

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y GEOLÓGICA DEL  
BASAMENTO DEL POZO TOC-1S EN FALCÓN ORIENTAL  
(Fm. CERRO MISIÓN)”**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela,  
por la Br. María Fernanda  
Rodríguez Barrios, para optar al  
título de Licenciado en Química.

**Caracas, 28 de Enero de 2013**

## **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 GEOLÓGICA DEL  
BASAMENTO DEL POZO TOC-1S EN FALCÓN ORIENTAL (Fm.  
CERRO MISIÓN)”**

presentado por la Br. María Fernanda Rodríguez Barrios, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

José Méndez Baamonde  
(Tutor)

---

José V. Gutiérrez  
(Jurado)

---

Eduardo Carrillo  
(Jurado)

**Caracas, 28 de Enero de 2013**

**Rodríguez Barrios, María Fernanda**

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA Y GEOLÓGICA DEL BASAMENTO DEL POZO TOC-1S EN FALCÓN ORIENTAL (Fm. CERRO MISIÓN)”**

**Tutor Académico: Prof. José Méndez**

**Caracas, U.C.V. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Departamento de Geoquímica. Año 2013, 126 p.**

**Palabras Clave:** Formación Cerro Misión, Formación Cerro Campana, areniscas líticas, basaltos intra-placa, organismos calcáreos, cuenca nerítica.

### **Resumen**

Este proyecto se llevó a cabo con el fin de describir y analizar geoquímicamente y sedimentológicamente muestras del núcleo TOC-1S, pertenecientes al basamento de la Formación Cerro Misión (Eoceno Tardío), ubicada en la zona oriental de Falcón. Para ello, se determinó la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza de 9 muestras en total, mediante la espectrometría de Emisión Óptica con fuente acoplada a plasma y con fuente de Llama. A partir de esto, se estudió el comportamiento geoquímico elemental de Si, Al, K, Na, Fe, Mn, Mg, Ca, P, Ti, Mn, Sr, Ba, Zn, mediante la interpretación de perfiles quimioestratigráficos, curvas de acumulación porcentual, análisis descriptivo y análisis multivariado de los atributos químicos. El análisis sedimentológico, constó del análisis petrográfico de 3 secciones finas ubicadas a 7763 pies, 7772,5 pies (tope) y 7858 pies (base), así como también del análisis mineralógico mediante la técnica de DRX.

La secuencia estratigráfica (7858–7772,5 pies) corresponde a rocas tipo areniscas y conglomerados líticos, derivados de la meteorización de rocas basálticas provenientes de un rift intraplaca continental, de características similares a otros existentes en Falcón Central. Hacia el tope de la secuencia (7772,5 pies), se observa una disminución progresiva del aporte de clastos basálticos y un aumento en la sedimentación de organismos calcáreos. Por encima de la secuencia (7763

pies), se desarrolla la sedimentación de carbonatos puros, específicamente de una roca calcárea tipo Packstone. Los sedimentos fueron depositados en cuenca marina nerítica somera, debido a la presencia de diversos organismos calcáreos típicos de este ambiente. Los dendrogramas de agrupamiento restringido muestran 2 asociaciones geoquímicamente distintas: Clástica y No clástica. En ambas se observan variaciones importantes a 7851,5 pies y a 7784 pies. En la asociación clástica (Si, Al, Mg) se identificaron dos quimiofacies que se asocian a una disminución gradual en el aporte de detritos y el cambio en las condiciones climáticas. El aporte de clastos basálticos cesó para dar paso a la sedimentación y formación de un depósito netamente calcáreo. Para la no clástica (Ca, Na, K, P, Ti, Ba, Sr, Zn, Mn, Fe y Pérdida a 750°) el inicio de la sedimentación de los organismos calcáreos en conjunto con la disminución progresiva del aporte de detritos basálticos se asocia a cambios en las condiciones redox principalmente, que se observa por la presencia de dos quimiofacies. Las calizas que se depositaron posteriores a la secuencia estratigráfica estudiada, podrían corresponder a la Formación Cerro Campana la cual está referida como una caliza con diversidad de organismos calcáreos. Esto sugeriría que esta secuencia de estudio se depositó en un tiempo anterior a la secuencia de Cerro Campana.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Objetivos.....</i>	<i>4</i>
1.1.1	Objetivo General.....	4
1.1.2	Objetivos específicos.....	4
<b>2</b>	<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1	<i>Proceso sedimentario.....</i>	<i>5</i>
2.1.1	Elementos químicos en el medio sedimentario .....	7
2.2	<i>Rocas Siliciclásticas .....</i>	<i>11</i>
2.2.1	Clasificación de Areniscas.....	12
2.2.2	Clasificación de los Conglomerados.....	14
2.3	<i>Rocas Carbonáticas .....</i>	<i>16</i>
	Los granos no esquelatales.....	17
2.3.1	Clasificación de Carbonatos.....	17
2.4	<i>Quimioestratigrafía .....</i>	<i>20</i>
2.4.1	Perfiles Quimioestratigráficos y Curvas de Acumulación Porcentual .....	21
2.5	<i>Estadística Básica .....</i>	<i>22</i>
2.5.1	Estadística Descriptiva .....	22
2.5.2	Estadística Multivariada.....	24
2.6	<i>Difracción de rayos – x.....</i>	<i>26</i>
2.7	<i>Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado.....</i>	<i>28</i>

2.8	<i>Determinación de volátiles por gravimetría</i> .....	31
<b>3</b>	<b>Marco geológico</b> .....	<b>32</b>
3.1	<i>Geología Regional</i> .....	32
3.2	<i>Geología Local</i> .....	38
3.2.1	Formación Cerro Misión .....	38
	..... ¡Error! Marcador no definido.	
<b>4</b>	<b>Antecedentes</b> .....	<b>42</b>
4.1	<i>Antecedentes nacionales</i> .....	42
4.1.1	Relacionados con la Formación Cerro Misión .....	42
4.1.2	Relacionados con la Cuenca de Falcón .....	43
4.2	<i>Antecedentes Internacionales</i> .....	44
4.2.1	Relacionados con cuencas marinas.....	44
4.2.2	Relacionados con estudios mineralógicos.....	45
<b>5</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>46</b>
5.1	<i>Análisis petrográfico</i> .....	48
5.2	<i>Tratamiento Físico</i> .....	48
5.3	<i>Fase de Laboratorio</i> .....	49
5.3.1	Tratamiento Químico .....	49
5.3.2	Análisis elemental.....	50
5.4	<i>Tratamiento estadístico de Datos</i> .....	52

5.5	<i>Difracción de Rayos X</i> .....	54
<b>6</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>55</b>
6.1	<i>Análisis Petrográfico</i> .....	55
6.2	<i>Difracción de Rayos X</i> .....	61
6.3	<i>Comportamiento Geoquímico de las variables</i> .....	65
6.3.1	Determinación de Volátiles por gravimetría (Pérdida al Rojo) .....	65
6.3.2	Estadística Univariada.....	67
6.3.3	Estadística Multivariada.....	71
6.3.3.1	Análisis de Agrupamiento Libre.....	71
6.3.3.2	Análisis de agrupamiento Restringido.....	73
6.3.4	Perfiles Quimioestratigráficos y Curvas de Acumulación porcentual.....	76
6.4	<i>Características del núcleo TOC-1S</i> .....	83
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>86</b>
<b>8</b>	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>88</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>89</b>
<b>10</b>	<b>APÉNDICES</b> .....	<b>96</b>
10.1	<i>APÉNDICE A. Determinación de volátiles mediante Termogravimetría</i> .....	96
10.2	<i>APÉNDICE B. Metodología Experimental para la Fusión Alcalina</i> .....	97
10.2.1	Preparación del metaborato de litio .....	97
10.2.2	Método de Fusión Alcalina.....	98

10.3	<i>APÉNDICE C. Condiciones de operación de los equipos</i> .....	99
10.3.1	Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente.....	99
10.3.2	Espectrómetro de Absorción Atómica de Emisión con fuente de Llama.....	100
10.3.3	Longitudes de onda de trabajo para cada elemento .....	100
10.4	<i>APÉNDICE D. Datos experimentales para la corrección de las variables a partir de Estándares Certificados (geostandars)</i> .....	101
10.5	<i>APÉNDICE F. Difractogramas correspondientes a las muestras de núcleos TOC-1S</i> .....	102
10.6	<i>APÉNDICE G. Cajas Gráficas e Histogramas de Frecuencia de las variables de estudio</i> .....	106
10.7	<i>APÉNDICE H. Concentraciones de los elementos mayoritarios y traza correspondientes a las muestras del núcleo TOC-1S</i> .....	109
10.8	<i>APÉNDICE I. Perfiles Quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual</i> .....	111



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Relaciones carga/radio y comportamiento geoquímico.Tomado de <sup>[12]</sup> .....	8
Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema Mn-H <sub>2</sub> O (Tomado de [12]) .....	9
Figura 3. Clasificación de las areniscas en base a tres componentes minerales: Cuarzo, Fragmento de Roca o Feldespato. (Tomado de [18]). .....	13
Figura 4. Clasificación de los conglomerados sobre la base de la litología de los clastos y el tipo de fábrica. (Tomado de <sup>[13]</sup> ).....	15
Figura 5. Clasificación en base a la textura depositacional de Dunham para rocas carbonáticas. (Tomado de <sup>[20]</sup> ).....	18
Figura 6. Clasificación oceanográfica con la distribución de las diversas zonas oceánicas. ....	20
Figura 7. Ejemplo de perfil quimioestratigráfico (Tomado y modificado de [12]). .....	22
Figura 8. Modelo de diagrama de caja .....	24
Figura 9. Modelo de histograma de frecuencia. ....	24
Figura 10. Ejemplo de Dendrograma .....	25
Figura 11. Esquema básico de un equipo de difracción (Tomado de <sup>[27]</sup> ) .....	27
Figura 12. Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo. (Tomado de [28]) ...	29
Figura 13. Localización de la cuenca de Falcón y sus límites durante el Oligoceno (Tomado de <sup>[32]</sup> ).....	33
Figura 14. Situación Paleogeográfica en el Eoceno Superior (Tomado de <sup>[3]</sup> ) .....	36
Figura 15. Ubicación de los cuerpos ígneos de Falcón Central, Yaracuybare y los pozos TOC-1S y EGT-3.Fragmento del mapa de anomalías de Bouguer de Venezuela noroccidental. Escala en miligales. (Tomado de <sup>[45]</sup> ) .....	38

Figura 16. Mapa geológico de Falcón oriental, Cerro Misión (Tomado de <sup>[46]</sup> ).....	40
Figura 17. Cuadro de correlación del terciario medio en Falcón y regiones adyacentes. Tomado de [10]).....	41
Figura 18. Parte de los núcleos estudiados pertenecientes al núcleo TOC-1S.....	46
Figura 19. Pulverización de las muestras en mortero de ágata.....	48
Figura 20. Esquema de la metodología empleada para la Fusión Alcalina.....	51
Figura 21. Muestra M-1. Profundidad de 7858 pies. Clastos de arenas muy gruesas, gruesas y medias, derivadas por efectos de la meteorización y la erosión sobre rocas ígneas originando una arenisca lítica. ....	55
Figura 22. Muestra M-1, profundidad 7858 pies. Se observan fragmentos en el tamaño de las gravas, indicando que son conglomerados y areniscas (A). En el clasto de mayor tamaño se observan internamente fragmentos de plagioclasa (B).56	56
Figura 23. Muestra M-22, profundidad de 7772,5 pies. Tope de las arenas y conglomerados ígneos en presencia de constituyentes calcáreos entre los cuales hay foraminíferos bénticos (A), algas coralinas (B), entre otros; así como presencia de clastos de clastos ígneos (C) donde se observa internamente fragmentos de plagioclasas.....	57
Figura 24. Muestra M-23, profundidad 7763 pies. Packstone con diversos fragmentos de bioclastos entre los que se encuentran algas coralinas, algas verdes y foraminíferos (A), entre otros. En (B) se observa briozoario y en (C) un fragmento de coral. ....	58
Figura 25. Difractograma de la muestra M-22, ubicada en el tope de la secuencia. .61	61

Figura 26. Caja gráfica e histograma correspondiente al procedimiento termogravimétrico a 750°C.....	66
Figura 27. Gráfico de acumulación porcentual y perfil quimioestratigráfico correspondiente al procedimiento termogravimétrico.....	66
Figura 28. Cajas Gráficas correspondientes a las variables Fe, en el gráfico se observa que el Fe no presenta valores anómalos.....	68
Figura 29. Cajas Gráficas correspondientes a las variables Ca, en el gráfico se observa que el Ca presenta valores extremos. ....	68
Figura 30. Histogramas de frecuencia del hierro . Se observa que presenta una distribución normal .....	69
Figura 31. Histogramas de frecuencia del calcio . Se observa que no presenta una distribución normal .....	69
Figura 32. Dendrograma de agrupamiento libre para el conjunto de datos en estudio. Método de agrupamiento vecino más lejano.....	72
Figura 33. Dendrograma de la Asociación Clástica, donde se identifican dos subquimiofacies haciendo el corte en 8 del cuadrado de la distancia euclidiana.....	75
Figura 34. Dendrograma asociado a la Asociación No Clástica, se identifican dos sub-quimiofacies haciendo el corte en 30 del cuadrado de la distancia euclidiana...	75
Figura 35. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual de los elementos Si, Mg, Ca, y Sr.....	77
Figura 36. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual relacionados a la Asociación Clástica .....	79

Figura 37. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual relacionado a la Asociación No Clástica .....	81
Figura 38. Columna estratigráfica pertenecientes a las muestras de núcleo de basamento TOC-1S (Realizado por Méndez Baamonde, 2012) .....	84
Figura 39. Difractograma de la muestra M-1.....	102
Figura 40. Difractograma de la muestra M-3.....	102
Figura 41. Difractograma de la muestra M-6.....	103
Figura 42. Difractograma de la muestra M-9.....	103
Figura 43. Difractograma de la muestra M-12.....	104
Figura 44. Difractograma de la muestra M-13.....	104
Figura 45. Difractograma de la muestra M-16.....	105
Figura 46. Difractograma de la muestra M-18.....	105
Figura 47. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Aluminio.....	106
Figura 48. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Bario.....	106
Figura 49. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Potasio.....	107
Figura 50. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Manganeso.....	107
Figura 51. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Sodio.....	107
Figura 52. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Silicio.....	108
Figura 53. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Estroncio.....	108
Figura 54. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Zinc.....	108
Figura 55. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual para las variables P, Ba, Zn, Na, K, Ti, Al, Fe, Mn.....	111

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos de profundidad de las muestras del núcleo de basamento del pozo TOC-1S, Formación Cerro Misión.....	47
Tabla 2. Profundidad de las secciones finas pertenecientes al núcleo de basamento del pozo TOC-1S, Formación Cerro Misión.....	47
Tabla 3. Minerales reportados a través de la técnica de Difracción de Rayos-X en las muestras del núcleo de basamento TOC-1S.....	63
Tabla 4. Prueba de normalidad de Shapiro – Wilk’s para un intervalo de confiabilidad de 95%, con un número de muestras n=9.....	70
Tabla 5. Porcentaje de óxidos correspondiente a los elementos mayoritarios de las muestras de núcleo TOC-1S.....	109
Tabla 6. Concentraciones de los elementos traza en las muestras de núcleo TOC-1S en microgramo sobre gramo de muestra. ....	110

## ***Agradecimientos***

A la Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras, por haber dejado en mi memoria maravillosas vivencias y grandes aprendizajes: la constancia, la perseverancia, el coraje.

A mi tutor el Profesor Méndez, por haberme hecho partícipe de este trabajo de investigación y por haber compartido conmigo su conocimiento.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra y al Profesor William Meléndez por contribuir con el financiamiento de este trabajo. Al Profesor Manuel Martínez encargado del Laboratorio de Geoquímica Orgánica, donde realicé el trabajo experimental de este estudio. Al Profesor José Vicente Gutiérrez, encargado del Laboratorio de Espectroscopía, por apoyarme constantemente para el feliz término de este trabajo. También agradezco profundamente al Profesor Santiago Marrero por su apoyo incondicional y en especial a los Profesores Sebastián Grande y Ricardo Alezones, de la Escuela de Geología y Minas por sus orientaciones académicas y excelente disposición.

Agradezco inmensamente a mis compañeros de estudio, fueron una pieza fundamental en la culminación de este trabajo: Mayerling, Luis Mujica, Max, Gustavo, Zuleima, Andreina, Jesús, Erika. A mis padres, a mi hermana Eleonora, a Joel y a Santi. A Alfonso, gracias! eres mi amigo, mi compañero y mi novio... te respeto y te amo. A Tati, Kiara, Valen, Hilda, Vivasvan, Nerhy, Mafer, Daniella, Arlemar, Ana María, Angela Gabriela y Daniel Ramón, José Antonio, Cioly y Adolfo y Vivian. Gracias por su constante aliento, sin ninguno de ustedes hubiera podido avanzar y terminar este ciclo de mi vida. Gracias a mi práctica budista de Nam Miojo Rengue Kio, que me permitió madurar, crecer y valorar cada cosa que viví en esta casa de estudios.

*“Los pensamientos cobardes,  
la débil vacilación,  
la duda pusilánime,  
las quejas lastimeras,  
No transformaran la adversidad,  
ni te harán libre.*

*Sigue resistiendo ante todos los obstáculos  
sin claudicar jamás  
con actitud firme,  
blandiendo así las armas  
que los dioses te han dado”.*

**Goethe**

## 1 INTRODUCCIÓN

Las rocas sedimentarias representan un volumen relativamente pequeño dentro de la corteza de la Tierra, en comparación con otros tipos de rocas como las ígneas y metamórficas <sup>[1]</sup>. Más sin embargo, en la superficie de la Tierra las rocas sedimentarias y los sedimentos que afloran constituyen un 75% con respecto al resto, lo que indica la gran importancia de las mismas ya que pueden constituir grandes reservorios acuíferos, de hidrocarburos y gas, además de constituir numerosas rocas y minerales de uso industrial.

Las cuencas sedimentarias están constituidas, como su nombre lo indica, por sedimentos y rocas sedimentarias. Las cuencas sedimentarias tienen relación directa con los procesos dinámicos que interactúan con las rocas preexistentes, como la meteorización, la erosión y el transporte de los sedimentos <sup>[1]</sup>. Las cuencas son indicadores del ambiente y de la dinámica que conllevó a la formación de la roca.

En Venezuela existen diversas cuencas, entre ellas la Cuenca de Falcón, que ha sido objeto de numerosos estudios debido a su importancia económica en materia de hidrocarburos, entre otros, así como también por su complejidad desde el punto de vista tectónico, ya que se ubica en el límite entre las placas Sur Americana y Caribe <sup>[2]</sup>. Esta complejidad se ha visto reflejada en la historia geológica de la cuenca, la cual se inició después del período orogénico del Eoceno Superior.

Desde el punto de vista tectónico, diversos autores como Macellari (1995)<sup>[3]</sup> y Pindel et al. (1998)<sup>[4]</sup> han clasificado el origen de la cuenca como una cuenca de tracción o *pull apart* generada sobre el límite de las placas Caribe y Suramericana. Audemard (1998) <sup>[5]</sup>, relacionó el origen de esta cuenca con el desarrollo de un rift detrás de un arco con una dirección de extensión norte-sur. Porras (2000) <sup>[6]</sup>, sugirió que esta cuenca es el resultado de colapsos extensionales internos dentro de una cuenca detrás de arco, en un orógeno de flotación que colisionó oblicuamente con el



extremo noroccidental de la placa Suramericana. Recientemente, Bezada et al. (2008)<sup>[7]</sup> indican que los estudios sísmicos y gravimétricos soportan un origen de rift para la cuenca de Falcón<sup>[8]</sup>

Los procesos sedimentarios característicos de la cuenca de Falcón se desarrollaron durante el Oligoceno–Mioceno, básicamente en la región central y norcentral de Falcón. Sin embargo, existen evidencias de escasos y aislados afloramientos de las rocas del Eoceno en Falcón oriental, como el caso de la Formación Cerro Misión, que aflora cerca de Tucacas y tiene una edad establecida de Eoceno Superior. Los sedimentos marinos correspondientes a esta Formación, han quedado como testimonio de este período<sup>[9]</sup>.

Las rocas estudiadas en este trabajo e indicadas previamente en PDVSA como basamento metamórfico, deberían corresponder al mismo tiempo geológico o a una edad anterior. Según la bibliografía, esta Formación está representada litológicamente por lutitas marinas calcáreas que contienen diversos foraminíferos, béticos y planctónicos, los cuales son indicativos de un paleoambiente de profundidades batiales<sup>[10]</sup>. Existen referencias acerca de que la base de Cerro Misión parece suprayacer de forma discordante sobre la secuencia de Cerro Campana del Eoceno Medio<sup>[9]</sup>, la cual litológicamente consta de una caliza arrecifal de algas y orbitoides<sup>[10]</sup>

La finalidad de este estudio se enfoca en obtener una caracterización geoquímica y sedimentológica para muestras de núcleo extraídas del pozo TOC-1S correspondientes al basamento de la Formación Cerro Misión, en la región oriental del estado Falcón. Actualmente no existen estudios descriptivos de las Formaciones anteriores al Eoceno en Falcón Oriental y la caracterización de las mismas permitirán ampliar el conocimiento acerca de los procesos geológicos asociados a la formación de estas rocas y de las condiciones paleoambientales existentes.

La caracterización geoquímica de las muestras, se realizará mediante el análisis de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza a través de la técnica de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado y con Fuente de Llama, por medio de la cual se determinará la composición de las diferentes muestras del núcleo.

Adicionalmente se emplearán perfiles quimioestratigráficos para la caracterización geoquímica de la secuencia sedimentaria. Por otro lado, los sedimentos serán analizados a través de la técnica de Difracción de Rayos - X para así determinar las fases minerales presentes; esto complementado con el análisis petrográfico que permitirá obtener descripciones texturales de los componentes minerales en secciones finas. Con esto se determinarán las condiciones del ambiente de depositación de las muestras.

## 1.1 Objetivos.

### 1.1.1 Objetivo General

- Analizar y describir geoquímica y sedimentológicamente, una serie de muestras de rocas del basamento del pozo TOC-1S en Falcón Oriental (Formación Cerro Misión) para clasificar el ambiente sedimentario y facies relacionadas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar la matriz, cemento y fósiles presentes en secciones finas para determinar paleoambiente.
- Identificar los minerales de origen terrígeno y calcáreo presentes en las diferentes muestras, utilizando el método de Difracción de Rayos X, para determinar las fases constituyentes.
- Definir el tipo de roca y el ambiente de depositación, utilizando la clasificación de Dunham para rocas carbonáticas.
- Determinar la concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza (Calcio, Magnesio, Sodio, Potasio, Manganeso, Hierro, Fósforo, Silicio, Estroncio, Bario y Zinc), mediante Espectroscopía de Emisión Óptica Acoplado inductivamente a Plasma (EEO-IAP) y por Emisión Atómica con fuente de Llama.
- Determinar la presencia de fósforo como indicador de proceso de fosfatización en distintas muestras.

## 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Proceso sedimentario

La formación de las rocas sedimentarias se inicia con el colapso de la estructura, tanto de manera física como química de las rocas preexistentes: ígneas, metamórficas y también sedimentarias. Sobre ellas actúan procesos como la meteorización y la erosión que originan los fragmentos, granos y partículas que constituyen el sedimento <sup>[11]</sup>. En ambientes naturales la meteorización genera una distribución secundaria de elementos, la cual se fundamenta en la desintegración y descomposición de rocas debido a interacciones químicas como disolución, hidrólisis, adsorción y reacciones óxido-reducción. <sup>[11]</sup>

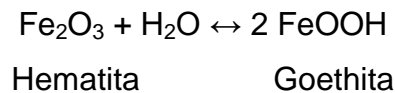
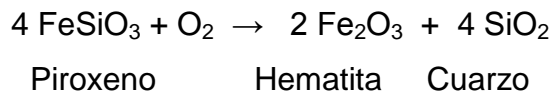
A medida que tiene lugar el transporte de los materiales producidos durante la meteorización, tanto física como química, ocurren modificaciones importantes en el sedimento. Los procesos mecánicos que permiten la disminución efectiva del tamaño de los granos, así como los cambios energéticos y el fraccionamiento hidráulico, actúan modificando leve o apreciablemente la composición química del material transportado <sup>[12]</sup>.

La meteorización química viene dada por la acción del agua y los gases atmosféricos como el oxígeno y el dióxido de carbono que pueden alterar la composición mineralógica de la roca, causando que algunos componentes que conforman el mineral sean disueltos y removidos a solución. Estos cambios químicos, en conjunto con los cambios producidos por la meteorización física, producen un residuo de los granos más resistentes y de minerales secundarios <sup>[12]</sup>.

La acción de las aguas de lluvia promueve la ruptura de los enlaces químicos en el mineral dejando en solución los iones constituyentes, ya que el dióxido de carbono presente en la atmósfera es disuelto en las aguas de lluvia formando ácido



En medio acuoso, los minerales pueden adicionar moléculas de agua a su estructura para formar nuevos minerales, tal como el caso de la hidratación de la hematita para formar goethita. Así mismo, el oxígeno disuelto en el agua genera un proceso de meteorización importante en los minerales de silicato formadores de roca más comunes, tales como biotita y piroxeno, debido a la alteración química de hierro y manganeso <sup>[13]</sup>



### 2.1.1 Elementos químicos en el medio sedimentario

La movilidad de los elementos en el medio sedimentario depende de las propiedades atómicas intrínsecas, así como del ambiente exógeno en el cual se encuentren. Este comportamiento viene dado por diversos parámetros. Uno de ellos es el potencial iónico, o relación entre la carga del ión respecto a su radio ( $Z/r$ ), el cual establece la posibilidad de un ión a permanecer en solución o a precipitar en medio acuoso <sup>[12]</sup>.

En la figura 1, se muestra el comportamiento geoquímico de los elementos, ilustrando la posición de un gran conjunto de iones. En el campo superior izquierdo se ubican los iones fácilmente solubles. En el campo central, aparecen asociados la mayor parte de los elementos de transición, y que en medio acuoso suelen hidrolizarse, formando óxidos u hidróxidos insolubles. En el extremo inferior derecho, aparecen las especies químicas con muy alta relación carga a radio, cuyo comportamiento en medio acuoso es mantenerse en solución vía formación de oxoaniones solubles <sup>[12]</sup>.

