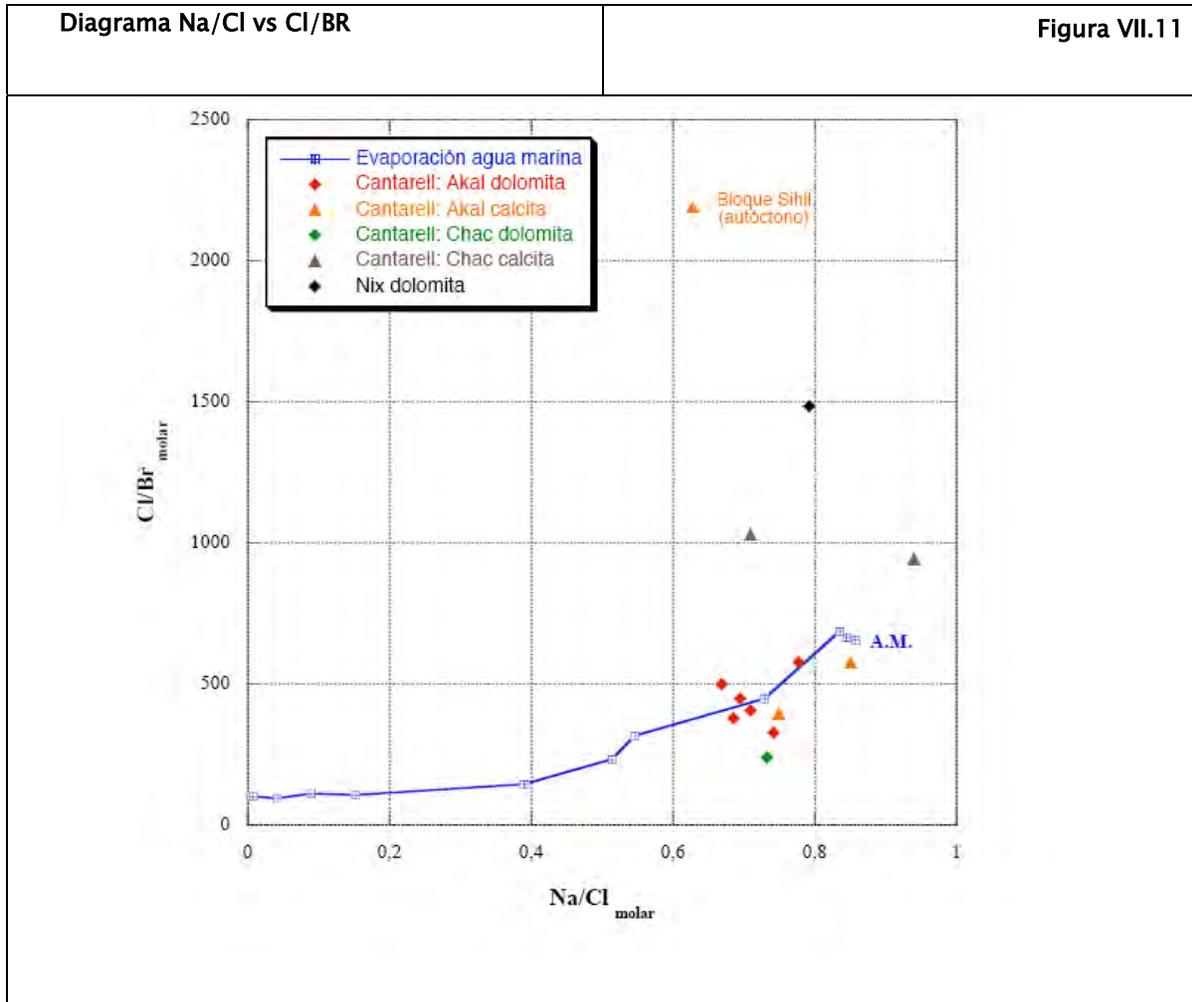
Dolomitas de Cantarell (Akal y Chac) y calcitas de Canarell (Akal): en el diagrama Na/Br vs Cl/Br (Figura VII-10) se observa que los fluidos atrapados provienen de agua marina evolucionada y que ha precipitado evaporitas, esencialmente halita (los análisis se encuentran restringidos a la zona de precipitación de esta haluro), modelizando muy bien la curva de evaporación del agua marina. Estas salmueras residuales de la precipitación de evaporitas, entraron al ciclo geológico como aguas connatas en el sedimento. Como el único episodio principal de precipitación de halita en la cuenca es durante el Jurásico basal, muy probablemente las soluciones dolomitizantes provienen de aguas connatas contenidas, como mínimo, en las formaciones de esta edad, movilizadas con posterioridad.



Las dos calcitas analizadas de Chac y una de Akal (C418D-N3-C10-F28) se sitúan fuera de la trayectoria de evaporación del agua marina (T.E.A.M.), a valores de Na/Br y Cl/Br superiores. Estas composiciones sugieren que los fluidos que precipitaron estas calcitas provienen al menos en parte de salmueras secundarias, producidas por la disolución de cuerpos de halita. La única dolomita del campo Nix (fuera de Cantarell) analizada también se interpreta de la misma forma.

Mientras que las calcitas de Chac se sitúan cerca de la recta 1:1 en el gráfico, la calcita de Akal se aleja de la misma recta. El desplazamiento hacia valores inferiores de Na/Br con respecto a la recta 1:1 se interpreta como debido a la pérdida de Na por parte de la solución y, posiblemente, su compensación con la incorporación de Ca debido a procesos diagenéticos de albitización de las plagioclasas.

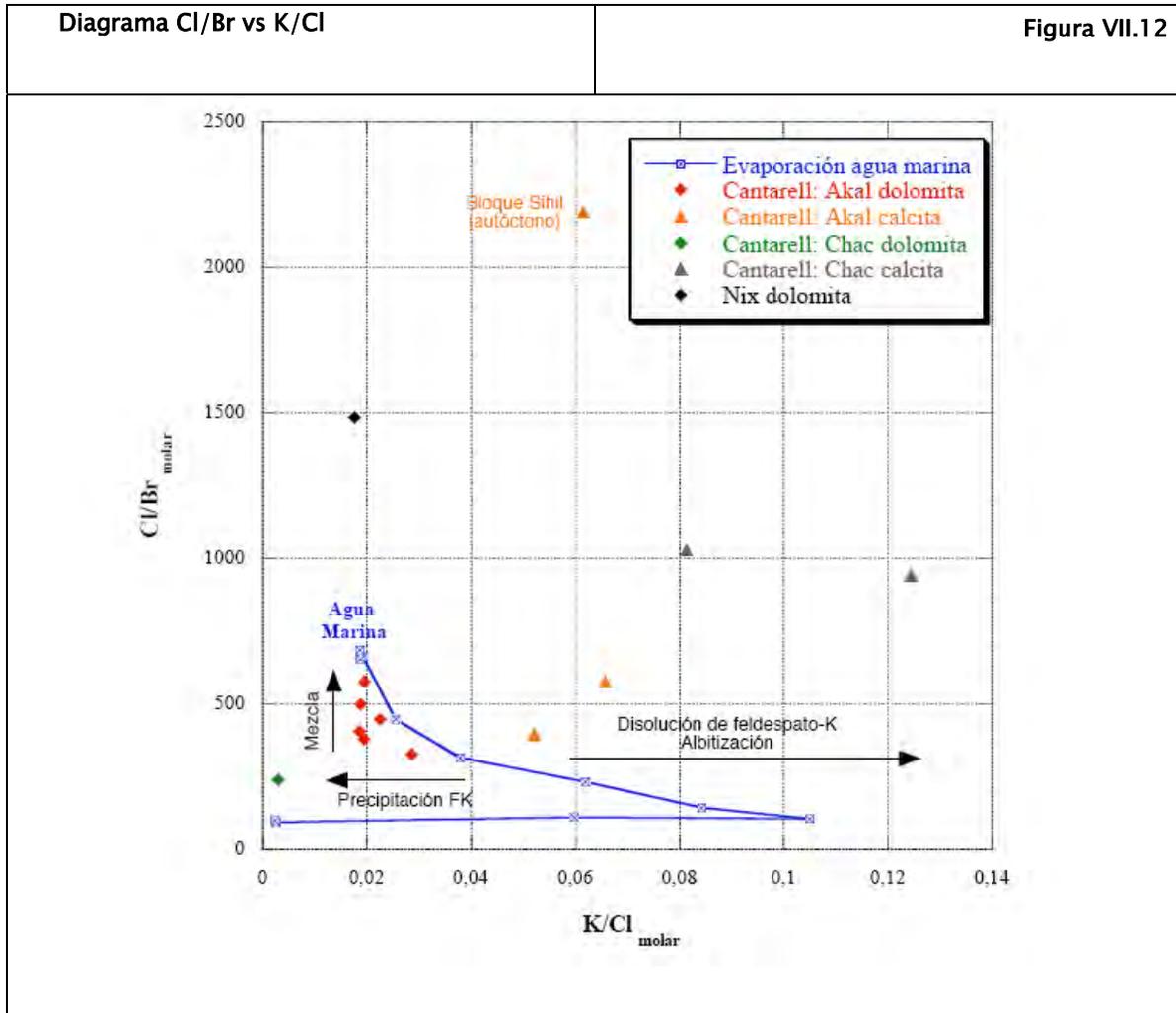
En el diagrama Na/Cl vs Cl/Br (Figura VII-11) se observa que, al igual que en el caso anterior las dolomitas de Cantarell (Akal y Chac) y dos calcitas de Cantarell se sitúan alrededor de la TEAM, con ligeras variaciones debidas a su historia diagenética. Una de estas calcitas se sitúa muy cerca de la composición del agua marina prístina, aunque en el diagrama anterior se observaba como la salmuera estaba efectivamente evolucionada.



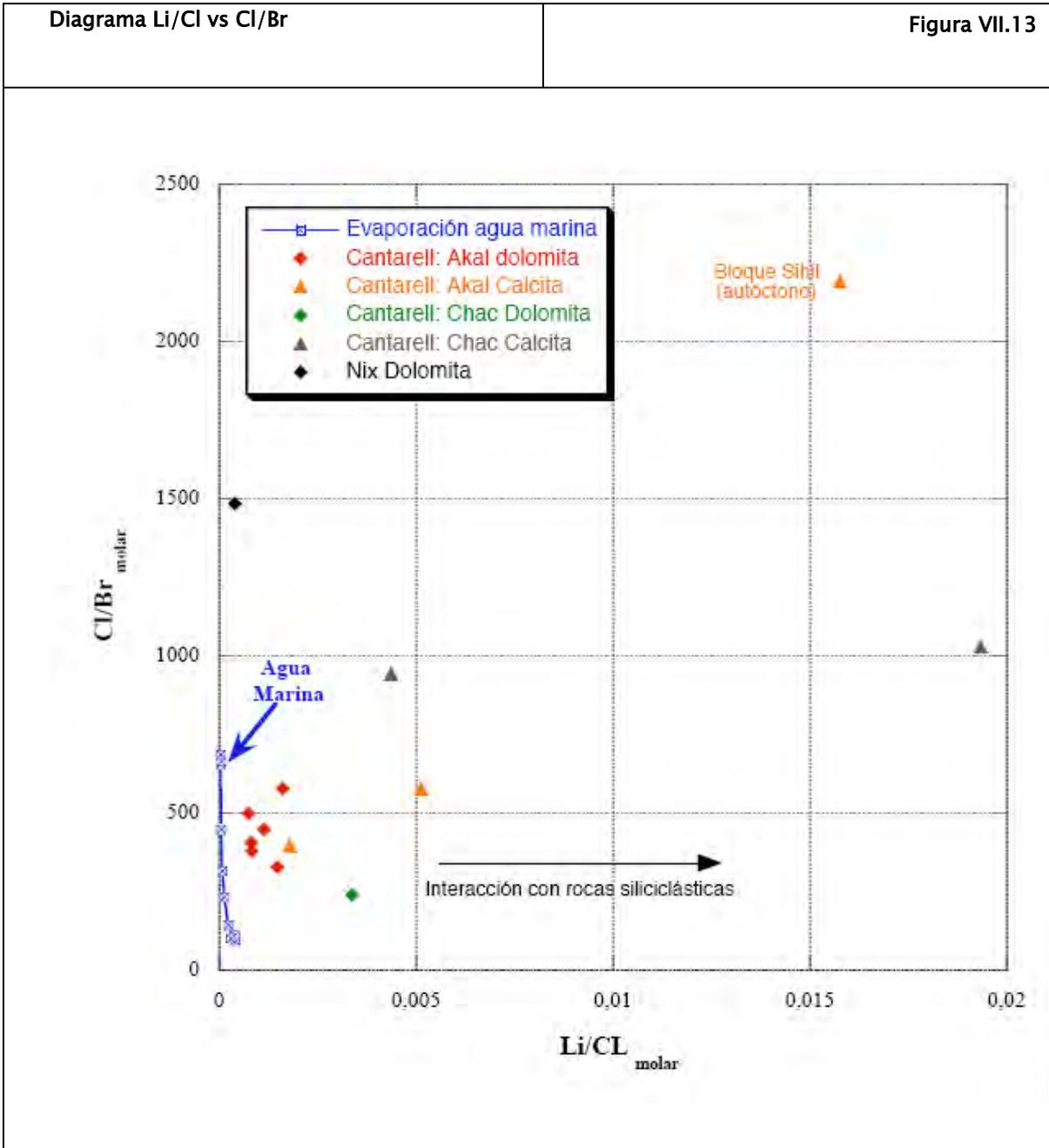
Las dos calcitas analizadas de Chac y una de Akal (C418D-N3-C10-F28) continúan situándose fuera de la trayectoria de evaporación del agua marina (T.E.A.M.), con composiciones Cl/Br mucho más elevadas y relaciones Na/Cl inferiores a 1. Esto indicaría que no solo existe un exceso evidente de Cl en las salmueras, si no que además este exceso no se compensa únicamente por la presencia de Na hecho que, junto con el poco peso de Br en la solución, indica que estas salmueras han interactuado con formaciones salinas y que, posteriormente, han perdido parte del Na en reacciones agua-roca, como la

albitización, tal y como se había visto en el comportamiento del gráfico anterior (Na/Br vs Cl/Br).

El diagrama K/Cl vs Cl/Br (Figura VII-12) permite discriminar claramente las calcitas de las dolomitas de Akal. La disposición de los análisis de los fluidos en las dolomitas sugieren la presencia de una salmuera modificada por dilución; en el caso de la única dolomita analizada de Chac, el fluido está empobrecido en K, posiblemente debido a la precipitación de feldespatos potásicos autigénicos. Las calcitas de Chac se discriminan claramente de las dolomitas paragenéticamente anteriores, presentando composiciones en K/Cl que claramente no se relacionan con la TEAM directamente, si no que sugieren la intracción de una salmuera de cuenca con rocas siliciclásticas ricas en feldespatos potásicos, cuya hidrólisis causó un aumento en la cantidad de K en el fluido. Esta tendencia es más acusada en las calcitas de Chac.



La interacción con rocas siliciclásticas queda más en evidencia en el diagrama Li/Cl vs Cl/Br (Figura VII-13). Las dolomitas se encuentran ligeramente enriquecidas en Li con respecto al agua marina; las calcitas en general muestran un comportamiento más errático aunque todas ellas se encuentran enriquecidas en Li.



Todas las dolomitas presentan salmueras cuyo origen hay que buscarlo en aguas marinas evaporadas pasado el punto de precipitación de la halita. Estas salmueras entraron al ciclo geológico como aguas connatas atrapadas en

sedimentos, muy posiblemente durante la formación de los depósitos evaporíticos jurásicos. Tal y como se observa en todos los diagramas, su composición inicial se encuentra modificada esencialmente por fenómenos de mezcla con salmueras de otros orígenes, posiblemente más diluidas, que modificaron su salinidad total y su composición original. Una dolomita (Nix) no obstante presenta un comportamiento diferente, aunque se ha de recordar que esta muestra no proviene del campo Cantarell. Los fluidos en esta dolomita son comparables a los fluidos encontrados en Cantarell, si bien presenta unas relaciones Na/Br y Cl/Br mucho más elevadas, las relaciones Na/Cl, K/Cl y Li/Cl son similares, sugiriendo que la salinidad se haya modificada por la interacción con cuerpos y/o salmueras que han lixiviado halita durante su historia. Los cuerpos de halita suelen ser pobres en K y Li, hecho que explicaría la casi inexistente modificación de su composición.

Las calcitas presenta un comportamiento más errático, pero sus fluidos están más enriquecidos en Li y K que las dolomitas, sugiriendo que, al menos en parte, tienen su origen a partir de salmueras que han interactuado con niveles siliciclásticos. Este punto es muy interesante, ya que podría indicar un cambio en el régimen hidrodinámico diagenético y, por lo tanto, explicaría el porqué del fin del proceso dolomitizador y el origen tanto de las calcitas finales como de los fenómenos de corrosión pre-carga del sistema. En efecto, la mezcla entre al menos dos salmueras, una residual de la dolomitización y en equilibrio con carbonatos, y la otra externa, en equilibrio con rocas siliciclásticas podría explicar en parte los procesos de corrosión tardíos y la precipitación de la mineralogía “anómala” (celestina, anhidrita, fluorita, etc.).

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

VIII.1 Depósito y potencial diagenético de los componentes de la brecha KT

Como se mencionó en el Capítulo III, la brecha representa la parte principal de un aprón de carbonatos de base de talud bajo condiciones de flujos de gravedad (Grajales et al., 2000). Es una brecha sedimentaria constituida por litoclastos que corresponden principalmente a facies de aguas someras (laguna, planicies de marea, bancos de arenas carbonatadas y cuerpos arrecifales) (Grajales et al., 1999). Estos litoclastos de facies someras constituyen el principal potencial diagenético para posterior disolución y generación de porosidad secundaria. Otra característica a tomar en cuenta es que parte de estos fragmentos de inicio conservan porosidad heredada como son porosidad fenestral, móldica, vugular y fragmentos de dolomía con porosidad intercrystalina. Adicionalmente los contornos entre los clastos podrían considerarse como planos donde posiblemente contribuyen con porosidad y permeabilidad en etapas diagenéticas de soterramiento somero a intermedio para migración de fluidos diagenéticos. Posterior al depósito durante sepultamiento moderado a profundo ocurre compactación de la brecha donde se desarrollan estilolitas favorecidas en su desarrollo por los contactos entre fragmentos.

VIII.2 Grado de dolomitización

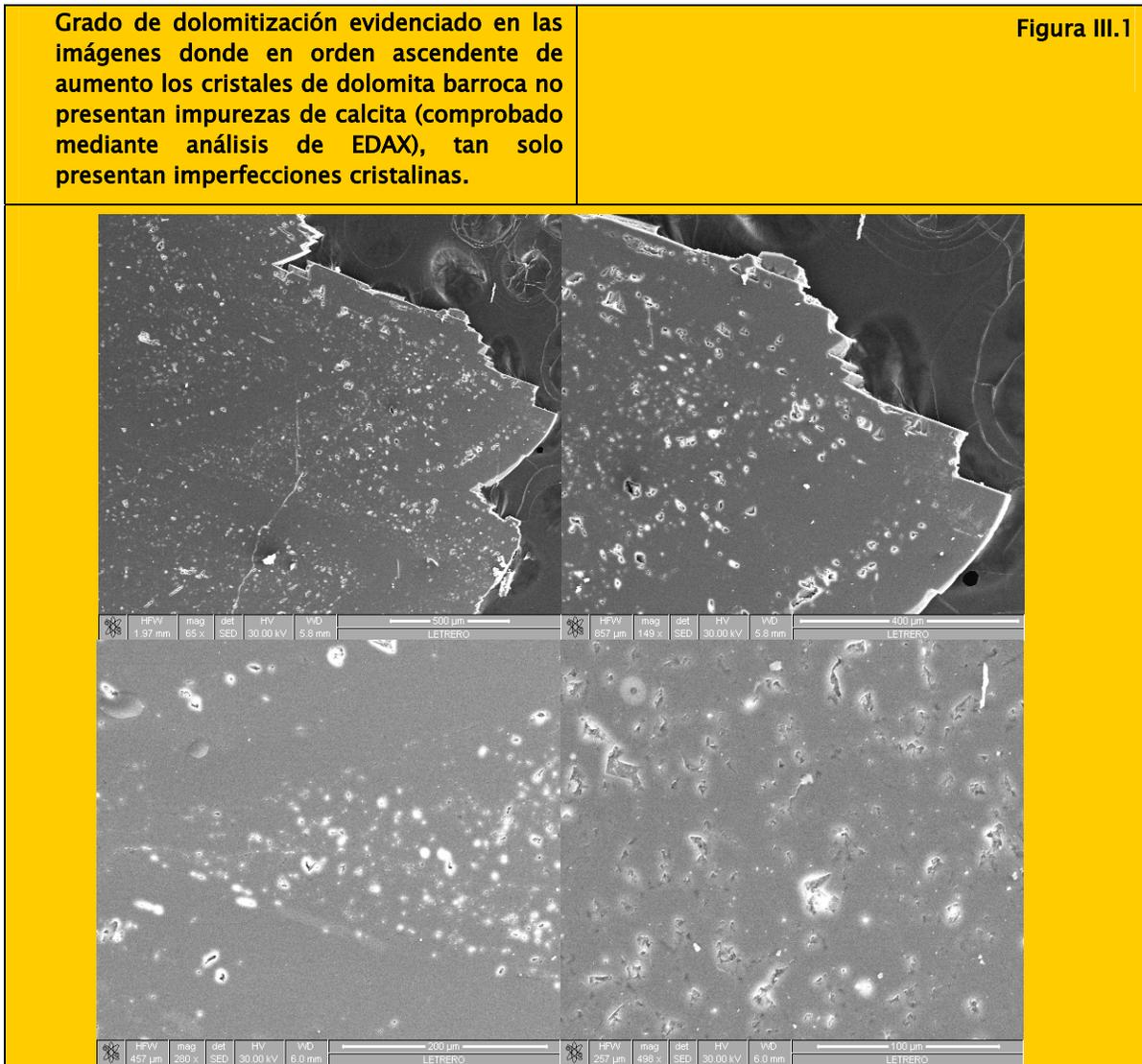
La brecha KT se presenta en más del 90% como una brecha calcárea con dolomitización penetrativa, aunque en menor proporción puede estar parcialmente dolomitizada o, en casos aislados, no dolomitizada. Asimismo, se observó que los núcleos estudiados que corresponden a la parte central del Campo son los que presentan dolomitización penetrativa de fábrica destructiva y texturas más gruesas, mientras que los de la parte norte presentan mayoritariamente texturas de dolomitización de fábrica retentiva. Las características físicas y químicas de los componentes de la brecha KT controlan el efecto de la dolomitización. El tamaño y composición de los clastos determinan el área disponible para la interacción fluido-roca así como la solubilidad de los minerales carbonatados. Del grado e intensidad de la actuación de cada uno de estos agentes en un punto específico dentro del campo dependerá la intensidad de la dolomitización.

Sin embargo, en general el grado de dolomitización intenso responde a un proceso que ha sido muy efectivo, por lo que prácticamente no han quedado vestigios de la brecha carbonatada precursora (solamente algunas facies de criptoalgas no fueron dolomitizadas. Es de destacar que, en base a análisis efectuados mediante MEBUAR (Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra Alta Resolución) (Fig. VIII-1) se observó que no quedan restos del carbonato original en los centros turbios de los cristales de dolomita gruesa y dolomita barroca de reemplazamiento y en cemento. Por último es de destacar que la estequiometría

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

de la dolomita de reemplazamiento y de los cementos concuerdan con el grado de pureza de las dolomitas.

