

Universidad Central de Venezuela  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química  
Departamento de Geoquímica



**Caracterización geoquímica y petrográfica de rocas fosfáticas  
Cretácicas, de la Formación La Luna, Estado Táchira, Venezuela**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por el **Br. Miguel  
Angel Márquez Espinoza**,  
para optar al título de  
Licenciado en Geoquímica.

Caracas, Octubre de 2009

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Caracterización geoquímica y petrográfica de rocas fosfáticas Cretácicas, de la Formación La Luna, Estado Táchira, Venezuela”. presentado por el Br. Miguel Angel Márquez Espinoza, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

---

Prof. Grony Garbán

Tutor

---

Prof. Manuel Martínez

Jurado

---

Prof. Eduardo Carrillo

Jurado

***DEDICADO A MIS PADRES....***

## AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias e Instituto de Ciencias de La Tierra por abrirme sus puertas y permitir mi formación profesional dentro de sus espacios.*

*Al profesor Grony Garbán, tutor de éste trabajo y modelo a seguir profesionalmente, por haber contribuido de manera importante durante mi formación, así como también por su apoyo incondicional.*

*Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV (Proyecto C.D.C.H.) por haber financiado este trabajo, bajo el proyecto: PI-03-00-5661-2007, que lleva por título: “Estudio estratigráfico y geoquímico regional sobre el Miembro Ftanita de Táchira, Formación La Luna, Venezuela Occidental: Implicaciones paleoceanográficas y paleoambientales”.*

*A los laboratorios de Difracción de Rayos X (ICT), laboratorio de microscopía óptica y a la Escuela de Geología, por haber prestado sus equipos para el análisis de las muestras.*

*A todos mis familiares, en especial a mis padres y hermanos: Shirley Espinoza, José Márquez, Victor Márquez y Gabriel Márquez. A quienes considero las personas que más amo en este mundo, que sin ellos, este logro no significaría nada.*

*A todos mis compañeros, amigos y panas, en especial a Geomar, Cesar, Luis, Carlos, David, por todas las vivencias que compartimos juntos y ayudarme en los momentos que más lo necesite.*

*Alexandra Niño por haberse convertido en una persona especial y haberme regalado su apoyo durante gran parte de mi vida universitaria.*

*A mi novia Ana Karina Faraco, que en tan poco tiempo de conocernos, se convirtió en una pieza clave e indispensable, que con su apoyo diario, sus palabras de aliento, su ayuda y colaboración incondicional, la hicieron merecedora de un puesto especial dentro de mi vida. Este trabajo de grado tiene su contribución y siempre le estaré agradecido como novio y amigo por todas las atenciones que ha tenido hacia mi persona. Gracias por estar conmigo.*

***A todos les estaré siempre agradecido***

## RESUMEN

El estudio abarcó un total de 13 muestras, pertenecientes al Miembro Ftanita de Táchira, de la Formación La Luna, Estado Táchira. La metodología experimental involucró un análisis químico ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ , Sr, Ba, V, Cr, Ni, Sc, Co, U, Y, Zr, Th, Nb y Rb, Ta, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), petrográfico y mineralógico (DRX). Se tuvo como objetivo establecer las características químicas y petrográficas que definen a estas rocas, en búsqueda de proponer un posible origen. La petrografía revela que las rocas están constituidas por un componente fosfático (colofano y restos fósiles fosfatizados), componente carbonático (esparita, restos fósiles y lodo carbonático) y componente siliciclástico (cuarzo). El análisis mineralógico establece que el cuarzo, calcita y fluorapatito son los minerales dominantes (dolomita, pirita y minerales de arcillas, también son identificados). Los resultados químicos sugieren la intervención de algunos procesos geoquímicos (fosfogénesis, procesos redox, productividad primaria e incorporación de sedimentos terrígenos). Las anomalías negativas de Ce sugieren una señal primaria, la cual, refleja la química de aguas de ambientes de océanos abiertos. La preservación de materia orgánica sugiere que la sedimentación pudo ocurrir bajo condiciones sub-óxicas. Los resultados petrográficos sugieren una diagénesis temprana hacia moderada, donde la mayoría de los elementos trazas fueron incorporados por los fosfatos. El comportamiento geoquímico de los elementos de las REE, revela que principalmente fueron incorporados directamente del agua de mar, aunque procesos de adsorción también estuvieron presentes. En contraste, otros elementos trazas fueron incorporados por adsorción y/o por sustituciones isomórficas dentro de la estructura de los fosfatos. Por otro lado, la fracción detrítica fue incorporada por una fuente única y pobremente diferenciada, que afectó la sedimentación de ambas secciones.

***Palabras claves: fosfogénesis, geoquímica, fosfatos, fosforita, Táchira***

# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. Introducción general.....	1
1.2. Planteamiento del problema.....	3
1.3. Objetivo general.....	5
1.4. Objetivos específicos.....	5
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>6</b>
2.1. Rocas Sedimentarias.....	6
2.2. Rocas fosfáticas y fosforitas.....	6
2.2.1. Geoquímica de las rocas fosfáticas.....	9
2.2.2. Clasificación de las fosforitas.....	15
2.2.3. Origen de las fosforitas.....	17
2.2.3.1. Fenómeno de surgencia como modelo.....	17
2.2.3.2. Modelo redox del hierro como generador de fosfatos.....	18
2.2.3.3. Fosfogènesis primaria.....	19
2.2.4. Principales ambientes de promoción de fosfogènesis y generación de depósitos.....	21
2.2.5. Principales depósitos de rocas fosfáticas y fosforitas a nivel mundial.....	25
2.3. Marco geológico.....	27
2.3.1. Formación La Luna.....	28
2.3.2. Miembro Ftanita de Táchira.....	29
2.3.3. Manifestaciones fosfáticas Cretácicas en Venezuela Occidental.....	30

2.4. Zona de estudio.....	32
2.5. Antecedentes.....	36
<b>3. MARCO METODOLÓGICO.....</b>	<b>40</b>
3.1. Determinación de la composición química (mayoritarios, minoritarios, trazas y REE).....	40
3.2. Determinación de la composición mineralógica.....	40
3.3. Análisis petrográfico.....	41
3.4. Representación esquemática de la metodología.....	42
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>43</b>
4.1. Determinación de la composición mineralógica de las rocas recolectadas.....	43
4.2. Determinación de la composición química (mayoritarios, minoritarios, trazas y REE).....	44
4.3. Determinación petrográfica.....	47
4.3.1. Descripción macroscópica en muestra de mano.....	47
4.3.2. Descripción microscópica en sección delgada.....	49
<b>5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>53</b>
5.1. Clasificación de las rocas analizadas.....	53
5.2. Procesos sedimentarios involucrados en la formación de las rocas analizadas.....	55
5.3. Procesos diagenéticos involucrados durante la formación de las rocas analizadas.....	60
5.4. Relación sedimentológica con el Miembro Tres Esquinas.....	63
5.5. Proveniencia y escenario tectónico para las rocas analizadas.....	64
5.6. Fosfogénesis como proceso geoquímico en las rocas analizadas.....	74
5.7. Relación entre anomalías de Ce y condiciones de agua de fondo.....	80
5.8. Productividad primaria durante la formación de las rocas analizadas.....	86

5.9. Evaluación del enriquecimiento de elementos estratégicos	
dentro de las rocas analizadas.....	90
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>97</b>
<b>7. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>100</b>
<b>8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>101</b>
<b>9. APÉNDICES.....</b>	<b>107</b>
Apéndice 1: Difractogramas obtenidos para el conjunto de muestras.....	107
Apéndice 2: Límite de detección para elementos mayoritarios, minoritarios	
y algunos trazas (vía EEO/IAP).....	113
Apéndice 3: Límite de detección para elementos trazas y REE (vía EM/IAP).....	114
Apéndice 4: Determinación del Ca corregido (Ca carbonático).....	114
Apéndice 5: Cajas de bigotes para elementos mayoritarios, minoritarios, trazas y REE.....	115
Apéndice 6: Descripción en muestra de mano para el conjunto de rocas analizadas.....	119
Apéndice 7: Descripción en sección fina para el conjunto de rocas analizadas.....	122
Apéndice 8: Fórmulas empleadas para la determinación de anomalías.....	126



## INDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1: Estructura del anión fosfato complejo (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> .....	7
Fig.2: Diagrama esquemático que muestra algunos mecanismos relacionados con el proceso de formación del CFA	
Fig. 3: Escenarios tectónicos y oceanográficos de fosforitas marinas, derivados tanto de estudios de fosforitas modernas como antiguas.....	22
Fig. 4: Localización de depósitos de fosforitas sobre márgenes continentales modernos y antiguos.....	26
Fig. 5: Distribución mundial de los mayores depósitos fosfáticos sedimentarios.....	27
Fig. 6: Mapa de Venezuela que señala la ubicación dentro del Estado Táchira de los puntos de muestreo.....	32
Fig. 7: Ubicación geográfica dentro del Estado Táchira de la Mina La Molina (primer punto de muestreo).....	33
Fig. 8: Ubicación geográfica dentro del Estado Táchira de la carretera Villa Páez-Las Delicias .....	34
Fig. 9: Columnas estratigráficas correspondientes a las secciones donde fueron recolectadas las muestras.....	35
Fig. 10: Representación esquemática de la metodología experimental.....	42
Fig. 11: Fotografías en muestra de mano de las rocas analizadas.....	48
Fig. 12: Conjunto de microfotografías de las muestras analizadas (TLM-60, TVP-200, TLM-33, TLM-30).....	51
Fig. 13: Conjunto de microfotografías de algunas muestras (TLM-25 y TLM-60).....	52
Fig. 14: Diagrama Ternario Ca-P-Si en las rocas analizadas.....	53

Fig. 15: Diagrama representativo de la sedimentación de las rocas analizadas.....	59
Fig. 16: Diagrama representativo de la sedimentación del Miembro Tres Esquinas dentro de la zona de sedimentación de las muestras analizadas.....	64
Fig. 17: Correlación de REE y elementos de la asociación litófila frente Al y Ti.....	67
Fig. 18: Correlación de REE, U, Th e Y frente al fósforo y zirconio.....	68
Fig. 19: Correlación de Sc, Cr y Ni frente a titanio y fósforo.....	69
Fig. 20: Diagramas Rb/Ni-V/Cs, Th/Cr-Sc/Cs, V/Th-Rb/Cr, Sc/Rb-Zr/Ni.....	70
Fig. 21: Diagrama $Fe_2O_3/TiO_2$ contra $Al_2O_3/Al_2O_3+Fe_2O_3$ .....	72
Fig. 22: Tendencias generales de elementos incompatibles a lo largo de las columnas estratigráficas.....	73
Fig. 23: Patrones de distribución de los elementos de REE.....	75
Fig. 24: Diagramas de parámetros calculados sobre las REE (evaluación del proceso de fosfogénesis).....	79
Fig. 25: Diagramas de varios parámetros calculados sobre las REE (evaluación de las anomalías de Ce).....	81
Fig. 26: Distribución del logaritmo de la anomalía de Ce dentro del conjunto de muestras.....	83
Fig. 27: Comportamiento vertical de la anomalía de Ce a lo largo de las columnas Estratigráficas.....	85
Fig. 28: Diagrama de correlación de Bario frente al fósforo.....	88
Fig. 29: Tendencias generales del bario biogénico y fósforo a lo largo de las secciones analizadas.....	89
Fig. 30: Cristales de dolomita soportados en matriz de cuarzo microcristalino.....	92

Fig. 31: Factores de enriquecimiento para cada uno de los elementos analizados.....	94
Fig. 32: Diagramas de correlación para distintos elementos (Ca-Co, U-Th, P-Co, Ca-Ba, Ca-Mg, P-V).....	95

## INDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1: Adaptación de la clasificación de Dunham para fosforitas, establecida por Cook and Shergold (1986).....	16
Tabla 2: Composición mineralógica detallada para cada roca.....	44
Tabla 3: Concentración de elementos mayoritarios, minoritarios, trazas para las rocas analizadas.....	45
Tabla 4: Clasificación para las rocas analizadas.....	54
Tabla 5: Tratamiento de datos químicos a través del coeficiente de correlación de Pearson.....	66
Tabla 6: Relaciones elementales dentro de las rocas analizadas.....	71
Tabla 7: Relaciones interelementales y anomalías dentro de las rocas analizadas.....	77
Tabla 8: Bario biogénico calculado para cada muestra analizada.....	87
Tabla 9: Factor de enriquecimiento para elementos mayoritarios.....	91
Tabla 10: Factor de enriquecimiento para elementos trazas (Ba, Cr, Ni, Sc, Sr, V, Co, Rb, Y, Zr, Nb).....	91
Tabla 11: Factor de enriquecimiento para elementos de REE, Ta, Th y U.....	92

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción general

Las rocas fosfáticas son materiales geológicos consolidados de origen sedimentario (pudiendo ser de origen químico, bioquímico o detrítico), asociados en su gran mayoría a zonas de surgencias; se encuentran constituidos por un alto contenido de fosfatos (comúnmente expresados como concentración de  $P_2O_5$ ), sobre el contenido total de material siliciclástico (que puede estar conformado por fragmentos detríticos de rocas preexistentes, resistatos, entre otros) y material carbonático (fósiles de gastrópodos, foraminíferos, aragonito, entre otros) en la roca. Según Jarvis et al. (1994), la francolita es el mineral fosfático más común que coexiste dentro de las fosforitas preservadas (inalteradas por procesos metamórficos y meteorización).

Según Aydin et al. (2009), las fuentes mayoritarias de fosfatos en el mundo se encuentran asociadas a depósitos fosfáticos marinos sedimentarios (75%), depósitos fosfáticos ígneos, depósitos fosfáticos metamorfoseados (15-20% incluye ígneos y metamórficos) y depósitos biogénicos (2-3%).

Las rocas fosfáticas más antiguas que se conocen actualmente son encontradas en Australia y se encuentran asociadas a formaciones bandeadas de hierro de hace 2600-2000 millones de años. No obstante, estos depósitos no son comunes en rocas Precámbricas. Un incremento en la abundancia en depósitos fosfáticos aparece en cuencas 900 millones de años después, posiblemente como el resultado de avances en la evolución de la biota, así como en la generación y evolución de exoesqueletos y partes duras de composición fosfática (Blatt, 1992). Otro aumento en la abundancia de fosforitas ocurre en las rocas cámbricas-ordovícicas, correlacionado con la aparición de esqueletos calcáreos, los cuales son fácilmente reemplazados cuando las condiciones químicas son adecuadas en el piso oceánico (Blatt, 1992). Adicionalmente a las ocurrencias cámbricas-ordovícicas, los mayores depósitos de fosfatos están asociados a tiempos geológicos pérmicos, cretácicos tardíos, eocénicos y miocénicos (Slansky, 1986 en Blatt, 1992).

Las hipótesis más aceptadas, sugieren que la formación de la mayoría de los depósitos de rocas fosfáticas antiguas se basa en un origen marino, en aguas poco profundas. En profundidades menores a 30m, el contenido de fosfato en las aguas es bajo debido a su consumo en la zona fótica por el fitoplancton. Por otro lado, profundidades dentro del rango de 30-100m corresponde a la principal zona de formación de los depósitos de fosfatos. La generación de fosfatos se

encuentra estrechamente ligada a la disponibilidad del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  en el ambiente de sedimentación. La variación en la actividad del ión fosfato normalmente controla el grado de sobresaturación y posterior precipitación de especies fosfáticas.

La disponibilidad del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  se encuentra esencialmente controlada por las siguientes variables:

- Cook y McElhinny (1979), en Blatt (1992), sugieren que un mecanismo que explica la saturación de fosfato en el agua de mar, se basa en la acumulación del tejido fosfatado de organismos marinos sobre el piso oceánico, donde el fósforo es posteriormente liberado por decaimiento de esa materia orgánica, ascendiendo sobre las capas de agua por la influencia de las corrientes de surgencia. Así, corrientes con movimiento vertical son generadas particularmente sobre el margen oeste de continentes en latitudes tropicales y subtropicales por acción de los vientos. Acumulaciones de fosfatos cuaternarios son documentadas, y datos paleomagnéticos indican que más del 90% de los depósitos mayoritarios antiguos ocurren a paleolatitudes menores de  $40^\circ$ . El ascenso de las aguas frías en la columna de agua debido a fenómenos de surgencia, ligados a otras variables influyen en la disponibilidad del  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- La concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  en el agua de mar esta relacionada con el pH. Valores de pH elevados son logrados fácilmente por pérdida de  $\text{CO}_2$  estimulado por el incremento de la temperatura. Así, bajas latitudes y aguas poco profundas, son localidades favorecidas para el incremento de la abundancia relativa del ión  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Jahnke (1984), en Blatt (1992), sugiere que en agua de mar la presencia de un pequeño porcentaje de  $\text{CO}_3^{2-}$  como un sustituyente de  $\text{PO}_4^{3-}$  en la estructura del mineral, generará que la solubilidad de la especie mineral aumente.
- Lucas y Prevot (1985), en Blatt (1992), indican que una considerable proporción de partículas fosfáticas son formadas durante la diagénesis temprana, bajo la interfase agua-sedimento, posiblemente asociado a la actividad bacteriana. Muchas fosforitas son cementadas por fosfato criptocristalino, el cual ocupa los espacios vacíos de fósiles como gastrópodos, foraminíferos, entre otros. El apatito puede reemplazar estromatolitos, originalmente aragoníticos y otros granos detríticos; las capas carbonáticas pueden ser fosfatizadas. Este proceso de reemplazo de componentes aloquímicos se relaciona al decaimiento de la materia orgánica y posterior sulfato reducción del medio, lo cual propicia un aumento en los niveles de

concentración de fósforo cerca del piso oceánico, y la generación de condiciones de sobresaturación en fosfato en las aguas, debido a todo el fósforo liberado a partir de la materia orgánica producto de la degradación bioquímica, favoreciendo la nucleación del apatito sobre granos de tipos variados (Blatt, 1992).

En afloramiento, estas rocas son exhibidas comúnmente como estratos continuos (exclusivamente en depósitos de fosforitas estratificadas), cuyos espesores varían desde unos pocos centímetros hasta varios metros dentro de la secuencia estratigráfica. Texturalmente, estas rocas en su mayoría presentan granos redondeados y peloides, donde los fósiles calcáreos que la constituyen incluyen moluscos, braquiópodos, esponjas, foraminíferos, fragmentos fosfáticos de restos de peces, entre otros.

En un contexto general, las rocas fosfáticas son consideradas de importancia económica como principal materia prima en la industria para la obtención primordialmente de fósforo elemental, el cual es utilizado, entre otras cosas, para la elaboración de fertilizantes, en la preparación de injertos para alimentar animales, en algunos productos alimenticios de consumo humano y en otras industrias químicas. Según Aydin et al. (2009), cerca del 95% de la producción de rocas fosfáticas en el mundo es consumida en la industria de fertilizantes. Alrededor del mundo, más de 40 países explotan las rocas fosfáticas como materia prima. Los mayores productores son USA, Moruecos, China, Rusia, Brasil, Jordan, Israel, Túnez, Siria, Sur África, Egipto, Australia, Senegal, India, Togo y Canadá; donde el mayor productor y consumidor en el mundo de rocas fosfáticas son los Estados Unidos (Sis, H. y Chande S., 2003)

## **1.2. Planteamiento del problema**

Debido a que la Formación La Luna se constituye como la formación más emblemática del Cretácico en Venezuela occidental, ha sido objeto de estudio para numerosos trabajos. Una gran variedad de análisis de tipo petrográficos, geoquímicos, cronoestratigráficos, bioestratigráficos, entre otros, se han llevado a cabo por diversos investigadores en las rocas que componen esta formación (incluyendo las rocas fosfáticas) en la búsqueda de una mejor caracterización de las mismas.

Carmona (1971), señala que algunos horizontes de fosforitas no glauconíticas se encuentran concentrados en la parte media superior de la Formación la Luna en el estado Táchira, intercalando al Miembro Ftanita de Táchira. Estas rocas son apreciablemente radioactivas, siendo

sus constituyentes principales carbonato-fluorapatito, calcita y cuarzo, cantidades menores de materia orgánica, óxidos de hierro y aluminio, donde el contenido promedio de  $P_2O_5$  en las fosforitas es de 21,85%.

Carmona (1971), establece que los horizontes fosfáticos dentro de la Formación La Luna, pueden ser considerados como una fuente económicamente rentable para la obtención de fósforo elemental. De hecho, su explotación con fines lucrativos, se ha realizado en años anteriores.

Sengul et al. (2006), divide los depósitos de fosfáticos en tres grupos, de acuerdo con su contenido de  $P_2O_5$ : depósitos de bajo grado (12-16%), depósitos de grado intermedio (17-25%) y depósitos de alto grado (26-35%); según esta clasificación, se puede señalar que algunos horizontes fosfáticos explotados en Táchira (Mina La Molina) pueden ser considerados de grado intermedio.

A pesar de los numerosos estudios que se han desarrollado en la Formación La Luna, se ha realizado poco en función de lograr una integración de datos geoquímicos y petrográficos que permitan contribuir a la postulación y/o confirmación de teorías de origen de los niveles fosfáticos. Hasta la fecha no se ha podido establecer un modelo satisfactorio y completo que permita explicar la génesis de estos cuerpos rocosos. Por esta razón, se plantea evaluar las características geoquímicas y petrográficas de un grupo de rocas fosfáticas Cretácicas pertenecientes a la Formación La Luna, con el fin de establecer teorías sobre su posible origen.

En este orden de ideas, el anión complejo  $PO_4^{-3}$  presente en las fases minerales de los fosfatos, puede ser sustituido como ión central por otras especies iónicas donde las fuerzas de enlace son de la misma clase y muy similares como sucede con  $VO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , entre otras especies químicas. De la misma manera, estas sustituciones pueden acoplarse a otras sustituciones catiónicas, que pueden ocurrir con elementos que pueden guardar cierta potencialidad económica. Uno de los planteamientos propuestos para este trabajo, es evaluar el factor de enriquecimiento que resulta de las sustituciones químicas en la estructura original de los minerales fosfatados, donde elementos económicamente importantes (uranio, torio, y otras tierras raras), pueden formar parte de estas sustituciones químicas, y de esta manera, otorgarle una mayor rentabilidad y valor económico a los niveles fosfáticos asociados a la Formación la Luna en el estado Táchira.

En función de dar respuesta a los planteamientos antes mencionados se proponen los siguientes objetivos:



### **1.3. Objetivo general**

Establecer las características geoquímicas y petrográficas de rocas fosfáticas Cretácicas, pertenecientes a la Formación La Luna, Edo. Táchira, en función de plantear un posible origen de las mismas.

### **1.4. Objetivos específicos**

- Determinar la composición mineralógica de las rocas fosfáticas mediante la aplicación de la técnica difracción de Rayos X (DRX).
- Realizar una caracterización petrográfica de las rocas mediante el estudio de secciones finas con microscopio de luz polarizada.
- Correlacionar los datos químicos y petrográficos para determinar un posible origen de las rocas fosfáticas Cretácicas pertenecientes a la Formación la Luna, Edo. Táchira.
- Establecer a partir de datos geoquímicos niveles base de concentración de elementos estratégicos (U, Th, elementos de las Tierras Raras (REE)), con el fin de reevaluar el potencial económico de las rocas fosfáticas estudiadas.

## **2. MARCO TEÓRICO**

En el siguiente apartado se tocarán los fundamentos teóricos más relevantes establecidos a partir de la bibliografía consultada, relacionados con la naturaleza de las rocas sedimentarias, específicamente asociadas al estudio de las rocas fosfáticas.

### **2.1. Rocas sedimentarias**

Las rocas sedimentarias son materiales geológicos consolidados, derivados de rocas preexistentes ígneas, metamórficas y/o sedimentarias, sobre las cuales actúan procesos de meteorización (física, química y biológica), erosión y transporte, que conllevan a la generación de sedimentos terrígenos, que una vez depositados, endurecidos y litificados por los procesos diagenéticos que actúan dentro del ambiente sedimentario, generan las rocas sedimentarias clásticas o terrígenas (arcillitas, limolitas, areniscas o conglomerados).

Ahora bien, otro grupo de rocas sedimentarias son definidos como productos derivados de procesos químicos y bioquímicos a través de soluciones ricas en determinadas especies químicas o por la acumulación de organismos y restos de plantas dentro de los ambientes sedimentarios, donde intervienen procesos de sobresaturación en las soluciones ricas en especies químicas generando la precipitación de minerales, así como también, la contribución que generan los organismos al morir, que aportan sus caparazones y restos esqueléticos, que en conjunto con los minerales neoformados (ambos materiales constituyentes del sedimento), son consolidados y litificados por la acción de los procesos diagenéticos dentro del ambiente sedimentario, derivando así un grupo de rocas sedimentarias que comprende entre sus miembros más emblemáticos a las rocas carbonáticas, carbones, rocas fosfáticas, rocas evaporitas, rocas ricas en hierro, chert, entre otras.

### **2.2. Rocas fosfáticas y fosforitas**

Pettijohn (1989), define a las fosforitas (también denominadas rocas fosfáticas) como un depósito sedimentario integrado principalmente por minerales de fosfato, donde en algunas fosforitas, los minerales fosfáticos forman el cemento de un conjunto de minerales detríticos, o también, el componente fosfático puede estar mezclado con otros materiales.

Por otro lado, Boggs (1995), define a las fosforitas como depósitos sedimentarios que comprenden más de 15-20 % de  $P_2O_5$ , y que se encuentran significativamente enriquecidos en

fósforo, en comparación con otros tipos de rocas sedimentarias. Boggs, (1995), plantea que las lutitas, areniscas y calizas contienen menos de un 20% de  $P_2O_5$ . No obstante, aquellas que se encuentren con concentraciones de  $P_2O_5$  superiores a su valor promedio, serán referenciadas como rocas fosfáticas (por ejemplo lutita fosfática). Por su parte, Blatt (1992) define a una fosforita como aquella roca cuyo contenido de  $P_2O_5$  es de al menos 20%. Sin embargo, esta definición para considerar a una roca como fosforita varía en función del autor. Es por esto, que no existe un valor límite definido que determine el contenido mínimo de  $P_2O_5$  que debe exhibir una roca para ser considerada una fosforita sensu stricto.

Las rocas fosfáticas se caracterizan por su elevado contenido de fósforo, el cual se encuentra presente principalmente dentro de la estructura cristalina de las distintas fases de minerales fosfáticos, donde la ocurrencia mineral más importante es el apatito.

El fósforo pentavalente ( $P^{5+}$ ), forma un grupo iónico tetraédrico con el oxígeno ( $PO_4$ )<sup>3-</sup>, cuya estructura está representada en la figura 1. Todos los minerales de la clase fosfatos están constituidos por este anión fosfato como unidad estructural fundamental. En este sistema de oxianiones, el fósforo, arsénico y vanadio pueden sustituirse mutuamente como ión central, coordinados en el grupo tetraédrico de oxígenos. Esta libertad de sustitución que poseen estos elementos, se aprecia en diversas series del apatito, entre ellas, la serie de la piromorfita, mimetita, vanadinita, los cuales a su vez son isoestructurales, pudiendo existir cualquier grado de sustitución entre los compuestos puros (Cornelius y Cornelis, 1991).

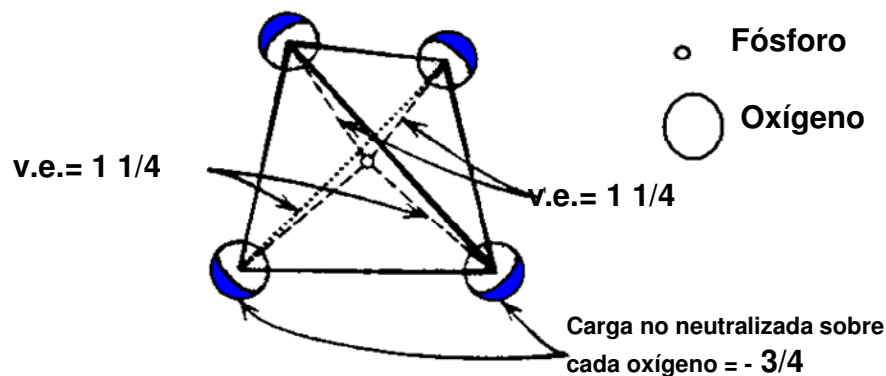


Figura 1: Estructura del anión fosfato complejo ( $PO_4$ )<sup>3-</sup>. La carga neutralizada de cada oxígeno por el ión central (v.e.) se exhibe en la figura (Modificado de Cornelis y Cornelius, 1991)

Cornelius y Cornelis (1991), establece que el  $\text{PO}_4^{3-}$  puede ser sustituido por  $\text{VO}_4^{3-}$  o  $\text{AsO}_4^{3-}$  como se indicó anteriormente. Jarvis et al. (1994), establece que grupos iónicos como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3\text{F}^{3-}$ ,  $\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , también pueden estar presentes como sustituyentes del ión  $\text{PO}_4^{3-}$ , dentro de la estructura de los fosfatos (particularmente en la francolita). Las sustituciones del ión central, pueden estar acopladas a otra serie de sustituciones catiónicas dentro de la estructura de los minerales fosfáticos a fin de mantener la neutralidad eléctrica de la estructura. El  $\text{F}^-$  puede ser reemplazado por el  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{Cl}^-$ , mientras que iones como el  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$  y  $\text{U}^{4+}$  pueden sustituir al  $\text{Ca}^{2+}$ , especialmente dentro de la estructura de la francolita (Jarvis et al., 1994).

Algunos de los minerales fosfáticos más comunes, y que pueden coexistir dentro de las rocas fosfáticas son:

*Fluorapatito* [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ]: encontrado principalmente en ambientes metamórficos e ígneos, por ejemplo en carbonatitas y mica-piroxenitas.

*Hidroxoapatito* [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ]: hallado esencialmente en ambientes ígneos y metamórficos pero también asociados a depósitos biogénicos (depósitos de restos de huesos, espinas, dientes, entre otros).

*Carbonato-Hidroxoapatito* [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ ]: principalmente encontrados sobre islas y en cuevas como parte de excremento de aves y murciélagos.

*Francolita* [ $\text{Ca}_{10-a-b}\text{Na}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_{x-y-z}(\text{CO}_3\text{F})_y(\text{SO}_4)_z\text{F}_2$ ]: Es un complejo carbonático que se encuentra sustituyendo al mineral apatito; este mineral fosfático es únicamente encontrado en ambientes marinos.

*Dhalita* [ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$ ]: esta estructura de fosfato es encontrada en los sedimentos marinos principalmente.

*Colofano* [ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{CO}_3\text{F}_2\text{O}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ]: Es un agregado de diversos fosfatos, el cual no presenta una composición química exactamente definida y que a menudo se usa para designar el fosfato de origen sedimentario. Es típico encontrarlo en los depósitos sedimentarios fosfáticos marinos.

A pesar del amplio rango de fases minerales fosfáticas que se conocen en la actualidad, solo unos pocos son comunes de encontrar coexistiendo dentro de las rocas fosfáticas. Jarvis et al. (1994),

establecen que la francolita es esencialmente el mineral fosfático que ocurre dentro de las fosforitas (particularmente asociados a depósitos marinos).

En los estudios petrográficos de secciones finas las fosforitas aparecen como material isotrópico parduzco. Las secciones finas de rocas fosfáticas son muy similares a las secciones de calizas, excepto por su diferencia en la composición mineral (Blatt, 1992).

De una manera general, se pueden definir este tipo de materiales petrográficamente como rocas cuya composición mineralógica está conformada en su mayoría por minerales del grupo de los fosfatos, cuyas fases más comunes son el carbonato-fluorapatito y la francolita; así mismo, estas rocas pueden estar constituidas en una menor proporción por calcita, dolomita, cuarzo, glauconita, oxihidróxidos y arcillas. Son rocas que están asociadas a la ocurrencia de una gran cantidad y variedad de restos fósiles (algas, fragmentos de equinodermos, braquiópodos, foraminíferos plantónicos, entre otros) los cuales pueden brindar información concerniente al tiempo geológico en que se formaron, así como también, acerca del escenario geológico y condiciones ambientales en el cual se desarrollaron.

Puede coexistir dentro de estas rocas materia orgánica, la cual puede aparecer rellenando restos fósiles, o bien, puede encontrarse diseminada a lo largo de la roca. Así mismo, en estas rocas se presentan con bastante frecuencia estructuras ooides, y peloides. La morfología de los granos así como también el contenido de material fino en las rocas, puede brindar información importante relacionada con los mecanismos de retrabajo y selectividad (“winnowing”) que actuaron sobre estos materiales (Glenn et al., 1994).

Por otro lado, la presencia de minerales neoformados como caolinita y goethita, así como la variedad de minerales fosfatados presentes, puede revelar información relacionada al grado de alteración post-depositacional que pudo haber sufrido la roca (Gnandi y Tobschall, 2003).

### **2.2.1. Geoquímica de las rocas fosfáticas**

Boggs (1992), establece que la composición química de fosforitas se encuentra dominada por P, Si y Ca, donde concentraciones moderadas de Al, Fe, Mg, Na, K, S, F y Cl, también pueden estar presentes (elementos mayoritarios). De igual manera, el autor plantea que muchos elementos trazas (en particular Ag, Cd, Mo, Se, Sr, U, Y, Zn y los elementos de tierras raras) aparecen enriquecidos dentro de las fosforitas, al comparar sus valores de concentración con los exhibidos en la composición promedio en agua de mar, la corteza y lutitas.

La química de los elementos mayoritarios dentro de las fosforitas refleja tanto la composición de las fases minerales principales, así como también la de los minerales accesorios (Jarvis et al., 1994).

Las concentraciones de CaO pueden explicarse principalmente por la presencia del catión en la estructura cristalina del mineral fosfato. No obstante, su inclusión dentro de la estructura de la calcita también es significativa, debido a que es un mineral común dentro de las rocas fosfáticas (Pirela, 2004).

El fósforo principalmente se encuentra incorporado como ión central dentro de la estructura de los fosfatos (comúnmente francolita), en forma del anión fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Por otro lado, el reemplazamiento del material calcáreo constituye otro mecanismo de formación de fosfatos e incorporación de fósforo dentro de las rocas fosfáticas, especialmente cuando las condiciones de depositación están relacionadas a bajas velocidades de sedimentación y a zonas alejadas de las fuentes de aporte detrítico (Manheim et al., 1975).

La geoquímica de las rocas fosfáticas se encuentra estrechamente ligada al comportamiento geoquímico que exhiben los minerales fosfatados. Según Jarvis et al. (1994), la francolita es la fase mineral fosfática más común en depósitos marinos, el cual se define como un carbonato-apatito muy sustituido, cuyo grado de sustitución decrece progresivamente con el incremento de la edad, soterramiento, diagénesis y/o meteorización. El incremento de los procesos anteriores promueven el cambio de la composición química de la francolita hacia una fase mineral de fluorapatito no sustituido [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ].

Según Jarvis et al. (1994), la francolita incorpora dentro de su estructura cantidades apreciables de flúor y  $\text{CO}_2$ , siendo responsable parcialmente de la acumulación de estas especies químicas dentro de las rocas fosfáticas. Según Pirela (2004), las concentraciones de  $\text{F}^-$  en las rocas fosfáticas está asociado a su incorporación directa del agua de mar y a su posterior ocupación de los sitios vacantes cuando un  $\text{CO}_3^{2-}$  es sustituido por un  $\text{PO}_4^{3-}$ , a modo de completar el balance de carga dentro de la estructura de la francolita. El grado de sustitución de  $\text{CO}_2$  y F en la estructura de la francolita varía con el ambiente diagenético depositacional. Se especula que una elevada alcalinidad y una baja velocidad en la precipitación de los fosfatos (francolita principalmente), favorece la incorporación de estos constituyentes (Jarvis et al., 1994).

Jarvis, et al. (1994), establece que importantes concentraciones de  $\text{SiO}_2$  pueden coexistir dentro de las rocas fosfáticas. El cuarzo comúnmente forma parte de los componentes mayoritarios en la mayoría de los depósitos de fosforitas. Así mismo, es común encontrar la sílice que está asociada a los fosfatos, en la forma de ópalo, calcedonia, además de estar formando porcelanitas y cherts.

Otros componentes mayoritarios ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{MnO}$ ), en concentraciones inferiores a  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ , forman parte de las rocas fosfáticas. Snurnov (1958) y Gulbrandsen (1966), en Pirela (2004), proponen que el calcio puede ser sustituido por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Por otro lado, Wolf (1976), en Pirela (2004), sugiere que dichos elementos (a excepción del sodio) pueden estar presentes en la estructura del mineral fosfático por sustitución. En este mismo sentido, el autor plantea que estos elementos también pueden formar complejos metálicos con la materia orgánica asociada a las rocas fosfáticas, o bien, encontrarse sorbidos sobre las mismas. No obstante, Jarvis et al. (1994), plantea que a excepción de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$ , el resto de elementos mayoritarios antes mencionados pueden sustituir al calcio dentro de la estructura de la francolita.

El Fe se encuentra relacionado tanto con la sedimentación como con la autigénesis. Este elemento es común encontrarlo formando parte de alguna fase mineral de proveniencia detrítica, o bien, formando parte de la estructura de minerales autigénicos como la glauconita.

Las concentraciones de elementos trazas como Sr, Ba y Ni pueden relacionarse con sustituciones iónicas dentro de la estructura cristalina del apatito (Pirela, 2004). En ambientes marinos, una alta correlación entre bario y fósforo puede ser atribuida a una elevada tasa de productividad primaria, pudiendo ser utilizadas las concentraciones de estos elementos y sus variaciones estratigráficas, como parámetros que reflejen condiciones de paleoproduktividad. Según Föllmi (1996), la coexistencia de altas concentraciones de fósforo y bario se relacionan a una elevada productividad primaria dentro del ambiente de sedimentación.

El V dentro de las rocas fosfáticas se encuentra principalmente asociado a la materia orgánica que la compone, pudiendo formar complejos órgano-metálicos de  $\text{VO}^{2+}$  muy estables (Breit y Wanty, 1991).

Es común encontrar al Ni relacionado con la materia orgánica, no obstante, también puede ser incorporado dentro de la fase de sulfuros (pirita, por ejemplo). El comportamiento geoquímico de

este elemento va a depender de las condiciones óxicas y la presencia de H<sub>2</sub>S dentro del ambiente de sedimentación (Breit y Wanty, 1991).

Según Rankama (1962), en Pirela (2004), el Cr se asocia a la fase carbonática, el cual sustituye al Fe<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> solo cuando estos elementos se encuentren presentes dentro de la estructura de los carbonatos.

Soudry et al., (2002), en Pirela, (2004), establecen que el uranio es incorporado como U<sup>4+</sup> dentro de la estructura de los fosfatos, por medio de la sustitución iónica con Ca<sup>2+</sup>. No obstante, el U<sup>6+</sup> también puede estar sorbido fuera de la estructura, probablemente como carbonato de uranio [UO<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-4</sup>].

Los elementos de REE e Y, son incorporados principalmente dentro de la fase de los minerales fosfatados. Sin embargo, la materia orgánica y los oxihidróxidos ricos en hierro son otros constituyentes dentro de las fosforitas que poseen la capacidad de incorporar una concentración significativa de estos elementos.

La estructura “abierta” de los fosfatos (francolita, por ejemplo) facilita la incorporación de las REE e Y. Su afiliación responde a la sustitución de los iones Ca<sup>2+</sup> por REE<sup>3+</sup> e Y<sup>3+</sup> (Jarvis et al., 1994).

Las REE pueden ser incorporadas dentro de los fosfatos, diacrónicamente con su formación. Estos elementos trazas pueden ser sustraídos directamente del agua de mar y/o de ocluidos asociados a detritos biogénicos y/o clásticos, mediante la removilización dentro del agua de poro (McArthur y Walsh, 1984). Por otro lado, Jarvis et al. (1994), establece que las REE en los fosfatos pueden ser derivadas por: directamente del agua de mar, oxihidróxidos ricos en hierro y manganeso, sílice biogénica, detritos siliciclásticos (minerales de arcilla, por ejemplo), materia orgánica y/o precursores carbonáticos.

Ounis et al. (2008), establece que la incorporación de las REE ocurre en un período de tiempo relativamente corto. Sin embargo, McArthur y Walsh (1984), establecen que los fosfatos originalmente precipitan con un contenido muy bajo en REE, donde subsecuentemente la liberación de REE por otras fuentes a lo largo del tiempo geológico, causan las elevadas concentraciones de estos elementos dentro de las rocas fosfáticas. Jarvis et al. (1994), plantea que los niveles de concentración de REE sugieren estar relacionados con el tamaño de grano de las partículas y a su vez con posibles efectos cinéticos. Así mismo, el autor plantea que dependiendo



del material fuente de REE (precursor carbonato, detrito siliciclástico, detrito biogénico, entre otros), el nivel de enriquecimiento será distinto.

Factores como el tiempo geológico (mayor tiempo geológico se asocia a una mayor concentración de REE), una mayor profundidad de soterramiento y una reducida sedimentación, propician un mayor enriquecimiento en REE dentro de los fosfatos (Mc Arthur y Walsh, 1984 y Jarvis et al., 1994). Por otro lado, la incorporación de tierras raras dentro de las fosforitas es favorecida cuando las ocurrencias fosfáticas se encuentran localizadas dentro de ambientes próximo-costeros (en comparación con los ambientes distales-costeros), debido a la interacción con aguas de formación y aguas subterráneas, dentro del sistema depositacional y de formación de las rocas fosfáticas (McArthur y Walsh, 1984). Según Altschuler (1980) en Jarvis et al. (1994), establece una concentración total promedio de REE dentro de las fosforitas, el autor plantea que la fosforita promedio contiene 462  $\mu\text{g/g}$  en REE.

Ounis et al., 2008, argumenta que la distribución de las REE depende principalmente de la química de los fluidos que coexisten durante la depositación de los fosfatos y/o recristalización. El autor plantea que los patrones de distribución de REE pueden llegar a reflejar las condiciones originales del ambiente de formación de los fosfatos, únicamente si el proceso diagenético no fue lo suficientemente avanzado para generar una modificación de la distribución original de las REE (los procesos de recristalización que ocurren bajo una diagénesis avanzada modifican la señal primaria de las REE, inutilizando los patrones para establecer las condiciones originales del ambiente depositacional). Gnanidi y Tobschall (2003), plantea que los procesos de alteración (meteorización) pueden generar una modificación en la distribución original de las REE. Así mismo, Jarvis et al. (1994), sugiere que la meteorización conduce a la lixiviación, fraccionamiento y redistribución de las REE. De igual manera, los procesos de meteorización pueden substancialmente modificar la señal primaria generada por las REE dentro de un depósito.

Ounis et al. (2008), argumenta que dependiendo del mecanismo que incorpore las REE dentro de los fosfatos, su patrón de distribución puede ser diferente. El autor plantea que las REE derivadas de la degradación de la materia orgánica muestran un enriquecimiento relativo en tierras raras pesadas (HREE) sobre las livianas (LREE), sin embargo, cuando la incorporación de las REE ocurre principalmente por reducción de oxihidróxidos ricos en Fe, la distribución de las REE genera un patrón con enriquecimiento en tierras raras medianas (MREE). Los procesos de

meteorización pueden generar una remoción en tierras raras que están alojadas dentro de las fosforitas, que conduce a un enriquecimiento relativo de HREE (McArthur y Walsh, 1984).

Jarvis et al. (1994) señala que los patrones de distribución de REE pueden preservar su señal primaria dentro de un proceso diagenético temprano, reflejando las condiciones originales de su ambiente depositacional. Sin embargo, es necesario considerar que varias fuentes de REE pueden influir en su incorporación, los cuales pueden generar imposiciones de patrones de distribución de REE sobre otros ya establecidos, ocasionando el establecimiento de señales de REE mixtas (Mc Arthur y Walsh, 1994). Al momento de interpretar los patrones de distribución de REE, es necesario considerar todos los mecanismos que pueden estar influyendo en la incorporación de estos elementos. No obstante, es necesario mantener presente que los procesos diagenéticos y la meteorización pueden modificar en cierto grado la distribución original de las REE.

Jarvis et al. (1994), señala que los patrones de distribución exhibidos por fosforitas, caracterizados por un enriquecimiento en HREE y agotamiento en Ce, son típicos del agua de mar moderna, sugiriendo que la incorporación de REE dentro de los fosfatos ocurrió directamente del agua de mar y en condiciones oxidantes. Esta distribución responde al comportamiento geoquímico preferencial de las LREE a ser adsorbidas sobre superficies, mientras que las HREE son retenidas en solución (Ounis et al. 2008).

McArthur y Walsh (1984), sugieren que los patrones de distribución de tierras raras, donde se aprecia la ausencia de un fraccionamiento en REE, son distribuciones características en lutitas. Siguiendo esta misma idea, el autor plantea que para la generación de este tipo de fraccionamiento, la fuente principal de REE son los detritos clásticos, que a partir de un proceso de removilización diagenética fueron incorporados las REE dentro de los fosfatos.

Gnandi y Tobschall (2003), atribuyen que las anomalías negativas de Ce enfatizan el carácter marino del ambiente en que la sedimentación fosfática o transformación post-depositacional fue llevada a cabo. Spirn (1965) y Erlich (1968), en Pirela (2004), argumentan que cuando el Ce se encuentra en condiciones oxidantes, este pasa a  $Ce^{4+}$ , el cual puede precipitar como hidróxidos insolubles. McArthur y Walsh (1984), establecen que las anomalías de Ce dentro de los patrones de distribución de REE, proveen de una importante información que permite distinguir ambientes diagenéticos óxicos, de los no-óxicos (reductores), donde los ambientes reductores se caracterizan por presentan un patrón de distribución ausente de anomalía negativa de Ce,

mientras que los ambientes oxidantes se caracterizan por presentar un agotamiento de Ce en su patrón de distribución. Por otro lado, Wright et al. (1987), argumentan que prevalecen condiciones oxidantes en el ambiente de formación cuando el logaritmo de la anomalía de Ce es inferior a -0,1, mientras que valores superiores a -0,1 marcan condiciones reductoras durante la formación de las rocas fosfáticas.

Una anomalía positiva de Eu puede representar condiciones ambientales extremadamente reducidas dentro del ambiente de formación de las rocas fosfáticas. Probablemente las concentraciones de Eu, más que brindar información relacionada a las condiciones redox del ambiente depositacional, su señal puede estar relacionada a un fuerte aporte de materiales detríticos ó de materiales con cierto grado de diferenciación, donde la ocurrencia de plagioclasa rica en calcio sea frecuente en los detritos. El Ca es fácilmente sustituible por Eu, mientras que la presencia de abundante plagioclasa rica en Ca dentro de los sedimentos favorece el reemplazamiento, que propicia un aumento en las concentraciones de Eu dentro del material sedimentario, el cual, subsecuentemente será litificado en conjunto con los minerales fosfatados.

### **2.2.2 Clasificación de las rocas fosfáticas**

El amplio rango de partículas distintas y procesos de formación que intervienen en la generación de las rocas fosfáticas, dificulta la elaboración de una simple clasificación. Muchos investigadores toman como opción clasificar estas rocas a partir de sistemas modificados de clasificación de rocas carbonáticas.

Riggs (1979), en Glenn et al. (1994), aplicó una modificación del sistema de clasificación propuesto por Folk (1962), donde describe a las fosforitas por sus constituyentes ortoquímicos y aloquímicos. En este mismo sentido, Cook y Shergold (1986), en Glenn et al. (1994), utilizan una modificación de la clasificación textural de carbonatos propuesta por Dunham en 1962 (mudstone fosforita, wackestone fosforita, packstone fosforita, grainstone fosforita, boundstone fosforita). Por su parte, Slansky (1986), en Glenn et al. (1994), sugiere un sistema de clasificación que introduce términos como fosfatitas, biofosfalutitas, intrafosfarenita, y oofosfarudita.

Greensmith, J. (1989), establece que es posible clasificar las fosforitas marinas sobre la base del tamaño de grano (fosforadita, fosarenina, fosfosilita y fosfolutita, entre otros). Por otro lado, Cook y Shergold (1986), en Glenn et al. (1994), adaptaron la clasificación textural de Dunham para ser utilizada en la clasificación de fosfatos. Ver Tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de rocas fosfáticas, basada en la clasificación de carbonatos propuesta de Dunham (tomado de Cook y Shergold, 1986).

Textura depositacional			reconocible	
Contiene lodo			Ausencia de lodo y soportada en granos	Componentes originales limitados juntos (granos soldados)
Soportada	En	lodo		
Menos de 10% en granos	Mas de 10% en granos	Soportada en granos		
MUDSTONE FOSFORITA	WACKESTONE FOSFORITA	PACKSTONE FOSFORITA	GRAINSTONE FOSFORITA	BOUNDSTONE FOSFORITA

Por su parte, Garrison y Kastner (1990) en Glenn et al. (1994), crearon un sistema de clasificación descriptivo de muestras macroscópicas de fosforitas, el cual comprende:

***F-fosfatos:*** se definen como pequeños nódulos, peloides o láminas friables coloreadas débilmente con carbonato- fluoroapatito (CFA). Su consistencia varía desde muy friable y poco consolidada, a más compacta, aunque se caracterizan por ser fácilmente rayadas por una uña. Se presume que los F-fosfatos, a medida que maduran, eventualmente se convierten en D-fosfatos.