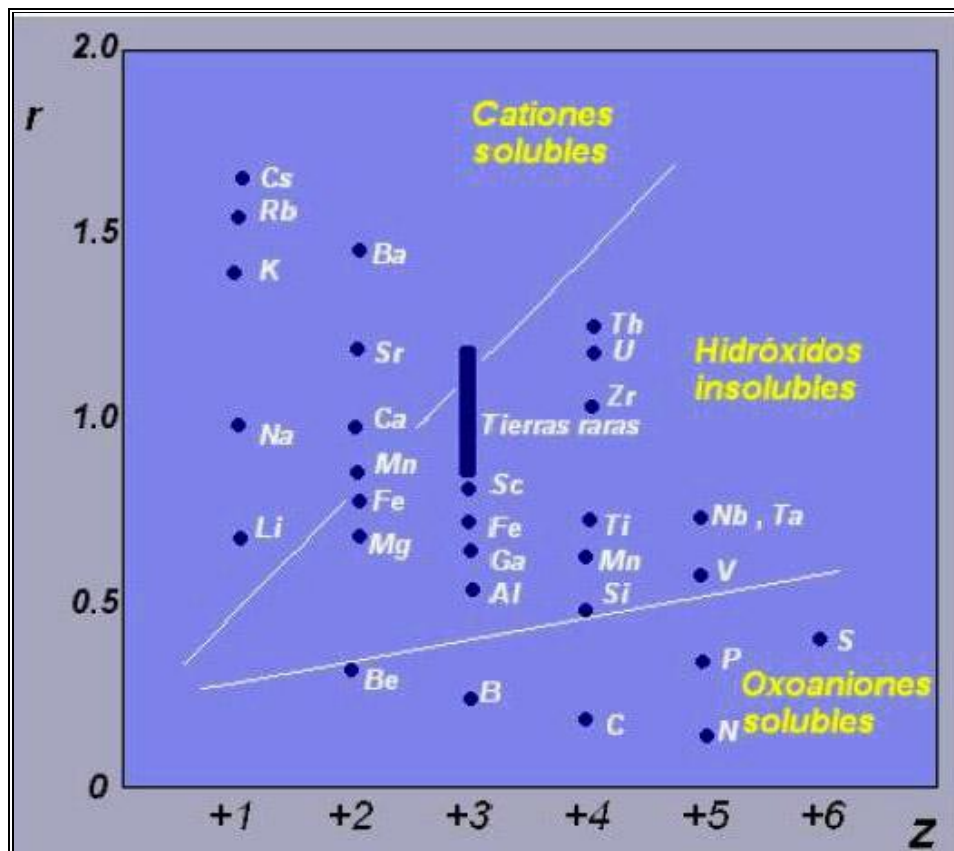


Figura 1. Relaciones carga/radio y comportamiento geoquímico. Tomado de<sup>[12]</sup>.

Por ejemplo, elementos como sodio, calcio y potasio, con un potencial iónico bajo permanecen en solución durante los procesos de meteorización y transporte. Por otro lado, los elementos con potencial iónico intermedio generalmente precipitan por hidrólisis, como por ejemplo los hidróxidos de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) y aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Por último, elementos con alto potencial iónico tienden a formar aniones solubles con oxígeno, ejemplo: nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ), entre otros<sup>[14]</sup>.

Otros factores que afectan la movilidad de los elementos en el medio sedimentario, son el pH y Eh. El pH o la concentración de protones, es muy importante con respecto a la solubilidad de una especie química, a tal punto que en muchos ambientes sedimentarios las condiciones particulares de pH propician la acumulación de un elemento por precipitación. En otros casos, condiciones

específicas de pH durante la meteorización de una roca parental determinan que un elemento se movilice en solución o se concentre en el suelo <sup>[12]</sup>.

El Eh es una medida de la disponibilidad de electrones en el medio sedimentario y determina qué especie en particular será termodinámicamente estable en el medio exógeno, definiendo el ambiente de óxido-reducción. Este condicionamiento es particularmente aplicable a los elementos químicos que posean la habilidad de presentar más de un estado de oxidación. En la figura 2, se muestra un diagrama de Eh-pH del sistema Mn-H<sub>2</sub>O.

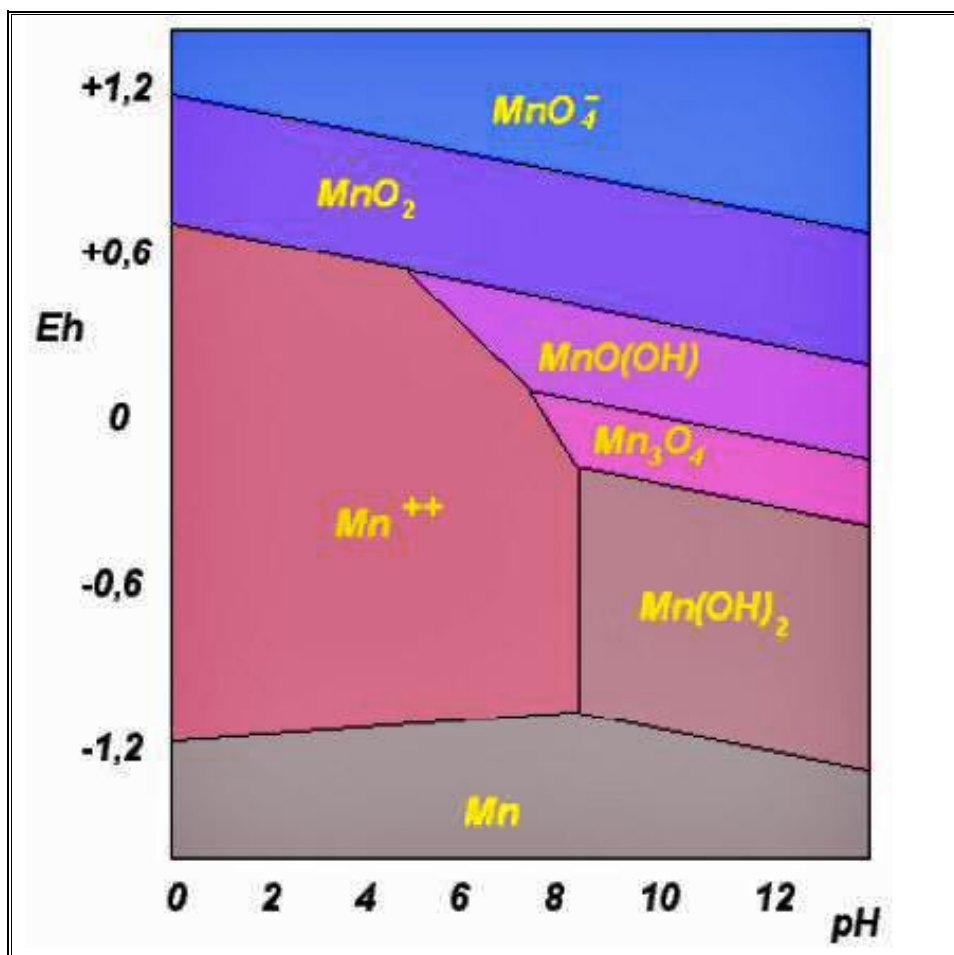


Figura 2. Diagrama Eh-pH para el sistema Mn-H<sub>2</sub>O (Tomado de [12])



Por ejemplo, el ión  $\text{Fe}(3+)$ , tradicionalmente considerado inmóvil por su insolubilidad en medio acuoso, se vuelve altamente soluble en medios ácidos ( $\text{pH} < 4,5$ ). El ión  $\text{Mg}(2+)$ , generalmente soluble, precipita como hidróxido en medio fuertemente alcalino ( $\text{pH} > 9$ ). También en el transporte de la sílice y el alúmina en solución el pH es de especial importancia, ya que en ambientes naturales el pH oscila entre 5 y 9, donde la sílice es considerablemente soluble y la alúmina prácticamente insoluble <sup>[11]</sup>. Así se arrastra la sílice en solución y la alúmina va siendo eliminada del medio, lo que favorece la formación de minerales de las arcillas a partir del mismo material, tal es el ejemplo de la caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:2$ ) o de la montmorillonita ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:4$ ) <sup>[14]</sup>.

En la naturaleza no puede encontrarse el manganeso en su estado nativo,  $\text{Mn}(0)$ , porque se ubica en un área donde los intervalos de Eh son muy bajos y no son naturales en el medio ambiente. A medida que se aumenta el Eh se observa la formación de distintas especies como la hausmannita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), la manganita ( $\text{MnOOH}$ ) y la pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ). Esta última es la más estable en condiciones fuertemente oxidantes en todo el intervalo de pH <sup>[14]</sup>. Sin embargo, otras especies químicas son sensibles al Eh del medio: Mo, S, Mn, Ce, N, Co, V <sup>[12]</sup>.

Todos estos procesos sedimentarios conducen a la generación de cuatro clases de componentes fundamentales, que en varias dimensiones constituyen todas las rocas sedimentarias: los componentes terrígenos siliciclásticos, los constituyentes químicos y bioquímicos, los constituyentes carbonáticos y los autigénicos.

Dependiendo de la abundancia relativa de cada componente se reconocen tres tipos fundamentales de rocas sedimentarias: rocas siliciclásticas o terrígenas, rocas químicas y bioquímicas y rocas carbonáticas <sup>[15]</sup>. El origen de cada una de las rocas es muy diferente al igual que su clasificación. Las rocas siliciclásticas se derivan de la fragmentación de rocas preexistentes, en cambio, los carbonatos se originan mayoritariamente por la acción de los organismos y características físico-químicas de las aguas.

El proceso de clasificación de los sedimentos se inicia observando la sección fina de una roca a través de un microscopio de luz polarizada, y es a partir de allí que se puede determinar cuáles son las propiedades que identifican dicha roca, las cuales son estudiadas bajo distintos métodos de clasificación dependiendo si la roca es clástica o no clástica <sup>[16]</sup>.

## **2.2 Rocas Siliciclásticas**

Las rocas siliciclásticas abarcan aproximadamente tres cuartos del total de las rocas sedimentarias en el registro geológico y están presentes en secuencias desde Precámbrico hasta el Holoceno, además, los minerales y fragmentos en este tipo de roca aportan información acerca de la naturaleza y localización de antiguos sistemas montañosos <sup>[15]</sup>. A este grupo pertenecen las areniscas, los conglomerados y las lutitas.

La composición depende de numerosos parámetros que operaron durante la pedogénesis, erosión, transporte, sedimentación y soterramiento como lo son: composición del área fuente, modificación por meteorización química, disgregación mecánica, entradas autigénicas, selección hidrodinámica y diagénesis. Todos estos parámetros están a su vez influenciados por el contexto tectónico de la región, el medio de transporte y energía, sedimentación, clima, vegetación, relieve, pendiente, lo cual afecta el registro químico de las rocas sedimentarias clásticas <sup>[17]</sup>.

Se componen principalmente de minerales silicatados derivados de la meteorización de rocas más antiguas como el cuarzo, el feldespato y de fragmentos de rocas o también de detritos generados por volcanismo <sup>[15]</sup>. También se componen de minerales de arcilla como la caolinita, montmorillonita, illita y clorita y en menor cantidad la glauconita, limonita. La caolinita es más abundante en los cinturones tropicales y la montmorillonita se forma especialmente en surcos medio oceánicos y cerca de los arcos isla, donde hay abundante material volcánico. En el resto de los fondos oceánicos el mineral de arcilla dominante es la illita <sup>[17]</sup>.

Los minerales de carbonato son el cemento más común en las rocas siliclásticas, en particular la calcita y menos común la dolomita. También óxidos de hierro como hematita, minerales de arcilla y zeolitas. Las zeolitas son minerales hidratados que ocurren como cemento principalmente en rocas volcánicas sedimentarias. Las principales zeolitas más comunes son la Analcima ( $\text{Na}_2(\text{AlSi}_4\text{O}_{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Chabazita ( $\text{Ca}(\text{AlSiO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Clinoptilolita ( $(\text{Na}_2\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{4.5}(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{20})$ ), entre otras <sup>[13]</sup>.

El tamaño de grano permite analizar en términos generales, la intensidad de la corriente o flujo que ha transportado los sedimentos, la distancia aproximada recorrida y el tipo de ambiente sedimentario con capacidad para transportar y depositar los sedimentos de acuerdo a su tamaño <sup>[18]</sup>

Esto tiene un impacto sobre la geoquímica de los sedimentos, ya que refleja el escogimiento hidrodinámico de los componentes minerales <sup>[19]</sup> y la concentración elemental absoluta podría decrecer en las fracciones gruesas, principalmente debido a la dilución con cuarzo.

### 2.2.1 Clasificación de Areniscas

La gran mayoría de los reservorios de hidrocarburos y gas en Venezuela se encuentran en areniscas correspondientes al Terciario <sup>[18]</sup> y por ello son de especial interés. Los granos que conforman la mayoría de las areniscas son principalmente cuarzo, feldespatos y fragmentos de roca, por tal motivo son los miembros del triángulo de clasificación que representa uno de los métodos más comunes para este propósito.

Existen diversos métodos para clasificarlas, para este estudio se utilizará el método de Dott (1964) modificado por Méndez <sup>[18]</sup> (fig. 3).

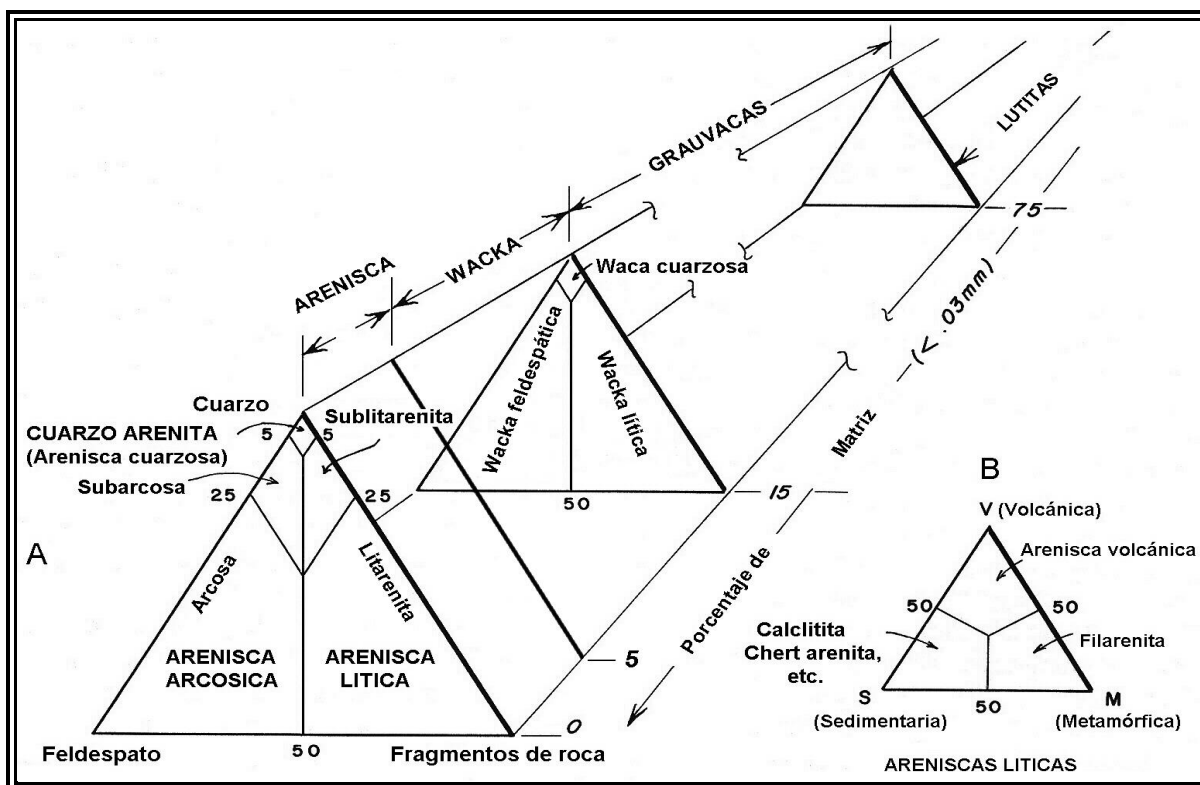


Figura 3. Clasificación de las areniscas en base a tres componentes minerales: Cuarzo, Fragmento de Roca o Feldespato. (Tomado de [18]).

Esta clasificación es totalmente descriptiva y utiliza dos criterios fundamentales:

- 1) La proporción de matriz, considerando como matriz cualquier material clástico ( $< 0.03 \text{ mm}$ ), independientemente de su origen. No se consideran otros componentes intersticiales como pueden ser los cementos.
- 2) La composición de los granos de arena que forman parte del esqueleto: cuarzo, fragmentos de roca y feldespatos <sup>[17]</sup>

Basándose en el contenido de matriz presente las areniscas se clasifican en dos familias: la de las Areniscas, las cuales contienen un porcentaje de matriz menor al 5% y se subdividen en cinco tipos de arenitas: cuarzo arenita (arenisca cuarzosa), arenisca lítica (litarenita), sublitarenita, arenisca arcósica (arcosa) y subarcosa <sup>[16]</sup>.

La cuarzo arenita contiene 95% de cuarzo o más y el resto es de feldespatos y fragmentos de roca. La arcosa posee más de 25% de feldespatos. Entre 25% y 5% de feldespatos se denomina subarcosa. La arenisca lítica presenta más del 25% de fragmentos de roca. Entre 25% y 5% de fragmentos de roca se denomina sublitarenita. Hasta con 5% de matriz son areniscas limpias. Una matriz entre 5 - 15% origina la arenisca wacka cuarzosa, wacka feldespática y wacka lítica. Con más de 15% de matriz arcillosa, menos del 75% de matriz detrítica y en general menos del 75% de cuarzo, se clasifican como areniscas grauvacas. De acuerdo a la composición, las grauvacas se dividen en grauvacas cuarzosa (cuarzovaca), grauvacas feldespática y grauvacas líticas. Más de 75% de matriz es una lutita o "mudstone".<sup>[18]</sup>

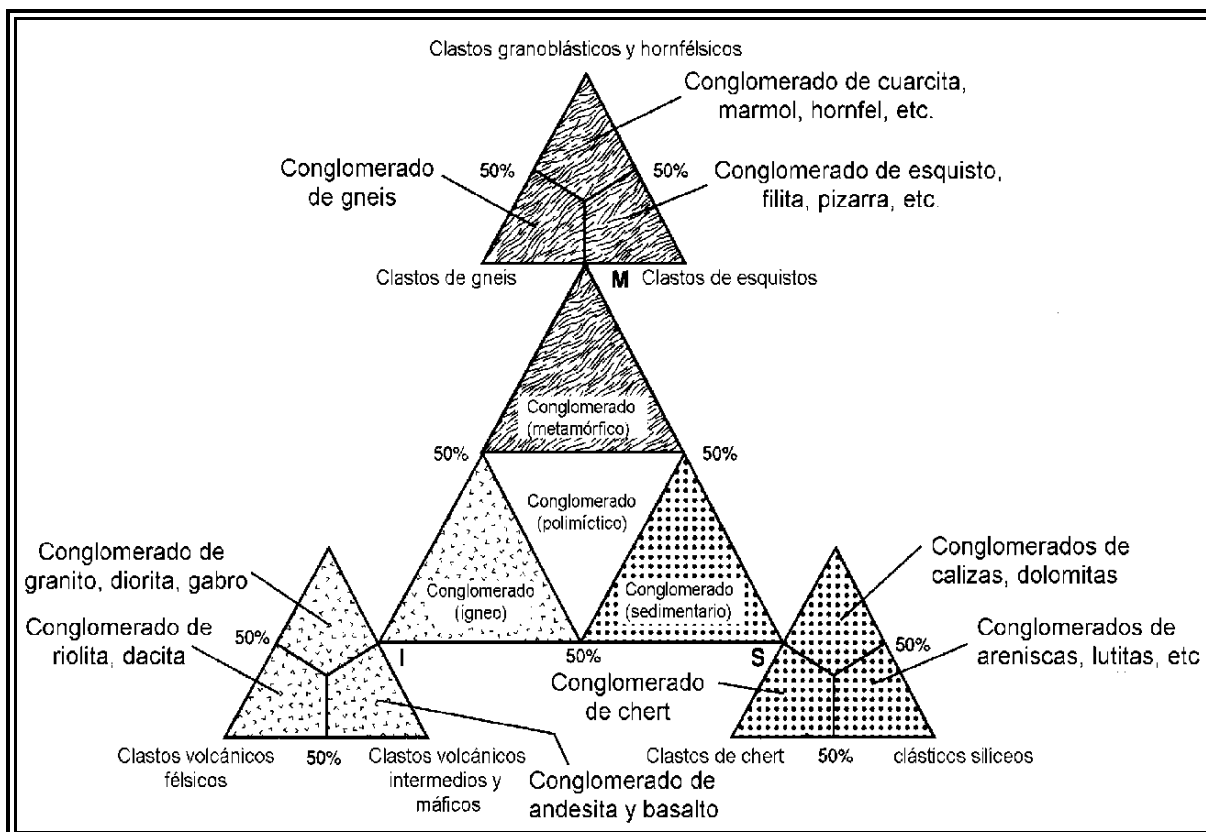
El triángulo más pequeño indica una clasificación adicional para las areniscas líticas. Con alto contenido de fragmentos volcánicos se puede denominar arenisca o arenita volcánica; con fragmentos de rocas metamórficas como pizarras, filitas y esquistos micáceos, se denomina filarenita; finalmente con fragmentos de calizas y dolomitas, se designa como calclitita y con fragmentos de chert, se define como chert arenita.

### 2.2.2 Clasificación de los Conglomerados

Los conglomerados pueden contener una amplia variedad de tipos de clastos, su estudio se enfoca más en la composición de los clastos que en la estabilidad de los mismos, ya que resulta favorable en estudios acerca de la roca fuente.

Con el propósito de clasificarlos, los clastos de conglomerado pueden ser agrupados en tres tipos fundamentales: ígneos, metamórficos y sedimentarios, según la abundancia relativa de los diferentes tipos de clasto como miembros de un triángulo de clasificación, así es normalizado en términos de estos tres miembros fundamentales. Aunque los nombres identifican la roca fuente del cual los conglomerados se formaron, esta clasificación es en gran parte descriptiva. La

figura4 muestra como pueden ser clasificados los conglomerados en base al tipo de clasto <sup>[15]</sup>.



**Figura 4. Clasificación de los conglomerados sobre la base de la litología de los clastos y el tipo de fábrica. (Tomado de <sup>[13]</sup> )**

El triángulo de clasificación de conglomerados (fig. 4), es dividido en cuatro campos para obtener cuatro clases de conglomerados: conglomerados metamórficos, conglomerados ígneos, conglomerados sedimentarios. El término polimítico se aplica de manera informal a todos los conglomerados que contienen clastos de litologías mixtas, sin embargo, esto es usado en un sentido formal en esta clasificación para denotar conglomerados originados de cantidades aproximadamente iguales de clastos metamórficos, ígneos y sedimentarios <sup>[13]</sup>.

Para llegar al nombre real de un conglomerado sobre la base de la litología dominante de los clastos, se requiere de los triángulos adyacentes del diagrama base. Estos triángulos adyacentes renormalizan los clastos a un 100% respecto al porcentaje relativo del tipo de clastos dependiendo su origen.

Esta clasificación simplemente formaliza el procedimiento de clasificación y ubica límites válidos en la composición de cada tipo de conglomerado sobre la base de tipos de clastos.

### **2.3 Rocas Carbonáticas**

Los sedimentos de carbonato luego de la litificación, se convierten en rocas como la caliza y la dolomía, las cuales son las rocas carbonáticas más abundantes y de mayor importancia, ya que con las condiciones adecuadas pueden representar grandes reservorios de hidrocarburos e importantes rocas madres.

Los minerales de carbonato se forman a partir de aguas sobresaturadas en carbonato de calcio por procesos realizados por los organismos para formar sus caparazones y partes esqueléticas, así como por precipitación química inorgánica en aguas sobresaturadas y en ambientes de alta evaporación que al litificarse constituyen las rocas calcáreas o de carbonatos <sup>[20]</sup>

La textura depositacional, así como las partículas sedimentarias presentes en las calizas, son indicativas de las condiciones del ambiente de sedimentación. A su vez, el contenido fósil de estas rocas representa la evolución de los organismos, paleoambientes y cambios en el nivel del mar desde el Pre-Cámbrico hasta el Reciente.

Estas se pueden clasificar a partir de características observables como color, tamaño de los granos, presencia o no de fósiles, cementación de la roca, presencia o no de matriz, dureza general. Posteriormente con las secciones finas y el uso del

microscopio polarizante se realiza el detalle del tipo e identificación de minerales, fósiles, porcentajes de matriz, cementos calcáreos, porosidad en la roca. Esto permite inferir el tipo de ambiente sedimentario con lo cual, no solamente se clasifica la roca, sino además se obtiene las características del tipo de depósito <sup>[20]</sup>.

Los granos no esqueléticos se derivan principalmente por mecanismos fisicoquímicos, entre los que se encuentran los ooides, pisolitas, peloides, pellets. Los granos esqueléticos están representados por los fragmentos y partes esqueléticos y los más importantes son los radiolarios (no calcáreo), diatomeas (no calcáreo), moluscos, corales, braquiópodos, briozoarios, esponjas, equinodermos, foraminíferos, algas calcáreas.

La micrita o lodo calcáreo, corresponde a un material de grano muy fino calcáreo del cual está compuesta la matriz de las rocas carbonáticas y se origina por diversos procesos tales como la precipitación química, la concentración de CO<sub>2</sub>, entre otros. Por otro lado en los espacios vacíos se desarrolla el cemento y pueden tener diversas composiciones el cual depende del ambiente diagenético en el cual se originan. El más abundante es la esparita, formada por precipitación directa de calcita con bajo Mg o por neomorfismo de la micrita compuesta por aragonito o calcita magnesiana.

### 2.3.1 Clasificación de Carbonatos

La clasificación más sencilla para los carbonatos marinos es la de Dunham (fig 5). Tienen un gran alcance para la comprensión del medio ambiente sedimentario en el cual se formó la roca e indirectamente aportan información genética. Es ampliamente usada para relacionar la textura depositacional con la diversidad de ambientes y facies sedimentarias que se encuentran en los complejos de carbonatos <sup>[20]</sup>.



En esta, se utiliza la presencia y porcentaje relativo de granos, micrita, la esparita o espacios porosos, el empaquetamiento y soporte de los granos entre sí, así como el nivel de energía que influye en el empaquetamiento de los granos y porcentaje de micrita.