Volumétricamente la dolomitización por reemplazamiento masiva es la de mayor importancia mientras que los cementantes de dolomita aparecen en proporciones menores a 5%.



VIII.3 Modelo de dolomitización para la brecha KT y naturaleza de los fluidos dolomitizantes

El modelo propuesto en este trabajo es un modelo de dolomitización cuya fuente es agua marina evaporada y adicionalmente modificada. Se basa en el hecho de que la mayoría de las aguas de formación han evolucionado a partir de agua de mar y, en principio, son capaces de dolomitizar calizas (Hardie, 1987), para que el magnesio contenido en las aguas de formación sea suficiente para la dolomitización masiva el modelo de dolomitización más apropiado tendría que ubicarse en un escenario concordante con el subambiente diagenético de “zona de cinturón cabalgado” propuesto por Heydary (1997), mismo que soluciona el bombeo de fluidos y fuente de magnesio a partir de los fluidos expulsados durante el evento compresivo, lo que lo postula como un mecanismo viable para Cantarell por su historia tectónica.

En base a las características texturales de las dolomías estudiadas así como a los estudios realizados en inclusiones fluidas primarias en dolomita de reemplazamiento y en los cementos de dolomita, los fluidos dolomitizantes se caracterizaron por presentar altas temperaturas, comprendidas entre 80 y 120°C, predominando los valores entre 100 y 110°C, y localmente altas presiones tal y como se deriva de las modelizaciones PVT. La presencia de fluidos calientes en la génesis de los cuerpos dolomíticos ha sido corroborada mediante el comportamiento de la composición isotópica del oxígeno en los mismos. Así, se han registrado valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < 3\%$.

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

Composicionalmente, los fluidos analizados presentan aproximadamente el doble de salinidad que el agua de mar (6–8% NaCl equ), lo que en principio excluye a esta como posible fuente de magnesio y sugiere su origen a partir de agua marina evolucionada posiblemente por evaporación como la fuente principal de magnesio para la dolomitización. El comportamiento de los halógenos asimismo sugiere la presencia de una solución de origen marino, evolucionada mediante evaporación, intercambio agua/roca y muy posiblemente dilución con salmueras de menor salinidad, ya que las relaciones Na/Br_m y Cl/Br_m (fig VII–20) entre otras, se corresponden con aguas de mayor salinidad que la encontrada en las inclusiones fluidas indicando, por tanto, que el origen de los solutos hay que buscarlo en salmueras de origen evaporítico. Estas salmueras se incorporaron a las unidades litológicas como agua de formación e intercambiaron con éstas durante su historia geológica.

Así, la evaluación de los datos geoquímicos obtenidos durante este estudio sugiere que la dolomitización es producto de una historia de fluidos compleja en la que, al menos, existe una influencia importante de salmueras de origen evaporítico, que pasaron a ser aguas de formación y que tuvieron un tiempo de residencia elevado en la roca. Asimismo, la baja salinidad de las inclusiones fluidas se puede interpretar como producto de la modificación de estas salmueras debidas a la interacción agua-roca y su posible dilución. Estas salmueras serian asimismo las responsables del transporte del Mg necesario para dolomitizar las unidades carbonatadas cretácicas. Así, la fuente del Mg se debe de buscar en la movilización de fluidos en relación con las evaporitas jurásicas, aunque no se

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

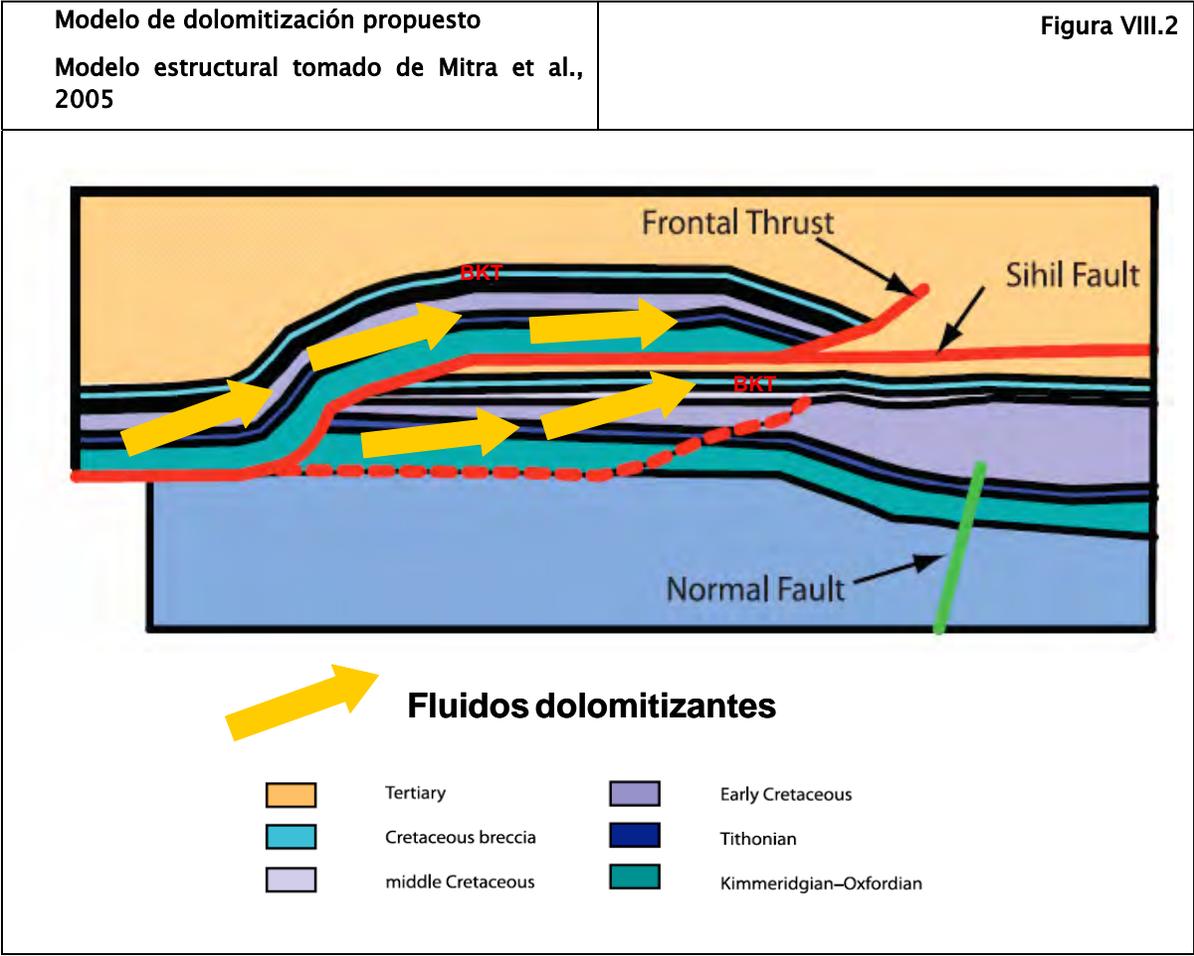
pueden excluir fuentes locales, volumétricamente poco importantes, de Mg como la presencia de cuerpos de dolomía primaria de origen sedimentario o diagenético temprano, de los cuales no queda rastro geológico debido a la alta intensidad del fenómeno dolomitizador principal, que habría borrado todo rastro.

Asimismo, es de destacar que las composiciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ halladas en las dolomías y dolomitas de la brecha KT son radiogénicas, indicando que las salmueras dolomitizantes fueron alóctonas y que intercambiaron con sedimentos ricos en Rb, como pueden ser las arcillas relacionadas con evaporitas.

Las características geológicas, texturales y geoquímicas hasta aquí discutidas sugieren que el proceso dolomitizador obedece a un ambiente hasta hace poco denominado de “sepultamiento profundo” (“burial dolomitization”), aunque ultimamente, viendo el papel preponderante del flujo de fluidos en las cuencas sedimentarias sujetas a compresión, se ha pasado a denominar como “dolomitización termobárica”. Así, el modelo de dolomitización de Cantarell ha de quedar restringido a un modelo de ambiente profundo, con características únicas.

El mecanismo más factible para la movilización de grandes cantidades de fluido, considerando las características geológicas y evolución del campo Cantarell en el tiempo, obedecería a un modelo de empuje tectónico de fluidos (subambiente diagenético de “zona de cinturón cabalgado” propuesto por Heydary, 1997) (flujos dolomitizantes a gran escala; Oliver, 1986; Leach y Rowan, 1986) (expulsión de fluidos en régimen termobárico; Warren 1999). Las unidades evaporíticas, sirvieron como superficies de despegue para la formación de las estructuras

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular compresivas de la Sierra de Chiapas, en cuya parte frontal enraizan las estructuras tectónicas compresivas del Campo Cantarell. Estas estructuras compresivas actuaron a la vez como vías de flujo preferencial de los fluidos expulsados durante la orogenia chiapaneca. Así se explicaría por una parte el gran volumen de fluido necesario para poder dolomitizar grandes porciones de la serie carbonatada mesozoica (incluida la brecha KT), la conservación del calor en los fluidos a grandes distancias y el origen evaporítico de los electrolitos en disolución (detectados en las inclusiones fluidas). Por consiguiente, los procesos deformativos de la Sierra de Chiapas probablemente actuaron como una “bomba” de flujo y calor para los fluidos expulsados a partir del prisma sedimentario Mesozoico.



VIII.4 Generación de porosidad vugular

La porosidad secundaria generada en Campo Cantarell a nivel de la brecha KT puede ser dividida en dos sistemas; un sistema de porosidad generado durante el proceso de dolomitización de la brecha, y un sistema de generación de porosidad por disolución (a través de fracturas y estilolitas) previo y posiblemente durante etapas tempranas de incursión de HC. La generación de porosidad durante la dolomitización se explica desde el punto de vista de la disolución de constituyentes de composición subsaturada respecto a dolomita prevalecientes antes del proceso de dolomitización. El segundo sistema de generación de porosidad vugular puede ser explicado como el producto de la interacción de ácidos orgánicos derivados de la generación del petróleo y su interacción con fluidos diagenéticos prevalecientes en el sistema. Durante este evento se conectaron los vóculos generados en la dolomitización y se modificó todo el sistema poroso previó aumentando la porosidad por disolución y mejorando la permeabilidad.

Generación de porosidad durante dolomitización

Para el primer caso la relación entre desarrollo de porosidad y dolomitización ha sido ampliamente discutida debido a la importancia de las dolomias como rocas yacimiento (Moore 1989, Dravis and Muir, 1992, Purser et al. 1994). Purser et al (1994) textualmente señala que la dolomitización “ puede generar, preservar o destruir porosidad, dependiendo de las fábricas y texturas de los carbonatos que son reemplazados, velocidad, composición del fluido, sistema

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

agua-roca y duración de los procesos” . En el caso del presente estudio evidencias petrográficas sustentan la generación de porosidad durante la dolomitización. Esto puede significar que la porosidad vugular está íntimamente relacionada al proceso de dolomitización, es decir este proceso disuelve y no necesariamente se requieren fluidos reactivos de otra naturaleza como pueden ser hidrocarburos u otros procesos ajenos a la dolomitización.

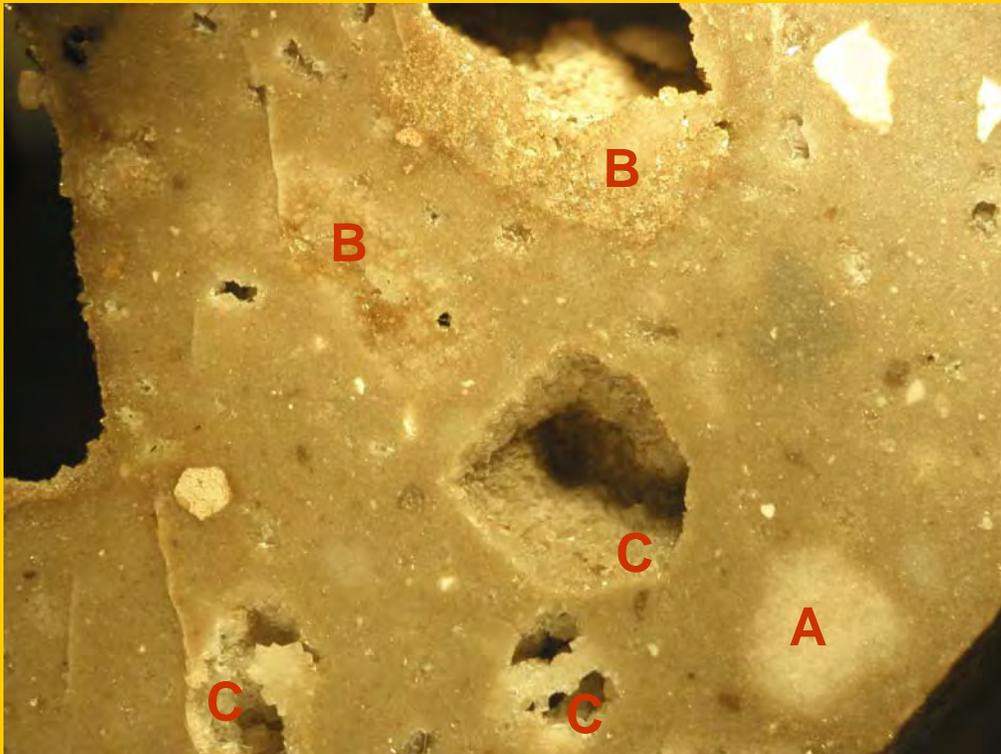
La dolomitización de la brecha KT es un ejemplo para la literatura científica donde el proceso de dolomitización por reemplazamiento genera porosidad. Esta peculiar característica se debe en gran parte a la naturaleza composicional de la brecha. Como se presento en el capítulo V la naturaleza multicomposicional y multitextural de la brecha KT en conjunto con fluidos subsaturados respecto a carbonato de calcio son los responsables de la formación de porosidad vugular por disolución diferencial de clástos y otros componentes en la brecha. La peculiaridad de esta porosidad es que durante la dolomitización de clástos se generaron desde espacios intercristalinos hasta disolución completa de los fragmentos, con fases intermedias entre estos, dando como resultado generación de porosidad vugular muy heterogénea en su geometría (Figs. VIII-3 a VIII-6).

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

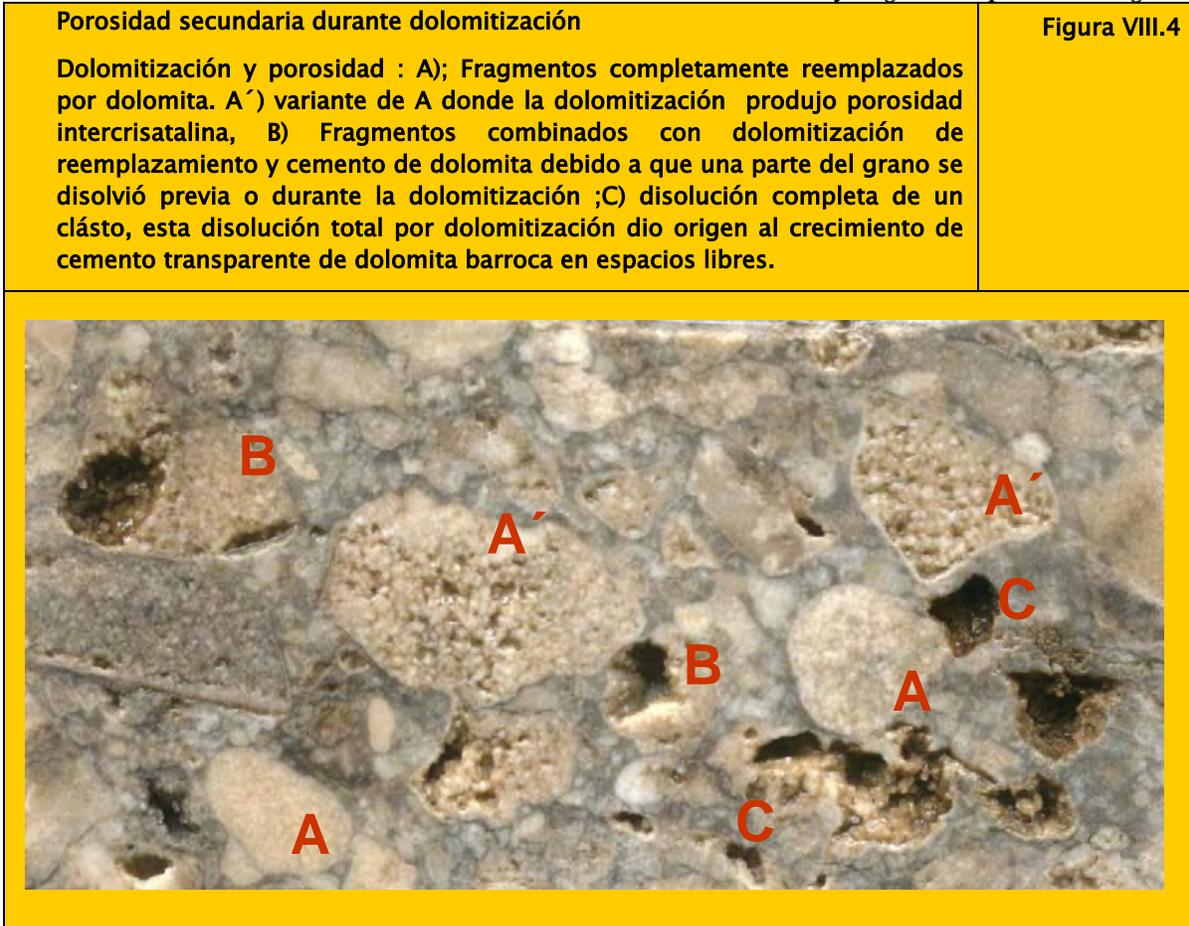
Porosidad secundaria durante dolomitización

Figura VIII.3

Dolomitización y porosidad : A); Fragmentos completamente reemplazados por dolomita. La dolomitización de este tipo de granos no dio lugar a porosidad debido posiblemente a su composición original no reactiva con los fluidos dolomitizantes, B) Fragmento parcialmente reemplazado donde la dolomitización ha sido selectiva y ha generado porosidad; c) disolución completa de un clásto, esta disolución total previa a la dolomitización dio origen al crecimiento de cemento de dolomita barroca en espacios libres.



VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

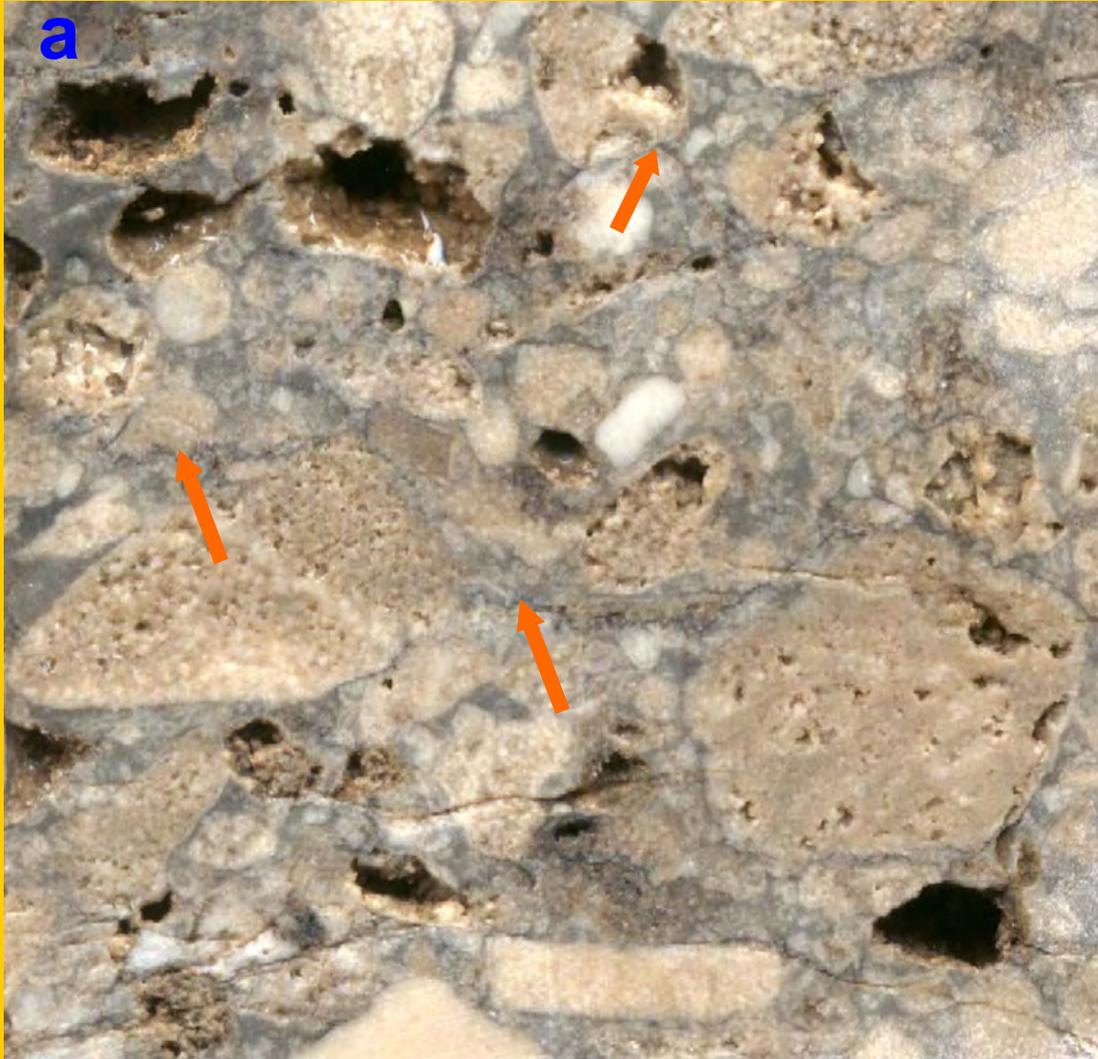


VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

Porosidad secundaria durante dolomitización

Figura VIII.5

Estilolitas (a) y fracturas (b y c) fueron los medios de conducción de fluidos dolomitizantes



VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

Esta heterogeneidad puede ser el resultado de los siguientes fenómenos que actuaron aisladamente o en conjunto: disolución completa de fragmentos de composición calcítica alta en magnesio (HMC), aragonita y fragmentos de evaporitas. Disolución parcial de clastos de composición heterogénea variando entre las anteriores y calcita baja en magnesio donde se produce dolomitización gruesa y generación de espacio cristalino en proporción variable de 20–80% de generación de espacio poroso. Finalmente clastos reemplazados de dolomita media que generan solo porosidad intercrystalina de <10% (ver figuras del capítulo V y VIII–3 a VIII–5).