***D-fosfatos:*** son bien litificados, frecuentemente con nódulos densos y oscuros, aparecen como gravas o capas duras.

***P-fosfatos:*** son arenas fosforíticas, dominadas por granos fosfáticos en capas sin estructuras (microbandeadas), con algunas mezclas de restos de peces.

Föllmi et al. (1991), en Glenn et al., (1994), estableció tres clases genéticas para definir a los fosfatos, las cuales se encuentran relacionado a los depósitos en que pueden ser localizados:

***Pristinos:*** son fosfatos de carácter autigénico, con ausencia de cualquier signo de retrabajo. En su formación, intervienen procesos de disolución, precipitación y reemplazamiento.

**Condensados:** comprende a láminas fosfáticas y partículas concentradas por procesos de selección de granos y/o bioturbación.

**Alóctonos:** son aquellas partículas fosfáticas que han sido incorporadas y redepositadas por flujos turbulentos y/o controlados por gravedad.

### **2.2.3. Origen de las fosforitas**

Aunque el origen de las fosforitas ha sido un tema ampliamente debatido durante las últimas décadas, en la actualidad persiste la incertidumbre sobre el establecimiento de modelos que puedan explicar de manera inequívoca la formación de estos cuerpos rocosos. El origen de las fosforitas, o también conocido como “Fosfogénesis”, es un tópico que no se encuentra del todo claro.

Se ha podido establecer con cierto criterio de unanimidad que el origen de las fosforitas se asocia a muchos procesos y no existe un modelo único que permita explicar su génesis. Por el contrario, para estos materiales rocosos se han propuesto diversos modelos que permiten explicar su generación. A continuación se expondrá con un mayor detenimiento los modelos más aceptados que buscan explicar el origen de las fosforitas y partículas fosfáticas, así como los factores involucrados en su formación:

#### **2.2.3.1. Fenómeno de surgencia como modelo**

Kazakov (1937, 1939), en Glenn et al. (1994), propuso que estos materiales geológicos son productos de sedimentos inusualmente formados, como resultado directo de la precipitación de apatito inorgánico en agua de mar fría ascendente (surgida). Por otro lado, el autor plantea que durante las surgencias oceánicas, un decrecimiento en la presión parcial de CO<sub>2</sub> y un subsecuente incremento en los valores de pH de las aguas cerca de la superficie, resultan en un decrecimiento en la solubilidad de carbonato-fluorapatito (CFA) en esas aguas. De esta manera, el autor concluye que las fosforitas y sus sedimentos asociados (sedimentos biosilíceos, entre otros) están íntimamente ligados a fenómenos de surgencia.

En la actualidad se conoce que muchos ambientes modernos de fosforitas (edad Holoceno) formados en escenarios fuera de las costas (distales costeros), se han desarrollado bajo la influencia de aguas surgidas, aunque por razones diferentes a las concluidas por Kazakov. En este orden de ideas, el autor plantea que la clave para las asociaciones de surgencia en el escenario

moderno, involucra la transferencia de fósforo hacia sedimentos como un componente de materia orgánica sedimentaria marina particulada, donde la subsecuente degradación diagenética de la materia orgánica propicia la liberación de fósforo hacia el agua de poro y la eventual precipitación de CFA como una fase diagenética in situ. De este modo, la precipitación puede resultar en la formación de costras y/o pavimentos de fosforitas, o como granos fosfáticos individuales y/o concreciones que pueden ser concentradas por procesos hidráulicos para formar capas de fosforitas granulares. Sin embargo, el reemplazamiento de otros componentes, particularmente carbonatos, puede también ocurrir.

No todas las fosforitas modernas aparecen asociadas a zonas de surgencias (tal es el caso de los depósitos ubicados en Australia), y los mecanismos exactos que controlan la manera como el fósforo es aportado hacia el agua de poro o piso oceánico en zonas surgidas o no surgidas todavía resulta enigmático.

#### ***2.2.3.2. Modelo redox del hierro como generador de fosfatos***

Jarvis et al. (1994), argumenta que los oxihidróxidos incorporan flúor y fosforo directamente del agua de mar, donde el fosforo previamente fue liberado como producto de la descomposición de la materia orgánica por microorganismos, a unos pocos centímetros por debajo de la interface agua-sedimento. En este mismo sentido, el autor plantea que los oxihidróxidos ricos en hierro son llevados a profundidad, bajo la interface agua-sedimento por procesos de soterramiento y mezcla de sedimento, hacia zonas subóxicas, para su posterior disolución y liberación del flúor y fósforo hacia el agua de poro. Parte del fósforo y flúor liberado es empleado para la precipitación de fosfatos, mientras otra parte, por difusión alcanza la superficie de los sedimentos y son adsorbidos nuevamente por los oxihidróxidos ricos en hierro (Jarvis et al., 1994).

Es importante destacar que la formación de glauconita y pirita pueden encontrarse ligada al modelo redox del hierro. Indudablemente este modelo es considerado como un método de concentración de fósforo dentro del agua de poro.

Un diagrama esquemático que permite visualizar el modelo redox del hierro es presentado en la figura 2. Suess (1981), establece que el origen del fósforo está relacionado con la degradación de la materia orgánica por microorganismos y la disolución de espinas de peces. Según Jarvis et al. (1994), la reducción de los oxi-hidróxidos de hierro, liberan fosforo hacia el agua de poro, que

por sobresaturación puede precipitar como un carbonato-fluorapatito (CFA), por ejemplo francolita.

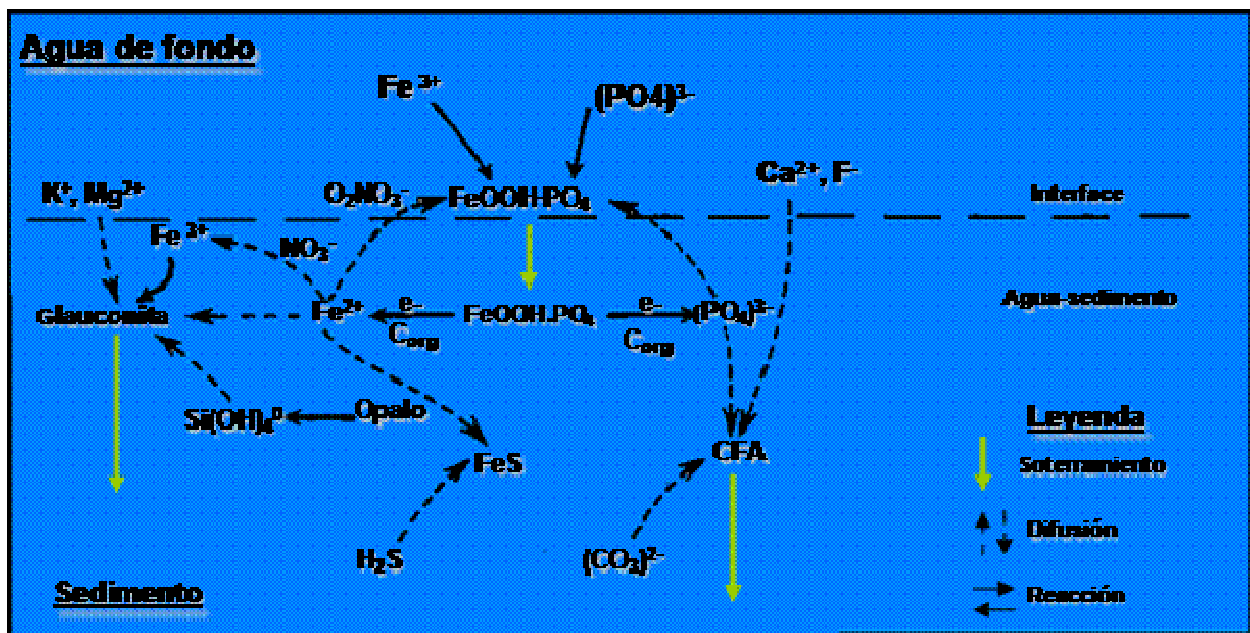


Fig. 2: Diagrama esquemático que muestra algunos de los mecanismos propuestos relacionados con el proceso de formación del carbonato-fluoroapatito (Modificado de Glenn et al., 1994).

### 2.2.3.3. Fosfogénesis primaria

Se define fosfogénesis primaria en el ambiente marino como el proceso de precipitación de apatito (usualmente CFA) dentro de los sedimentos, en la interface agua/sedimento y/o durante la diagénesis. Es un proceso bioquímico de precipitación, influenciado por factores como el potencial redox del agua de poro y agua de fondo, acidez, gradientes de especies químicas disueltas y velocidades de sedimentación (Glenn et al., 1994).

Las fosforitas primarias son precipitadas, constituidas principalmente por minerales CFA y formadas fisicoquímicamente o bioquímicamente in situ en el ambiente marino. Las rocas fosfáticas generadas a partir de una fosfogénesis primaria, muestran una pequeña o ninguna evidencia de transporte. Ellas pueden ocurrir como lodos de fosforitas primarias (“microfosforita”, “fosfolutita”), costras, pavimentos, concreciones o nódulos, microconcreciones en lodos (peloides en mudstones), lentes y/o capas encajonadas dentro de los sedimentos (Manheim et al. 1980).

Froelich et al. (1988) sugiere que el CFA aparece como un precipitado directo de la fase disuelta, quizás pasando a través de un precursor intermediario no cristalino antes de alcanzar la cristalinidad del apatito.

Por otro lado, las fosforitas granulares son rocas derivadas de fosforitas primarias, generadas a partir de procesos de retrabajo hidráulico y biológico de granos fosfáticos preexistentes, las cuales aparecen como acumulaciones frecuentes sobre plataformas antiguas y mares epicontinentales. Los granos fosfáticos de fosforitas granulares (aloquímicos) son dominados por peloides, los cuales se definen como granos esféricos a subesféricos, que van desde tamaños arenosos hasta tamaños guijarrosos, y que consisten principalmente de CFA, pero frecuentemente conteniendo algunas mezclas de detritos siliciclásticos y carbonáticos (Glenn et al., 1994).

Un problema crítico en la sedimentología de las fosforitas, es la determinación de como los granos y capas fosfáticas in situ (las cuales son soportadas en una matriz) son concentradas posteriormente, generando fosforitas soportadas en granos con ausencia o poca matriz. En tal sentido, se han reconocido un conjunto de mecanismos post-depositacionales y penecontemporáneos que incluyen procesos como selectividad (“Winnowing”), retrabajo y redepositación.

La selectividad es definida como un proceso que consiste en la remoción de granos finos por procesos hidráulicos. De igual manera, el retrabajo hidrodinámico sobre los granos y su subsecuente redepositación, en ausencia o presencia de transporte de los mismos, condicionan la generación y las características que definen a las rocas fosfáticas que están formadas (Glenn et al., 1994).

Föllmi (1990), acreditó procesos de selectividad generado por las corrientes que circulan de manera paralela a la plataforma, las cuales influenciaron en la formación de las capas fosfáticas Cretácicas-medias en la provincia de la plataforma Helvética en el margen norteño de Tethyan, al Oeste de Australia. La presencia de amonites fosfatizados de diferentes zonas estratigráficas dentro de algunas de esas capas condensadas, sugiere que la condensación estratigráfica fue realizada por múltiples episodios de fosfogénesis primaria, entierro a poca profundidad y retrabajo hidráulico.



Glenn y Arthur (1990), sugirieron que en el Cretácico superior de Egipto, microconcreciones de fosfato pristino generadas in situ, encontradas en lutitas ricas en material orgánico y en porcelanitas (aparentemente definidos como rocas fuentes), se encuentran íntimamente asociados a la generación de fosforitas granulares, las cuales fueron derivadas a través de procesos de selectividad (winnowing) y retrabajo hidráulico, donde el producto final de los procesos de retrabajo y selectividad da origen a una gran variedad de capas de fosforitas granulares.

La génesis primaria de algunas fosforitas se encuentra ligada a la descomposición microbial de materia orgánica dentro de los sedimentos. La descomposición de la materia orgánica propicia la posterior liberación de fósforo hacia las aguas de poro, o su formación como un bioproducto, donde el fosforo (en principio liberado) fue adsorbido por oxi-hidróxidos y posteriormente liberado en condiciones reductoras. Sin embargo, la concentración sindepositacional de fósforo puede también ser realizada a través de microorganismos y/o procesos bioquímicos influenciados por microorganismos. La acción de las comunidades microbiales puede variar dramáticamente en diferentes temporadas, así como también en diferentes escenarios depositacionales.

Krajewski et al. (1994), explora la relación entre microorganismos y fosfogénesis. El autor establece que las comunidades microbiales ayudan a controlar la velocidad y mecanismos que intervienen en la incorporación de fósforo en el agua de poro. Por otro lado, la ausencia de evidencia convincente no permite relacionar la actividad que ejerce los microorganismos con otros efectos que influyan en la formación de CFA (Krajewski et al., 1994).

#### **2.2.4. Principales ambientes de promoción de fosfogénesis y generación de depósitos fosfáticos marinos**

La generación de fósforo, así como la subsecuente formación de rocas fosfáticas y/o fosforitas, se encuentra estrechamente ligado a determinados escenarios paleoceanográficos, los cuales han sido establecidos a partir de estudios previos que involucran ocurrencias de fosforitas tanto antiguas como modernas. En la figura 3, se exhibe un esquema donde se señalan cada uno de los escenarios oceanográficos y tectónicos asociados a estas ocurrencias:

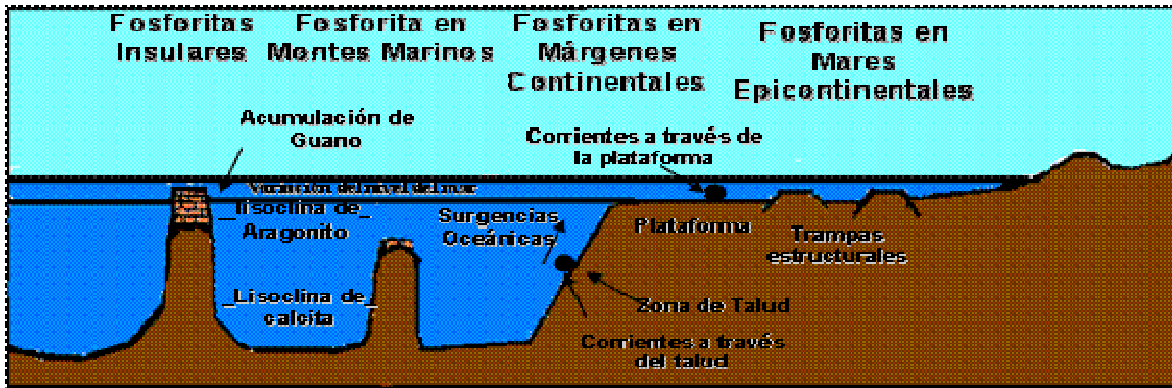


Fig. 3: Escenarios tectónicos y oceanográficos de fosforitas marinas, derivados tanto de estudios de fosforitas modernas como antiguas (Modificado de Glenn et al., 1994).

A continuación, se describen los principales ambientes de fosfogénesis y generación de depósitos fosfáticos marinos:

### *Fosforitas insulares*

Las fosforitas insulares son formadas como resultado de la alteración de excrementos de aves ricos en nitrato y fosfato, hacia la generación de apatito (usualmente CFA con varias sustituciones) sobre islas oceánicas y atolones. A través del proceso de lixiviación que desempeña el agua meteórica, esos depósitos pueden formarse como costras fosfáticas cementadas que pueden ir de gruesas o delgadas. En algunos casos, las soluciones lixiviadas generan la fosfatización de las capas de calizas subyacentes, así como también el excremento de murciélagos puede generar depósitos de fosfatos en cuevas aisladas (Glenn et al., 1994).

Hutchinson (1950), en Glenn et al. (1994), sugirió que los depósitos de fosforitas insulares ocurren en zonas donde existen condiciones óptimas para que las aves se alimenten, y posteriormente regresen hacia sus localidades aisladas para descansar y reproducirse. Los autores argumentan que ciertos criterios geológicos deben también coexistir para que se generen las acumulaciones de fosforita insulares. Los autores plantean que la presencia de un sustrato adecuado y el dominio de un clima semi-árido que propicie la lixiviación, pero que las precipitaciones sean lo suficientemente bajas para evitar el lavado total de los depósitos generados, son algunas de las condiciones que favorecen la formación de fosforitas insulares. Los pre-requisitos primarios para la formación de fosforitas de guano insular se manifiestan como la presencia de islas aisladas con relativo clima seco y dentro de las proximidades cercanas a centros de surgencias.

No todos los trabajos concuerdan en considerar que las acumulaciones de guano de aves constituye el pre-requisito para el origen de fosforitas insulares. Bourrouilth –Le Jan et al. (1980), en Glenn et al. (1994), cuestionan la hipótesis del guano para la generación de varios depósitos, entre ellos los de la zona de Nauru donde sugiere que estos no ocurren en escenarios eutróficos asociados a surgencias, sino que ocurren en escenarios oligotrópicos asociados a desiertos oceánicos. Por otro lado, Rougerie y Wauthy (1989), en Glenn et al. (1994), sugieren que la formación de fosforitas sobre atolones es una consecuencia de lo que denominan surgencias internas (“endo-up-welling”), lo que involucra conducciones de aguas geotermales (ricas en nutrientes), a través de las estructuras de los atolones y su posterior surgencia en lagos internos encerrados.

### ***Fosforitas en montes marinos***

Las fosforitas y las calizas fosfatizadas son materiales geológicos comunes de encontrar en este tipo de ambiente geológico sobre el piso oceánico, donde muchos de estos depósitos a su vez se encuentran asociados a costras o incrustaciones de oxihidróxidos de hierro y manganeso. Algunos de estos depósitos de encuentran enterrados pero otros ocurren directamente sobre las porciones elevadas del piso oceánico. Según Halbach et al. (1982), en Glenn et al. (1994), la mayoría de estos depósitos tienen un origen submarino y pueden estar ligados a zonas de condiciones mínimas de oxígeno. De Carlo y Fraley (1992), en Glenn et al. (1994), sugiere que se caracterizan por presentar muy bajas velocidades de sedimentación.

Como se mencionó anteriormente, las fosforitas y rocas fosfáticas son comúnmente observadas sobre muchos montes marinos, y así como algunas son de origen marino, muchas otras son claramente derivadas de fosforitas insulares que fueron sumergidas. La presente distribución de estos depósitos sugiere que ellos se forman preferentemente a bajas latitudes, quizás en respuesta a que bajo estas condiciones se propician las denominadas surgencias ecuatoriales, que a su vez involucran una alta productividad biológica y el desarrollo de una zona mínima de oxígeno, entre otras cosas.

Las costras de oxihidróxidos de Fe y Mn ocurren de manera común en estos ambientes geológicos, son el resultado de procesos diagenéticos en el ambiente submarino dentro de la zona mínima de oxígeno, donde las costras se desarrollaron a profundidades menores de la zona batial, asociadas a períodos no-depositacionales.

Según Morse J. y Mackenzie, F. (1990), en los escenarios donde se promueve la formación de Guyot (montes marinos de topes planos), la dolomita es una común co-ocurrencia. Esta observación implica que algunas ocurrencias de Guyot corresponden a depósitos insulares sumergidos, los cuales son derivados de guano de aves, donde la dolomita está relacionada a procesos de dolomitización en aguas poco profundas.

### ***Fosforitas en márgenes continentales***

Los márgenes continentales constituyen un ambiente geológico muy común, donde se propicia la ocurrencia de depósitos de fosforitas y rocas fosfáticas, involucrando así tanto a márgenes continentales pasivos como activos (ver figura 3). En estos escenarios, los fosfatos ocurren como nódulos, capas, costras y ocasionalmente aparecen como arenas fosfóricas. Estas se encuentran ubicadas sobre las plataformas y taludes (principalmente en la parte superior del talud y en las zonas más distales de la plataforma), bajo la influencia de aguas surgidas. Sin embargo, existen ocurrencias en el margen este de Australia donde los depósitos fosfáticos se originan debajo de aguas que no presentan altos niveles de productividad primaria (aguas no-surgidas). Por otro lado, Reimer y Suess (1983), establecen que muchos depósitos de fosforitas continentales es común encontrar numerosas inconformidades erosionales en la superficie, asociado a fallamientos intermitentes del talud y procesos de erosión causados por las corrientes de fondo durante miles de años.

Froelich et al. (1988), establecen que variaciones entre los procesos de sedimentación y retrabajo-selección de sedimentos, concentran los fosfatos prístinos dentro de depósitos retrabajados. Así mismo, estos procesos actúan como un mecanismo para mantener las fases fosfáticas en un nivel de entierro cercano a la interface agua-sedimento, suficientemente óptimos para continuar con la precipitación de fosfatos a partir del agua de poro.

La precipitación de CFA dentro de depósitos de plataforma continentales, ocurre a unos pocos centímetros debajo de la interface agua-sedimento, donde estos granos se encuentran mínimamente compactados y con una alta porosidad. Froelich et al. (1988), enfatizaron que la fosfogénesis en estos escenarios geológicos (refiriéndose particularmente a las ocurrencias en las costas de Perú-Chile) está limitada por el acceso difusivo hacia la interface agua-sedimento. Por su parte, Glenn et al. (1988), sugirió que la precipitación del CFA puede ser detenida por el

incremento de la profundidad en los sedimentos, debido al “envenenamiento” en la estructura cristalina (enrejado) por el exceso de  $\text{CO}_3^{2-}$  disuelto.

O'Brien y Veeh, (1980), plantean que las fosforitas asociadas a la plataforma este de Australia son las únicas que ocurren en zonas donde existe una ausencia o débil señal de aguas surgidas, alta productividad primaria, masas de aguas intermedias sub-óxicas y altos flujos de carbono orgánico en las costas (margen continental). Los nódulos de fosforitas encontrados en esta región se encuentran formados dentro de los primeros 20 cm de los sedimentos próximos a la superficie, asociados a la interface óxica/anóxica.

### ***Fosforitas de mares epicontinentales***

Los mares epicontinentales son escenarios cratónicos con profundidades muy someras bajo el nivel del mar, las cuales se encuentran asociadas con zonas de transgresión y regresión (ver figura 3).

Este tipo de depósitos en ambientes modernos es inexistente, únicamente se encuentran asociados a depósitos de fosforitas antiguos. Esto se debe a que la formación de los depósitos de fosforitas dentro de este escenario geológico, se encuentra estrechamente ligado a los fenómenos de transgresión y cambios en el nivel del mar. Los aumentos en el nivel del mar expanden el potencial para la generación de sitios adecuados, donde ocurra la acumulación de fosforitas sobre plataformas y en el interior de los continentes. Los fenómenos transgresivos propician el incremento en el nivel del mar, que conducen a un aumento en la influencia de corrientes de surgencias dentro de las plataformas. En este mismo sentido, los episodios transgresivos pueden favorecer la generación de corrientes a lo largo de las plataformas inundadas, las cuales propician el desarrollo de procesos de selectividad de granos (“winnowing”), retrabajo y concentración de precipitados autigénicos dentro de estos depósitos (Glenn et al., 1994).

### **2.2.5. Principales depósitos de rocas fosfáticas y fosforitas a nivel mundial.**

Según Slansky (1986), en Blatt (1992), los mayores depósitos de fosfatos se encuentran asociados a tiempos geológicos Pérmicos, Cretácicos Tardíos, Eocénicos y Miocénicos. La mayoría de las reservas de rocas fosfáticas conocidas en el mundo son encontradas en depósitos sedimentarios marinos del Cretácico Superior y del Eoceno, relacionadas a la provincia fosfogénica Mediterránea. Estos depósitos son encontrados en Marruecos, España, Sahara, Argelia, Tunisia,

Egipto, Israel, Jordán, Siria, Arabia Saudita, Turquía e Iraq. Estos depósitos fueron sedimentados dentro del antiguo Mar de Tethys durante el Mesozoico y el Terciario (Aydin et al., 2009).

Glenn et al. (1994), mencionan algunos ejemplos de los depósitos mas importantes conocidos mundialmente y los clasifican de acuerdo al escenario geológico donde fueron sedimentados. Entre los depósitos más emblemáticos, se mencionan: Palau Is., Atolon Clipperton (ambos depósitos modernos y correspondientes a fosforitas insulares), los depósitos modernos en Perú-Chile, Namibia, India occidental, Baja California, Australia oriental (todos depósitos modernos y depositados en márgenes de plataformas continentales), depósitos antiguos como los encontrados en la Formación Monterrey, la Formación Fosforia (ambos asociados a márgenes continentales), entre otros.

Una distribución conocida de fosforitas en márgenes continentales, tanto de ambientes modernos como ambientes antiguos, son presentados en la Figura 4.

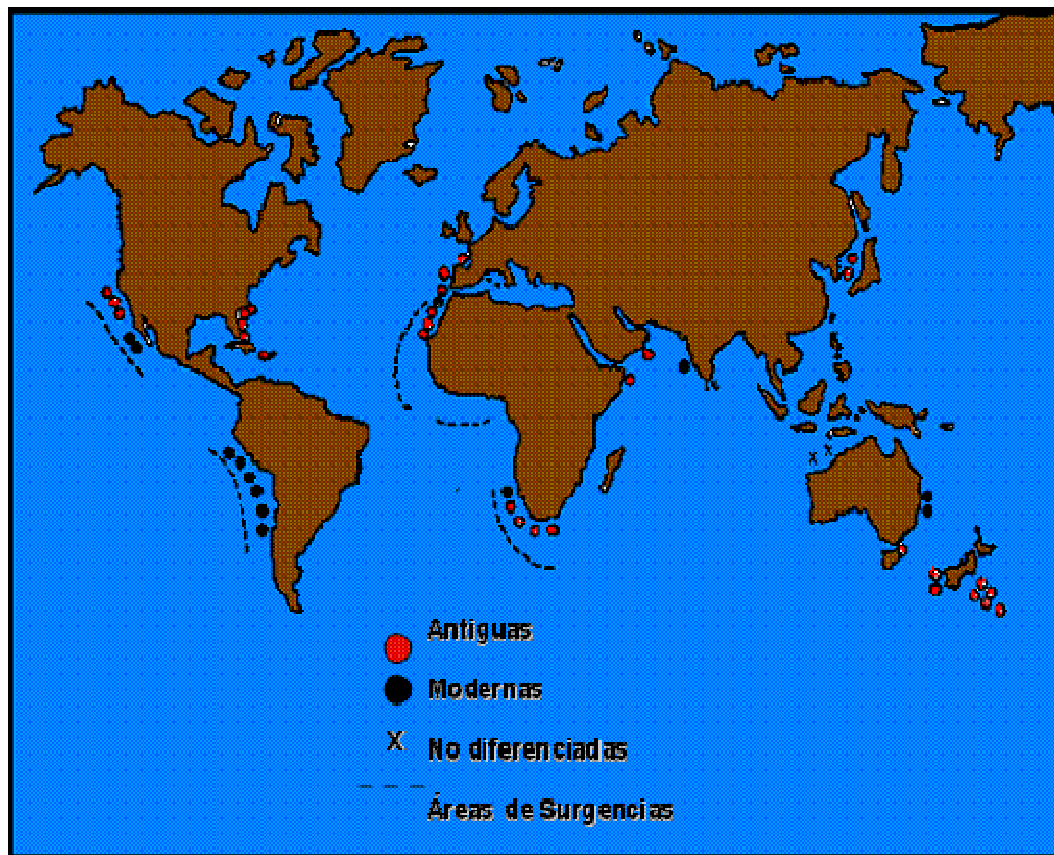


Figura 4: Localización de depósitos de fosforitas sobre márgenes continentales modernos y antiguos. Las áreas de surgencias actuales son mostradas en la figura (Modificado de Glenn et al., 1994).

Por su parte, Cook (1976), muestra una distribución promedio a nivel mundial de los depósitos sedimentarios de rocas fosfáticas, la cual es presentada en la figura 5.

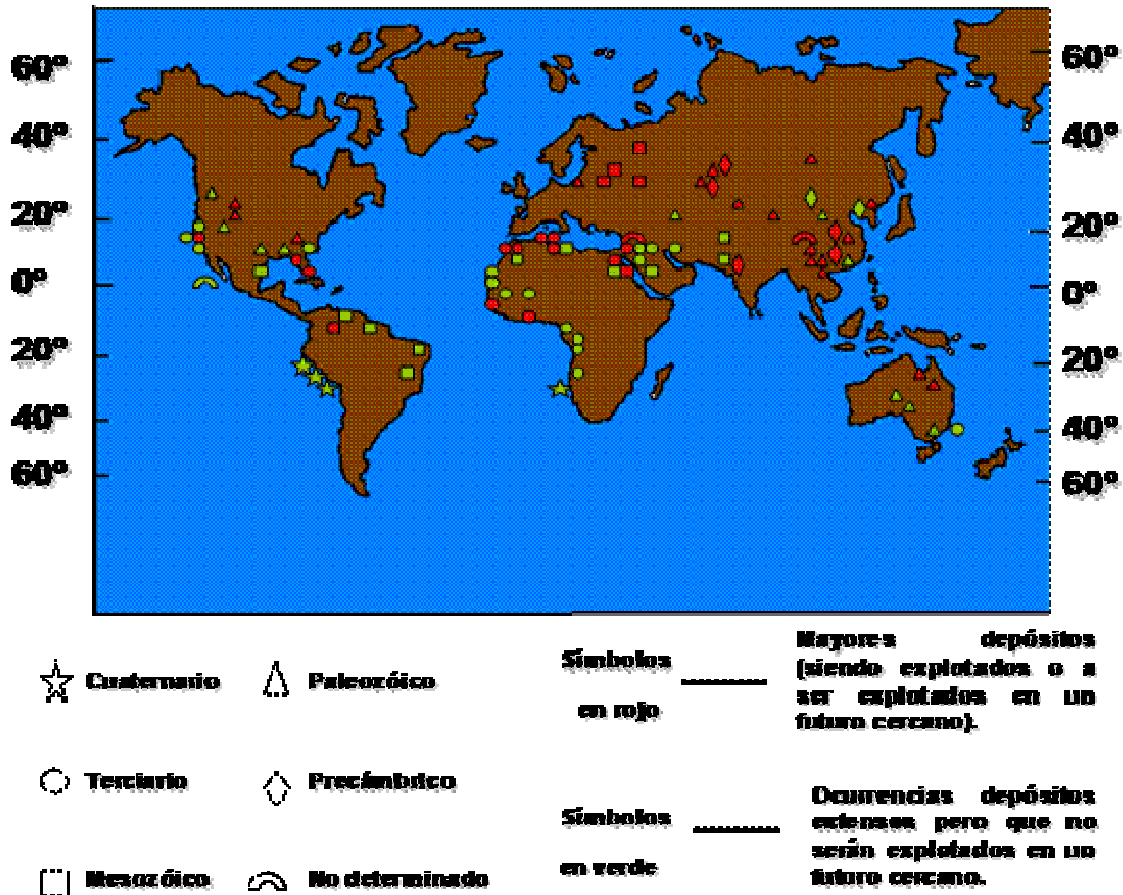


Figura 5: Distribución mundial de los mayores depósitos fosfáticos sedimentarios (Modificado de Cook, 1976).

### 2.3. Marco geológico

González de Juana et al. (1980), argumentan que la depositación Cretácica en Venezuela Occidental estuvo gobernada por una sucesión de eventos transgresivos y regresivos, donde los eventos transgresivos tomaron lugar como una respuesta directa del hundimiento registrado en el borde septentrional del Cratón de Guayana. El autor plantea que el frente de transgresión en el occidente de Venezuela proviene del mar epicontinental de la cordillera oriental colombiana y progresa contra la plataforma de Maracaibo y el Arco de Mérida, por los surcos de Machiques y Uribante.

Zambrano et al. (1971), establece que durante el Cretácico superior (Santoniense - Coniaciense) se produce una transgresión generalizada en el occidente de Venezuela, en dirección norte a sur, pudiéndose distinguir tres provincias de facies en este sentido (costera, nerítica y pelágica).

El presente trabajo se desarrolla en los niveles fosfáticos que intercalan al Miembro Ftanita de Táchira de la Formación La Luna, los cuales se depositaron durante el Cretácico superior (Santoniense - Coniaciense) en el occidente de Venezuela. Es conveniente realizar una revisión acerca del contexto geológico que enmarca a la Formación La Luna, así como al miembro superior denominado Miembro Ftanita de Táchira.

### **2.3.1. Formación La Luna**

González de Juana et al. (1980), establecen que la Formación La Luna consiste típicamente en calizas laminadas, densas, de color gris oscuro a negro, carbonáceas a bituminosas, con espesores de pocos centímetros. De igual manera, están constituidas por lutitas que pueden ser calcáreas o no, de color negro. Al mismo tiempo, los autores plantean que dentro de esta formación es común encontrar la presencia de Ftanita negra y de concreciones de calizas negras duras. Follmi et al. (1992), plantean que en el oeste de Venezuela (en las proximidades de Maracaibo), la Formación La Luna consiste de una sucesión capas de calizas oscuras y delgadas, intercaladas con lutitas ricas en materia orgánica, chert y capas oscuras ricas en fosfatos. De Romero y Galea-Alvarez (1995), definen a esta formación como una secuencia calcárea intercalada por lutitas negras y calizas microcristalina. Por otro lado, Zambrano et al. (1971), señalan que la Formación La Luna es típica de una provincia pelágica, caracterizada por un alto contenido en materia orgánica, ausencia de detritos gruesos y compuesta por una sedimentación calcáreo-lutítica. El autor señala que esta formación exhibe una amplia distribución geográfica, donde su espesor máximo es de 250 metros en el Surco de Trujillo y unos 100 metros en la plataforma de Maracaibo.

Follmi et al. (1992), argumentan que la sedimentación a finales del Cretácico, en el oeste de Venezuela, se caracterizó por un incremento en la influencia pelágica hacia el nor-oeste, la cual se extendió desde el borde del Escudo de Guayana, donde sucesiones ricas en detritos terrígenos fueron gradualmente reemplazados por sedimentos pelágicos y hemipelágicos. El incremento de la influencia pelágica quizás es producto del fenómeno transgresivo que tomó lugar sobre toda Venezuela, donde el incremento del nivel del mar correspondió probablemente a un efecto tardío



de la separación de Pangea durante el Jurásico, y quizás, más directamente relacionada con la apertura del Rift del Atlántico Sur (González de Juana et al., 1980).

González de Juana et al. (1980) sugieren que la Formación La Luna fue sedimentada bajo condiciones de un ambiente marino, con características euxínicas en el fondo. Probablemente éstas condiciones euxínicas influyeron en la actividad y ocurrencia de organismos bentónicos en la columna de agua y de sedimentos, favoreciendo la preservación de la materia orgánica. Es posible que las condiciones reductoras-euxínicas dentro del ambiente de sedimentación pudieron generar las condiciones adecuadas para la formación de pirita.

Carmona (1971), sugiere que la Formación La Luna, de edad Turoniense a Coniaciense, presenta dos miembros bien definidos. El autor establece que el miembro inferior está constituido por lutitas calcáreas, finamente laminadas, de color gris a negro, bien estratificadas y en capas delgadas, intercaladas con calizas fosilíferas y abundantes concreciones de una caliza negra, dura, fosilífera y piritosa. Por otro lado, el autor define al miembro superior como una secuencia constituida por calizas negras, fosilíferas y laminadas, por calizas ftaníticas, negras y en capas delgadas, y por ftanitas puras, negras. De Romero y Galea-Alvarez (1995), proponen que La Formación La Luna dentro del Estado Táchira se encuentra constituida por tres miembros. Los autores establecen un miembro inferior denominado Miembro La Luna “sensu lato” (compuesto por lutitas calcáreas negras y calizas, con intercalaciones menores de cherts), seguido por el Miembro Ftanita de Táchira (constituido por cherts, con intercalaciones menores de lutitas y calizas) y finalmente un miembro superior definido Miembro Tres Esquinas (constituido por fosforita bioturbada con glauconita).

Su sección tipo se encuentra ubicada en la Quebrada La Luna, a unos 16Km al oeste-noroeste de la Villa del Rosario, en la parte central-norte del Distrito Perijá, Estado Zulia (González de Juana et al., 1980).

### **2.3.2. Miembro Ftanita de Táchira**

Renz (1959), indica que hacia el estado Táchira, la Formación La Luna puede ser dividida en dos intervalos litológicos distinguibles: el primero localizado en la zona estratigráficamente inferior que suprayace a las calizas fosilíferas del Miembro Guayacán de la Formación Capacho, que presenta una litología típica de de la Formación La Luna, razón por la que no ha sido definida con otro nombre estratigráfico. Por otro lado, el intervalo superior es notablemente diferente al

subyacente debido a su predominio en Ftanita sobre otros tipos litológicos, el cual ha sido definido como Miembro Ftanita de Táchira. Un tercer miembro que forma parte de la Formación la Luna dentro del estado Táchira, y que no define Renz (1959), es el Miembro Tres Esquinas, el cual será discutido posteriormente.

Zambrano et al. (1971), definen al Miembro Ftanita de Táchira como una sedimentación silíceas, la cual tiene su equivalente lateral hacia el sur, en las capas silíceas de la Formación Quevedo y el Miembro “M” de la Formación Esperanza. Por otro Lado, De Romero y Galea-Alvarez (1995), establecieron que el Miembro Ftanita de Táchira consiste de capas oscuras de chert, compuestas por foraminíferos planktónicos y bentónicos, distribuidos paralelamente a la estratificación. Siguiendo este mismo orden de ideas, González de Juana et al. (1980), señalan que está constituido predominantemente por capas de Ftanitas negras, regularmente estratificadas (5 a 20cm de espesor), presentando un fuerte olor a petróleo y separadas por delgadas intercalaciones de lutita silícea (No obstante, dentro de este miembro también ocurren capas lenticulares de caliza silicificada con concreciones, y se observan intervalos con aspecto de “brecha” con pelotillas fosfáticas. Marcucci, (1976), reconoce tres tipos de ftanitas dentro de este Miembro: uno de ftanitas puras y dos de ftanitas diferenciadas por las proporciones variables de minerales arcillosos o de calcita dentro de una matriz de microcuarzo.

Debido a las características litológicas que presenta el Miembro Ftanita de Táchira, se propone que su sedimentación tuvo lugar bajo un ambiente transicional, entre la provincia nerítica y el ambiente pelágico, en aguas profundas.

En Táchira, su contacto suprayacente es con el Miembro Tres Esquinas de la Formación La Luna, y su contacto infrayacente es con el miembro inferior de la Formación La Luna. Los contactos graduales que exhibe el Miembro Ftanita de Táchira con los dos miembros anteriormente mencionados, representa el paso de condiciones anaeróbicas hacia ambientes más oxigenados (Marcucci, 1976).

Renz (1959), indica que la sección tipo del Miembro Ftanita de Táchira se ubica en la quebrada la Zorca, a 11,5Km al este de la Independencia (Capacho Viejo), Estado Táchira, Venezuela.

### **2.3.3. Manifestaciones fosfáticas Cretácicas en Venezuela occidental**

Una de las manifestaciones fosfáticas más emblemáticas dentro del occidente de Venezuela está enmarcada dentro de la Formación la Luna. De Romero y Galea-Alvarez (1995), establecen que

la Formación la Luna, dentro del Estado Táchira, comprende una serie de intervalos fosfáticos (tope de la secuencia e infrayacente al Miembro Ftanita de Táchira), donde uno de ellos se presenta como el miembro superior fosfático denominado Miembro Tres Esquinas. Según los autores, se define como una capa de fosforita bioturbada (1-3mts de espesor) con glauconita, grandes cantidades de materia orgánica, cuarzo detrítico y pirita. Por otro lado, Rodríguez (1986), en Follmi et al. (1992), la define como una capa muy condensada (1-3mts de espesor) compuesta por una sucesión arenosa-silíceo, rica en fosfatos, glauconita y dolomita.

De Romero y Galea-Alvarez (1995), indican la existencia dentro de la Formación La Luna (Estado Táchira) de otra capa de fosforita, débilmente bioturbada, con Bolivinoides y ausencia de glauconita y pirita, que infrayace bajo el Miembro Ftanita de Táchira. Los autores plantean que este nivel fosfático es informalmente denominado “Capa II”, con un espesor comparable al reportado para el Miembro Tres Esquinas. El levantamiento litoestratigráfico realizado para este trabajo revela que la “Capa II” no infrayace bajo el Miembro Ftanita de Táchira, si no que este nivel fosfático y otros de menor espesor, se encuentran intercalados a lo largo del Miembro Ftanita de Táchira, y es hacia el tope de este miembro donde la “Capa II” se encuentra intercalada.

Otra importante ocurrencia fosfática depositada diacrónicamente con la Formación La Luna, en el occidente de Venezuela, es la Formación Navay. Erlich et al. (2000), argumentan que la sedimentación de la Formación Navay ocurrió durante el Cretácico superior (Turoniense-Campaniense), dentro de la Cuenca Barinas/Apure. Los autores la definen como una secuencia intercalada de lutitas negras y calizas, con un contenido variable de fosfatos y sílice. La Formación Navay generalmente es dividida en dos miembros (Miembro La Morita y Miembro Quevedo).

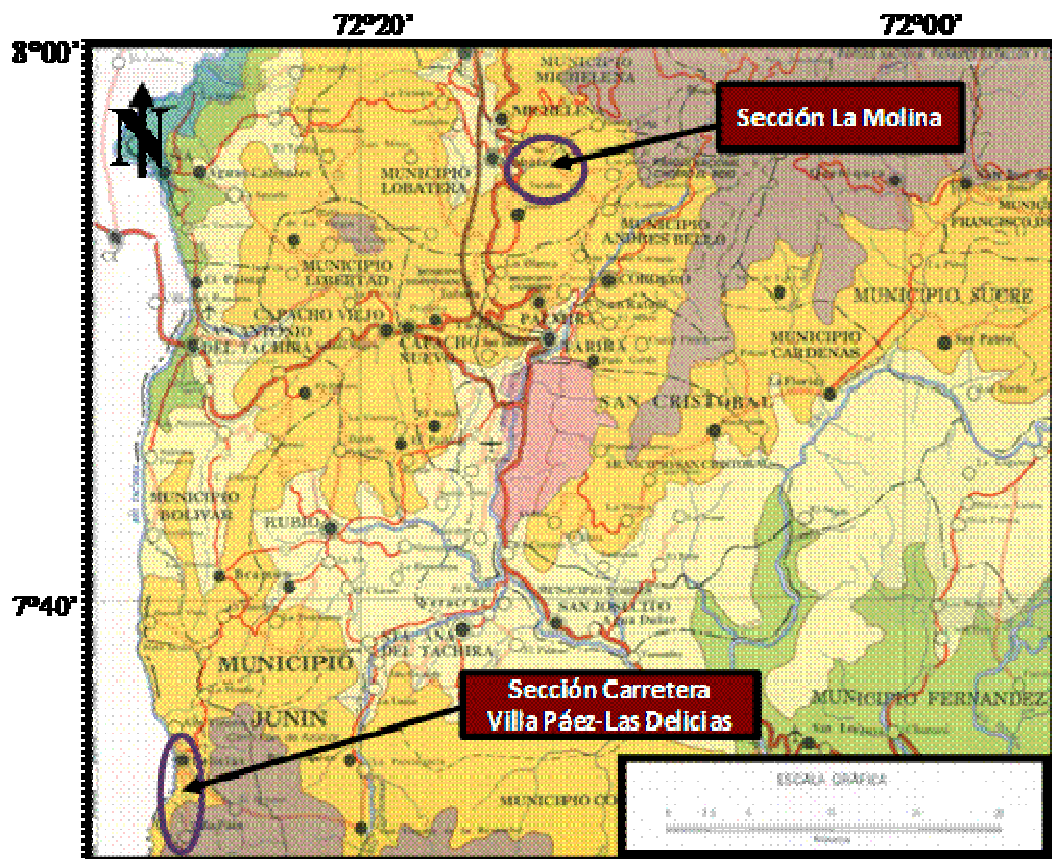
González de Juana et al. (1980), define al miembro inferior La Morita (depositada durante el Coniaciense) como una secuencia constituida casi exclusivamente por lutitas grises, calcáreas, donde las intercalaciones calcáreas contienen perdigones fosfáticos y restos de peces. Así mismo, los autores plantean que este miembro representa una transición lateral lutítica de La Formación La Luna de Táchira septentrional. En este mismo sentido, Bejarano y Zorrilla (1994), en Erlich et al. (2000), señalan que la que el miembro inferior de la Formación La Luna es lateralmente equivalente al Miembro La Morita (miembro inferior de la Formación Navay). Por otro lado, el

Miembro Quevedo es una sucesión compuesta por intercalaciones de areniscas gruesas, lutitas negras, calizas fosfáticas y capas de ftanita, donde no se reconoce glauconita en su sedimentación (González de Juana et al., 1980). Los autores plantean que este miembro representa una facies lateral del Miembro Ftanita de Táchira, y es equivalente a la parte superior de la Formación la luna de Táchira septentrional.

Carmona (1971) sugiere que el origen de las fosforitas del Cretácico, en el occidente de Venezuela, se relaciona con la precipitación química o biológica del fosfato durante el ascenso de aguas marinas profundas ricas en fósforo.

#### 2.4. Zona de estudio

La zona de estudio donde fue llevada a cabo la recolección de las rocas fosfáticas, se encuentra enmarcada en la región sur-oeste de la República Bolivariana de Venezuela, dentro del estado Táchira. En la figura 6 se exhibe la zona donde se recolectaron las muestras.



*Mapa de la Zona de estudio*

Figura 6: Mapa de Venezuela que señala la ubicación dentro del Estado Táchira de los puntos de muestreo.

La colección de las muestras de rocas fosfáticas fue realizada por el Prof. Grony Garban, como parte de una campaña de muestreo sistemático y levantamiento litoestratigráfico de secuencias Cretácicas, las cuales se encuentran específicamente relacionadas con el Miembro Ftanita de Táchira de la Formación La Luna (Miembro superior de esta Formación).

De las muestras colectadas durante esta campaña se seleccionaron un total de trece (13) rocas fosfáticas, correspondientes a los niveles u horizontes fosfáticos reconocidos en campo, específicamente aquellos niveles que intercalan al Miembro Ftanita de Táchira.

Las muestras de rocas fosfáticas fueron colectadas en dos afloramientos. Uno de ellos se encuentra ubicado en la mina de fosforitas “La Molina”, que se encuentra a 1,5km al este del pueblo de Lobatera y a 26,5 Km al norte de San Cristóbal. Las coordenadas UTM del punto de muestreo es 805273E / 877061N. La ubicación geográfica es mostrada en la figura 7.

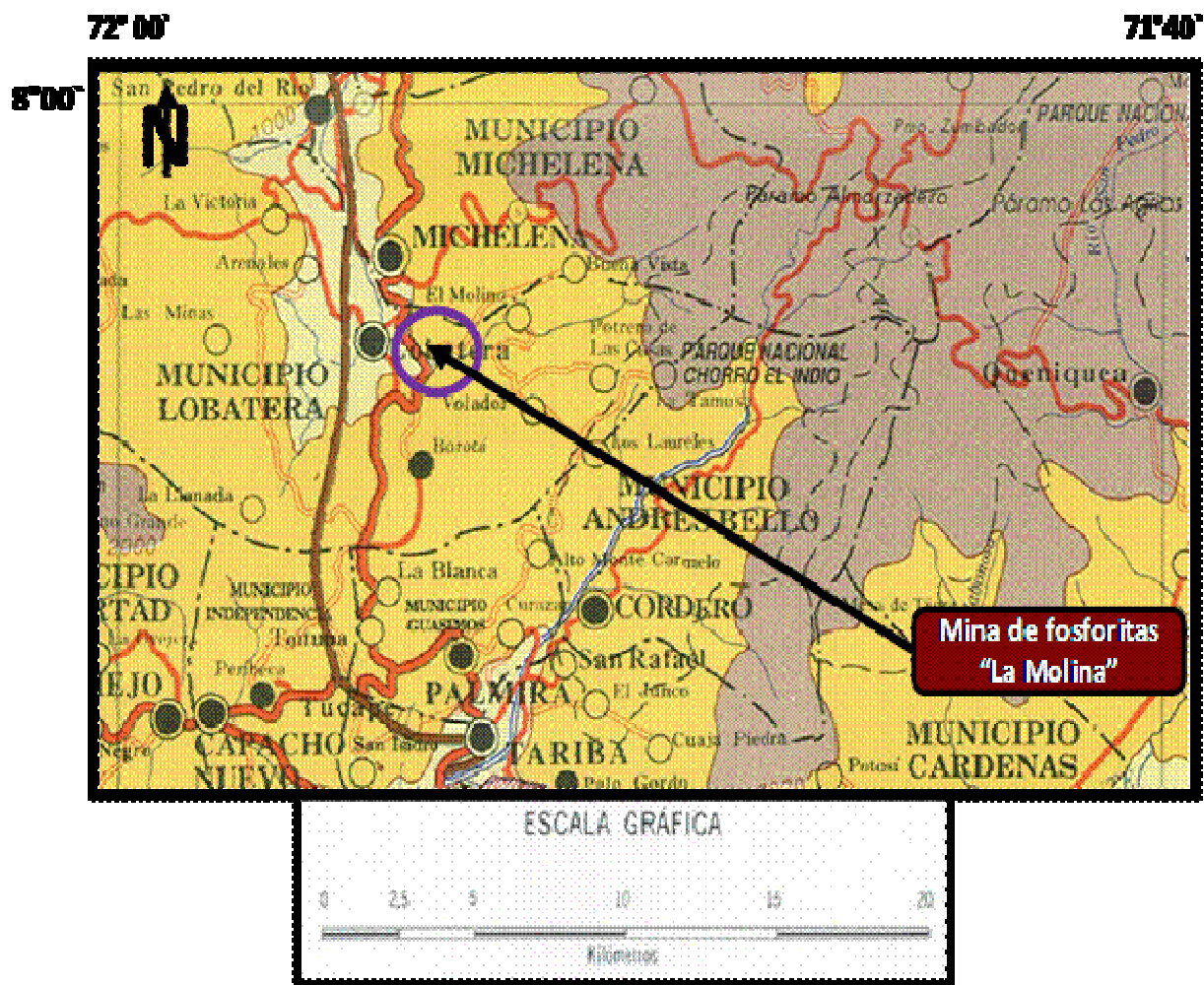


Figura 7: Ubicación geográfica dentro del Estado Táchira de la Mina La Molina (primer punto de muestreo)

Por su parte, el otro punto de recolección de las muestras de rocas fosfáticas se localiza a lo largo de la carretera principal que une a la población “Villa Páez” con la población “las Delicias”. Las coordenadas UTM del punto de muestreo es 781570W / 834864N. En la figura 8 se exhibe la ubicación geográfica de este punto de recolección de muestras.