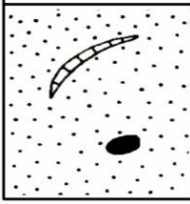
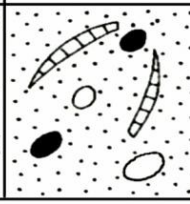

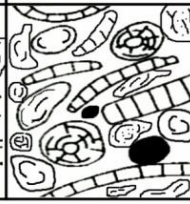
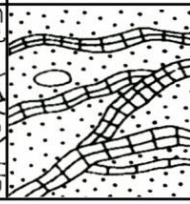
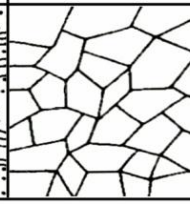
Textura deposicional reconocible					Textura deposicional no reconocible
Componentes originales no enlazados durante la deposición				Componentes originales enlazados en la deposición: intercrecimiento de materia esquelética, laminación contraria a la gravedad, organismos incrustantes y aglutinantes, sedimentos rellenos de cavidades de origen orgánico, etc.	
Contienen lodo (arcilla y limo fino de carbonato)		Sin lodo soportada por granos			Subdivididos por clasificaciones relacionadas con la textura física o diagénesis
Soportada por lodo		Soportada por granos			
Granos: <10%	Granos: >10%				
<b>Mudstone</b>	<b>Wackestone</b>	<b>Packstone</b>	<b>Grainstone</b>	<b>Boundstone</b>	<b>Carbonato cristalino</b>
					

Figura 5. Clasificación en base a la textura deposicional de Dunham para rocas carbonáticas.

(Tomado de <sup>[20]</sup>)

La clasificación de Dunham divide las rocas en dos grupos dependiendo de si poseen textura deposicional reconocible o no. Las que poseen textura deposicional reconocible se subdividen en aquellas donde sus componentes originales no se enlazan juntos en el momento de la deposición y las que se enlazan como un conjunto homogéneo durante la deposición. Estas últimas se denominan boundstone.

Aquellas que poseen textura deposicional reconocible se clasifican de acuerdo al porcentaje de micrita con respecto a los granos o viceversa, si hay ausencia de

micrita, si está soportada por granos o si existe espato de caliza. Se denominan mudstone, wackestone, packstone, y grainstone. Las que no poseen textura depositacional reconocible se denominan carbonatos cristalinos.

El carbonato **Mudstone** está asociado a ambientes con nivel bajo de energía, al igual que el **wackestone** pero este contiene más del 10% de granos. El **Packstone** contiene micrita entre los granos e indica un nivel de energía entre media y alta suficiente para el agrupamiento y soporte de granos entre sí. El **Grainstone** es asociado a ambientes con nivel de energía alta y suele estar formado por granos que se soportan entre sí gracias a la presencia de espacios porosos, como bioclastos, ooides, los cuales contienen cemento.

El **Boundstone** se forma en ambientes con un nivel de energía muy alto y se utiliza como sinónimo de calizas arrecifales. El **Carbonato Cristalino** se forma durante la sedimentación como tal y no poseen textura reconocible, por ende no se reconoce el nivel de energía del ambiente de formación.

Un mayor porcentaje de micrita es indicativa de aguas más tranquilas y a medida que incrementa la cantidad de granos mayor será el nivel de energía de las aguas. Igualmente las rocas cuyo soporte de los granos está constituido por lodo representan un ambiente de menor energía que aquellas cuyo soporte de granos no es de micrita.

La gran mayoría de los sedimentos de carbonatos están asociados a ambientes marinos, donde también se incluyen los ambientes transicionales. Estos ambientes comprenden las zonas costeras, neríticas y oceánicas con sus respectivas divisiones (fig. 6): la Zona nerítica correspondiente a la zona supralitoral, eulitoral y sublitoral, comprende la plataforma hasta los 200 m de profundidad. Desde 200 a 2000 m de profundidad corresponde a la Zona batial y comprende el talud proximal, distal y parte de las cuencas oceánicas. La Zona abisal y áreas de cuencas profundas están

limitadas por la profundidad, hasta unos 6000 m. A partir de los 6000 m de profundidad se denomina Zona Hadal.

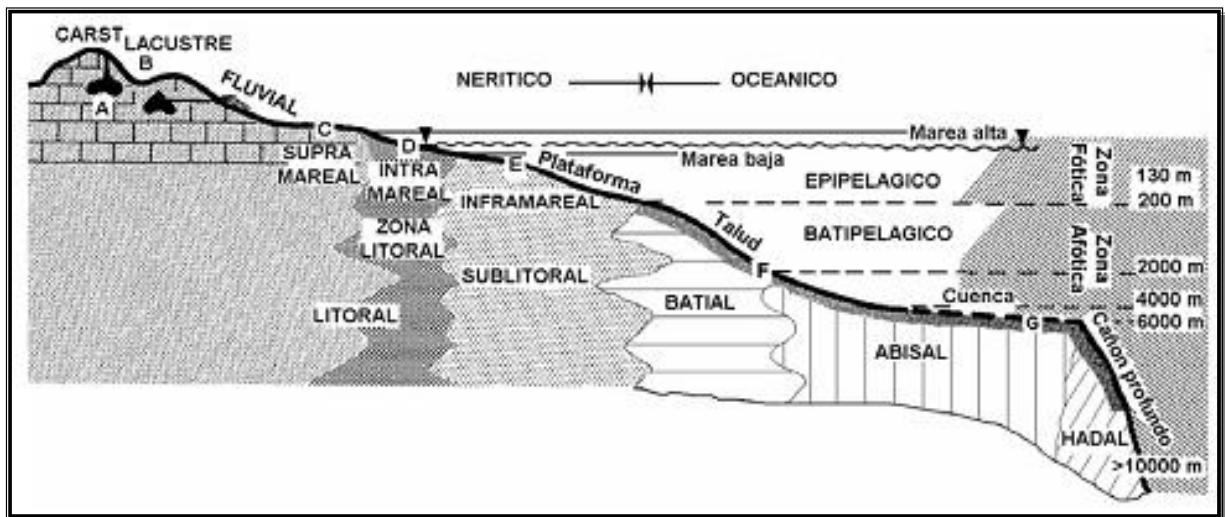


Figura 6. Clasificación oceanográfica con la distribución de las diversas zonas oceánicas.

(Tomado de [18]).

## 2.4 Quimioestratigrafía

Se entiende por Quimioestratigrafía, la rama de la Estratigrafía en la que se hace uso de cualidades o atributos químicos para caracterizar una columna estratigráfica. Desde este punto de vista, una o varias cualidades químicas de una roca estratificada pueden servir de criterio para delimitar facies químicas (quimiofacies) [12].

La quimioestratigrafía de las secuencias sedimentarias involucra la aplicación de la geoquímica de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, para la caracterización y subdivisión de la secuencia, en unidades geoquímicamente distintas. La geoquímica de los sedimentos es altamente variable y es sensible a los mínimos cambios en la composición. Por lo tanto, sucesiones sedimentarias

aparentemente uniformes pueden mostrar diferencias primarias en la química de sus minerales constituyentes <sup>[21]</sup>. Estas variaciones temporales en la concentración de los atributos químicos permiten determinar procesos y condiciones sedimentarias del ambiente depositacional y de los sedimentos que dieron origen a la roca <sup>[22]</sup>.

La gran sensibilidad de los elementos químicos a los cambios ocurridos en el medio de sedimentación, proporciona una herramienta útil en el campo del estudio estratigráfico, reduciendo el grado de ambigüedad e incertidumbre comúnmente asociado a la mayoría de las herramientas estratigráficas tradicionales, empleadas para la caracterización y correlación de secuencias sedimentarias <sup>[12]</sup>.

#### 2.4.1 Perfiles Quimioestratigráficos y Curvas de Acumulación Porcentual

La forma más sencilla de llevar a cabo un estudio quimioestratigráfico es a través de la elaboración de un perfil de la concentración de un elemento químico medido en la muestra de roca, en función de su posición en la columna estratigráfica. Estos gráficos son utilizados para identificar los cambios geoquímicos asociados a algún evento geológico, ya que estos se reflejan como cambios en los patrones de distribución de los elementos químicos a través de la secuencia estratigráfica <sup>[19]</sup>.

Debido a que la composición química de un estrato en una secuencia cualquiera es función directa de la litología que la determina, los perfiles quimioestratigráficos de elementos químicos suelen ser un reflejo de la litología. Por lo tanto, la definición de una quimiofacie recibe sustentación en la medida que se cuente con un gran número de perfiles y que en un conjunto apropiado de ellos aparezcan las mismas tendencias o patrones de inflexión de los perfiles (fig.7) <sup>[12]</sup>.

Las curvas de acumulación porcentual representan otra herramienta gráfica en la cual se muestra la tasa de acumulación porcentual de un atributo en función de la altura estratigráfica. Esto permite evaluar analíticamente los puntos donde las tasas

de acumulación o de pérdida de un atributo químico o elemento representan un cambio significativo.

Si las inflexiones de los perfiles quimioestratigráficos y los cambios de pendiente de las curvas acumuladas coinciden en una misma altura estratigráfica para un buen grupo de atributos o elementos, esto se define como un punto límite entre dos quimiofacies. De esta manera los cambios en la pendiente pueden ser interpretados como cambios en las quimiofacies <sup>[12]</sup>.

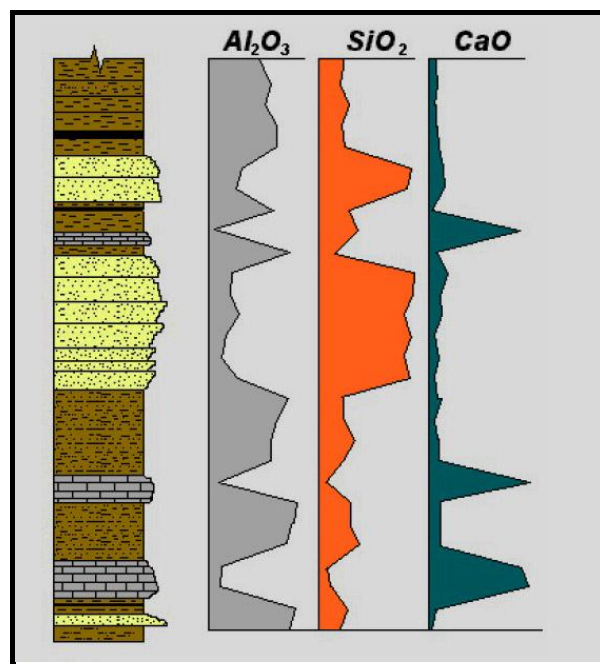


Figura 7. Ejemplo de perfil quimioestratigráfico (Tomado y modificado de [12]).

## 2.5 Estadística Básica

### 2.5.1 Estadística Descriptiva

Los estudios quimioestratigráficos implican el estudio de numerosas variables que generan una amplia matriz de datos, por lo cual se recurre a herramientas estadísticas para el tratamiento de los mismos y su posterior interpretación.

Los estudios estadísticos se dividen en dos tipos, los descriptivos en donde se resume la información y se destacan las características más resaltantes del grupo que se estudia; y los comparativos donde se busca si existe diferencia entre dos o más grupos y buscar explicar estas diferencias.

La estadística Descriptiva estudia la distribución de datos de una población para así obtener una idea de la tendencia que adoptan los mismos, bien sea hacia valores altos, intermedios y bajos <sup>[23]</sup>. Para esto se hace el Análisis Exploratorio de Datos (AED), el cual tiene como finalidad examinar los datos previamente a la aplicación de cualquier técnica estadística.

Esta busca identificar y localizar la mediana de las muestras, el grado de dispersión de los datos centrales (cuartiles), los valores anómalos y detectar los diferentes patrones de distribución que pueden tener las concentraciones de los elementos a partir de un grupo determinado de datos <sup>[21]</sup>.

Este tipo de análisis incluye la utilización de una serie de herramientas gráficas que permiten visualizar el comportamiento de una determinada variable. Una de las principales es la caja gráfica o *Box –Plot* (fig. 8), la cual se emplea para conocer como es la dispersión y el comportamiento de los valores con respecto a uno central. También se emplea para determinar valores extremos o anómalos, que son aquellos que están por debajo o por encima del percentil 25 o 75, respectivamente <sup>[21]</sup>.

Los histogramas de frecuencia (fig. 9), son otra herramienta mediante la cual la población de datos evaluada queda representada por una serie de barras. Este gráfico se utiliza para representar distribuciones de frecuencias en escala cuantitativa continua <sup>[24]</sup>. La disposición que tomen estas barras suministra información relevante sobre el comportamiento del conjunto de datos; si este muestra una disposición simétrica o de campana, es porque las observaciones que equidistan del máximo central tienen la misma frecuencia o distribución normal.

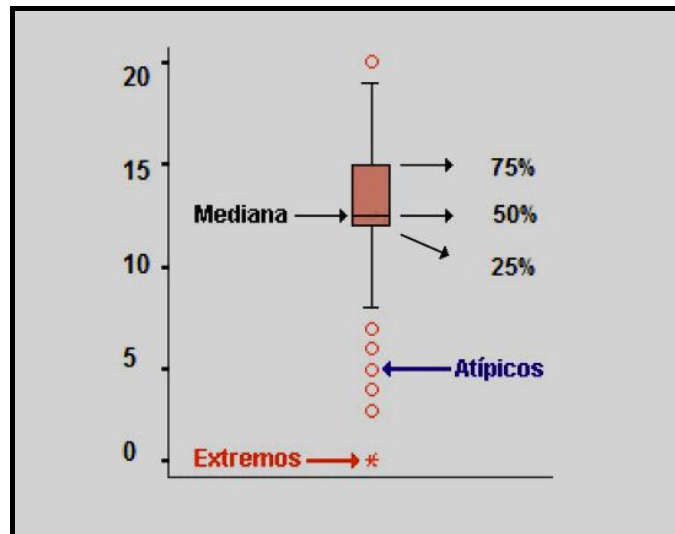


Figura 8. Modelo de diagrama de caja

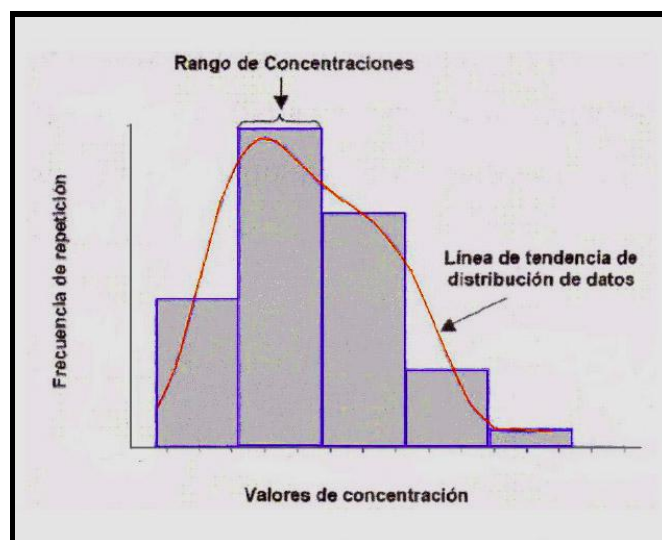


Figura 9. Modelo de histograma de frecuencia.

### 2.5.2 Estadística Multivariada

Esta comprende un conjunto de métodos cuya finalidad es analizar una matriz de datos con numerosas variables (multivariantes), para evaluar e interpretar cambios que pueden estar ocurriendo simultáneamente dentro de una población <sup>[21]</sup>. Entre las técnicas de análisis de datos multivariantes más comunes se encuentran el análisis

de componentes principales, el análisis de varianza, el análisis de agrupamiento, el análisis de agrupamiento restringido, entre otras.

El Análisis de Agrupamiento, busca establecer relaciones de cercanía o lejanía de un grupo de datos heterogéneos, de tal forma que se agrupen las variables con base en una posible similitud que exista entre ellas. A cada uno de esos grupos se les denomina clusters <sup>[21]</sup>. Para la búsqueda de clusters, se condensan los datos de acuerdo a su parecido dentro de un grupo, estableciendo la mínima varianza entre ellos, pero a su vez los grupos así formados deben ser lo más heterogéneos posible para poder subdividir la población originalmente evaluada.

El método empleado para graficar este tipo de análisis es el **dendrograma** (fig.10), que muestra la distancia o disimilitud entre las variables o muestras versus la posición agrupada de las variables o casos agrupados, el número de conglomerados final viene determinado por el criterio del analista <sup>[25]</sup>.

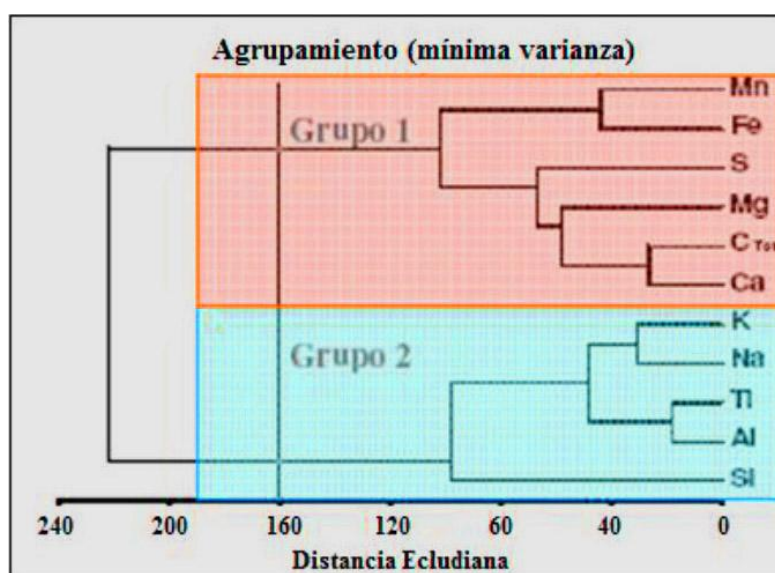


Figura 10. Ejemplo de Dendrograma



## 2.6 Difracción de rayos – x

Es una técnica que permite determinar y estudiar la estructura interna de sustancias sólidas, tanto de origen sintético como natural y se encarga de estudiar dos áreas generales: estudio de la estructura de sustancias puras monocristalinas, o Cristalografía de Rayos-X, e identificación de las especies constituyentes en sustancias simples y complejas. Esta última trabaja a partir de la comparación con patrones típicos de difracción y se conoce como Difractometría de Polvo o Difracción de rayos-X <sup>[26]</sup>.

La difracción es un fenómeno que se produce cuando una onda al propagarse encuentra una abertura de tamaño comparable a su longitud de onda. Cuando un haz de rayos-x pasa por un átomo, se genera un campo eléctrico que acelera los electrones, el cual induce una serie de ondas electromagnéticas. Si la diferencia del camino que recorren estas ondas es un número entero ( $n$ ) de la longitud de onda ( $\lambda$ ), entonces las ondas se suman y la superposición de las ondas difundidas por cada uno de los átomos da a lugar a la difracción.

De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles, donde el ángulo  $\theta$  se denomina ángulo de Bragg o ángulo de reflexión.

$$n \lambda = 2 d \text{ Sen } \theta \text{ (Ley de Bragg)}$$

El análisis del patrón de difracción, permite conociendo el ángulo de incidencia  $\theta$  (fig.11) y la longitud de onda  $\lambda$ , determinar el espaciado  $d$  entre los planos que forman el cristal, lo que corresponde a la geometría y a las distancias particulares de

la celda unidad, donde el ángulo  $\theta$  se determina experimentalmente mediante esta técnica <sup>[26]</sup>.

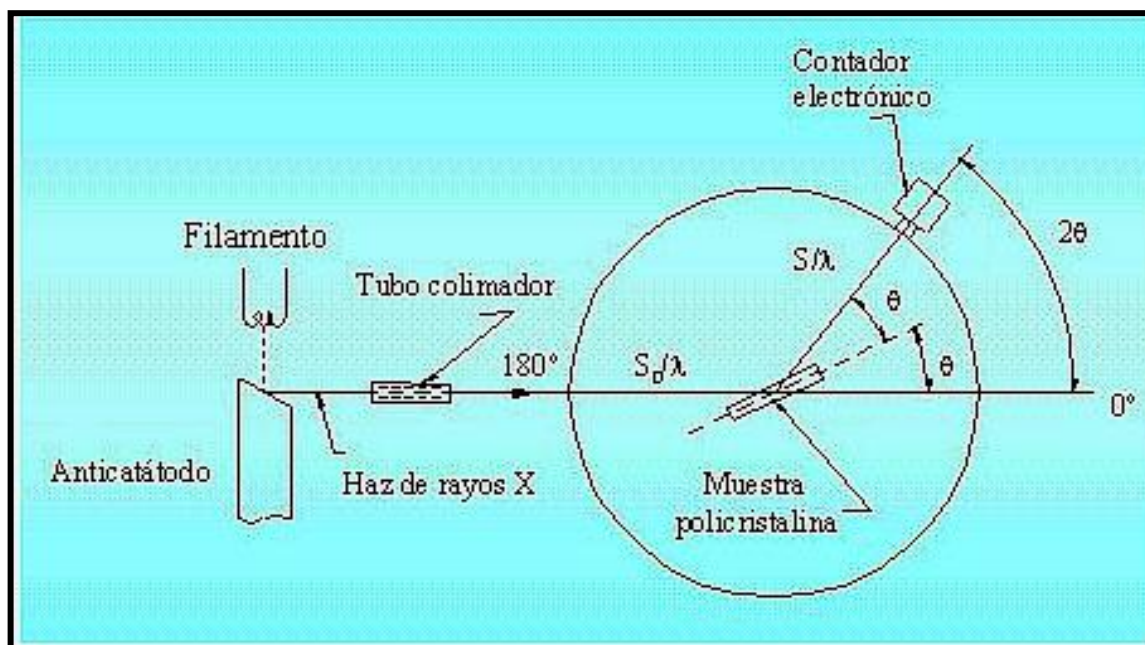


Figura 11. Esquema básico de un equipo de difracción (Tomado de <sup>[27]</sup>)

El método de preparación de muestra más utilizado es el Método del Polvo, en donde la muestra cristalina se pulveriza en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo inferior a las  $50\mu\text{m}$ . El análisis químico cualitativo por difracción de rayos-x, consiste en la identificación o elucidación del patrón de difracción del mismo. Una sustancia cristalina dada, siempre produce un patrón característico de difracción ya sea como una sustancia pura o como constituyente de una mezcla.

De esta forma, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química <sup>[28]</sup>. Esto se realiza haciendo la comparación del patrón difracción de la muestra con la base de datos de difracción para Rayos-X preparados por la

American Society for Testing Materials (ASTM), donde se registran los espaciados  $d$  de miles de sustancias cristalinas.

Las principales ventajas de este método, es que con poca cantidad de muestra se obtiene información acerca de cómo existe la sustancia en la muestra, como es su estructura y la forma de la combinación química de los elementos en una fase determinada <sup>[28]</sup>, además de ser un método no destructivo. Se aplica principalmente en el análisis de muestras de yacimientos minerales, arcillas, rocas, materiales de metalurgia, refractarios, entre otros.

## **2.7 Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado**

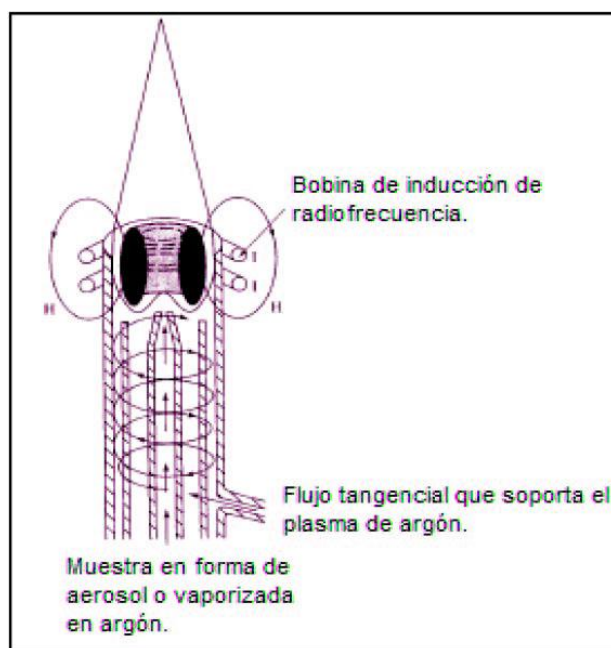
La Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente, es una de las diversas técnicas disponibles para el análisis espectroscópico y es propuesta para la determinación de las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza. Esta técnica se basa en la formación de una especie atómica mediante la inducción de esta especie a un estado excitado, que al relajarse emite una radiación en forma de luz, la cual es característica de ese elemento en particular.

El equipo utiliza un plasma como fuente para la atomización y excitación. Un plasma es un gas altamente ionizado y eléctricamente neutro, que se caracteriza por alcanzar altas temperaturas, en un rango entre los 600°K y los 8000°K. Muchos plasmas operan con gas argón o helio puro, los cuales crean una atmósfera inerte y evitan la combustión <sup>[29]</sup>. Mediante esta técnica es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa.

La muestra en solución, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador, allí es transformada en aerosol gracias a la acción del gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, donde se genera un

plasma que proviene del flujo de gas argón sometido a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia.

Este plasma se origina en un quemador o *torch* (fig.12), el cual consta de tres tubos concéntricos de cuarzo situados dentro de una bobina de inducción que funciona como un extremo libre de un generador de radio frecuencia. La descarga del plasma se mantiene entre la bobina de carga y la torch mientras la radiofrecuencia se mantenga. Entonces esta energía es transferida a través del proceso de acoplamiento inductivo: los iones y electrones generados fluyen en una trayectoria circular en el área limitada por las espiras que están perpendiculares al flujo del gas que emerge de la torch.



**Figura 12. Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo. (Tomado de [28])**

En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados y excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las

radiaciones, relacionándolas con la concentración de cada elemento en la muestra [29].

La ventaja del análisis ICP es su límite de detección muy bajo y es especialmente apropiado para la determinación de concentraciones pequeñas de elementos difíciles a atomizar como los elementos de las tierras raras (REE), los elementos alcalinotérreos, así como de otros elementos como B, Si, U, P, W y Ta.

Estos elementos, caracterizados por una afinidad alta respecto al oxígeno, introducidos en una llama de absorción atómica tienden a formar radicales de óxido o de hidróxido, que no se disocian más. A las altas temperaturas de ionización establecidas en el plasma no ocurre esto y se logra la atomización o la ionización de los elementos.

Otras ventajas del método ICP son la determinación simultánea de varios elementos y su susceptibilidad baja con respecto a interferencias químicas, rapidez en el análisis y versatilidad respecto con otras técnicas analíticas [28].

Una desventaja es su menor reproducibilidad en comparación con la espectrometría por absorción.