La característica distintiva de este tipo de evento diagenético es la creación de porosidad tipo móldica de clastos presente en las muestras de núcleo de la brecha KT. Se enlistan a continuación las principales evidencias que sustentan esta propuesta:

- El hecho de que los núcleos no dolomitizados no contengan vúgulos. Esto también implica que la formación de vúgulos no es pre-dolomitización.
- En el núcleo del pozo C–99D la parte superior corresponde a la brecha fina estéril, esta brecha está dolomitizada y contiene vúgulos sin impregnación de hidrocarburos y no está fracturada. Hacia la parte inferior pasa a brecha de granulometría de mayor tamaño esta brecha está impregnada de hidrocarburos en vúgulos y fracturas. Lo anterior explica que la carga de hidrocarburos es a través de las fracturas alimentando los vúgulos. Esta parte de brecha de grano más grueso se impregnó debido a su

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

fracturamiento tardío por ser más competente que la brecha fina estéril que no se fracturó y por lo tanto no se impregnó. La porosidad y dolomitización en la parte superior indica que la dolomitización no se relaciona al evento de fracturamiento que carga al yacimiento (mayor posibilidad es que sea a través de estilolitas y fracturamiento asociado como se ha mencionado anteriormente en este capítulo). Esto es evidencia de que la porosidad vugular en cuestión no está relacionada a disolución asociada a generación e incursión de hidrocarburos. Por lo tanto la dolomitización masiva es pre-emplazamiento de hidrocarburos.

- La evidencia petrográfica indica que la dolomitización en vúgulos no está directamente relacionada con la incursión de hidrocarburos, solo los vúgulos conectados por un evento de fracturamiento subsecuente alimentan los vúgulos y como se verá más adelante los ensanchan, o crean nuevos.
- Evidencias texturales producto de análisis detallado petrográfico, fluorescencia UV y catodoluminiscencia. Revelan que lo que podría llamarse cementación de un vúgulo no es más que dolomita de reemplazamiento en un clasto texturalmente grueso. Los centros de luminiscencia similar a la matriz y los múltiples sitios de nucleación (de arreglo caótico no un arreglo de crecimiento de pared hacia el centro de los cristales), las características texturales descritas en el capítulo de resultados, distribución y arreglo de cristales.

Disolución de carbonatos y generación de porosidad vugular por incursión de ácidos orgánicos

Con los trabajos de Surdam et al., (1984); Surdam y Crossey, (1985) los ácidos orgánicos fueron considerados responsables de generación de porosidad vugular. Su hipótesis sugiere que los ácidos orgánicos son liberados de la roca madre antes de la generación del petróleo. Esos ácidos expelidos generan porosidad vugular durante la migración del petróleo, mejorando así el potencial de rocas almacenadoras de hidrocarburos.

En el Campo Cantarell, este modelo puede funcionar para la disolución de material carbonatado que se produce a través de estilolitas generando vugulos y /o aumentando la porosidad previa. También podría interpretarse como los responsables de la mejora de la permeabilidad comunicando porosidad preparando así las vías para la posterior carga de hidrocarburos en Cantarell (Fig. VIII-6 a VIII-9).

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

Porosidad vugular originada por ácidos orgánicos

Figura VIII.6

Fracturas que conectan vugulos. La forma de los vugulos ha sido modificada por disolución causada por el paso y relleno de hidrocarburos.

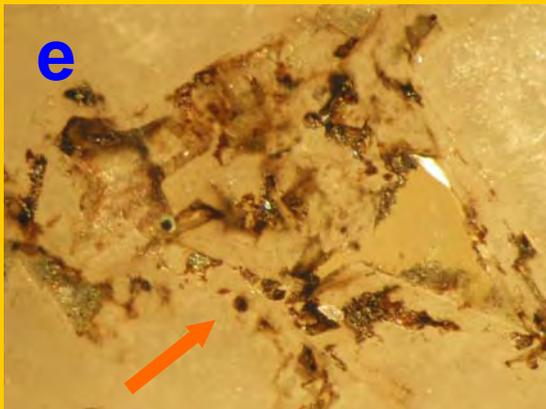


VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

Porosidad vugular originada por ácidos orgánicos

Figura VIII.7

Modificación de porosidad por fluidos relacionados al emplazamiento de HC (a,b,c). d) detalle de residuo oscuro producto de disolución de dolomita, este remanente de disolución está compuesto por una mezcla porosa de polvo de dolomita con hidrocarburo. Este tipo de disolución también es común que afecte bordes de cristales (e) y matriz (f).



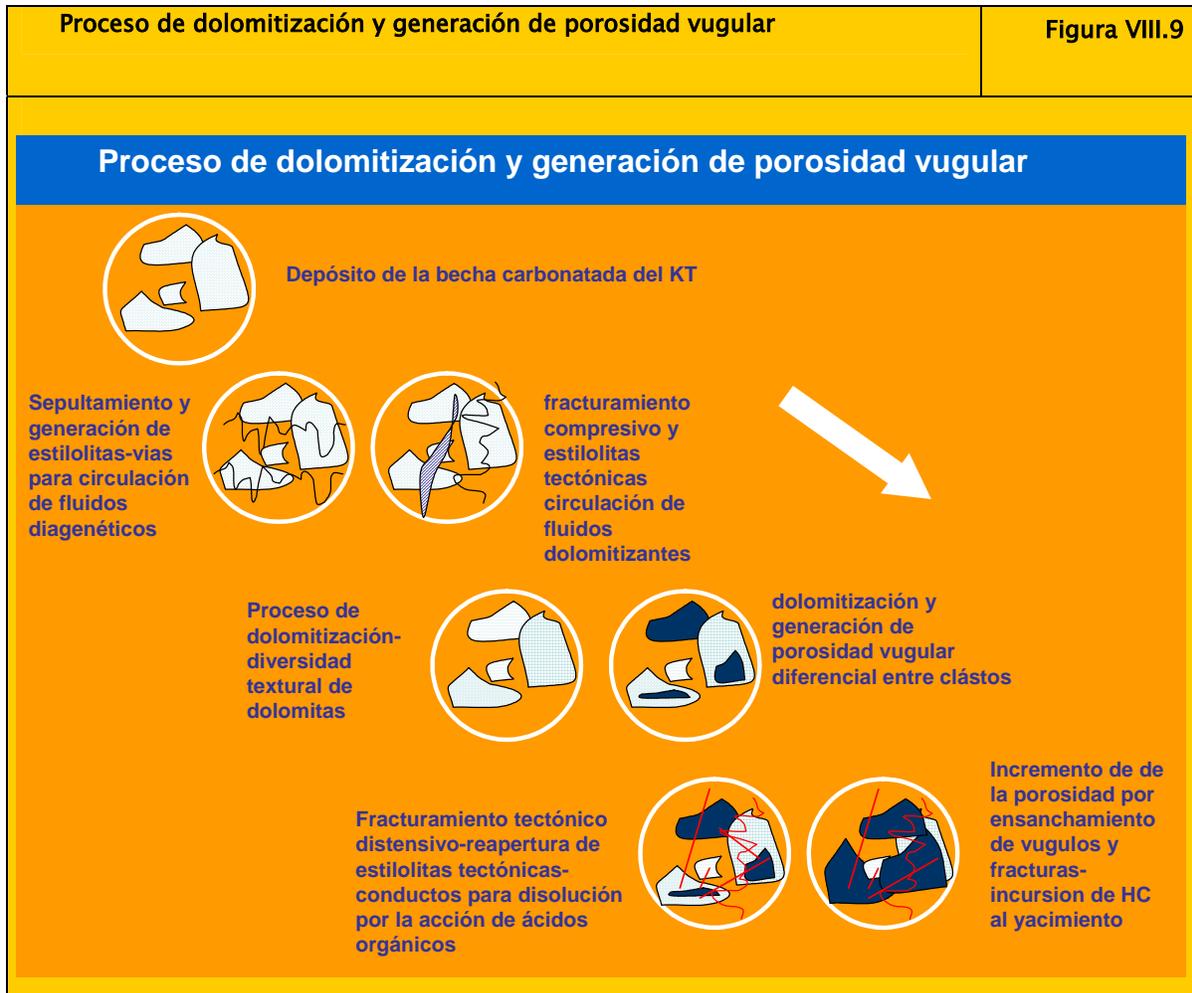
VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

Porosidad vugular originada por ácidos orgánicos

Figura VIII.8

Disolución que genera porosidad vugular a partir de fracturas y estilolitas. Disolución no asociada a procesos de dolomitización. Observese que el sistema poroso no es selectivo de la fábrica.





También existe evidencia en cristales de dolomita que son corroídos ya sea en sus bordes o a través de sus planos de crecimiento y crucero y donde se han atrapado inclusiones de hidrocarburos, evidenciando que el petróleo mismo pudo ser el agente corrosivo. En la muestra 2277 se observan evidencias de disolución de dolomita por hidrocarburos. Los planos de crecimiento de la dolomita son planos de debilidad para la disolución. Existe una parte importante de la matriz que se puede volver receptora de hidrocarburos, esto ocurre siempre asociada a

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

vúgulos que han sido agrandados por disolución donde este efecto ha penetrado a manera de halo alrededor del vúgulo parte de la matriz, el mejor de los casos es cuando esta matriz está dolomitizada por dolomita de grano medio a grueso con cristales planares-e, la disolución afecta los límites entre los cristales y no se requiere un volumen importante a disolver para que los hidrocarburos se alojen entre la porosidad intercrystalina.

VIII.5 Mineralogía asociada a eventos postdolomitización y disolución

La evolución de los paleofluidos post-dolomitización consiste de la precipitación de minerales en varias etapas.. Existe una etapa relacionada a los fluidos post dolomita donde ha precipitado anhidrita y otra parte donde los fluidos están relacionados a disolución con precipitación de pirita y marcasita. Una segunda etapa de disolución está relacionada a la precipitación de calcita y donde fluidos saturados en carbonato de calcio relacionados a incursión de hidrocarburos y que han interactuado con domos salinos. También se presentas fluidos más tardíos relacionados a corrosión de carbonatos donde ha precipitado cuarzo.

La distribución de las paragénesis dentro del campo permite diferenciar dos zonas de precipitación importante de esta última calcita escalenoédrica en la parte norte con los pozos 3001, 3002D, 3003D y otra en la porción Suroriental del Campo con los pozos Chac-1 y Chac-2. También la precipitación de anhidrita está restringida a ésta última porción del Campo. El cuarzo ocurre en la parte central. Las temperaturas encontradas en las calcitas escalenoédricas y cuarzo, son menores que las encontradas para las dolomitas y anhidrita evidenciado fases diagenéticas de precipitación tardía. Por su parte la anhidrita es posterior a dolomita barroca con cristales tabulares hasta de 3 cm.

VIII.6 Incursión de hidrocarburos e interacción con domos salinos

Durante el evento distensivo relacionado a la incursión de ácido orgánico ocurre emplazamiento de domos salinos a través del fracturamiento que vincula también fluidos diagenéticos que generan precipitación de calcita y forman parte de vías de migración e incursión de hidrocarburos al yacimiento.

La importancia de estos eventos es que en su inicio sirvieron como vías para el conducto de fluidos agresivos que disuelven carbonatos. Este es el evento diagenético más importante para la formación del yacimiento en la brecha KT del campo Cantarell. Para su formación se requirieron dos fenómenos coincidentes en el tiempo. El cambio de régimen tectónico de compresivo a distensivo con la generación de un sistema de fallas normales e intenso fracturamiento. Los efectos de este fracturamiento generaron vóculos y reactivaron fracturas antiguas así como estilolitas. Este evento por lo tanto conectó gran parte del sistema poroso previo. Corresponde al último evento de fracturamiento que ha sido observado en el Campo Cantarell y se caracteriza por fracturas no cementadas impregnadas de hidrocarburos. Su origen post-dolomitización está evidenciado porque corta a los cementos de dolomita que rellenan cavidades. Este fracturamiento es muy importante porque comunica a las porosidades formadas previamente y por tanto aumenta la porosidad y la permeabilidad de la brecha calcárea. Ejemplos de este fracturamiento se observan en muestras de núcleo de los pozos C-418D (N-2), Chac1 (N-5 y N-6), Chac-2, C-2092D, C-269D (N-1); los dos primeros del bloque autóctono (Sihil).

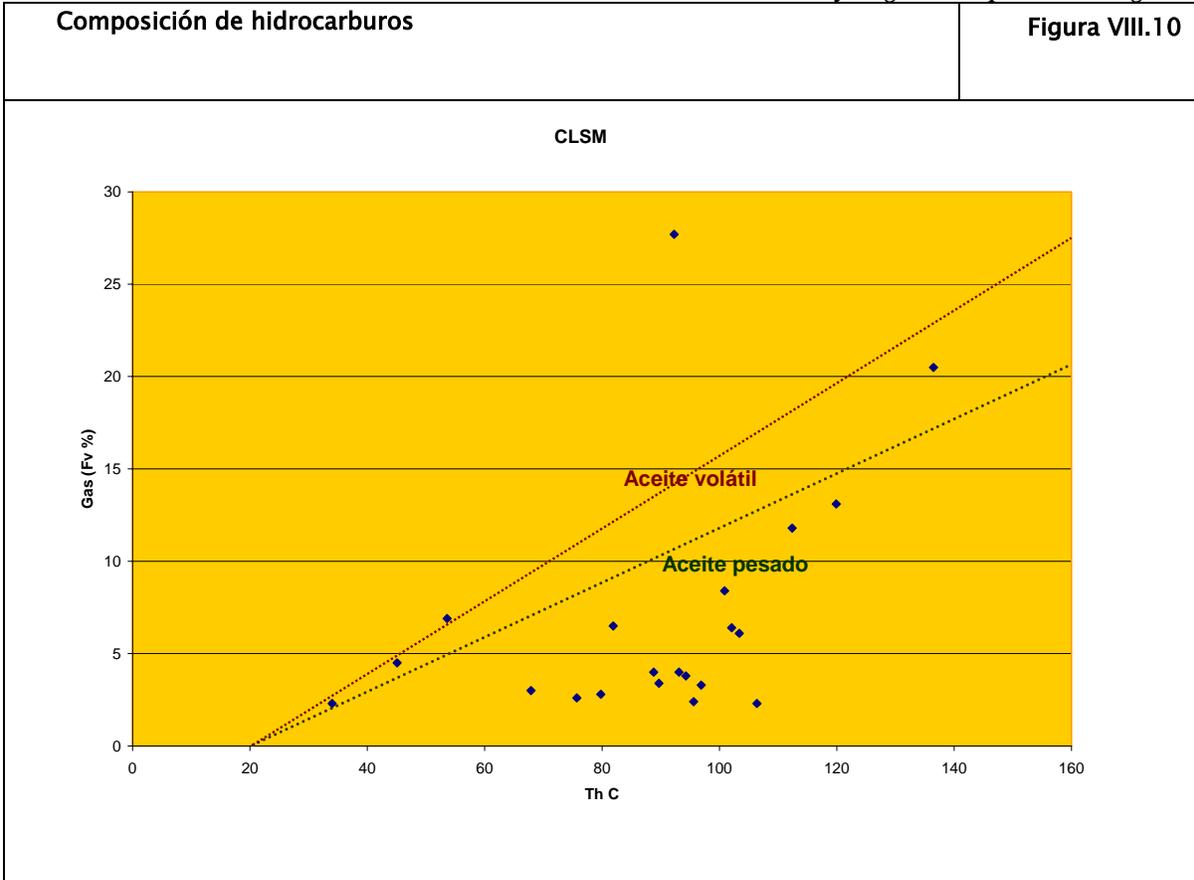
VIII.7 Composición de hidrocarburos y condiciones iniciales

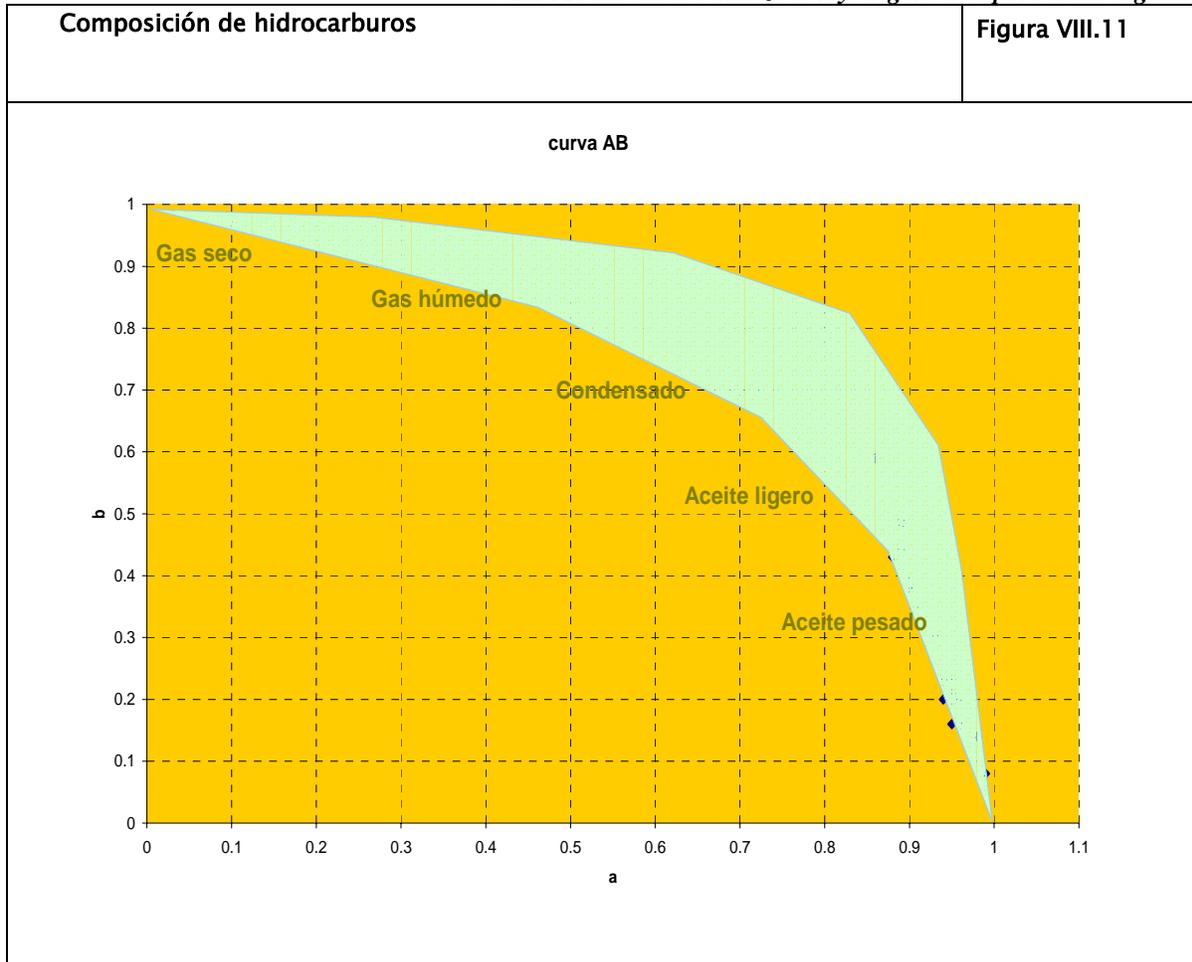
PVT en el Campo Cantarell

Composición de paleofluidos de petróleo en la brecha KT del Campo Cantarell

Derivado de los estudios composicionales de inclusiones fluidas el aceite atrapado en inclusiones es aceite pesado (Figs. VIII-10 y VIII-11) excepto en la muestra C-3001 donde han sido detectados aceites ligeros (ver anexo1). El CO₂ está presente con una concentración mol % entre 0 y 1. No se observaron gas o condensados en las inclusiones. Fueron identificadas diferentes tipos de inclusiones de petróleo: inclusiones incoloras con fluorescencia azul y contenido de alcanos ligeros, inclusiones amarillas a café con color de fluorescencia amarillo pálido a café y contenido de alcanos pesados. El aceite está asociado con sal y salmueras en la calcita escalenoédrica pero no se observaron cubos de sal en dolomita.

Las inclusiones acuosas son pobres en metano. Posiblemente debido a que el agua en equilibrio con los aceites pesados pobres en metano de Cantarell también contiene escaso metano.





Paleo-condiciones PVT de paleofluidos de petróleo

Las condiciones de temperatura de entrapamiento caen entre 100 y 130°C. Las condiciones de presión son variables con sobre presiones extremadamente altas ($\geq 1\text{Kbar}$) para las muestras C-2074, C-2052 y C-3001, deducidas a partir de las isocoras con la T_h más baja. Tales presiones altas podrían corresponder a condiciones litostáticas alcanzadas en las primeras etapas de la saturación de aceite del yacimiento. Otro régimen de presión alrededor de 400bar es deducido de las muestras C2074, C-2277 y C-3001. Esas condiciones podrían corresponder a condiciones hidrostáticas inducidas por fracturamiento. Finalmente regimenes de baja presión ($<350\text{ bar}$) y podrían ser interpretados

VIII Modelo de dolomitización y origen de la porosidad vugular

como el resultado de la producción de aceite actual marcado por disminución de presión (ver figuras en capítulo VII).

La presión que decrece con el tiempo podría ser la responsable del “stretching” de las inclusiones. Por consecuencia, reequilibrio transformaciones post-entrapamiento podría ser la explicación para el amplio histograma de Th para las inclusiones de petróleo. El stretching podría marcar los diferentes episodios del decremento de la presión confinante. Las inclusiones con hidrocarburos ligeros y de color claro muestran la Th mayor. Las inclusiones de petróleo con muy baja Th son de color y características de aceites pesados. Este tipo de aceite podría haber llegado al yacimiento primero mientras que el aceite más ligero pudo hacerlo después.

Conclusiones

Las evidencias geoquímicas y texturales sugieren la dolomitización de la brecha KT a partir de una historia de “sepultamiento” termo-bárica, en donde los fluidos dolomitizantes están probablemente relacionados con los fluidos expulsados por la implantación del régimen tectónico compresivo.

El modelo de dolomitización masiva sugerido corresponde con un escenario concordante con el subambiente diagenético de “zona de cinturón cabalgado” donde el bombeo de fluidos y fuente de magnesio sería a partir de los fluidos expulsados durante el evento compresivo de la formación de la estructura de Cantarell.

Los fluidos dolomitizantes se caracterizaron por presentar altas temperaturas, comprendidas entre 80 y 120°C, predominando los valores entre 100 y 110°C, y localmente altas presiones tal y como se deriva del modelado PVTX. Asimismo la presencia de fluidos calientes en la génesis de la dolomitización en la brecha KT ha sido corroborada mediante el comportamiento de la composición isotópica del oxígeno en las dolomitas.

El comportamiento de los halógenos en inclusiones fluidas sugiere la presencia de una solución de origen marino, evolucionada mediante evaporación, intercambio agua/roca y muy posiblemente dilución con salmueras de menor salinidad, ya que las relaciones Na/Br_m y Cl/Br_m entre otras, se corresponden con aguas de mayor

salinidad que la encontrada en las inclusiones fluidas indicando, por tanto, que el origen de los solutos está ligado a salmueras de origen evaporítico.

También se determinó con base en relaciones petrográfica y catodoluminiscencia que la primera generación de porosidad vugular en la brecha BKS es congénita al proceso de dolomitización masiva.

El origen de la porosidad vugular final presente en el Campo Cantarell está relacionada en parte a la incursión de ácidos orgánicos a través de fracturas y estilolitas.

Parte importante de la incursión de hidrocarburos está íntimamente ligada al fracturamiento desarrollado al evento tectónico distensivo y por tanto al emplazamiento de domo salino al este del Campo.