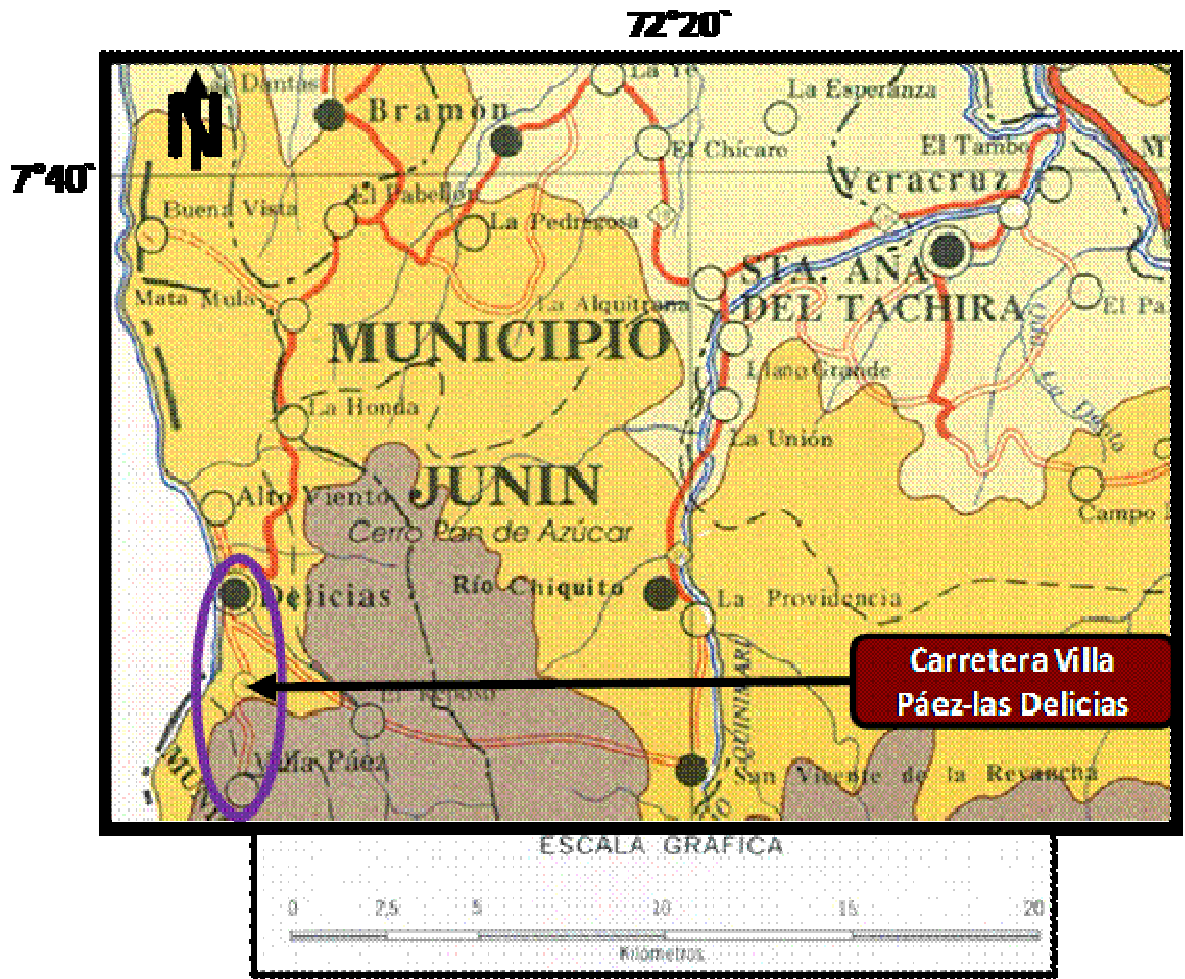


Figura 8: Ubicación geográfica dentro del Estado Táchira de la carretera Villa Páez-Las Delicias (segundo punto de muestreo).

En la figura 9 se muestra la representación esquemática de las dos secuencias estratigráficas (secciones de referencia del Miembro Ftanita del Táchira), en las cuales fueron muestreados los niveles fosfáticos señalados en las mismas.

SECCIÓN MINA LA MOLINA

SECCIÓN DELICIAS-VILLA PÁEZ

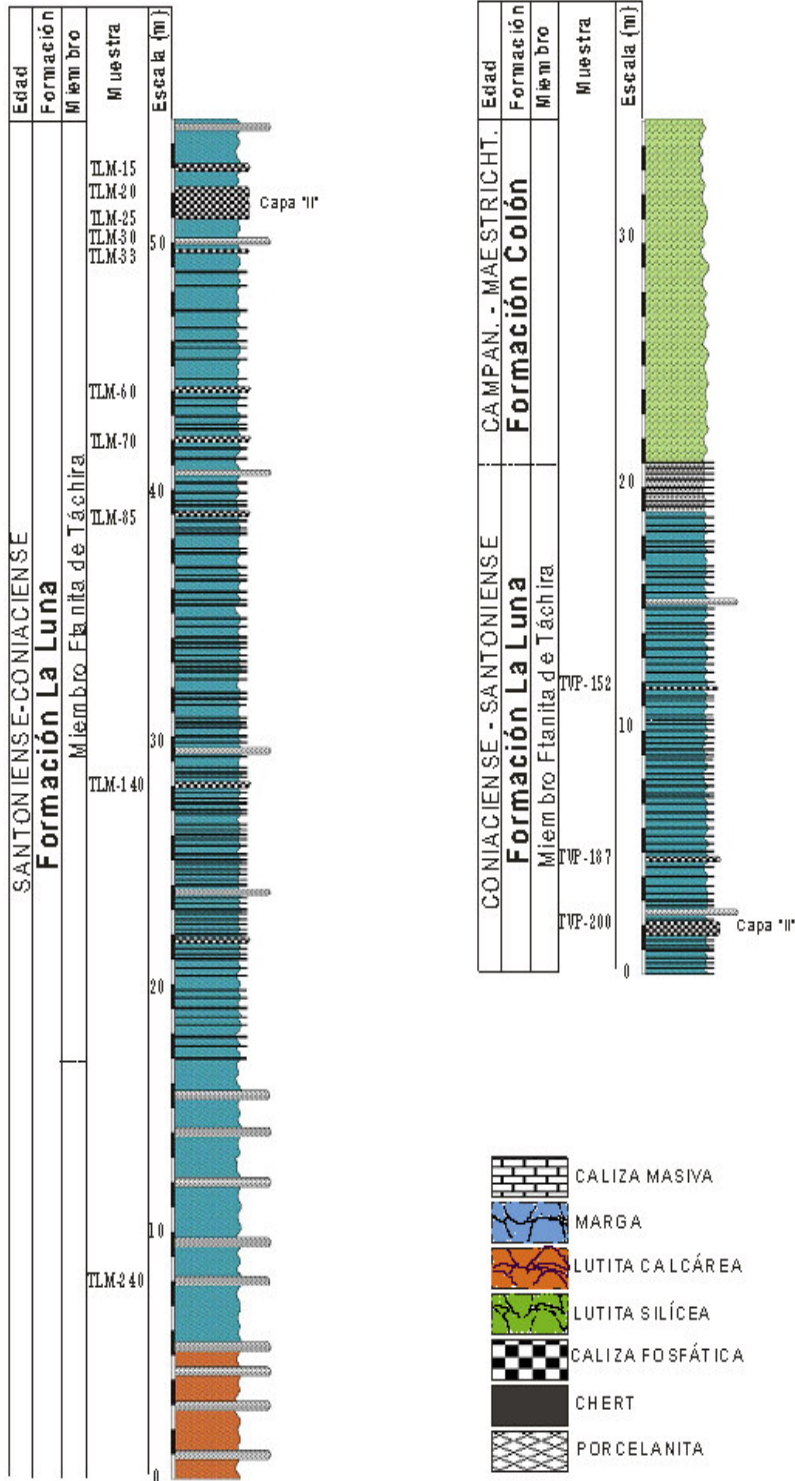


Figura 9: Columnas estratigráficas correspondientes a las secciones donde fueron recolectados las muestras de roca procedente de los horizontes fosfáticos del Miembro Fianita de la Formación La Luna.

## 2.5. Antecedentes

Una vez establecido los fundamentos teóricos más importantes asociados a las rocas fosfáticas, a continuación, se presentará una revisión bibliográfica de los trabajos más resaltantes (tanto en el ámbito nacional como internacional) asociados al tema del estudio de los cuerpos rocosos fosfáticos del Cretácico:

- McArthur y Walsh (1984), evalúan un conjunto de muestras recolectadas en numerosos depósitos de rocas fosfáticas localizados en distintas partes del mundo, los cuales corresponden a distintas edades y características texturales. Ellos analizan un conjunto de datos correspondientes a estas muestras que involucran patrones de distribución de REE, datos de isótopos estables, abundancia de REE, descripciones texturales y dataciones cronológicas. Haciendo una correlación de estos datos, los autores concluyen que las anomalías de Ce aportan información relacionada a las condiciones del ambiente de formación (condiciones oxidantes o reductoras). Por otro lado, establecen las distintas fuentes que incorporaron las REE dentro de las fosforitas, empleando los patrones de distribución de las REE como herramienta. Los autores realizan un análisis comparativo entre depósitos jóvenes y antiguos de fosforitas, donde encuentran que las fosforitas antiguas presentan una mayor concentración en REE. Así mismo, interpretan que las rocas fosfáticas ricas en peloides son más abundantes en REE que las ausentes de ellos, a pesar de que sean cronológicamente similares los depósitos fosfáticos.
- Föllmi et al. (1992), analizaron secuencias rítmicas ricas en fosfatos, pertenecientes al Cretácico Superior, localizadas al este de la cordillera Colombiana. Este estudio abarcó tres secciones en las regiones de Tausa, Tunya e Iza. Aquí los investigadores llevaron a cabo estudios estratigráficos y petrográficos sobre estas secuencias, y encontraron que están constituidas por parasecuencias grano-crecientes, donde sobre el tope de las parasecuencias se encuentran depósitos de arenas condensadas y capas alóctonas, las cuales se intercalan con rocas arcillosas biosilíceas de tamaño de grano fino o porcelanitas hacia la base. En sus resultados observan variaciones en la apilación vertical de estas parasecuencias y distinguen “system tracts” de transgresión (TST) y de alto nivel (HST), donde los TST están caracterizados por la presencia de sedimentos fosfáticos, arcillas ricas en materia orgánica y porcelanitas laminadas, los cuales reflejan la influencia de flujos ricos en nutrientes y la presencia de una zona de mínimo oxígeno. Por otro lado, los HST se caracterizan por sucesiones siliciclásticas laminadas hasta bastante



bioturbadas, que pueden reflejar los niveles más altos de oxigenación del agua de fondo. La predominancia de areniscas en el HST sugiere la ocurrencia de flujos muy detríticos que sobrepasan el porcentaje de acomodación de sedimentos dentro de la plataforma continental. Los autores establecen que la fosfogénesis y la subsecuente concentración de partículas fosfáticas está restringida a fases de relativo aumento del nivel del mar, donde los flujos de nutrientes en la región fueron intensificados a través de surgencias costeras. Así mismo, señalan que los intervalos ricos en fosfato alóctono se encuentran intercalados con porcelanita o mudstones cerca de la base de las parasecuencias.

- De Romero y Galea-Alvarez (1995), realizaron un estudio sobre tres secciones de la Formación La Luna, las cuales afloran al suroeste del Estado Mérida y al Noreste del estado Táchira. El análisis paleontológico, estratigráfico y mineralógico realizado sobre cada una de las secuencias, generó un conjunto de datos que permitió caracterizar geológicamente a las secciones estudiadas. Los autores propusieron una serie de microfacies dentro de las secuencias. Sus objetivos principales involucraron el establecimiento de los procesos diagenéticos, caracterización de las rocas que conforman la Formación La Luna (incluyendo las rocas fosfáticas), establecimiento de un ambiente sedimentario adecuado que explique el origen de estas secuencias, y generar una datación cronológica más precisa. Entre sus resultados se puede mencionar el establecimiento de 6 microfacies y una sub-microfacies, donde algunas ellas corresponden a niveles de rocas fosfáticas (MF8A, MF8B, MF8C, MF8B1, MF8D). Los autores sugieren una probable secuencia de diagénesis para las microfacies de rocas fosfáticas (MF8): (a) formación temprana de nódulos calcáreos contemporáneos con la iniciación de bioturbación, (b) fosfatización, (c) intensa bioturbación acompañada por glauconitización con la formación simultánea de nódulos fosfáticos, (d) formación de pirita. Por otro lado, los autores caracterizan horizontes fosfáticos mapeables dentro de la Formación la Luna (como la denominada Capa II, la cual es un horizonte fosfático muy rico en fósforo). Así mismo, establecen al Miembro Tres Esquinas como secuencias clásicas condensadas, formadas en un ambiente disaeróbico entre un rango de profundidad de 300-500m. Para concluir, establecen que los horizontes fosfáticos de la Formación La Luna (estado Táchira) son probablemente del Campaniense tardío.
- Erlich et al. (1999), realizaron un trabajo relacionado con el “Mar La Luna”, el cual existió durante el Cretácico. Los autores evaluaron las condiciones paleoambientales que posibilitaron la sedimentación de la Formación La Luna y Formación Navay en Venezuela

occidental. Entre sus resultados plantean que durante el Cretácico persistieron condiciones anóxicas, controladas por el desarrollo de barreras paleobatimétricas. Los autores proponen que las altas tasas de evaporación y bajas precipitaciones generaron una pobre circulación, una limitada ventilación, una elevada salinización y un aumento en la preservación de la materia orgánica dentro de las aguas. También plantean que a finales del Cretácico comienza un proceso de oxigenación, probablemente asociado a un aumento en la ventilación de las aguas profundas anóxicas por efectos de surgencias más frecuentes.

- Gnandi y Tobschall (2003), realizaron un estudio en cuatro localidades de la capa C1, perteneciente a los depósitos de rocas fosfáticas de Hohotoe-Kpogaré en Togo. Las fosforitas recolectadas fueron analizadas petrográficamente y químicamente. Los resultados revelan que los patrones de distribución de REE en las fosforitas presentan cierta semejanza con el patrón de distribución observado para el agua de mar moderna, presentando una marcada anomalía negativa de Cerio. Los investigadores sugieren que la anomalía negativa de Cerio enfatiza el carácter marino del ambiente donde la sedimentación fosfática y/o transformación depositacional tuvo lugar. En sus resultados también encuentran que los patrones de distribución de REE pueden ser afectados por los procesos de meteorización, no obstante la anomalía en cerio se conserva.
- Pirela (2004), desarrolló un estudio geoquímico dentro del estado Táchira, específicamente dentro del Miembro Tres Esquinas de la Formación La Luna. El autor caracterizó geoquímicamente rocas fosfáticas pertenecientes a la formación anteriormente mencionada, así mismo evaluó su composición mineralógica, determinando que las especies minerales predominantes son fluorapatito, calcita, cuarzo y francolita. El autor realiza un estudio petrográfico y un análisis químico de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Entre sus resultados, plantea que las fosforitas se depositaron bajo condiciones oxidantes dentro del ambiente de sedimentario, donde el aporte detrítico era muy bajo.
- Baioumy et al. (2007), estudiaron depósitos de fosforitas localizados en Egipto, ubicados dentro de la Formación Duwi (Cretácico Tardío). Su investigación se llevó a cabo en tres áreas específicas (Red Sea, Nil Valley y Abu-Tartur). Los autores incluyeron análisis petrográficos, mineralógicos y químicos (elementos mayoritarios, minoritarios y trazas), análisis de CO<sub>2</sub> estructural y análisis isotópicos de carbón y oxígeno. Los resultados arrojaron una tendencia lineal que relaciona el porcentaje de CO<sub>2</sub> estructural con las fracciones isotópicas de <sup>13</sup>C, donde

las mayores concentraciones de CO<sub>2</sub> estructural y los valores más negativos de <sup>13</sup>C son encontrados dentro de las fosforitas. Los autores señalan que la composición química de los granos fosfáticos fue modificada durante la diagénesis, incorporando CO<sub>2</sub> y F dentro de la estructura de los fosfatos, directamente del agua de poro. Así mismo, los autores establecen fenómenos de zonación de hierro y azufre en varios restos de huesos, probablemente corresponda a una consecuencia del proceso de retrabajo. Por otro lado encuentran valores bajos en O<sup>18</sup> dentro de las rocas fosfáticas, donde quizás una exposición prolongada de las rocas fosfáticas con el agua meteórica generó dichos resultados.

### **3. MARCO METODOLÓGICO**

A continuación, en este apartado se expondrá la metodología que se empleó para el tratamiento y análisis de las muestras recolectadas previamente en campo, con la finalidad de obtener los resultados necesarios para dar respuesta a los objetivos planteados en este trabajo.

#### **3.1. Determinación de la composición química (mayoritarios, minoritarios, trazas y REE)**

Las muestras recolectadas en campo, correspondientes a los niveles fosfáticos que exhibe la secuencia estratigráfica del Miembro Ftanita de Táchira (13 muestras en total), fueron sometidas a un tratamiento físico previo antes de ser analizadas químicamente. Cada una de estas rocas fue lavada, cortada, triturada y pulverizada, para posteriormente ser llevadas a solución (aproximadamente 0,1 g de muestra pulverizada) utilizando un ataque ácido total vía microondas, y ser así analizadas elementalmente mediante la combinación de técnicas instrumentales. Para la determinación de la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios (Si, Ca, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti, P y Mn) y algunos trazas (Ba, Cr, Ni, Sc, Sr y V) se utilizó la Técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica Inductivamente Acoplado a Plasma (EEO-IAP); y para la determinación de la concentración de elementos trazas (Co, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ta, Th y U) y de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) se aplicó la Técnica de Espectroscopía de Masas Inductivamente Acoplado a Plasma (EM-IAP). El análisis fue realizado previamente por el Prof. Grony Garbán en los laboratorios del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Boston, Boston –USA.

#### **3.2. Determinación de la composición mineralógica**

Para la determinación de la composición mineralógica se aplicó un análisis vía Difracción de Rayos X (DRX) a cada muestra de roca (13 muestras), por medio del método de polvo cristalino.

Para llevar a cabo ésta determinación se pulverizó una fracción de cada muestra hasta obtener un polvo muy fino, donde subsecuentemente el material pulverizado fue colocado sobre un porta-muestra, exclusivamente diseñado para análisis en DRX. El portamuestra (muestra añadida previamente) fue introducido posteriormente dentro del Difractómetro de RX (marca Siemens, modelo AXs Broker D8 advance), con la finalidad de obtener como resultado del patrón de difracción que caracteriza a cada muestra.

Con base en las distancias interplanares que define a los minerales que constituyen a las muestras de roca, se determina cada una de las fases minerales que constituyen a las rocas analizadas.

Para el análisis en DRX fue necesario establecer a través de un barrido preliminar de una de las muestras (TLM-15), las condiciones de trabajo óptimas para el funcionamiento del equipo, en búsqueda de mejores resultados. La fuente consistió en un tubo de cobre, donde se utilizó la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,5418$  amstrongs), el ángulo de barrido establecido para el análisis comprendió de  $7^\circ$  a  $80^\circ$ , la abertura de la rejilla fue de 20V y se trabajó a una velocidad de barrido de  $2^\circ$  por minuto, a una potencia de 35 Kv y 25mA.

La determinación mineralógica involucró el empleo de un software conocido como DIFRACC Plus<sup>®</sup>, para la obtención de los difractogramas correspondientes al conjunto de rocas analizadas. Los difractogramas obtenidos fueron posteriormente elucidados. La elucidación de los difractogramas involucró el uso de un programa denominado EVA, este programa comprende una base de datos que muestra las señales que caracterizan a las distintas fases minerales dentro de un análisis vía DRX. La base de datos suministrada por el programa EVA fue empleada para establecer las fases minerales que coinciden dentro de los difractogramas obtenidos durante el análisis.

### **3.3. Análisis petrográfico**

Para el análisis petrográfico se planteó en un principio elaborar secciones finas, pero en vista de las dificultades que se presentaron al momento de elaborarlas debido a la poca consistencia del material de las muestras, resultaba en una descomposición de la sección; en tal sentido, se decidió fabricar secciones finas con un espesor un poco mayor. En este sentido, se cortó una porción de la roca con una sierra mineralógica y luego se sometió ésta porción a un proceso de abrasión empleando la sierra impregnada de algún polvo abrasivo (carburo de silicio), con la finalidad de reducir el espesor de la sección cortada y a su vez generar la superficie pulida para ser colocada posteriormente sobre el portaobjetos. El espesor ideal que debe de tener una sección fina es de unos 0,03mm, pero en vista de las dificultades anteriormente mencionadas durante su fabricación, el espesor de cada sección fina es un poco mayor a 0,03mm. Mediante el pulido, en etapas sucesivas con carburo de silicio y un esmeril sobre una pulidora, se rebajó cada una de las secciones delgadas hasta el espesor deseado. Por último, la sección se untó con bálsamo de

Canadá y se cubrió con un portaobjetos, de tal forma que ambos lados de la sección delgada se encontraran rodeados por un cristal de portaobjetos.

En total se realizaron 15 secciones finas correspondientes a 13 muestras de roca (TVP-200 y TLM-70 se realizaron por duplicado). Elaborar las secciones finas requirió cocinar con bálsamo de Canadá algunas de las muestras, con el objetivo de mejorar su consistencia.

Al culminar la fabricación de las secciones finas fue posible ejecutar el estudio petrográfico de las mismas, para ello se empleó un microscopio de luz polarizada marca LEICA (modelo DM LSP), para determinar cuantitativamente las fases minerales, los rasgos texturales, el grado de madurez textural y química, el proceso diagenético involucrado, y establecer una clasificación para cada una de las rocas estudiadas.

### 3.4. Representación esquemática de la metodología

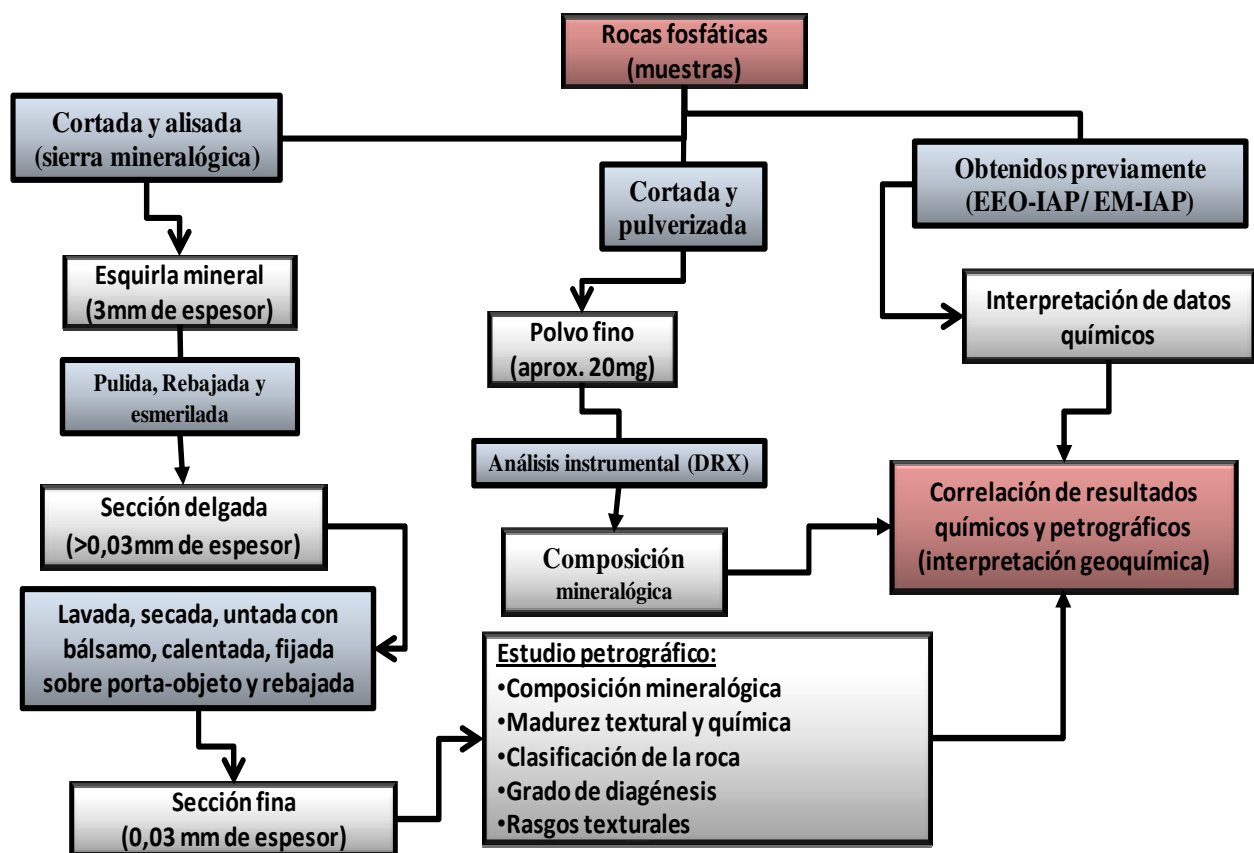


Fig. 10: Representación esquemática de la metodología experimental.

## 4. RESULTADOS

A partir de la metodología experimental previamente establecida, se presenta a continuación los resultados obtenidos de los análisis realizados sobre las muestras estudiadas. Esta sección contempla los resultados producto de la determinación de la composición mineralógica, la determinación de la composición química y del estudio petrográfico elaborado para cada muestra de roca.

### 4.1. Determinación de la composición mineralógica de las rocas recolectadas

La determinación de las fases minerales para el conjunto de muestras recolectadas, cuyo estudio fue llevado a cabo mediante una determinación por Difracción de rayos X (DRX), arrojó una composición mineralógica promedio para el conjunto de rocas analizadas.

La elucidación (interpretación de datos generados durante el análisis por DRX) involucra determinar la coincidencia de los picos de las señales del patrón de difracción de la roca analizada, con los picos de las señales del patrón de difracción que define a una determinada fase mineralógica (los patrones de difracción de las distintas fases mineralógicas se encuentran registrados en el software DIFFRAC Plus<sup>®</sup>). La elucidación no fue una labor sencilla debido a que las distintas fases minerales fosfáticas exhiben patrones de difracción muy similares y tienden a dificultar el establecimiento de una fase mineral fosfática exclusiva para las muestras analizadas. Los resultados proponen la coexistencia del fluorapatito como fase fosfática dominante, sin embargo, no se debe descartar la presencia de otras fases minerales fosfáticas ya que los resultados petrográficos sugieren que la fase mineral fosfática debe corresponder principalmente a un carbonato-apatito (francolita, por ejemplo). Por otro lado, existen otras fases minerales que fueron reconocidas durante la elucidación de los patrones de difracción (dolomita, pirita, caolinita, montmorillonita), pero que no son comunes para todo el conjunto de rocas y ocurren en muestras exclusivas.

A continuación, se presenta de manera detallada las fases minerales detectadas para cada muestra (ver tabla 2), donde fluorapatito, calcita y cuarzo representan las fases predominantes. Los patrones de difracción elucidados para cada roca analizada son exhibidos en el apéndice 1.

Tabla 2: Composición mineralógica detallada para cada roca analizada

<b>Muestra</b>	<b>Fases minerales</b>
TVP-152	cuarzo, calcita, fluorapatito, pirita
TVP-187	cuarzo, calcita, fluorapatito
TVP-200	cuarzo, fluorapatito
TLM-15	cuarzo, calcita, dolomita, pirita, fluorapatito
TLM-20	cuarzo, calcita, pirita, fluorapatito, caolinita
TLM-25	cuarzo, calcita, fluorapatito
TLM-30	cuarzo, calcita, fluorapatito
TLM-33	cuarzo, calcita, francolita
TLM-60	cuarzo, calcita, fluorapatito
TLM-70	cuarzo, calcita, fluorapatito
TLM-85	cuarzo, calcita, fluorapatito
TLM-140	cuarzo, calcita, montmorillonita, fluorapatito
TLM-240	calcita, muscovita, fluorapatito, cuarzo

#### **4.2. Determinación de la composición química (mayoritarios, minoritarios, trazas y REE)**

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del análisis químico mediante las técnicas EEO-IAP y EM-IAP. Los límites de detección relacionados con la determinación de la composición química de las rocas, son mostrados en el apéndice 2 y 3; en los casos en que la concentración del elemento no fue detectada, se empleó la mitad del límite de detección de ese elemento para facilitar el análisis de los datos.



Tabla 3: Concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas para las rocas analizadas

Elemento	TVP-152	TVP-187	TVP-200	TLM-15	TLM-20	TLM-25	TLM-30	TLM-33	TLM-60	TLM-70	TLM-85	TLM-140	TLM-240
SiO <sub>2</sub> (%)	19,05	41,45	68,60	17,51	12,46	15,69	13,79	73,64	30,76	30,98	49,16	76,32	22,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,55	0,58	1,40	0,81	0,77	0,65	0,93	0,31	0,96	0,82	1,96	6,03	0,94
TiO <sub>2</sub> (%)	0,04	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,08	0,18	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,35	0,17	0,33	0,44	0,37	0,15	0,19	0,12	0,16	0,18	0,47	1,26	0,27
CaO (%)	46,83	37,96	22,21	48,12	50,00	51,53	48,23	18,73	44,29	42,39	30,81	11,38	49,21
MgO (%)	0,21	0,16	0,05	0,20	0,21	0,27	0,31	0,22	0,27	0,15	0,25	0,41	0,47
Na <sub>2</sub> O (%)	0,39	0,18	0,30	0,19	0,21	0,13	0,16	0,10	0,10	0,14	0,15	0,34	0,06
K <sub>2</sub> O (%)	0,13	0,06	0,22	0,12	0,09	0,09	0,07	0,03	0,09	0,06	0,43	0,66	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	10,65	2,73	11,75	24,83	21,97	5,18	5,14	2,71	6,97	11,87	4,51	3,52	2,7
MnO (%)	0,006	0,003	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,001	0,002	0,002	0,004	0,003	0,005
Ba (ppm)	172	91	195	319	255	101	338	344	141	384	209	349	404
Cr (ppm)	106	40	77	129	112	46	44	34	71	56	85	170	25
Ni (ppm)	29	21	16	50	54	14	12	5	22	16	36	60	20
Sc (ppm)	2,2	0,9	3,7	4,8	5,0	1,8	1,4	0,6	2,2	2,1	3,3	6,6	2,1
Sr (ppm)	1463	897	923	2301	2299	979	1119	518	1587	1454	938	581	876
V (ppm)	166	51	81	121	106	62	90	36	102	75	195	385	122
58Co (ppm)	27	44	15	33	46	65	29	21	40	18	32	15	61
85Rb (ppm)	n.d.	4	11	5	5	5	4	3	2	3	15	24	2
89Y (ppm)	66	19	84	233	253	61	29	20	40	66	57	47	18
90Zr (ppm)	31	3	35	7	13	8	3	2	8	11	62	59	11
93Nb (ppm)	1,0	1,9	2,9	0,4	0,6	0,7	2,6	2,3	1,4	985,4	2,5	4,8	1,5
133Cs (ppm)	0,3	n.d.	0,2	0,2	0,3	0,3	n.d.	0,1	0,3	0,1	0,8	1,6	0,3
139La (ppm)	29,10	8,41	44,78	83,80	91,30	21,59	12,04	9,60	17,39	31,76	28,04	33,94	14,72
140Ce (ppm)	32,93	13,82	75,49	76,19	80,25	18,28	17,76	14,55	13,78	31,82	34,63	69,16	24,02
141Pr (ppm)	3,23	1,31	7,32	11,42	12,28	3,17	1,82	1,49	2,10	4,11	4,34	6,96	2,03
146Nd (ppm)	17,31	6,14	33,83	48,98	53,92	13,67	8,70	7,08	9,77	19,90	17,74	30,28	8,88
147Sm (ppm)	3,18	1,16	6,28	10,22	11,05	2,72	1,66	1,37	1,88	3,84	3,49	6,07	1,63
153Eu (ppm)	0,75	0,18	1,38	2,01	2,18	0,52	0,30	0,29	0,48	0,91	0,66	0,98	0,57
160Gd (ppm)	1,23	1,24	6,29	11,24	12,06	2,88	1,74	1,42	2,06	4,32	3,27	5,05	1,60
159Tb (ppm)	0,62	0,21	1,07	1,66	1,81	0,46	0,29	0,23	0,34	0,72	0,53	0,77	0,28
163Dy (ppm)	4,00	1,42	6,99	11,54	12,78	3,23	1,88	1,55	2,13	4,89	3,34	4,48	1,61
165Ho (ppm)	0,95	0,37	1,71	2,76	3,11	0,73	0,48	0,39	0,48	1,28	0,77	0,95	0,31
166Er (ppm)	3,31	1,04	5,04	8,78	10,04	2,45	1,34	1,05	1,67	3,58	2,40	3,13	1,03
169Tm (ppm)	0,49	0,18	0,81	1,20	1,32	0,33	0,22	0,17	0,25	0,56	0,33	0,45	0,17
172Yb (ppm)	3,02	1,04	4,73	7,26	8,03	2,10	1,22	0,92	1,36	3,05	2,13	2,50	0,92
175Lu (ppm)	0,55	0,18	0,72	1,09	1,23	0,34	0,20	0,16	0,23	0,48	0,34	0,39	0,16
181Ta (ppm)	n.d.	0,93	0,82	n.d.	0,19	0,18	n.d.	5,42	0,09	0,28	0,44	0,42	0,19
232Th (ppm)	2,45	1,88	5,56	7,36	6,73	2,13	1,94	1,76	1,29	3,43	3,97	6,59	1,00
238U (ppm)	43,03	10,97	48,88	47,62	57,23	13,31	12,28	7,73	10,22	36,62	10,90	11,61	6,16

Nota: Las siglas n.d. corresponden a valores no detectados durante el análisis químico, los cuales fueron reemplazados por la mitad del límite de detección (ver apéndice 3) para el análisis de datos.

Para el análisis químico de las rocas estudiadas, se estableció como elementos mayoritarios predominantes (expresados en óxidos) a  $\text{SiO}_2$  (76,32% a 12,46%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (24,83% a 2,70%) y  $\text{CaO}$  (51,53% a 11,38%). La sumatoria de las concentraciones de estas tres especies abarcan valores que van desde 67,16% hasta 95,08% de la composición total de la muestra.

Otro conjunto de componentes mayoritarios pero menos dominantes son  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (desde 0,31% hasta 6,03%),  $\text{TiO}_2$  (desde 0,01% hasta 0,18%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (desde 0,12% a 1,26%),  $\text{MgO}$  (desde 0,05% hasta 0,47%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (desde 0,06% hasta 0,39%) y  $\text{K}_2\text{O}$  (desde 0,03% hasta 0,66%). Por otro lado, el  $\text{MnO}$  (desde 0,001% hasta 0,006%) se presenta como el único minoritario dentro del análisis. Este otro conjunto de componentes mayoritarios (incluyendo al único minoritario  $\text{MnO}$ ) abarcan una proporción menor, llegando a comprender dentro del conjunto de rocas analizadas desde un 0,79% hasta un 8,88% de la composición total de la muestra.

El apéndice 5 representa la distribución de las concentraciones para cada elemento, a lo largo del conjunto de muestras, en la forma de cajas gráficas. A partir de la distribución señalada para cada uno de ellos, se puede establecer una relación en cuanto a la concentración que exhiben los componentes, donde:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{MnO}$ .

Los elementos trazas analizados corresponden a Ba (desde 91ppm hasta 384ppm), Cr (desde 25ppm hasta 170ppm), Ni (desde 5ppm hasta 60ppm), Sc (desde 1ppm hasta 7ppm), Sr (desde 518ppm hasta 2301ppm), V (desde 36ppm hasta 385ppm), Co (desde 14,62ppm hasta 64,83ppm), Rb (desde 2ppm hasta 24,20ppm), Y (desde 17,86ppm hasta 253,18ppm), Zr (desde 1,73ppm hasta 61,75ppm), Nb (desde 0,38ppm hasta 985,4ppm), Cs (desde 0,1ppm hasta 1,62ppm), Ta (desde 0,09ppm hasta 5,42ppm), Th (desde 7,36ppm hasta 1,00ppm) y U (desde 6,16ppm hasta 57,23ppm). La concentración total de estos elementos abarca un rango que va desde 1001,63ppm hasta 3257,59ppm (ver apéndice 5).

La distribución de los elementos trazas es muy variable al comparar las muestras entre sí. Se aprecia cierta tendencia general que se cumple para la mayoría de las rocas analizadas; sin embargo, se pueden presentar modificaciones para algunos casos. Dentro de la mayoría de las muestras se exhiben como elementos más enriquecidos  $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Y} > \text{Co} > \text{Zr} > \text{U} \geq \text{Ni}$  (cumpliendo el anterior orden de abundancia). Elementos como  $\text{Rb} > \text{Th} > \text{Sc} > \text{Nb}$  tienden a presentar concentraciones inferiores a los elementos citados anteriormente, pero superiores a Ta y Cs, los cuales, aparecen como los elementos más empobrecidos dentro de las rocas analizadas. Al

momento de examinar el orden de abundancia anteriormente señalado, no se debe olvidar que se trata de tendencias generales visualizadas dentro del conjunto de muestras, y que en algunos casos particulares tan solo se cumplen parcialmente.

Para este estudio se hace la distinción entre elementos trazas y tierras raras, debido al interés especial que existe sobre los elementos de REE para este trabajo. Sin embargo, cabe destacar que estos elementos también se encuentran en niveles trazas dentro de las rocas estudiadas.

Los elementos de REE analizados, comprenden la serie de los lantánidos (incluyendo al La y excluyendo al Pm), los cuales son La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. La concentración total de los elementos de REE abarca un rango que va desde 40,25ppm hasta 301,36ppm.

La distribución de los elementos de REE, tomando en consideración su abundancia, cumple con una tendencia general dentro de las rocas analizadas, donde  $Ce > La > Nd > Dy \geq Pr \geq Gd \geq Sm > Er > Yb > Ho \geq Eu > Tb > Tm \geq Lu$ . El comportamiento de las tierras raras dentro del conjunto de rocas será discutido más adelante.

### **4.3. Determinación petrográfica**

La determinación petrográfica fue realizada para el conjunto de muestras recolectadas en campo, a excepción de la muestra TVP-152, la cual no estaba disponible para el análisis. En total fueron evaluadas petrográficamente un número de doce (12) muestras.

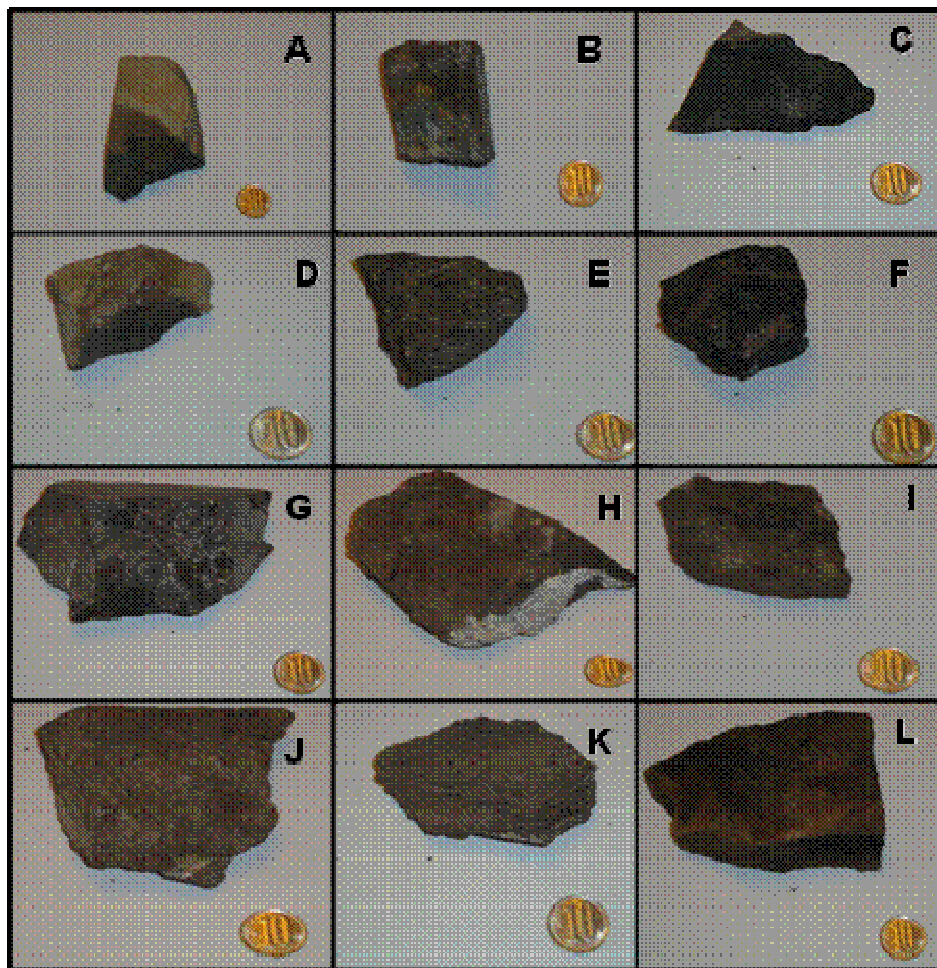
La determinación abarcó un estudio descriptivo macroscópico de la textura y apariencia de las muestras de mano. Posteriormente, se efectuó un estudio descriptivo-semicuantitativo microscópico de los rasgos texturales y componentes que constituyen a dichas rocas.

#### **4.3.1. Descripción macroscópica en muestra de mano**

Las rocas analizadas exhiben una apariencia macroscópica similar entre ellas, presentando las siguientes características generales:

Son rocas de textura masiva, caracterizadas por un tamaño de grano muy fino a fino, con algunos rasgos incipientes de laminación. Consisten en rocas compactas y bien litificadas, con carencia de microfósiles (en algunas muestras se puede apreciar a simple vista la coexistencia de restos fósiles), donde su color fresco viene dado por tonalidades grisáceas que van desde gris claro a negro. Por otro lado, el color meteorizado varía en tonalidades de grises pardos. Su reactividad

frente al HCl sugiere la coexistencia de una fase carbonatada, la cual se considera como un componente importante dentro de las rocas analizadas. Las rocas en estudio carecen de estructuras sedimentarias (exceptuando la laminación paralela que muestran algunas) y se encuentran constituidas por material carbonático diseminado de color blanco. Coexisten pequeños cristales imposibles de identificar en muestra de mano, que probablemente corresponden a cuarzo o a algunas micas. Las rocas presentan pequeños granos pardos que pudieran asociarse a material fosfático. El color negro característico en algunas zonas de la roca, quizás corresponda a materia orgánica dentro de ella. Las fotografías de las muestras de mano son presentadas en la figura 11. Una descripción detallada de cada una de las muestras de mano, es presentada en el apéndice 6.



**Figura 11:** Fotografías de muestras de mano de las rocas analizadas (A- muestra TLM-240; B- muestra TLM-140; C- muestra TLM-85; D- muestra TLM-70; D- muestra TLM-60; E- muestra TLM-33; F- muestra TLM-30; G- muestra TLM-25; H- muestra TLM-20; I- muestra TLM-20; J- muestra TLM-15; K- muestra TVP- 200; L- muestra TVP-187).

#### 4.3.2. Descripción microscópica en sección delgada

A partir de las características texturales y componentes que conforman a las rocas analizadas, se determinan cuatro (4) clases de roca. Las clases de roca establecidas son: caliza fosfática, chert fosfático, fosforita *sensu stricto* (s.s) y lutita fosfática.

La materia orgánica es un componente presente en todas las muestras. Se presenta como un material diseminado y opaco, donde en algunos casos, se encuentra parcialmente orientado hacia una dirección preferencial. Este rasgo textural sugiere una posible laminación, lo que hace viable incluirlo dentro de estructuras de orden interno. Por otro lado, también se presenta rellenando poros y/o rellenando las cámaras de algunos restos fósiles (ver figura 12-A).

Las rocas son consideradas como fosilíferas (a excepción de las muestras TLM-140 y TVP-200, donde los fósiles están ausentes o incipientes), ya que se encuentran constituidas por una gran proporción de microfósiles, cuyo grado de preservación varía dentro del conjunto de muestras; aún así, existe una tendencia general a encontrarse mejor preservados hacia la base de la secuencia estratigráfica levantada en Mina La Molina. Los fósiles fueron identificados como pertenecientes a la familia de foraminíferos, principalmente al grupo de foraminíferos globosos. Se reconocieron gavigelinas, globigerinas y algunos foraminíferos uniseriales y biseriales (ver figura 12-A).

La fracción extraclástica constituye un componente común. Se encuentra compuesta exclusivamente por granos monocristalinos angulares a sub-redondeados de cuarzo detrítico (ver figura 12-B), cuyo tamaño de grano comprende un rango limo-arena muy fina. Su proporción varía dentro del conjunto de rocas, pero existe una tendencia a incrementar su abundancia hacia el tope de la secuencia estratigráfica levantada en Mina La Molina, siendo la muestra TLM-240 la más empobrecida en cuarzo detrítico.

El componente ortoquímico que soporta a los granos es versátil, siendo en la mayoría de las muestras una mezcla de cemento esparítico calcítico de grano fino, mezclado con lodo carbonático micrítico y material fosfático criptocristalino, donde la proporción de cada uno de los componentes que conforman esta mezcla es variable en el conjunto de muestras. Otro componente ortoquímico presente en algunas muestras corresponde a microgranos de cuarzo policristalino (cuarzo autigénico), donde la única muestra que presenta una abundancia suficiente para ser considerada matriz soportadora de granos es TLM-33. El cuarzo microcristalino es

común en la mayoría de las muestras (a excepción de TLM-240, TLM-140 y TLM-85) y se presenta por lo general rellenando el interior de algunos de los restos fósiles (ver figura 14-E). En ocasiones, el cuarzo microcristalino se presenta reemplazando al resto fósil completamente (ver figura 12-C).