Adicional, se enumeran otras ventajas referidas por Rivera (2008) [30]:

- La técnica permite el análisis de soluciones, sólidos disueltos y análisis directo de sólidos empleando técnicas especiales.
- Puede realizar la determinación del 80% de los elementos de la tabla periódica.
- Los límites de detección encontrados oscilan entre 0,1 y 10 µg/L.
- La precisión de la técnica expresada como desviación estándar relativa, está entre 0,5 y 2 %.
- Permite trabajar con pocos mililitros de muestra.
- Bajo ruido y poca radiación de fondo.

- Permiten la determinación de no metales como Cl, Br, I y S.

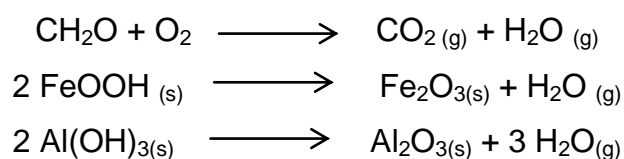
Con respecto a las ventajas fundamentales de la utilización de la llama como fuente de excitación son que los espectros son muy sencillos debido a la baja energía de excitación de la llama que da lugar a pocas líneas de emisión y que los resultados cuantitativos tienden a ser más reproducibles debido al mejor control de las variables en una excitación por llama.

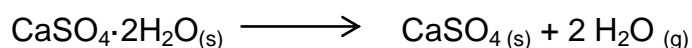
## 2.8 Determinación de volátiles por gravimetría

Consiste en la determinación de los cambios de masa en función de la temperatura [31]. Esta permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso en una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada [28].

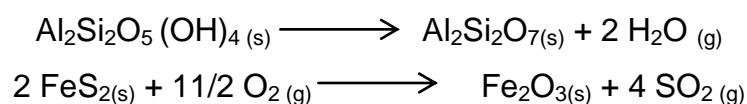
Un cambio de masa en una temperatura específica, identifica la presencia de un compuesto químico particular. La magnitud del cambio de masa indica la cantidad del compuesto en la muestra. De esta manera, por diferencia de pesos entre la muestra inicial sin calcinar y la muestra calcinada, se determina el porcentaje en peso de compuestos volátiles en la muestra [28].

Con esta técnica se pueden caracterizar materiales debido a que a cada temperatura se promueven distintas reacciones. Se ha establecido que a 105°C se pierde el agua de humedad o agua adsorbida de los productos de hidratación. Entre 105°C y 450°C en presencia de oxígeno tiene lugar la combustión de la materia orgánica y son deshidratadas fases minerales como los oxihidróxidos de hierro y aluminio, así como el yeso. [28][31]

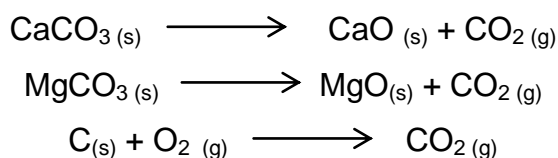




Entre 450°C y 550°C ocurre la descomposición de las arcillas y de los sulfuros de hierro según las siguientes reacciones:



Entre 550°C y 800°C se da la descomposición térmica de los carbonatos de calcio y magnesio, los cuales pierden dióxido de carbono a 750°C aproximadamente. y también se produce la combustión del grafito, como es mostrado en las siguientes ecuaciones <sup>[31]</sup>:



### 3 MARCO GEOLÓGICO

#### 3.1 Geología Regional

Durante el Oligoceno y Mioceno, temprano gran porción del noroccidente venezolano fue abarcado por una cuenca. En esta afloraban esencialmente depósitos que cubren desde el Eoceno superior hasta el Cuaternario, y que se conoce como la cuenca de Falcón o Canal Falconiano, como ha sido descrita en la literatura. Esta es una cuenca sedimentaria insaculada, individualizada después del período orogénico del Eoceno superior y la cual comenzó a recibir sedimentos probablemente en el Oligoceno inferior <sup>[9]</sup>.

La cuenca terciaria de Falcón (fig. 13) se encuentra localizada en el noroeste de Venezuela, estado Falcón, y comprende al estado Falcón propiamente dicho, exceptuando la península de Paraguaná, y la parte más septentrional del estado Lara. Esta región ocupa actualmente una extensión geográfica de 35.000 Km<sup>2</sup> aproximadamente. Los límites son al oeste con la cuenca del Lago de Maracaibo, al norte y este por la línea de costa del Golfo de Venezuela, el Golfete de Coro, el Istmo de Los Médanos y por la costa del Atlántico hasta el Golfo Triste y hacia el sur por una serie de elevaciones denominadas Sierra de Churuguara. La cuenca se prolonga hacia el norte y noreste y dentro de las aguas territoriales venezolanas [9].

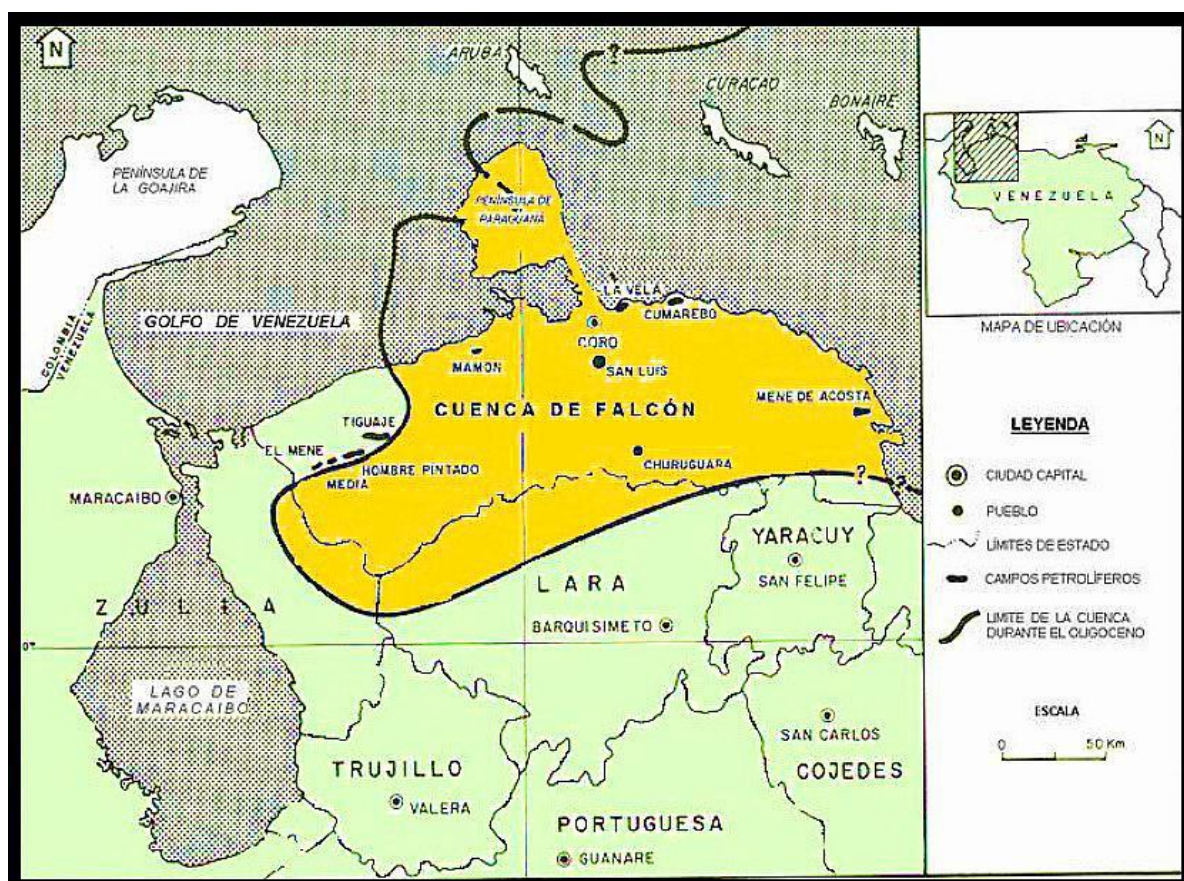


Figura 13. Localización de la cuenca de Falcón y sus límites durante el Oligoceno (Tomado de [32]).



Dicha cuenca se instaló en su parte oriental y central sobre el basamento alóctono caribeño, sobrecorrido durante la fase de compresión de edad paleoceno-eoceno inferior <sup>[33,34]</sup>, que afectó el oeste de Venezuela.

Baquero (2011) <sup>[35]</sup>, sugiere que el norte de la plataforma continental de Venezuela está sustentado por un complejo de rocas ígneas y metamórficas, la cual aflora en las islas venezolanas. Este complejo de rocas ígneas y metamórficas tienen sus historias geológicas propias del Grenviliano <sup>[36]</sup>, Paleozoicas <sup>[37,9]</sup> y Mesozoicas, y es durante el Paleoceno – Eoceno Medio? que se emplazan sobre el continente suramericano, manifestándose así en el margen septentrional de Venezuela como masas alóctonas-parautóctonas que afectaron a las unidades sedimentarias del Cretácico Superior y del Paleoceno tardío – Eoceno Medio.

A partir de ese momento comienza a generarse una fase distensiva en todo el límite entre las Placas trayendo como consecuencia la formación de una serie de cuencas a lo largo de dicho margen, dentro de las cuales se encuentra la cuenca de Falcón <sup>[38]</sup>.

Existen diversas teorías que explican la evolución de la cuenca de Falcón:

- Muessig (1984) <sup>[39]</sup>, propuso el modelo “*pull-apart*” que explica que la cuenca de Falcón se originó en el Cenozoico como consecuencia de efectos transtensionales relacionados con fallas transcurrentes, con una dirección similar a las de las Fallas de Oca y San Sebastián. Este generó una zona de extensión definida por fallas normales de dirección noreste, entre el margen del norte de Sur América, el ridge de Curazao y el sistema de fallas Oca- San Sebastián <sup>[40]</sup>.
- Macellari (1995) <sup>[3]</sup>, postuló que la cuenca evolucionó por los desplazamientos laterales durante el Eoceno, que dieron origen a una serie de cuencas “*pull-apart*” episuturales <sup>[40]</sup>. Su modelo permite explicar los flujos basálticos

orientados en el centro de la cuenca falconiana, como respuesta flexural a la carga producida por un frente de cabalgamiento que avanzaba desde el sur.

- Audemard (1995) <sup>[33]</sup>, explica la evolución de la cuenca a través de un proceso de rifting de edad Eoceno Tardío-Oligoceno, de forma generalizada sobre todo el margen septentrional venezolano. Este evento culminaría en el límite Oligoceno-Mioceno y su punto de máxima profundización se evidencia por un grupo de intrusiones y coladas basálticas y la colmatación sedimentaria. El cierre de la cuenca se inicia con un proceso de inversión tectónica del Mioceno medio al temprano y luego otra compresión Mioceno-Plioceno <sup>[40]</sup>.
- Porras (2000)<sup>[6]</sup>, considera que el origen de la cuenca Falcón-Bonaire está asociado a colapsos extensionales internos dentro de una cuenca back-arc, en un orógeno de flotación, que colisionó oblicuamente con el extremo noroccidental de la Placa Sur Americana, suturándose diacrónicamente de oeste a este desde el Cretácico Tardío hasta comienzos del Mioceno Temprano <sup>[39]</sup>.
- Recientemente, Bezada et al. (2008) <sup>[7]</sup> indican que los estudios sísmicos y gravimétricos soportan un origen de rift para la cuenca de Falcón <sup>[8]</sup>

Durante el Oligoceno–Mioceno, se desarrollaron los procesos sedimentarios característicos de la cuenca de Falcón, básicamente en la región central y norcentral de Falcón <sup>[2]</sup>. La sedimentación en Falcón probablemente se inició en el Eoceno medio tardío en el oeste y del Eoceno tardío al temprano en el este. En el Eoceno Superior (fig. 14), la paleogeografía consistía de una zona de sedimentación nerítica que migró hacia al norte junto con la paleocosta del Sur; el Alto de Paraguaná pasa a ser una isla debido a la transgresión marina de ese momento (Formación El Paraíso) y en ese mismo período empiezan a intrusionar los basaltos en el centro de la cuenca <sup>[41]</sup>.

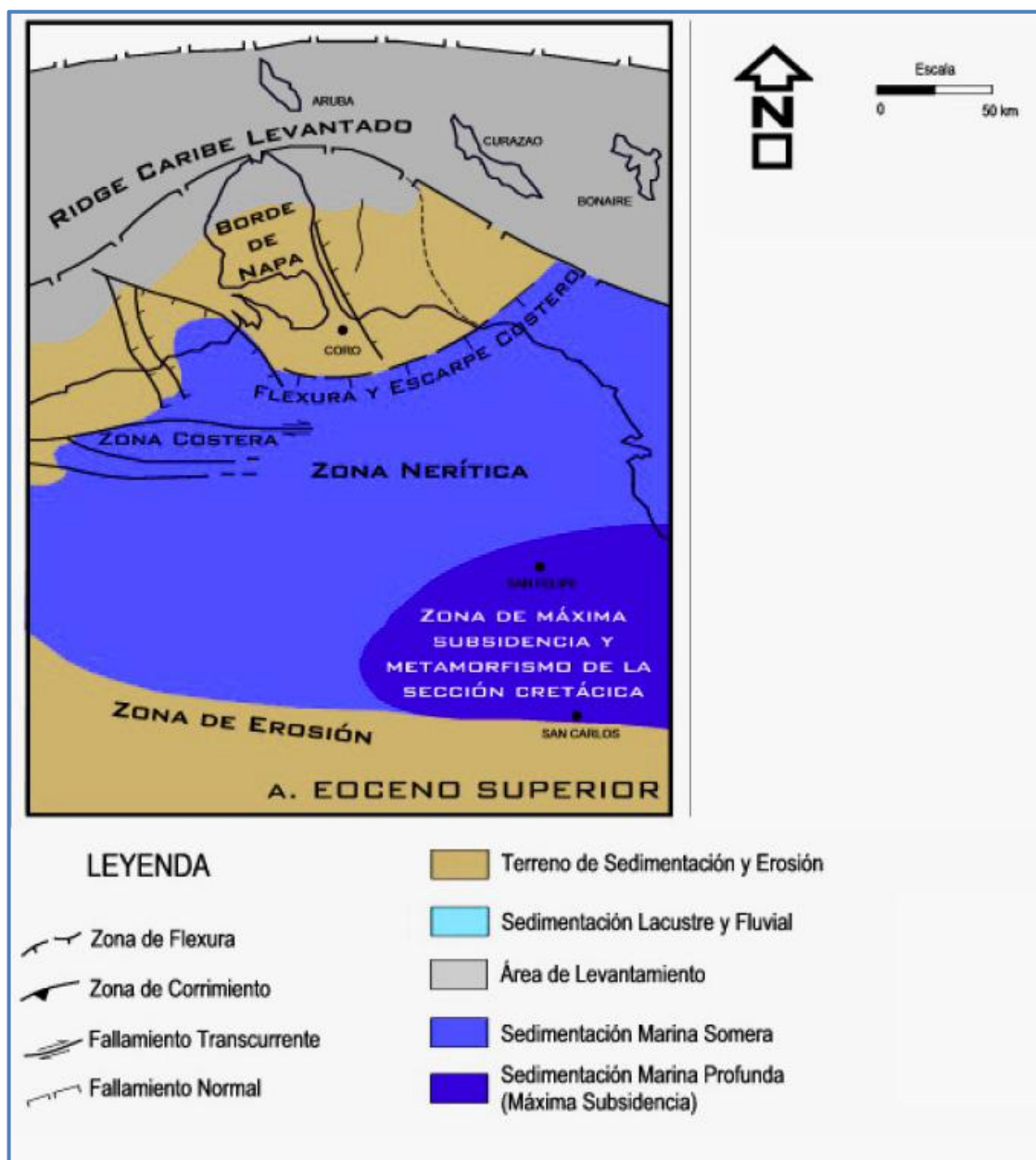


Figura 14. Situación Paleogeográfica en el Eoceno Superior (Tomado de <sup>[3]</sup>)

El eje de la sedimentación es desplazado hacia el norte del anticlinorio de Falcón, producto de la inversión de la cuenca sufrida durante el Mioceno medio-inferior, sin embargo el sector oriental de la cuenca, preservó su geometría de cuenca marina profunda hasta el Mioceno Superior tardío, permitiendo la acumulación de una potente secuencia pelítica denominada Grupo Agua Salada <sup>[38]</sup>.

En el Eoceno medio, tuvo lugar una extensa transgresión hacia el oeste-suroeste y su presencia aflorante se encuentra en las secciones tipo de las Formaciones Santa Rita y Jarillal, mientras que la Formación La Victoria presenta características regresivas que son posible antecedente del levantamiento y erosión que fueron característicos de este período, los cuales cambiaron todas las condiciones paleoambientales en toda Venezuela Occidental al llegar a término <sup>[9]</sup>.

Entre las rocas más antiguas de la cuenca falconiana reportadas en superficie en Falcón suroriental, se encuentra la Formación Cerro Misión, que comprende las lutitas oscuras calcáreas con presencia de foraminíferos planctónicos que representan la secuencia inicial del para-autóctono <sup>[42]</sup>.

Esta Formación sólo aflora en dos cuerpos relativamente pequeños: en la quebrada Yaracuybare y en una pequeña quebrada que drena hacia el norte del Cerro Misión a 20 km al oeste del anterior, que corresponde a la localidad tipo <sup>[43]</sup>. La unidad también se ha encontrado en el subsuelo en diversos pozos perforados al sureste del estado Falcón, entre ellos Riecito-1, TOC-1S, EGT-1, EGT-2A y EGT-3 (fig.15). Estos tres últimos se ubican costas afuera en el Golfo Triste <sup>[44]</sup>.

No se tiene clara evidencia de la historia anterior al Oligoceno superior en la parte nororiental de Falcón. Todo parece indicar que la sedimentación siguió quizás sin interrupción, desde el tiempo de Cerro Misión. Sin embargo, los sedimentos más antiguos reportados hasta la fecha pertenecen a la Formación Guacharaca, del Oligoceno superior <sup>[32]</sup>. El conjunto Mioceno medio y superior presenta características menos marinas que el conjunto subyacente.

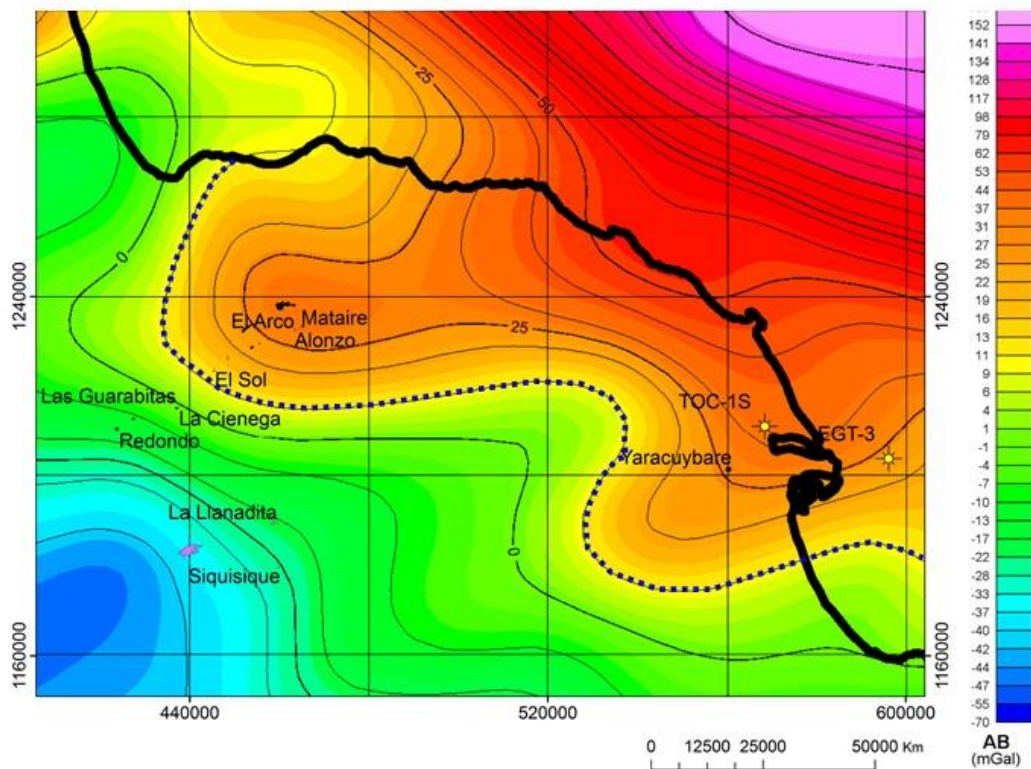


Figura 15. Ubicación de los cuerpos ígneos de Falcón Central, Yaracuybare y los pozos TOC-1S y EGT-3. Fragmento del mapa de anomalías de Bouguer de Venezuela noroccidental. Escala en miligales. (Tomado de <sup>[45]</sup>)

## 3.2 Geología Local

### 3.2.1 Formación Cerro Misión

Esta se ubica en el Distrito Silva del Estado Falcón y aflora en el borde sur de la cuenca de Falcón oriental, sus coordenadas son  $10^{\circ}52'16.00''N$   $68^{\circ}32'48.00''$  (fig. 16). La Formación Cerro Misión puede reconocerse en pozos perforados en Riecito y El Mene de Acosta, además de los afloramientos de los altos de La Esperanza y Guacharaca <sup>[9]</sup>.

La Formación Cerro Misión, de edad establecida como Eoceno Superior, es el inicio de la sección sedimentaria del Terciario en el Falcón oriental y en ella se reconocen

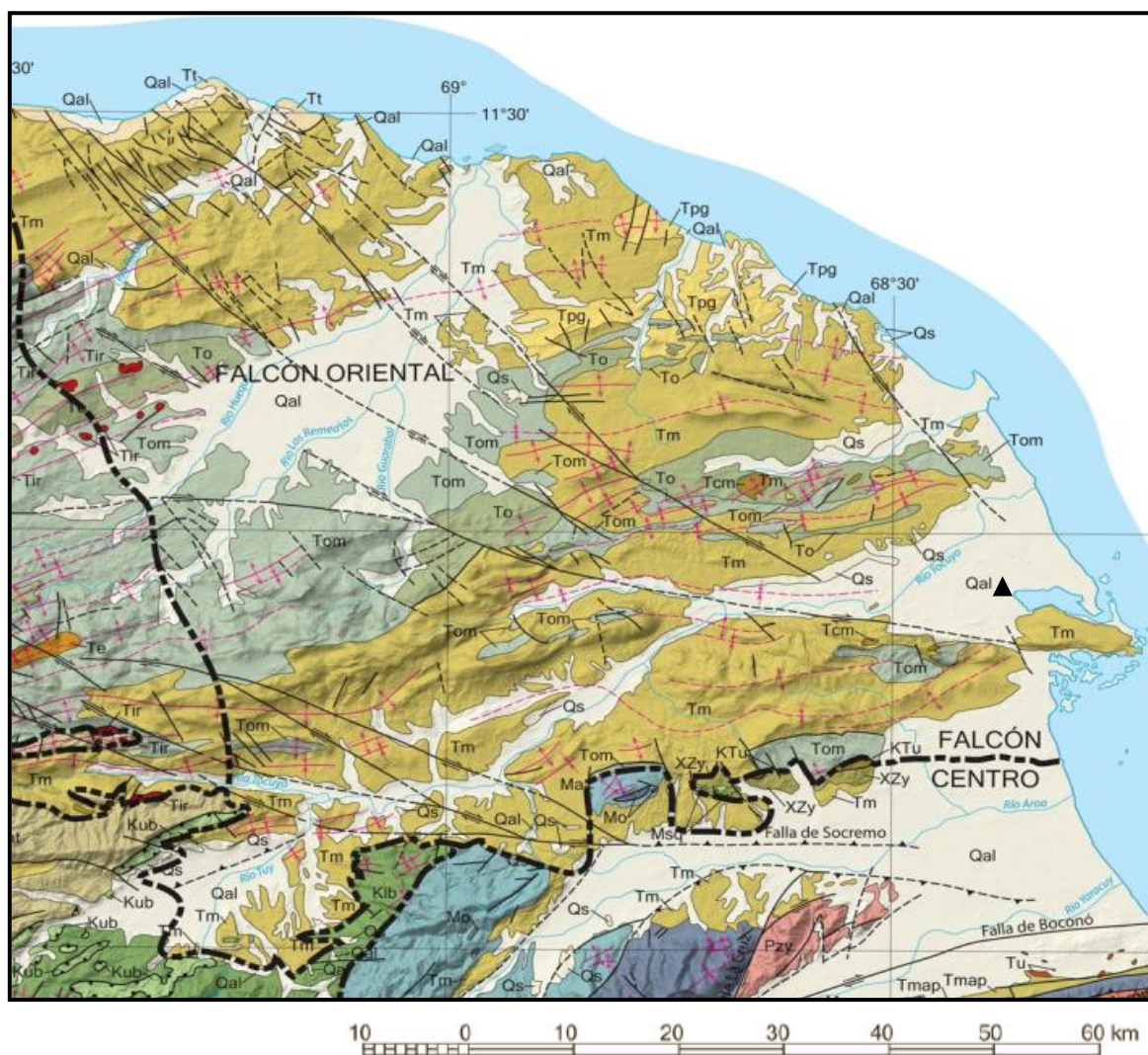
los únicos sedimentos marinos de este período, lo que haría pensar que la invasión marina de la cuenca de Falcón comenzó en el mismo Falcón oriental y avanzó en el tiempo y en el espacio hasta el límite occidental de la cuenca falconiana <sup>[9]</sup>.

Esta Formación está representada litológicamente por lutitas marinas calcáreas, de color gris oscuro en un intervalo monótono, con un espesor que sobrepasa los 400 m <sup>[10]</sup>. Estas lutitas contienen microfaunas del Eoceno superior, indicativas de la Zona de *Globigerinatheka semiinvoluta* <sup>[9,42]</sup>. También se identificaron foraminíferos bénticos y planctónicos que se reportan como indicativos de un paleoambiente de profundidades batiales <sup>[10]</sup>.

Hunter (1974) <sup>[42]</sup>, acota que Cerro Misión yace de forma discordante sobre rocas del Eoceno medio y que su base no se encuentra expuesta y que correspondería a la secuencia de Cerro Campana del Eoceno medio en el área del Alto de Guacharaca (fig.17). Este autor acota que esta Formación parece suprayacer transgresivamente sobre formaciones más antiguas de edad desconocida y que el contacto inferior se desconoce en su localidad tipo y lo considera discordante encima de una secuencia de flysh del Eoceno medio.