ANEXO

Modelado PVTX

Se seleccionaron 5 muestras para el modelado PVTX de los fluidos atrapados como inclusiones fluidas en los cementos de calcita y dolomita estudiados. Estos estudios se realizaron en el laboratorio del CREGU-G2R-UHP de Nancy (Francia) y estuvieron a cargo del Dr. Jacques Pironon. El estudio comprende la identificación del origen y tipo composicional de las inclusiones fluidas a partir de su análisis mediante microscopía de luz transmitida, fluorescencia UV, microespectrometría Raman, micro-FT-IR, microscopía confocal láser (CLSM) y el modelado de los resultados mediante el software AIT (Aqueous Inclusion Thermodynamics) y PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics) (Pironon et al., 1998, Pironon et al., 2001, Thiery et al., 2000).

Las muestras de dolomita fueron elegidas en función de su representatividad textural por lo que han sido incluidas en este estudio dolomitas de reemplazamiento y cemento de dolomita, ambos presentes cada muestra. También se han incluido dos muestras de calcita escalenoédrica.

Los estudios microtermométricos se realizaron tanto sobre inclusiones acuosas como inclusiones de hidrocarburos. Inicialmente, se determinaron las temperaturas de homogeneización, sin exceder los 150°C para evitar una posible decrepitación térmica de las inclusiones. Debido a que las inclusiones fluidas contenidas en carbonatos pueden decrepitar durante los ensayos

microtermométricos a baja temperatura, debido a la expansión de las fases sólidas formadas, la obtención de temperaturas de fusión del hielo fue limitada para evitar la destrucción de las mismas. La homogeneización de las inclusiones acuosas fue siempre por desaparición de la burbuja de vapor. Cuando la burbuja de vapor o de gas es de alta movilidad, las mediciones pueden ser realizadas con precisión. Sin embargo, la fase de vapor y/o gas frecuentemente se fija a la pared de la inclusión y no se mueve con el incremento de la temperatura. En este caso la T_h se determinó etapa por etapa mediante una serie de episodios de enfriamiento-calentamiento (Método cíclico ver Goldstein y Reynolds, 1994).

A1.2.1 Muestra 2052

Esta muestra está constituida por dolomita de reemplazamiento barroca y cemento de dolomita barroca; en este último se realizó el estudio. La apariencia oscura de los cristales de dolomita zonados es debida a la presencia de inclusiones decrepitadas naturalmente.

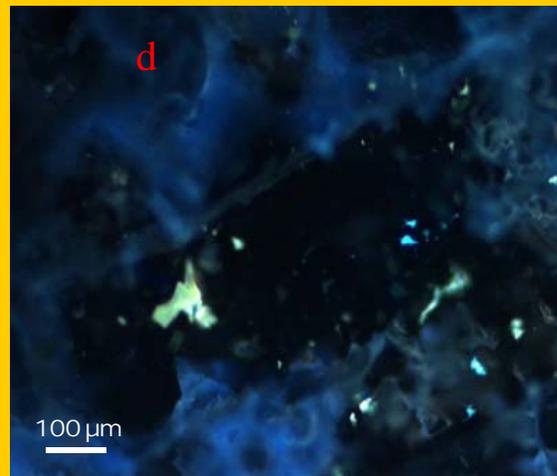
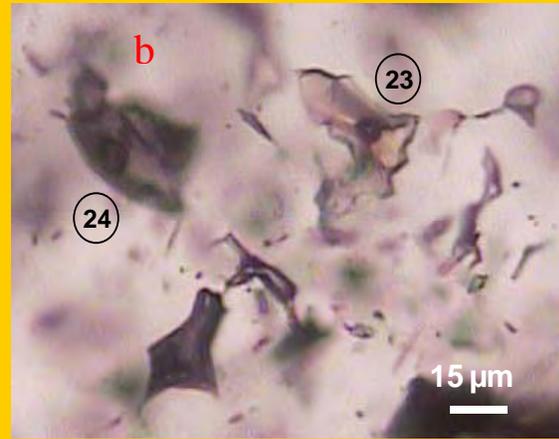
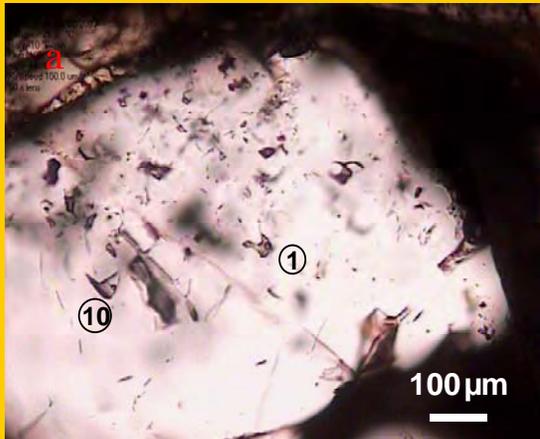
Esta muestra contiene inclusiones fluidas acuosas bifásicas (líquido + vapor) a temperatura ambiente (Figura A1-1). Las T_h medidas presentan valores que varían entre 75 y 120°C, con dos máximos situados entre 85°C y 110°C (Figura A1-2). Las temperaturas de fusión del hielo en las inclusiones acuosas varían entre -8°C y 0°C (Figura A1-2). Las temperaturas de homogeneización más altas probablemente son debidas a alteraciones inducidas por el calentamiento de la muestra.

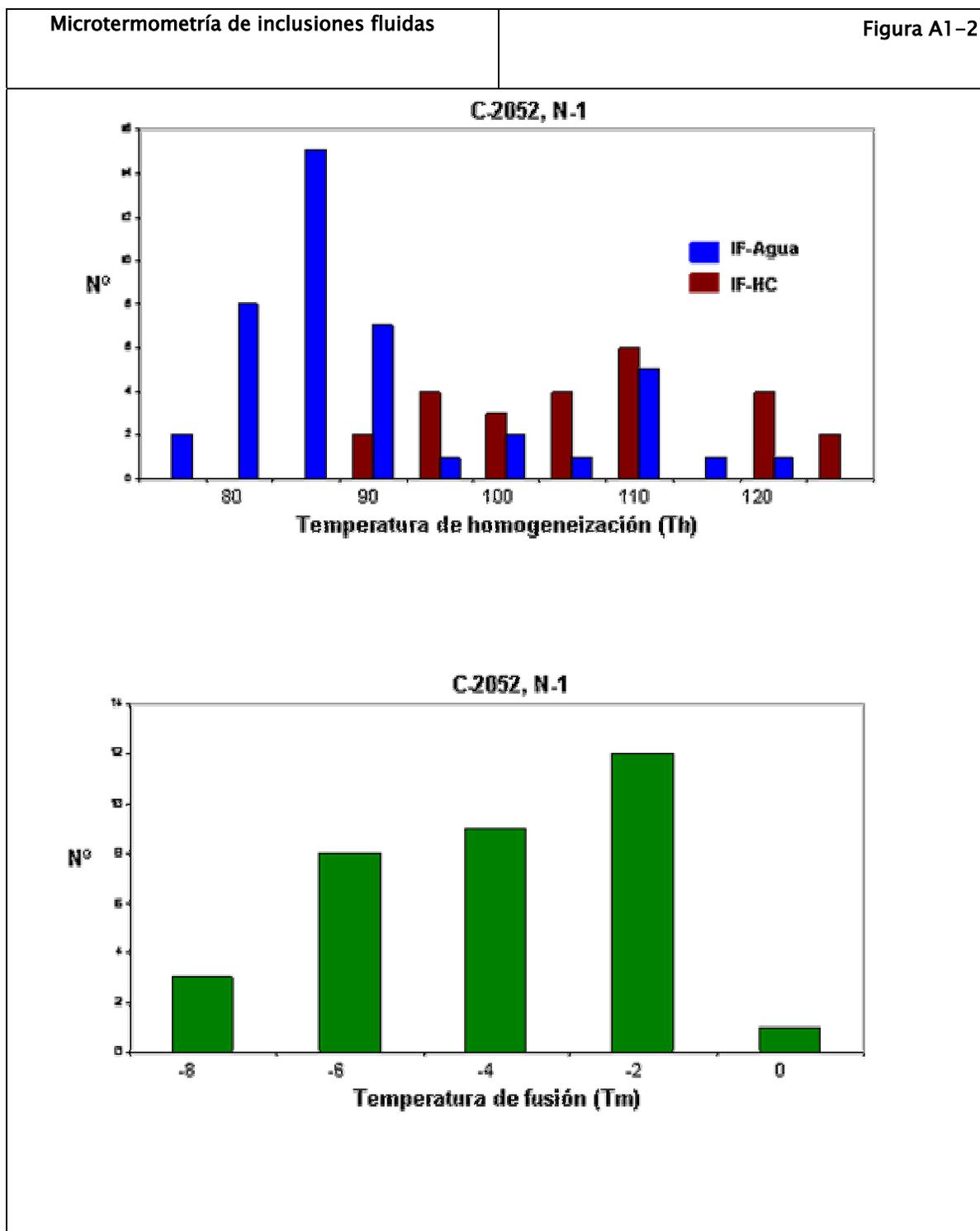
Las inclusiones de hidrocarburos petrográficamente parecen haber sido atrapadas al mismo tiempo que las acuosas (Figura A1-1). Las inclusiones de hidrocarburos son bifásicas de color café e incoloras. Estas últimas fueron reconocidas por emitir fluorescencia color azul, mientras que las de color café emiten fluorescencia de color amarillo crema. Las temperaturas de homogeneización de estas inclusiones varían entre -25 y $+120^{\circ}\text{C}$ (Figura A1-2). El histograma de distribución muestra un máximo situado a 105°C . No se observó relación alguna entre el color de fluorescencia de las inclusiones y la Th. Es de destacar que la Th media de las inclusiones de hidrocarburos es mayor que la Th media de las inclusiones acuosas estudiadas, por lo que es la primera vez, que se reporta este comportamiento.

Petrografía de inclusiones fluidas-Muestra 2052

Figura A1-1

a) Inclusiones de agua, b) inclusiones de hidrocarburos, c) inclusión de hidrocarburo y correspondiente fluorescencia UV en d)





Microespectrometría Raman

La tabla A1.1 muestra los resultados del contenido de metano en las inclusiones de las muestras estudiadas. De 14 inclusiones estudiadas en esta muestra se observaron nueve inclusiones con contenido de metano por debajo de los límites de detección. Para las restantes 5 la concentración de metano es muy baja, de entre 0.00129 y 0.0408 molal.

Raman				Tabla A1.1						
Contenido de Metano		Datos Raman			Tabla1					
Muestra	Inclusión	espectro	T C	A (CH4)	A(H2O)	(CH4)/(H2O)	m(CH4)	Th	m(CH4)	
C-3001	100	t128-t132	130	335	3542473	0.000095	0.0056	78.1	0.0056	
C-3001	101	t130	130	254	1539148	0.000165	0.0092	una fase	0.0092	
C-3001	105	t134	100	613	1768636	0.000347	0.0228	78.2	0.0228	
C-3001	104	t136	100	139	2307784	0.00006	0.003	77.8	0.003	
C-3001	108	t135	100	318	2246540	0.000142	0.009	78.3	0.009	
C-2052	21	t794	110	740	2793984	0.000265	0.0159	97.6	0.0159	
C-2052	34	t796	110	0	1539148	0	0	83.1	0	
C-2052	35	t797	110	1100	1763664	0.000624	0.0408	84.2	0.0408	
C-2052	37	t798	110	0	2307784	0	0	84.2	0	
C-2052	39	t799	110	0	2246540	0	0	85.9	0	
C-2052	40	t800	110	0	2246540	0	0	80.4	0	
C-2052	10	t801	110	1154	4407308	0.000262	0.0158	110.1	0.0158	
C-2052	11	t802	110	0	0	0	0	11.5	0	
C-2052	46	t803	110	1310	5801376	0.000226	0.0137	84.9	0.0137	
C-2052	12	t804	110	861	4016197	0.000214	0.0129	90.3	0.0129	
C-2052	3	t805	110	0	0	0	0	109.6	0	
C-2052	1100	t806	110	0	0	0	0	87.7	0	
C-2052	101	t807	110	0	0	0	0	82.9	0	
C-2052	103	t808	110	0	0	0	0	83	0	
C-2074	A25	t886	130	742	903552	0.000821	0.0563	>150	0.0563	
C-2277	59	t1032	120	620	776825	0.000798	0.0557	91	0.0557	
C-2277	60	t1033	120	182	660772	0.000275	0.0195	89.8	0.0195	
C-2277	58	t1034	120	620	870789	0.000712	0.0502	108	0.0502	

Microespectrometría FT-IR

Los resultados de micro-FT-IR en cinco inclusiones fluidas de hidrocarburos estudiadas muestran la presencia de componentes alifáticos, CO₂ y CH₄ (tabla A1-2). El contenido de CO₂ varía de 0.4 a 1 mol%, el contenido de CH₄ varía de 22.7 a 34.7 mol%, la relación alifática CH₂/CH₃ corresponde con la estimada de la cadena alifática larga y varía de 1.4 a 3.3. Las inclusiones incoloras muestran las relaciones más bajas de CH₂/CH₃

FTIR		Tabla A1.2					
Contenido de gas Datos FTIR Tabla 2							
Muestra	espectro	n inclusión	(CH4)m	(CO2)m	(Alk)m	CH2/CH3m	
C-99	JP930	1	19.6	0.3	80.1	5.3	
C-99	JP931	2	29.7	0.2	70.2	3.2	
C-99	JP932	34	31.9	0	68.1	4.1	
C-99	JP933	100	33.3	0.1	66.6	3.9	
C-99	JP935	47	30.8	0.5	68.7	4	
C-99	JP936	102	46.1	0.2	53.7	4.8	
C-99	JP937	103	32.2	0	67.8	5.8	
C-2052	JP938	16	34.7	1	64.3	3.3	
C-2052	JP939	29	36.9	0.5	62.6	1.9	
C-2052	JP940	23	34.5	0.5	65	3	
C-2052	JP941	1	32.4	0.4	67.2	1.4	
C-2052	JP942	2	22.7	0.9	76.5	3.3	
C-2074	JP943	1	11.8	0.8	87.3	3.3	
C-2074	JP944	a1	24	0.5	75.4	3	
C-2074	JP945	2	22.8	0.6	76.7	2.2	

Microscopía Confocal Láser (CLSM)

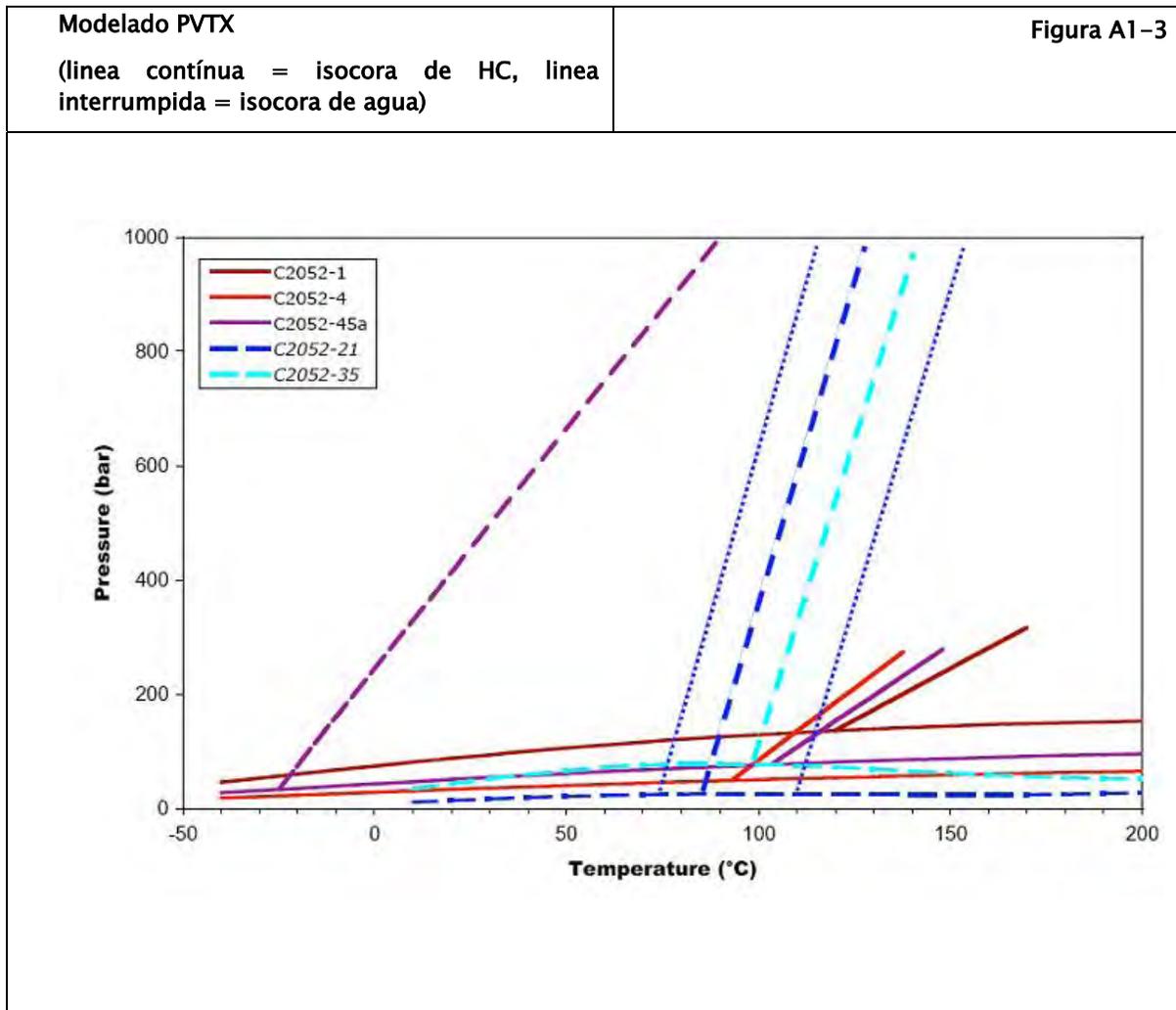
Los resultados de las mediciones volumétricas para 10 inclusiones se presentan en la tabla A1-3 . El porcentaje de gas de las inclusiones varía entre 1.5 y 20.4%.

CLSM				Tabla A1.3			
Mediciones volumétricas CSLM tabla3							
Muestra	inclusión	volumen de fase vapor	volumen de inclusión	Fv (gas%)	Th C	Fv (gas%)	
C99		47	2504	36695	6.4	102.1	6.4
C99		48	16	606	2.6	75.7	2.6
C99		84	357	2656	11.8	112.4	11.8
C99		54	27	957	2.8	79.8	2.8
C99		53	82	3000	2.7	74.3	2.7
C99		63	4	207	1.7	74.7	1.7
C99		2	45	2565	1.7	73.4	1.7
C99		7	144	2065	6.5	81.9	6.5
C99		30	128	3729	3.3	96.9	3.3
C-3001		63	7417	19373	27.7	92.3	27.7
C-3001		69	10	486	2	41.1	2
C-3001		71	4986	19301	20.5	136.5	20.5
C-3001		72	239	5083	4.5	45.1	4.5
C-3001		55	54	1847	2.9	56.4	2.9
C-3001		58	24	1060	2.3	34	2.3
C-3001		57	128	1712	6.9	53.6	6.9
C-3001		59	6	533	1	50.2	1
C-2052		17	12	500	2.4	95.6	2.4
C-2052		23	258	5800	4.3	104.1	4.3
C-2052		29	299	2253	11.7	116.8	11.7
C-2052		1	435	2872	13.1	119.9	13.1
C-2052		2	113	3191	3.4	90.9	3.4
C-2052		4	60	1446	4	93.1	4
C-2052	45a		51	790	6.1	103.4	6.1
C-2052	45b		39	488	7.4		7.4
C-2052	45c		1	97	1.5	86.1	1.5
C-2052		43	1231	4809	20.4	101.5	20.4
C-2074	a1		493	5348	8.4	100.9	8.4
C-2074	a2		92	1220	7	102.2	7
C-2074	a3		29	794	3.5	101	3.5
C-2074	a4		33	1418	2.3	106.4	2.3
C-2074	a5		950	26637	3.4	89.7	3.4
C-2074	b1		523	6400	7.6		7.6
C-2074	b2		65	4070	1.6	133.3	1.6
C-2277		51	33	1090	3	67.9	3
C-2277		54	11	277	4	88.8	4
C-2277		55	40	1025	3.8	94.3	3.8

Modelado PVTX

En la figura A1-3 se ha representado las isopletas e isocoras calculadas mediante los datos obtenidos. La ubicación de la isopleta del petróleo es característica de los aceites pesados. No se observa intersección alguna entre las isocoras calculadas para las inclusiones acuosas y las calculadas para las inclusiones de hidrocarburos. Únicamente una isocora de hidrocarburo intercepta la base de una

isocora acuosa a 80 bares y 100°C. Todo ello parece indicar que las inclusiones acuosas y de hidrocarburos no son contemporáneas. Este hecho vendría apoyado por la ausencia de cantidades importantes de metano en las inclusiones acuosas, indicando que no existiría equilibrio termodinámico entre las fases acuosa y de hidrocarburo.