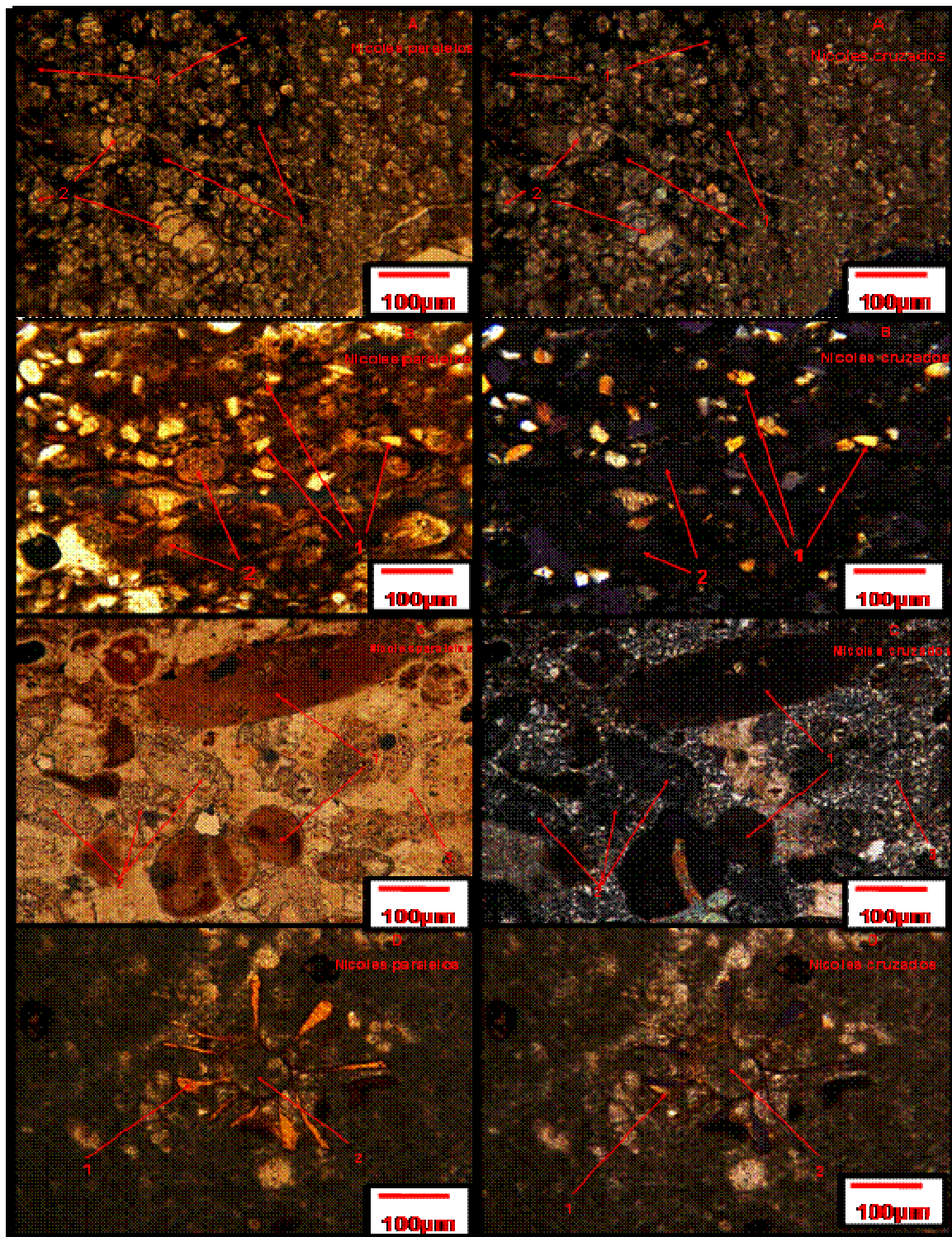
Los intraclastos no son muy abundantes dentro de las rocas analizadas y su proporción es variable; sin embargo, siempre es considerado un componente minoritario, presentándose parcial o totalmente modificado por material fosfático. Se reconocen espinas y restos de peces, aunque hay un conjunto de fragmentos que no fueron identificados. Las cámaras de los intraclastos se encuentran rellenas por micrita o esparita, donde la fosfatización modifica parcial o totalmente al intraclasto, dejando preservado el material micritico o esparítico que lo rellena (ver figura 12-D).

El material fosfático es bastante versátil y común en todas las rocas analizadas (excepto en la muestra TLM-240 que aparece en forma incipiente); generalmente se exhibe como un componente criptocristalino (ver figura 12-B) formando parte de la mezcla micrita-esparita-fosfato. Por otro lado, una fracción del material fosfatado se presenta alterando los restos fósiles e intraclastos del conjunto de rocas analizadas (figura 13-E), a excepción de TLM-240, TLM-140 y TVP-200. Sobre algunas muestras, el material fosfático se encuentra formando granos redondeados a subredondeados en forma de peloides fosfáticos (ver figura 12-C), a excepción de TLM-240, TLM-140, TLM- 85 y TLM-70. Las muestras con mayor abundancia en material fosfatado son TLM-15 y TVP-200.

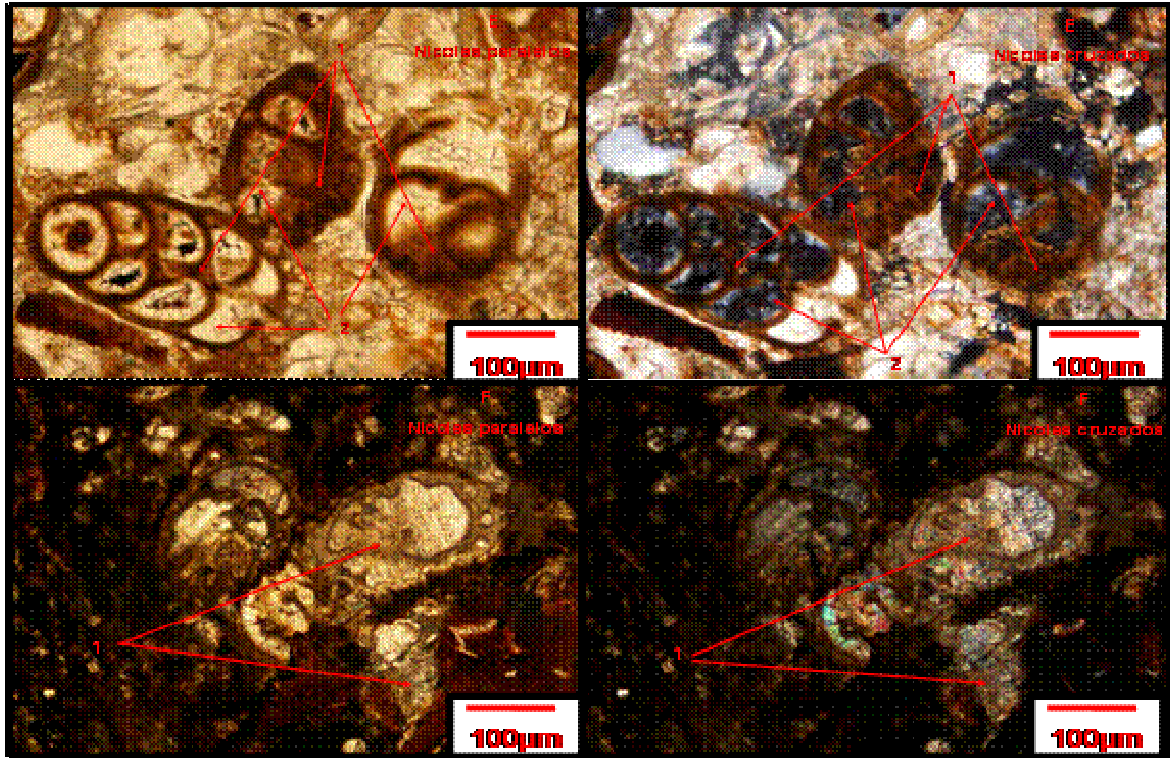
El lodo carbonático además de encontrarse formando parte de la mezcla esparita-fosfato-micrita, también se encuentra creando envoltorios micríticos alrededor de los restos fósiles y en algunos casos alterando el material esparítico que los rellena (ver figura 13-F).

La fracción arcillosa también aparece mezclada con el material fosfático y con la materia orgánica. La proporción de material arcilloso en las rocas es escaso, a excepción de la muestra TLM-140, donde las arcillas constituyen un componente mayoritario.

Su porosidad es variable y se presenta principalmente como porosidades secundarias de tipo disolución. La porosidad tipo fractura también se presenta en una menor proporción, donde frecuentemente están rellenas por cemento esparítico. Las muestras más porosas son TVP-200 y TLM-15.



**Figura 12:** Conjunto de microfotografías de las rocas analizadas. A- Muestra TLM-60 (1-Materia orgánica diseminada; 2-Restos fósiles de foraminíferos). B- Muestra TVP-200 (1-Granos subangulares de cuarzo detrítico; 2-Material fosfático criptocristalino). C- Muestra TLM-33 (1- Peloides redondeados a subredondeados fosfáticos; 2-Reemplazamiento total de fósiles por cuarzo tautigénico; 3-Matriz de cuarzo microcristalino). D- Muestra TLM-30 (1-Intraclásto de resto de pez totalmente fosfatizado; 2- material micritico relleno intraclasto fosfatizado sin signos de fosfatización).



**Figura 13:** Conjunto de microfotografías de algunas muestras. E- Muestra TLM-25 (1-Fosfatización de restos fósiles; 2- Reemplazamiento de relleno esparítico por cuarzo autigénico). F- Muestra TLM-60 (1- Micritización de restos fósiles)



## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de los resultados descritos en la sección anterior, en este apartado se presenta de manera detallada la interpretación de los datos obtenidos, a modo de dar respuesta a los objetivos planteados:

### 5.1. Clasificación de las rocas analizadas

La observación de los resultados químicos y petrográficos, sugieren un componente fosfático, un componente carbonático y un componente detrítico, como principales constituyentes.

El diagrama ternario Si-Ca-P (ver figura 14) permite evaluar las rocas analizadas en función de estas tres especies químicas, donde Si refleja la composición detrítica, Ca (calcio carbonático corregido, ver apéndice 4) refleja la composición carbonática y P refleja la composición fosfática.

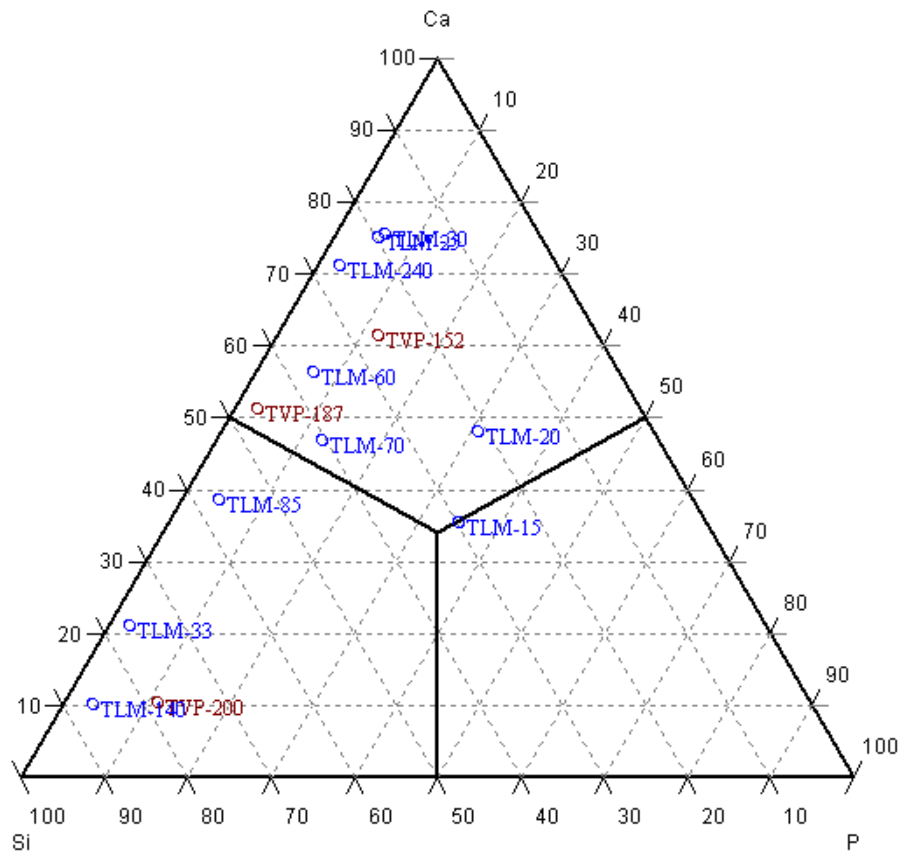


Figura 14: Diagrama ternario Ca-P-Si en las rocas analizadas

La distribución de las muestras dentro del diagrama Si-Ca-P, señala que la mayoría de las rocas se ubican principalmente dentro del campo de los carbonatos. Este resultado plantea que la

fracción carbonática es la dominante para esos casos. La localización de este conjunto de muestras dentro del campo de Ca, propone que estas rocas corresponden a calizas fosfáticas.

Un grupo minoritario de muestras se ubica dentro del campo de Si (TLM-85, TLM-140, TLM-33 y TVP-200), lo que supone un aporte significativo de material siliciclástico (principalmente cuarzo). No obstante, los resultados petrográficos, revelan la coexistencia de sílice autigénica (cuarzo microcristalino). Estos resultados plantean que la ubicación de este conjunto de muestras dentro del campo Si no sólo corresponde al componente detrítico, sino que una fracción refleja la presencia del componente ortoquímico de cuarzo microcristalino.

Las muestras TLM-15 y TLM-20 representan la mayor proximidad hacia el campo de P en comparación con el conjunto de muestras. Su localización dentro del diagrama Si-Ca-P, manifiesta un contenido significativo del componente fosfático dentro de su composición.

A partir de los resultados químicos, petrográficos y su distribución dentro del diagrama Si-Ca-P, se establece que TLM-15 es la única muestra que puede ser considerada fosforita “senso stricto”, ya que su contenido en material fosfático es lo suficientemente significativo.

A raíz de los resultados químicos y petrográficos (descritos en los apartados anteriores), y considerando la distribución de cada muestra dentro del diagrama Si-Ca-P, se propone una clasificación para el conjunto de muestras analizadas (ver tabla 4).

Tabla 4: Clasificación para las rocas analizadas.

<b>Muestra</b>	<b>Clasificación según Folk</b>	<b>Clasificación de Dunhan</b>	<b>Otra clasificación</b>
<b>TVP-152</b>	-----	-----	-----
<b>TVP-187</b>	Biomicrocrita fosfática	Wackestone fosfática	-----
<b>TVP-200</b>	Fosfomicrocrita chertosa	Wackestone fosfática	-----
<b>TLM-15</b>	Biopelosparita fosforítica	Grainstone fosforita	-----
<b>TLM-20</b>	Bioesparita fosfática	Packestone fosfática	-----
<b>TLM-25</b>	Biopelmicrocrita fosfática	Wackestone fosfática	-----
<b>TLM-30</b>	Biopelmicrocrita fosfática	Wackestone fosfática	-----
<b>TLM-33</b>	-----	-----	Chert fosfático
<b>TLM-60</b>	Bioesparita fosfática	Packestone fosfática	-----
<b>TLM-70</b>	Bioesparita fosfática	Packestone fosfática	-----
<b>TLM-85</b>	Biomicrocrita fosfática	Wackestone fosfática	-----
<b>TLM-140</b>	-----	-----	Lutita fosfática
<b>TLM-240</b>	Bioesparita	Packestone	-----

## **5.2. Procesos sedimentarios involucrados en la formación de las rocas analizadas**

Las rocas analizadas pueden ser clasificadas como un grupo de Packstone y Wackstone ricos en material fosfatado. Hay otro conjunto de rocas que no pueden ser incluidos dentro de esta generalización, estas son: TLM-33 y TLM-140. La primera corresponde a un chert fosfático, mientras la segunda corresponde a una marga fosfática.

Follmi et al. (1992), sugiere que la sedimentación sobre el occidente de Venezuela, a finales del Cretácico, estuvo influenciada bajo un fenómeno transgresivo. Por otro lado, De Romero y Galea-Alvarez (1995), definen que el Miembro Ftanita de Táchira se encuentra constituido por capas estratificadas de chert. El levantamiento estratigráfico reveló que el Miembro Ftanita de Táchira comprende horizontes fosfáticos, los cuales, se encuentran intercalando la secuencia silíceo que caracteriza a este miembro. En este mismo sentido, Garbán y Martínez (2007) y Garbán (2009), establecen que la evidencia geoquímica de las capas estratificadas de chert, que los horizontes fosfáticos intercalan a lo largo del Miembro Ftanita de Táchira, indican ambientes de depositación hemipelágico.

Las características texturales de las rocas fosfáticas entran en consistencia con las aseveraciones propuestas por Garban (2009) y Garbán y Martínez (2007), acerca del ambiente de sedimentación para las capas estratificadas de chert. El presente trabajo no dispone de evidencias suficientes para establecer un ambiente de sedimentación, sin embargo, los resultados obtenidos permiten apoyar un ambiente de sedimentación hemipelágico, tal como el propuesto por los autores anteriormente mencionados.

Las elevadas concentraciones de material biogénico dentro de las rocas fosfáticas, puede ser considerada una evidencia de la subsistencia de una zona de depositación biogénica efectiva durante la sedimentación. Probablemente, la generación de dicha zona sea consecuencia de la existencia de una importante productividad primaria.

Trabajos previos (Birch, 1979; Glenn et al., 1994, entre otros), proponen que el contenido de material fosfático dentro del ambiente sedimentario frecuentemente se encuentra aunado a la productividad primaria. Las importantes concentraciones del componente fosfático sugiere la existencia de una elevada productividad primaria, ya que resulta ser la manera más efectiva de generar condiciones de sobresaturación de fósforo dentro del agua de mar y de poro. Esta incorporación de fósforo puede estar relacionada con el gran flujo de nutrientes que caracteriza a

una elevada productividad primaria y/o por la incorporación de restos de peces ricos en fosfatos hacia los sedimentos de fondo.

Aunque en el presente trabajo no se evalúa la participación de las corrientes surgentes durante la sedimentación, evidencias como el alto contenido de material fosfático y biogénico, baja incorporación de material siliciclástico, contemplación de un escenario de mar abierto al oeste de Venezuela, a finales del Cretácico (Erlich et al.,2000), sedimentación de material arcilloso y lodo carbonático (indicativo de aguas tranquilas con baja energía), dan indicios de que la depositación debió ocurrir dentro de un ambiente con bajo aporte de material terrígeno (nerítico externo o insipientemente abisal), donde las corrientes de surgencia cumplen un rol importante, incorporando flujos ricos en nutrientes (ricos en fósforo) dentro de la zona de sedimentación de las rocas.

En ocasiones, la sedimentación de fosfatos se exhibe como partículas redondeadas a subredondeadas en forma de peloides. Su depositación dentro de los sedimentos de fondo posiblemente este asociado a un origen autigénico, donde su forma redondeada quizás esté controlada por la precipitación de fosfatos dentro de poros redondeados y/o por el reemplazamiento durante la sedimentación de restos fósiles calcáreos redondeados, como las globigerinas.

Durante la sedimentación, la incorporación de intraclastos hacia los sedimentos de fondo comprende una fracción significativa. Las evidencias petrográficas establecen que quizás la mayoría de los intraclastos comparten un origen alóctono, esta aseveración se sustenta en la discrepancia que existe con el material que los rellena. Las evidencias permiten considerar que los intraclastos fueron transportados hacia la zona de sedimentación, probablemente el transporte influenció el retrabajo y la subsecuente depositación de los fragmentos de intraclastos hacia los sedimentos de fondo. Los intracastos se presentan parcial a totalmente fosfatizados, por lo general, en un grado mucho mayor al observado para la roca que los contiene. Esta evidencia petrográfica sugiere que estos componentes fueron transportados hacia la zona de sedimentación desde un ambiente más influenciado por la fosfogénesis, quizás desde un ambiente más pelágico. Probablemente, una vez depositados los intraclastos (previamente transportados y fosfatizados) dentro de la zona sedimentación, los procesos de fosfogénesis continuaran afectando estos componentes.

La sedimentación se caracterizó por la acumulación y preservación de materia orgánica, probablemente, la degradación de una fracción de la materia orgánica por microorganismos, contribuyó a la incorporación y posterior sobresaturación de fósforo hacia el agua de mar y de poro, situación que favorece la subsecuente precipitación de fosfatos dentro de los sedimentos de fondo.

Dentro de la sedimentación de las rocas fosfáticas, la generación de esparita hacia los sedimentos de fondo, sugiere que la precipitación inorgánica de material calcáreo tuvo un rol significativo durante la sedimentación. Es probable que la sobresaturación de carbonato de calcio en el agua de poro propiciara su precipitación.

La presencia de granos de cuarzo detrítico, angulares y de tamaño limo-arena muy fina, sugiere que el mecanismo de transporte no generó mucho desgaste sobre los granos (transporte por suspensión), y que a su vez, la energía del medio dentro de la zona de sedimentación fue lo suficientemente baja para permitir la depositación de partículas finas hacia los sedimentos de fondo. Aunque no se dispone de suficientes datos, quizás el material siliciclástico fue transportado desde el ambiente continental hacia un ambiente hemipelágico, donde ocurrió la sedimentación de las rocas fosfáticas.

La sedimentación involucró la depositación de material arcilloso. Es probable que la fracción de arcillas señale un origen alóctono, ya sea por transporte desde un ambiente continental o desde un ambiente abisal hacia la zona de sedimentación, ambos en suspensión por corrientes internas o surgidas, respectivamente. Por otro lado, quizás una fracción de las arcillas represente un origen autigénico; sin embargo, las evidencias petrográficas no son suficientes para establecer el origen de la fracción arcillosa que compone a las rocas fosfáticas.

Se plantea que la velocidad de incorporación de material arcilloso y detrítico frente a la velocidad de incorporación del material fosfatado y biogénico, ambos hacia los sedimentos de fondo, es mucho menor. Este argumento se basa sobre la elevada proporción de estos dos últimos sobre la fracción arcilla y detrítica.

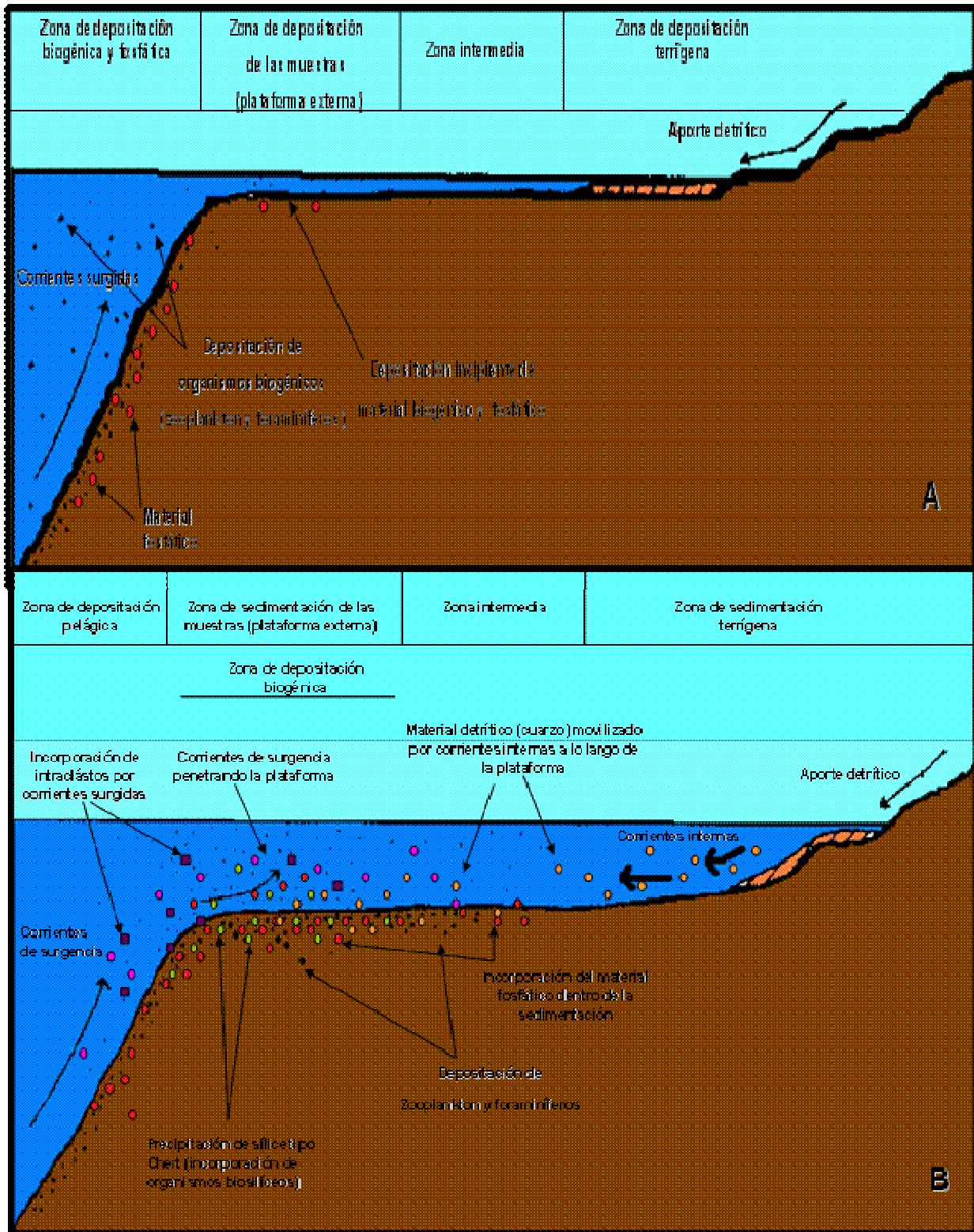
La depositación de cuarzo microcristalino constituyó una parte importante durante la sedimentación de las rocas fosfáticas. Aunque en el presente trabajo no se dispone de suficientes evidencias para sustentar la siguiente aseveración, su generación probablemente involucró la incorporación de organismos biosilíceos (organismos ricos en sílice) dentro del ambiente de

sedimentación, seguido de la disolución de sus caparzones y esqueletos ricos en sílice. Esta condición, quizás generó una sobresaturación de sílice en el agua de poro y la posterior precipitación del cuarzo microcristalino dentro de los sedimentos de fondo.

La distinta ubicación geográfica de las muestras recolectadas en la sección de Mina La Molina, con respecto a las obtenidas en la sección Villa Páez-Las Delicias, señala cambios en el proceso de sedimentación. Los resultados indican que probablemente la existencia de una zona biogénica efectiva, la influencia de la productividad primaria y la interacción de las corrientes surgidas, afectaron la sedimentación dentro de la sección de Mina La Molina, como sobre la región de Villa Páez- Las Delicias.

Se considera que dentro de la sección de Mina la Molina la influencia de estos factores fue mayor. Este argumento se basa en las evidencias petrográficas, las cuales señalan que el proceso de fosfogénesis, la incorporación de restos biogénicos, y acumulación de materia orgánica, influyó de manera más significativa sobre la sedimentación dentro de la sección de Mina La Molina, con respecto a la sección de Villa Páez-Las Delicias.

Un esquema propuesto, tomando en consideración lo discutido previamente, concerniente a la sedimentación de las rocas analizadas, ubicadas a lo largo del Miembro Ftanita de Táchira, se ilustra en la figura 15.



**Figura 15:** Diagrama esquemático propuesto para la sedimentación de las muestras analizadas. A. Condiciones iniciales de sedimentación dentro del Miembro Ftanita de Táchira, comienzo del ciclo transgresivo (muestras TLM-240 y TLM-140). B- Condiciones finales en la sedimentación dentro del Miembro Ftanita de Táchira. Ciclo transgresivo bastante avanzado (abarca al conjunto de muestras excepto TLM-240 y TLM-140).

### **5.3. Procesos diagenéticos involucrados durante la formación de las rocas analizadas**

Los resultados obtenidos por DRX exhiben que la especie mineral fosfática que constituye a las rocas es el fluorapatito. No obstante, Jarvis et al. (1994), señala que la francolita es la fase mineral fosfática más común dentro de una fosforita. Los autores establecen que la coexistencia del fluorapatito dentro de una roca fosfática solo puede ocurrir con el incremento de la edad, soterramiento, diagénesis y/o meteorización, factores que propician el decrecimiento progresivo del grado de sustitución de la francolita. Este proceso de transformación de la francolita involucra condiciones diagenéticas y procesos de reemplazamiento bastante avanzados, lo que favorece la existencia del fluorapatito no sustituido como fase fosfática dominante.

Los resultados indican que el proceso de reemplazamiento del carbonato de calcio (restos fósiles) por fosfato de calcio se presenta como un reemplazo poco avanzado, que sugiere condiciones diagenéticas intermedias. La coexistencia de material calcáreo junto al material fosfatado, el cual es producto de un reemplazo incompleto, asevera que el fosfato generado producto del reemplazamiento corresponde más bien a una fase mineral de carbonato-fluorapatito (fluorapatito sustituido), como por ejemplo la francolita y/o algún precursor fosfático sustituido de la misma. El componente fosfático dentro de las rocas analizadas se presenta como un material criptocristalino, comúnmente denominado colofano.

Se observa una cierta tendencia en el orden de fosfatización de los componentes de las rocas. El lodo carbonático (micrita) está presente en todas las muestras, y se encuentra finamente diseminado. Este material corresponde al primer componente que se exhibe fosfatizado, donde en las muestras menos fosfáticas es el único que ha sido afectado completamente por la fosfatización, mostrándose bien preservados algunos o todos los restos fósiles. Una explicación razonable para la selectividad a fosfatizar primero el material micrítico, puede deberse a que los restos fósiles, en comparación con las partículas de micrita, presentan un área superficial relativamente pequeña. Así mismo, la micrita es un material mucho más poroso y susceptible a la penetración de líquidos intersticiales ricos en fosfatos (Birch, 1979). A medida que avanza la diagénesis, el proceso de fosfatización se incrementa, alterando los restos fósiles por medio de un mecanismo de reemplazamiento inorgánico de carbonato de calcio por carbonato-apatito, el reemplazo de los restos fósiles sugieren condiciones diagenéticas intermedias dentro de las rocas analizadas. La formación de peloides fosfáticos tuvo lugar durante la diagénesis de algunas rocas



(las rocas más fosfatizadas como TLM-15 principalmente) y su coexistencia sugiere un incremento en el grado diagenético, quizás marca la transición de condiciones diagenéticas moderadas hacia avanzadas; el mecanismo involucrado en la formación de estos granos redondeados a subredondeados no se tiene del todo claro, pero se asocia a un proceso autigénico de reemplazamiento total de los restos fósiles y/o relleno de porosidades generadas a partir de la disolución total de restos fósiles y su subsecuente relleno con material fosfático, a través de un mecanismo de precipitación inorgánica del fluorapatito.

La preservación de cantidades importantes de materia orgánica dentro de las rocas analizadas, señala que probablemente predominaron condiciones lo suficientemente subóxicas durante la sedimentación y diagénesis, que permitieron la preservación de materia orgánica. Posiblemente la tasa de sedimentación de materia orgánica fue elevada durante la sedimentación, muy superior a su tasa de descomposición, lo que contribuyó a la incorporación y preservación de cantidades significativas de materia orgánica en las rocas analizadas.

Garbán et al. (2008), establecen que la materia orgánica de muestras de chert y lutitas, ambas pertenecientes a la sección de afloramiento de la Formación La Luna, ubicada en la Mina La Molina, se caracteriza por presentar niveles de madurez altos, por encima de la ventana de petróleo. Así mismo, los autores establecen una alta madurez térmica para la materia orgánica que compone a estas muestras y la clasifican como una materia orgánica sobremadura. A partir de los argumentos establecidos por los autores anteriores, se extrapola que la materia orgánica dentro de las rocas analizadas, quizás se encuentra también sobremadura. Si esta consideración es cierta, el proceso diagenético dentro de las rocas fosfáticas analizadas, debe marcar condiciones intermedias hacia avanzadas.

Los resultados en DRX indican que algunas muestras (TLM-20, TLM-15 y TVP-152) exhiben pirita en su composición. Probablemente se generaron pequeños microambientes reductores en algunas localidades dentro de estas rocas, concibiendo la formación de pirita durante la diagénesis.

Otro mecanismo importante que tomó lugar dentro de las rocas analizadas correspondió a la silicificación durante la diagénesis. La incorporación de organismos biosilíceos y la posterior disolución de sus partes esqueléticas ricas en sílice, generaron condiciones de sobresaturación en el agua de poro, lo cual indujo a la precipitación de sílice como microgranos de cuarzo

secundario (autigénico) relleno de los poros. Por otro lado, un proceso de reemplazamiento del carbonato de calcio por cuarzo autigénico también estuvo presente. La manera exacta en que ocurrió dicho reemplazamiento no se conoce hasta los momentos, aunque, es probable que dicho mecanismo no resultó más que en un proceso de competencia entre la disolución del material carbonático promovido por la disminución local del pH y la precipitación de la sílice como cuarzo.

La micritización (ver figura 13-F) tuvo lugar durante el proceso diagenético. Se presenta formando envoltorios micríticos alrededor de los restos fósiles, aunque en algunos casos, la micritización llegó a modificar el material esparítico interno (muestra TLM-60). Se considera que el proceso de micritización tuvo sus inicios dentro de una diagénesis temprana, llegándose a conservar sus rasgos texturales dentro de un proceso diagenético intermedio hacia avanzado que llegó a intervenir dentro de las rocas analizadas. La micritización generalmente se presenta bastante avanzada y ocurre como producto de la acción conjunta de la erosión biológica (principalmente) y la abrasión mecánica, dando lugar a los envoltorios micríticos que van destruyendo la textura interna de los restos fósiles desde los bordes hacia el centro.

El proceso de dolomitización ocurre de manera incipiente dentro de algunas rocas fosfáticas (TLM-33 y TVP-187) presentándose principalmente como granos rómbicos individuales y de aspecto euhedral. Se considera que la dolomitización marca un avance acerca de las condiciones diagenéticas que actúan sobre las rocas fosfáticas, donde el reemplazo de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  dentro de la estructura de la calcita, probablemente refleje el inicio de un proceso diagenético moderado hacia avanzado. Quizás, este reemplazo fue promovido por un incremento en la disponibilidad de magnesio durante la diagénesis.

La disolución constituye el principal mecanismo de remoción de material carbonático en las rocas fosfáticas. De la misma manera, se define como el principal proceso diagenético responsable de la porosidad. Se establece que el grado de porosidad dentro de las rocas es variable, sin embargo, la porosidad de origen secundario es dominante. Los resultados petrográficos señalan que durante el proceso diagenético se promueve la descomposición vía disolución de los restos fósiles carbonáticos, así como también de la esparita. Las rocas fosfáticas exhiben una proporción significativa de porosidades tipo moldes, las cuales reflejan principalmente la disolución de restos fósiles. Por otro lado, otro tipo de porosidad secundaria se percibe dentro de las rocas analizadas,

aunque en menor proporción, y corresponde a la porosidad por fracturamiento, donde en la mayoría de los casos se encuentra rellena por material esparítico.

#### **5.4. Relación sedimentológica con el Miembro Tres Esquinas (Miembro Superior de la Formación La Luna)**

De Romero y Galea-Alvarez (1995), describen al Miembro Tres Esquinas como una pequeña secuencia bioturbada, constituida por fosforitas fosilíferas ricas en glauconita, con cierto grado de preservación de la materia orgánica, y la coexistencia de importantes cantidades de pirita dentro de ella.

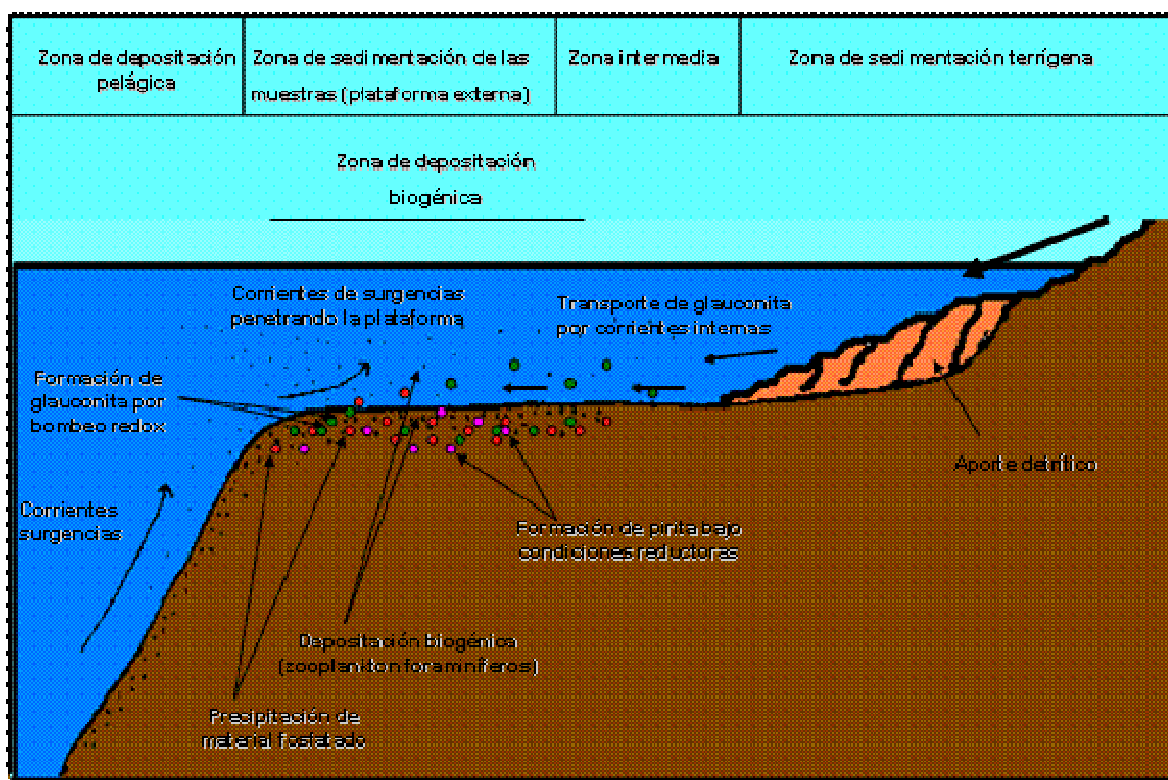
Al comparar el conjunto de rocas analizadas, pertenecientes al Miembro Ftanita de Táchira, con la litología que constituye al Miembro Tres Esquinas, la ausencia de componentes como glauconita y pirita representa la diferencia fundamental entre las condiciones de sedimentación de las rocas analizadas con respecto a las rocas que constituyen al miembro suprayacente.

La presencia de pirita y preservación de materia orgánica en el Miembro Tres Esquinas, señala condiciones más reductoras con respecto a la sedimentación de las rocas analizadas. Esta afirmación sugiere que el ciclo transgresivo y aumento del nivel del mar que caracteriza la sedimentación del Miembro Ftanita de Táchira, continuó sobre la sedimentación del Miembro Tres Esquinas. De hecho, De Romero y Galea-Alvarez (1995), establecen que el Miembro Tres Esquinas constituye una clara secuencia condensada fosfática, que marca el límite de zona de máxima inundación durante el proceso transgresivo que afectó el occidente de Venezuela a finales del Cretácico.

De Romero y Galea-Alvarez (1995), no proponen de forma concreta un mecanismo de formación para la glauconita, pero sugieren que pudo ser el resultado de cambios químicos causados por la bioturbación en la interface agua-sedimento, o bien, debido a un proceso de transporte y redepositación de glauconita proveniente de zonas más continentales dentro de la plataforma. Al aumentar la penetración de las aguas hacia la zona continental, debido al incremento en el nivel del mar, probablemente se indujo un aumento del aporte detrítico rico en minerales de hierro. El transporte y removilización de estos materiales ricos en Fe (por ejemplo oxihidróxidos) a causa de corrientes circulantes dentro de la plataforma hacia ambientes más profundos, y posterior depositación en los sedimentos de fondo bajo condiciones mínimas de oxígeno, quizás promovió

la generación de un mecanismo de bombeo de hierro y posterior precipitación de glauconita en los sedimentos (ver figura 2).

Un diagrama esquemático propuesto que permite relacionar la sedimentación de las rocas analizadas con la sedimentación posterior del Miembro Tres Esquinas, dentro de la misma zona de sedimentación, es mostrado en la figura 16.



**Figura 16:** Diagrama esquemático que representa la sedimentación del Miembro Tres Esquinas dentro de la zona de sedimentación de las muestras analizadas (Las condiciones reductoras propiciaron la formación de pirita y la incorporación de Fe al ambiente de sedimentación benefició la generación de glauconita en los sedimentos de fondo).

### 5.5. Proveniencia y escenario tectónico para las rocas analizadas

A partir de correlaciones inter-elementales (ver tabla 5), se establece que los elementos Al, Ti, K, V, Zr, Cs, Fe y Rb mantienen una alta correlación positiva. Otros elementos como Cr, Th, Si, Mg, Na, Ce y Ni también exhiben una correlación positiva con los elementos anteriormente mencionados, sin embargo, no es tan significativa. La correlación de estos elementos sugiere la existencia de una asociación geoquímica, la cual, representa la influencia de un proceso geoquímico común que controló la incorporación de estos elementos. Un aspecto importante que se puede interpretar de la correlación mostrada, es la coincidencia, no solo en una fuente común,

sino en el hecho de que estos elementos presentan un comportamiento inmóvil frente a los procesos sedimentarios. Esto es claramente representado por la alta correlación mostrada por los elementos frente a elementos tradicionalmente inmóviles como el Al y el Ti (ver figura 17 y 18).

La composición química de la fracción detrítica que compone a una roca, es un reflejo de la composición química de la roca fuente que incorporó el componente terrígeno durante la sedimentación. Sin embargo, procesos como la meteorización, diagénesis y transporte, pueden modificar la composición inicial de los detritos. En estudios de proveniencia, es necesario analizar elementos que muestren poca movilidad geoquímica dentro de las condiciones geológicas esperadas, y que también presenten un bajo coeficiente de partición entre las aguas, corteza continental, además de tiempos de residencia cortos dentro de los océanos.

Estudios previos han revelado que elementos como las REE, Th y Sc, son utilizados frecuentemente para monitorear la composición del área fuente. Estos elementos se caracterizan por ser litófilos y presentar cortos tiempos de residencia dentro de la columna de agua, así como también, una alta capacidad para ser incorporados rápidamente dentro de la interface de sedimentos. Los resultados revelan que las REE no se correlacionan bien con los elementos que constituyen la asociación geoquímica descrita dentro de este apartado (Ver correlación con el Zr,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en figura 17 y 18), sino con otro tipo de elementos. Situación similar ocurre con otros elementos de la asociación litófila (Th, Sc, entre otros), los cuales presentan correlaciones con elementos que sugieren otro tipo de asociaciones geoquímicas. Este comportamiento dual de algunos elementos (es decir, la tendencia a pertenecer en más de un tipo de asociación geoquímica), sugiere la participación e incorporación de estos elementos por más de un proceso geoquímico.

Tabla 5: Tratamiento de datos químicos a través del coeficiente de correlación de Pearson

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Ba	Cr	Ni	Sc	Sr	V	Co	Rb	Y	Zr	Nb	Cs	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Th	U			
SiO <sub>2</sub>	1																																									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	1																																								
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,98	1																																							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,96	0,96	1																																						
CaO	-0,98	-0,61	-0,62	-0,54	1																																					
MgO	-0,11	0,42	0,42	0,38	0,07	1																																				
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,56	0,49	0,57	-0,31	-0,26	1																																			
K <sub>2</sub> O	0,56	0,93	0,98	0,91	-0,64	0,32	0,46	1																																		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,41	-0,21	-0,18	0,02	0,36	-0,43	0,24	-0,20	1																																	
MnO	-0,32	0,12	0,14	0,12	0,31	0,18	0,42	0,15	-0,01	1																																
Ba	0,10	0,20	0,16	0,26	-0,15	0,41	-0,18	0,11	0,08	-0,23	1																															
Cr	0,16	0,72	0,73	0,83	-0,29	0,04	0,70	0,68	0,48	0,11	0,07	1																														
Ni	-0,02	0,61	0,66	0,78	-0,09	0,21	0,44	0,61	0,50	0,13	0,11	0,89	1																													
Sc	0,17	0,69	0,74	0,83	-0,27	0,13	0,51	0,70	0,51	0,10	0,21	0,90	0,90	1																												
Sr	-0,67	-0,32	-0,30	-0,14	0,63	-0,27	0,06	-0,34	0,90	0,00	-0,03	0,35	0,45	0,33	1																											
V	0,33	0,96	0,96	0,96	-0,45	0,50	0,53	0,92	-0,10	0,24	0,23	0,78	0,72	0,73	-0,16	1																										
Co	-0,61	-0,40	-0,34	-0,36	0,67	0,38	-0,51	-0,37	-0,09	0,31	-0,32	-0,40	-0,08	-0,25	0,14	-0,30	1																									
Rb	0,65	0,87	0,91	0,86	-0,73	0,18	0,41	0,96	-0,16	-0,02	0,11	0,62	0,54	0,69	-0,37	0,79	-0,42	1																								
Y	-0,37	-0,12	-0,06	0,13	0,31	-0,29	0,20	-0,08	0,95	-0,01	0,06	0,54	0,64	0,61	0,85	0,00	0,05	-0,03	1																							
Zr	0,50	0,77	0,84	0,75	-0,56	0,12	0,54	0,91	-0,14	0,36	-0,02	0,60	0,50	0,59	-0,29	0,80	-0,39	0,83	-0,06	1																						
Nb	-0,06	-0,11	-0,18	-0,16	0,08	-0,26	-0,14	-0,17	0,12	-0,30	0,36	-0,14	-0,19	-0,12	0,12	-0,16	-0,30	-0,13	-0,04	-0,12	1																					
Cs	0,46	0,95	0,98	0,94	-0,56	0,47	0,43	0,95	-0,19	0,12	0,13	0,71	0,67	0,71	-0,29	0,95	-0,24	0,88	-0,05	0,82	-0,16	1																				
La	-0,25	0,03	0,09	0,27	0,18	-0,28	0,30	0,07	0,93	0,03	0,12	0,63	0,71	0,73	0,79	0,13	-0,06	0,12	0,98	0,08	-0,01	0,09	1																			
Ce	0,13	0,39	0,43	0,58	-0,21	-0,22	0,54	0,42	0,72	0,11	0,20	0,76	0,74	0,89	0,45	0,41	-0,32	0,49	0,77	0,40	-0,08	0,38	0,87	1																		
Pr	-0,09	0,20	0,25	0,43	0,02	-0,23	0,36	0,24	0,86	0,01	0,15	0,71	0,76	0,83	0,66	0,26	-0,14	0,31	0,93	0,21	-0,05	0,24	0,98	0,94	1																	
Nd	-0,10	0,19	0,24	0,41	0,02	-0,27	0,41	0,22	0,87	0,02	0,14	0,71	0,75	0,82	0,67	0,25	-0,17	0,28	0,93	0,21	-0,03	0,22	0,98	0,95	1,00	1																
Sm	-0,12	0,18	0,23	0,41	0,04	-0,24	0,37	0,21	0,88	0,00	0,15	0,71	0,76	0,82	0,69	0,25	-0,15	0,27	0,94	0,18	-0,03	0,22	0,98	0,93	1,00	1,00	1															
Eu	-0,18	0,08	0,13	0,31	0,11	-0,27	0,33	0,11	0,91	0,05	0,18	0,63	0,68	0,76	0,73	0,16	-0,12	0,16	0,94	0,13	0,02	0,12	0,99	0,92	0,98	0,99	0,98	1														
Gd	-0,16	0,05	0,11	0,29	0,10	-0,27	0,21	0,10	0,89	-0,11	0,17	0,60	0,68	0,74	0,72	0,11	-0,08	0,20	0,95	0,05	0,01	0,10	0,98	0,88	0,98	0,97	0,98	0,97	1													
Tb	-0,19	0,06	0,11	0,29	0,13	-0,33	0,36	0,09	0,93	0,02	0,12	0,64	0,68	0,74	0,75	0,13	-0,13	0,15	0,96	0,10	0,02	0,09	0,99	0,90	0,98	0,99	0,99	0,98	1													
Dy	-0,23	0,00	0,05	0,23	0,17	-0,35	0,32	0,03	0,94	0,00	0,10	0,60	0,65	0,70	0,78	0,08	-0,09	0,10	0,97	0,05	0,02	0,04	1,00	0,87	0,97	0,98	0,98	0,99	0,98	1,00	1											
Ho	-0,24	-0,04	0,00	0,19	0,18	-0,39	0,31	-0,01	0,95	-0,02	0,10	0,57	0,62	0,66	0,78	0,03	-0,11	0,06	0,97	0,02	0,06	-0,01	0,99	0,86	0,96	0,97	0,97	0,98	0,97	0,99	1,00	1										
Er	-0,27	-0,02	0,02	0,21	0,20	-0,35	0,32	0,00	0,95	0,02	0,08	0,60	0,65	0,68	0,80	0,06	-0,07	0,06	0,98	0,03	0,01	0,02	0,99	0,85	0,96	0,97	0,97	0,98	0,97	0,99	1,00	1,00	1									
Tm	-0,23	-0,02	0,02	0,21	0,17	-0,40	0,35	0,01	0,95	0,02	0,08	0,59	0,62	0,67	0,78	0,05	-0,13	0,07	0,96	0,04	0,04	0,01	0,99	0,87	0,96	0,97	0,97	0,98	0,96	0,99	1,00	1,00	1,00	1								
Yb	-0,25	-0,04	0,01	0,20	0,19	-0,40	0,35	0,00	0,95	0,05	0,06	0,59	0,62	0,67	0,78	0,04	-0,10	0,06	0,97	0,04	0,01	0,00	0,99	0,86	0,96	0,97	0,97	0,98	0,96	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1							
Lu	-0,27	-0,04	0,00	0,19	0,21	-0,40	0,38	-0,01	0,95	0,08	0,03	0,59	0,62	0,65	0,80	0,05	-0,10	0,04	0,97	0,05	0,01	-0,01	0,98	0,85	0,95	0,96	0,96	0,97	0,94	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1						
Ta	0,59	-0,18	-0,17	-0,20	-0,55	-0,15	-0,23	-0,17	-0,31	-0,53	0,18	-0,31	-0,40	-0,37	-0,46	-0,29	-0,28	-0,06	-0,27	-0,20	-0,08	-0,16	-0,29	-0,25	-0,27	-0,28	-0,27	-0,29	-0,24	-0,28	-0,27	-0,26	-0,28	-0,28	-0,28	-0,29	1					
Th	0,16	0,43	0,48	0,63	-0,25	-0,24	0,50	0,48	0,71	-0,04	0,18	0,82	0,79	0,90	0,45	0,45	-0,37	0,56	0,77	0,42	-0,02	0,44	0,86	0,96	0,94	0,94	0,93	0,88	0,89	0,89	0,86	0,85	0,84	0,85	0,84	0,83	-0,22	1				
U	-0,25	-0,14	-0,15	0,02	0,21	-0,60	0,51	-0,15	0,89	0,18	-0,01	0,45	0,37	0,45	0,72	-0,09	-0,25	-0,12	0,80	0,01	0,19	-0,18	0,83	0,74	0,77	0,81	0,79	0,84	0,75	0,86	0,86	0,88	0,87	0,90	0,89	0,91	-0,27	0,66	1			

Nta: Los resultados presentados bajo fondo azul representan correlaciones positivas mayores a 0,70; valores en fondo representan correlaciones negativas superiores a - 0,70; valores en fondo amarillo representan correlaciones entre 0,30 y 0,69; valores en fondo naranja representan correlaciones entre -0,30 y -0,69.