El contacto superior se considera por varios autores como discordante con la Formación Guacharaca de edad Oligoceno <sup>[42,47]</sup>. La parte inferior de Guacharaca contiene lentes de caliza orbitoidal como las de Cerro Campana <sup>[9,48]</sup>. La caliza de Cerro Campana, es una caliza arrecifal de algas y orbitoides, con numerosos ejemplares de *Lepidocyclina*, asignadas al Eoceno Tardío. Estas están expuestas al norte-noroeste de El Mene de Acosta, en Falcón oriental.





ORIENTAL  
CENOZOICO

Qal	Aluvi3n (Pleistoceno a Holoceno)
Qs	Sedimentos, s.d. (Pleistoceno)
Tpg	Punta Gavil3n, Ojo de Agua fms., s.d. (Plioceno)
Tt	Tucupido, Coro, El Veral fms., s.d. (Plioceno)
Tm	Poz3n, San Lorenzo, Capadare, Agua Linda, Casupal fms., s.d. (Mioceno)
Tom	Agua Salada Grp., s.d. (Oligoceno a Mioceno)
To	Agua Salada Grp., Guacharaca Fm., s.d. (Oligoceno)
Tcm	Cerro Mis3n Fm. (Eoceno) ▲ TOC-1S

Figura 16. Mapa geol3gico de Falc3n oriental, Cerro Mis3n (Tomado de <sup>[46]</sup>)

EDAD	GUAJIRA		ZULIA ORIENTAL		FALCON			PARAGUANA	CURACAO	BOHAIRE
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
MIOCENO INFERIOR	Jimol	La Rosa	Agua Clara	Agua Clara	San Lorenzo	Casupal	Cantaure			
		Icotea	Castillo	Pedregal	Guacharaca					
OLIGOCENO	Uitpa			Pecaya						
	Siamana									
EOCENO SUPERIOR				El Paraíso						
EOCENO MEDIO										
	Macarao	Paují	Jarillal	Jarillal		Cerro Misión		Serroe	Porto Spano	
		Misoa	Santa Rita	Santa Rita		Cerro Campana		Maineji		

\* DE ORIGEN CONTINENTAL DISCONTINUA

Tomado de: M. L. DIAZ DE GAMERO (1977)

Figura 17. Cuadro de correlación del terciario medio en Falcón y regiones adyacentes. Tomado de [10]).



## 4 ANTECEDENTES

Solamente se encuentran algunas notas geológicas muy breves cuando se hace referencia al denominado núcleo del basamento, en los cuales se describe la Formación Cerro Misión y el basamento del mismo, el cual forma parte de esta tesis.

Según informes internos de PDVSA, el núcleo TOC-1S se indica como “estéril” del punto de vista paleontológico y no se le realizaron análisis palinológicos por no contar con muestras para dicho análisis. En los mismos se hace referencia al núcleo TOC-1S en forma muy genérica como basamento metamórfico.

Con respecto a la Formación Cerro Misión, a continuación se muestran los antecedentes más notables:

### 4.1 Antecedentes nacionales

#### 4.1.1 Relacionados con la Formación Cerro Misión

- **Seen (1935)** <sup>[49]</sup> llamó originalmente “lutitas de Cerro Misión” a la sección expuesta en el cerro del mismo nombre, en el Distrito Silva del estado Falcón.
- **Liddle (1946)** <sup>[50]</sup> elevó el rango a formación, este lo empleó en conjunto con los nombres formación Paují y lutitas de Tupure.
- **Renz (1946)** <sup>[48]</sup> describió la unidad: descripción litológica, espesor, afloramiento, contactos, fósiles y edad. Este la correlaciona con la Formación El Paují de la cuenca de Maracaibo.
- **Hunter (1972, 1974)** <sup>[42,51]</sup> reporta la fauna de foraminíferos existentes en Cerro Misión y discute la existencia de una unidad más antigua que infrayace a la misma, en el Alto de la Esperanza.

- **Camacho et al. (1989)** <sup>[52]</sup> describen la unidad en la región de Sanare – Buena Vista e indica la presencia de foraminíferos béticos y planctónicos indicativos de profundidades batiales. Indicaron que esta Formación está constituida por una secuencia monótona de lutitas de color gris oscuro a negro, microfosilíferas y calcáreas. También evaluaron posibles yacimientos fosfáticos de las rocas aflorantes en la zona, el porcentaje máximo de fosfato fue de 0.31%.

#### 4.1.2 Relacionados con la Cuenca de Falcón

- **Mc Mahon (2001)** <sup>[53]</sup>, estudió once muestras de intrusiones basálticas pertenecientes a la cuenca de Falcón de edad entre 23 y 15 Ma. El estudio mineralógico, químico y textural permitió clasificarlas de forma general como basanitas, fonotefritas, basaltos y traquibasaltos ricas en álcalis. En todas las muestras se halló la presencia de analcima intersticial y además relacionó este hecho con la relación de bajo contenido de sílice y alto contenido en álcalis presente en las muestras, estos valores están alrededor de 45% de SiO<sub>2</sub> y 4% de Na<sub>2</sub>O.
- **Escorihuela y Rondón (2002)** <sup>[54]</sup>, realizaron un estudio de las rocas ígneas que afloran en la parte central de la Cuenca y que intrusionan rocas del Oligoceno, clasificándolas como basaltos alcalinos y subalcalinos de proveniencia de basalto intraplaca. En todas las muestras identificaron la analcima en los fenocristales en un 0,75% y lo clasifican como un mineral producto de la alteración hidrotermal de feldespatoides.
- **Urbani et al (2010)** <sup>[44]</sup> describen otra zona de actividad magmática intraplaca, que comprende varios diques de basalto que intrusionan a la Formación Cerro Misión del Eoceno medio-tardío, ubicados en la quebrada Yaracuybare, a unos 20 km al ONO de Tucacas. La roca corresponde a basalto alcalino, con minerales primarios como plagioclasa, olivino y clinopiroxeno, todos muy

alterados por efecto hidrotermal o diagenéticamente, de manera que gran parte de la roca esta carbonatizada y cloritizada. Estas son las rocas ígneas terciarias más orientales del estado Falcón. Se interpreta que estas rocas fueron intrusionadas durante un corto evento extensional, pero entre el Eoceno tardío - Oligoceno temprano, que produjo un notable adelgazamiento cortical que permitió la penetración del magma de origen mantelar.

- **Baquero, M et al (2011)** <sup>[35]</sup>, realizaron mediciones de las concentraciones isotópicas in-situ de U-Pb en granos de zircones con el método LA-ICP-MS en el basamento ígneo-metamórfico perforado por los pozos LVC-22, LVC-11A y QMC-1X de la cuenca de Falcón. Estas mediciones revelaron la existencia y comprobación del Grenviliano en el noroccidente de Venezuela y la continuidad del basamento Pérmico Tardío hasta el noroccidente de la cuenca.

## 4.2 Antecedentes Internacionales

### 4.2.1 Relacionados con cuencas marinas

- **Naimo, D; Imperato, M; Stanzione, D. (2005)** <sup>[55]</sup>, realizaron un estudio mineralógico y geoquímico de sedimentos marinos seleccionados del Mar Tirreno en el Golfo de Salerno, Italia. Basados en los análisis de DRX identificaron carbonato, feldespato, cuarzo y arcillas. La calcita es el más abundante del grupo de los carbonatos (10-70%), el cuarzo (10-50%) como componente terrígeno, entre los feldespatos se encuentra la sanidina entre otros, del grupo de las arcillas se encuentra en mayor porcentaje la caolinita (12%) y la esmectita (8%) y analcima como mineral alteración (neoformado) del vidrio volcánico existente en una capa de tefra. También identificaron un patrón de distribución de foraminíferos planctónicos asociado a climas tropicales. Relacionaron la movilización post-depositacional de elementos

como el Fe, Mn y Ba con reacciones redox en la interface agua-sedimento, asociadas a actividad biológica y sedimentación

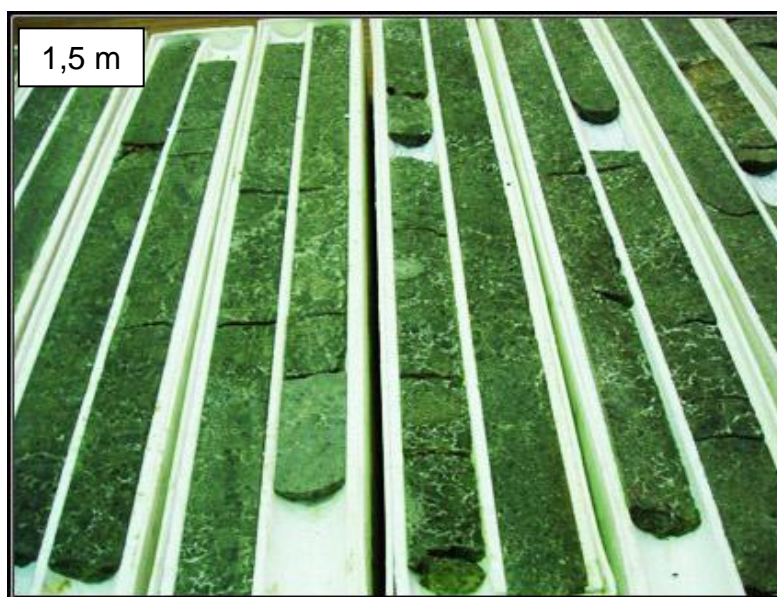
- **Adate, T. et al (2001)** <sup>[56]</sup> estudiaron muestras que abarcan desde ambientes neríticos a ambientes marinos abiertos en cinco zonas diferentes de Túnez, desde el Cretácico al Paleoceno Temprano. Utilizaron la relación caolinita-esmectita para inferir la proximidad del área donde se encuentra la fuente de sedimentos y también para estudiar cambios en el nivel del mar relacionados con cambios en el clima. La caolinita es producto de meteorización moderada en climas húmedos y calientes. Los cambios en el nivel del mar se estudiaron basándose en características litológicas y la relación carbonato/ cuarzo-filosilicato-plagioclasa-feldespato-K (minerales detríticos). La abundancia de detritos puede reflejar incremento en la erosión y niveles bajos del nivel del mar y el aumento de los carbonatos (calcita) sugiere un descenso en la erosión y niveles marinos mayores.

#### 4.2.2 Relacionados con estudios mineralógicos

- **Vernet, J. P. (1961)** <sup>[57]</sup>, hizo una descripción de la asociación mineral en una serie de muestras del Jurásico pertenecientes a Stanleyville, Congo. El estudio de DRX mostró que la fracción de arcillas está representada por la montmorillonita acompañada de illita en menor cantidad, y analcima. Las arcillas que contienen analcima tienen un color verde manzana característico causado por la presencia de cierta porción de este mineral. Este concluye indicando que la presencia de analcima en una roca con alto contenido de montmorillonita apunta a un origen volcánico de estos sedimentos.

## 5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del trabajo de investigación se cuentan con las muestras correspondientes al núcleo TOC-1S del basamento de la Formación Cerro Misión en Falcón Oriental. Estas se tomaron en las instalaciones de la Nucleoteca de PDVSA ubicada en La Concepción, estado Zulia, donde reside dicho núcleo (fig. 18).



**Figura 18. Parte de los núcleos estudiados pertenecientes al núcleo TOC-1S.**

Se seleccionaron muestras que comprendieran distintas profundidades en la secuencia estratigráfica, de forma que reflejaran la totalidad del mismo. La cantidad de muestras seleccionadas se vio influida por el costo de los análisis, que en total suman 9 muestras. Con estas se realizará el análisis elemental y mineralógico y adicionalmente se realizará el análisis petrográfico con algunas secciones finas que se obtuvieron. En las tablas 1 y 2 presentadas a continuación, se muestran las profundidades de las muestras y de las secciones finas:

**Tabla 1. Datos de profundidad de las muestras del núcleo de basamento del pozo TOC-1S, Formación Cerro Misión.**

Ubicación	# Muestra	Profundidad (m)	Profundidad (pies)
Tope	22	2369,06	7772.5
	18	2372,56	7784
	16	2375,18	7792.6
	13	2379,33	7808
	12	2381,46	7813.2
	9	2385,52	7826.5
	6	2388,78	7837.2
	3	2393,14	7851.5
Base	1	2.395,12	7858

**Tabla 2. Profundidad de las secciones finas pertenecientes al núcleo de basamento del pozo TOC-1S, Formación Cerro Misión.**

Ubicación	# Muestra	Profundidad (m)	Profundidad (pies)
Cerro Misión	23	2.366	7763
Tope	22	2369,06	7772.5
Base	1	2.395,12	7858

Para llevar a cabo los objetivos propuestos se siguió una metodología que se fraccionó en varias partes. En principio se realizó el análisis petrográfico con las secciones finas. Luego a las muestras seleccionadas para análisis elemental, se les realizó el tratamiento físico y posteriormente se llevaron al laboratorio para el tratamiento químico, el análisis elemental y el análisis mineralógico. Finalmente se realizó todo lo correspondiente al tratamiento de datos y generación de resultados.

## 5.1 Análisis petrográfico

El estudio petrográfico se realizó utilizando un microscopio de luz polarizada, mediante el cual se analizaron un total de 3 secciones finas. Estas constituyen las únicas muestras en condiciones óptimas para su análisis, ya que se podía observar con claridad el contenido de cada una.

Dependiendo del tipo litológico se estudiaron diferentes características. Para las Areniscas y Conglomerados se estudiaron el tamaño de grano, escogimiento, redondez, contactos, porosidad, madurez textural, composición general. Luego se clasificaron utilizando el triángulo de areniscas y conglomerados (fig. 3 y 4).

Los Carbonatos se caracterizaron estudiando el tamaño de grano, escogimiento, porosidad, contactos, composición general de los elementos; bien sean siliciclásticos, ortoquímicos o aloquímicos. Posteriormente se clasificaron utilizando la clasificación de Dunham para rocas carbonáticas (fig. 5).

## 5.2 Tratamiento Físico

Los fragmentos de núcleo se trituraron, pulverizaron y homogeneizaron manualmente en un mortero de ágata (fig. 19) para obtener un material muy fino, para luego ser tamizado en una malla de 125  $\mu\text{m}$  y garantizar la homogeneidad del polvo de roca obtenido.



**Figura 19. Pulverización de las muestras en mortero de ágata.**

### 5.3 Fase de Laboratorio

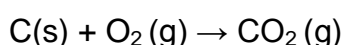
La primera etapa consistió en el tratamiento químico de las muestras mediante el análisis termogravimétrico, para luego llevarlas a solución utilizando el Método de Fusión Alcalina. La segunda etapa consistió en el análisis mineral a través de la técnica de Difracción de Rayos-X y el análisis elemental por medio del método espectroscópico de Emisión por fuente Llama y de Emisión con Plasma.

#### 5.3.1 Tratamiento Químico

Sobre la muestra pulverizada se estimó la pérdida de volátiles asociada a cambios en la temperatura; este método pertenece a las técnicas termogravimétricas. Para esto se introducen las muestras en una mufla para determinar los cambios de masa en muestras a 105°C y a 750°C, lo cual corresponde a un proceso de descomposición de ciertos productos volátiles, tales como:

**105 °C** para la determinación de humedad H<sub>2</sub>O (g). <sup>[28]</sup>

**750 °C**, para la determinación de volátiles sensibles a esta temperatura:



La caracterización se realizó de forma secuencial, para determinar la cantidad de masa sobre roca total que se descompone durante el proceso de calentamiento de muestra. La metodología seguida para llevar a cabo las determinaciones termogravimétricas se encuentran en el apéndice A.

Posteriormente, para descomponer las muestras en sus constituyentes mayoritarios y llevar a solución las muestras se empleó el método de fusión alcalina fundamentado en el procedimiento propuesto por Liberatore (1993, 1994) <sup>[58,59]</sup> y



aplicado por Casalins (2009) <sup>[60]</sup>. El esquema detallado de preparación de fundentes y metodología de fusión alcalina se encuentra en el apéndice B. En la figura 20, se muestra un esquema resumido de la metodología empleada para dicho procedimiento.

### 5.3.2 Análisis elemental

Luego de llevar las muestras a solución, se procedió a realizar la determinación elemental cuantitativa. Para el análisis de silicio, calcio, aluminio, hierro, titanio, fósforo, magnesio, estroncio, bario, zinc y manganeso, se utilizó un equipo de Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente. Este tipo de fuente proporciona datos analíticos mucho mejores que otras fuentes de emisión, debido a la gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo, entre otras ventajas.

Para la determinación de los elementos sodio y potasio se utilizó un equipo de Espectroscopía de Emisión con fuente de Llama, ya que a través de esta técnica estos elementos son más fáciles de excitar y además generan menor interferencia espectral.

Para cada medición se seleccionaron las longitudes de onda más adecuadas para evitar la interferencia espectral. En el apéndice C se muestran estos datos y también las condiciones en las cuales se operaron cada uno de los equipos.

Se realizaron curvas de calibración para cada uno de los elementos con patrones multielementales a partir de soluciones certificadas. Estas soluciones contienen como matriz una disolución de fundente en ácido nítrico, para asemejarla a la utilizada para la preparación de cada una de las muestras

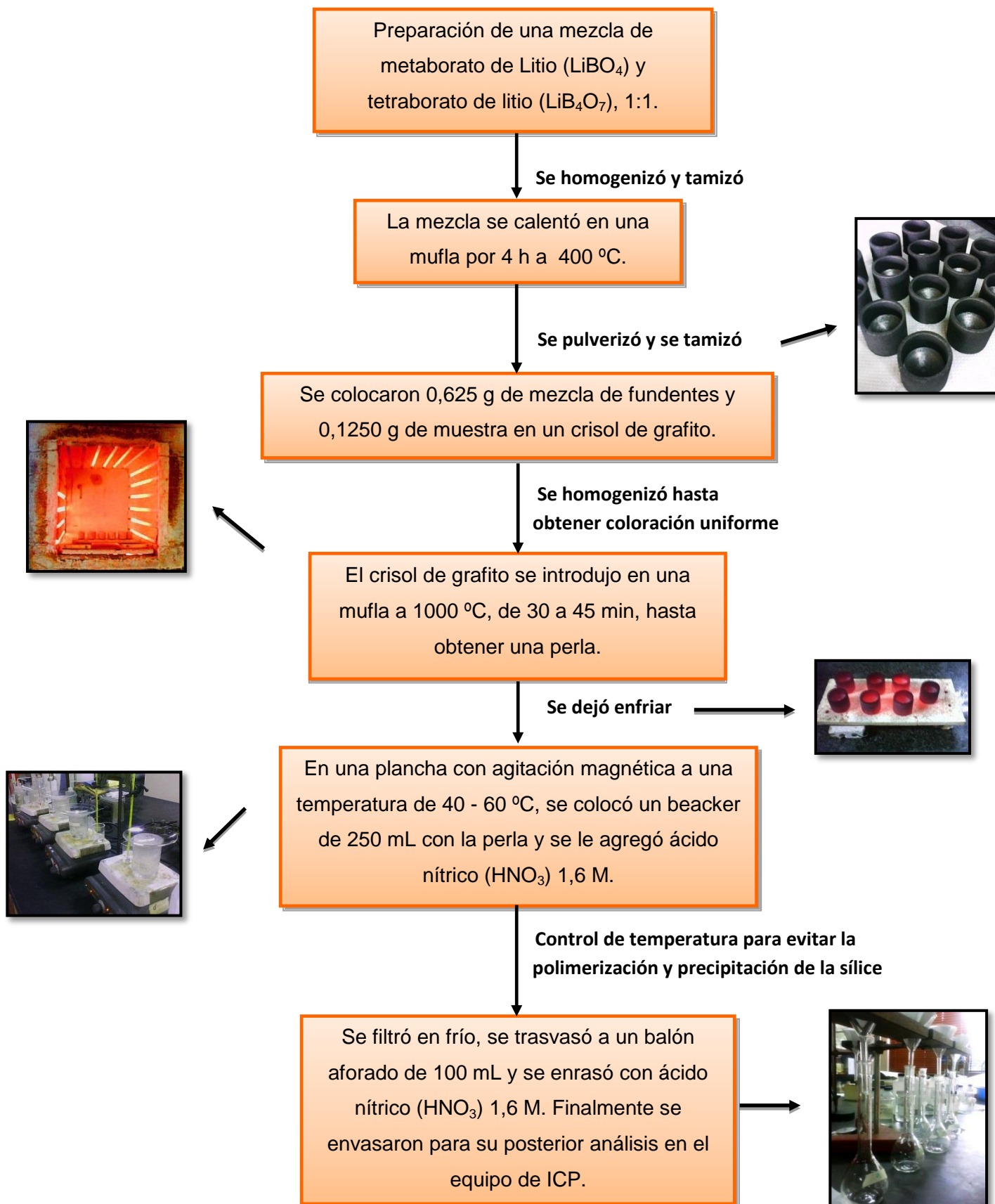


Figura 20. Esquema de la metodología empleada para la Fusión Alcalina

Para determinar la exactitud del método se emplearon patrones certificados estándares de rocas (geoestándares) como muestras control, de forma que se tuviera una referencia acerca de las condiciones experimentales y posteriormente corregir los datos en función de esto.

Luego, se calculó una relación entre el valor reportado del geostandar y el valor obtenido a través del equipo. Este valor o factor de corrección se aplicó a aquellas variables que presentaran un error relativo que superara el 15%, en el apéndice D se muestran estos valores. La precisión del método se determinó a partir de la medición de réplicas de muestras, la cual resultó entre un 1-4% de coeficiente de variación a partir de cálculos de desviación estándar e intervalos de confianza al 95%. Este rango se considera aceptable para este tipo de muestras geológicas.

Posteriormente los resultados se reportaron en porcentaje de óxido para los elementos Si, Al, Ca, Fe, K, Na, Ti, Mg, Mn y P, y en  $\mu\text{g/g}$  (ppm en muestra) para Zn, Sr y Ba. La suma de todos los óxidos reportados se encuentra por encima del 100%, lo cual refleja la existencia de un error sistemático por exceso en todas las muestras.

#### **5.4 Tratamiento estadístico de Datos**

Los datos obtenidos se organizaron en hojas de cálculo del programa Microsoft Excel (2007), donde se revisó la data cruda y en función del límite de cuantificación aportado por el equipo de medición se eliminaron aquellas variables donde el 18% de sus valores se encontraran por debajo de este límite <sup>[61]</sup>. En este análisis todas las variables se encontraron por encima del límite de determinación del equipo.

Los datos de las variables que no superaran este porcentaje fueron sustituidos por la mitad del límite de cuantificación, esto con el fin de eliminar aquellas variables que posiblemente no se aproximan a una distribución normal. En el apéndice C se encuentra una tabla con los límites de detección para cada elemento según las curvas de calibración correspondientes. Posterior a este procedimiento se

construyeron curvas de acumulación porcentual y perfiles quimioestratigráficos para observar el comportamiento de cada variable a lo largo de la secuencia.

Luego se realizó el análisis exploratorio de datos (AED), mediante el uso del programa STATISTICA 6.0, con el cual se construyeron cajas gráficas e histogramas de frecuencia. Con las cajas gráficas se visualizó la distribución de los datos por variable, permitiendo detectar valores anómalos y observar la dispersión de los datos centrales. Como complemento, se emplearon los histogramas de frecuencia en conjunto con la aplicación de pruebas de normalidad para la distribución de los datos.

La tendencia a la normalidad de los datos se determinó mediante la prueba de *Shapiro – Wilk's* <sup>[62]</sup>, en donde las variables que presentaran una tendencia anormal se sustituyen por una mediana recalculada de los valores anómalos y/o extremos, con el objeto de acercarlas a la normalidad. Luego que los datos presentaran una distribución normal se realizó el análisis multivariado mediante la aplicación del paquete estadístico MuliVariate Statistics Package(MVSP), v.3.1.

Para realizar el agrupamiento de las variables, primero fue necesario estandarizarlos datos convirtiendo la matriz de datos en una en la cual no tuviera unidades, esto con la finalidad de eliminar la diferencia atribuida a la escala dentro de cada variable y garantizar la uniformidad relativa basada en una mínima varianza <sup>[63]</sup>. Por ese motivo todos los elementos, tanto mayoritarios, minoritarios y traza, se trabajaron en ppm de muestra ( $\mu\text{g/g}$ ).

Posteriormente se seleccionó el análisis de agrupamiento libre, con el método del vecino más alejado (farthest neighbour) para garantizar la mínima varianza entre miembros de cada cluster o grupo. Como escala para la medida de la diferencia entre las clases, se seleccionó el cuadrado de la distancia euclidiana, para establecer una mayor diferencia entre aquellos miembros que están más separados entre sí.

Luego de realizar las asociaciones elementales con el agrupamiento libre, se les realizó el análisis de agrupamiento restringido con transposición de data, lo que permite obtener dendrogramas manteniendo el orden estratigráfico de las muestras en la columna y así poder establecer quimiofacies para cada asociación obtenida.

## **5.5 Difracción de Rayos X**

Para los análisis de las distintas fases cristalinas se utilizó el Método del Polvo, el cual suministra información cualitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. El equipo utilizado para este análisis fue un Difractómetro de Polvo, marca *Bruker*, modelo *D8 Advance*, equipado con un generador de Rayos X de tubo con ánodo de cobre, y monocromador secundario de grafito. En el apéndice E se muestran las condiciones de operación del equipo.

Para el análisis se toman partes de cada una de las muestras, previamente pulverizadas y tamizadas con una malla de 125  $\mu\text{m}$ , que luego se colocan en un portamuestra adecuado al equipo de difracción de Rayos X. El equipo genera un gráfico o difractograma con el programa Difracc Plus-EVA de la marca Bruker, el cual muestra las líneas de intensidad de los componentes presentes en cada muestra.

Luego se realiza la identificación de fases minerales mediante la comparación del diagrama correspondiente a la muestra, con diferentes fichas contenidas en la base de datos PCPDF- Win (1997) para cada estructura cristalina. De esta forma se realiza una comparación entre la muestra y la ficha perteneciente a la base de datos, seleccionando aquella que presente mayor similitud entre las diferentes líneas de intensidad provenientes de los espaciados de la estructura cristalina.