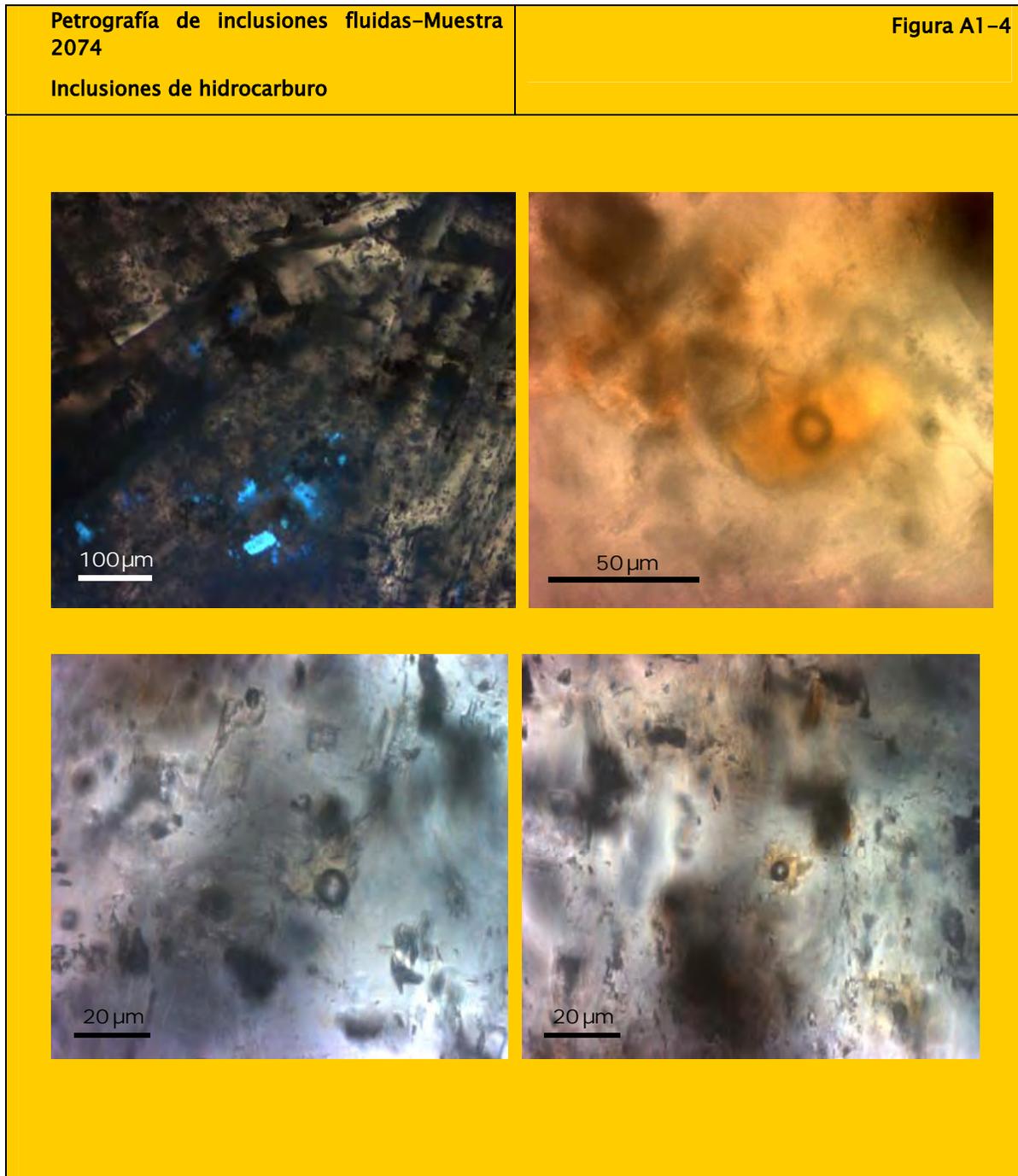
A1.2.2 Muestra C-2074

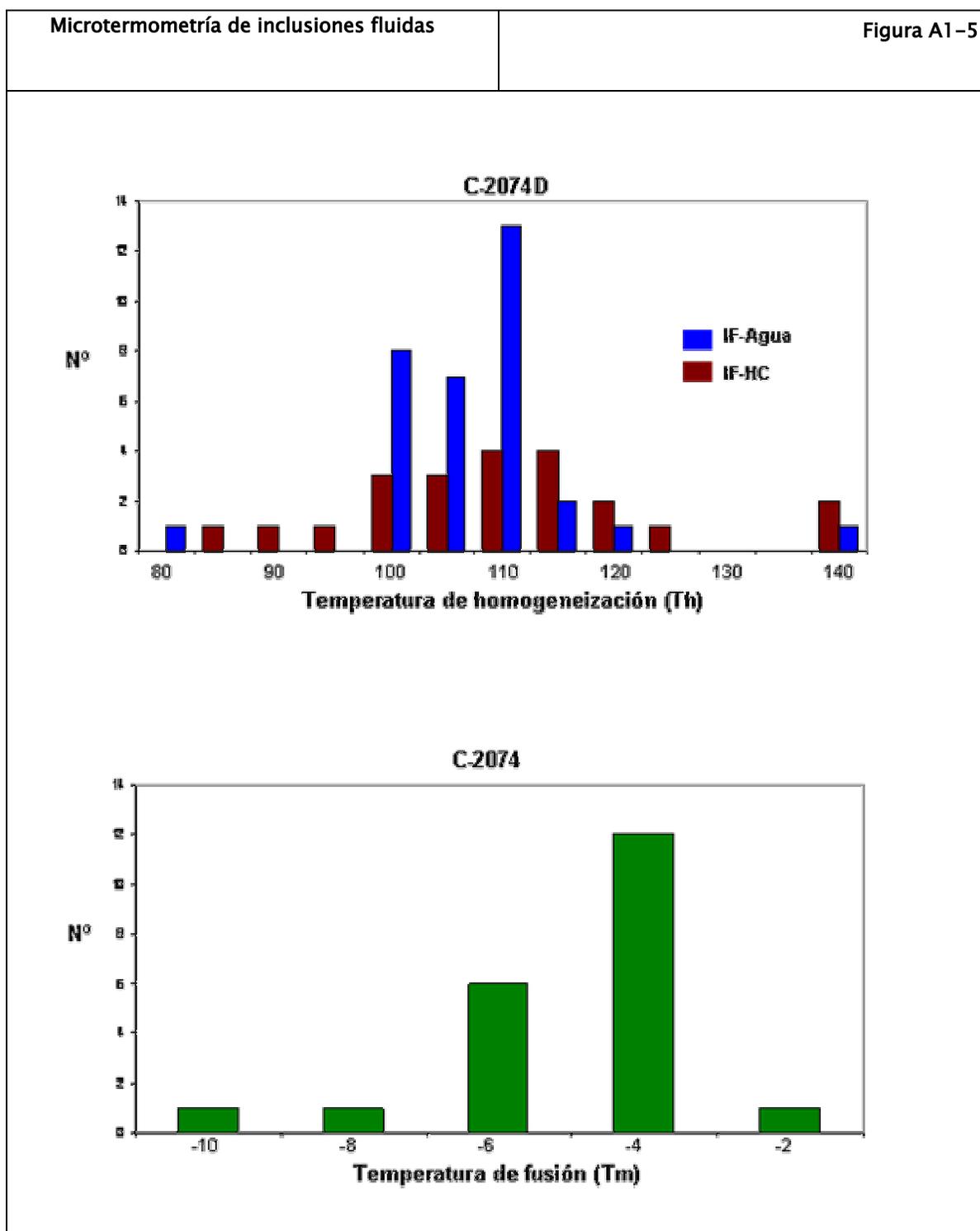
Esta muestra consiste de dolomita de reemplazamiento barroca y cemento de dolomita barroca. Las inclusiones fluidas (acuosas e hidrocarburos) se localizan en los sobrecrecimientos de cemento de dolomita barroca (Figura A1-4).

Las inclusiones acuosas son monofásicas a bifásicas y presentan temperaturas de homogeneización que varían de 80 a 140°C, con un máximo de distribución bien delimitado situado a 110°C (Figura A1-5). La homogeneización ocurre en fase líquida. Las temperaturas de fusión del hielo en las inclusiones acuosas se localizan entre -10 y -1°C, con un máximo de distribución situado a -4°C y que corresponde a una salinidad del 6 % en peso eq. de NaCl (Figura A1-5). Cuando pudo ser medida, la temperatura eutéctica del sistema acuoso se sitúa alrededor de -30°C indicando la presencia de otros cationes además del Na⁺. Las inclusiones acuosas parecen presentar una población principal de salinidad baja a intermedia y Th de 110°C.

Las inclusiones de petróleo son bifásicas, con colores que van del amarillo al rojo y colores de fluorescencia variables (azul intenso, amarillo pálido, café claro), también se presentan escasas inclusiones monofásicas incoloras con colores de fluorescencia azul. Las inclusiones de hidrocarburos están asociadas con inclusiones acuosas. Algunas inclusiones de hidrocarburo (Figura A1-4) muestran la presencia de una fase acuosa adicional. Las inclusiones rojas muestran una rara heterogeneidad de su contenido, su color y fluorescencia no son uniformes.

Solo una Th ha sido medida cerca de -2°C para las inclusiones de hidrocarburos





Microespectrometría Raman

Únicamente fué posible el estudio de una inclusión en esta muestra con contenido de metano muy bajo de 0.0563 molal (tabla A1-1).

Microespectrometría FT-IR

Los resultados de micro-FT-IR en tres inclusiones fluidas de hidrocarburos estudiadas muestran la presencia de componentes alifáticos, CO₂ y CH₄ (tabla A1-2). El contenido de CO₂ varía de 0.5 a 0.8 mol%, el contenido de CH₄ varía de 11.8 a 24.0 mol%, la relación alifática CH₂/CH₃ corresponde con la estimada de la cadena alifática larga y varía de 75.4 a 87.3. Esta muestra presentó los contenidos más bajos de metano.

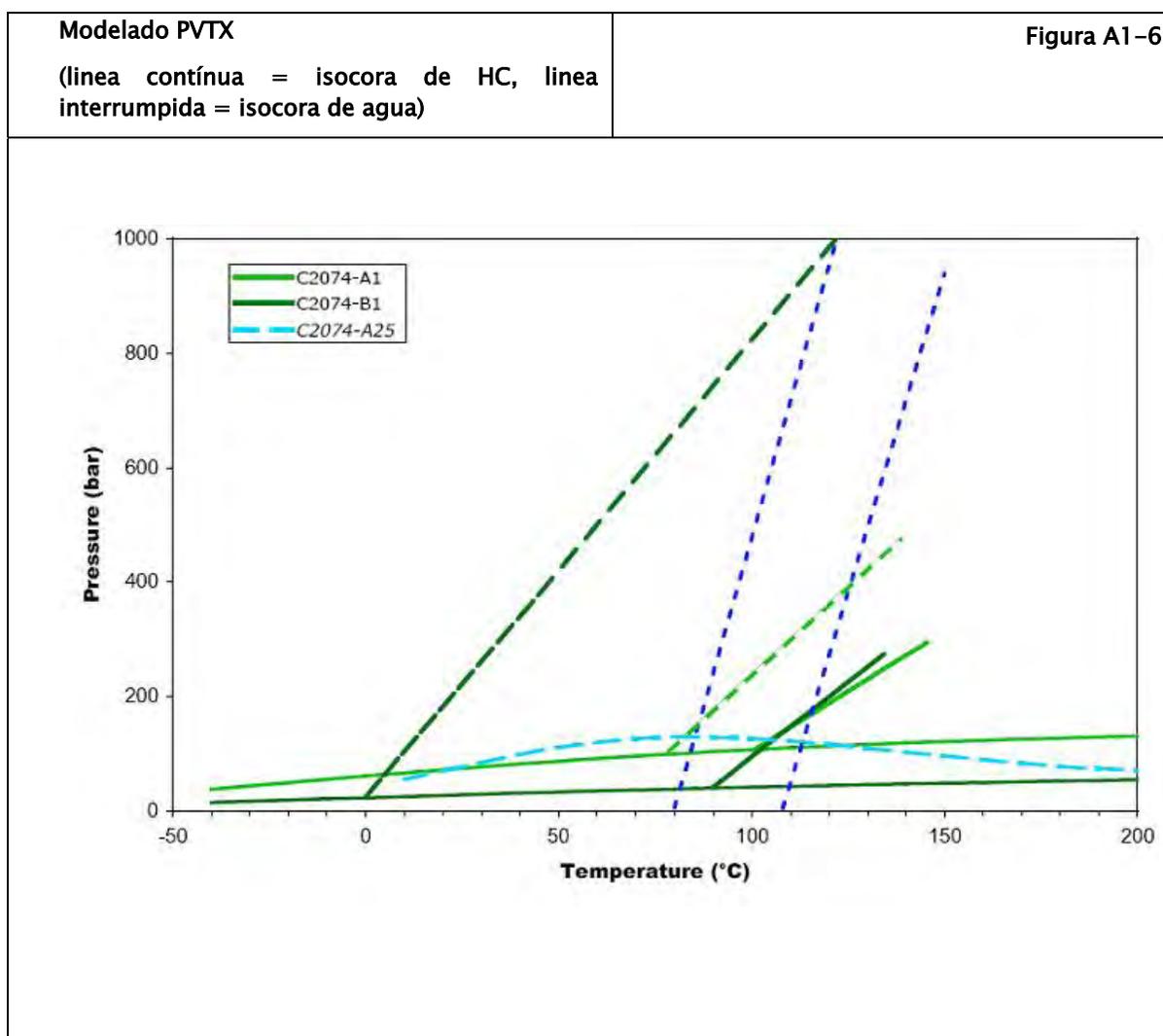
Microscopía Confocal Láser (CLSM)

Los resultados de las mediciones volumétricas para 7 inclusiones se presentan en la tabla A1-3 . El porcentaje calculado de gas de las inclusiones varía de 1.6 a 8.4%.

Modelado PVTX

El diagrama P-T de la muestra C-2074 (figura A1-6) muestra dos isopletras y sus correspondientes isocoras de petróleo y únicamente una isopletra de una inclusión acuosa. Esta inclusión tiene Th mayor de 150°C, probablemente debida al intenso stretching creado durante el muestreo o la preparación de la muestra. La ubicación de las isopletras de petróleo es característica de un aceite pesado. La intersección de las isocoras de petróleo y acuosas cae en tres dominios de P-T:

1000 bar/120°C, 400 bar/125°C y 200 bar/115°C alcanzadas durante la caída de presión en el yacimiento.



A1.2.3 Muestra C- 2277

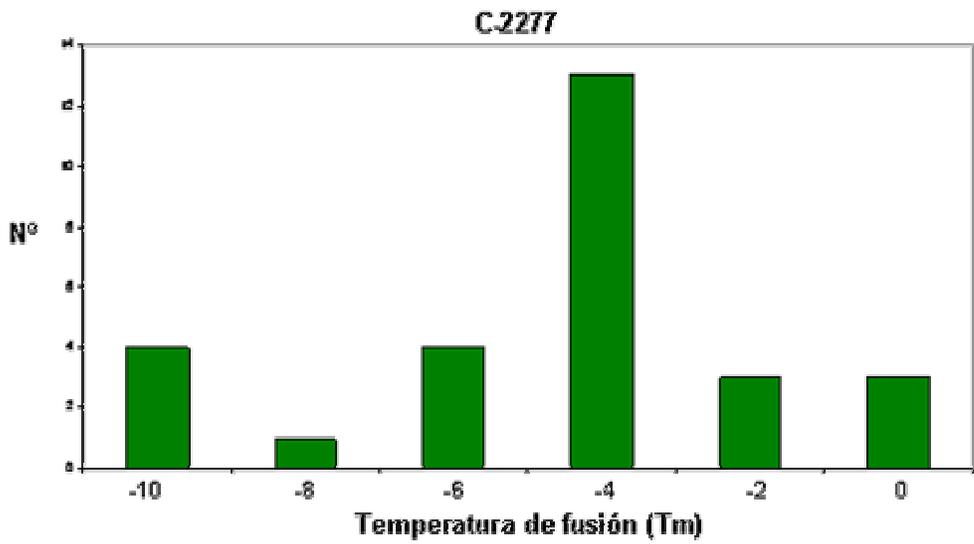
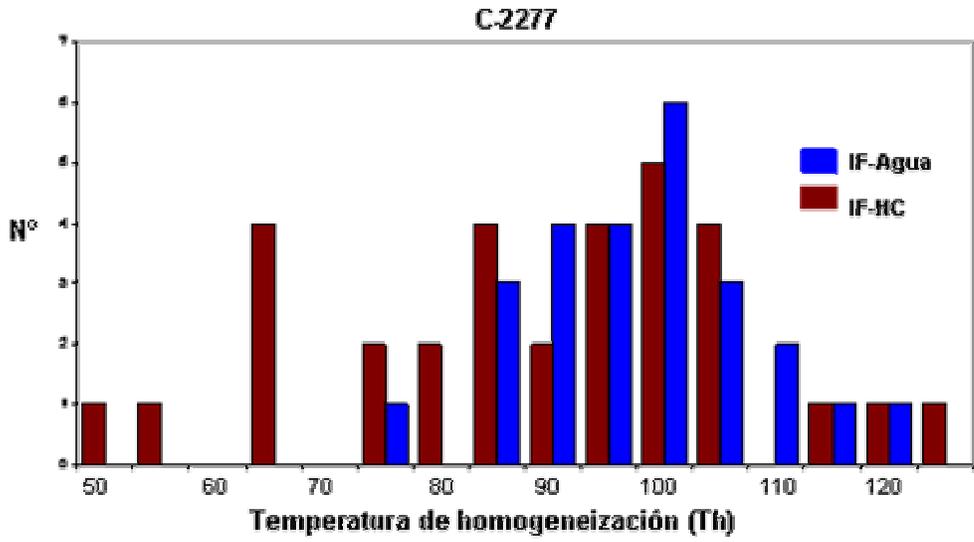
Esta muestra está constituida por cristales zonados de dolomita con centros turbios y sobrecrecimientos transparentes. Es común la presencia de aceite residual que impregna los espacios intercristalinos dejados por los cristales del cemento de dolomita.

Las inclusiones acuosas son de dos fases y muestran un amplio rango de valores de T_h , de 75 a 120°C (Figura A1-7). Las temperaturas de fusión de inclusiones acuosas se midieron en tres tipos de inclusiones: inclusiones de dos fases (L+V) a baja y alta temperatura; inclusiones de dos fases (L+V) a alta temperatura; e inclusiones de tres fases (Lo+Lw+V, Lo= aceite líquido, Lw=agua líquida, V=vapor), El histograma de temperaturas de fusión (Figura A1-7) muestra una distribución de T_m entre -10 y 0°C. Se obtuvieron dos valores de salinidades a T_m de -10°C (14 w% NaCl_{eq}) y T_m de -4°C (6.5 wt% NaCl eq.). La temperatura de fusión de una inclusión de tres fases fue de -4°C.

Las inclusiones de hidrocarburos se localizan en los bordes de las zonas de crecimiento de los cristales dolomita. Estas inclusiones están asociadas con inclusiones que en su momento fueron impregnaciones de hidrocarburos y por recristalización fueron atrapadas como inclusiones fluidas. Dos tipos de inclusiones fluidas de hidrocarburo fueron observadas mediante fluorescencia UV: (1) inclusiones fluidas oscuras que presentan color de fluorescencia café; (2) inclusiones fluidas de color amarillo claro que presenta con color de fluorescencia en amarillo intenso. En algunos casos, las inclusiones de hidrocarburo sufrieron stretching y dieron origen a pequeñas inclusiones "satélite".

La homogenización de las inclusiones de hidrocarburos es a fase líquida. El histograma de T_h (Figura A1-7) es amplio con un rango de de 45 a 120° C, con moda de T_h en 95°C.

Microtermometría de inclusiones fluidas Figura A1-7



Microespectrometría Raman

Tres inclusiones fluidas fueron estudiadas en esta muestra resultando contenido bajo en metano que varía de 0.0195 a 0.0557molal (tabla A1-1).

Microespectrometría FT-IR

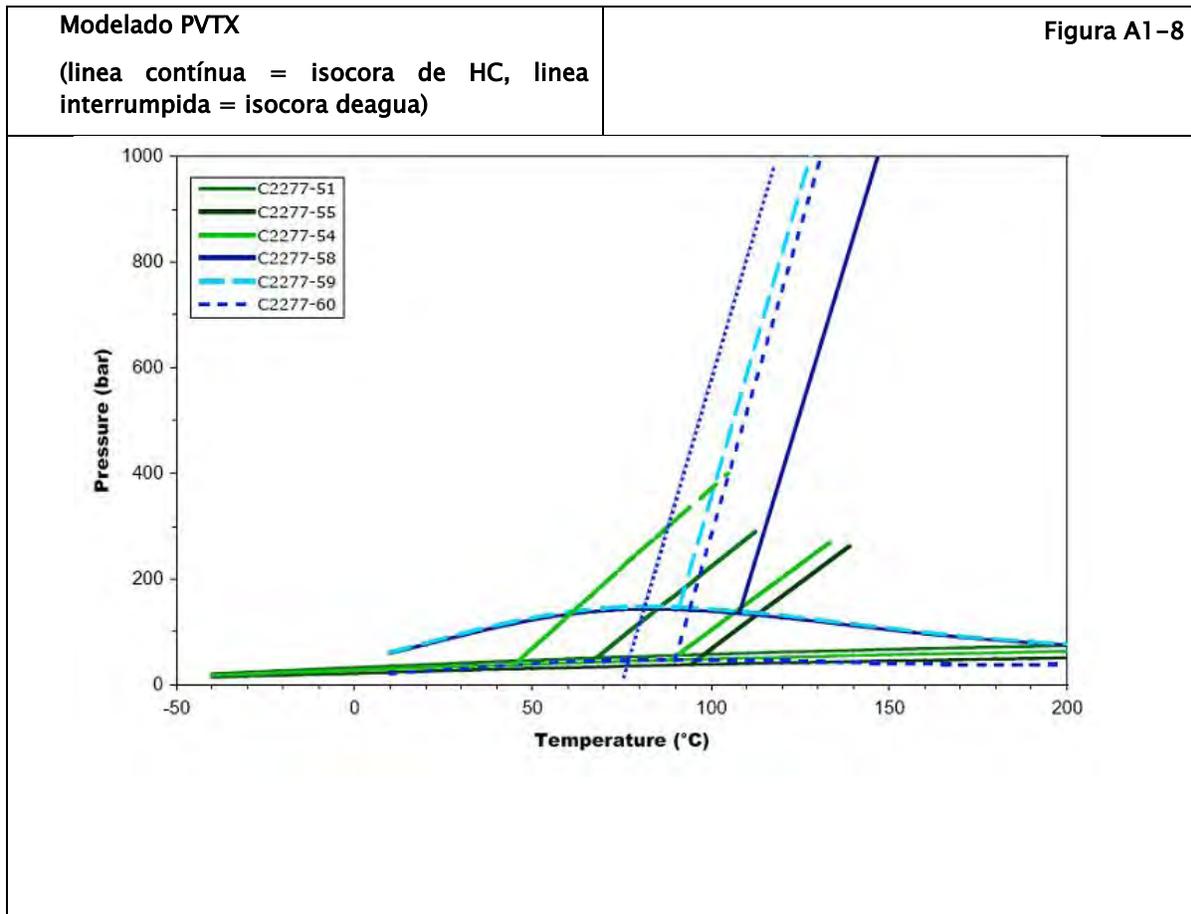
Esta muestra no presenta las características necesarias para ser estudiada por esta técnica. Se requiere la presencia de inclusiones grandes ($>20 \mu\text{m}$) y de una gran transparencia del cristal de carbonato en las vecindades de la inclusión.

Microscopía Confocal Láser (CLSM)

Los resultados de las mediciones volumétricas para 3 inclusiones se presentan en la tabla A1-3. El porcentaje de gas de las inclusiones varía de 3.0 a 4.0%.

Modelado PVTX

El diagrama P-T (Fig. A1-8) muestra intersecciones (la intersección representa el punto donde dos fluidos coexisten a la misma presión y temperatura, para este caso los HC y el agua de las inclusiones fluidas) entre isocoras acuosas y de petróleo a presiones más bajas de 400bar y temperaturas entre 100 y 115C. Las isopleas de inclusiones acuosas se localizan encima de las isopleas de inclusiones de hidrocarburos que se ubican a muy bajas presiones.



A1.2.4 Muestra C-3001

Esta muestra está compuesta por cristales de calcita (calcita escalenóédrica) muy ricos en inclusiones fluidas dispuestas al azar en la calcita. Los cristales presentan una apariencia oscura debido a que un gran número de inclusiones aparecen decrepitadas y con evidentes pérdidas de fluido (Figura A1-9).

Las inclusiones acuosas son bifásicas y se encuentran dispersas en el seno de los cristales de calcita. Estas inclusiones homogeneizan por desaparición de la burbuja de vapor hacia la fase líquida. Las T_h obtenidas varían entre 70 y 120°C, con un máximo de distribución situado alrededor de 80°C (Figura A1-10). Las

inclusiones bifásicas acuosas muestran gran variabilidad de $T_{m_{hielo}}$ con un máximo localizado a -3°C (Figura A1-10), aunque esta variabilidad no parece estar controlada por la disposición de las inclusiones con respecto al cristal de calcita, ya que las inclusiones con $T_{m_{hielo}}$ alrededor de -12°C aparecen en la misma zona que las inclusiones que presentan menor salinidad. Las temperaturas eutécticas medidas se sitúan entre -46 y -40°C , sugiriendo la presencia de otras sales en solución (CaCl_2) además de NaCl .