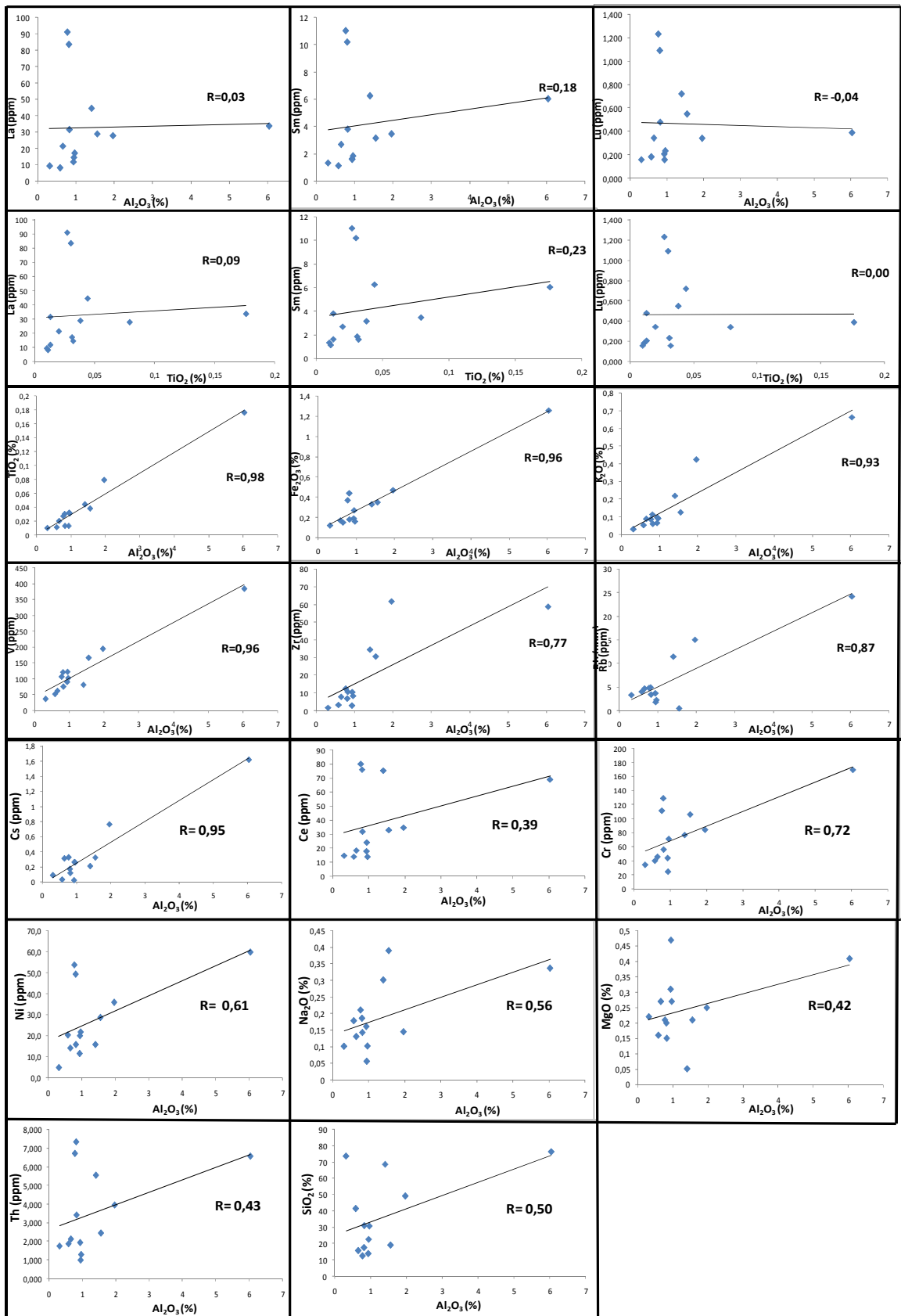
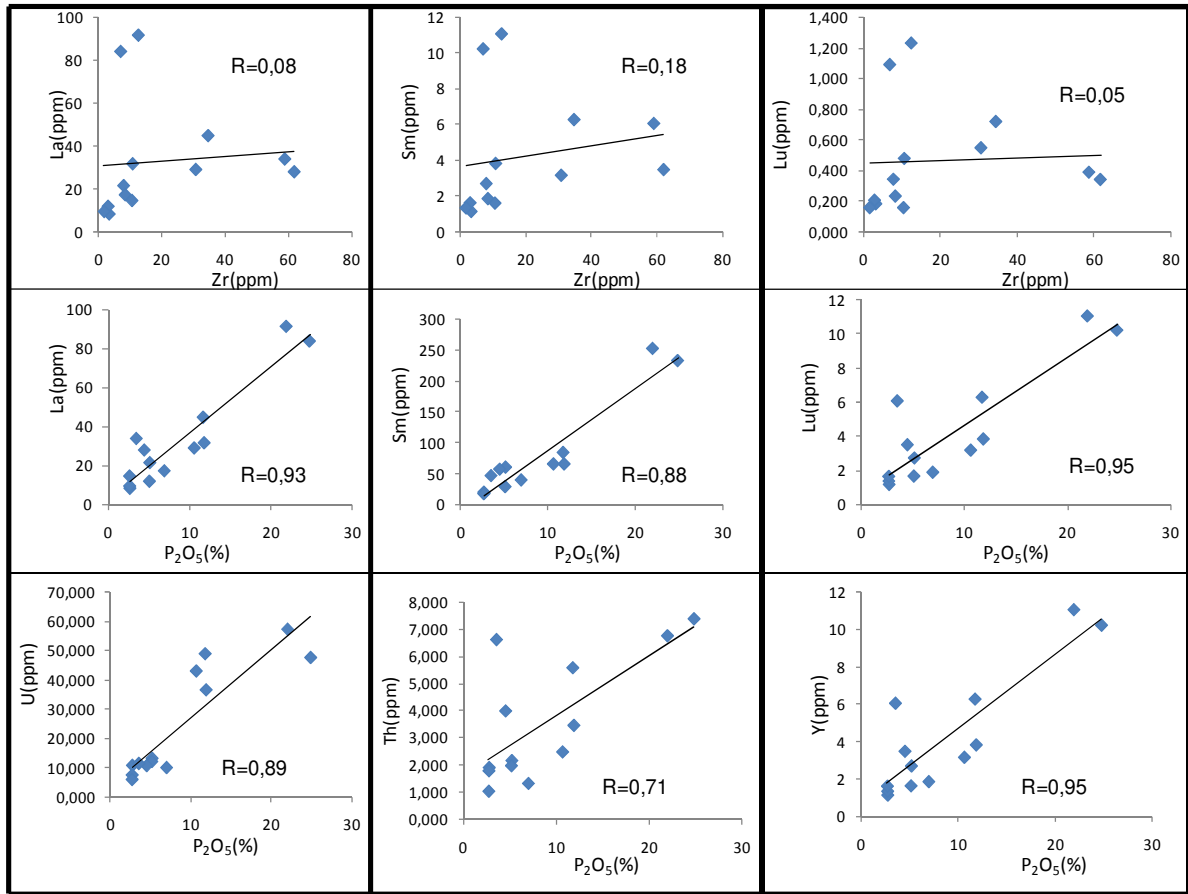


Figura 17: Gráficos correlativos de REE y elementos de la asociación litófila con elementos inmóviles ( $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ )

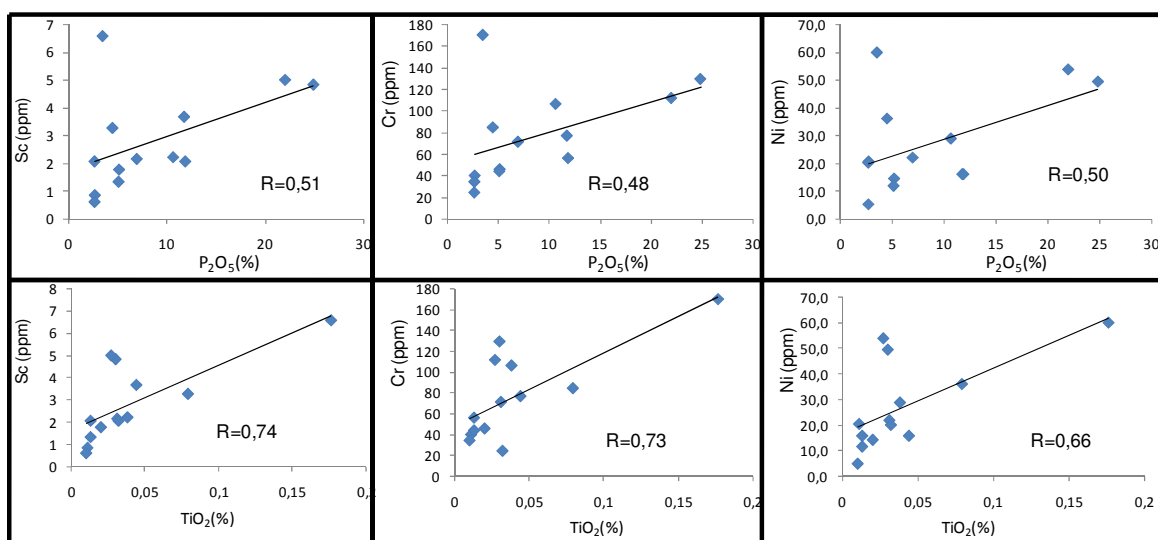


**Figura 18:** Gráficos correlativos de REE, U, Th, Y con el componente fosfático ( $P_2O_5$ ) y con el componente detrítico (Zr)

Las REE han sido utilizadas para caracterizar las fuentes terrígenas, debido a que son elementos litófilos y tienen la capacidad de preservar el patrón de distribución de la roca fuente. Culler y Graf (1983), en Das et al. (2006), establecen que los patrones de REE son empleados frecuentemente para inferir la roca fuente de los sedimentos. Usualmente, las rocas del tipo básicas exhiben bajas relaciones LREE (tierras raras livianas)/HREE (tierras raras pesadas) y no presentan anomalías de europio, mientras que las rocas ácidas eventualmente exhiben elevadas relaciones LREE/HREE y anomalías negativas de Eu. Sin embargo, el componente fosfático dentro de las rocas analizadas se correlaciona muy bien con los elementos de REE (correlación positiva con  $P_2O_5$ , ver figura 18) y tiende a modificar la señal detrítica que ofrecen estos elementos, vulnerando la información de proveniencia del componente terrígeno. Los elementos de REE son fácilmente incorporados por el material fosfático dentro de las rocas estudiadas, donde la señal resultante, corresponde a una mezcla de procesos y no exclusivamente del componente terrígeno, lo que vuelve inadecuado el estudio de proveniencia a partir de REE para las rocas fosfáticas analizadas.

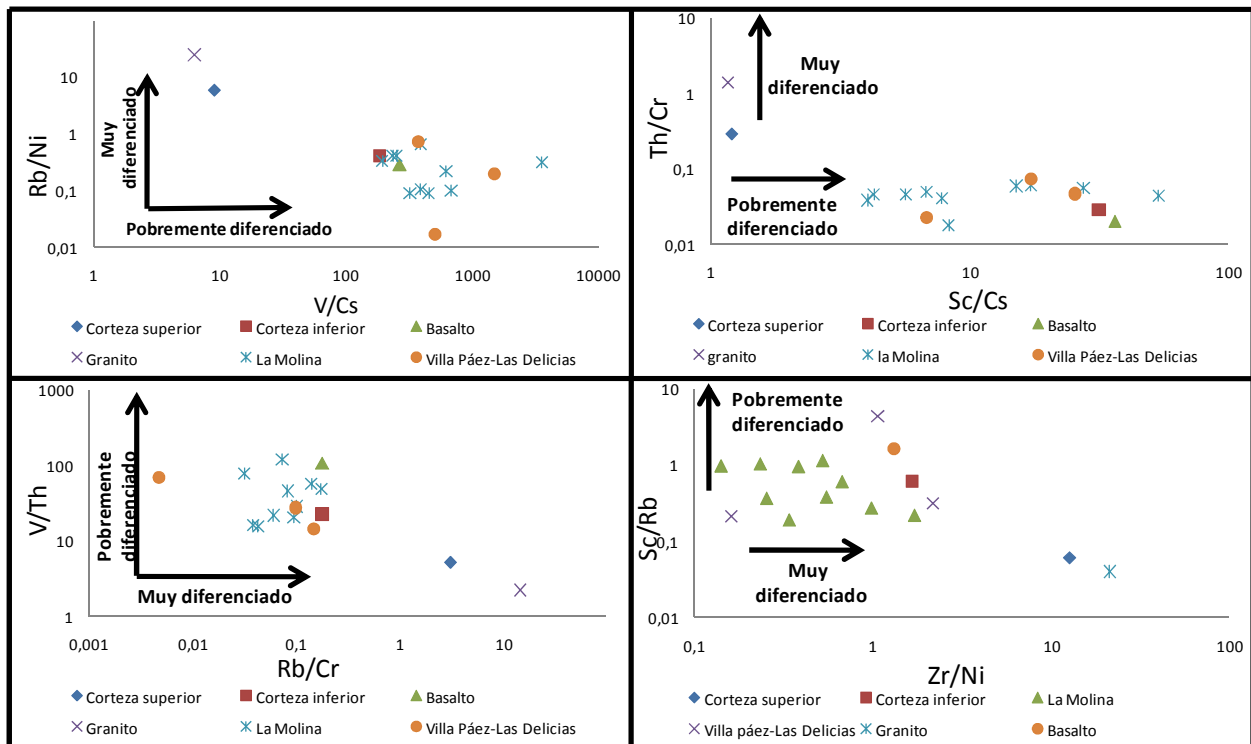


Por otro lado, relaciones entre elementos compatibles e incompatibles son utilizadas para diferenciar una proveniencia máfica o félsica de los detritos. Algunas de las relaciones elementales más comunes son U/Sc, Th/Sc, La/Sc, Zr/Sc, Th/Cr, U/Cr, entre otras. Elementos como el Th, La, U, Y, presentan un marcado carácter litófilo y son habitualmente empleados para evaluar proveniencia máfica o félsica a partir de relaciones de elementos incompatibles. Sin embargo, el comportamiento mostrado por estos elementos en las muestras analizadas hace suponer que están siendo influenciados por procesos como la fosfogénesis (correlación positiva con el  $P_2O_5$ , ver figura 18), donde su señal como indicador de fuente detrítica probablemente ha sido modificado parcialmente. La señal detrítica de elementos como Sc, Cr y Ni, también ha sido parcialmente alterada por su participación dentro de otros procesos geoquímicos, (fosfogénesis principalmente) pero en menor grado, permitiendo utilizar a estos elementos como indicadores para el establecimiento de una proveniencia aproximada del componente terrígeno (ver correlación con el Ti, P y Al, en la figura 17 y 19). El cesio y el torio representan condiciones de avanzada diferenciación magmática de la roca fuente, y al igual que en el caso del Sc, Cr y Ni, su señal detrítica ha sido eventualmente modificada por otros procesos geoquímicos (principalmente la señal del torio), aún así, son empleados comúnmente como indicadores de proveniencia. Elementos como Cr, Sc y V tienden a estar “enriquecidos” en fuentes máficas y ultramáficas, mientras que Cs y Th, Rb se encuentran “enriquecidos” en fuentes con carácter más félsico.



**Figura 19:** Correlación elemental de Sc, Cr y Ni con componente terrígeno ( $TiO_2$ ) y componente fosfático ( $P_2O_5$ )

Relaciones de elementos incompatibles como Sc/Cs, Rb/Ni, Th/Cr, Sc/Rb, V/Th, Rb/Cr, Zr/Ni y V/Cs, representan algunas de las relaciones elementales más convenientes para evaluar la diferenciación del material terrígeno sobre las rocas analizadas. La figura 20 representa la distribución de las muestras dentro de los diagramas Rb/Ni-V/Cs, Th/Cr-Sc/Cs, V/Th-Rb/Cr, Sc/Rb-Zr/Ni. Los resultados revelan que las muestras están compuestas por material pobremente diferenciado; no se destaca ninguna tendencia general que permita visualizar contrastes en cuanto al grado de diferenciación del material que compone a las muestras de la sección La Molina, con respecto a las muestras que corresponden a la sección Villa Páez-Las Delicias. La interpretación de la distribución de las muestras dentro de los diagramas, se realizó tomando en consideración la ubicación de la composición promedio del granito, corteza superior, basalto y corteza inferior, todos dentro de dicho diagrama. El basalto y corteza inferior reflejan una composición de materiales escasamente diferenciados (composiciones máficas y ultramáficas). El agrupamiento de las rocas analizadas hacia estos se relaciona a una composición pobremente diferenciada del material que las constituye.



**Figura 20:** Diagramas Rb/Ni-V/Cs, Th/Cr-Sc/Cs, V/Th-Rb/Cr, Sc/Rb-Zr/Ni, mostrando la distribución de las muestras en función de su componente detrítico, evaluando el grado de diferenciación en el material terrígeno que compone a las rocas. Composición promedio de granito y basalto (Govindaraju, 1989). Composición promedio de corteza superior y corteza inferior (Wedepohl, H., 1995)

Probablemente, dentro de la zona de sedimentación ocurrió una incorporación de material terrígeno poco diferenciado por regiones adyacentes a la zona de depositación. Quizás, el material siliciclástico incorporado dentro de la sección Villa Páez-Las Delicias, tuvo una misma proveniencia que el material detrítico depositado dentro de la sección La Molina (fuente común de sedimentos detríticos). Por otro lado, no se puede descartar la posibilidad de que las pequeñas diferencias en el material detrítico (ver figura 20), reflejen una mezcla de material terrígeno, el cual haya sido incorporado por varias fuentes, propiciado por la diferencia en la ubicación geográfica entre las muestras de la sección Villa Páez-Las Delicias y la sección La Molina.

El grado de variación de los valores de Sc/Ni, Cr/Sc y Cr/Ni (ver tabla 6), permite establecer si las muestras fueron formadas a partir de una misma roca fuente de sedimentos terrígenos o tuvieron distintas fuentes. Valores similares en estas relaciones son observados, con una pequeña dispersión en los resultados. La similitud en las relaciones sugiere, a modo general, una fuente común para las rocas analizadas, donde las pequeñas dispersiones en las relaciones probablemente marquen un débil cambio en la fuente, situación promovida por la distinta ubicación geográfica de las muestras de la sección Mina La Molina y la sección Villa Páez-Las Delicias.

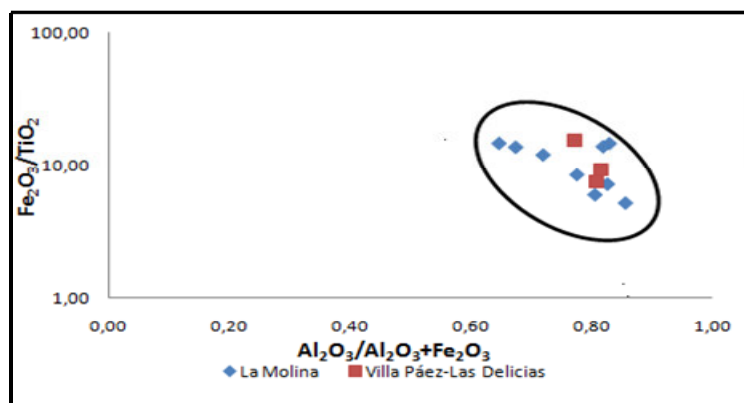
Relaciones más elevadas Cr/Sc y Cr/Ni se detallan dentro de las muestras de la sección Villa Páez-Las Delicias, en comparación a las muestras de la sección La Molina, donde las concentraciones de cromo se encuentran asociadas principalmente a la cromita, comúnmente derivada de fuentes máficas a ultramáficas; sin embargo, la presencia de este mineral no fue reconocido en ningún análisis.

Tabla 6: Relaciones elementales dentro de las rocas analizadas

Relaciones elementales	Rango de muestras	Media (Total)	Media (Villa Páez-Las Delicias)	Media (La Molina)
Sc/Ni	(0,042-0,230)	0,11	0,12	0,11
Cr/Sc	(11,80-54,75)	30,79	38,24	28,55
Cr/Ni	(1,22-6,76)	3,23	10,44	3,15

Los altos coeficientes de correlación mostrados por el Fe frente al Ti y Al, indican que el hierro está siendo aportado por la fase de aluminosilicatos (origen terrígeno). En la figura 21 se observa un diagrama  $Fe_2O_3/TiO_2$  contra  $Al_2O_3/Al_2O_3+Fe_2O_3$ , donde el agrupamiento general de las rocas analizadas indica una composición similar de la fracción clástica. Los resultados señalan que probablemente la incorporación del material terrígeno corresponda a una fuente común y que las

discrepancias composicionales se deban más que todo a la distinta ubicación geográfica de las muestras.



**Figura 21:** Diagrama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> contra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en rocas fosfáticas. Todas las muestras están agrupadas indicando la misma fuente detrítica para el conjunto de muestras.

La evaluación de un probable escenario tectónico para rocas fosforitas y/o rocas fosfáticas no puede estimarse bajo el análisis directo de este tipo de rocas. Esto se debe a la modificación de las señales originales de elementos considerados inmóviles como Th, y La, debido a su participación dentro de los procesos de fosfogénesis, los cuales aunque son utilizados comúnmente para este tipo de evaluación, no permiten estimar un probable escenario tectónico. Este hecho ha imposibilitado proponer un escenario tectónico relacionado a la formación de las rocas analizadas.

En la búsqueda de tendencias relacionadas al comportamiento de relaciones de elementos incompatibles a lo largo de las columnas estratigráficas, en la figura 22 se propone a grueso modo una representación esquemática del comportamiento geoquímico de las relaciones elementales Sc/Rb, Zr/Ni y V/Th, tanto para la sección Villa Páez-Las Delicias como para la sección La Molina.

Dentro de la sección la Molina no se observa una clara tendencia entre las relaciones de elementos incompatibles. Las relaciones Zr/Ni y V/Th aumentan hacia el tope de la secuencia, mientras que Sc/Rb presenta un comportamiento muy variable, que no establece una tendencia preferencial. Estos comportamientos tan desiguales entre las distintas relaciones elementales pueden ser el resultado de la influencia de procesos geoquímicos que vulneran la señal detrítica de estos elementos. Probablemente, dentro de la acumulación de Zr intervienen procesos de segregación hidrodinámica, y la disminución de sus concentraciones hacia el tope de la sección

La Molina, quizás responde a cambios en la influencia de dicho proceso. La disminución de V/Th y Zr/Ni quizás reflejan un decrecimiento en la incorporación del componente detrítico hacia los sedimentos de fondo. La incorporación de elementos como V, Th y Ni puede estar influenciada por otros procesos geoquímicos, como su incorporación por la materia orgánica y los procesos de fosfogénesis, quizás el comportamiento de estos elementos dentro de las secuencias sea un reflejo de la influencia de varios procesos.

Por otro lado, se muestra una tendencia general a incrementarse hacia el tope de la secuencia V, Ni y Sc, dentro de la sección Villa Páez-Las Delicias. Este conjunto de observaciones quizás sea un reflejo de una mayor incorporación del componente terrígeno dentro de la sección Villa Páez-Las Delicias, esto probablemente se deba a la distinta ubicación geográfica. Ahora bien, los resultados también pueden sugerir que ocurrió un incremento en la incorporación de material sicliclástico poco diferenciado hacia el tope de la columna.

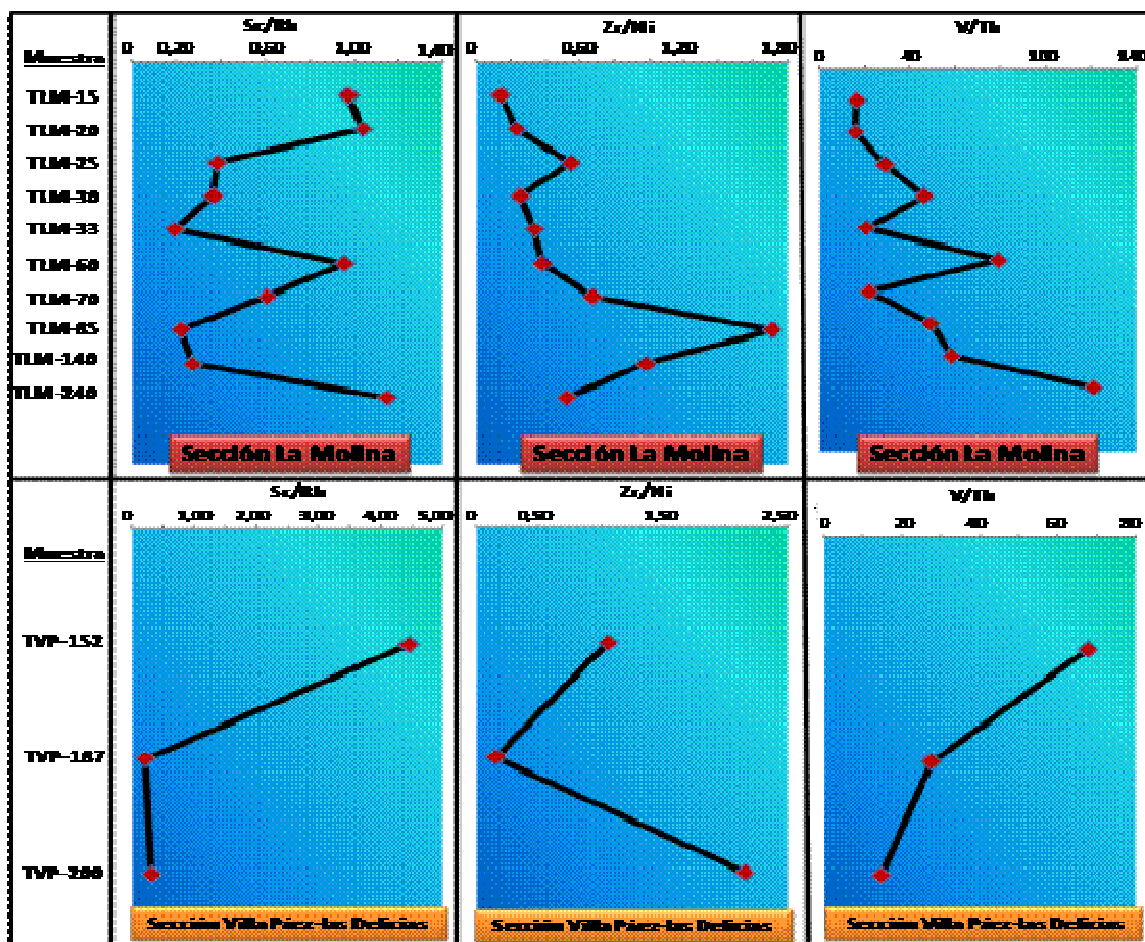


Figura 22: Tendencias generales de elementos incompatibles a lo largo de las columnas estratigráficas

## 5.6. Fosfogénesis como proceso geoquímico en las rocas analizadas

La abundancia y distribución de los elementos de las tierras raras (REE), así como las anomalías de otros elementos, pueden reflejar la fuente y los mecanismos que controlan su incorporación dentro de los sedimentos. El material fosfático tiene la peculiaridad de poseer la capacidad de incorporar REE y otros elementos trazas de forma directa o indirecta del agua de mar, estando asociados al material detrítico, a algunos óxidos y/o a los detritos biológicos.

Factores como la meteorización, diagénesis, metamorfismo, tiempo de residencia, área superficial de las partículas, influencia de fenómenos de surgencia, pH y condiciones redox, son algunas de las variables que controlan la abundancia de REE y de otros elementos trazas, así como también, su distribución y la preservación de los patrones de REE originales de las fuentes dentro de los sedimentos.

A partir de la matriz de correlación presentada en la tabla 5, se establece una asociación geoquímica constituida por una buena correlación positiva con los elementos P, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th y U y en menor grado con Ca, Cr, Ni y Sc. Esta asociación responde a un proceso geoquímico que intervino en la formación de las rocas analizadas (fosfogénesis), cuyos resultados petrográficos indican que tuvo un carácter autigénico principalmente. Este aspecto permite utilizar las señales químicas arrojadas por el conjunto de estos elementos, como herramienta para establecer las características químicas que gobernaron las aguas oceánicas durante la formación de las especies fosfatadas.

Según Goldberg et al. (1963) en Liu et al. (1988), los complejos de las tierras raras pesadas (HREE) presentan una gran estabilidad en el agua de mar. Esta estabilidad se debe a que los pequeños radios iónicos mostrados por las HREE, generan un potencial interactivo iónico mayor con los aniones en comparación con las tierras raras livianas (LREE); este comportamiento de las REE genera el característico patrón de distribución de las REE para el agua de mar, el cual, se caracteriza por un enriquecimiento en tierras raras pesadas. En la figura 23A y 23B, se exhiben los patrones de distribución de los elementos de REE, normalizados contra el estándar lutítico “North American Shale Composite” (NASC). Por otro lado, en la figura 23C y 23D, los patrones de distribución de los elementos de REE, son normalizados contra la composición de un condrito promedio.

Debido a que la composición del condrito puede ser considerada como un estimador de la composición total de la Tierra, los patrones de distribución de los elementos de REE, normalizados con la composición del condrito, pueden ser considerados entonces como indicadores de la abundancia de los elementos de REE en las rocas analizadas con respecto a la composición total de la Tierra. Dentro de los patrones de distribución se visualiza un fraccionamiento que tiende a un enriquecimiento general en LREE y asimismo, a la presencia de una anomalía negativa de Eu dentro de las muestras (ver figura 23C y 23D). La composición total de la Tierra representa, principalmente, a un material escasamente diferenciado. El enriquecimiento en LREE dentro de las muestras, responde a que su composición constituye un material más diferenciado que el promedio de la Tierra (normalización con condrito). En este mismo orden de ideas, la anomalía negativa en Eu, observado en las muestras analizadas, refleja la presencia de material más diferenciado, con respecto al material condrítico.

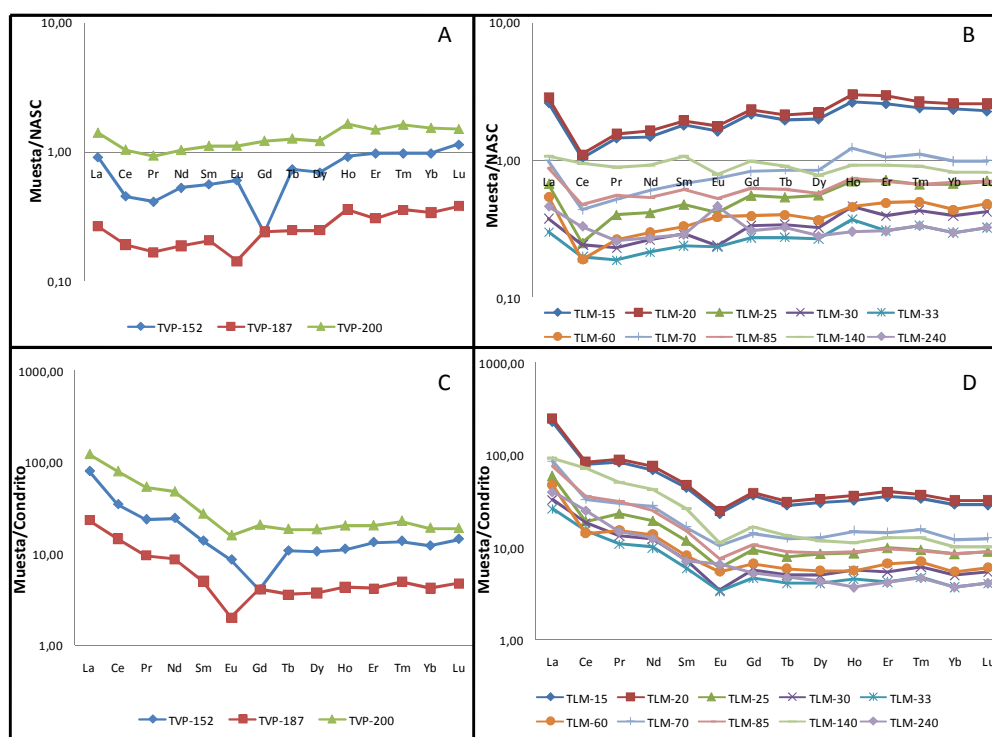


Figura 23: Patrones de distribución de las REE para las muestras de la sección Mina La Molina (B y D) y la sección Villa Páez- Las Delicias (A y C). Los patrones A y C fueron normalizados en función de la composición del condrito promedio (Taylor y McLennan, 1985). Los patrones B y D fueron normalizados en función de la NASC (Gromet et al., 1984).

La NASC refleja una composición equivalente a la composición de la corteza superior. Para los patrones normalizados frente a la NASC, se evidencia un enriquecimiento general en HREE (a excepción de la muestra TLM-140), lo que sugiere que la principal incorporación de estos

elementos hacia los sedimentos se produjo directamente del agua de mar, probablemente incorporados por el material fosfático (ver figura 23A y 23B). La muestra TLM-140 (ver figura 23B) no comparte esta tendencia general. Su patrón de distribución exhibe una forma plana sin enriquecimientos en HREE y LREE. El patrón exhibido por TLM-140, es característico de una incorporación principalmente terrígena, que responde a la inclusión de elementos de REE por el material arcilloso que compone la gran mayoría de esta muestra (Ver resultados petrográficos).

Como una tendencia general registrada en la literatura, las rocas fosfáticas tienden a presentar enriquecimiento en las concentraciones de las REE. Sin embargo, la abundancia de estos elementos dentro de los patrones de distribución normalizados frente a la NASC, establecen relaciones generalmente inferiores a 1. Probablemente, esto se debe a que el tiempo en el que los fosfatos estuvieron en contacto con el agua de mar para la incorporación de REE fue corto, limitando la incorporación de REE dentro de los sedimentos. Por otro lado, las muestras TLM-15 y TLM-20 muestran un enriquecimiento elevado en REE. Esto puede ser justificado por la abundancia dentro de estas muestras (ver análisis petrográfico) de estructuras tipo peloides, las cuales propician la alta incorporación de REE, como consecuencia de la elevada relación área superficial/masa (Mc Arthur y Walsh, 1984).

Dentro de los patrones de distribución de los elementos de REE, normalizados frente a la NASC, se observa un claro decaimiento general de Ce para todas las muestras (excepto para TLM-140), donde este agotamiento corresponde a una anomalía negativa de este elemento, el cual es característico en los patrones del agua de mar, específicamente relacionada a condiciones redox de aguas oxigenadas. El comportamiento de esta anomalía será discutida con mayor amplitud en el siguiente apartado.

Fazio et al. (2007) estipulan que los elementos de REE pueden ser incorporadas directamente dentro de las fases autigénicas de los fosfatos sin que ocurra un fraccionamiento de las REE, manteniéndose el patrón original del agua de mar. A partir de este argumento, se establece que las REE dentro de las muestras fueron incorporadas directamente del agua de mar, principalmente dentro de las fases autigénicas de los fosfatos, preservándose la forma del patrón original del agua de mar, de donde fueron incorporadas los elementos de REE a ciertas condiciones del ambiente sedimentario. Kidder et al. (2003) en Fazio et al. (2007), establecen que la influencia de los procesos diagenéticos, especialmente de los procesos de recristalización,



pueden llevar a modificaciones en el patrón original de los elementos de REE. Probablemente, las pequeñas diferencias que existen entre los patrones de distribución de REE de cada muestra, sea una consecuencia diagenética.

Según Fazio et al. (2007), la anomalía de Y ( $Y/Y^*$ ) y la relación La/Nd pueden ser empleadas como indicadores de cambios postdeposicionales, relacionados principalmente con variaciones en la composición de los fluidos circulantes (fórmula de la anomalía de Y, Ce, Pr, La y Eu, ver apéndice 8). Estas anomalías no son afectadas por cambios en las condiciones redox, pero sus valores pueden ser modificados por los procesos diagenéticos que ocurren en los sedimentos.

La anomalía de Y muestra una correlación positiva con la relación La/Nd (Ver figura 24-B), sugiriendo que itrio y lantano tienen el mismo comportamiento geoquímico dentro del ambiente sedimentario. Dentro de las rocas analizadas, los valores para la anomalía de Y se ubican entre 0,51-7,23; para la relación La/Nd se dispone de valores entre 0,26-2,85 (ver tabla 7). Las anomalías de Y y las relaciones La/Nd no se correlacionan muy bien con las anomalías de Ce ( $Ce/Ce^*$ ); esta tendencia permite deducir que el Ce no presenta el mismo comportamiento geoquímico que Y y La, lo que probablemente se deba a la participación del Ce dentro de los procesos redox que intervinieron durante la formación de las rocas (Ver figura 24-A y 24-C).

Tabla 7: Relaciones inter-elementales y anomalías dentro de las rocas fosfáticas analizadas

Muestras	La/Nd	$La_N/Yb_N$	$La_N/Sm_N$	$Y/Y^*$	$Eu/Eu^*$	$Pr/Pr^*$	$Ce/Ce^*$	Ceanom	$Dy_N/Sm_N$	$\Sigma$ REE
TVP-152	0,91	0,94	1,63	1,88	0,67	0,84	0,58	-0,24	1,23	100,65
TVP-187	0,26	0,78	1,29	0,54	0,21	0,88	0,80	-0,10	1,20	36,68
TVP-200	1,40	0,92	1,27	2,41	0,73	0,90	0,81	-0,09	1,09	196,45
TLM-15	2,62	1,12	1,46	6,67	0,82	1,14	0,47	-0,33	1,11	278,16
TLM-20	2,85	1,10	1,47	7,23	0,85	1,14	0,45	-0,35	1,14	301,36
TLM-25	0,67	1,00	1,41	1,74	0,41	1,21	0,43	-0,37	1,17	72,47
TLM-30	0,38	0,95	1,29	0,84	0,30	0,91	0,72	-0,14	1,12	49,65
TLM-33	0,30	1,01	1,25	0,58	0,33	0,91	0,73	-0,13	1,12	40,25
TLM-60	0,54	1,24	1,65	1,14	0,45	1,09	0,41	-0,39	1,11	53,91
TLM-70	0,99	1,01	1,47	1,88	0,60	1,00	0,51	-0,30	1,25	111,21
TLM-85	0,88	1,27	1,43	1,64	0,47	1,09	0,62	-0,21	0,94	102,01
TLM-140	1,06	1,31	1,00	1,34	0,55	0,95	0,94	-0,03	0,73	165,09
TLM-240	0,46	1,55	1,61	0,51	0,60	0,86	0,83	-0,08	0,97	57,91

La relación  $La_N/Yb_N$  (normalizado frente a la NASC) varía entre 0,78-1,55, mientras que la relación  $La_N/Sm_N$  (normalizado con la NASC) varía entre 1,00-1,65, ambos dentro de las muestras (ver tabla 7). Las relaciones  $La_N/Yb_N$  y  $La_N/Sm_N$  son consideradas indicadores de enriquecimiento de tierras raras livianas. Reinard et al. (1999), en Fazio et al. (2007),

establecieron que si la adsorción de REE sobre el apatito autigénico fue el principal mecanismo de fraccionamiento, los valores de  $La_N/Yb_N$  deberían incrementarse en comparación al agua de mar, debido a la sorción preferencial de LREE, mientras que para la relación  $La_N/Sm_N$ , su aumento no debería ser tan significativo en comparación a la relación  $La_N/Yb_N$ . Por otro lado, si la sustitución por recristalización fuera el principal proceso que propicia la incorporación de REE dentro de la estructura del apatito, la relación  $La_N/Sm_N$  debería presentar un decrecimiento importante.

Reinard et al. (1999), en Fazio et al. (2007), establecen que existen tres formas en que pueden ser incorporadas las tierras raras. La primera forma indica que pueden ser incorporados directamente del agua de mar, sin sufrir ningún tipo de fraccionamiento. La segunda forma de incorporación, es a partir de procesos de adsorción dentro de una diagénesis moderada. Por último, se plantea una incorporación de elementos de REE por procesos de recristalización, por lo general, dentro de una diagénesis más intensa.

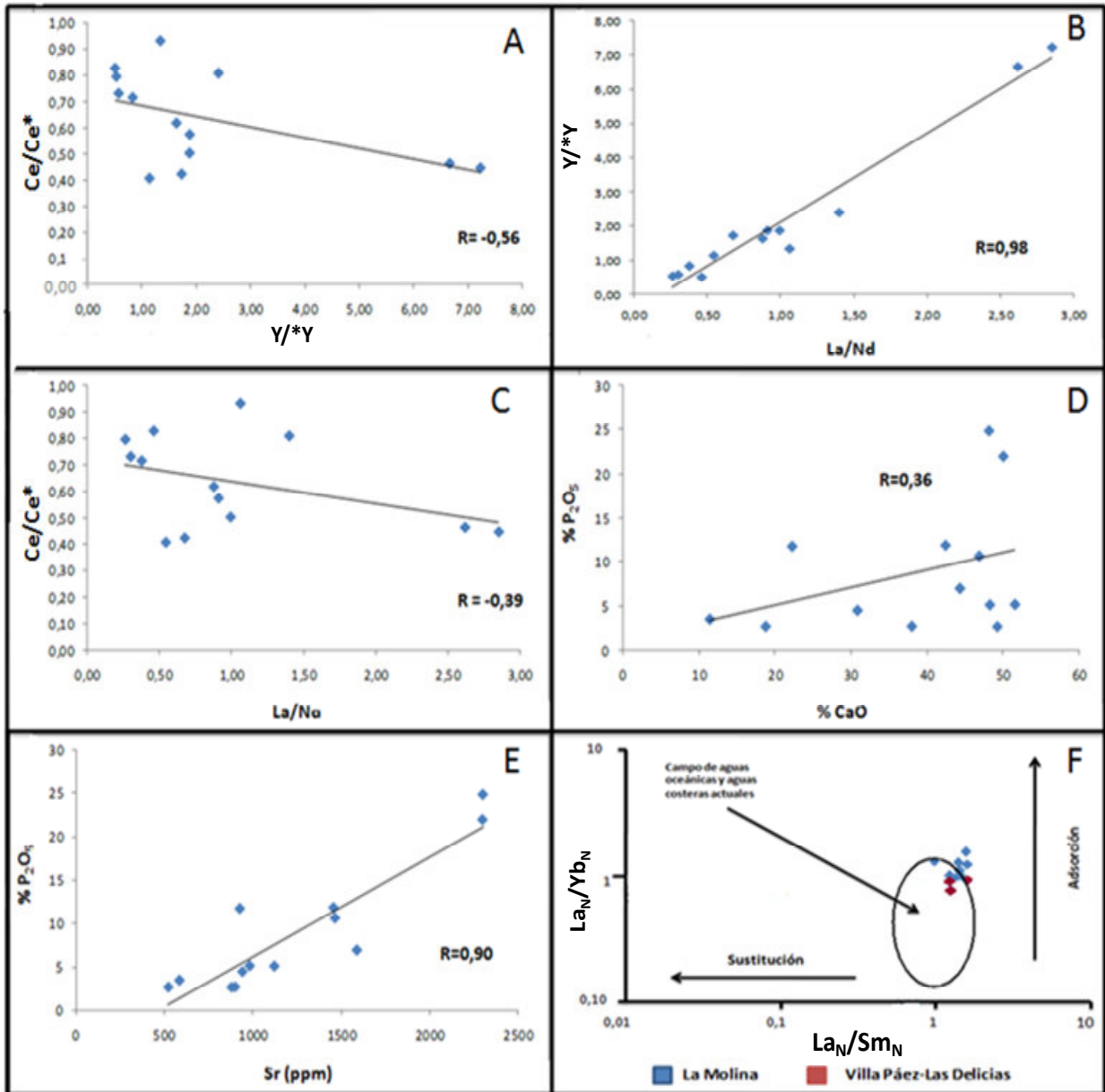


Figura 24: (A y C) anomalía de Ce contra anomalía de Y y anomalía de Ce contra La/Nd , respectivamente; ambas muestran muy poca correlación, probablemente sea el resultado de la participación del Ce dentro de los procesos redox. (B) anomalía de Y contra relación La/Nd, muestra muy buena correlación positiva, sugiriendo que su incorporación corresponde a u mismo proceso geoquímico. (C y D) correlación de Sr y Ca con  $P_2O_5$ , los resultados indican mayor correlación para el Sr que para el Ca dentro de la fosfogénesis. (F) relación  $La_N/Sm_N$  contra  $La_N/Yb_N$ , gran parte de los valores caen dentro del campo propuesto por Reynard et al. (1999) para aguas oceánicas y costeras, sugiriendo incorporación directa de REE del agua de mar; las muestras que se localizan fuera del campo sugieren que la incorporación de REE ocurrió principalmente por adsorción durante una diagénesis moderada. Las fórmulas empleadas para la determinación de las distintas anomalías son expuestas dentro del apéndice 8.

Las relaciones  $La_N/Yb_N$  y  $La_N/Sm_N$  para las rocas analizadas, establecen que gran parte de las muestras se ubican dentro del campo establecido por Reynard et al. (1999) en Fazio et al. (2007), para las aguas oceánicas y costeras actuales (Ver figura 24-F). Estos resultados indican que el

material fosfático incorporó los elementos de REE directamente del agua de mar, preservando su señal original y que los procesos postdeposicionales no modificaron la distribución original de las REE. Existe otro conjunto de muestras que contemplan relaciones más elevadas de  $La_N/Yb_N$  y  $La_N/Sm_N$  (TVP-152, TLM-60, TLM-240, TLM-85), donde se establece que durante la incorporación de las REE (fosfogénesis) tomaron lugar procesos de adsorción que incorporaron preferencialmente tierras raras livianas durante una diagénesis moderada.

Los resultados indican que la fosfogénesis dentro de las rocas estudiadas se caracteriza por presentar una incorporación preferencial de Sr con respecto al Ca dentro del material fosfático. La figura 24 D y E nos indican que el  $P_2O_5$  se correlaciona mejor con el Sr en comparación con el Ca, sustentando el argumento anterior.