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

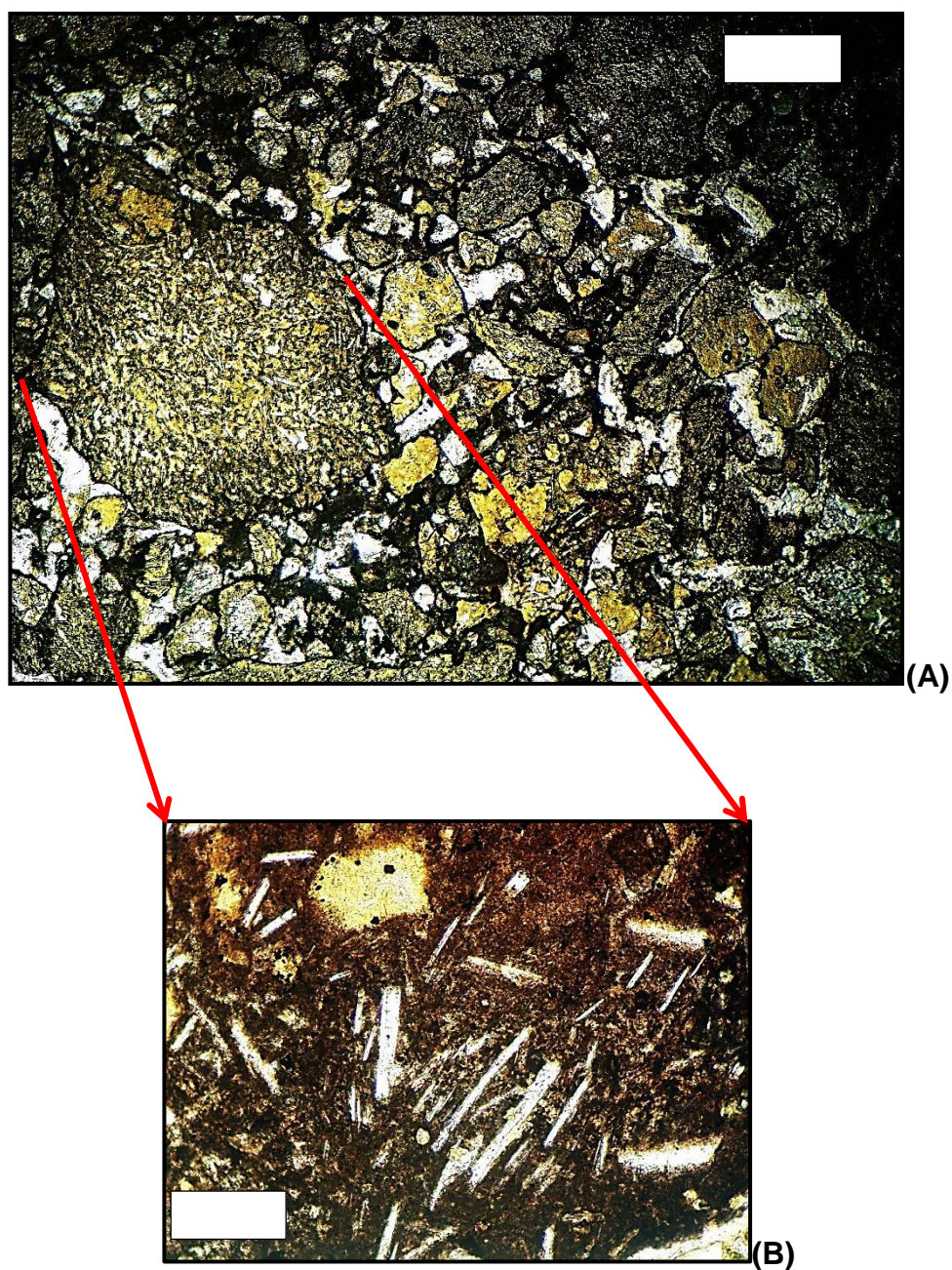
### 6.1 Análisis Petrográfico

Se analizaron 3 secciones finas pertenecientes a la secuencia estratigráfica de estudio, correspondientes a la base a 7858 pies, al tope a 7772,5 pies y una tercera sección ubicada a 7763 pies, por encima del tope de la secuencia. La clasificación para las secciones finas se obtuvo aplicando el triángulo de clasificación para las areniscas y conglomerados (fig. 3 y 4), el cuál toma en consideración el contenido de granos de cuarzo, feldespatos, fragmentos de roca y porcentaje de matriz <sup>[18]</sup>. Las imágenes generadas se obtuvieron colocando los nicoles paralelos. A continuación en las figuras 21, 22, 23 se muestran las fotografías de las secciones:



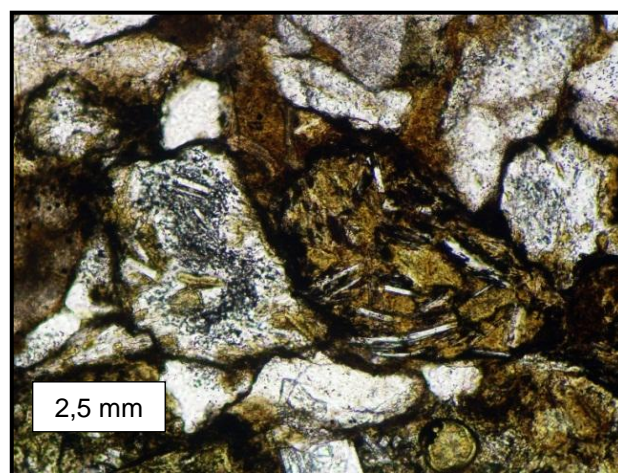
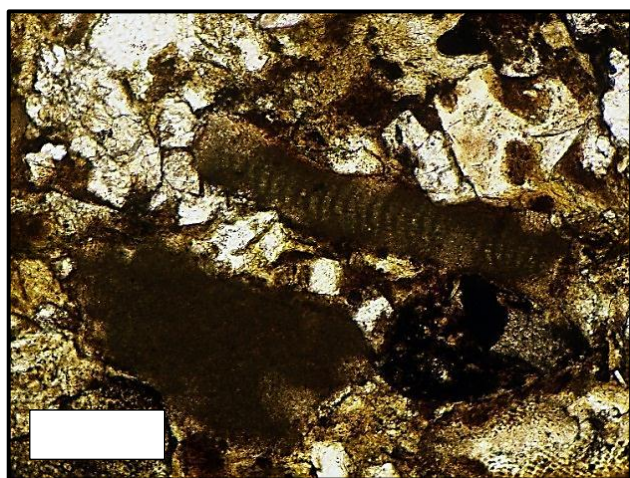
**Figura 21. Muestra M-1. Profundidad de 7858 pies. Clastos de arenas muy gruesas, gruesas y medias, derivadas por efectos de la meteorización y la erosión sobre rocas ígneas originando una arenisca lítica.**





**Figura 22. Muestra M-1, profundidad 7858 pies. Se observan fragmentos en el tamaño de las gravas, indicando que son conglomerados y areniscas (A). En el clasto de mayor tamaño se observan internamente fragmentos de plagioclasa (B).**





**Figura 23. Muestra M-22, profundidad de 7772,5 pies. Tope de las arenas y conglomerados ígneos en presencia de constituyentes calcáreos entre los cuales hay foraminíferos bénticos (A), algas coralinas (B), entre otros; así como presencia de clastos de clastos ígneos (C) donde se observa internamente fragmentos de plagioclasas.**



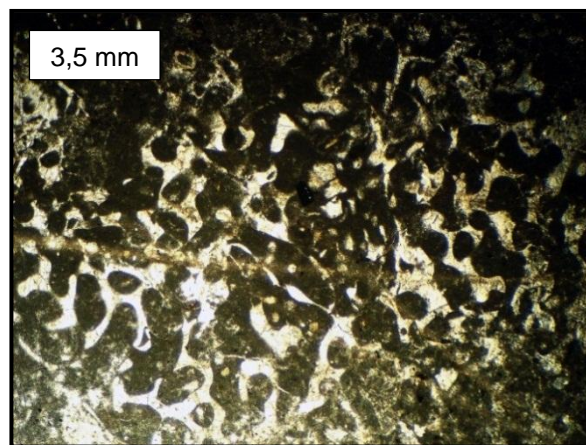
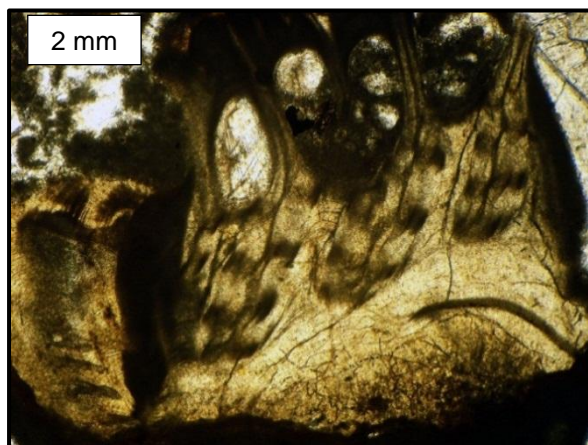
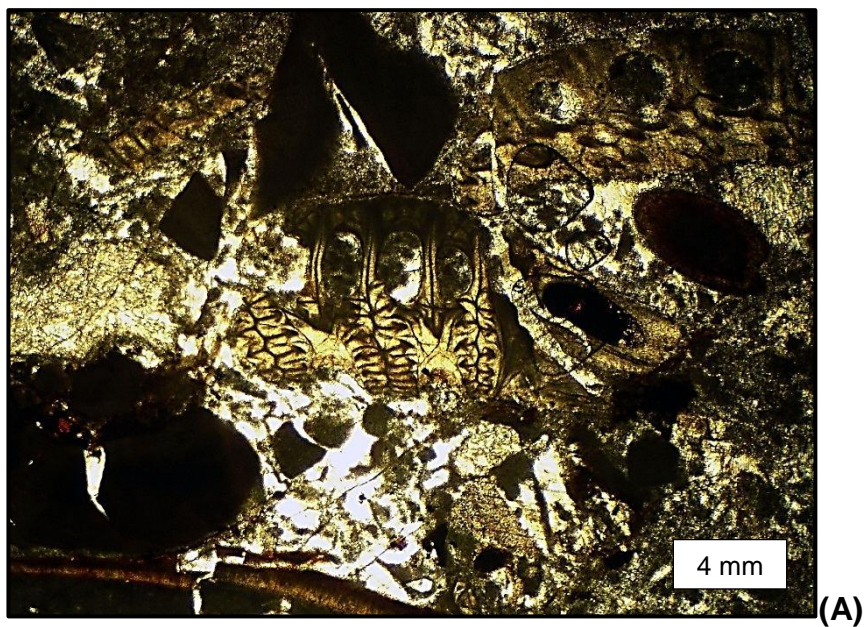


Figura 24. Muestra M-23, profundidad 7763 pies. Packstone con diversos fragmentos de bioclastos entre los que se encuentran algas coralinas, algas verdes y foraminíferos (A), entre otros. En (B) se observa briozoario y en (C) un fragmento de coral.

La sección fina correspondiente a la base corresponde principalmente a una arenisca lítica. Allí se observan una gran cantidad de clastos en el tamaño de las arenas gruesas (0,5 – 1 mm) y muy gruesas (1 – 2 mm). Esta arenisca posee muy poca madurez textural, clasificándose de inmadura a submadura. Gran parte de los clastos corresponden a fragmentos de olivino carbonatizados, fragmentos de cuarzo, plagioclasas, en presencia de cemento silíceo, calcita y analcima intersticial, el cual proviene de la alteración de vidrio volcánico

La presencia de clastos de olivino carbonatizado y fragmentos de plagioclasa indica que los sedimentos provienen de una fuente de origen ígneo de composición basáltica y que la distancia del transporte fue lo suficientemente corta para preservar estos minerales, ya que son muy susceptibles a los procesos de meteorización y transporte. La roca al ser meteorizada física y químicamente generó estos sedimentos, los cuales fueron posteriormente transportados desde el medio continental por sistemas fluviales hasta el medio marino.

Los clastos de origen ígneo probablemente se derivan de basaltos provenientes de un rift intraplaca continental. Este rift se corresponde con otros de características similares, en cuanto a la litología, situados en Falcón Central (Sebastián Grande, comunicación personal). La edad geológica estimada, tomando en consideración que las arenas originadas de los basaltos infrayacen a la Formación Cerro Misión, es del Eoceno.

Al llegar al tope de la secuencia, los fragmentos de basaltos tienen un tamaño en el orden de las gravas pequeñas o gránulos (entre 2 y 4 mm) clasificándolo como un conglomerado. Este conglomerado de fragmentos de basalto, está en presencia de constituyentes de tipo calcáreo como foraminíferos béticos (orbitoides) y algas coralinas (algas rojas), que son típicos de ambientes poco profundos (nerítico somero)<sup>[18]</sup>.

Esto indica que el flujo de los basaltos y el transporte de los fragmentos derivados de los mismos hasta el medio marino cesaron paulatinamente, probablemente debido a la finalización del rift continental. Posteriormente se inició la depositación de los carbonatos en un ambiente marino de línea de costa y plataforma somera.

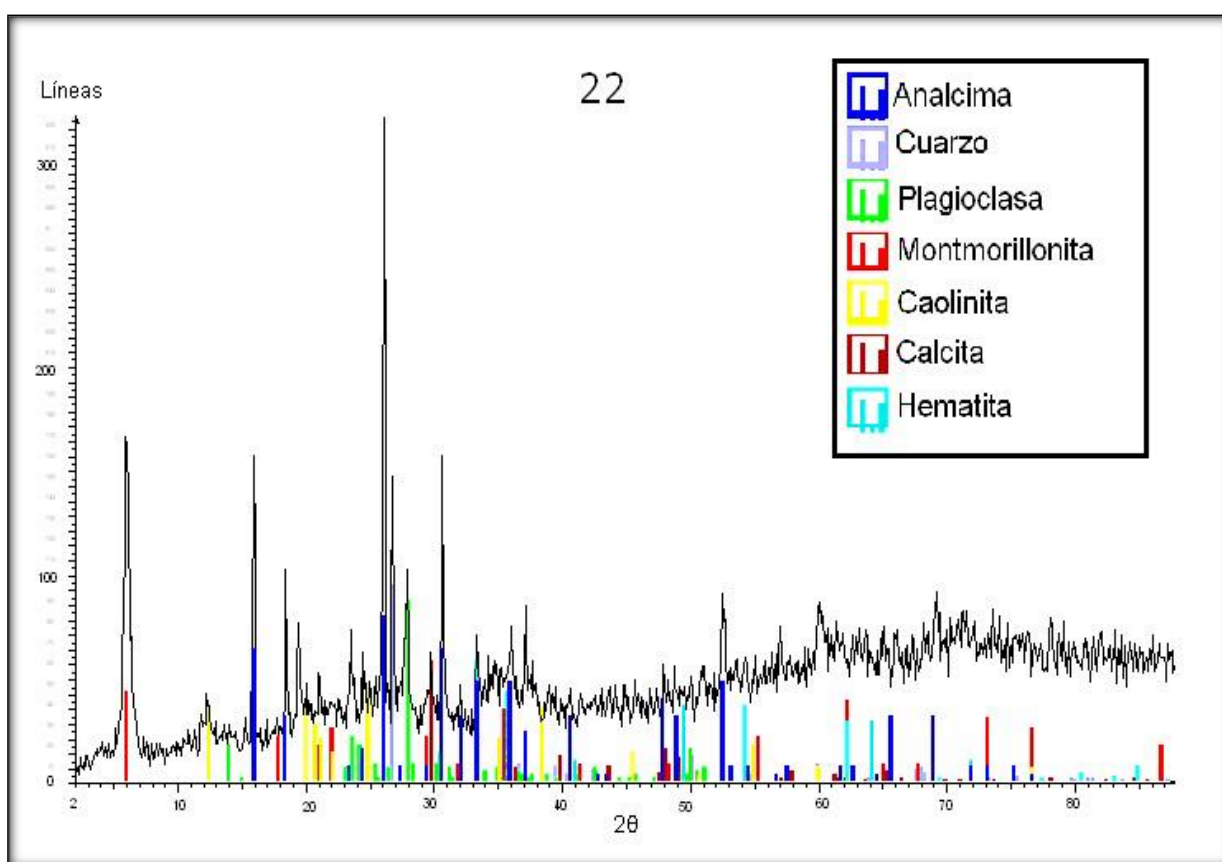
Posteriormente, el depósito de carbonatos comenzó predominantemente en el medio marino y a partir de allí no se observan fragmentos de clastos basálticos. La roca descrita para esta etapa del tope de la secuencia litológica corresponde a una roca carbonática tipo Packstone. En esta se observan diversos fragmentos de bioclastos, entre los que se encuentran briozoarios, algas coralinas, fragmentos de bivalvos, ocasionalmente algas verdes y foraminíferos béticos, entre otros. Esta se caracteriza por originarse en ambientes con oleaje y corrientes de energía moderada.

Es necesario considerar que en la parte medio de la secuencia hay algo de sedimentos calcáreos interdigitados con los clastos de las areniscas y conglomerados, los cuales no prosperaron continuando el predominio de las areniscas y conglomerados.

El aumento en la abundancia de detritos terrígenos podría reflejar incremento en la erosión continental, mayor transporte por el ambiente fluvial y descenso en el nivel del mar con lo cual la línea de costa retrocedería. Un incremento en los carbonatos y una disminución en los detritos terrígenos sugieren un descenso de la erosión y transporte durante aumentos del nivel del mar, debido a que la línea de costa se desplaza “tierra adentro” <sup>[56]</sup>.

## 6.2 Difracción de Rayos X

A través del análisis por el Método del Polvo, se obtuvieron difractogramas en los cuales se observan las líneas de intensidad correspondientes a los minerales presentes en cada muestra. Cada color representa el mineral que se identificó por medio de la comparación con la base de datos. A continuación en la figura 25 se muestra un ejemplo de ellos. En el apéndice F se pueden observar los restantes.



**Figura 25. Difractograma de la muestra M-22, ubicada en el tope de la secuencia.**

Las muestras analizadas contienen diversidad de minerales, en total 12 reportados a través de esta técnica, en la tabla 3 se muestran los resultados. Hay minerales que son comunes en todas las muestras como el cuarzo, la montmorillonita, la hematita, la caolinita y la analcima. En menor cantidad se reportó calcita, calcita magnesiana y ankerita del grupo de los carbonatos y del grupo de los feldespatos se encontró

sanidina, anortoclasa y microclino. Del grupo de las plagioclasas sólo se reportó la albita.

Los sedimentos están compuestos por diversos minerales detríticos de origen ígneo como son el cuarzo, el feldespato y la plagioclasa. El cuarzo es más resistente a la meteorización química y física y es el mineral predominante en muchos tipos de areniscas, lo que explica el hecho que esté presente en todas las muestras.

Por otro lado, el feldespato y la plagioclasa son minerales inestables al ambiente exógeno y su presencia depende del clima y de las condiciones de meteorización, sin embargo, están presentes en ocho de nueve muestras analizadas, lo que sustenta el hecho que los sedimentos fueron transportados una corta distancia hasta el medio marino.

La sanidina y la anortoclasa están presentes en dos muestras diferentes; la anortoclasa es producto del enriquecimiento en sodio de la sanidina y ambas se asocian a un origen volcánico. El microclino, por otro lado corresponde a un origen plutónico y está presente en cuatro muestras. Es típico de rocas ígneas félsicas y en las rocas sedimentarias se presenta en conglomerados <sup>[18]</sup>. La albita está presente en dos muestras.

Esto podría sugerir que para el momento de la formación de la roca existían dos fuentes ígneas diferentes de aporte de sedimentos, una de composición predominantemente félsica que aportó los feldespatos potásicos y la plagioclasa sódica y una máfica correspondiente a los clastos de basalto observados en las secciones finas, los cuales no fueron reportados a través de esta técnica.

De la alteración de los minerales más inestables como los feldespatos y las plagioclasas se derivan la montmorillonita y la caolinita, las cuales están presentes en todas las muestras. La montmorillonita se relaciona con la alteración de rocas ígneas volcánicas con alto contenido de magnesio, hierro y calcio <sup>[56]</sup>.

MINERALES	FÓRMULA	Tope										Base		
		M-22	M-18	M-16	M-13	M-12	M-9	M-6	M-3	M-1				
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Caolinita	$(\text{Al, Si})_2\text{Si}_2(\text{O, OH})_9$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Montmorillonita	$\text{Na, Mg, AlSiO}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Calcita	$\text{CaCO}_3$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Calcita Mg.	$(\text{Ca, Mg})(\text{CO}_3)_2$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ankerita	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Sanidina	$\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Microclino	$\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Anortoclasa	$(\text{Na, K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Albita	$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tabla 3. Mineral es reportados a través de la técnica de Difracción de Rayos-X en las muestras del núcleo de basamento TOC-1S

La caolinita se asocia a la alteración del feldespato potásico y su abundancia sugiere un proceso de meteorización intenso que permitiera remover la mayor cantidad de feldespatos para luego ser alterados a minerales de arcilla <sup>[53]</sup>.

También se reportaron diferentes minerales autigénicos que normalmente aparecen como cemento o reemplazando otros minerales como los carbonatos, calcita, calcita magnesiana así como óxidos de hierro como la hematita. Por último se reportó una zeolita como la analcima.

La analcima se asocia a un origen ígneo, rellenando cavidades amigdaloidales en rocas basálticas, reemplazando vidrio volcánico y también como mineral producto de la alteración de feldespatoides y plagioclasas en forma de cemento <sup>[64]</sup>. Por otro lado, la presencia de la analcima en una roca con alto contenido de montmorillonita, se relaciona a un origen volcánico de los sedimentos <sup>[65]</sup>.

Los minerales de carbonato presentes en las muestras se asocian a ambientes marinos de plataforma continental. La calcita se deriva de los restos de caparazones de diferentes organismos y de la disolución del mismo en el medio sedimentario, para luego ser incorporado como cemento entre los granos <sup>[20]</sup>. La calcita magnesiana tiene una relación de Mg alta en su estructura y la ankerita es rica en Fe. Ambas son indicadoras de procesos diagenéticos.

Por último la alteración de los minerales ferromagnesianos favorece la precipitación del hierro, el cuál cambia de estado de oxidación de Fe (+2) a Fe (+3) en el ambiente de depositación y precipita en forma de hematita <sup>[11]</sup>.

### **6.3 Comportamiento Geoquímico de las variables**

#### 6.3.1 Determinación de Volátiles por gravimetría (Pérdida al Rojo)

A través de esta técnica se pueden caracterizar materiales, debido a que a través de las variaciones temperatura se promueven distintas reacciones relacionadas a los componentes de cada una de las muestras:

- A los 105°C se pierde el agua de humedad.
  
- A 450°C se da la combustión de la materia orgánica y se pierden los oxihidróxidos de hierro y aluminio.
  
- A 550°C se pierde el agua estructural de los minerales de arcilla y se descomponen los sulfuros de hierro.
  
- A 750°C la fase carbonática se descompone en dióxido de carbono, óxido de calcio y agua y se refleja la pérdida de grafito <sup>[31]</sup>.

La determinación de la pérdida de volátiles se realizó a una temperatura de 750° y la respuesta de las muestras a los cambios de temperatura resultó en una variación de la masa entre un 7,6% y 17.51%. Para observar la dispersión y la distribución del conjunto de datos, se aplicó el análisis exploratorio de datos mediante el uso de caja la gráfica y el histograma de frecuencia (fig. 26).

En la figura 26 se observa que los datos obtenidos están dentro de una distribución normal. Mediante el empleo del perfil quimioestratigráfico y de la curva de acumulación porcentual (fig. 27), se observan los diferentes cambios de masa ocurridos durante la técnica termogravimétrica. Estos perfiles permiten relacionar la concentración del atributo químico en función de la altura estratigráfica.



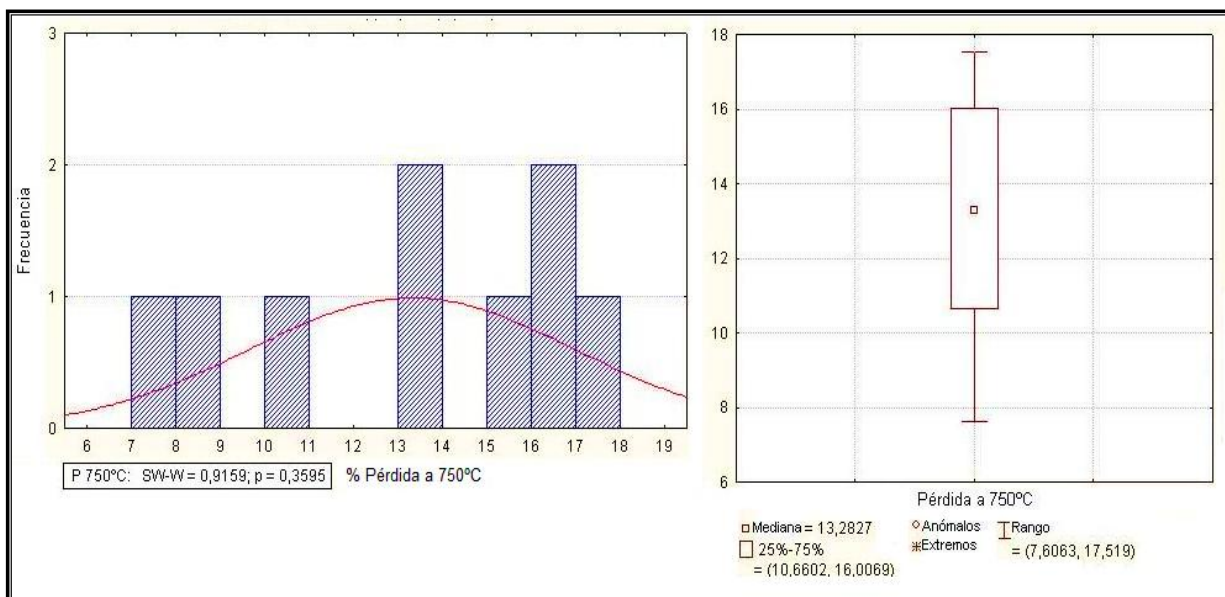


Figura 26. Caja gráfica e histograma correspondiente al procedimiento termogravimétrico a 750°C.

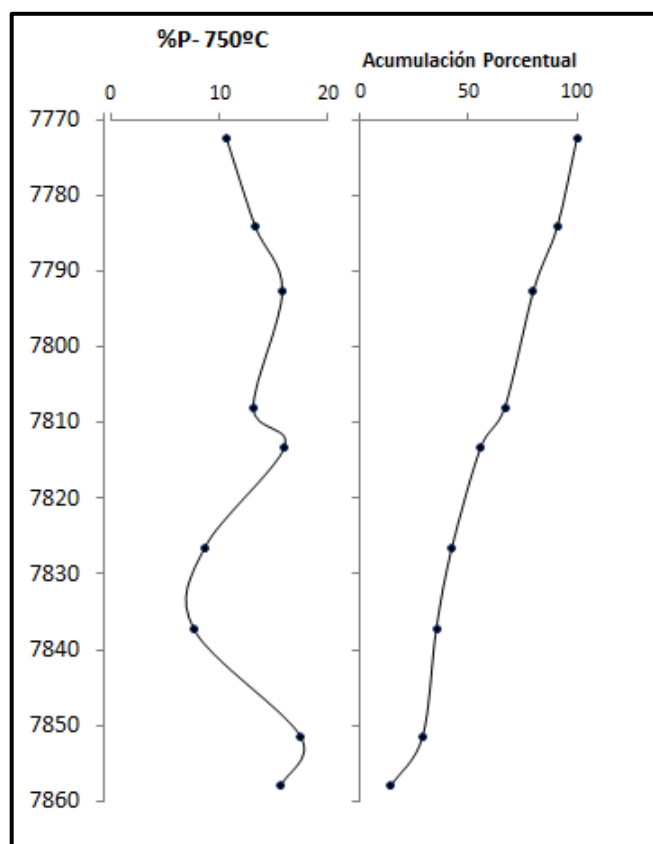


Figura 27. Gráfico de acumulación porcentual y perfil quimioestratigráfico correspondiente al procedimiento termogravimétrico.