Las inclusiones de hidrocarburo presentan una morfología que varía desde cristales negativos hasta formas irregulares elongadas. Bajo luz polarizada, las inclusiones de hidrocarburos presentan un cambio importante en su relieve según la orientación: el contorno de la inclusión desaparece en una orientación y es muy contrastado a 90° , hecho que indica que el índice de refracción del aceite es muy similar al de la calcita, aproximadamente de 1.5. El número de fases presente en estas inclusiones varía de una (monofásica) a cuatro (tetrafásica) (Figura A1-9).

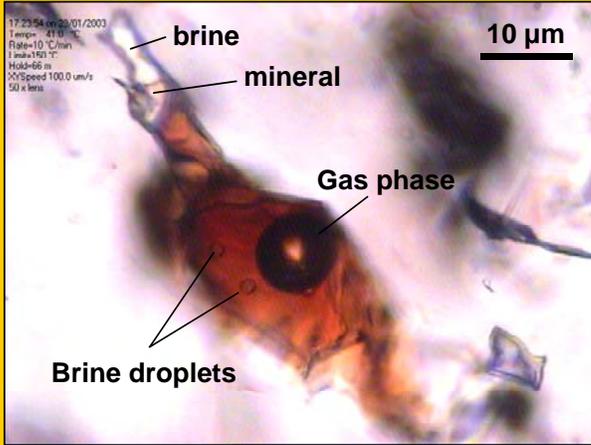
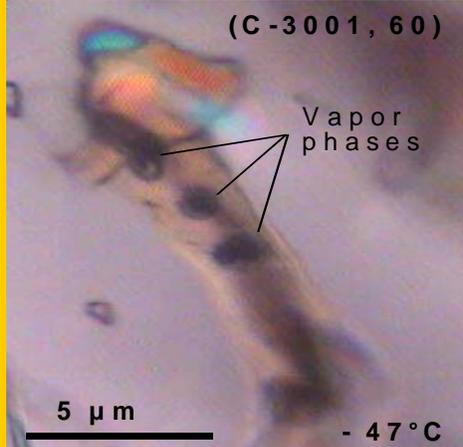
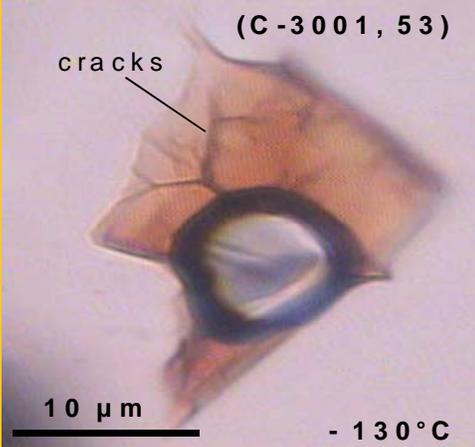
Las características físicas exhibidas por las inclusiones con hidrocarburo son muy variables, con morfologías que van desde cristales negativos hasta elipsoidales, y colores que va café a amarillo claro o incoloras. Las inclusiones incoloras son normalmente monofásicas; las inclusiones amarillas tienen un contenido en fases muy variable mientras que las inclusiones café son en la mayoría de los casos tetrafásicas. La respuesta fluorescente a la luz UV en estas inclusiones es variable tanto en color como intensidad. Generalmente, las inclusiones amarillas presentan colores que varían desde el azul grisáceo hasta café pálido (Figura A1-9); las inclusiones de color café presentan una

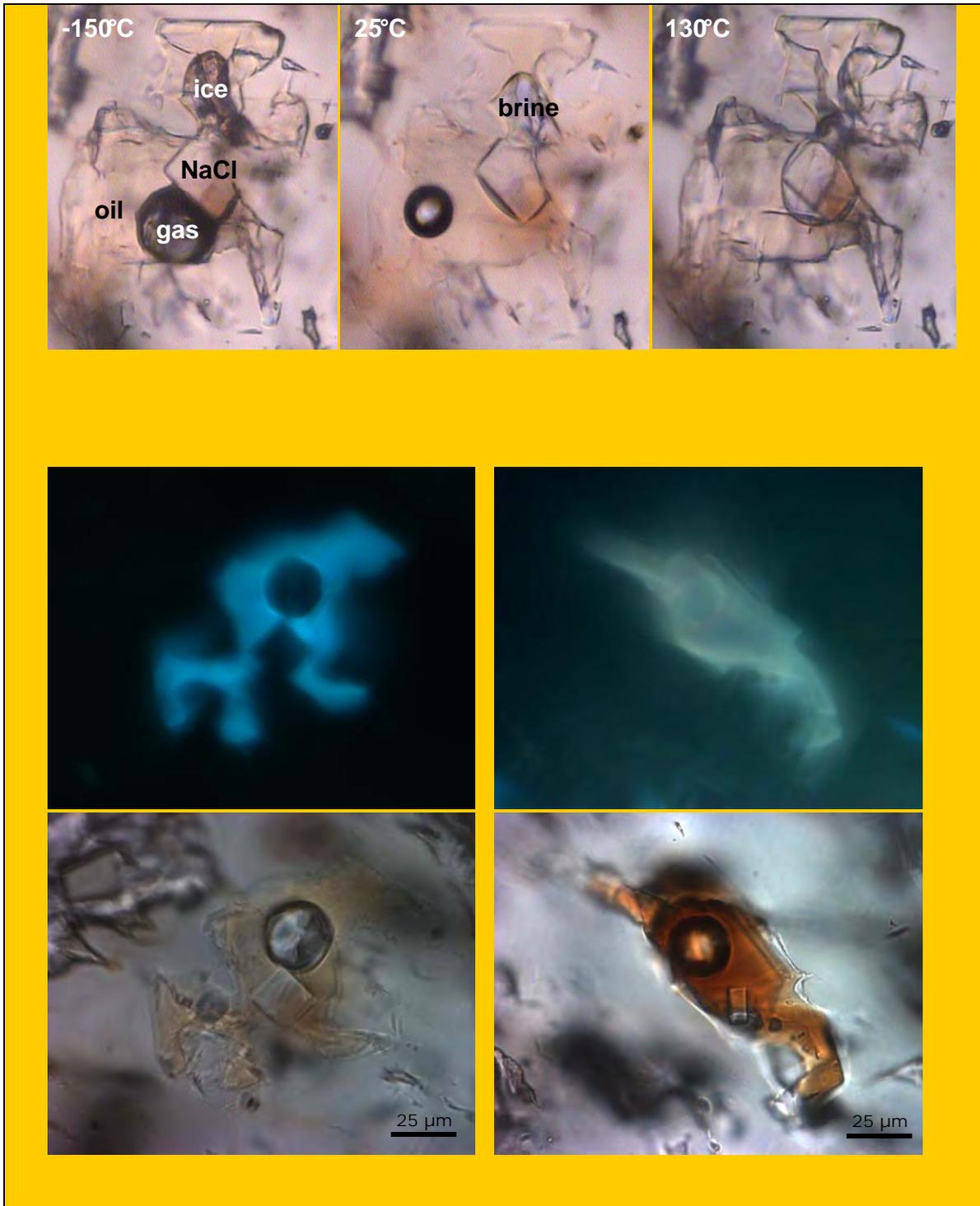
fluorescencia que varía entre color café-crema a café muy pálido y las inclusiones incoloras presentan colores de fluorescencia azules. Las inclusiones trifásicas están compuestas por hidrocarburo, salmuera y gas ($L_{HC}+L_{aq}+V_{gas}$) o por hidrocarburo, gas y sólido ($L_{HC}+V+S$). Las inclusiones tetrafásicas están compuestas por aceite, agua, gas y sólido ($L_{HC}+L_{aq}+V_{gas}+S$). La fase sólida suele ser un cubo perfecto de halita (Figura A1-9) o un mineral redondeado de índice de refracción alto, probablemente calcita. La fase acuosa dentro de las inclusiones de color café se encuentra dispersa en el hidrocarburo bajo la forma de pequeñas gotas (Figura A1-9).

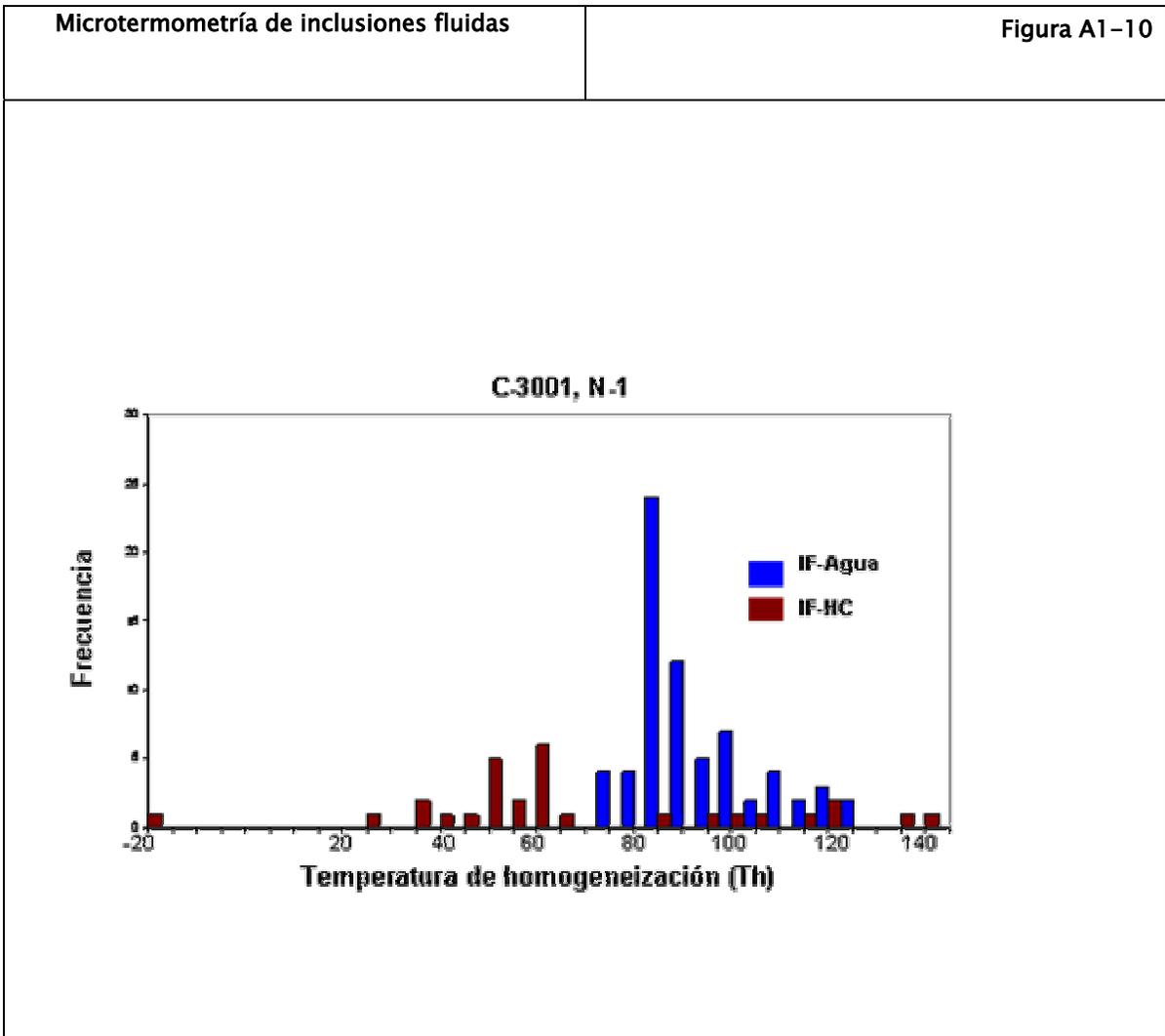
Las temperaturas de homogeneización de las inclusiones de hidrocarburos varían de -25 a $+140^{\circ}\text{C}$ (Figura A1-10). El histograma es muy amplio con un posible máximo situado a $+55^{\circ}\text{C}$. Las temperaturas de homogeneización bajas se obtuvieron después del congelamiento entre 0 o -20°C . Es de destacar que raramente las burbujas son esféricas; ocasionalmente, se observa la nucleación de dos o tres burbujas en una misma inclusión, sugiriendo que la nucleación se da en un hidrocarburo de alta viscosidad (Figura A1-9).

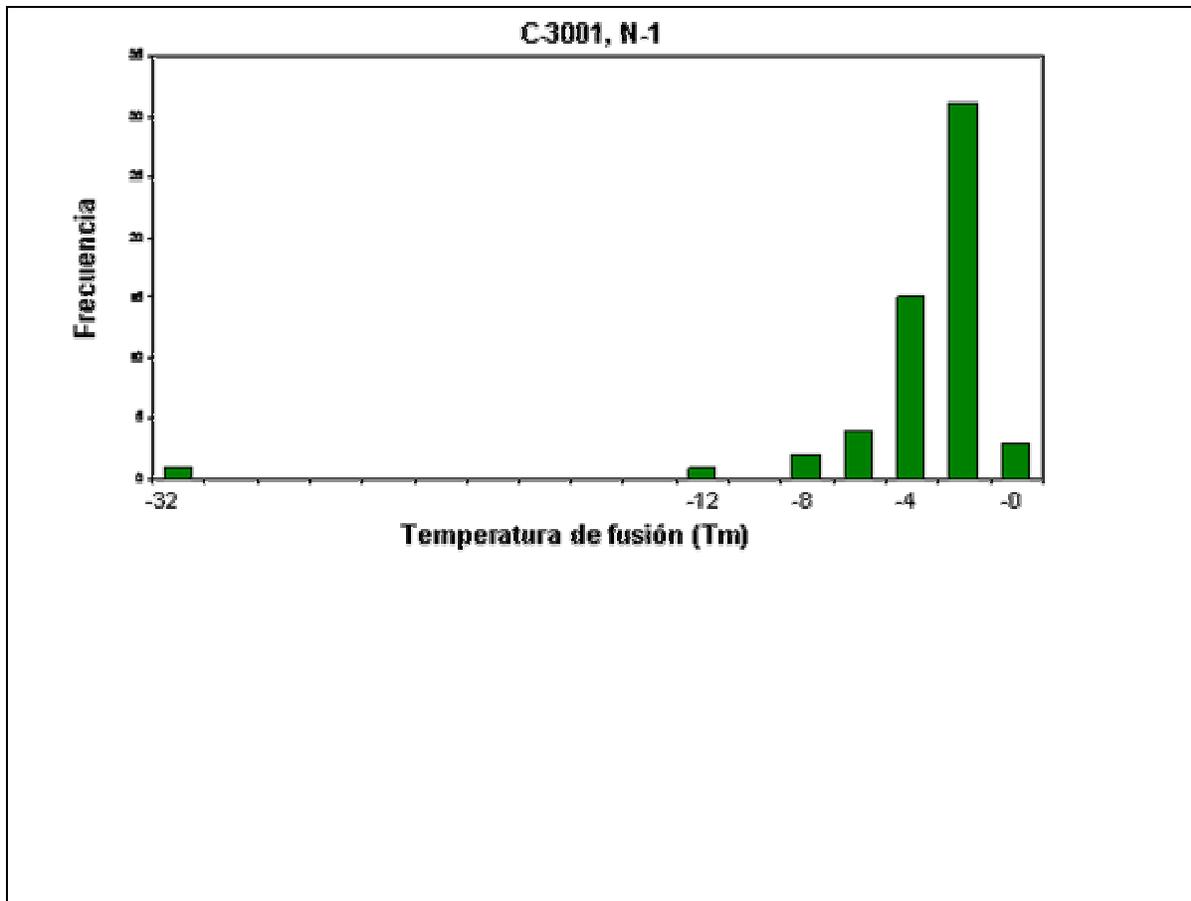
Petrografía de inclusiones fluidas- Muestra 3001 Figura A1-9

Inclusiones fluidas multifásicas con sólidos precipitados de diversa composición









Microespectrometría Raman

Los resultados de concentración de metano para 5 inclusiones fluidas son bajos variando entre 0.0030 y 0.0228 molal (tabla A1-1). En cambio se muestra un incremento del contenido de metano con respecto a la salinidad del fluido acuoso.

Microespectrometría FT-IR

Esta muestra no presenta las características mínimas necesarias para poder ser estudiada mediante esta técnica. Se requiere la presencia de inclusiones grandes (>20 μm) y sobretodo de una gran transparencia del cristal de carbonato en alrededor de la inclusión.

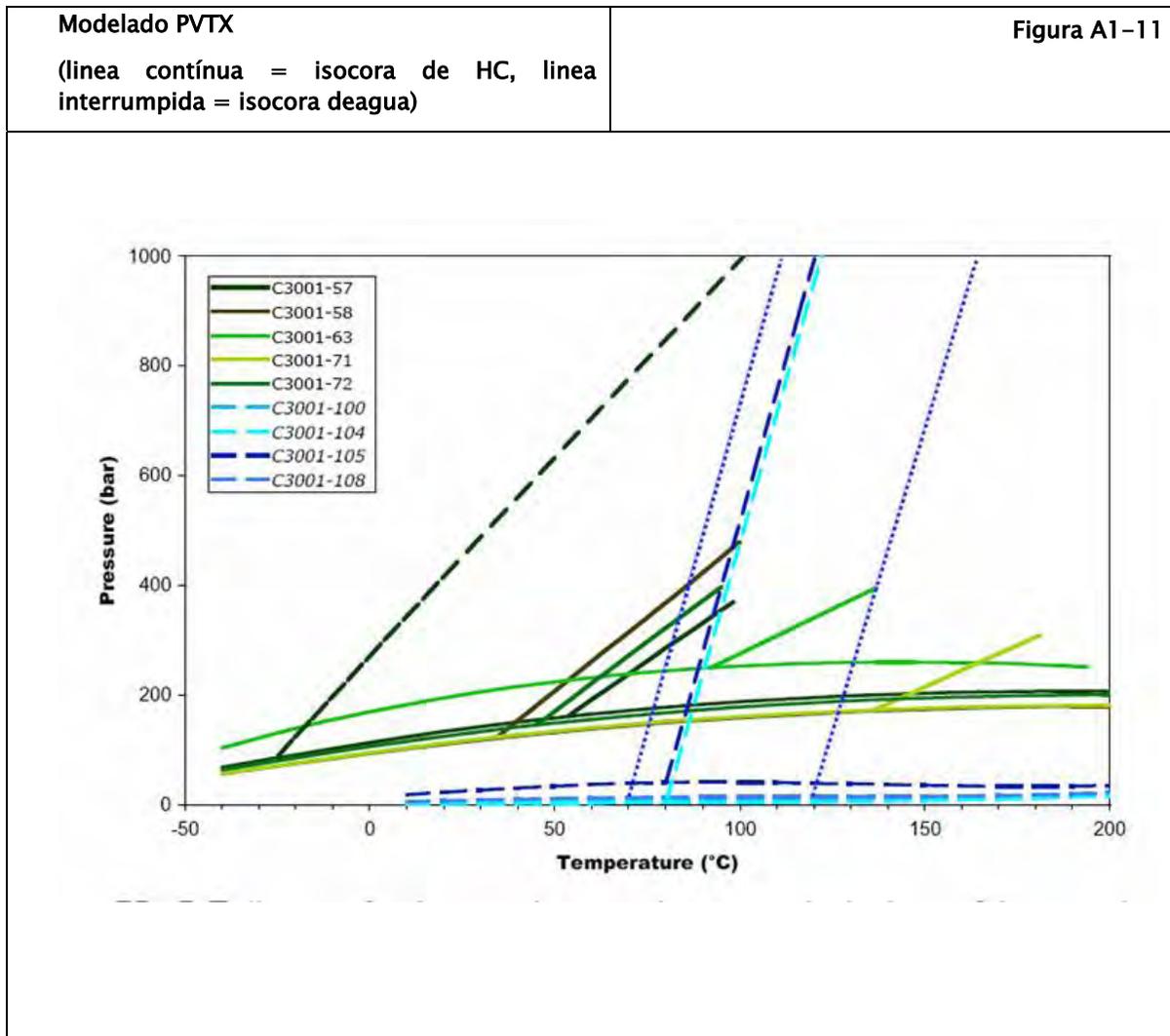
Microscopía Confocal Láser (CLSM)

Los resultados de las mediciones volumétricas para 8 inclusiones se presentan en la tabla A1-3. El porcentaje de gas de las inclusiones varía de 1 a 27.7%. Este último valor es el más alto registrado considerando todas las muestras estudiadas.

Modelado PVTX

El diagrama P-T de la muestra C-3001 es muy diferente a las otras muestras analizadas. Las isopleas calculadas para las inclusiones de petróleo aparecen a altas presiones, correspondiéndose con la presencia de aceites ligeros. En cambio, las inclusiones acuosas son pobres en metano y sus isopleas se localizan a muy bajas presiones. Como el fluido acuoso no está saturado en metano, no se puede considerar que ambos tipos de inclusiones (salmuera e hidrocarburos) fueron atrapadas al mismo tiempo. El aceite ha migrado probablemente junto con un fluido altamente salino. Lo sorprendente es la ausencia de inclusiones acuosas altamente salinas. La presencia de gotas de agua en aceite es un buen indicador de la mayor mojabilidad del aceite que el agua en la calcita. Esta observación podría explicar el transporte de agua en emulsiones de aceite y por tanto la ausencia de una fase individual de salmuera.

Se observa (Figura A1-11) una primera intersección de las isocoras calculadas para ambos sistemas (hidrocarburos y salmuera) alrededor de 1100 bar/110°C: esta corresponde a las inclusiones de petróleo con Th muy baja. Un segundo dominio se observa para presiones mayores o iguales a 450bar y temperaturas entre 100 y 130C.



A1.2.5 Muestra C-99

Esta muestra está constituida por cristales de calcita espática muy ricos en inclusiones fluidas (Figura A1-12).