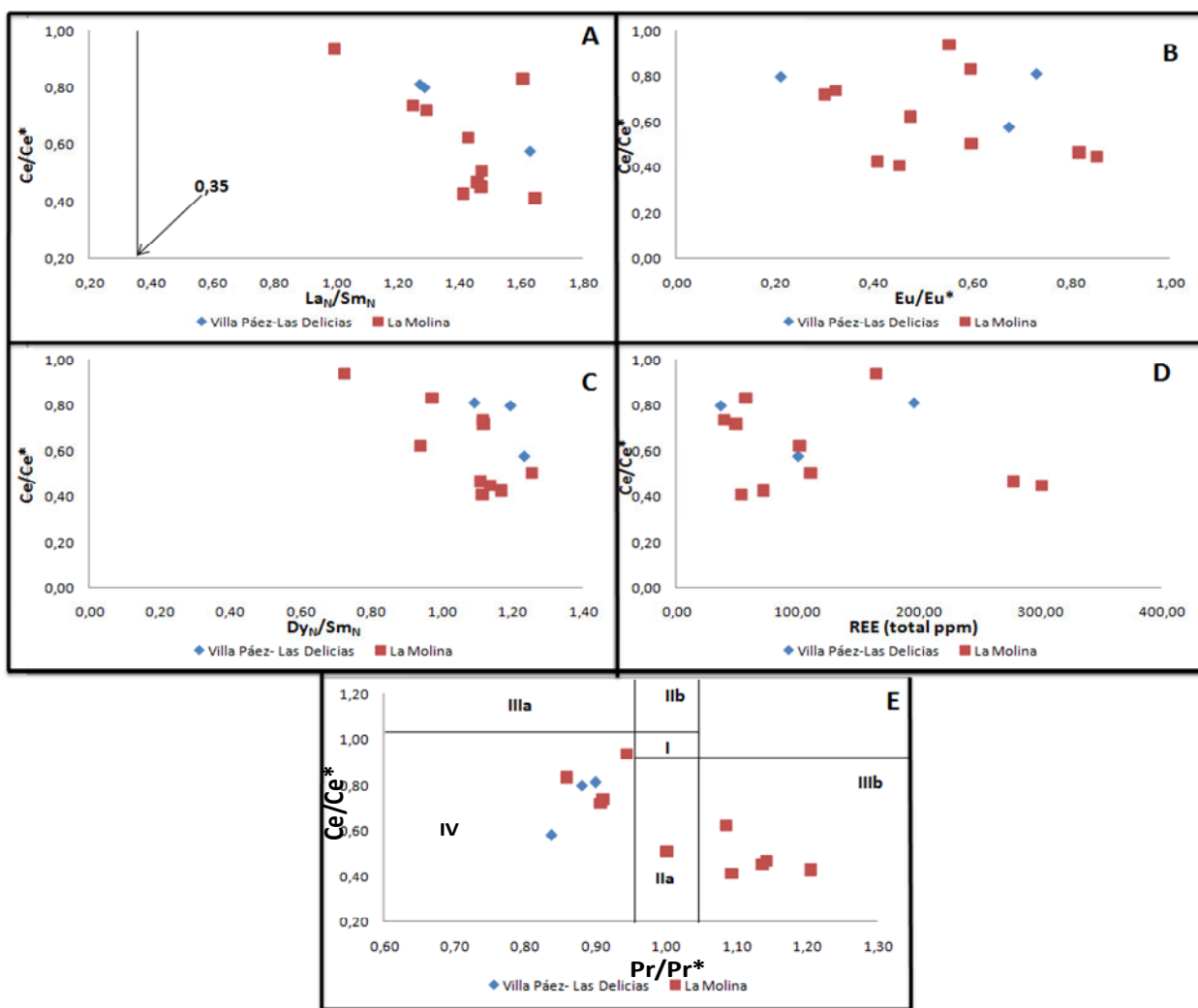
El aragonito (número de coordinación 9) presenta una estructura cristalina más “abierta” que la que presenta la calcita (número de coordinación 6). Esto permitiría una mayor incorporación de iones Sr sustituyendo al Ca en estructuras tipo aragonito, trayendo como consecuencia que la relación Sr/Ca en el aragonito sea mayor que en la calcita. La alta correlación positiva existente entre el Sr y  $P_2O_5$  puede deberse a que el proceso de fosfatización ocurrió antes de que el aragonito se transformara a calcita, y que las concentraciones de Sr, que en principio se encontraban dentro de la estructura del aragonito, se preservaran dentro del material fosfático. Si esta suposición es cierta, se puede establecer que el proceso de fosfogénesis ocurrió durante una diagénesis temprana. Otra explicación alterna puede ser que la incorporación de Sr en las fases fosfatadas se presente en el momento del proceso de fosfogénesis, siendo incorporado este elemento de manera preferencial en la estructura de las fases fosfáticas neoformadas.

### **5.7. Relación entre anomalías de Ce y condiciones de agua de fondo (condiciones redox)**

Si las condiciones ambientales fueron oxidantes durante la formación de las rocas analizadas, el  $Ce^{+3}$  pudo haber sido oxidado a  $Ce^{+4}$  y de esta forma ser removido del agua de mar mediante su incorporación preferencial por nódulos de hierro y manganeso, y por oxihidróxidos ricos en Fe y Mn (Shaw y Wasserburg, 1985 en Liu, 1988). Las anomalías negativas de Ce dentro de las rocas fosfáticas son comúnmente atribuidas a condiciones oxidantes dentro de la columna de agua durante la formación de las rocas (Shield y Stille, 2001; Jarvis et al., 1994; Ounis, et al., 2008).

Por otro lado, las anomalías de Ce pueden ser modificadas durante la diagénesis. Morad y Felitsyn (2001), sugiere que la anomalía de Ce en apatito representa señales primarias, solo sí no

existe correlación entre la relación  $La_N/Sm_N$  con la anomalía de Ce, cuando la relación  $La_N/Sm_N$  es mayor a 0,35. En las rocas analizadas, se presenta una débil correlación negativa entre  $La_N/Sm_N$  y la anomalía de Ce, cuando la relación  $La_N/Sm_N$  es superior a 0,35 (ver figura 25 A). Si se basan las interpretaciones en los postulados que realizan los autores anteriores, la señal del Ce no corresponde en su totalidad a una señal primaria. No obstante, no hay que olvidar que las muestras no corresponden al apatito únicamente. El resultado obtenido bajo el análisis propuesto por los autores no es adecuado para el estudio de las muestras.

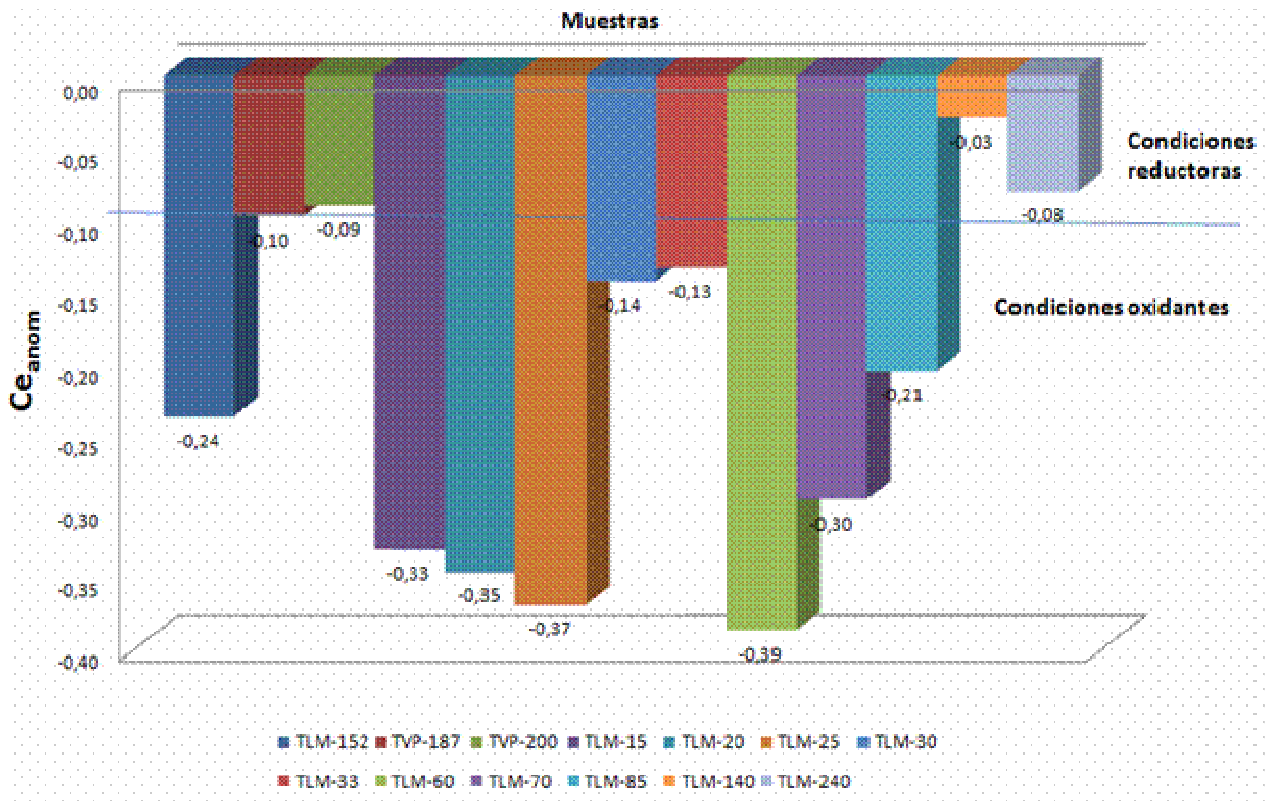


**Figura 25:** Diagramas de varios parámetros calculados sobre las REE normalizadas con la NASC, de las rocas analizadas. (A) revela la ausencia de correlación para las anomalías de Ce con la relación La/Sm (normalizado con la NASC) cuando la relación es superior a 0,35. (B) muestra la no correlación entre anomalías de Ce contra anomalías de Eu. (C) muestra la débil correlación negativa entre las anomalías de Ce con la relación Dy/Sm (normalizado con la NASC). (D) muestra la no correlación entre el total de las REE y las anomalías de Ce. (E) evaluación de la posible sobreestimación de la anomalía negativa de Ce debido al enriquecimiento en La. Campo I: no hay anomalías de Ce ni de La. Campo IIa: hay anomalía positiva de La no hay anomalía de Ce. Campo IIb: anomalía positiva verdadera de Ce. Campo IIIa: anomalía positiva de Ce. Campo IIIb: anomalía negativa verdadera de Ce. Campo IV: anomalía positiva de La disfraza anomalía positiva de Ce.

Según Shields y Stille (2001), la diagénesis produce una buena correlación entre las anomalías de Ce y Eu, una correlación negativa entre la anomalía de Ce y la relación  $Dy_N/Sm_N$ , y una correlación positiva entre la anomalía de Ce y el contenido total de REE. Dentro de las rocas fosfáticas analizadas se exhibe una débil correlación negativa entre la anomalía de Ce y la relación  $Dy_N/Sm_N$  (ver figura 25C). Con respecto a las otras condiciones establecidas, ninguna de ellas se exhibe dentro de las muestras. Estos resultados sugieren que los cambios diagenéticos dentro de los patrones de REE fueron limitados para el conjunto de muestras, estableciendo que la distribución de las tierras raras probablemente sea un reflejo de las condiciones redox dominantes dentro de la columna de agua, durante la formación de las rocas analizadas (Ver figura 25 B, C y D).

Wright et al. (1987) en Chen (2003), establecen que cuando el logaritmo de las anomalías de Ce ( $Ce_{anom}$ , ver tabla 7) es inferior a -0,1 las condiciones redox son oxidantes dentro del ambiente sedimentario. Asimismo, indican que cuando el logaritmo de las anomalías de Ce es superior a -0,1 las condiciones redox son reductoras. En las rocas analizadas, el logaritmo de la anomalía de Ce ( $Ce_{anom}$ ) muestra un rango que va de -0,24 hasta -0,09 dentro de la sección Villa Páez-Las Delicias, y un rango que va de -0,39 hasta -0,03 dentro de la sección La Molina. En base al análisis de  $Ce_{anom}$  propuesto por Wright et al. (1987) en Chen (2003), en las rocas estudiadas se aprecian condiciones oxidantes y reductoras dentro del ambiente depositacional marino que estuvo presente durante la formación de las rocas (ver figura 26).

Por otro lado, las anomalías de Ce pueden ser sobrestimadas si La está enriquecido. Bau y Dulski (1996) en Chen (2003), establecen que el enriquecimiento en La y la identificación de anomalías falsas de Ce pueden determinarse a partir de la correlación que existe entre las anomalías de Ce con las anomalías en Pr ( $Pr/Pr^*$ ). En la figura 25-E se establece la relación entre las anomalías de Ce con las anomalías de Pr. Los resultados indican que solo las muestras TLM-15, TLM-20, TLM-25, TLM-60 y TLM-85 exhiben verdaderas anomalías negativas de Ce. La muestra TLM-70 es la única que exhibe una anomalía positiva en La, que causa una aparente anomalía negativa de Ce (anomalía falsa de Ce). El resto de las muestras no exhiben anomalías de Ce verdaderas.



**Figura 26:** Distribución del logaritmo de la anomalía de Ce dentro del conjunto de muestras analizadas. Valores superiores a -0,1 indican condiciones reductoras y menores a -0,1 indican condiciones oxidantes.

En este sentido, al reestimar el logaritmo de las verdaderas anomalías negativas de Ce, se encuentra que los valores están ubicados dentro de un rango entre -0,21 y -0,39, lo que sugiere que las condiciones redox de la columna de agua durante la formación de las rocas analizadas, eran oxigenadas.

Las anomalías negativas de Ce exhibidas por el conjunto de muestras analizadas, reflejan condiciones semejantes a las mostradas por las aguas marinas modernas (condiciones oxigenadas). Esta similitud plantea que posiblemente la sedimentación ocurrió en un ambiente oceánico abierto, el cual pudo comprender la existencia de condiciones subóxicas, que permitieron la preservación de materia orgánica durante la sedimentación, dentro de un ambiente regional dominado por condiciones oxigenadas en la columna de agua.

Por otro lado, la figura 25-E señala un conjunto de muestras (TVP-200, TVP-187, TVP-152, TLM-30, TLM-33, TLM-140, TLM-240) que exhiben un enriquecimiento de La, este enriquecimiento disfraza una verdadera anomalía positiva de Ce. Es probable, que la anomalía positiva de Ce refleje una mayor proximidad hacia zonas continentales del ambiente de

sedimentación, donde la incorporación de material detrítico hacia los sedimentos de fondo se vuelve más significativa. La tabla 5 y figura 17, muestran que el Ce se correlaciona positivamente con elementos de carácter litófilo (Al, Ti, entre otros), estos resultados sugieren que una fracción del Ce incorporado tuvo una proveniencia detrítica. Una mayor proximidad de la zona de sedimentación hacia ambientes continentales, quizás promovió un aumento en la incorporación de Ce detrítico, donde dicha incorporación terrígena generó un subsecuente enriquecimiento adicional de Ce durante la sedimentación de estas rocas. Quizás, este mecanismo fue el responsable del desarrollo de la anomalía positiva de Ce detectada sobre algunas muestras.

Manteniendo la interpretación anterior, no se debe descartar la posibilidad de que la anomalía positiva de Ce también pueda señalar un cambio en el fraccionamiento de los elementos de REE por los fosfatos. Los fosfatos no exhiben preferencia alguna al momento de incorporar las REE. Este comportamiento convierte el patrón de distribución de los elementos de REE en un reflejo de las condiciones ambientales durante la incorporación de estos elementos. Quizás, la anomalía positiva de Ce sea un reflejo del fraccionamiento registrado por estos elementos, como resultado de la influencia de las distintas fuentes que suministraron los elementos de REE hacia el agua de mar o de poro, para su posterior incorporación por los fosfatos.

Un esbozo general, relacionado al comportamiento de la anomalía de cerio a lo largo de las secuencias estratigráficas levantadas, es representado en la figura 27. Para ambas secciones se observa una tendencia a disminuir la anomalía de cerio hacia el tope de las columnas. Este comportamiento quizás refleja una disminución en la incorporación del componente detrítico (cerio detrítico) y/o aumento relativo hacia el tope de la columna de las condiciones oxigenadas que prevalecieron dentro columna de agua. La correlación de las muestras TLM-15, TLM-20 y TVP-200, refleja valores máximos de la anomalía de Ce para la Capa II depositada dentro de la sección Villa Páez-Las Delicias. Se considera que el enriquecimiento en Ce hacia la sección Villa Páez-Las Delicias corresponde principalmente a un incremento en la sedimentación del componente detrítico. Quizás, el aumento de la fracción detrítica en la sección Villa Páez- Las Delicias con respecto a la sección La Molina, responda principalmente a la distinta ubicación geográfica, lo que influye en la proximidad hacia la fuente que provee los sedimentos terrígenos. Por otro lado, no se debe descartar la posibilidad de que haya habido también un incremento en el aporte detrítico a lo largo del tiempo geológico, lo pudo también generar una mayor



sedimentación de Ce detrítico dentro de la sección Villa Páez- Las Delicias, al considerarse esta sección el tope del Miembro Ftanita de Táchira.

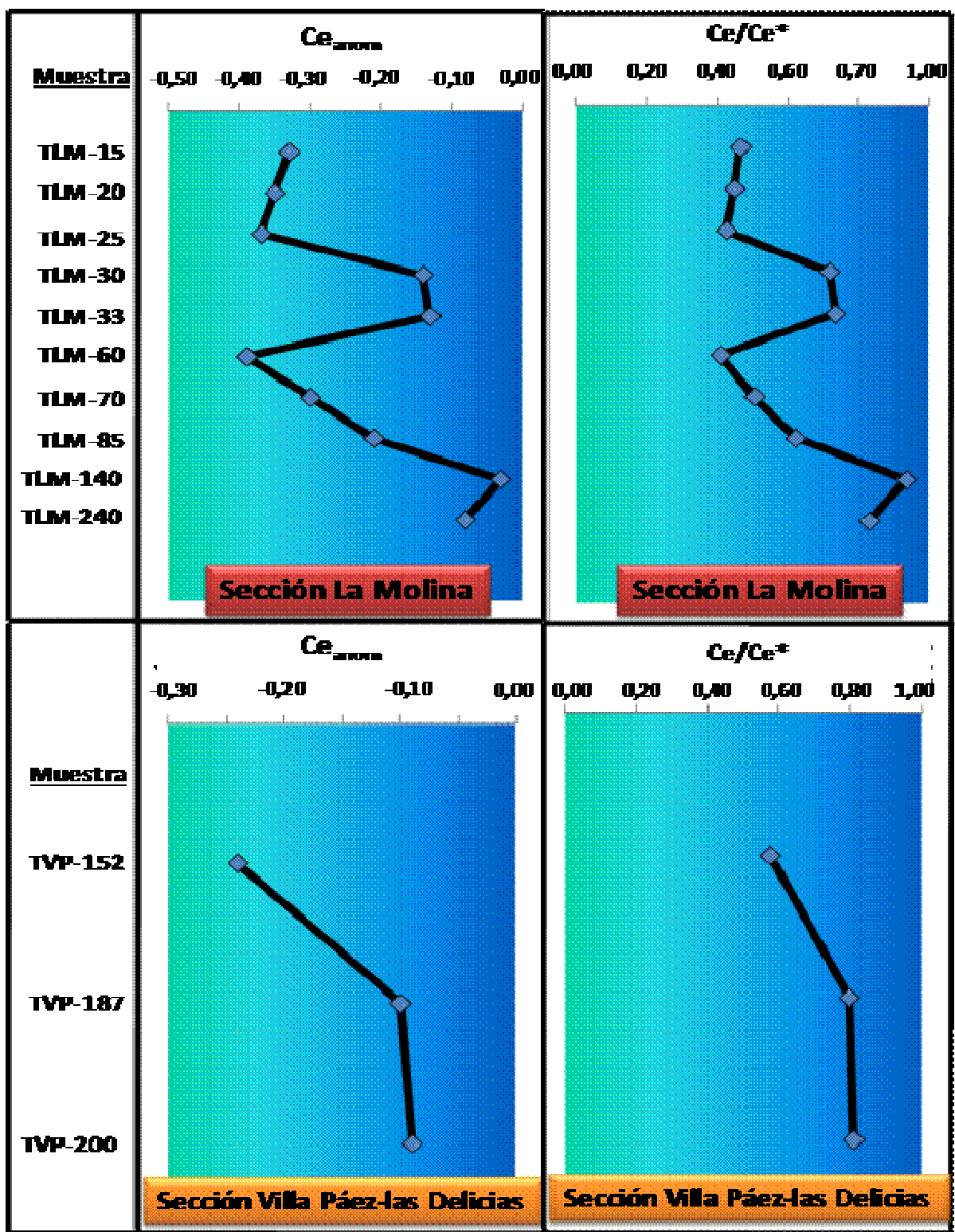


Figura 27: Comportamiento vertical de la anomalía de Ce a lo largo de las columnas estratigráficas

## **5.8 Productividad primaria durante la formación de las rocas analizadas.**

La influencia de corrientes frías surgidas, provenientes de aguas profundas, permite la incorporación de una gran cantidad de nutrientes (entre ellos fósforo). La presencia de  $P_2O_5$  dentro de las muestras, se puede considerar como el principal indicador que sugiere la existencia de una importante productividad primaria dentro de la zona de depositación.

Pfeifer et. al (2000), argumentan que las concentraciones de bario comúnmente son empleadas como un indicador de productividad primaria. El Ba es conocido como índice de paleoproduktividad cuando está asociado con el P, donde las altas concentraciones de ambos se relacionan a una elevada productividad primaria dentro del ambiente de sedimentación (Föllmi, 1996).

En la figura 28-A, se muestra la correlación del fósforo frente al bario total ( $Ba_{total}$ ). Los resultados indican que una fracción de las muestras (TVP-200, TVP-152, TVP-187, TLM-15, TLM-20, TLM-25 y TLM-60) se correlaciona positivamente. Este resultado sustenta el hecho de considerar al Ba como un indicador de productividad primaria dentro del ambiente de sedimentación. Otro conjunto de muestras (TLM-25, TLM-30, TLM-33, TLM-70, TLM-85, TLM-140, TLM-240) no muestra correlación alguna; probablemente la señal del Ba en este conjunto de muestras refleje un efecto sobreimpuesto generado por procesos sedimentarios, debido a que el Ba presenta un comportamiento móvil dentro del ambiente sedimentario y los procesos diagenéticos lo remobilizan constantemente.

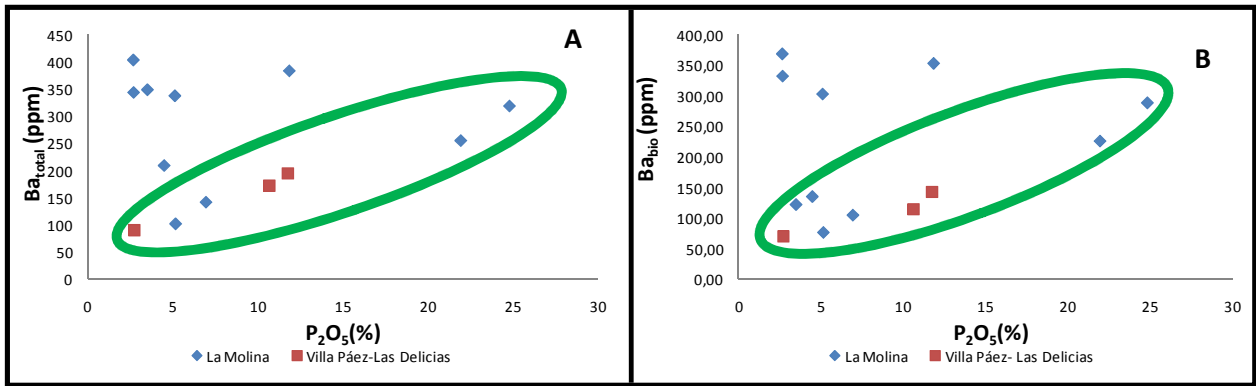
Trabajos previos, establecen que la señal de bario biogénico ( $Ba_{bio}$ ) es un indicador de paleoproduktividad mucho más confiable, en comparación a las concentraciones de bario total. Pfeifer et al. (2000), establecen que el bario biogénico puede ser calculado a partir de las concentraciones de bario total (ver fórmula en apéndice 8). En la tabla 8 se presentan los valores de bario biogénico para cada muestra.

Tabla 8: Bario biogénico calculado para cada muestra analizada

Muestra	Ba(bio)
TVP-152	113,74
TVP-187	69,20
TVP-200	142,38
TLM-15	288,55
TLM-20	226,06
TLM-25	76,57
TLM-30	303,04
TLM-33	332,35
TLM-60	104,92
TLM-70	353,18
TLM-85	135,33
TLM-140	122,35
TLM-240	368,67

Para calcular las concentraciones de bario biogénico, se utilizó una relación Ba/Al de 0,0071. Esta relación es exhibida por la NASC, la cual refleja un promedio de la relación Ba/Al que existe en el material terrígeno. Esta relación es utilizada para estimar la fracción de Ba terrígeno en cada muestra, donde subsecuentemente, por diferencia del bario total, se determina el bario biogénico en las rocas analizadas.

En la figura 28-B, se exhibe la correlación del fósforo frente al bario biogénico. Los resultados indican una mayor correlación positiva, en comparación a la presentada por el bario total frente al fósforo, esto sugiere que la incorporación del bario biogénico quizás estuvo relacionada a la permanencia de una elevada productividad primaria durante la sedimentación de las rocas analizadas. Las muestras TVP-200, TVP-152, TVP-187, TLM-15 TLM-20, TLM-25, TLM-60, TLM-85, TLM-140 y TLM-60; se correlacionan positivamente y su señal es interpretada como primaria e indicadora de paleoproduktividad dentro del ambiente de sedimentación. Por otro lado, las muestras TLM-240-TLM-70-TLM-30 y TLM-33; no se correlacionan, lo que es interpretado como una modificación de la señal primaria del bario biogénico por efecto de procesos diagenéticos.



**Figura 28:** Diagrama de correlación Ba contra P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La figura A exhibe la correlación de fósforo frente al bario total (7 muestras se correlacionan positivamente). La figura B exhibe la correlación de fósforo frente al bario biogénico (9 muestras se correlacionan positivamente). Se observa un incremento en la correlación al evaluar el bario biogénico, sugiriendo que su señal para ese conjunto de muestras representa un indicador de paleoproductividad.

En la búsqueda de complementar la discusión dentro de este apartado, en la figura 29 se representa de manera esquematizada el comportamiento del bario biogénico y del fósforo, a lo largo de las secuencias La Molina y Villa Páez-Las Delicias.

Dentro de la sección La Molina, se aprecia hacia el tope de la columna un incremento en las concentraciones de fósforo y un comportamiento un tanto heterogéneo del bario biogénico. Posiblemente, los resultados atribuyen a un aumento progresivo en la influencia del proceso de fosfogénesis hacia el tope de la columna. Por otro lado, el comportamiento heterogéneo del bario biogénico quizás representa la generación de varios eventos de productividad primaria que intervinieron en la formación de las rocas analizadas.

Debido a la escasa cantidad de muestras dentro de la sección Villa Páez-Las Delicias, no se aprecia una tendencia clara del fósforo y del bario biogénico. Sus concentraciones son generalmente inferiores a las percibidas dentro de la sección La Molina. Probablemente, estas observaciones señalan que el proceso de fosfogénesis y la existencia de una elevada productividad primaria, tuvieron una mayor influencia hacia la sección Villa Páez-Las Delicias.

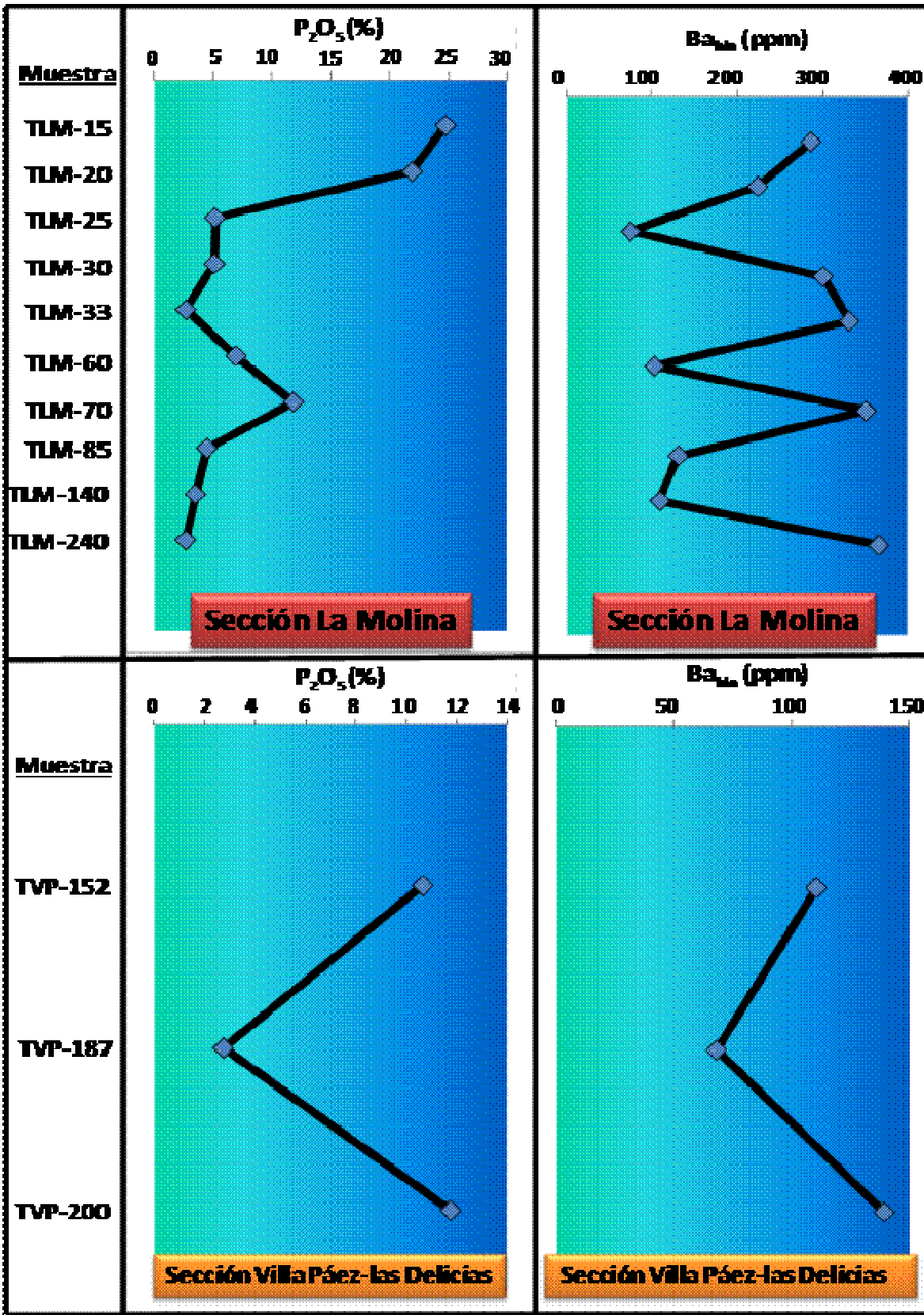


Figura 29: Tendencias generales del bario biogénico y fósforo a lo largo de las secciones analizadas

## 5.9. Evaluación del enriquecimiento de elementos estratégicos dentro de las rocas analizadas

La abundancia o enriquecimiento de los elementos estudiados dentro de las rocas analizadas, fue evaluado a partir de un parámetro conocido como factor de enriquecimiento (FE). Tribovillard et al. (2008), establecen un factor de enriquecimiento, normalizando las concentraciones de los elementos trazas con Al. Para este trabajo, el factor de enriquecimiento se estableció a partir de la normalización de las concentraciones de cada elemento frente a las concentraciones de Ti. Se considera que el Ti presenta un comportamiento geoquímico similar al exhibido por el Al, por lo que el uso de uno u otro para normalizar no modificara los resultados obtenidos. Esta normalización permite corregir el efecto diluyente que puede acarrear ciertos componentes (el factor diluyente de la sílice autígenica por ejemplo). En otro sentido, este factor también incorpora la normalización de los distintos elementos frente a la NASC, lo que deriva en una estimación del enriquecimiento percibido por los elementos, en comparación a la composición promedio de la corteza superior.

El FE para las rocas analizadas se formula como:  $FE = (El/Ti_{muestra}) / (El_{NASC}/Ti_{NASC})$ , donde El representa la concentración del elemento dentro de la muestra,  $Ti_{muestra}$  representa la concentración de titanio dentro de la muestra,  $El_{NASC}$  representa la concentración del elemento para la NASC, y  $Ti_{NASC}$  representa la concentración de titanio para la NASC. Valores en el factor de enriquecimiento superiores a 1 muestran un enriquecimiento relativo con respecto a la NASC.

En las tablas 9, 10 y 11, se exhiben los factores de enriquecimiento para elementos mayoritarios, trazas y REE respectivamente (en la tabla 10 también pueden visualizarse U, Th y Ta). Por otro lado, la figura 31 muestra el rango del factor de enriquecimiento para los distintos elementos (valor máximo, mínimo y promedio).

Para los elementos mayoritarios se observa que el enriquecimiento ocurre principalmente para el  $P_2O_5$ , CaO y SiO, lo cual concuerda con el establecimiento de estos tres elementos como los componentes químicos dominantes dentro de las muestras analizadas.

MgO y  $Na_2O$  exhiben un ligero enriquecimiento con respecto a la NASC. Su incorporación probablemente estuvo relacionada a la entrada de material terrígeno, ya que presentan una asociación con elementos de carácter litófilo (Ti, V, Al, entre otros). A pesar de la mala correlación existente entre MgO y CaO (ver figura 32), en los resultados petrográficos se

identifican pequeñas señales de material dolomítico en algunas muestras (TLM-33 principalmente), lo que sugieren que una pequeña incorporación de MgO ocurrió a través del reemplazamiento de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  durante la generación de esos cristales dolomíticos (ver figura 30).

El resto de los elementos mayoritarios no muestran un enriquecimiento significativo con respecto a la NASC, donde su incorporación básicamente es atribuida a la entrada de material terrígeno a la zona de depositación.

Tabla 9: Factor de enriquecimiento para elementos mayoritarios expresados en óxidos

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
TVP-152	5,42	1,69	1,00	1,14	237,65	1,35	6,32	0,59	1509,25
TVP-187	40,71	2,18	1,00	1,91	665,46	3,56	9,99	0,88	1338,32
TVP-200	16,84	1,32	1,00	0,93	97,34	0,28	4,21	0,88	1438,18
TLM-15	6,31	1,12	1,00	1,81	309,31	1,63	3,81	0,68	4456,67
TLM-20	4,99	1,18	1,00	1,69	357,11	1,90	4,80	0,57	4380,48
TLM-25	8,47	1,35	1,00	0,93	496,85	3,30	4,02	0,79	1395,15
TLM-30	11,46	2,96	1,00	1,80	715,43	5,84	7,60	0,91	2126,92
TLM-33	79,55	1,28	1,00	1,48	361,18	5,38	6,20	0,56	1458,69
TLM-60	10,72	1,28	1,00	0,64	275,51	2,13	2,02	0,53	1210,67
TLM-70	25,74	2,61	1,00	1,71	628,80	2,82	6,75	0,84	4917,40
TLM-85	6,72	1,03	1,00	0,73	75,21	0,77	1,13	0,95	307,20
TLM-140	4,68	1,42	1,00	0,88	12,47	0,57	1,18	0,66	107,75
TLM-240	7,60	1,22	1,00	1,04	296,55	3,59	1,07	0,54	453,49

Tabla 10: Factor de enriquecimiento para elementos trazas (Ba, Cr, Ni, Sc, Sr, V, Co, Rb, Y, Zr, Nb)

Muestra2	Ba	Cr	Ni	Sc	Sr	V	Co	Rb	Y	Zr	Nb
TVP-152	4,98	15,66	9,18	2,74	189,79	23,56	19,43	0,07	34,72	2,82	1,47
TVP-187	9,11	20,45	22,60	3,69	401,98	25,16	108,26	2,05	34,11	1,05	9,49
TVP-200	4,88	9,79	4,39	3,90	103,41	9,88	8,94	1,46	38,41	2,75	3,53
TLM-15	11,70	24,14	19,91	7,51	378,10	21,65	29,21	0,93	155,58	0,81	0,68
TLM-20	10,39	23,16	24,09	8,64	419,74	21,20	45,90	1,00	187,54	1,62	1,25
TLM-25	5,56	12,86	8,69	4,18	241,30	16,61	87,27	1,32	60,75	1,38	2,00
TLM-30	28,62	18,98	10,95	4,85	424,32	37,24	59,06	1,59	44,97	0,80	10,85
TLM-33	37,86	19,31	6,16	2,94	255,35	19,49	55,59	1,86	40,44	0,60	12,34
TLM-60	5,01	12,89	8,57	3,27	252,36	17,77	34,31	0,41	25,83	0,95	2,45
TLM-70	32,51	24,22	14,85	7,47	551,35	31,07	37,12	1,48	101,32	2,89	4081,69
TLM-85	2,91	5,99	5,52	1,94	58,53	13,27	10,99	1,07	14,54	2,74	1,67
TLM-140	2,18	5,41	4,11	1,74	16,27	11,77	2,34	0,77	5,35	1,17	1,46
TLM-240	13,90	4,30	7,62	3,03	134,95	20,50	51,57	0,32	11,16	1,15	2,54

Tabla 11: Factor de enriquecimiento para elementos de REE, Ta, Th y U

Muestra2	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Th	U
TVP-152	16,75	8,31	7,52	9,66	10,28	11,07	4,36	13,48	12,69	16,86	17,91	17,94	17,92	20,99	0,08	3,67	293,55
TVP-187	16,71	12,05	10,53	11,85	12,98	8,98	15,20	15,57	15,53	22,46	19,37	22,40	21,35	23,86	53,63	9,71	258,48
TVP-200	22,26	16,45	14,75	16,31	17,53	17,64	19,24	20,06	19,18	26,22	23,59	25,71	24,27	23,83	11,87	7,19	288,03
TLM-15	61,10	24,35	33,73	34,63	41,84	37,86	50,44	45,57	46,43	61,81	60,28	56,09	54,65	53,03	0,11	13,96	411,49
TLM-20	73,97	28,50	40,28	42,36	50,26	45,54	60,11	55,21	57,14	77,58	76,57	68,55	67,15	66,54	4,53	14,19	549,50
TLM-25	23,62	8,77	14,02	14,50	16,70	14,54	19,41	18,86	19,52	24,60	25,17	23,38	23,69	24,86	5,73	6,06	172,47
TLM-30	20,26	13,10	12,39	14,19	15,64	12,90	18,05	18,43	17,49	24,96	21,25	23,37	21,24	22,88	0,24	8,51	244,96
TLM-33	20,99	13,95	13,20	15,02	16,76	16,31	19,17	19,27	18,72	25,91	21,51	23,52	20,77	22,60	344,97	9,99	200,49
TLM-60	12,27	4,26	5,99	6,69	7,45	8,70	8,92	9,09	8,30	10,31	11,10	11,29	9,91	10,87	1,81	2,37	85,50
TLM-70	53,43	23,47	28,02	32,46	36,24	39,47	44,78	45,86	45,44	66,22	56,63	59,98	53,00	53,51	13,76	15,01	730,35
TLM-85	7,76	4,20	4,87	4,76	5,43	4,69	5,57	5,47	5,11	6,53	6,26	5,87	6,09	6,26	3,57	2,86	35,76
TLM-140	4,22	3,77	3,51	3,65	4,23	3,14	3,86	3,59	3,07	3,62	3,66	3,60	3,21	3,21	1,51	2,13	17,10
TLM-240	10,06	7,20	5,63	5,88	6,26	10,06	6,71	7,08	6,09	6,58	6,63	7,26	6,48	7,06	3,78	1,79	49,88

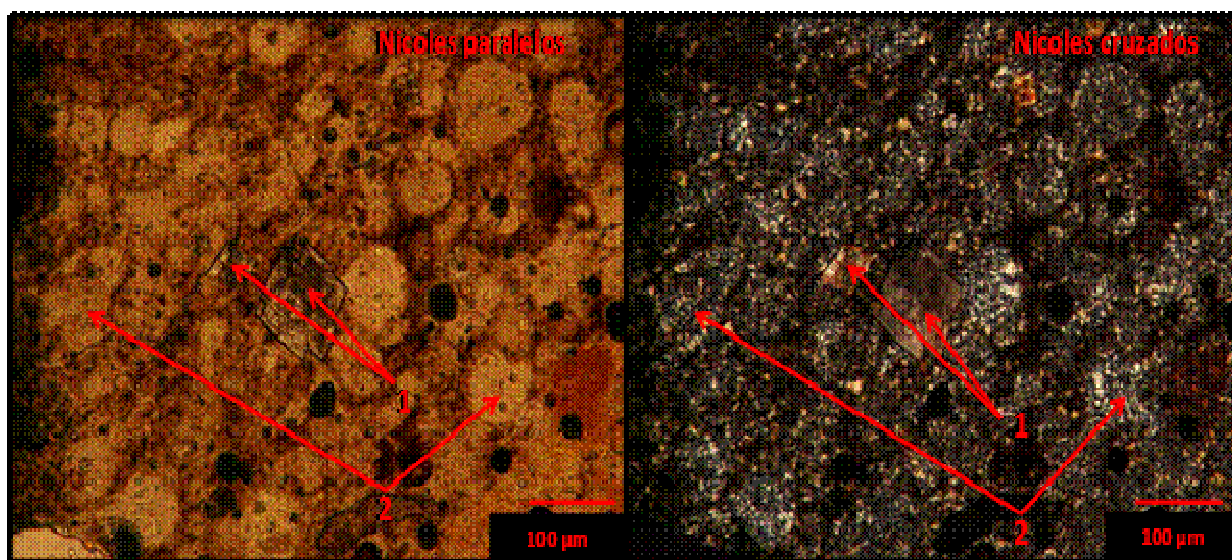


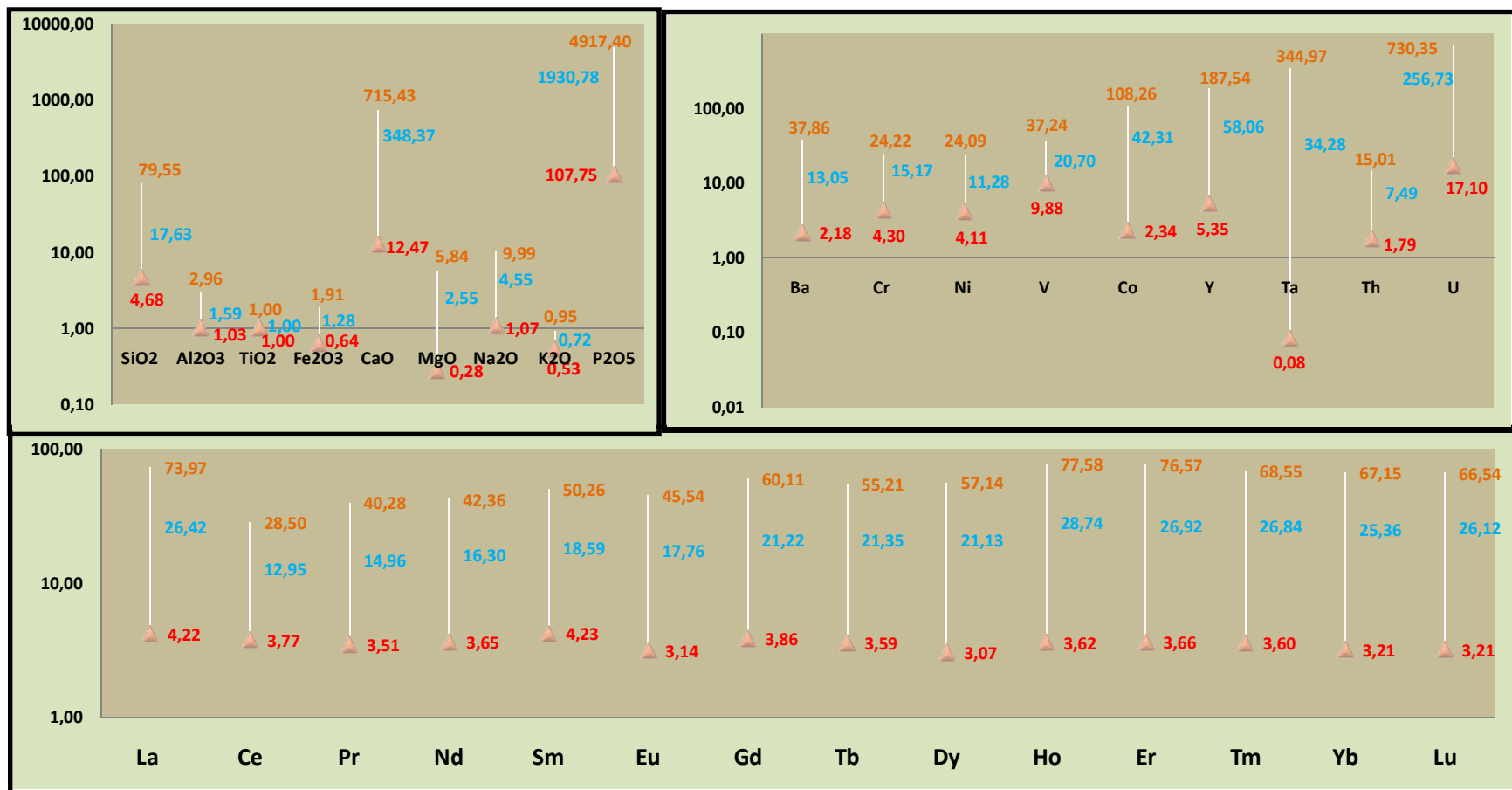
Figura 30: Microfotografía de la muestra TLM-33. (1) Cristales de dolomita euédricos soportados sobre matriz de cuarzo. (2) matriz de cuarzo microcristalino.

Se sugiere que la incorporación de Sc, Cr y Ni estuvo influenciada por varios procesos geoquímicos. Su correlación positiva con  $P_2O_5$  (Ver figura 19) establece que una porción de estos elementos fueron incorporados por los fosfatos (probablemente por adsorción). Por otro lado, se determinó que estos elementos presentan una asociación constituida por elementos litófilos, donde probablemente una fracción de estos elementos fueron añadidos por material terrígeno que fue incorporado a los sedimentos.

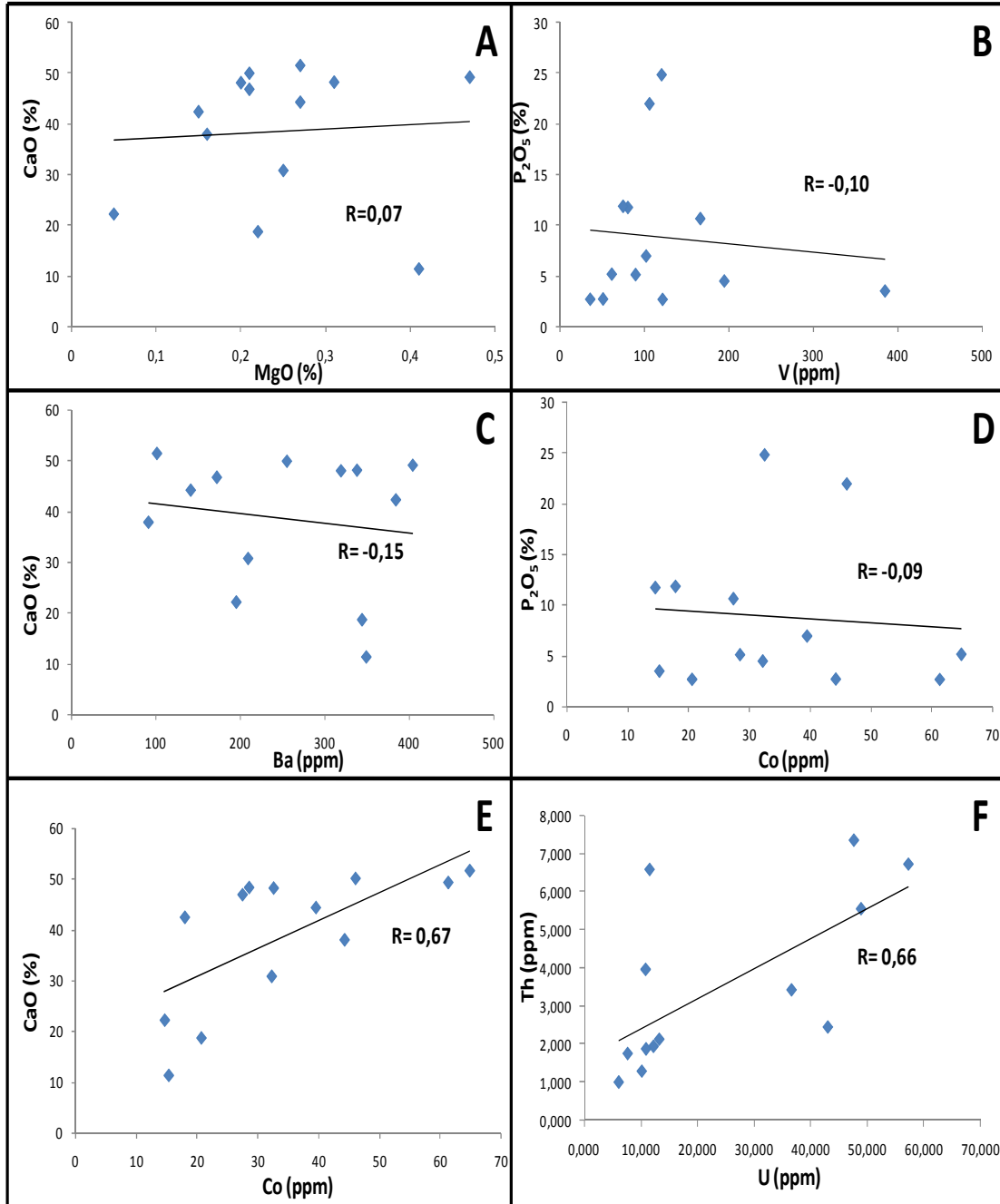


A pesar de que no pudo ser evaluada su relación con la materia orgánica, Breit y Wanty (1991), establecen que Ni también puede aparecer asociado a la materia orgánica, y que el V presenta un comportamiento similar, el cual aparece formando complejos órgano-metálicos de  $VO^{2+}$  muy estables dentro de la materia orgánica. No obstante, el vanadio presenta una asociación compuesta por elementos litófilos, lo que probablemente indique que una fracción del vanadio fue incorporada vía material terrígeno. El vanadio no se correlaciona con el  $P_2O_5$ , de lo que se interpreta que el vanadio no fue incorporado por el material fosfático (ver figura 32).