En la base de la secuencia se observa mayor pérdida de masa asociada a la descomposición de las arcilla, mineral conforma la matriz de las areniscas líticas. Además muchas de las inflexiones se asocian a la pérdida del agua adsorbida en este tipo de mineral. Hacia el tope de la secuencia se observa una disminución gradual relacionado a la disminución del aporte terrígeno y el aumento del carbonato. En la curva de acumulación porcentual se observa que las variaciones de masa son relativamente constantes durante toda la secuencia.

### 6.3.2 Estadística Univariada

La herramienta estadística permitió una evaluación de los datos obtenidos y su posterior interpretación. A través del Análisis Exploratorio de Datos (AED), se examinan los datos previamente a la aplicación de cualquier técnica estadística. Con esta se localiza la mediana, el grado de dispersión de los datos centrales, los valores anómalos y los diferentes patrones de distribución que pueden tener las concentraciones de los elementos a partir de un grupo determinado de datos.

Este análisis se realiza a través de la utilización de diferentes herramientas gráficas como la caja gráfica (fig. 28 y 29), la cual se emplea para conocer la dispersión y el comportamiento de los valores con respecto a uno central y los valores anómalos o extremos. Las variables  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Sr$  y  $Zn$  presentan valores anómalos.

Así mismo, el histograma de frecuencia indica cuales variables equidistan del máximo central o si la variable muestra una disposición simétrica o no mediante la disposición que tomen las barras (fig.30). A partir de esto se observa que el  $CaO$  es la única variable que no presenta una distribución normal.

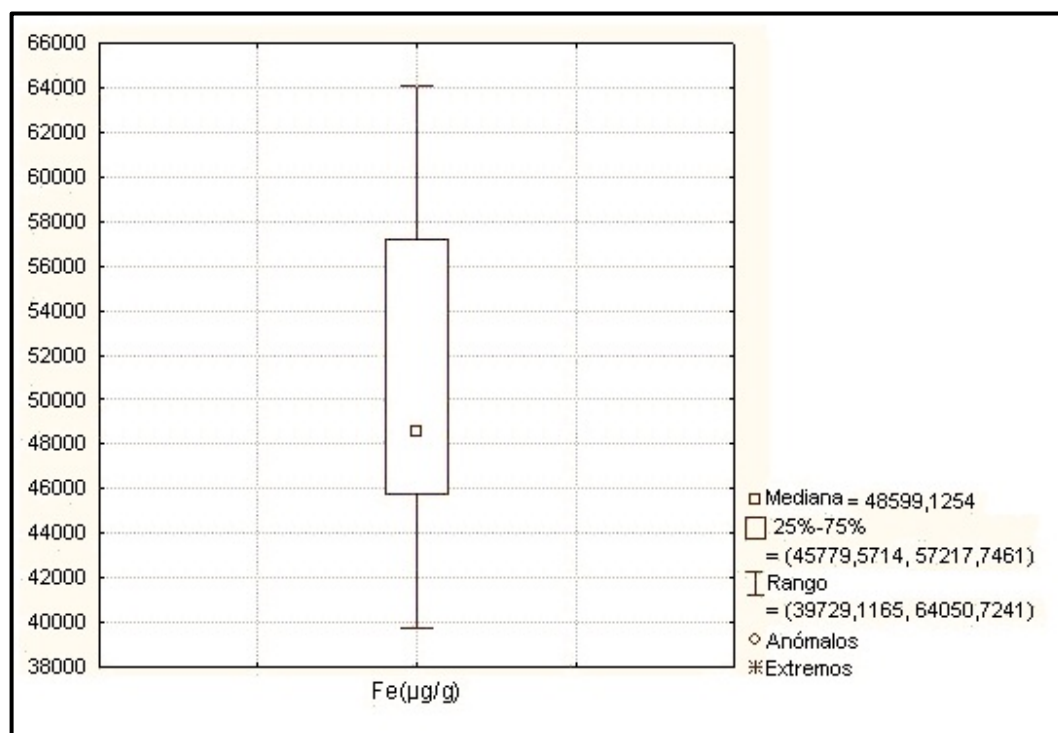


Figura 28. Cajas Gráficas correspondientes a las variables Fe, en el gráfico se observa que el Fe no presenta valores anómalos.

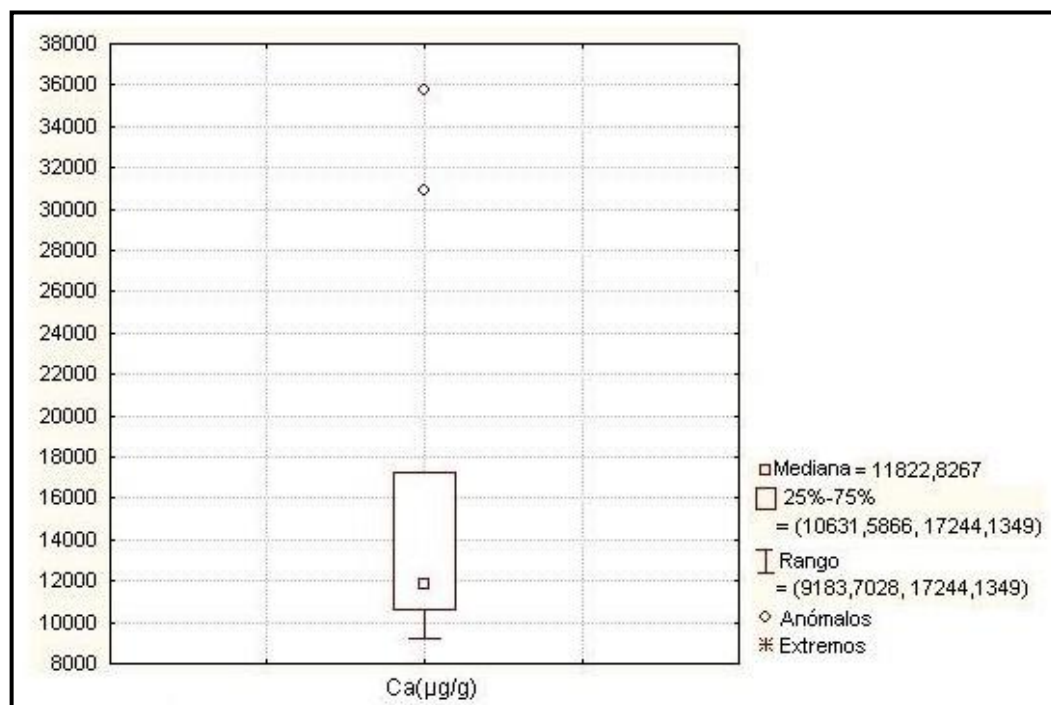


Figura 29. Cajas Gráficas correspondientes a las variables Ca, en el gráfico se observa que el Ca presenta valores extremos.

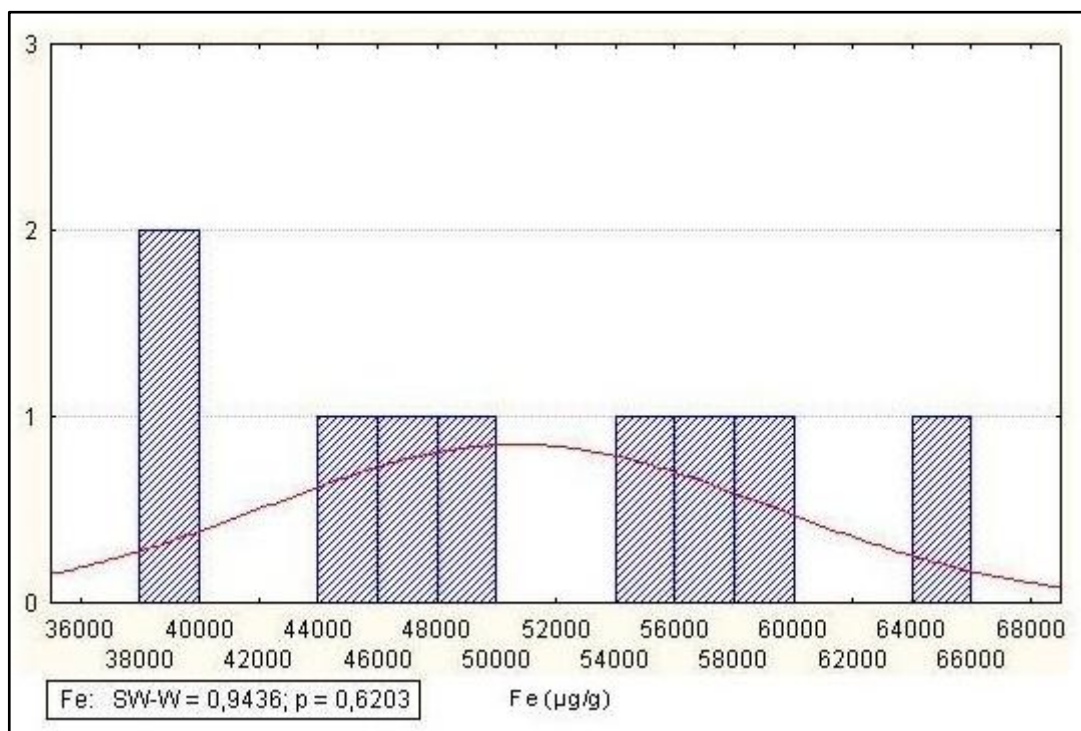


Figura 30. Histogramas de frecuencia del hierro . Se observa que presenta una distribución normal

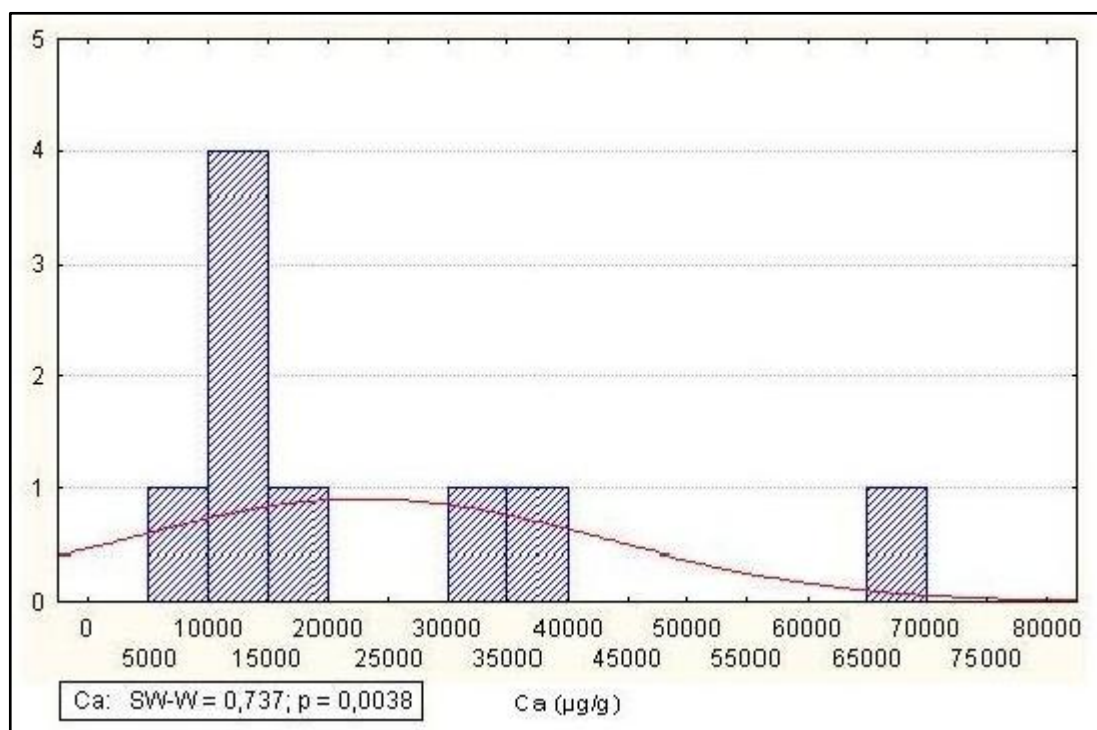


Figura 31. Histogramas de frecuencia del calcio . Se observa que no presenta una distribución normal

Adicionalmente, para la aplicación de la estadística multivariada se requiere de la verificación del grado de normalidad de las variables, ya que muchas de las inferencias se basan en esta suposición. Para esto se utilizó el test de normalidad de *Shapiro–Wilk’s*, para un máximo de 50 muestras ( $n=50$ ). Esta se basa en la hipótesis que el valor calculado ( $W_{cal}$ ) para la distribución del estadístico debe ser mayor al valor teórico ( $W_{teórica}$ ), para un nivel de significancia dado (Tabla 4), que en particular para este estudio se utilizó el 95% de nivel de significancia <sup>[62]</sup>. Con esta se determinó aquellas variables que tienen comportamiento normal, presentan un valor teórico para 9 muestras mayor a 0,829.

**Tabla 4. Prueba de normalidad de Shapiro – Wilk’s para un intervalo de confiabilidad de 95%, con un número de muestras  $n=9$ .**

Variable	SW-W	$W_{teórica}$	Intervalo de Confianza 95%
Al	0,909	0,829	Normal
Ba	0,9064	0,829	Normal
Ca	0,737	0,829	<b>No Normal</b>
Fe	0,9436	0,829	Normal
K	0,9505	0,829	Normal
Mg	0,9684	0,829	Normal
Mn	0,9724	0,829	Normal
Na	0,9321	0,829	Normal
P	0,8323	0,829	Normal
Si	0,9345	0,829	Normal
Sr	0,9723	0,829	Normal
Ti	0,9301	0,829	Normal
Zn	0,9159	0,829	Normal

A partir de esta prueba se determinó que el CaO no posee una distribución normal, aun utilizando una mediana recalculada para un 25% de los datos obtenidos. Por esta razón, se decidió trabajar con los datos originales, para obtener una mejor interpretación geoquímica de la secuencia estratigráfica. En el apéndice G se muestran el resto de los gráficos.

### 6.3.3 Estadística Multivariada

El análisis multivariado se aplica para evaluar e interpretar cambios que pueden estar ocurriendo simultáneamente dentro de un grupo de datos y así poder establecer asociaciones geoquímicas entre las variables de estudio y su comportamiento químico. Para esto se realizó el Análisis de Agrupamiento Libre para establecer relaciones de tal forma que se agrupen las variables con base en una posible similitud que exista entre ellas.

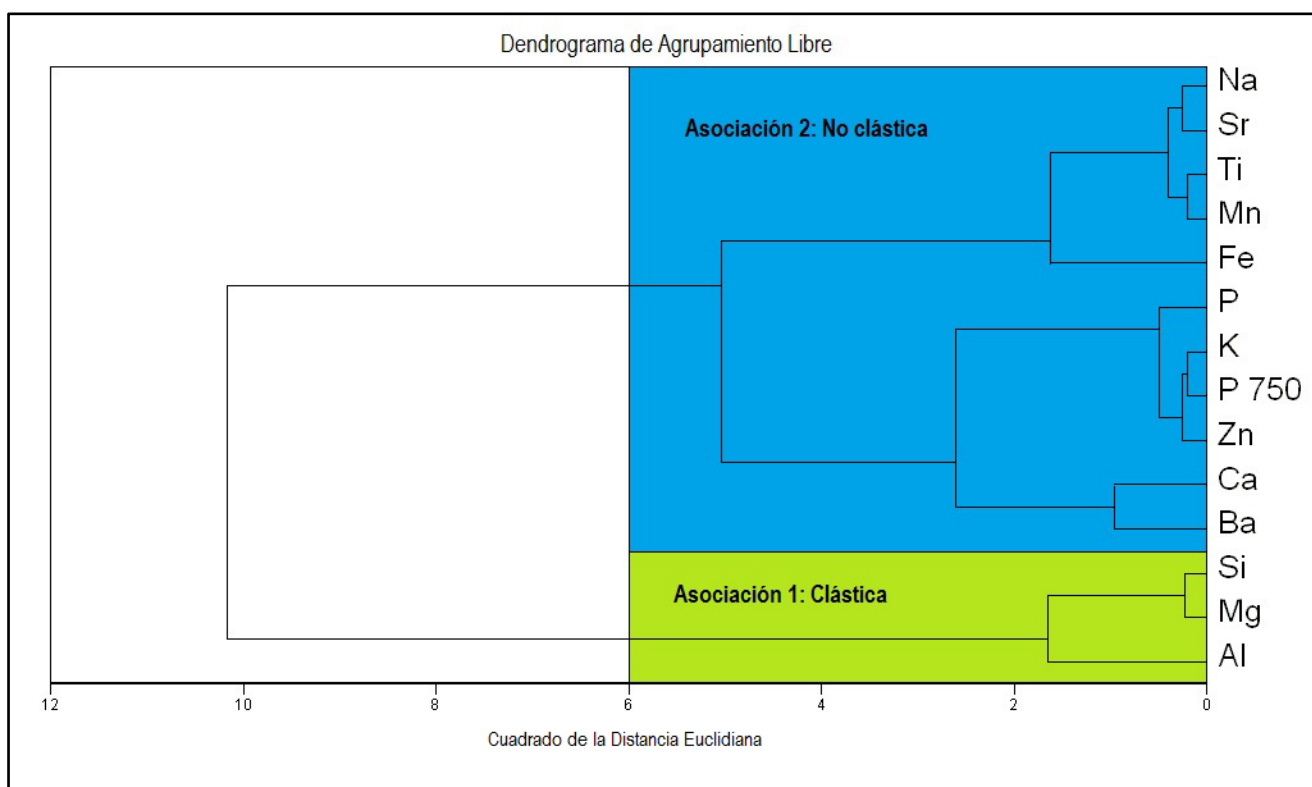
#### 6.3.3.1 Análisis de Agrupamiento Libre

Para la búsqueda de estos grupos o clusters, se realiza un dendrograma que muestra la disimilitud entre las variables y así poder establecer las quimiofacies o facies químicas en la sección en estudio. El método de agrupamiento libre (fig. 31) se realizó considerando todas las muestras y elementos determinados, que en este caso son 14 atributos y también estableciendo la máxima varianza entre ellos. De esta manera las asociaciones elementales obtenidas serán el resultado de los procesos geológicos y geoquímicos involucrados durante la sedimentación.

Es importante destacar que los estudios quimiestratigráficos requieren el análisis de una cantidad considerable de muestras, normalmente más de 30, que permitan obtener una aproximación estadística con la cual se puedan hacer inferencias precisas acerca de las relaciones geoquímicas de los elementos durante el evento depositacional. Por motivos de costo durante el proceso de análisis, solo se analizaron 9 muestras y con estas se realizó una interpretación somera acerca de las posibles interrelaciones químicas que están presentes.

Para la obtención de las asociaciones, se realizó un corte en 6 en la coordenada del cuadrado de la distancia euclidiana, que corresponde a la de mayor disimilitud. De esta manera para la secuencia sedimentaria estudiada se obtuvieron dos

asociaciones, donde cada una puede corresponder a un proceso imperante en la sedimentación. A continuación se muestra el dendrograma obtenido:



**Figura 32. Dendrograma de agrupamiento libre para el conjunto de datos en estudio. Método de agrupamiento vecino más lejano.**

La Asociación 1 comprende los atributos silicio, magnesio y aluminio y la Asociación 2, comprende el resto de las variables que corresponden a los atributos fósforo, calcio, manganeso, hierro, titanio, zinc, bario, potasio, sodio, estroncio y la pérdida de volátiles a 750°.

A partir de esto la primera asociación que contiene las variables Si, Al y Mg, se identificó con las facies arenosas que incluyen los detritos de origen ígneo que conforman las areniscas líticas presentes en casi toda la secuencia estratigráfica. Por lo tanto, la asociación 1 se caracteriza por contener los minerales más representativos presentes en la secuencia, que serían los silicatos ( $\text{SiO}_2$ ) y los

aluminosilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y se relaciona con el control litológico y el tamaño de grano y se le denominó CLÁSTICA.

La asociación 2 contiene el resto de las variables que incluye Fe, Mn, Ti, Na, K, Zn, Sr, Ba, Ca, P y la pérdida de volátiles a  $750^\circ$ . Esta incluye diversas fases minerales como el óxido de Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) representado en la hematita, los carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) que incluye la ankerita, la calcita magnesiana y la pérdida de volátiles vinculada a la descomposición de los carbonatos a  $750^\circ$ , los feldespatos, las plagioclasas y la analcima, que incluye el Na y K. Además de los minerales asociados con condiciones redox y ambientes marinos, como el P, Mn y Zn. Esta asociación se denominó NO CLÁSTICA.

#### 6.3.3.2 Análisis de agrupamiento Restringido

A partir de las asociaciones obtenidas se realizó un análisis de agrupamiento restringido o cluster constrained (fig. 33 y 34), el cual permite mantener el orden estratigráfico de las muestras y comparar cada una de ellas con las adyacentes. Así se pueden establecer las quimiofacies correspondientes para cada asociación, además de delimitar los cambios que indican los diferentes procesos que pueden haber ocurrido a lo largo de la secuencia sedimentaria. Para esto se realizó un primer corte, el más lejano con respecto a la escala de disimilitud, para identificar las quimiofacies, y luego en el punto más próximo al corte anterior un segundo corte para establecer las subquimiofacies.

Para el caso de la Asociación Clástica (fig. 33), se realizó un corte en 16 del cuadrado de la distancia euclidiana obteniendo dos quimiofacies:

- **QFC-1** que agrupa las muestras M-6 hasta M-22,
- **QFC-2**, que agrupa las muestras M-1 y M-3.



Haciendo luego un corte en 8 del cuadrado de la distancia euclidiana, se obtienen dos subquimiofacies relacionadas a la **QFC-1**:

- **QFC-1.a**, la cual incluye la muestra M-22,
- **QFC-1.b**, que contiene desde M-6 hasta M-18.

Para la Asociación No Clástica (fig. 34), se realizó un corte en 48 del cuadrado de la distancia euclidiana obteniendo dos quimiofacies:

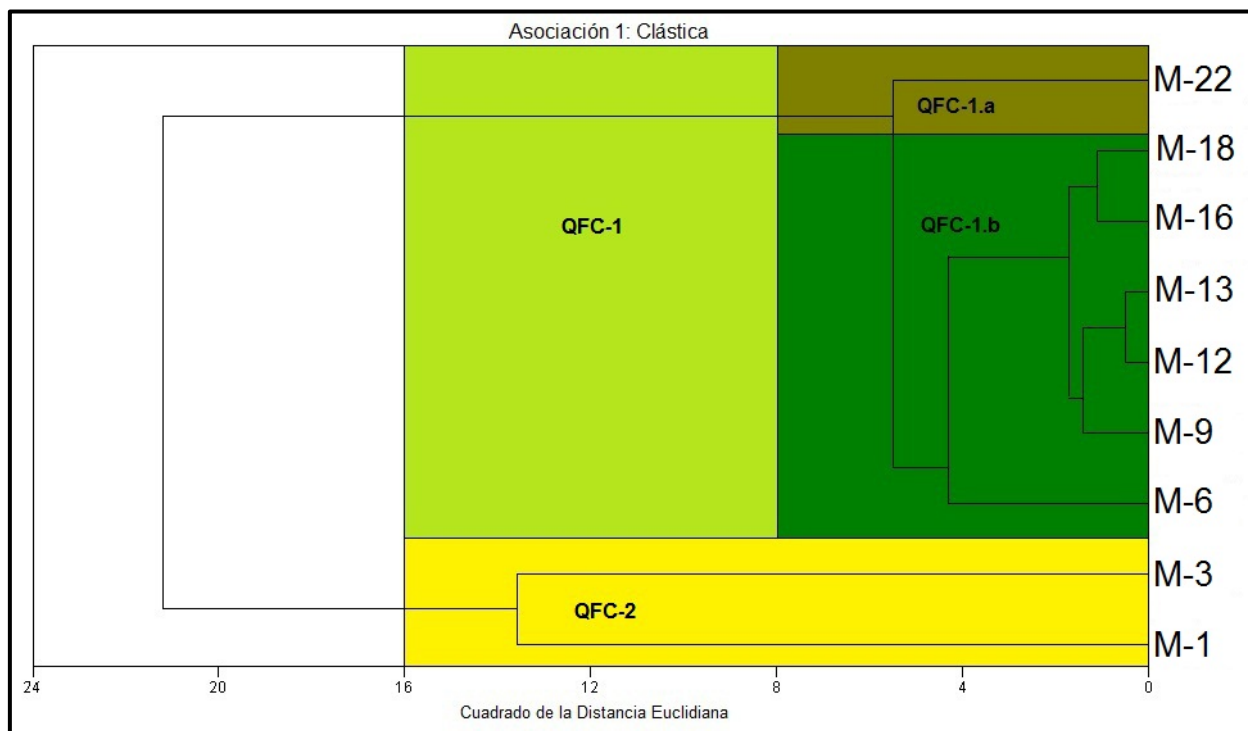
- **QFNC-1**, que comprenden las muestras M-18 y M-22
- **QFNC-2**, que agrupa las muestras M-1 hasta M-16.