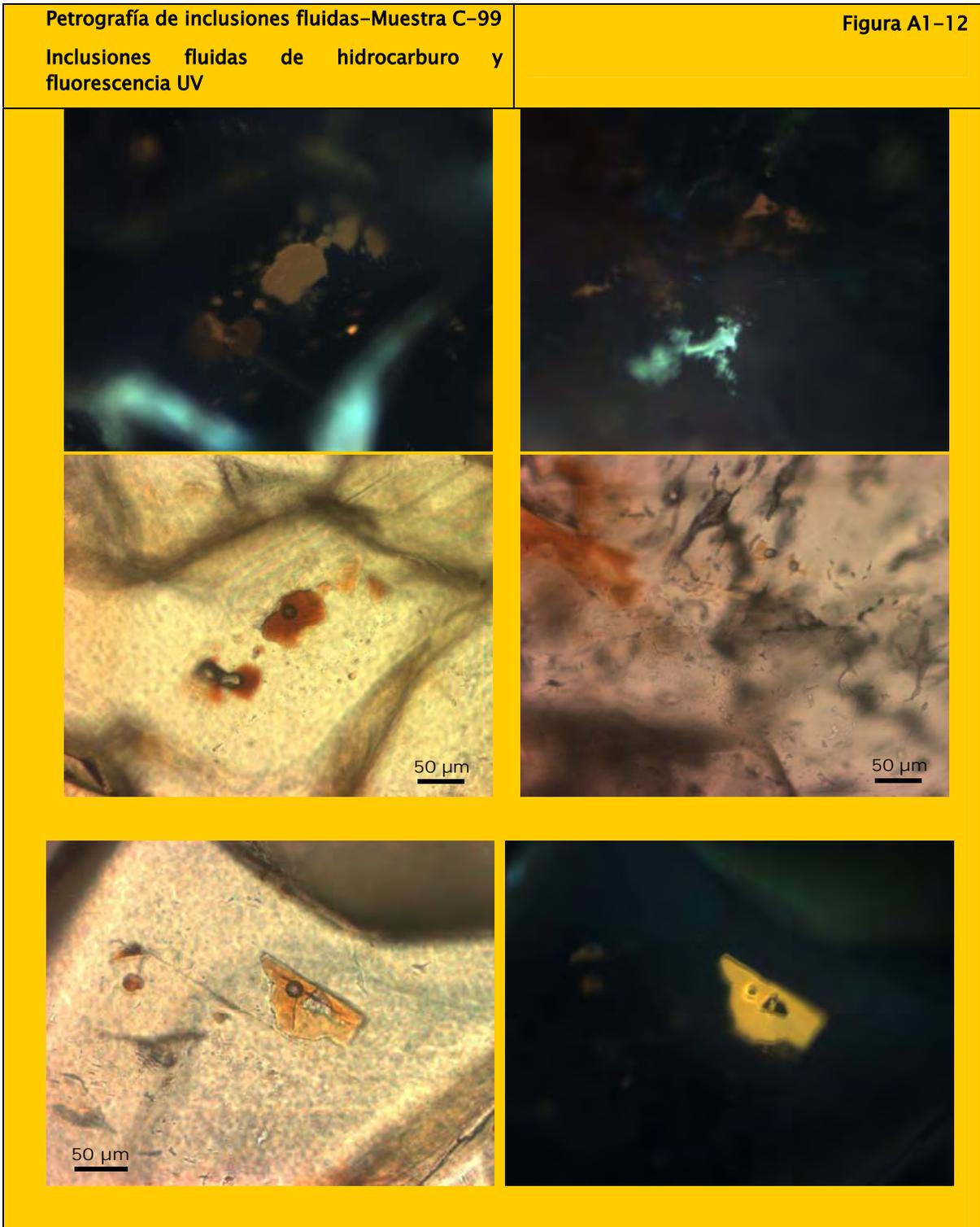
Las inclusiones acuosas son bifásicas con temperaturas de homogeneización entre 75 y 90°C (Figura A1-13), con homogeneización a fase líquida. Debido a la frecuente destrucción de las inclusiones después del congelamiento, solo algunas temperaturas de fusión fueron medidas en las inclusiones acuosas. Las T_m varían entre -5 y -1°C (Figura A1-13). Considerando

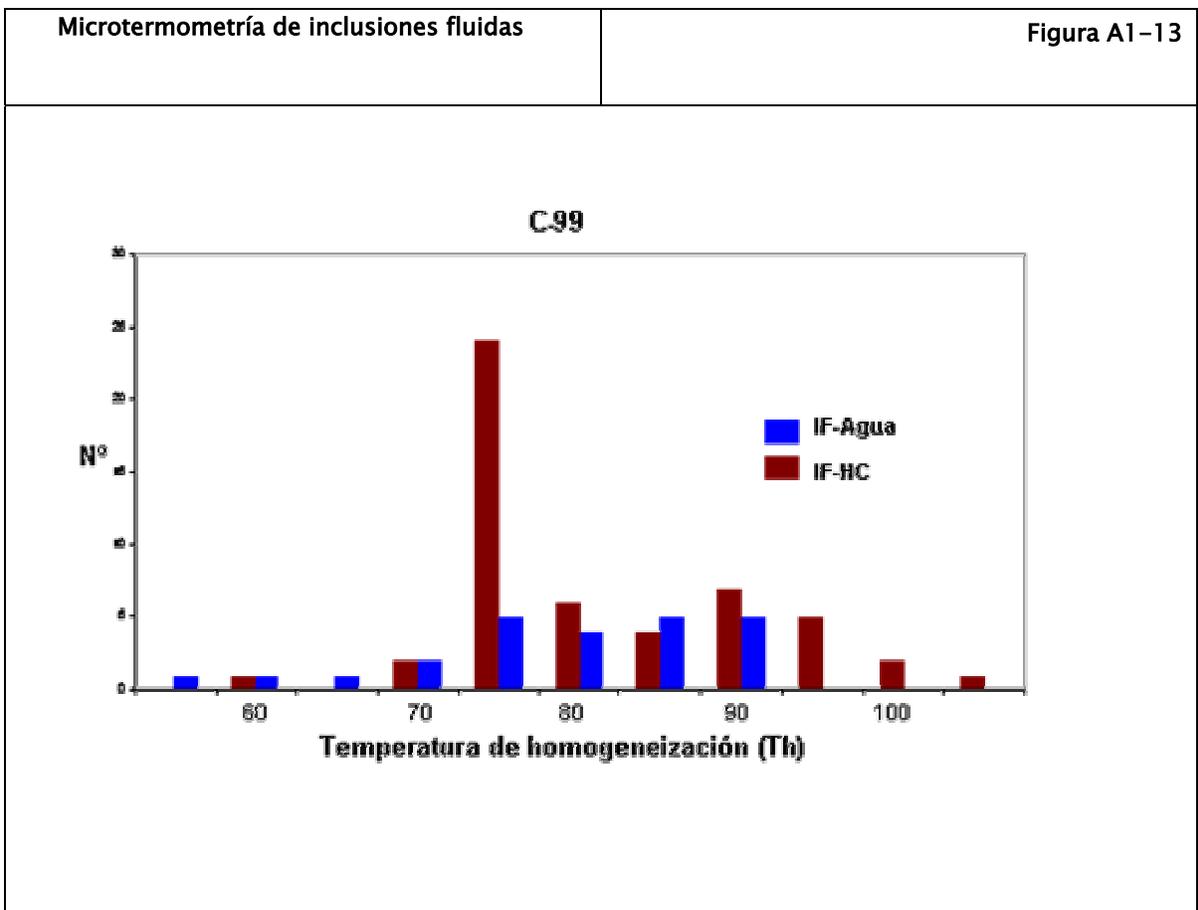
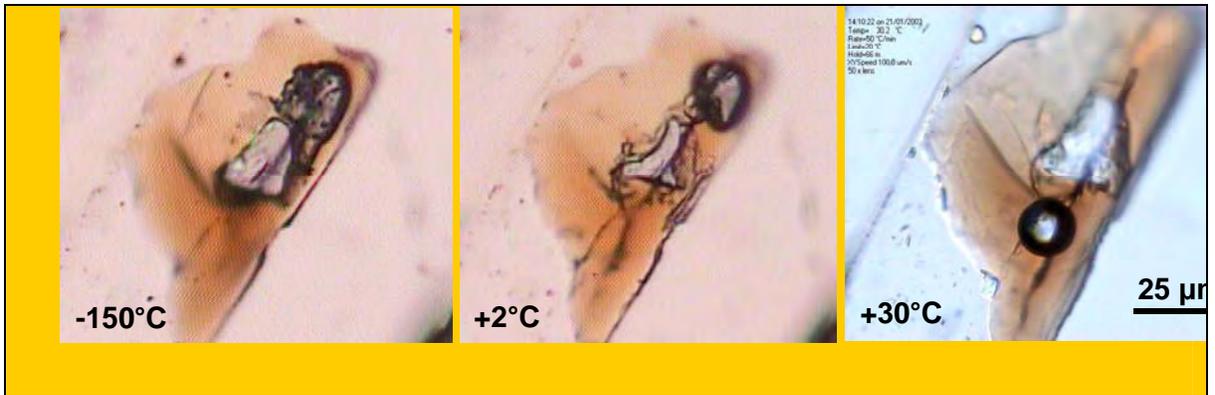
el bajo número de mediciones, no se propone la utilización de un diagrama Th vs. Tm.

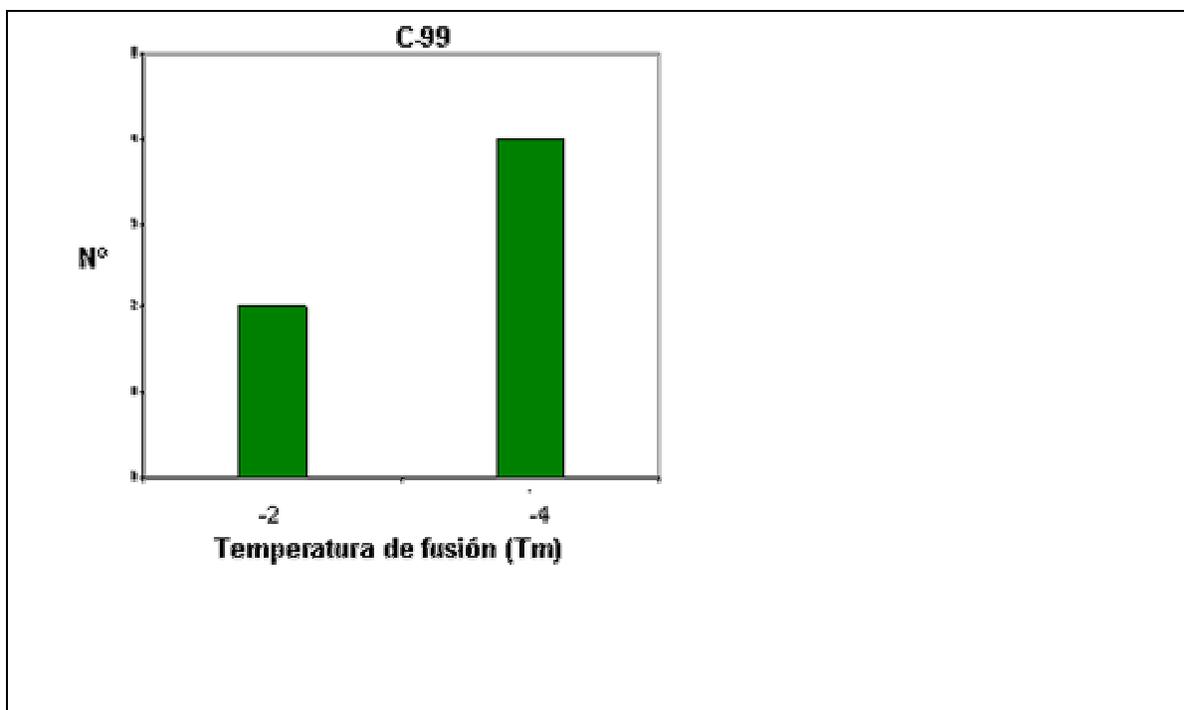
Las inclusiones de hidrocarburo se localizan hacia el centro de los cristales o a lo largo de zonas de crecimiento. Las inclusiones de hidrocarburo pueden ser monofásicas incoloras hasta tetrafásicas de color amarillo a café rojizo. Sus formas varían de pseudo-esféricas a muy irregulares (Figura A1-12). Las inclusiones tetrafásicas están compuestas por hidrocarburo, agua, gas y un sólido ($L_{HC} + L_{aq} + V_{gas} + S_{calcita/halita}$). El sólido muestra un alto índice de refracción y contornos redondeados, tratándose probablemente de calcita. El tamaño de las inclusiones es muy variable y se sitúa entre 1 y más de 100 μm de diámetro. Los colores de fluorescencia varían desde el azul en las inclusiones monofásicas, a café en las polifásicas (Figura A1-12), con un rango amplio de intensidad. Sus temperaturas de homogeneización están comprendidas entre 60 y 110°C con un máximo de distribución alrededor de 75°C (Figura A1-13). Se han observado diversas inclusiones de hidrocarburo en las que aparecen sólidos orgánicos alrededor de una gran burbuja de gas. La Th en estas inclusiones es superior a 150°C, por lo que parece tratarse de inclusiones que han sido afectadas por fenómenos post-atrapamiento. La gran cantidad de gas junto con la presencia de sólidos (bitumen) indica la degradación de los hidrocarburos presentes en dicha inclusión.

El comportamiento térmico de las inclusiones de hidrocarburo de cuatro fases es muy especial y puede ser descrito para la inclusión de la figura A1-12 . Esta inclusión contiene un sólido redondeado, un hidrocarburo líquido, una fase

líquida acuosa y una fase de vapor. El congelamiento de las fases acuosas y del aceite fue observado a temperaturas por debajo de -50°C , apareciendo fracturas y fases sólidas. Durante el calentamiento de la inclusión se observa una fusión continua de la fase de hidrocarburo. El eutéctico de la fase acuosa ocurrió a -23.5°C y también fue observado a la misma temperatura en las inclusiones circunvecinas. Este dato indica la presencia de una salmuera con NaCl como electrolito dominante; la fusión del hielo ocurrió a -2.3°C aunque aun existen sólidos alrededor del mineral y en la fase gas. Estos funden a $+18^{\circ}\text{C}$ y pueden ser asumidos como hidratos de gas. Durante el tratamiento térmico, fueron observados cambios en la forma y volumen de la fase mineral.







Microespectrometría Raman

Debido a la emisión de fluorescencia de esta muestra al ser iluminada con el haz láser, no se pudieron obtener datos de concentración de metano.

Microespectrometría FT-IR

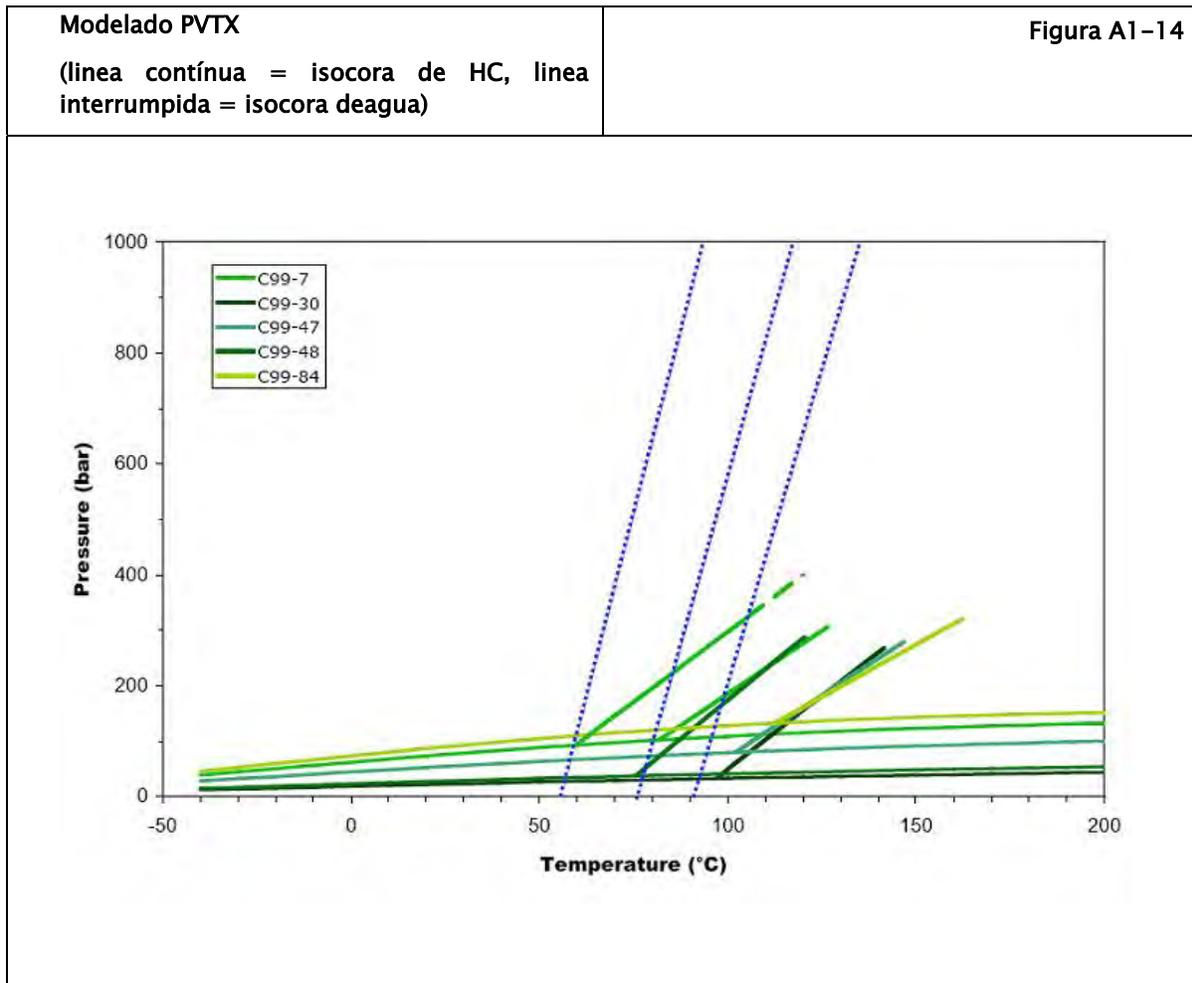
Los resultados de FT-IR en siete inclusiones fluidas de hidrocarburos estudiadas muestran la presencia de componentes alifáticos, CO₂ y CH₄ (tabla A1-2). El contenido de CO₂ varía de 0 a 0.5 mol%; el contenido de CH₄ varía entre 19.6 y 46.1 mol%, la relación alifática CH₂/CH₃ corresponde con la estimada de la cadena alifática larga y varía de 53.7 a 80.1.

Microscopía Confocal Láser (CLSM).

Los resultados de las mediciones volumétricas para 9 inclusiones se presentan en la tabla A1-3. El porcentaje de gas de las inclusiones se obtuvo a 23°C y varía de 1.7 a 11.8%.

Modelado AIT-PIT

Para la muestra C-99, las Th de las inclusiones de agua son más bajas que las Th de las inclusiones de petróleo (Figura A1-14). Consecuentemente no se puede determinar claramente la intersección. Los sistemas de petróleo deducidos por el análisis de inclusiones corresponde a tipos de aceite similares (aceites pesados). La superposición de las isocoras acuosas y de petróleo da presiones de atrapamiento y temperaturas menores que 350 bar y 100C.



Referencias

- Al-Aasm I.S., Packard J. J., 2000, Stabilization of early-formed dolomite: a tale of divergence from two Mississippian dolomites, *Sedimentary Geology* V 131,3-4 p. 97-108
- Allan, J.R. and Wiggins, W.D., 1993, Dolomite Reservoirs: Geochemical techniques for evaluating origin and distribution, AAPG Continuing Education Course Note Series #36, 129 p.
- Amthor J.E., and Friedman G.M., 1992, Early -to Late- Diagenetic Dolomitization of Platform Carbonates: Lower ordovician Ellenburger Group, Permian Basin, West Texas, *Jour. Of Sed. Petr.* V.62, N-1, p. 131-144.
- Anisimov, L. A., 1978, Conditions of abiogenic reduction of sulfate in oil-and gas-bearing basins. *Geochem. Int.* 15, 63-71 translated from *Geokhimiya* 11, 1692-1702.
- Aquino-Lopez, J,A. 1999, El Gigante Cantarell: Un ejemplo de producción mejorada. Tercera conferencia internacional conjunta AMGP-AAPG, Octubre 10-13. Veracruz, México
- Banner J.L., Hanson G.N., Meyers, W.J., 1988, Determination of initial Sr isotopic compositions of dolostones from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Constraints from cathodoluminescence, glauconite paragenesis and analytical methods, *Jour. Of Sed. Petr.* V.58, N-4, p. 673-687.
- Blatt, H., Middleton, G., Murray, R., 1980, *Origin of Sedimentary Rocks*: Prentice-Hall, New Jersey.
- Brady Patrick V., Krumhansl James L., 1996, Papenguth Hans W., Surface complexation clues to dolomite growth, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* v 60, n 4 ,p. 727-731

- Bethke, C. M., 1986, Hydrologic constraints on the genesis of the Upper Mississippi Valley district from Illinois Basin brines: *Econ. Geol.*, Vol. 81, p. 233–249.
- Bjorlykke K, 1984, Formation of secondary porosity: how important is it? In: McDonald DA, Surdam RC (eds) *Clastic diagenesis*. AAPG Mem. 37: 277–282.
- Bojorquez–Peralta M.–PEP. 2007, Cantarell, el campo más productivo de México. *Plataforma PEP*, n3 pp.2–4.
- Bodnar, R.J 1992, Revised equation and table for freezing point depressions of H₂O– salt fluid inclusions (abs): PACROFI IV, Program and abstracts, Lake Arrowhead, CA, v. 14, p.15.
- Bottrell, S.H.; Yardley, B.W.D. and Buckley, F., 1988, A modified crush–leach method for the analysis of fluid inclusions electrolytes. *Bull. Mineral.*, 11, 279–290.
- Broomhall, R. W. And Allan, J. R. 1987, Regional caprock–destroying dolomite on the Middle Jurassic to Early Cretaceous Arabian Shelf: *SPE Formation Evaluation*, Vol. 2, p. 435–441.
- Burrus R. C. Cercone K.R. & Harris P M 1985, Timing of hydrocarbon migration: Evidence from fluid inclusions in calcite cements, tectonics and burial history. In *carbonate cements revisited*, vol, spec. pub . N36 (ED. Harris PM & Schneiderman N.M) pp.277–289. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists.
- Carothers WW and Kharaka YK, 1978, Aliphatic acid anions in oil field waters– implications for origin of natural gas. *AAPG Bull* 62: 2441–2453.
- Clayton, R. N., Skinner, H.C., Berner, R.A., and Rubinson, M. 1968, Isotopic compositions of recent South Australian lagoonal carbonates *Geochim. Cosmochim. Acta*. Vol. 32, p. 938–988
- Choquette P.W. y Pray L.C 1970, Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG. Bull.* 54, 207–250.

- Choquette, P.W., and James, L.C., 1970, Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 54, p. 207–250.
- Chou L., Wollast R., 1985, Steady–state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *Am J Sci* 285, pp 963– 993.
- Corbella M. 2002, Modelización geoquímica de disolución de carbonatos por mezcla de fluidos hidrotermales aplicada a los depósitos minerales. Tesis Doctoral. Univ. Aut. De Barcelona.
- Corbella M and Ayora C.2003, Role of fluid mixing in deep dissolution of carbonates. *Geol Acta*, v.1,N 4, 305–313.
- Crossey LJ, Surdam R C, Lahann R W, 1986, Application of organic/inorganic diagenesis to porosity prediction. In Gautier (ed) Roles of organic matter in sediment diagenesis. *SEPM Spec Publ* 38: 147–156.
- Davies G. R. y Smith L. B. 2006, Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: an overview. *AAPG Bull.* V. 90. N 11, 1641–1690.
- Dickson J.A.D. 1966, Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *Jour Sed Petrol.* 36. 491–505.
- Dickson J. A. D., and Coleman, M. L., 1980, Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis: *Sedimentology*, v.27,p. 107–118.
- Dockal, J. A., 1988, Thermodynamic and Kinetic Description of Dolomitization of Calcite and Calcitization of Dolomite 'Dedolomitization'. *Carbonate and Evaporites*, Vol. 3, No. 2, p. 125–141
- Dravis J. Yurewicz D. A. 1985, Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy. *Jour Sed Petrol.* 55. 795–804
- Dravis and Muir.,1992, Burial Dissolution in Limestones and Dolomites – Criteria For Recognition and Discussion of Controls: A Case Study Approach (Part 1: Upper Jurassic Haynesville Limestones, East Texas; Part 2: Devonian

Upper Elk Point Dolomites, Western Canada, AAPG/CSPG Short Course "Subsurface Dissolution Porosity in Carbonates, Calgary, Canada, 176 p.