El Ba es conocido como índice de paleoproduktividad, asociado con el P. En la figura 28 se establece la correlación con  $P_2O_5$ . La correlación muestra dos tendencias, una que no exhibe correlación alguna y otra que contempla una buena correlación positiva. Este comportamiento geoquímico del Ba frente al fósforo sugiere un comportamiento dual, donde para algunos casos la señal de este elemento es indicativa de productividad primaria (muestras correlacionadas positivamente), mientras que las muestras que no se correlacionan, su señal representa la influencia de procesos sedimentarios que removilizaron al Ba y modificaron su señal como indicador de productividad primaria (ver apartado anterior). Por otro lado, su correlación con CaO muestra una muy débil correlación negativa (ver figura 32); quizás una fracción del Ba estuvo incorporado dentro de la estructura del aragonito, donde al momento del aragonito pasar a calcita, el bario fue lixiviado por inestabilidad. El comportamiento geoquímico del bario, dentro del ambiente sedimentario, se caracteriza por ser fácilmente removilizado por los procesos diagenéticos, lo que dificulta determinar la manera en que este elemento fue incorporado dentro de las rocas analizadas.



**Figura 31:** Factores de enriquecimiento para cada uno de los elementos analizados dentro de las rocas fosfáticas. (A) Factor de enriquecimiento de elementos mayoritarios expresados en óxidos. (B) Factor de enriquecimiento de elementos trazas. (C) Factor de enriquecimiento de tierras raras. Los datos expresados en color naranja representan el valor máximo, datos expresados en color azul representan el promedio y datos expresados en color rojo representan el valor mínimo. En el factor de enriquecimiento de cada elemento (FE) fue calculado a partir de la normalización del elemento de la muestra (EI) contra el titanio de la muestra ( $Ti_{muestra}$ ), dividido el resultado con el valor de ese elemento en la NASC ( $EI_{NASC}$ ) normalizado con el valor del titanio dentro de la NASC ( $Ti_{NASC}$ ). Fórmula:  $FE = (EI / Ti_{muestra}) / (EI_{NASC} / Ti_{NASC})$ .



**Figura 32:** Compuesto constituido por diagramas de correlación para distintos elementos. (E y F) presentan una correlación positiva significativa. (A,B,C,D) no exhiben una correlación significativa

La geoquímica del cobalto sugiere que este elemento fue incorporado preferencialmente por los carbonatos. Su buena correlación con calcio y su mala correlación con  $P_2O_5$  sustenta esta afirmación (ver figura 32). Sin embargo, se desconoce el mecanismo de su incorporación. Por otro lado, Ta no revela ninguna asociación geoquímica que permita establecer su incorporación por algún proceso geoquímico conocido, mostrando únicamente, una débil correlación positiva

con Si; aún así, su interpretación está sujeta a un gran error debido que gran parte de las concentraciones de Ta no fueron detectadas durante el análisis.

El uranio constituye uno de los elementos más enriquecidos dentro de las rocas analizadas. Este elemento puede ser incorporado dentro de las rocas como  $U^{4+}$  o  $U^{6+}$ . Del Nero et al. (1999) en Gnanndi y Tobschall (2003), establecen que el  $U^{4+}$  es incorporado a partir de la sustitución parcial del  $Ca^{+2}$  dentro de la estructura de los fosfatos debido a la similitud en el radio iónico. Por otro lado, la incorporación de  $U^{6+}$  obedece principalmente a procesos de adsorción sobre la superficie del material fosfatado o materia orgánica. La buena correlación positiva del U con el  $P_2O_5$  (ver figura 18), indica que la principal fase que aporta uranio a las rocas analizadas son los fosfatos.

Los elementos de REE y el Y, se encuentran altamente enriquecidos en las rocas analizadas. Su incorporación dentro de las rocas analizadas fue discutida anteriormente y responde principalmente al proceso de fosfogénesis, donde la incorporación esencialmente ocurrió directamente del agua de mar (diagénesis temprana) y por adsorción (durante la diagénesis moderada).

En medio reductor, el Th tiene un comportamiento similar al U. En condiciones oxidantes (condiciones de sedimentación de las rocas analizadas) el Th se comporta como un elemento inmóvil, mientras el uranio es móvil. El torio presenta cierto grado de correlación positiva con  $P_2O_5$  y con U (ver figura 18 y 32 respectivamente) sugiriendo que una fracción de este elemento fue incorporado por el mismo proceso geoquímico que el uranio. Sin embargo, debido a la inmovilidad del torio dentro de un ambiente oxidante, su incorporación por el material fosfático fue limitada en comparación con el uranio, generando que las rocas se enriquecieran más en uranio que en torio. Probablemente, el proceso de incorporación del torio durante la formación de oxihiróxidos estuvo más favorecido que su inclusión durante la generación de los fosfatos, donde la posibilidad de incorporación, tal vez ocurrió preferencialmente por adsorción, ya que la inmovilidad no permitió establecer condiciones de sustitución con el  $Ca^{2+}$ .

## 6. CONCLUSIONES

Las rocas analizadas presentan una composición mineralógica general constituida por cuarzo, colofano (fosfato criptocristalino, que fue identificado como fluorapatito, y exclusivamente francolita en TLM-33, ambos por DRX) y calcita. Sin embargo, los resultados petrográficos señalan que la fase fosfática predominante debe corresponder más bien a un carbonato-apatito, ya que el reemplazo fosfato-calcita permanece incipiente y las muestras exhiben elevados contenidos de carbonato de calcio.

En muestras específicas se identifican dolomita (TLM-15 vía DRX; TLM-33 y TVP-187 vía petrografía), minerales de arcilla como montmorillonita (determinado por DRX en la muestra TLM-140) y caolinita (identificado en TLM-20 por DRX), moscovita (TLM-240 por DRX) y pirita (en TLM-15, TLM-20 y TVP-152 por DRX).

Se clasifican a modo general como calizas fosfáticas, exceptuando a las muestras TLM-20, TLM-15, TLM-33 y TLM-140, las cuales se consideran como fosforita, chert fosfático y lutita fosfática, respectivamente, debido a su elevada concentración en  $P_2O_5$  (TLM-20 y TLM-15), por su elevado contenido de cuarzo microcristalino (TLM-33) y por su alta proporción de arcillas (TLM-140).

La fosfatización ocurrió a partir de fosfogénesis primaria (precipitación del material fosfático directamente del agua de mar, proceso de fosfogénesis in situ). Sin embargo, la presencia de intraclastos parcial a totalmente fosfatizados, cuyo grado de fosfatización no corresponde al grado general exhibido por la roca, sugiere que una pequeña proporción del componente fosfático es alóctono (la fosfatización no ocurrió in situ, tratándose de material fosfático reabajado). Parte de la fosfatización ocurrió por la sustitución del material carbonático tanto de restos fósiles como micrita y cemento, donde el material micrítico fue preferencialmente atacado a causa de su elevada porosidad y relativa facilidad de penetración por fluidos ricos en fosfato. La fosfatización por reemplazamiento incrementa la posibilidad de que la fase fosfática más abundante sea la francolita.

La incorporación de REE y algunos elementos trazas (U, Y principalmente) dentro del material fosfático ocurrió principalmente bajo dos mecanismos: el primero, establece su incorporación directamente del agua de mar durante una diagénesis temprana, y el segundo, establece su incorporación bajo procesos de adsorción durante una diagénesis moderada. Un tercer

mecanismo pudo tener una pequeña influencia, el cual corresponde a su incorporación por procesos de sustitución.

El proceso de silicificación pudiera estar implicado con la sobresaturación de sílice en el agua de poro, generada por la abundancia de organismos biosilicios dentro del ambiente sedimentario.

La micritización de restos fósiles ocurrió durante una diagénesis inmadura. Sin embargo, se considera que hubo una preservación de la textura micrítica dentro de una diagénesis intermedia hacia avanzada, debido a la ausencia de procesos diagenéticos que eliminaran su señal dentro de las rocas analizadas. El posible carácter sobremaduro de la materia orgánica, el reemplazo de los restos fósiles, la importante proporción de porosidades secundarias generadas por procesos diagenéticos (porosidades móldicas) y la presencia de dolomita en TLM-33, TLM-15 y TVP-187, son rasgos que presumen la existencia de un proceso diagenético moderado hacia avanzado dentro de las rocas analizadas..

Aunque no se disponga de evidencias suficientes para asegurar un ambiente sedimentario, se sugiere un ambiente hemipelágico, donde la influencia de corrientes surgentes aporta los nutrientes necesarios y la productividad primaria adecuada para la incorporación de los restos fósiles y la precipitación de material fosfático en los sedimentos de fondo.

La presencia de granos angulares de cuarzo detrítico establece un bajo grado de transporte para el material terrígeno incorporado, indicando una fuente de sedimento cercana a la zona de sedimentación.

Relaciones inter-elementales (Rb/Ni-V/Cs, Th/Cr-Sc/Cs, V/Th-Rb/Cr, Sc/Rb-Zr/Ni), sugieren que el material terrígeno incorporado dentro de las rocas analizadas se encuentra pobremente diferenciado. Relaciones  $Fe_2O_3/TiO_2$  contra  $Al_2O_3/Al_2O_3 + Fe_2O_3$  establecen que la fuente de sedimentos detríticos es la misma para las rocas analizadas; es probable que las pequeñas diferencias en el grado de diferenciación del material corresponda a la distinta ubicación geográfica de algunas muestras.

La preservación de materia orgánica, así como las anomalías negativas de Ce, indican la dominancia de condiciones oxigenadas dentro de la columna de agua durante la formación de las rocas analizadas. No obstante, quizás la sedimentación involucró condiciones subóxicas que favoreció la preservación de materia orgánica.

Las anomalías positivas de Ce observadas en las muestras TVP-200, TVP-187, TVP-152, TLM-30 y TLM-33, probablemente reflejan una mayor proximidad hacia zonas continentales del ambiente de sedimentación. Sin embargo, un cambio en el fraccionamiento de los elementos de REE durante su incorporación por los fosfatos, pudo originar las anomalías positivas de Ce dentro de las rocas analizadas.

La identificación de pirita por DRX, quizás corresponda a la generación de pequeños microambientes reductoras dentro del ambiente oxigenado donde se formaron las rocas analizadas, aunque por vía petrográfica no logro ser detectada la pirita.

Las rocas analizadas se caracterizan por presentar un enriquecimiento importante en elementos trazas y en REE, con respecto al estándar lutítico (NASC). Las REE se encuentran enriquecidas desde 3 hasta 70 veces. Elementos estratégicos como U (desde 17 hasta 730,35 veces), Y (desde 5,35 hasta 187 veces) y Th (1,7 hasta 15 veces) también exhiben un enriquecimiento importante dentro de estas rocas. El enriquecimiento general en elementos trazas y REE sugiere que estas rocas (principalmente TLM-20 y TLM-15) son una fuente importante de elementos altamente demandados económicamente.

## 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un estudio de las rocas no fosfáticas que suprayacen e infrayacen estratigráficamente a cada una de las muestras fosfáticas analizadas, esto con la finalidad de establecer un posible escenario tectónico donde ocurrió la sedimentación de las rocas fosfáticas. Se plantea esta recomendación debido a que el material fosfático causa interferencia en la señal detrítica de los elementos litófilos, por esta razón, la estimación de un escenario tectónico sobre las rocas fosfáticas no puede establecerse directamente.

La realización de un mapeo elemental de elementos trazas, a los cuales se les desconozca su comportamiento geoquímico (Co, Ta, Th, Ba, entre otros), a partir de un análisis en MEB (microscopía electrónica de barrido), permitiría establecer los componentes en que se encuentran incorporados estos elementos. Este análisis consentiría postular el comportamiento geoquímico de estos elementos, dentro del ambiente sedimentario en que se formaron las rocas fosfáticas y bajo que posible mecanismo estos elementos fueron incorporados.

Extender este trabajo, hacia otras regiones donde afloren horizontes fosfáticos pertenecientes a la Formación la Luna, permite establecer si los procesos y condiciones involucradas dentro de la formación de las rocas fosfáticas variaron geográficamente. Esto con la finalidad de postular, apoyar y/o complementar teorías que permitan explicar la génesis de las rocas fosfáticas.

Establecer estudios que proporcionen la cuantificación de la influencia de las corrientes de surgencia sobre la zona de depositación de las rocas analizadas. Los resultados obtenidos de este tipo de análisis permitirían sustentar los resultados obtenidos en este trabajo, y brindar información acerca de cómo algunos elementos trazas pudieron ser incorporados dentro del ambiente sedimentario y posteriormente dentro de las rocas fosfáticas.



## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ Aydin, I., Imamoglu, S., Aydin, F., Saydut, A., Hamamci, C., 2009. *Determination of mineral phosphate species in sedimentary phosphate rock in Mardin, SE Anatolia, Turkey by sequential extraction*. Microchemical Journal 91, 63-69.
- ❖ Birch, G., 1979. *Phosphatic rocks on the western margin of South Africa*. Journal of Sedimentary Petrology 49, 93-110.
- ❖ Blatt, H., 1992. *Sedimentary Petrology*. 2<sup>da</sup> edición, W.H. Freeman and Company, New York, USA, 399-417.
- ❖ Boggs, S., 1995. *Petrology of sedimentary Rocks*. University of Oregon, The Black Burn Press, New Jersey, USA, 618-630.
- ❖ Breit, G. and Wanty, R., 1991. *Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis*. Chemical Geology 91, 83-97.
- ❖ Carmona, C., 1971. *Mina de fosforita "La Molina", estado Táchira*. Memoria IV Congreso Geológico Venezolano, Tomo I, Ministerio de Minas e Hidrocarburos, Boletín de Geología, publicación especial 5, 269-272.
- ❖ Chen, D., Dong, W., Qi, L., Chen, G., Chen, X, 2003. *Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna*. Chemical Geology 201, 103-118.
- ❖ Cook, P., 1976. *Sedimentary phosphate deposits, in Wolf, K.H.* Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, volumen 7, Elsevier, New York, 505-536.
- ❖ Cornelis, K. and Cornelius, H., 1991. *Manual of Mineralogy*. W. by & Sons, Inc, 21<sup>ra</sup> edición, 432-439.
- ❖ Das, B., Al-Mikhlaifi, A., Kaur, P., 2005. *Geochemistry of Mansar Lake sediment, Jammu, India: Implication for source area weathering, provenance, and tectonic setting*. Journal of Asian Earth Science 26, 649-668.
- ❖ De Romero, L. and Galea-Alvarez, F., 2005. *Campanian Bolivinoïdes and microfacies from the La Luna Formation, western Venezuela*. Marine Micropaleontology 26, 385-404.

- ❖ Erlich, R., Macsotay, O., Nederbragt, A., Lorente, M., 2000. *Birth and death of the Late Cretaceous “La Luna Sea”, and origin of the Tres Esquinas phosphorites*. Journal of South American Earth Sciences, 13, 21-45.
- ❖ Fazio, A., Scasso, R., Castro, L., Carey, S., 2007. *Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications*. Deep-Sea Research II 54, 1414-1432.
- ❖ Föllmi, K., 1990. *Condensation and phosphogenesis: Example of the Elvetic Mid-Cretaceous (Northern Tethyan Margin)*. Sp. Pub. Geol. Soc. London 52, 237-252.
- ❖ Föllmi, K., Garrison, R., Ramirez, P., Zambrano-Ortiz, F., Kennedy, W., Lehner, B., 1992. *Cyclic phosphate-rich successions in the Upper Cretaceous of Colombia*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 93, 151-182.
- ❖ Föllmi, K., 1996. *The P cycle, phosphogenesis and marine environments*. Geology 18, 1069-1072.
- ❖ Froelich, P., Arthur, M., Burnett, W., Deakin, M., Henskey, V., Jahnke, R., Kaul, L., Kim, K., Soutar, A., Vathakanon, C., 1988. *Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation*. Marine geology 80, 309-343.
- ❖ Garbán, G., and Martínez, M., 2007. *Rare earth, major and trace element composition profiling of bedded chert and siliceous shale sequences across the Santonian- Campanian boundary in western Venezuela*. In: 23rd International Applied Geochemistry Symposium, Oviedo, España, p. 111.
- ❖ Garbán G., López, L., Sánchez, A., Estévez, I., 2008. *Caracterización geoquímica de la materia orgánica extraída en chert radiolaríticos pertenecientes a la Formación La Luna, Edo. Táchira, Venezuela: Estudios preliminares*. XI Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Isla de Margarita, Venezuela (en proceso).
- ❖ Garbán, G., 2009. *Estartigrafía y geoquímica del Miembro Ftanita de Táchira (Cretácico Tardío), Formación la Luna, Venezuela Occidental: Implicaciones Paleocenográficas*. Universidad Central de Venezuela. Tesis Doctoral (en proceso).

- ❖ Gromet, L., Dymek, R., Hanskin, L., Korotev, R., 1984. *The “North American shale composite”*: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469-2482.
- ❖ Glenn, C., Arthur, M., Yeh, H., Burnett, W., 1988. *Carbon isotopic composition and lattice-bound carbonate of Peru-Chile margin phosphorites*. *Marine Geology* 80, 287-307.
- ❖ Glenn, C., Föllmi, K., Riggs, S., Baturin, G., Grimm, K., Trappe, J., Abed, A., Galli-Olivier, C., Garrison, R., Ilyin, A., Jehl, C., Rohrllich, V., Sadaqah, R., Schidlowski, M., Sheldon, R., Siegmund, H., 1994. *Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation*. *Eclogae geol. Helv.* 87, 747-788.
- ❖ Glenn C. and Arthur, M., 1990. *Anatomy and origin of a Cretaceous phosphorite-greensand giant, Egypt*. *Sedimentology* 37, 123-154.
- ❖ Gnandi, K. and Tobschall, H., 2003. *Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé-Kpogamé, Togo*. *Journal of African Earth Sciences* 37, 1-10.
- ❖ González, J., Iturralde, J., Picard, X., 1980. *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*. Caracas, Ediciones Foninves, 2<sup>do</sup> Tomo, 1031 p.
- ❖ Govindaraju, K., 1989. *Compilation of working values and sample description for 272 geostandards*. *Geostandards Newsletter. The journal of geostandards and geoanalysis* 13, 113.
- ❖ Greensmith, J., 1989. *Petrology of the Sedimentary Rocks*. University Printing House, Oxford. Great Britain, 203-216.
- ❖ Jarvis, Y., Burnett, W., Nathan, Y., Almbaydin, F., Attia, A., Castro, L., Flicoteaux, R., Hilmy, M., Husain, V., Qutawnah, A., Serjani, A., Zanin, Y., 1994. *Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns*. *Eclogae geol. Helv.* 87, 643-700.
- ❖ Krajewski, K., Capellen, V., Trichet, J., Kuhn, O., Lucas, J., martin-Algarra, A., Prevot, L., Tewari, V., Gaspar, L., Knight, R., Lamboy, M., 1994. *Biological processes and apatite formation in sedimentary environments*. *Eclogae geol. Helv.* 87, 701-745.
- ❖ Liu, Y., Miah, M., Schmitt, R., 1988. *Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1361-1371.

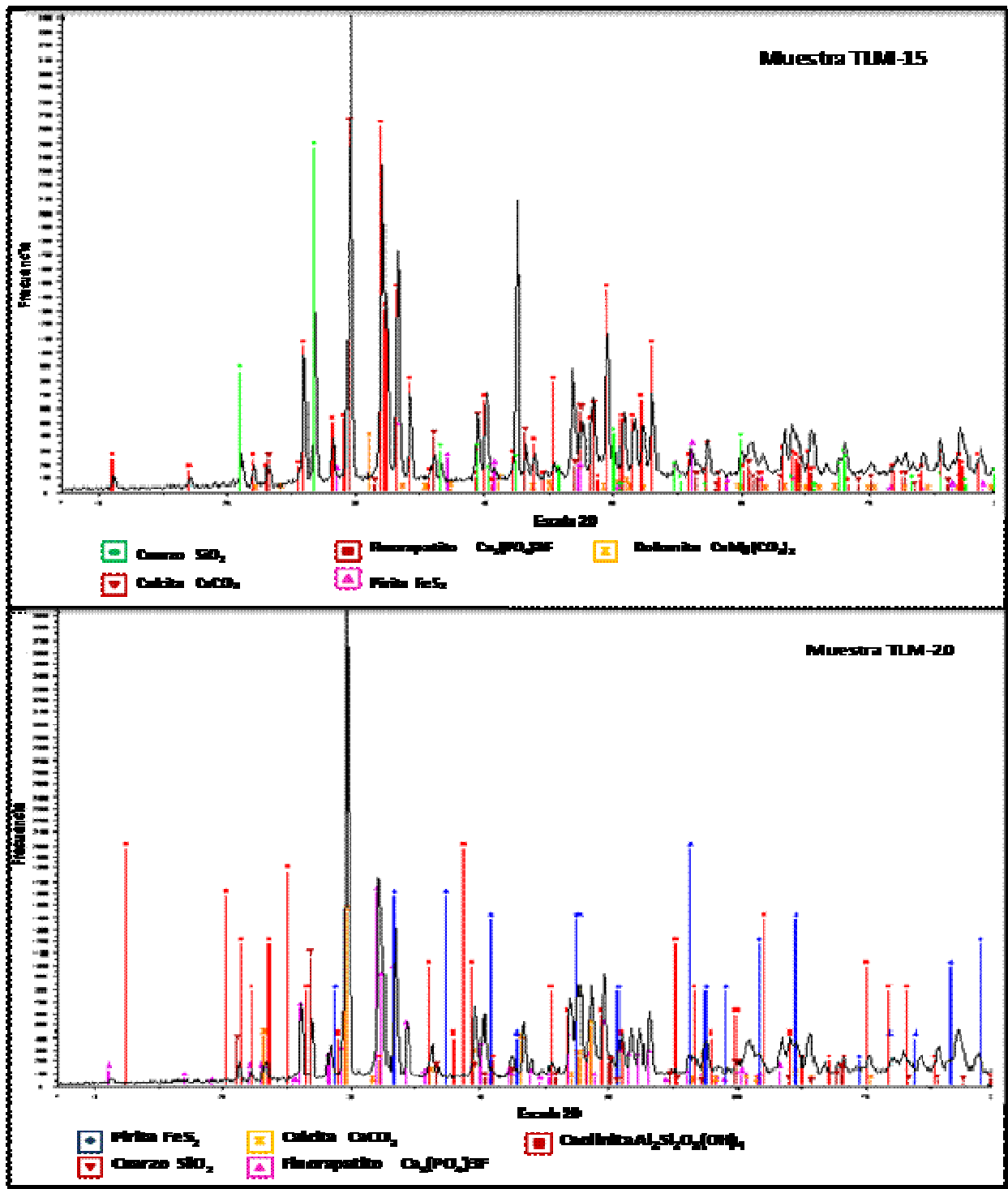
- ❖ Manheim, F., Rowe, G., Jipa, D., 1975. *Marine phosphorite formations of Peru*. Journal of Sedimentary Petrology 45, 243-251.
- ❖ Manheim, F., Pratt, R., McFrain, P., 1980. *Composition and origin of phosphorite deposits on the Blake Plateau*. In: *Marine Phosphorites*. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Sp. Publ. 29, 117-138.
- ❖ Marcucci, E., 1976. *Las fñanitas del Cretácico Superior de Venezuela Occidental y Oriental: tipo, origen, ambiente de formación y cambios diagenéticos*. II Congreso Latinoamericano de Geología, Caracas, Noviembre 1973, Memoria Boletín Geológico, Publicación especial 7, II, 1277-1307.
- ❖ McArthur, J. and Walsh, J., 1984. *Rare-earth geochemistry of phosphorites*. Chemical Geology 47, 191-220.
- ❖ Morad, S. And Felitsyn, S., 2001. *Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis*. Sedimentary Geology 143, 259-264.
- ❖ Morse, J. and Mackenzie, F., 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Developments in Sedimentology 48, 7-10.
- ❖ Nathan, Y., Soudry, D., Levy, Y., Shitrit, D., Dorfman, E., 1997. *Geochemistry of cadmium in the Negev phosphorites*. Chemical Geology 142, 87-107.
- ❖ O'Brien, G. and Veeh, H., 1980. *Holocene phosphorite on the East Australian continental margin*. Nature 288. 690-692.
- ❖ Ounis, A., Kocsis, L., Chaabani, F., Pfeifer, H., 2008. *Rare earth elements and stable isotope geochemistry ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$ ) of phosphorite deposits in the Gafsa Basin, Tunisia*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 268, 1-18.
- ❖ Pettijohn, F., 1963. *Rocas Sedimentarias*. Editorial Universitaria de Buenos Aires, Argentina, 465-472.
- ❖ Pfeifer, K., Kasten, S., Hensen, C., Schulz, H., 2000. *Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean*. Marine Geology 177, 13-24.

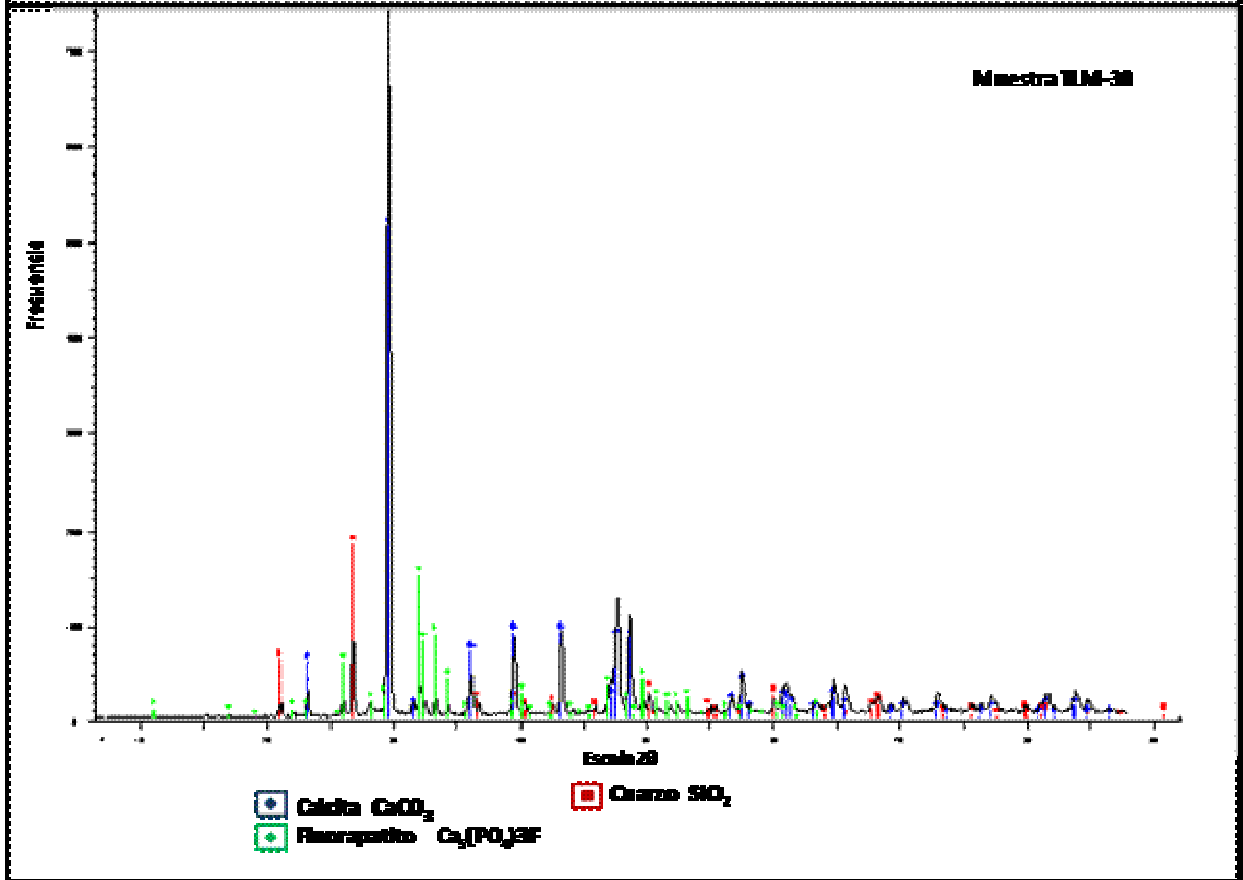
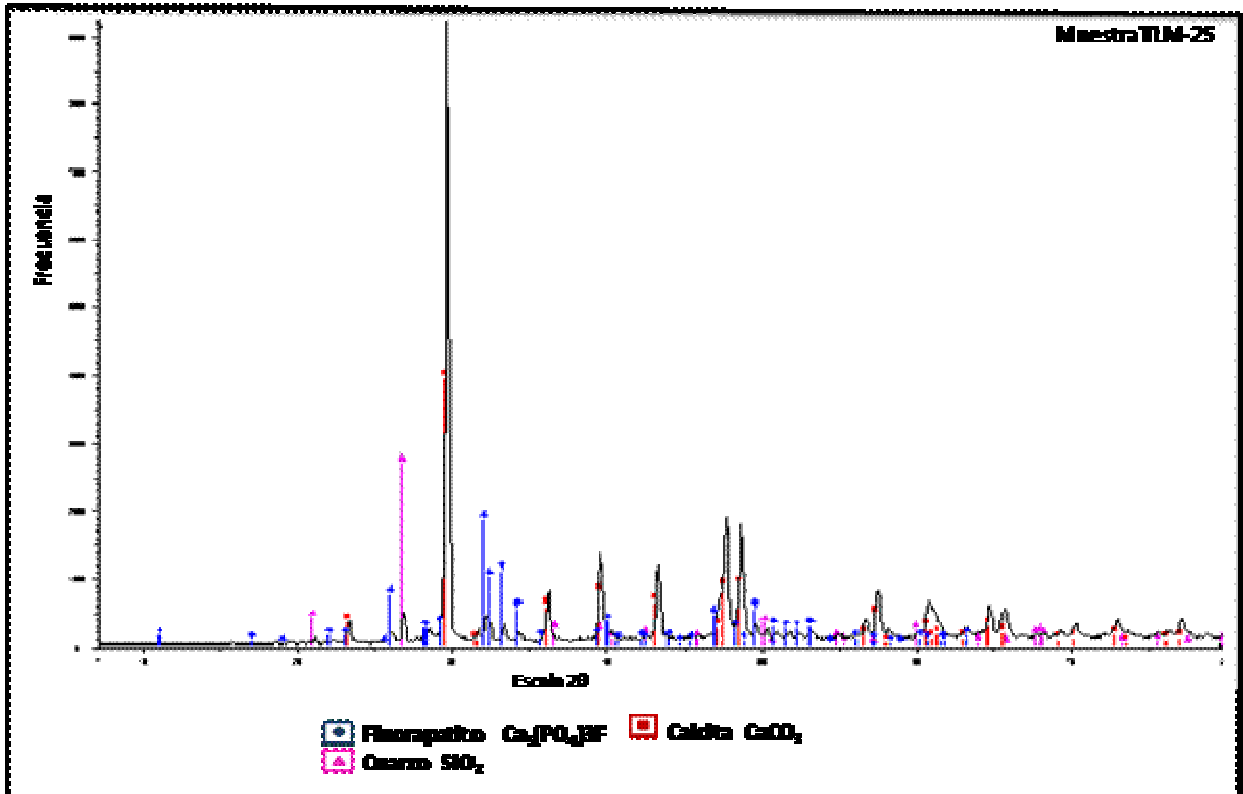
- ❖ Pirela, M., 2004. *Estudio geoquímico de rocas del Miembro Tres Esquinas, estado Táchira, Venezuela*. Trabajo de Grado de Pregrado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, 79p.
- ❖ Renz, O., 1959. *Estratigrafía del Cretáceo en Venezuela Occidental*. Ministerio de Minas e Hidrocarburos. Boletín de Geología, volumen 10, 3-48.
- ❖ Reimer, C. and Suess, E., 1983. *Spatial and temporal patterns of organic matter accumulations on the Peru continental margin*. In: *Coastal Upwelling*. Plenum, Press, New York, 311-346.
- ❖ Sengul, H., Ozer, A.K., Gulaboglu, M., 2006. *Benefication of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions*. Journal Engineering Chemical 122, 135-140.
- ❖ Shields, G. and Stille, P., 2001. *Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites*. Chemical Geology 175, 29-48.
- ❖ Sis, H. and Chande, S., 2003. *Reagent used in the flotation of fosfate ores: a critical review*. Miner. Eng. 16, 577-585.
- ❖ Slanky, M., 1986. *Geology of Sedimentary phosphates*. North Oxford Academia Publication, 210p.
- ❖ Suess, E., 1981. *Phosphate regeneration from sediments of the Peru continental margin by dissolution of fish debris*. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 577-588.
- ❖ Taylor and McLennan, 1985. *The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell, Oxford. 312p.
- ❖ Tribovillard, N., Bout-Roumazielles, V., Algeo, T., Lyons, T., Sionneau, T., Montero-Serrano, J., Riboulleau, A., Baudin, F., 2008. *Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents*. Marine Geology 254, 62-72.
- ❖ Wedepohl, K., (1995). *The composition of the continental crust*. Geochimica et Cosmichimica Acta 59, 1217-1232

- ❖ Wright, J., Schrader, H., Holser, W., 1987. *Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 631-644.
- ❖ Zambrano, E., Enrique V., Duval B., Latreille M. y Coffinieres B., 1971. *Síntesis Paleogeográfica y petrolera del occidente de Venezuela*. Memoria IV Congreso Geológico Venezolano, Tomo I, Ministerio de Minas e Hidrocarburos, Boletín de Geología, publicación especial 5, 483-500.

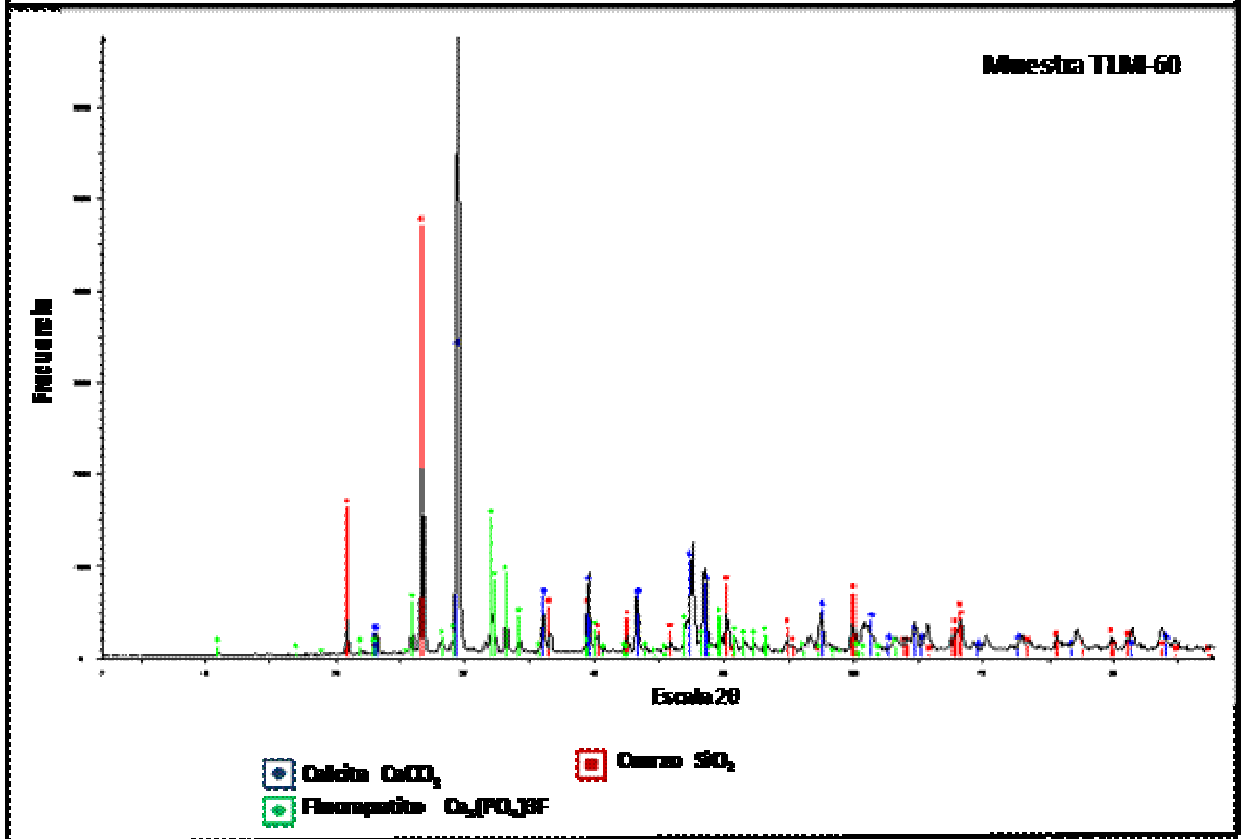
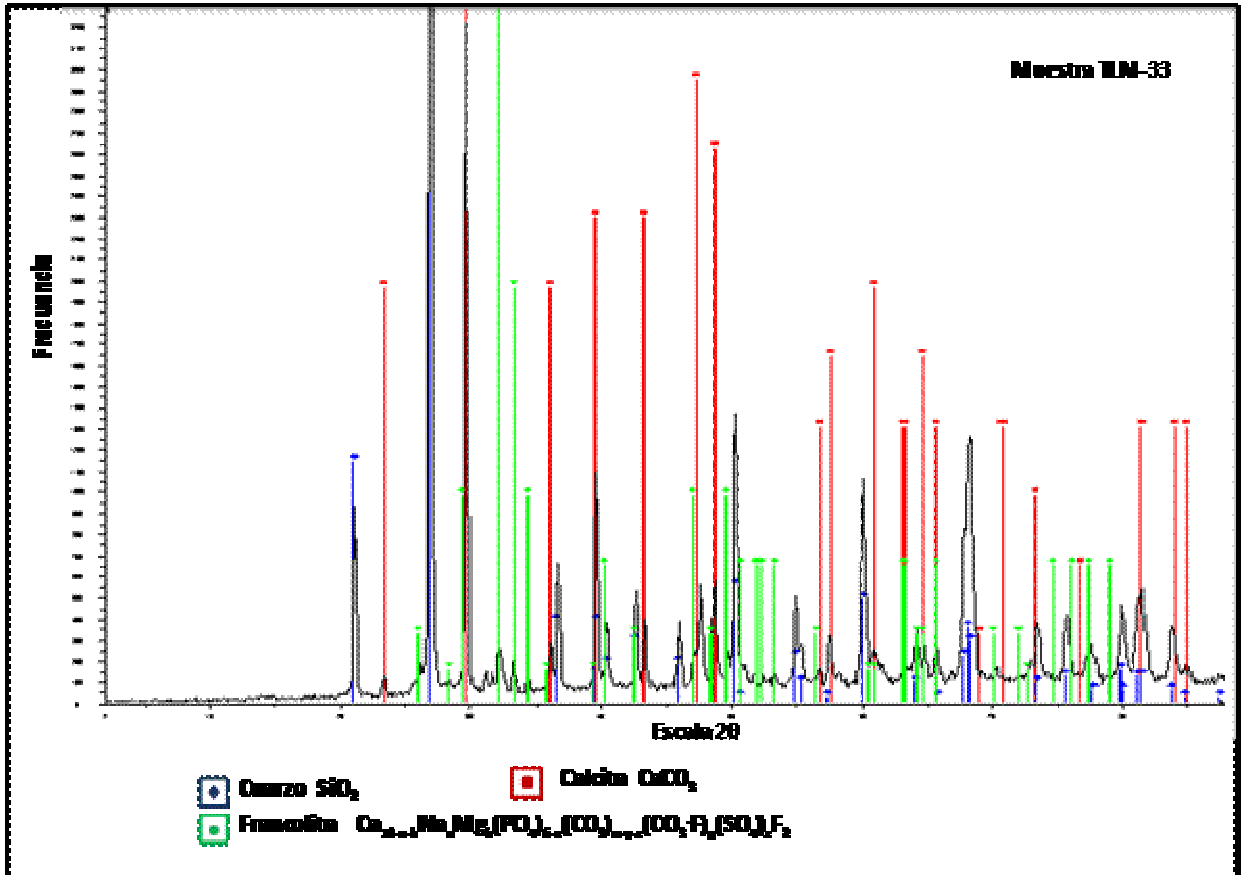
## 9. APENDICES

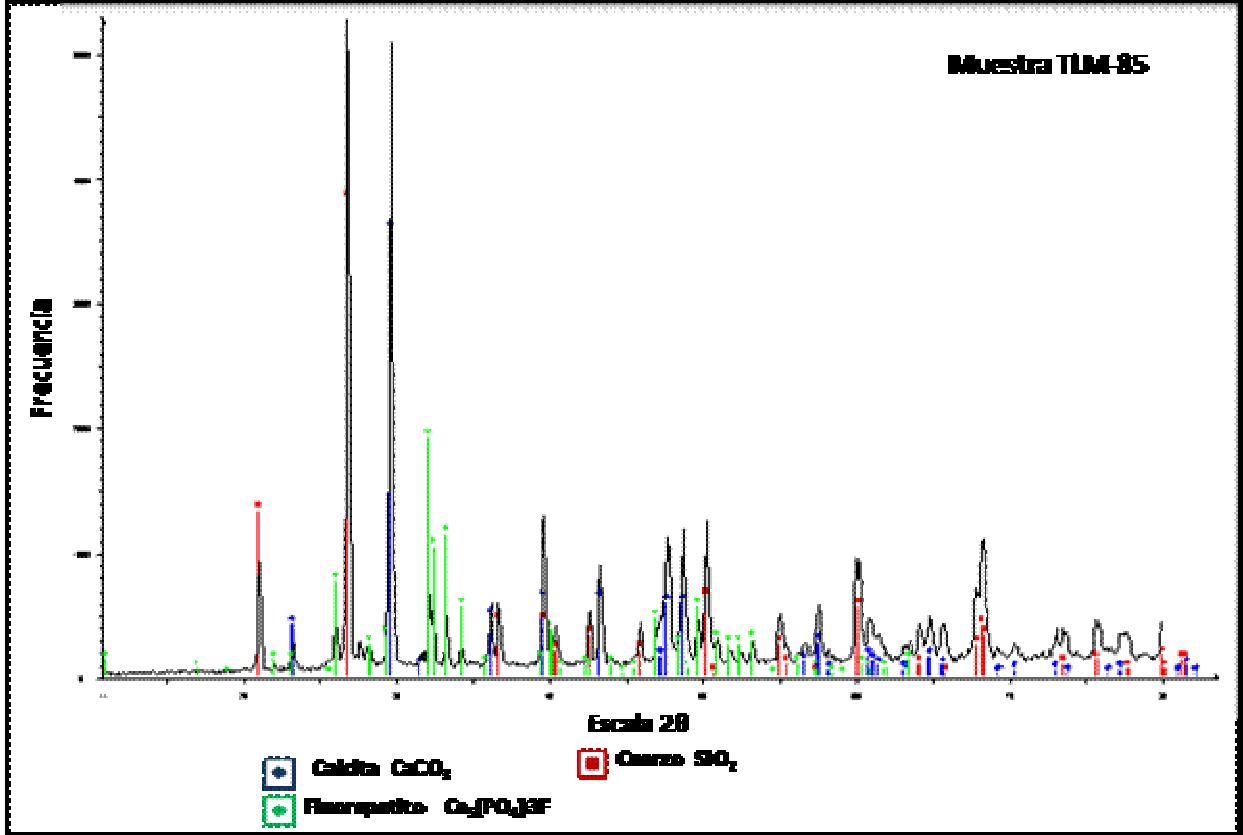
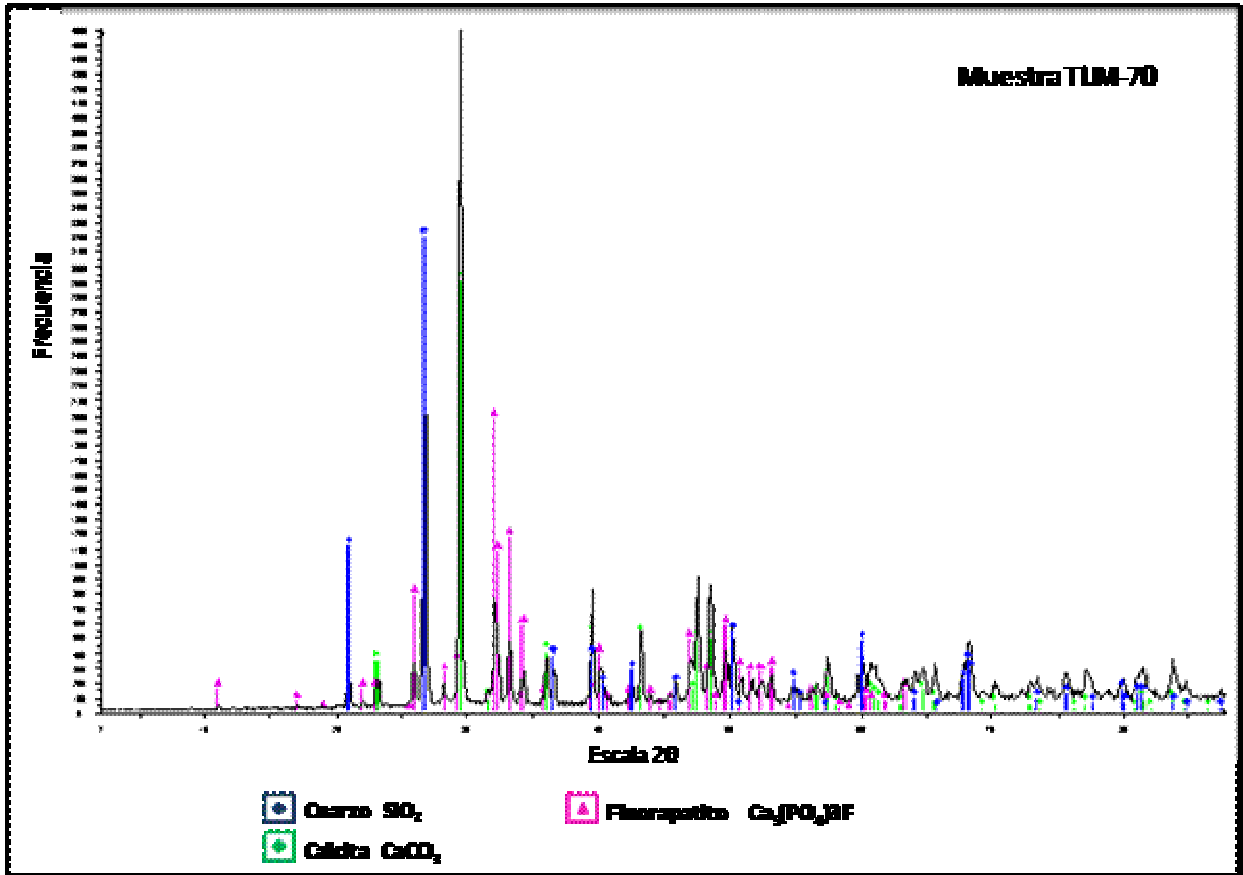
Apéndice 1: Difractogramas obtenidos para el conjunto de muestras mediante análisis en DRX.