- Duan, Z.H, Moller N. & Weare J.H. 199, An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system. 2 Mixtures from 50°C to 1000°C and 0 to 1000bar. *Geochm. Cosmochm. Acta*, 56, 2619-2631.
- Esteban M. y Taberner C. 2003, Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and or cooling of brines. *Jour Geoch Expl.* 78-79, 355-359.
- Fairbridge, R.W., 1957, The dolomite question. In: LeBlanc, R.J., Breeding, J.G. Eds., *Regional Aspects of Carbonate Deposition. Spec. Publ.-SEPM vol. 5*, pp. 125-178
- Folk R. L. 1962, Spectral subdivision of limestones types: in classification of carbonate rocks. *AAPG mem.* 1, 62-84.
- Fontes, J.Ch. and Matray, J.M., 1993, Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.*, 109, 149-175.
- Goldstein R. H. and Reynolds. 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEMP Short course 31*, 199p.
- Grajales-Nishimura, J.M., Carreño, A.L., Padilla-Avila, P., Sánchez-Ríos, M.A. Pérez-Cruz, Ligia; Morán-Zenteno, D., Schaaf, P. Y Morales-Contreras, J.J., 1997, Fechamiento de secuencias sedimentarias en México por correlación con la curva de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr del agua de mar, *INAGEQ*, v.3, p. 311
- Grajales, J. M., Pardo, E., Rosales, C., Martínez, R., 1999, Geología y petrofísica de las brechas productoras del Campo Canterell. Reporte interno del proyecto CAA-0402-IMP, 104p
- Grajales-Nishimura, J.M., Cedillo-Pardo, E., Rosales-Dominguez, M.C., Martínez-Ibarra, R., García-Hernández, J., Romero-Peñaloza, R., y Cabrera-Toledo, C., 1999, Geología y petrofísica de las brechas productoras del Campo

- Cantarell, Proyecto FIDPEMEX-CAA-0402, Inst. Mex. del Petróleo-PEMEX, 108 p.
- Grajales, J.M, Cedillo, E., Rosales, M.C. Morán, D.J., Alvarez, W., Claeys, P., Ruiz, J., García, J., Padilla, P., and Sánchez, M., 2000, Chicxulub impact: the origin of reservoir and seal facies in the southeastern Mexico oil fields, *Geology*, v. 28, n. 4, p. 307–310.
 - Grajales-Nishimura, J.M., 2001, Origen, diagénesis e importancia petrolera de la secuencia carbonatada del límite Cretácico-Terciario en el sureste de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Tesis de Doctorado, 230 p.
 - Gregg, J. M. a. Sibley., D.F. 1984, Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture, *Journal of Sedimentary Petrology*, 54(3): 908–931.
 - Hanor, J. S., 1987, Origin and migration of subsurface sedimentary brines: Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists Short Course No. 21, 247 p.
 - Hansley P. L., Garven, G. and Freeze, R. A. 1984, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits-I. Mathematical and numerical model: *Amer. Jour. of Sci.*, Vol. 284, p. 1085–1124.
 - Hansley P. L., Nuccio V. F., 1992, Upper Cretaceous Shannon Sandstone Reservoirs, Powder River Basin, Wyoming: evidence for organic acid diagenesis. *AA PG Bull* 76. Pp 781– 791.
 - Hardie. L. A. 1987, Dolomitization: a critical view of some current views: *Jour. Sed. Petrology*, Vol. 57, p. 166–183.
 - Harrison W J and Thyne G D, 1994, Geochemical models of rock-water interactions in the presence of organic acids. In Pittman E D and Lewan M D (eds) *Organic acids in geological processes*. Springer-Verlag, Berlin. 482p.
 - Heydary, E. 1997, Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American

- sedimentary basins. In: Montañez, I.R., Gregg, J.M. & Shelton, K.L. (eds) Basinwide Diagenetic Patterns: Integrated Petrologic, Geochemical, and Hydrologic Considerations. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publications, 57, 53–79.
- Hernández-García, R., 1994, Cretaceous carbonate breccia reservoirs of the Campeche Area, Mexico, in First Joint AAPG/AMGP Research Conference, Geological Aspects of Petroleum System, Mexico, D.F., October 2–6, p. 19–22.
 - Heydari, E., Moore, C. H., 1989, Burial diagenesis and TSR, Smackover formation, southeastern Mississippi salt basin *Geology* 17, 1080–1084.
 - Hitzman M.W. 1999, Routine staining of drill core to determine carbonate mineralogy and distinguish carbonate alteration textures. *Mineralium Deposita*. 34, 794–798.
 - Humphrey, J. D. 1988, Late Pleistocene mixing zone dolomitization, southeastern Barbados, West Indies: *Sedimentology*, Vol. 35, p. 327–348.
 - Illing, L. V. 1959, Deposition and diagenesis of some Upper Palaeozoic carbonate sediments in Western Canada: in Proc. Fifth World Petrol. Congr., Sect. I, Paper 2, p. 23–50.
 - Karlsen D.A., Nedkvitne T., Larter S.R., and Bjorlykke K., 1993, Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: Application to elucidation of petroleum reservoir filling history: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 3641–3659.
 - Land, L.S., 1982, Dolomitization, Education Course, Note Series # 24, AAPG
 - Land, L.S., 1985, The origin of massive dolomite: *Journal of Geological Education*, v. 33, p. 112–130.
 - Land, L. S., 1989, Dolomitization and dolomite recrystallization, Hope Gate Formation, North Jamaica; reassessment of mixing-zone dolomite: *Geol. Soc. Amer.*, Abs. wiht Prog., p. A220–A221, (abs.).

- Leach, D.L. and Rowen, E. L. 1986, Genetic link between Ouachita foldbelt tectonism and the Mississippi Valley-type lead-zinc deposits of the Ozarks: *Geology*, Vol. 14, p. 931–935.
- Lewan M D, 1992, Primary oil migration and expulsion as determined by hydrous pyrolysis. *Proc 13th World Petroleum Congr.* 1991, vol 2. John Wiley, Chichester, p 215–223.
- Luo P, and Machel H.G., 1995, Pore size and pore throat types in a heterogeneous dolostone reservoir, Devonian grosmont Formation, Western Canada Sedimentary Basin, *AAPG Bull*, v.79, N 11, p.1698–1720.
- Lundergard P D, Land L S, Galloway W E, 1984, Problem of secondary porosity: Frio Formation (Oligocene), Texas Gulf Coast. *Geology* 12: 399–402.
- Machel, H. G., 1987, Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction. *Geology* 15, 936–940.
- Machel H. G. Krouse, H. R., and Sassen, R., 1995, Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulphate reduction: *Applied Gechemistry*, v. 10, p. 373–389.
- Machel Hans G, 1987, Saddle dolomite as by product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction, *Geology*, v.10, p.936–940.
- Machel H.G., Mason R. A, Mariano A. N, Mucci A., 1991, Causes And Emission Of Luminescence in Calcite And Dolomite, in *Liminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*, Barker, Ch.E., and Kopp. O. C., eds. *Spec. Pub. SEMP*, p. 9–26.
- Machel H.G., Burton, E.A., 1991, Factors Governing Catodoluminescence in Calcite and Dolomite, And Their Implications For Studies of Carbonate Diagenesis, in *Liminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*, Barker, Ch.E., and Kopp. O. C., eds. *Spec. Pub. SEMP*, p. 37–58

- Machel H. G. Krouse, H. R., and Sassen, R., 1995, Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulphate reduction: Applied Geochemistry, v. 10, p. 373–389.
- Machel Hans G., 1997, Recrystallization versus neomorphism, and the concept of 'significant recrystallization' in dolomite research, Sedimentary Geology , v 113, n 3–4, p. 161–168
- Machel Hans G., 2000, Dolomite Formation in Caribbean islands– Driven by plate tectonics?!, Jour. Of Sed. Res., v.70, N.5, p.977–984.
- Machel H. 2001, Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings. Sedimentary Geology, 140, 143–175.
- Machel, H.G. 2004, Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal. In: Braithwaite, C.J.R., Rizzi, G. & Darke, G. (eds) The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs'. Geological Society, London, Special Publications, 235, 7–63.
- Machel H. 2005, Investigations of burial diagenesis in carbonate hydrocarbon reservoir rocks. Geosc. Canada. V. 32, N3. 103–128.
- MacGowan D B and Surdam R C, 1990, Carboxylic acid anions in formation waters, San Joaquin Basin and Louisiana Gulf Coast. Geology 12: 399–402.
- Malone Mitchell J., Baker Paul A., Burns Stephen J., 1996, Recrystallization of dolomite: An experimental study from 50–200°C, Geochimica Et Cosmochimica Acta , v 60, n 12, p. 2189–2207
- Martínez-Ibarra, R., Cedillo-Pardo E., and Grajales-Nishimura, J.M., 2000, Early hydrocarbon migration in the Cantarell Field, Southeastern Mexico: constraints from fluid inclusions, AAPG Annual Convention, New Orleans, A93
- Martínez-Ibarra, R., Cedillo-Pardo, E, Grajales-Nishimura, J.M.. 2002, Dolomitization and Hydrocarbon Migration in the Cantarell Oil Field, Southeastern Mexico. Evidence From Fluid Inclusions ;Halifax, Nova Scotia,

Canada; Eight Biennial Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions.

- Martinez, I.R., Tritlla, J., Cedillo, P.E, Grajales, N.J.M, Murillo, M.G.,2003, Brine and hydrocarbon evolution during the filling of the Cantarell Oil Field (Gulf of Mexico) ;Journal of Geochemical Exploration ;v 78–79;pp 399–403.
- Mattes, B. W. and Mountjoy, E. W. 1980, Burial dolomitization of the upper Devonian Miette buildup, Jasper National Park, Alberta: in Zenger, D. H., Dunham, J. B., and Ethington, R. L., eds., Concepts and Models of Dolomitization, Soc. Econ.
- Mazullo y Harris 1991, Mesogenetic dissolution: its role in porosity development in carbonate reservoirs. AAPG Bull. 76, 607–620.
- Mazzullo, S.J., Bischoff, W.D., Teal, C.S., 1995, Holocene shallow–subtidal dolomitization by near–normal seawater, northern Belize. Geology 23 _4., 341–344.
- Meneses de Gyves, J., 1980, Geología de la Sonda de Campeche: Boletín Asociación Mexicana Geólogos Petroleros, v. 32, n. 1, p. 1–26.
- Middleton, K., Coniglio, M., Sherlock, R., Frape, S.K., 1993, Dolomitization of Middle Ordovician carbonate reservoirs,southwestern Ontario. Bull. Can. Petrol. Geol. 41 _2., 150–163.
- Min Yoo Chan, Il Lee Yong, 1998, Origin and modification of early dolomites in cyclic shallow platform carbonates, Yeongheung Formation (middle Ordovician), Korea, Sedimentary Geology, v 118, n 1–4, p. 141–157
- Mohamed M, H., 1998, The massive dolomitization of platformal and basinal sequences: proposed models from the Paleocene, Northeast Sirte Basin, Libya, Sedimentary Geology, v 116, n 3–4, p. 199–22
- Moore C.H. and Druckman Y.,1981, Burial diagenesis and porosity evolution. Upper Jurassic Smackover, Arkansas and Louisiana. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 65, 597–628.

- Moore C H, 1989, Carbonate diagenesis and porosity. *Developments in Sedimentology* 46. Elsevier, Amsterdam, 338p.
- Morrow, D.W. 1982, Diagenesis 1. Dolomite–Part 1: The chemistry of dolomitization and dolomite precipitation: *Geosci. Canada*, Vol. 9, p. 5–13. *Paleontologists and Mineralogists Spec. Publ.* 28, p. 259–297.
- Moss Steve J., Tucker Maurice E., 1996, Dolomitization associated with transgressive surfaces—–a mid–Cretaceous example, *Sedimentary Geology* v 107, n 1–2 p. 11–20
- Mountjoy, E.W., Amthor, J.E., 1994, Has burial dolomitization come of age? Some answers from the West Canada Sedimentary Basin. In: Purser, B., Tucker, M., Zenger, D. _Eds., *Dolomites — A Volume in Honor of Dolomieu*. *Spec. Publ.–Int. Assoc. Sedimentol.* vol. 21, pp. 203–229.
- Mountjoy, E.W., Machel, H.G., Green, D., Duggan, J., Williams–Jones, A.E., 2000, Devonian matrix dolomites and deep burial carbonate cements: a comparison between the Rimbey–Meadowbrook reef trend and the deep basin of west–central Alberta. *Bull. Can. Petrol. Geol.* 47 _4., 487–509.
- Murillo–Muñetón, G., Grajales–Nishimura, J.M., Cedillo–Pardo, E., García–Hernández, J., Hernández–García,S., 2002, Stratigraphic Architecture and Sedimentology of the Main Oil–Producing Stratigraphic Interval at the Cantarell Oil Field: the K/T Boundary Sedimentary Succession, *Society of Petroleum Engineers*, Paper SPE–7431.
- Murray, R.C. 1960, Origin of porosity in carbonate rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, 30,59–84.
- Nuccio V. F., 1992, Upper Cretaceous Shannon Sandstone Reservoirs, Powder River Basin, Wyoming: evidence for organic acid diagenesis. *AA PG Bull* 76. Pp 781– 791.
- Oliver, J. 1986, Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena: *Geology*, Vol. 14, p. 99–102.

- Orr W.L. 1974, Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation: Study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *Am. Assoc. Petrol Geol. Bull.* 58, 2295–2318.
- PEP 1999, Complejo Cantarell en “Las reservas de hidrocarburos de México”. *Petroleos Mexicanos Exploración Producción*.p.p.13–22.
- Pironon, J., Canals, M., Dubessy, J., Walgenwitz, F., & Laplace-Builhe, C.1998, Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy. *European Journal of Mineralogy*,10, 1143–1150.
- Pironon, J., Thiery, R., Ayt Ougougdal, M., Teinturier, S., Beaudoin, S., & Walgenwitz, F. 2001, FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: Methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis. *Geofluids*, 1, 2–10.
- Purser, B.H., Tucker, M.E. & Zenger, D.H. (eds).1994, Dolomites – A Volume in Honour of Dolomieu. *International Association of sedimentologists, Special Publications*, 21.
- Quezada-Muñetón, J.M., 1990, El Cretácico medio-Superior y el límite Cretácico Superior-Terciario Inferior en la Sierra de Chiapas: *Boletín Asociación Mexicana Geólogos Petroleros.*, v. 39, n. 1, p. 3–98.
- Radke, B.M. and Mathis, R.L., 1980, On the formation and occurrence of saddle dolomite: *Jour. Sed. Petrology*, v. 50, p. 1149–1168
- Roedder, E 1984, Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy* 12. Mineral Society of America. 646p.
- Saller, A.H., 1984, Petrologic and geochemical constraints on the origin of subsurface dolomite, Enewetak Atoll: an example of dolomitization by normal seawater: *Geology*, v. 12, p. 217–220.

- Santiago–Acevedo, J. 1980, Giant Fields of the Southern Zone–Mexico. En Giant oil and gas fields of the decade 1968–1978. Edited by Michel T. Halbouty. AAPG.USA.
- Santiago, J., Carrillo–Bravo, J. y Martell–Andrade, B., 1984, Geología Petrolera de México, en Evaluación de Formaciones en México, editado por Schlumberger, p.1–3
- Sassen, R., 1988, Geochemical and carbon isotope studies of crude oil destruction, bitumen precipitation, and sulfate reduction in the deep Smackover formation. *Org. Geochem.* 12, 351–361.
- Schlumberger 1980, Explotación Petrolera en México. p.p. II–10 a II–13
- Schmidt V and McDonald D A, 1979, The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis. In Scholle PA, Schluger P R (eds) *Aspects of diagenesis*. *SEPM Spec Publ* 26: 175–207.
- Schott J and Berner R A, 1983, X–ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochim Cosmochim Acta* 47: 2233–2240.
- Shelton, K. L, Bauer, R. M., Gregg, J. M., 1992, Fluid–inclusion studies of regionally extensive epigenetic dolomites, Bonnetterre Dolomite (Cambrian), Southeast Missouri: Evidence of multiple fluids during dolomitization and lead–zinc mineralization, *GSA Bull*, v.104, p. 675–683.
- Shepherd, T.J. Rankin, AH & Alderton DHM 1985, A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, London, 239p.
- SIBLEY, D.F., 1982, The origin of common dolomite fabrics: clues from the Pliocene: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 52, p. 1087–1100.
- Sibley, D.F. and Gregg, J.M., 1987, Clasificación de dolomite rock textures, *J. sedim. Petrol.*, 57, 967–975.

- Sibley, D.F., Nordeng, S.H., Borkowski, M.L., 1994, Dolomitization kinetics in hydrothermal bombs and natural settings. *J.Sediment. Res., Sect. A* 64 _3., 630–637
- Siebert R M, 1985, The origin of hydrogen sulfide, elemental sulfur, carbon dioxide and nitrogen in reservoirs. *SEPM, Gulf Coast Seccional Meet, Abstr, Programs. Austin TX, vol 6, p 30–31.*
- Spirakis C.S. and Heyl A.V. 1988, Possible effects of thermal degradation of organic matter on the carbonate paragenesis and fluorite precipitation in Mississippi Valley.type deposits. *Glogy*, 16, pp. 1117–20.
- Spirakis C.S. and Heyl A.V. 1995, Interaction between thermally convecting basinal brines and organic matter in genesis of Upper Mississippi Valley. *Trans. Institution of Mining Metallurgy. (Sect B: Appl. Earth sci.)*, 104, p.p. B37–B45.
- Stewart, P.K., Ruiz, J. And Holmes, C.W., 1987, Use of strontium isotopes to constrain the timing and mode of dolomitization of Upper Cenozoic sediments in a core from San Salvador, Bahamas, *Geology* 15: 262–265
- Sun, S.Q.,1995, Dolomite Reservoirs: Porosity evolution and reservoir characteristics:*AAPG Bull*, p.186–204.
- Supko P. R., 1977, Subsurface dolomites, San Salvador, Bahamas *Journal of Sedimentary Research* 47: 1063–1077
- Surdam R.C. and Crossey LJ. 1985, Mechanism of organic/inorganic reactions in sandstone/shale sequences. In *Relationship of organic matter and mineral diagenesis. Soc. Ecom. Paleontologists and Mineralogists Short Course* 17, 177–272
- Stoakes, F. A., and Wendte, J. C. 1987, The Woodbend Group: in Krouse, K. K. And Burrowes, O. G., eds., *Devonian Lithofacies and Reservoir Styles in Alberta, Can. Soc. Petrol. Geol. Core Conf. No. 13*, p. 153–170.

- Surdam R C, Boese S W, and Crossey L J, 1984, The chemistry of secondary porosity. In: McDonald D. A, Surdam RC (eds) *Clastic diagenesis*. AAPG Mem. 37: 127–149.
- Surdam R.C. and Crossey L.J. 1985, Mechanism of organic/inorganic reactions in sandstone/shale sequences. In *Relationship of organic matter and mineral diagenesis*. Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists Short Course 17, 177–272
- Surdam R C and Yin P, 1994, Organic acids and carbonate stability, the key to predicting positive porosity anomalies. In Pittman E D and Lewan M D (eds) *Organic acids in geological processes*. Springer–Verlag, Berlin. 482p.
- Taylor, H. P. 1974, The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition *Econ. Geology.*, vol. 69, p. 843–883.
- Thiery, R., Pironon, J., Walgenwitz, F., & Montel, F. 2000, PIT (petroleum inclusion thermodynamic): A new modeling tool for the characterization of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements. *Journal of Geochemical Experimental*, 69–70, 701–704
- Tissot B P and Welte D H, 1978, *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlin, 538p.
- Tobin R.C., 1991, Diagenesis, thermal maturation and burial history of the Upper Cambrian Bonnetterre dolomite, southeastern Missouri; an interpretation of thermal history from petrographic and fluid inclusion evidence, *Org. Geochem.* V. 17, N.2, p.143–151.
- Trudinger P.A., Chambers L.A. and Smith J.W. 1985, Low–temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Can. J. Earth Sci.* 22, 1910–1918.
- Veizer J. And Hoefs J., 1976, The nature of O^{18} / O^{16} and C^{13} / C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* , V 40, p.1387–1395.

- Veizer, J., 1989, Strontium isotopes in seawater through time: *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, v.17, 141–167.
- Véizer et al., 1997, Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation: *Palaeogeography, climatology, ecology*, v.132, p.65–77
- Walker, G. And Burley, S.D., 1991, Luminiscence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals, in Barker, C.E., and Kopp, O., eds., *Luminiscence microscopy: Quantitative and qualitative aspects: SEMP, Sort course notes*, v.11, pp. 83–96.
- Ward, W. C., and Halley, R. B. 1985, Dolomitization in a mixing zone of near-seawater composition, Late Pleistocene, northeastern Yucatan Peninsula: *Jour. Sed. Petrology*, Vol. 55, p. 407–420.
- Wanless H R, 1983, Burial diagenesis in limestones. In: *Sediment diagenesis* Parker A and Sellwood B W (eds). Reidel Pub. Co., Dordrecht. 379–417 p.
- Warren, J.K., 1989, *Evaporite Sedimentology: Importance in Hydrocarbon Accumulation*. Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, 285 pp.
- Warren, J.K., 1999, *Evaporites: Their Evolution and Economics*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 438 pp.
- Warren John, 2000, Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations, *Earth–science Reviews*, V 52, n 1–3, p. 1–81
- Winter, B. L, Jhonson C.M, Simo, J.A., Valley J.W., 1995, Paleozoic Fluid History of the Michigan Basin: Evidence from Dolomite Geochemistry in the Middle Ordovician St. Peter Sandstone, *Jour. Of Sed. Res.*, V.A65, N 2, p. 306–320.
- Willey L M, Kharaka Y K, Presser T S , Rapp J B, Barnes I, 1975, Short chain aliphatic anions in oil field waters and their distribution to the measured alkalinity. *Geochim Cosmochim Acta* 39: 1707–1711.
- Worden, R. H., Smalley, P. C., 1997, The thermal impact of sulfate reduction in the Khuff Formation. In: Hendry, J.P. (Ed.), *Extended Abstract Volume of the Geofluids II '97 Conference*, Belfast, pp 423–426.

- Wu Yongqiang, Wu Zhuodan, 1998, Diagenetic modification of dolomite in middle Ordovician carbonates, Taiyuan City area, China, *Sedimentary Geology*, v 116, n 1-2, p. 143-156
- Yang Wenbo, Spencer Ronald J., Krouse H. Roy, 1995, Stable isotope and major element compositions of fluid inclusions in Devonian and Cambrian dolomite cements, western Canada, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* v 59, n 15, p. 3159-3172
- Yardley, B.W.D.; Banks, D.A.; Bottrell, S.H. and Diamond, L.W., 1993, Post-metamorphic gold-quartz veins from N.W. Italy: the composition and origin of the ore fluid. *Min. Mag.*, 57, 407-422.
- Zenger, D.H., Dunham, J.B. and Ethington, R. L., 1980, Concepts and Models of Dolomitization, *SEMP, Spec. Publ. 28*, p. 259-297
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F., and Otto; J. B. (1982) Variation of seawater $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time: *Geology*, Vol. 10, p. 516-519.
- Zenger, D.H., 1996, Dolomitization patterns in the widespread Bighorn Formation Upper Ordovician., Western Craton, USA. *Carbonates Evaporites* 11 2., 219-225.