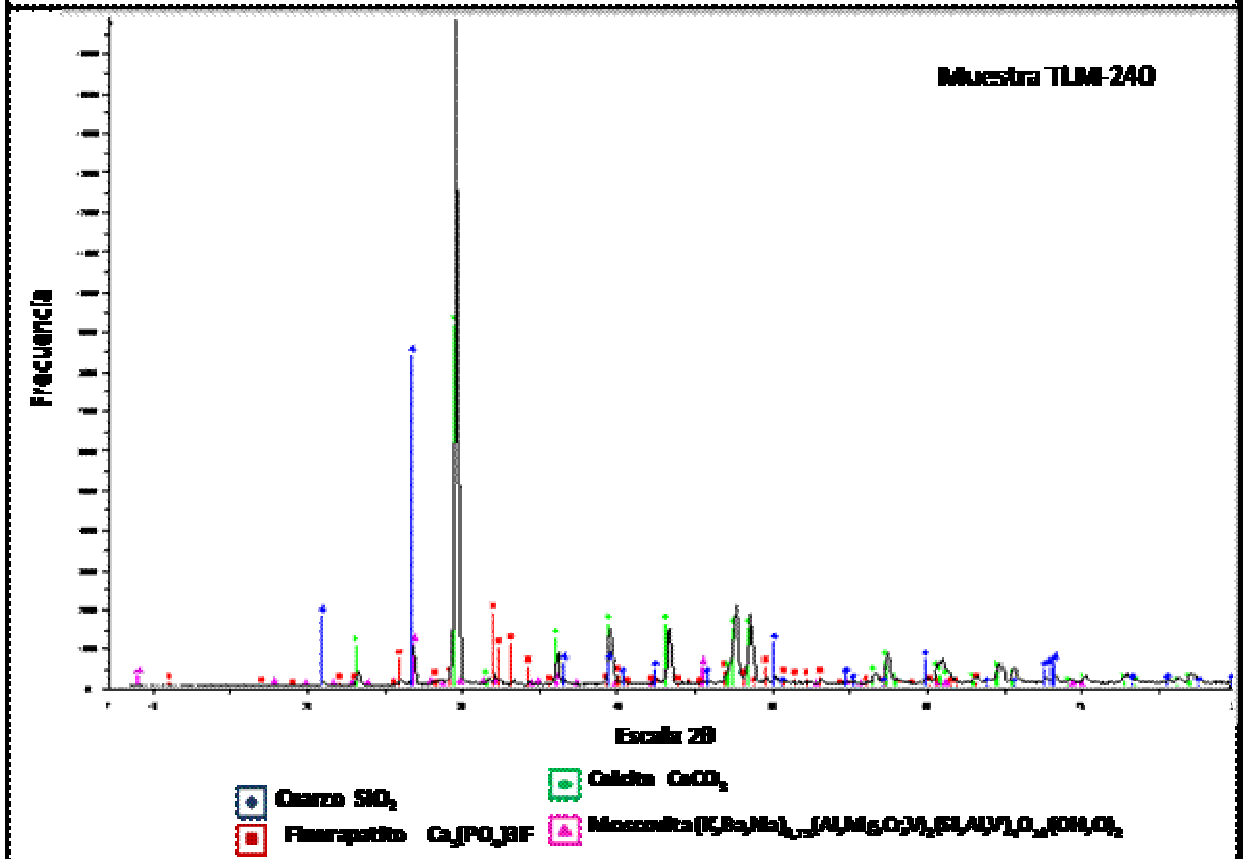
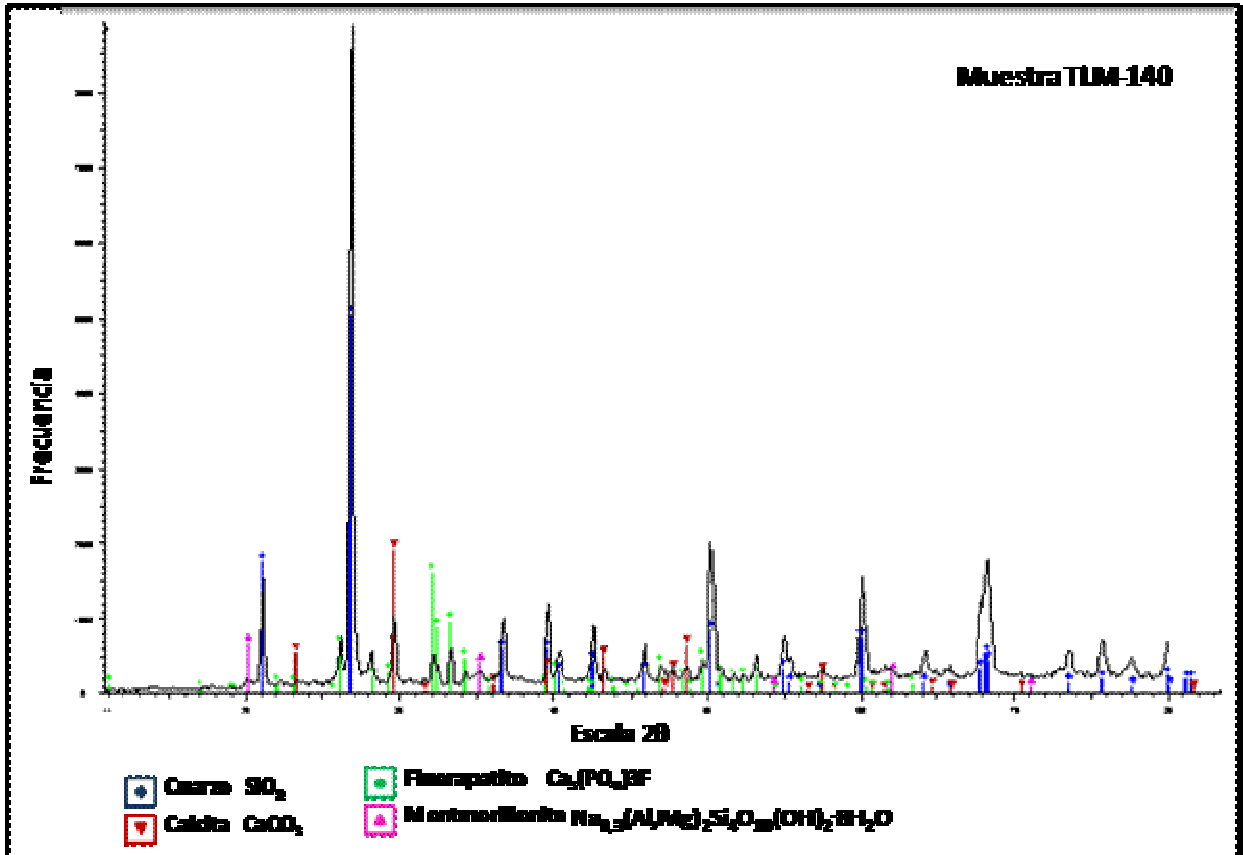


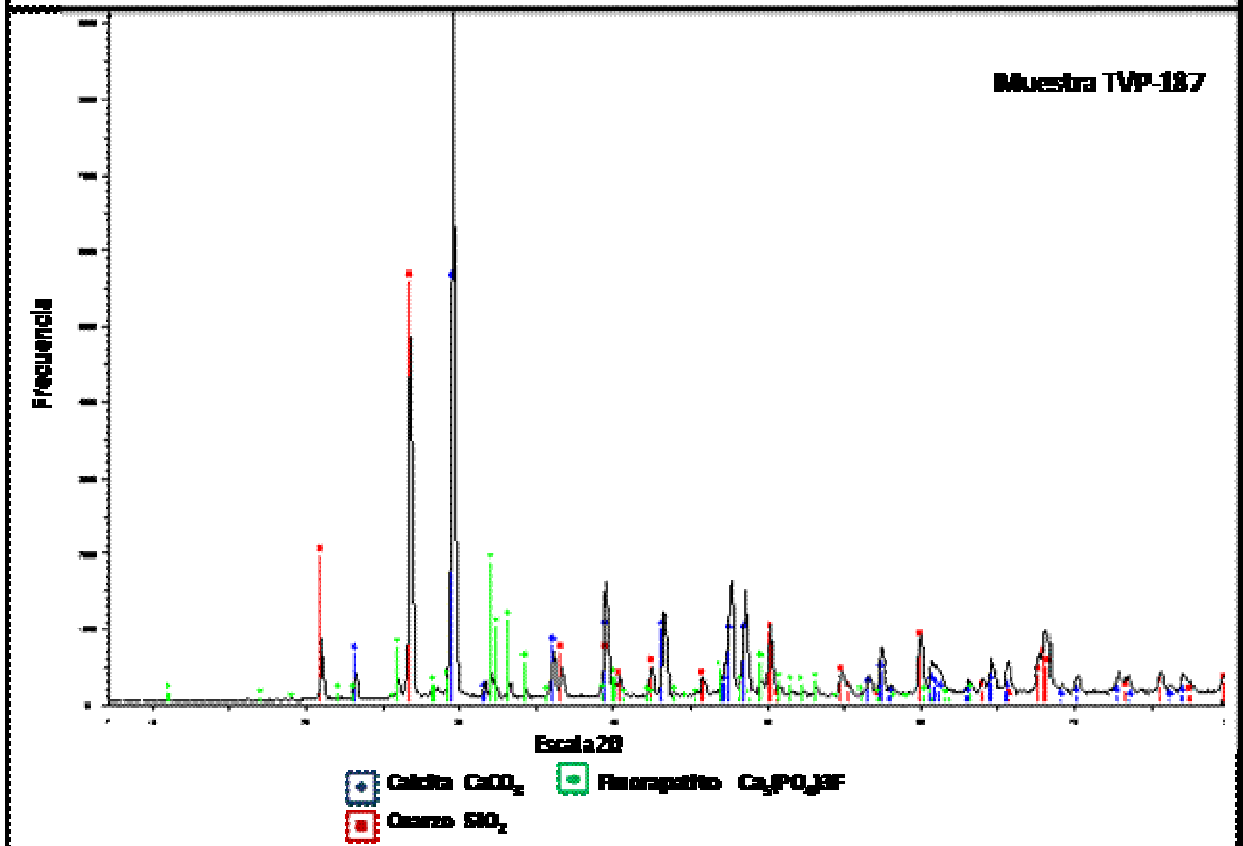
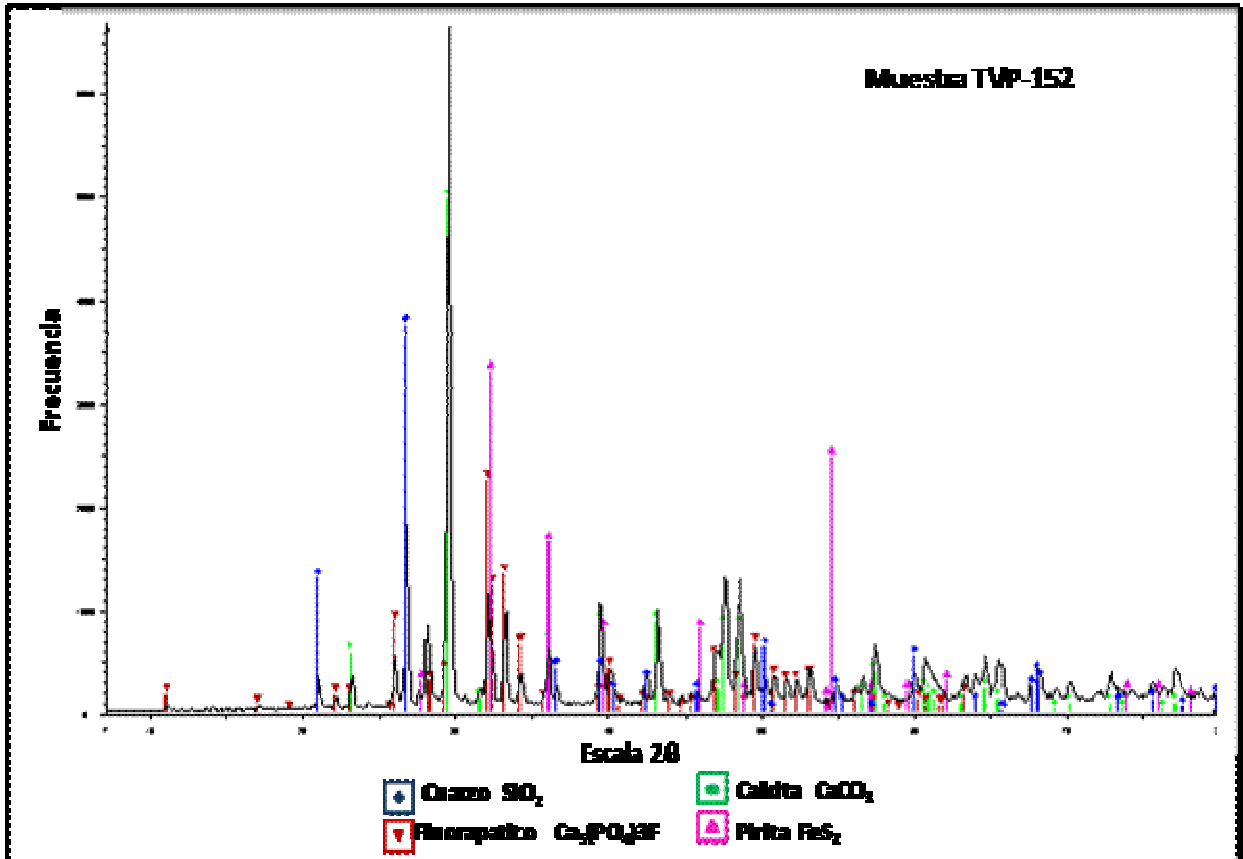


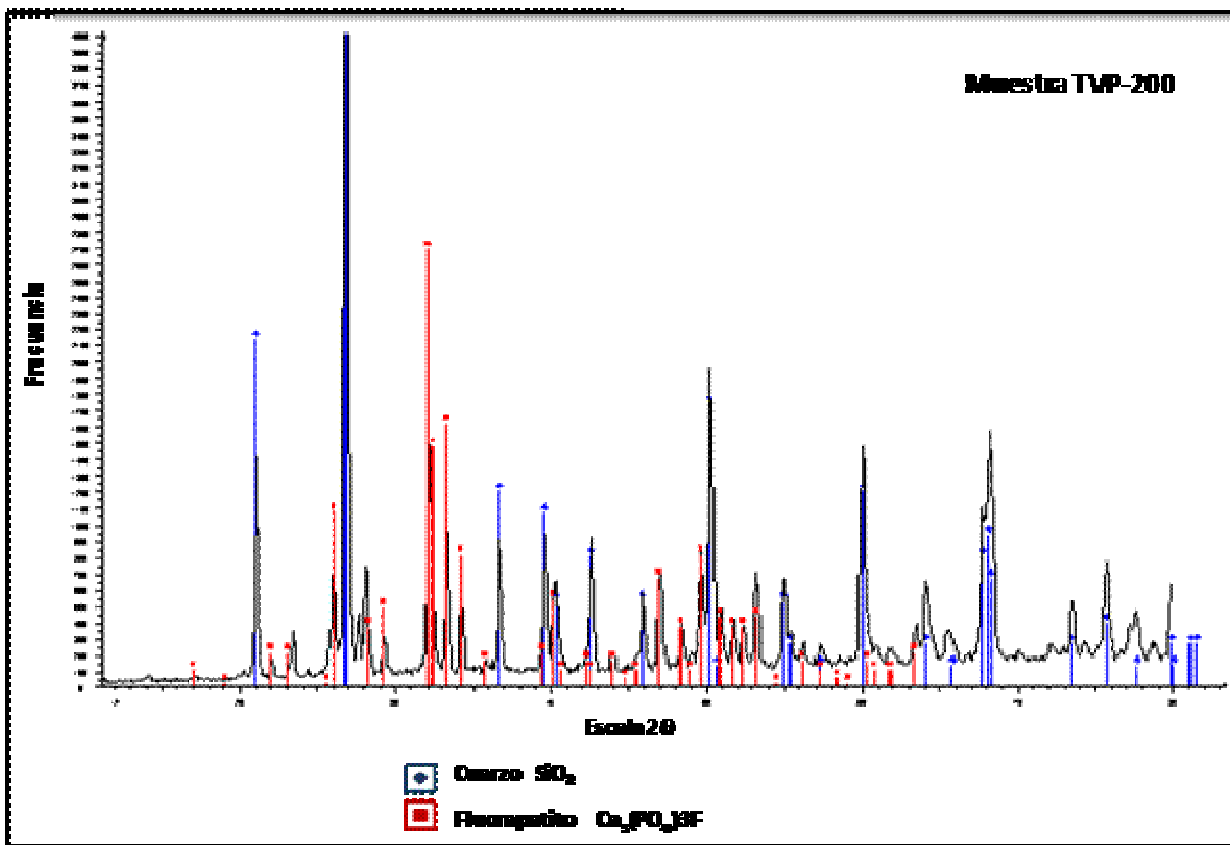












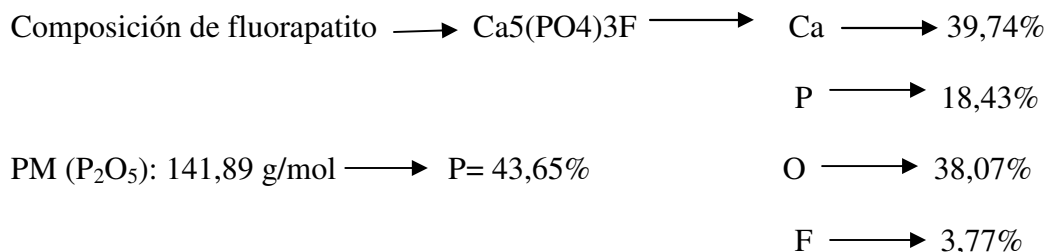
**Apéndice 2:** Límites de detección para la determinación de elementos mayoritarios, minoritarios y algunos elementos trazas vía EEO-IAP.

<b>Elementos</b>	<b>limite detección</b>
<b>SiO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>TiO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>0,001</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>CaO(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>MgO(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>Na<sub>2</sub>O(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>K<sub>2</sub>O(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(%)</b>	<b>0,01</b>
<b>MnO(%)</b>	<b>0,001</b>
<b>Ba(ppm)</b>	<b>3</b>
<b>Cr(ppm)</b>	<b>2</b>
<b>Ni(ppm)</b>	<b>1</b>
<b>Sc(ppm)</b>	<b>0,1</b>
<b>Sr(ppm)</b>	<b>1</b>
<b>V(ppm)</b>	<b>1</b>

**Apéndice 3:** Límites de detección para la determinación de la concentración de los elementos trazas y REE en las rocas analizadas vía EM-IAP.

Elementos	Límite de detección	Elementos	Límite de detección
Co(ppm)	1	Eu(ppm)	0,005
Rb(ppm)	1	Tb(ppm)	0,01
Y(ppm)	1	Gd(ppm)	0,01
Zr(ppm)	1	Dy(ppm)	0,01
Nb(ppm)	0,1	Ho(ppm)	0,01
Cs(ppm)	0,05	Er(ppm)	0,01
La(ppm)	0,05	Tm(ppm)	0,005
Ce(ppm)	0,05	Yb(ppm)	0,01
Pr(ppm)	0,01	Lu(ppm)	0,002
Nd(ppm)	0,01	Ta(ppm)	0,01
Sm(ppm)	0,01	Th(ppm)	0,05
		U(ppm)	0,01

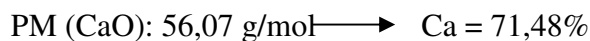
**Apéndice 4:** Determinación del Ca corregido (calcio carbonático) para análisis en diagrama ternario.



$$\%P_{\text{muestra}} = \frac{43,65\% * \%P_2O_5_{\text{muestra}}}{100\%}$$

Suponiendo que el fósforo pertenece exclusivamente del fluorapatito se tiene:

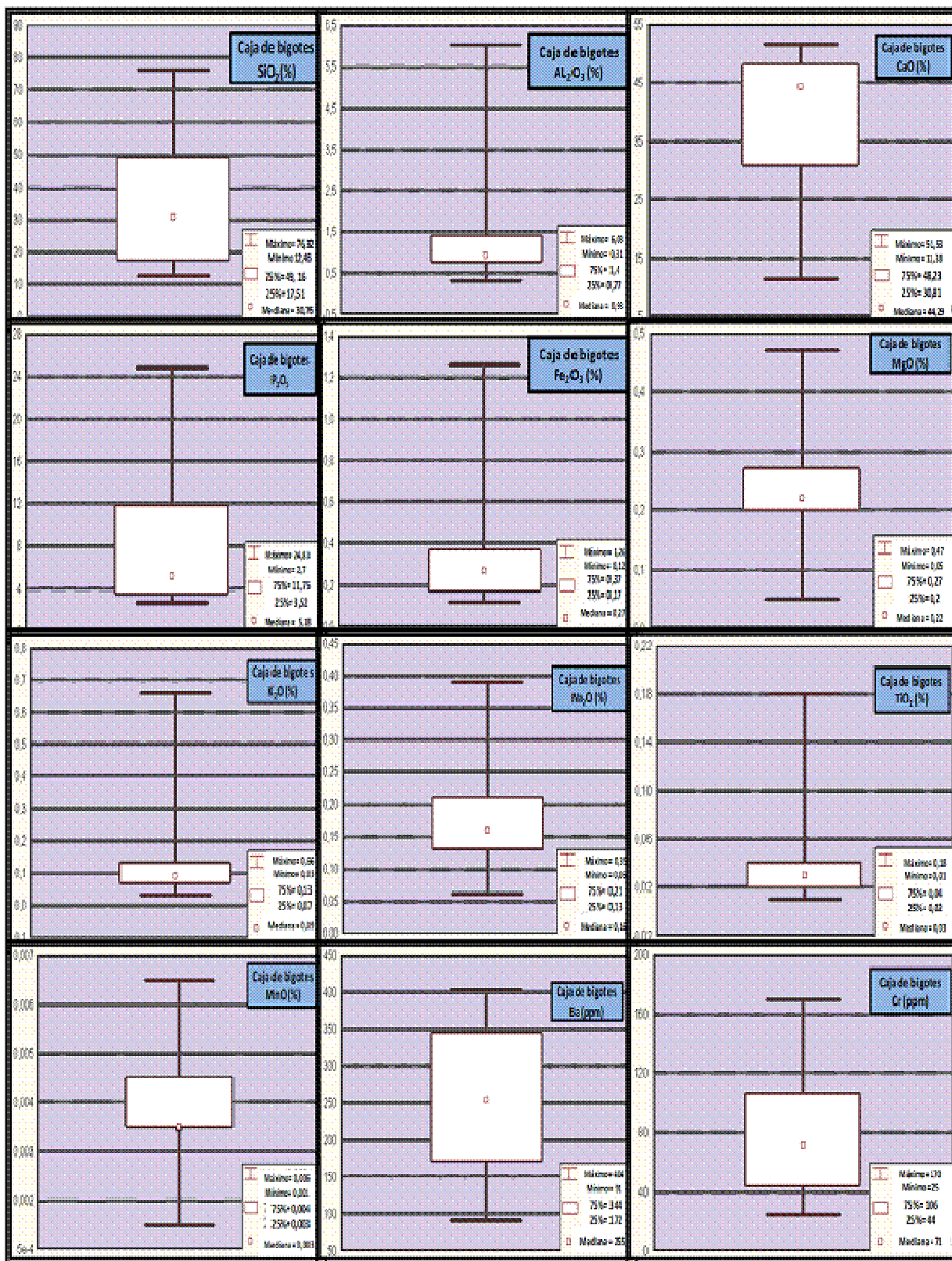
$$\%Ca_{\text{fluorapatito}} = \frac{39,74\% * \%P_{\text{muestra}}}{18,43\%}$$

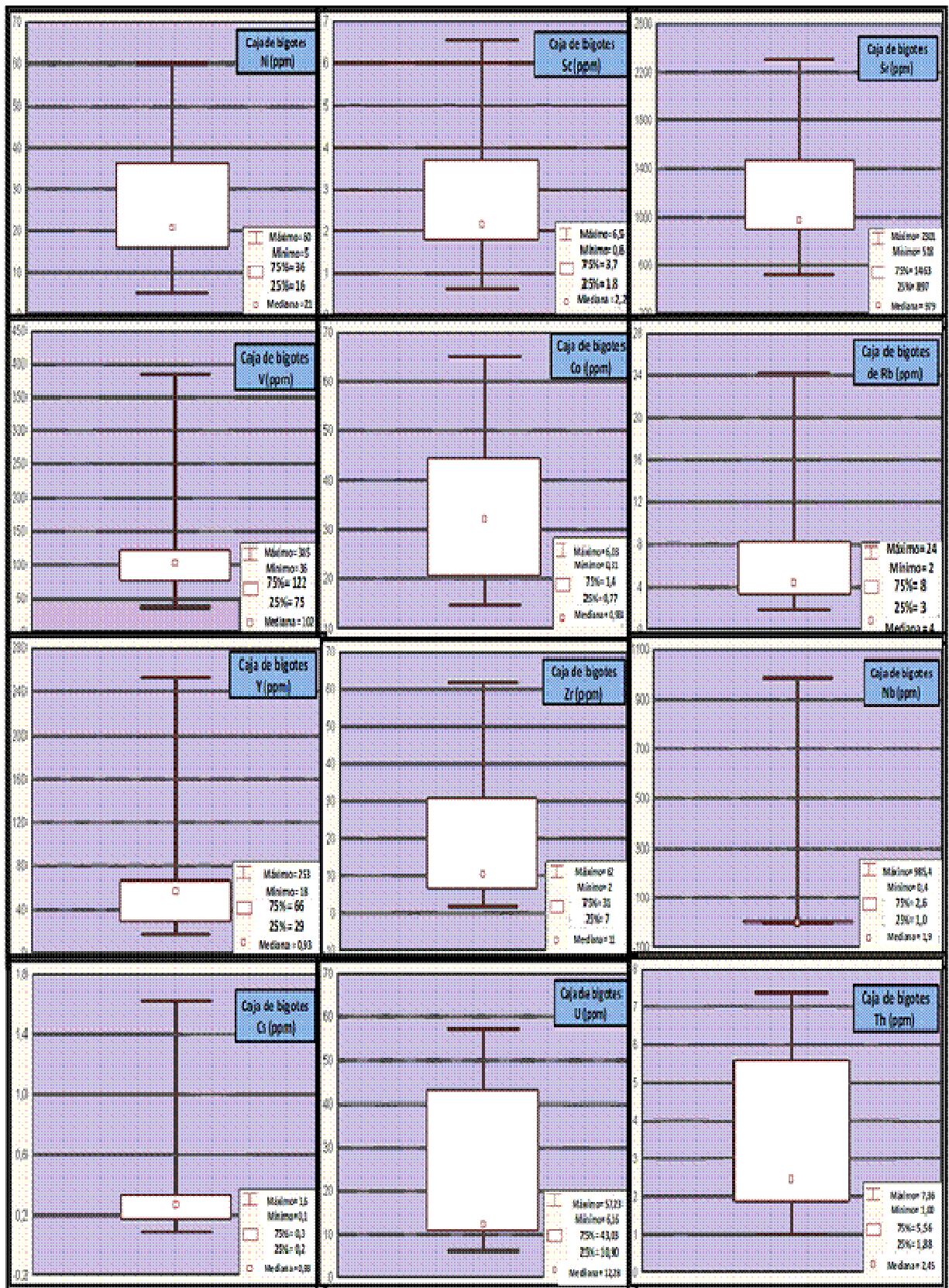


$$\%Ca_{\text{carbonatico}} = \left[ \frac{71,48\% * \%CaO_{\text{muestra}}}{100\%} \right] - \%Ca_{\text{fluorapatito}}$$

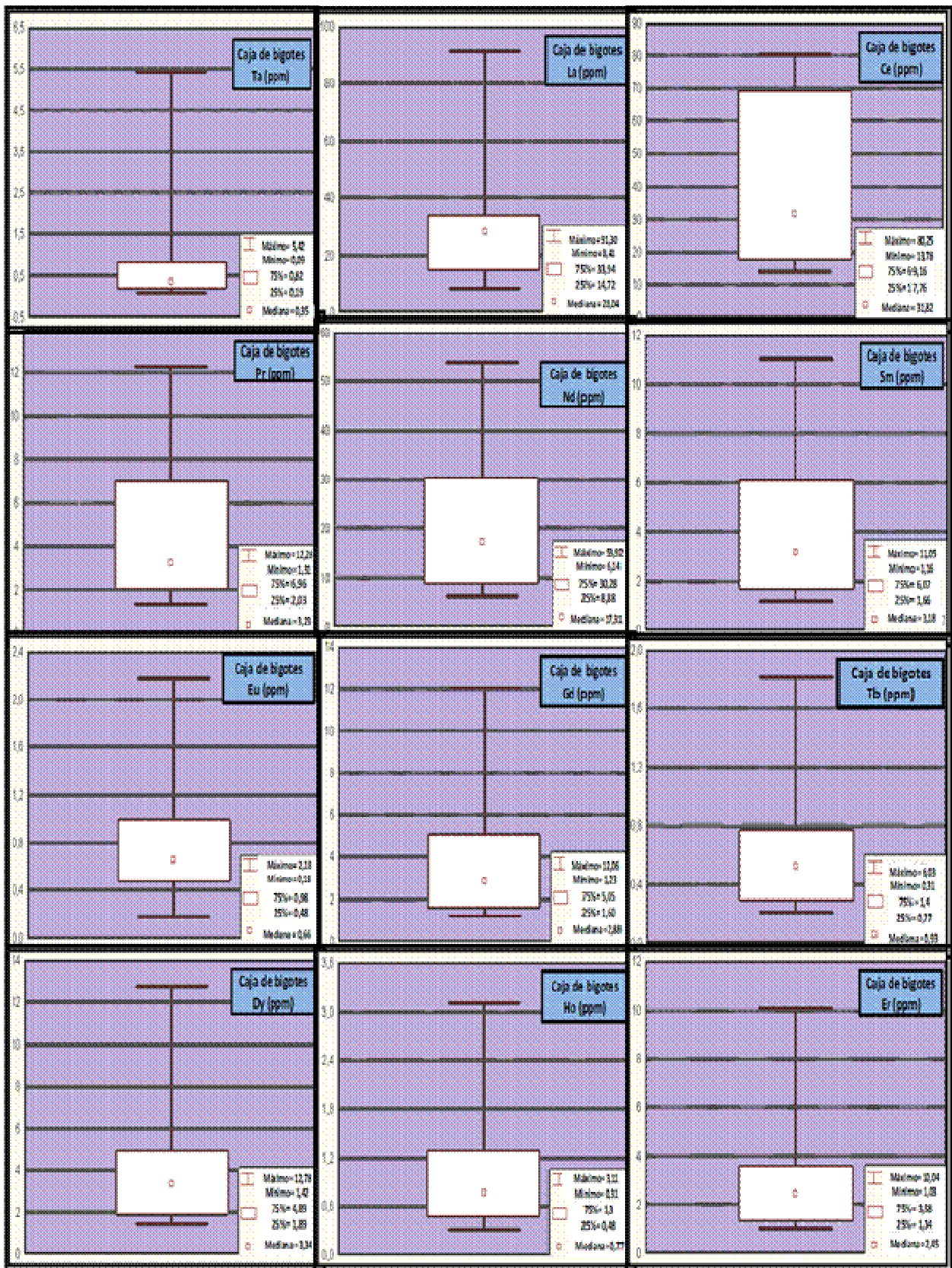
**Nota:** El Ca corregido fue calculado para cada muestra y utilizado para el análisis en el diagrama ternario.

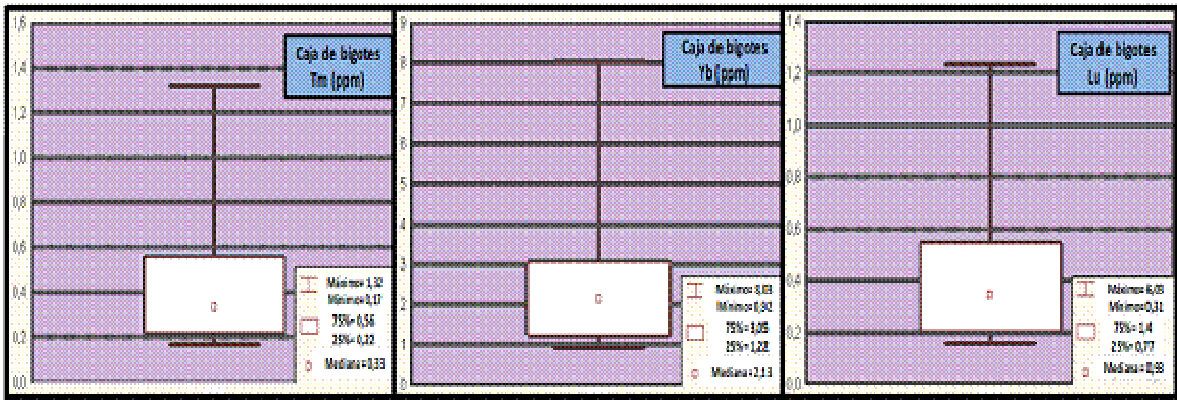
**Apéndice 5: Cajas de Bigotes para elementos mayoritarios, minoritarios, trazas y REE**











**Apéndice 6:** Descripción en muestras de mano para el conjunto de rocas analizadas.

**Muestra TVP-187:** Roca sedimentaria dura con textura masiva, de grano muy fino, con un color fresco negro y un color meteorizado marrón oscuro, presentando un brillo general opaco con pequeños granos que reflejan la luz, los cuales probablemente correspondan a minerales micáceos o a cristales de cuarzo. La roca presenta manchas diseminadas de color blanco de grano muy fino pertenecientes a material carbonático. Son ausentes los restos fósiles a nivel macroscópico y probablemente la tonalidad negrusca de la roca corresponda a la coexistencia de materia orgánica dentro de ella.

**Muestra TVP-200:** Roca sedimentaria masiva de grano muy fino con débil laminación y ligera deformación de ella. Presenta un color fresco gris oscuro y un color meteorizado igualmente grisáceo. Se aprecia en vista macroscópica pequeños granos fosfáticos pardos distribuidos a lo largo de las muestras, así mismo se detalla un material de grano muy fino y color blanco correspondiente a material carbonático, el cual se encuentra impregnando la roca. Se detectan granos muy finos sensibles a la luz que probablemente correspondan a micas o a cristales de cuarzo. No se reconoce la presencia de fósiles en muestra de mano.

**Muestra TLM-15:** Roca sedimentaria de grano muy fino, bien compacta de color fresco gris claro y color meteorizado gris oscuro. Roca impregnada por material de grano muy fino y color blanco correspondiente a material carbonático. Es una roca que está constituida por pequeñas partículas sub-redondeadas de color oscuro que probablemente correspondan a peloides y/o microfósiles; la roca se encuentra impregnada también por partículas de color pardo que probablemente constituyan el material fosfático.

**Muestra TLM-20:** Roca sedimentaria masiva de color fresco negro a gris pardo con un color meteorizado parduzco. La textura de la roca es de grano muy fino y se detalla la presencia de restos fósiles. Se observan granos sub-redondeados oscuros, probablemente relacionados a peloides y algunos restos fósiles. El color pardo es característico de material fosfático de grano muy fino. El color oscuro probablemente corresponda a materia orgánica que coexista con el resto de los componentes.

**Muestra TLM-25:** Roca sedimentaria con débil laminación y de grano muy fino, cuyo color fresco va desde gris oscuro a gris pardo, y un color meteorizado pardo. Se reconocen restos fósiles dentro de la muestra y se detalla la presencia de partículas sub-redondeadas de tonalidad

oscura (probables peloides). Se aprecia una fosfatización parcial de la roca, donde la mayor proporción de material fosfatizado se encuentra distribuido hacia los bordes y el material menos fosfatizado concentrado en el interior de la roca (evidenciado por el color pardo característico del material fosfático). Se aprecia un material diseminado a lo largo de la muestra de color blanco correspondiente a material carbonático, y otro de tonalidad oscura correspondiente quizás a materia orgánica.

**Muestra TLM-30:** Roca sedimentaria de grano fino cuyo color fresco va de gris claro a gris oscuro, y su color meteorizado gris pardo. Es una roca compuesta por una gran proporción de cuarzo cuyo mineral es fácilmente reconocible y aparece como agregado de pequeños cristales. Se detalla materia carbonática dentro de ella dado por la coexistencia de un material color blanco de grano muy fino que se encuentra impregnando las muestras. No se identifican restos fósiles por medio de la descripción macroscópica.

**Muestra TLM-33:** Roca sedimentaria masiva de grano fino, de color fresco negro a gris claro y con un color meteorizado pardo; se encuentra constituida por una alta proporción de cuarzo; también se observa cierta tonalidad parda en algunos granos que quizás correspondan a granos fosfáticos. El color negro característico probablemente corresponda a materia orgánica. No se reconoce la presencia de fósiles dentro de la roca

**Muestra TLM-60:** Roca sedimentaria masiva con una muy débil laminación dentro de ella; su color fresco es gris oscuro y su color meteorizado es pardo. Se reconocen algunos restos fósiles dentro de la muestra con cierta tonalidad parda que puede sugerir fosfatización de los mismos. El material de color blanco corresponde a materia carbonática diseminada y el color oscuro de la roca puede sugerir la presencia de materia orgánica dentro de ella. Se detectan ciertos granos muy pequeños sensibles a la luz que pueden representar minerales micáceos y/o cuarzo, los cuales no son reconocibles en muestra de mano.

**Muestra TLM-70:** Roca sedimentaria muy similar a TLM-60; está constituida por granos finos, su color fresco es gris oscuro y su color meteorizado es pardo. Se identifican granos fosfáticos dentro de la muestra debido a su color pardo característico, el cual aparece de grano muy fino. El material carbonático es importante y aparece diseminado a lo largo de la muestra. Es reconocida la presencia de restos fósiles dentro de la roca.

**Muestra TLM-85:** Al igual que el conjunto de rocas ya descrito esta muestra exhibe características macroscópicas muy similares. Su color fresco es negro y su color meteorizado es marrón pardo claro. En muestra de mano, los restos fósiles son ausentes y los granos fosfáticos, caracterizados por su color pardo, son muy poco abundantes. Es una roca masiva ausente de estructuras y de grano muy fino, impregnada con materia carbonática.

**Muestra TLM-140:** Roca sedimentaria de grano muy fino y color fresco marrón a negro oscuro y con un color meteorizado marrón pardo. Es una roca que supone ser bastante porosa y se encuentra constituida por materia orgánica debido al color oscuro de ella. El material carbonático es común dentro de la roca.

**Muestra TLM-240:** Roca sedimentaria de color fresco gris oscuro y color meteorizado marrón claro. Su tamaño de grano va de fino a medio; se aprecian algunos granos de calcita y de cuarzo, sin embargo, la mayoría de la roca es de grano muy fino imposibilitando la identificación de la composición mineralógica.

**Apéndice 7:** Descripción en sección fina para el conjunto de rocas analizadas.

**Muestra TVP-187:** Roca sedimentaria carbonática y fosilífera, soportada bajo una matriz micrítica, la cual se encuentra mezclada con materia orgánica diseminada (material opaco) y material fosfático criptocristalino (material isotrópico que con nicoles paralelo exhibe un color pardo rojizo). Los restos fósiles se encuentran preservados y varían en su tamaño, desde 10 $\mu$ m hasta 150 $\mu$ m aproximadamente; exhiben en su gran mayoría un envoltorio micrítico alrededor y se encuentran rellenos por calcita esparítica; estos fósiles corresponden a la familia de foraminíferos globosos, donde las globigerinas es la especie dominante aunque se aprecian foraminíferos uniseriales dentro de la sección. La fosfatización es incipiente, logrando alterar la matriz micrítica de lodo carbonático, más no pudo fosfatizar los restos fósiles presentes. El componente detrítico es importante, constituido exclusivamente por granos sub-redondeados de cuarzo detrítico, cuyo tamaño de grano en ocasiones alcanza los 100 $\mu$ m. Más que el proceso de fosfatización in situ, la micritización parece jugar un rol más sobresaliente dentro de la muestra; los intraclastos son comunes pero no son el componente dominante; aparecen parcial a totalmente fosfatizado, algunos únicamente alterados en sus bordes manteniendo su interior preservado y otros afectados internamente. Se presentan peloides en muy escasa proporción. Granos escasos de dolomita son identificados, probablemente marcando una primera etapa de dolomitización temprana incipiente.

**Muestra TVP-200:** Roca sedimentaria compuesta por una enorme proporción de material fosfatado. La coexistencia de peloides fosfáticos redondeados a sub-redondeados es común, los cuales exhiben diámetros desde 30 $\mu$ m hasta 70 $\mu$ m. Predomina el material fosfatado criptocristalino. Es una roca que se caracteriza por presentar una alta porosidad secundaria móldica, donde se aprecian granos de calcita parcialmente disueltos en alguno de ellos. El material extraclástico lo compone el cuarzo, el cual es muy abundante y se presenta en granos angulares a sub-redondeados con un tamaño desde 20 $\mu$ m hasta 30 $\mu$ m aproximadamente. Hay ausencia tanto de restos fósiles como de intraclastos fosilíferos. El material opaco diseminado es común dentro de la roca, el cual corresponde a la materia orgánica que en algunos casos se encuentra relleno los poros o bien mezclada dentro de la matriz micrítica fosfatizada.

**Muestra TLM-15:** Roca sedimentaria soportada sobre un cemento esparítico muy fosfatizado y reemplazado por un material fosfático criptocristalino (isotrópico y de color pardo en nicoles

cruzados). El material extraclástico juega un papel secundario dentro de la roca y la compone el cuarzo que se presenta como granos angulares, con diámetros de 20µm aproximadamente. Se exhiben restos fósiles de foraminíferos (globosos principalmente) tipo globigerinas (diámetros de 50-60µm aproximadamente) y gavigelinas (diámetros de 70-100µm aproximadamente) y algunos foraminíferos biseriales (180-200µm aproximadamente), donde todos ellos han sido alterados por procesos de fosfatización y de silicificación. El cuarzo autogénico (chert) es común en la roca y se encuentra reemplazando al material carbonático dentro de los fósiles. Los intraclastos (diámetros hasta 300µm aproximadamente) se hallan parcial a totalmente fosfatizados y son comunes de encontrar a lo largo de la sección. Los peloides fosfáticos (diámetros de 80-100µm) son un componente dominante dentro de la roca. La porosidad secundaria tipo molde es importante.

**Muestra TLM-20:** Roca sedimentaria carbonática soportada sobre una mezcla de micrita y esparita; es una roca fosilífera compuesta por foraminíferos globosos (diámetros desde 20µm hasta 60µm aproximadamente), principalmente globigerinas (gavigelinas y foraminíferos uniseriales también están presentes). Se evidencia un claro proceso de fosfatización de los componentes pero a menor escala en comparación con la muestra TLM-15. Es común encontrar fosfatizados a los restos fósiles aunque todavía se observan algunos bien preservados. La micritización de los componentes es usual, formando envoltorios micríticos principalmente y en algunos casos micritizando el interior de restos fósiles. El cuarzo se presenta de dos formas, la primera como componente detrítico en la forma de granos monocristalinos angulares a sub-redondeados soportados dentro de la matriz (diámetros desde 30µm hasta 40µm aproximadamente), y la otra como componente ortoquímico en la forma de agregados policristalinos de microgranos de cuarzo, el cual se presenta principalmente reemplazando al material carbonático dentro de los restos fósiles. Los intraclastos (hasta 300µm aproximadamente) no son muy abundantes y se presentan parcialmente fosfatizados. Tanto los peloides fosfáticos (diámetros desde 60µm hasta 80µm) como las porosidades móldicas son comunes aunque en menor proporción que en la muestra TLM-15. La materia orgánica se presenta diseminada, concentrándose principalmente en áreas específicas, sugiriendo cierta orientación de la misma.

**Muestra TLM-25:** Roca sedimentaria y carbonática, parcialmente fosfatizada constituida por un gran contenido de restos fósiles globosos (gavigelinas, globigerinas, foraminíferos uniseriales y

biseriales), donde el tamaño de los fósiles abarca un rango desde 50µm hasta 120µm aproximadamente. La fosfatización de restos fósiles y lodo carbonático de la matriz es bastante común. Los fragmentos de intraclastos son escasos dentro de la sección y se encuentran parcial a totalmente fosfatizados. Los peloides fosfáticos (diámetros desde 20µm hasta 100µm aproximadamente) aparecen redondeados a sub-redondeados. La micritización afecta considerablemente a los restos fósiles, generando envoltorios micríticos y en algunos casos micritizando el interior de restos fósiles. El cuarzo secundario coexiste y se encuentra sustituyendo a la calcita esparítica que rellena a los restos fósiles. Coexiste materia orgánica, la cual se encuentra orientada en una dirección preferencial.

**Muestra TLM-30:** Roca sedimentaria soportada sobre una matriz de lodo carbonático micrítico, con mezcla de esparita fina. Los restos fósiles (diámetros inferiores a 100µm) son comunes y corresponden a foraminíferos globosos, tipo globigerinas y gavigelinas principalmente. Los intraclastos son escasos (diámetros hasta de 300µm) y se presentan fosfatizados completamente. La fosfatización se exhibe un poco más selectiva, afectando a los restos fósiles, intraclastos y formación de peloides (los peloides no constituyen un componente dominante y abarcan diámetros desde 20µm hasta 80µm, aproximadamente). La matriz micrítica se conserva. Los restos fósiles se presentan rellenos por calcita esparítica aunque gran proporción de ellos han sido micritizados parcial a totalmente. Los envoltorios micríticos siempre están presentes. La fracción extraclástica es identificada aunque se encuentra en muy poca proporción; está definida por granos angulares de cuarzo detrítico (diámetros de 10-15µm aproximadamente). La materia orgánica es escasa.

**Muestra TLM-33:** Roca sedimentaria caracterizada por una enorme proporción cuarzo autogénico (chert), material en el cual se encuentran soportado el resto de los componentes. Los restos fósiles son comunes (diámetros desde 50µm hasta 150µm) y corresponden a foraminíferos globosos (gavigelinas, globigerinas, y foraminíferos uniseriales), los cuales se encuentran totalmente alterados por los procesos de fosfatización, y modificados parcial o totalmente por procesos de silicificación. Los peloides fosfáticos (diámetros desde 80µm hasta 300µm aproximadamente) son comunes y se presentan redondeados a sub-redondeados, con ausencia de estructuras internas. La materia orgánica se presenta diseminada y en algunos casos relleno de poros. Los intraclastos son comunes de encontrar y se presentan bien preservados con respecto al proceso de silicificación pero bajo el proceso de fosfatización se encuentran parcial a totalmente



reemplazados. La dolomita (granos hasta de 100 $\mu$ m aproximadamente) es identificada dentro de esta roca y puede relacionarse a un proceso de dolomitización temprano.

**Muestra TLM-60:** Roca sedimentaria fosilífera soportada por una mezcla de micrita y calcita esparítica de grano fino. Los restos fósiles (diámetros desde 5 $\mu$ m hasta 60 $\mu$ m aproximadamente) corresponden a foraminíferos globosos (principalmente globigerinas, las gavigelinas no son identificadas). Los restos fósiles aparecen bien preservados, en ocasiones parcialmente disueltos y en otros casos rellenos por materia orgánica. La fosfogénesis afecta principalmente el material micrítico de la matriz, en ocurrencia de algunos intraclastos fosfatados (componente escaso dentro de la muestra), o bien formando peloides fosfáticos (se encuentran concentrados en cierta zona de la muestra), los cuales se encuentran en poca proporción y con diámetros desde 80 $\mu$ m hasta 150 $\mu$ m, aproximadamente. El contenido de materia orgánica es importante dentro de la muestra y en ocasiones se encuentra mezclada con el material fosfático. El material detrítico lo componen granos angulares de cuarzo exclusivamente, el cual no es muy abundante (inferiores a 20 $\mu$ m de diámetro). La silicificación se encuentra ausente. La micritización de restos fósiles es importante.

**Muestra TLM-70:** Roca sedimentaria carbonática muy similar a TLM-60 aunque presenta un mayor grado de fosfatización. Los componentes se encuentran soportados en una mezcla de micrita y esparita de grano fino. La mayoría de los restos fósiles (5-60 $\mu$ m de diámetro) se hallan preservados (fósiles globosos), aunque la fosfatización ataca a algunos fósiles parcial o totalmente. En ocasiones, se detecta cuarzo autigénico reemplazando a la calcita esparítica que rellena a los fósiles. Los peloides son ausentes dentro de la muestra. La materia orgánica se presenta diseminada dentro de la roca. El componente extraclástico lo define el cuarzo encontrándose en muy poca proporción y exhibiendo tamaños de granos inferiores a los 20 $\mu$ m.

**Muestra TLM-85:** Roca carbonática soportada por lodo carbonático micrítico mezclado con calcita esparítica. Corresponde a una roca fosilífera compuesta por restos fósiles de foraminíferos globosos (globigerinas principalmente, las gavigelinas no son identificadas), cuyos diámetros abarcan un rango desde los 20 $\mu$ m hasta 60 $\mu$ m. La mayoría de los restos fósiles se encuentran bien preservados, aunque es común ver fosfatización de estos. La materia orgánica es muy abundante y se presenta diseminada dentro de la muestra, y ligeramente orientada hacia una dirección preferencial. La silificación es ausente y los componentes extraclásticos son comunes y definidos

exclusivamente por cuarzo detrítico (granos inferiores a los 15µm). La fosfatización a modo general afecta a una muy poca proporción de la roca.

**Muestra TLM-140:** Roca sedimentaria soportada por una matriz arcillosa mezclada con materia orgánica y material fosfático de grano muy fino. La roca es muy porosa y la fracción detrítica (compuesta exclusivamente por cuarzo) es muy dominante, cuyos granos presentan diámetros inferiores a los 15µm. El cuarzo autigénico coexiste dentro de la matriz arcillosa en gran proporción. Los restos fósiles e intraclastos son ausentes dentro de la muestra. Se exhibe espato de calcita distribuido a lo largo de la muestra en menor proporción. La fosfatización es incipiente.

**Muestra TLM-240:** Roca carbonática soportada sobre un cemento de calcita esparítica sintaxial. La materia orgánica diseminada es bastante abundante y se encuentra mezclada con material fosfático criptocristalino. Los restos fósiles son muy poco abundantes (5-15µm de diámetro) y corresponden a foraminíferos globosos (exclusivamente globigerinas, los cuales se encuentran rodeados bajo un envoltorio micrítico. La fosfatización es incipiente y no afecta a los restos fósiles.

**Apéndice 8:** Fórmulas empleadas para la determinación de anomalías.

Anomalía de cerio →  $Ce/Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$  → (Fazio et al., 2007)

Anomalía de itrio →  $Y/Y^* = 2Y_N / (Dy_N + Ho_N)$  → (Fazio et al., 2007)

Anomalía de Praseodimio →  $Pr/Pr^* = 2Pr_N / (Ce_N + Nd_N)$  → (Chen et al., 2003)

Anomalía de europio →  $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N + Gd_N)^{0.5}$  → (Chen et al., 2003)

Logaritmo de anomalía de Cerio →  $\text{Log} (Ce/Ce^*)$  → (Chen et al., 2003)

**Nota:** El subíndice N se refiere a la normalización de las concentraciones con respecto a la NASC (North American Shale Composite)

Bario biogénico →  $Ba_{bio} = Ba_{total} [(Ba/Al)_{NASC} * Al_{total}]$  (Pfeifer et al., 2000)

**Nota:**  $Ba_{bio}$  es el contenido de bario biogénico.  $Ba_{total}$  y  $Al_{total}$  es el bario total y aluminio total en la muestra, respectivamente.  $(Ba/Al)_{NASC}$  representa la relación Ba/Al en fuentes terrígenas, en este caso representado por la relación que exhibe la NASC.