Haciendo luego un corte en 30 del cuadrado de la distancia euclidiana, se obtienen dos subquimiofacies relacionadas a la **QFNC-2**:

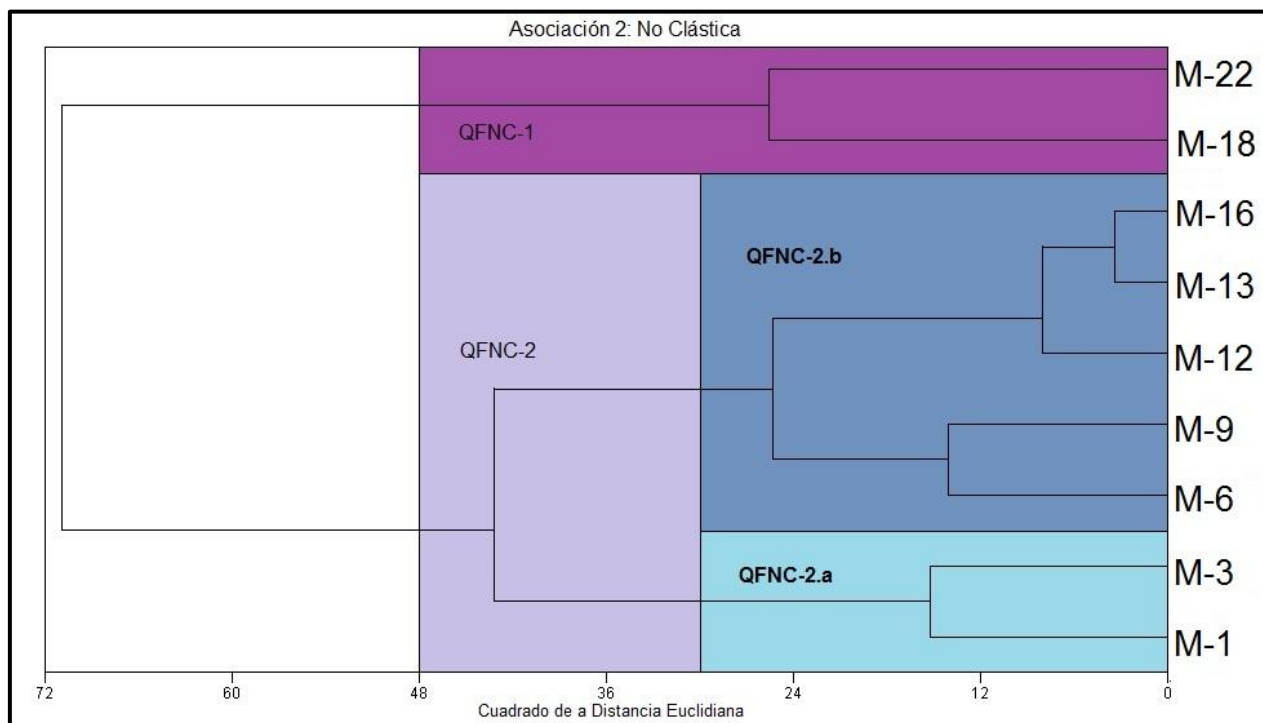
- **QFNC-2.a** que agrupa las muestras M-1 y M-3,
- **QFNC-2.b** que agrupa las muestras M-6 hasta M-16.

La asociación clástica que incluye los atributos químicos Si, Al y Mg, se relaciona probablemente a cambios correspondientes en el aporte de sedimentos en el ambiente sedimentario a escala regional y el control litológico que podría estar operando durante la sedimentación.

La asociación no clástica incluye el resto de las variables, a través de la cual se pueden inferir los cambios ocurridos en las condiciones redox, por la presencia de las variables Fe, Mn y Zn. También se incluyen los atributos químicos Ca, Sr y la pérdida de volátiles a 750<sup>o</sup>, que corresponde a las facies carbonáticas y los atributos Na y K están presentes en los minerales de arcilla y son indicadoras de cambios en las condiciones de meteorización.



**Figura 33. Dendrograma de la Asociación Clásica, donde se identifican dos subquimiofacies haciendo el corte en 8 del cuadrado de la distancia euclidiana.**



**Figura 34. Dendrograma asociado a la Asociación No Clásica, se identifican dos sub-quimiofacies haciendo el corte en 30 del cuadrado de la distancia euclidiana.**

Mediante el análisis de agrupamiento restringido, se observa que hay un cambio en ambas asociaciones en la base de la secuencia, tanto la clástica como en la no clástica, que incluye las muestras M-1 y M-3. Esto refleja un cambio en el control litológico, en el aporte de sedimentos y en las condiciones paleoclimáticas a una altura de 7851,5 pies, que corresponde a M-3.

Para la asociación no clástica este cambio corresponde a la subquimiofacie QFNC-2.a, que implica un cambio de menor magnitud y en la clástica a la quimiofacie QFC-2, que indica que a esa altura ocurrió un cambio en el aporte y en el tipo de sedimentos.

Posterior a este evento, se observa en la asociación no clástica la quimiofacie QFNC-1 a una altura de 7784 pies correspondientes a las muestras M-18 y M-22, que refleja el inicio de la sedimentación de organismos calcáreos en conjunto con los fragmentos líticos e indicando un cambio importante en las condiciones paleoambientales (óxicas). En la asociación clástica se observa la subquimiofacie QFC-1.a, que incluye la muestra M-22 y que confirma un cambio en el tipo de sedimento correspondiente a la disminución progresiva de los detritos y la aparición de los organismos calcáreos <sup>[56]</sup>.

#### 6.3.4 Perfiles Quimioestratigráficos y Curvas de Acumulación porcentual

En el perfil quimioestratigráfico se grafica la concentración de un elemento químico medido en la muestra de roca, en función de su posición en la columna estratigráfica. Este permite identificar cambios en la distribución de los elementos químicos a través de la secuencia estratigráfica, que se observan como patrones de inflexión similares en los diversos perfiles.

Los perfiles quimioestratigráficos suelen ser un reflejo de la litología, debido a que la composición química de un estrato en una secuencia cualquiera es función directa de la litología que la determina <sup>[12]</sup>. Las curvas de acumulación muestran la tasa de

acumulación de un atributo en función de la altura estratigráfica. Esto permite evaluar analíticamente los puntos donde las tasas de acumulación o de pérdida de un atributo químico o elemento representan un cambio significativo. A continuación (fig. 35) se muestran los gráficos obtenidos para algunas variables:

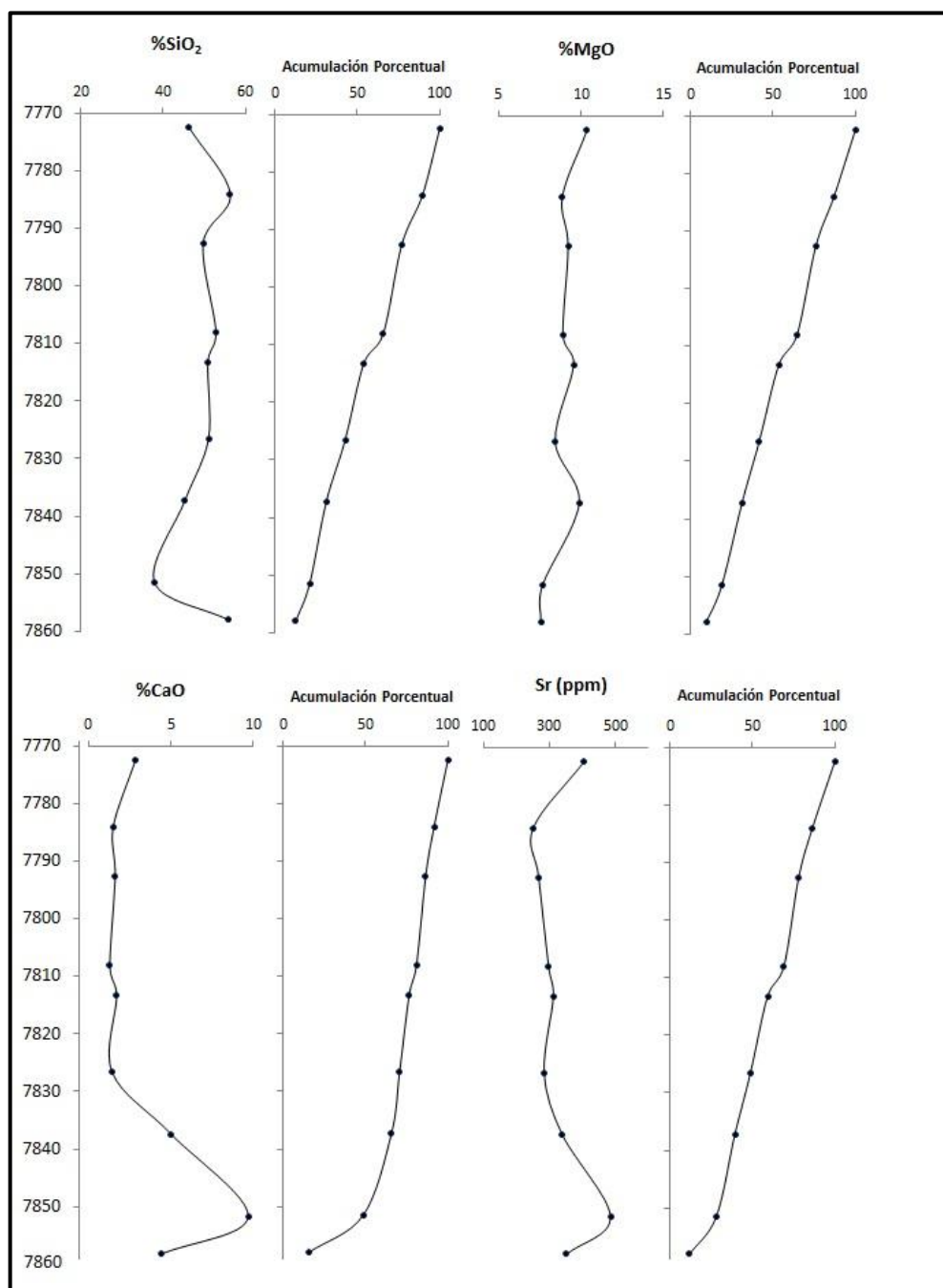


Figura 35. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual de los elementos Si, Mg, Ca, y Sr.

El conjunto de perfiles se realizaron graficando la altura estratigráfica en pies en función de la concentración de los elementos en porcentaje de óxido para los elementos mayoritarios ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y en  $\mu\text{g/g}$  para los elementos traza ( $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$ ). En estos perfiles se puede observar como algunos elementos mantienen una tendencia similar en cuanto a sus valores relativos de concentración en la secuencia. En el apéndice H se muestran el resto de los perfiles y los valores de concentración obtenidos para cada elemento.

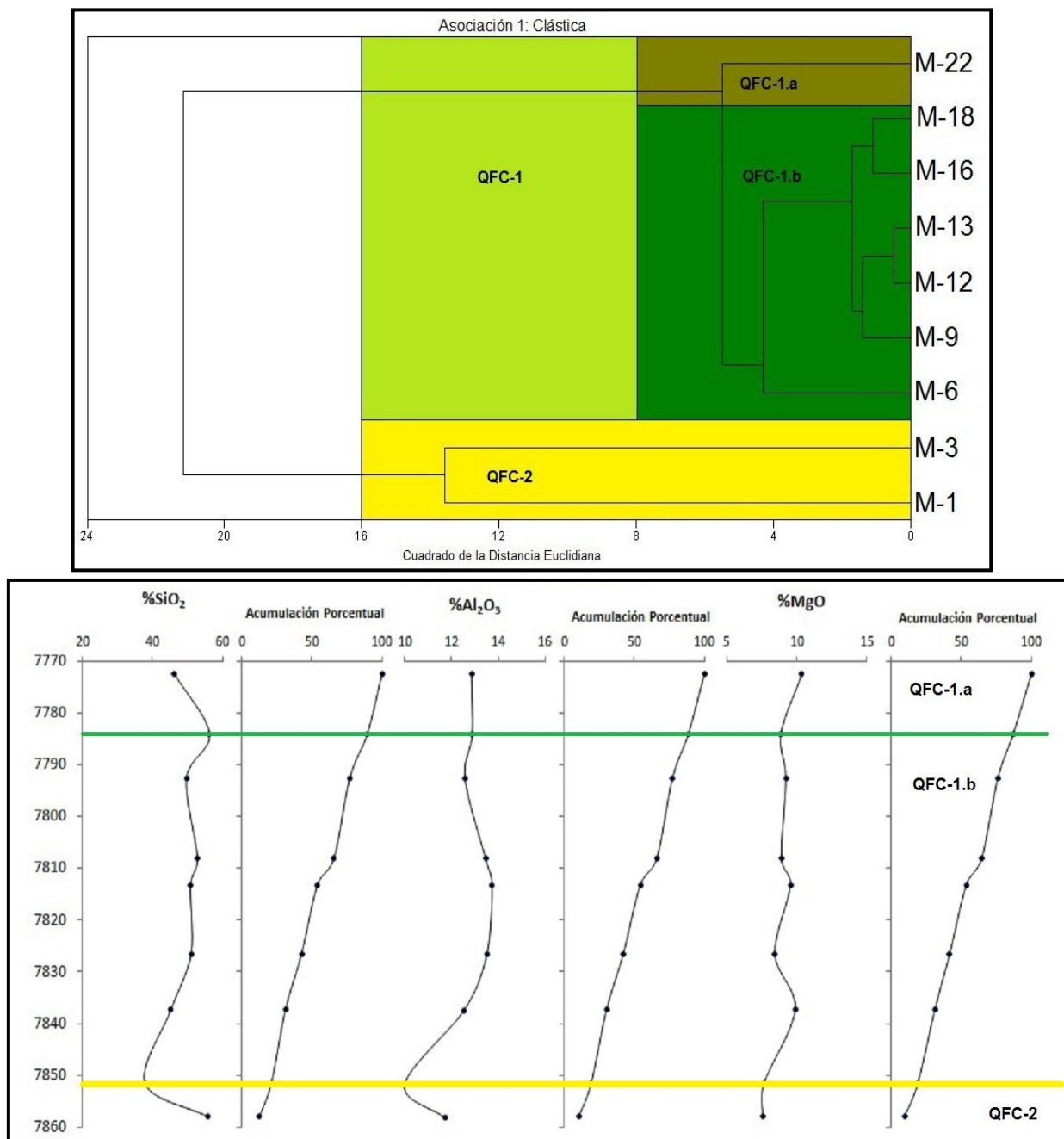
Estudiando detalladamente el comportamiento de los perfiles, se puede observar que los atributos  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sr}$ , la pérdida de volátiles a  $750^\circ$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{MnO}$ , tienen una tendencia similar en los picos de concentración indicando que han respondido de forma similar ante los procesos sedimentarios. Las otras variables como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}$  y  $\text{Ba}$ , revelan una tendencia similar en cuanto a los máximos de concentración y opuesta con respecto al otro grupo de variables.

Las variaciones composicionales en la secuencia, se relacionan íntimamente con la composición mineral de los sedimentos. Utilizando las variables con tendencia similar y las quimiofacies definidas anteriormente, se harán las observaciones relacionadas a los cambios composicionales.

Para la Asociación 1 Clástica que incluye los atributos  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  y  $\text{Mg}$ , pudiesen indicar cambios en el aporte de sedimentos clásticos arenosos en la cuenca. Además estos son los elementos más abundantes en las areniscas líticas, relacionados directamente con los minerales silicatados, con los feldespatos y minerales de arcilla como la montmorillonita.

En los perfiles correspondientes (fig. 35) se puede visualizar como las concentraciones de  $\text{Si}$ ,  $\text{Mg}$  y  $\text{Al}$  presentan un límite de quimiofacie en la base a 7851,5 pies correspondiente a M-3. Esto indica que el aporte de sedimento clástico en la cuenca cambió a partir de allí, donde probablemente había predominio de

clastos tipo arena y posteriormente ocurrió un aumento de la meteorización química generando mayor cantidad de minerales de arcilla.



**Figura 36. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual relacionados a la Asociación Clástica**

Posterior a este evento se presenta una subquimiofacie a 7772,5 pies, que implica una disminución progresiva del aporte clástico y el inicio de la sedimentación de los organismos calcáreos. Esto se corrobora con la disminución del Si y Al en el límite de esta subquimiofacie. El Mg aumenta su concentración a esta altura debido a la incorporación del mismo en las fases minerales carbonáticas representadas por la calcita, la calcita magnesiana y la ankerita. En el intervalo entre estos dos eventos, entre M-3 y M-22, el aporte de sedimentos clásticos se debe haber mantenido relativamente constante.

Para la asociación No clástica (fig. 36), se observa una quimiofacie a una altura de 7784 pies, correspondiente a M-18 y una subquimiofacie en M-3 a una altura de 7851,5 pies. Esta asociación contiene los atributos Fe, Zn y Mn los cuales complementarán aspectos relevantes relacionados a los cambios en las condiciones paleoclimáticas y redox durante el proceso sedimentario.

El hierro es uno de los elementos más abundantes en areniscas líticas, presente en los fragmentos de rocas volcánicas basálticas y en la hematita. El Mn ocurre como sustituyente del Fe en los óxidos. El hierro al oxidarse a estado férrico forma hematita, lo que podría indicar que las condiciones paleoambientales fueron predominantemente óxicas por sobre la reductoras durante el proceso sedimentario, ya que este mineral está presente en todas las muestras.

Sin embargo en el límite de la quimiofacie a 7784 pies, el Fe y el Mn presentan un mínimo. A partir de la subquimiofacie marcada en la base a 7851,5 pies hasta 7784 pies, la concentración de estos atributos fueron disminuyendo gradualmente hasta el límite de la quimiofacie, donde se observa su menor concentración. A partir de allí cambiaron las condiciones, iniciándose la depositación de los carbonatos y la disminución de los sedimentos clásticos arenosos. El Zn también presenta un comportamiento similar.

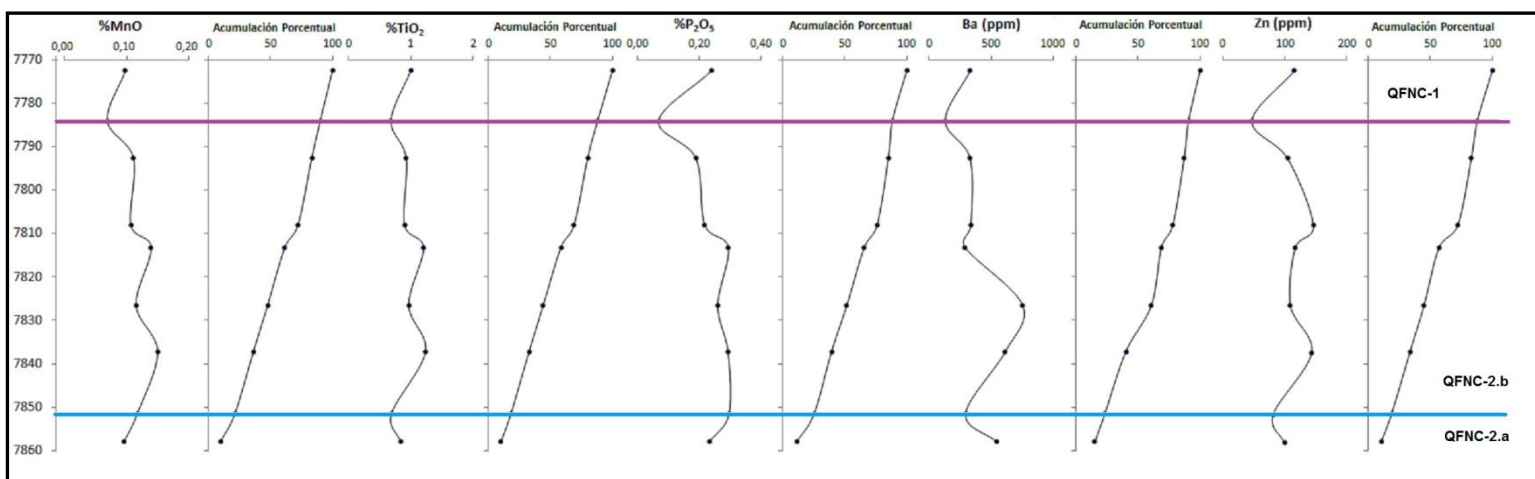
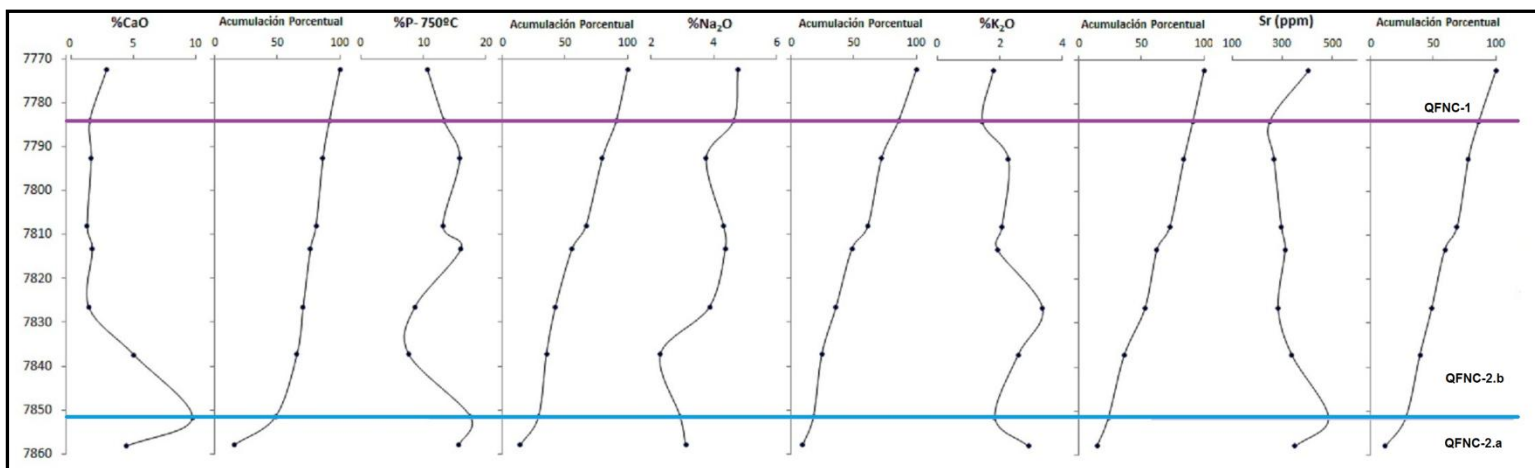
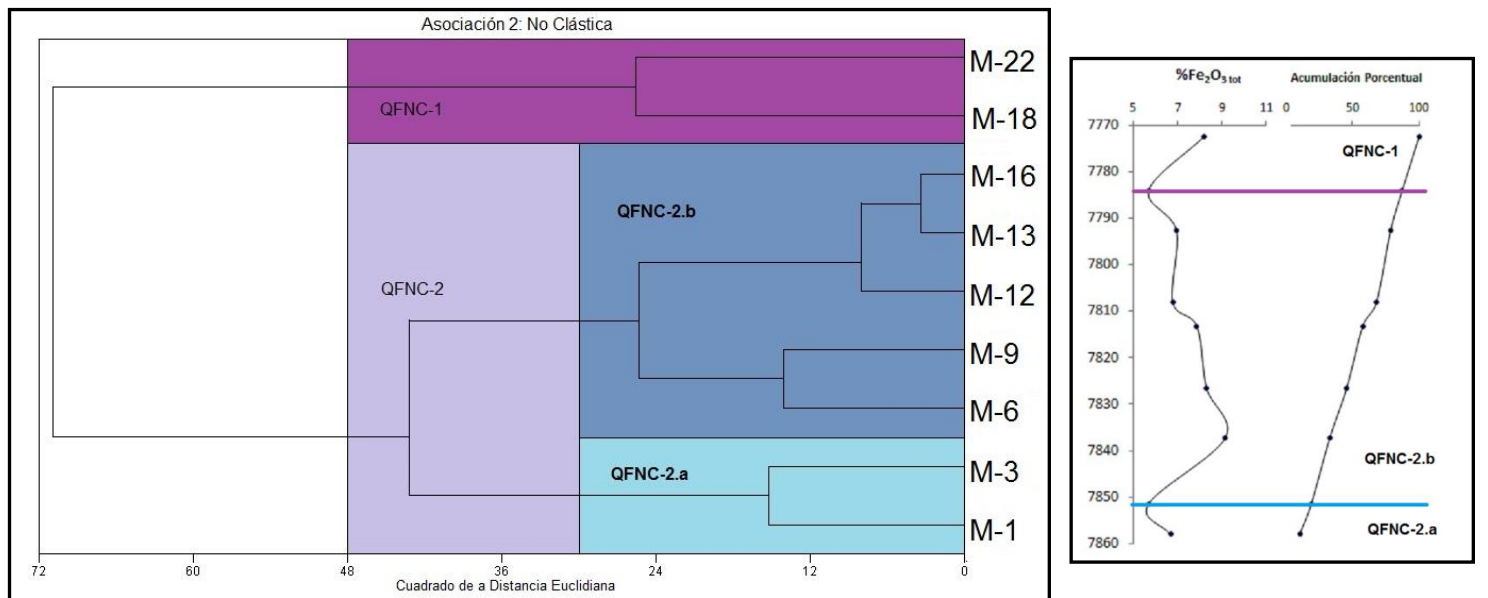


Figura 37. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual relacionado a la Asociación No Clástica



Así mismo, los atributos K y Na presentan dos mínimos, uno en el límite de la subquimiofacie a 7851,5 pies y luego en el límite de la quimiofacie donde aumentan su concentración. Inicialmente el aporte de clastos terrígenos fue disminuyendo. El aumento de la concentración de estos atributos se relaciona con cambios en los procesos de meteorización de la roca fuente y por ende un aumento de los minerales arcillosos. En las areniscas líticas generalmente altos valores de K y Na, reflejan alto contenido de arcillas, así como también reflejan la contribución de una fuente félsica <sup>[66]</sup>. El K, Na y Ba se asocian normalmente a los feldespatos alcalinos y a las arcillas y en las zeolitas como la analcima.

Los perfiles relativos al Ca, Sr, P y la pérdida de volátiles, presentan un comportamiento similar. El máximo de concentración se presenta en la subquimiofacie a 7851,5 pies, como un cambio de menor magnitud y luego en el límite de la quimiofacie donde las condiciones paleoambientales cambiaron para iniciar el depósito de carbonatos. El estroncio, sustituye al calcio en la estructura y la pérdida de volátiles está relacionada con la descomposición del carbonato. El fósforo normalmente se asocia al medio marino por la acción de los organismos y a corrientes upwelling <sup>[18]</sup>.

El titanio tiene una movilidad baja tendiendo a depositarse formando fases minerales más estables como óxidos <sup>[15]</sup>. Este atributo químico está indirectamente relacionado con la energía del medio en que fueron depositados los sedimentos, ya que a mayor energía del medio mayor será el aporte de minerales pesados, y viceversa. Es por ello que puede utilizarse como indicador de esta paleocondición <sup>[22]</sup>. El perfil quimioestratigráfico muestra mínimos de concentración en el límite de quimiofacie que se asocia a la disminución del aporte de los sedimentos clásticos arenosos y aumento de los sedimentos arcillosos.

#### **6.4 Características del núcleo TOC-1S**

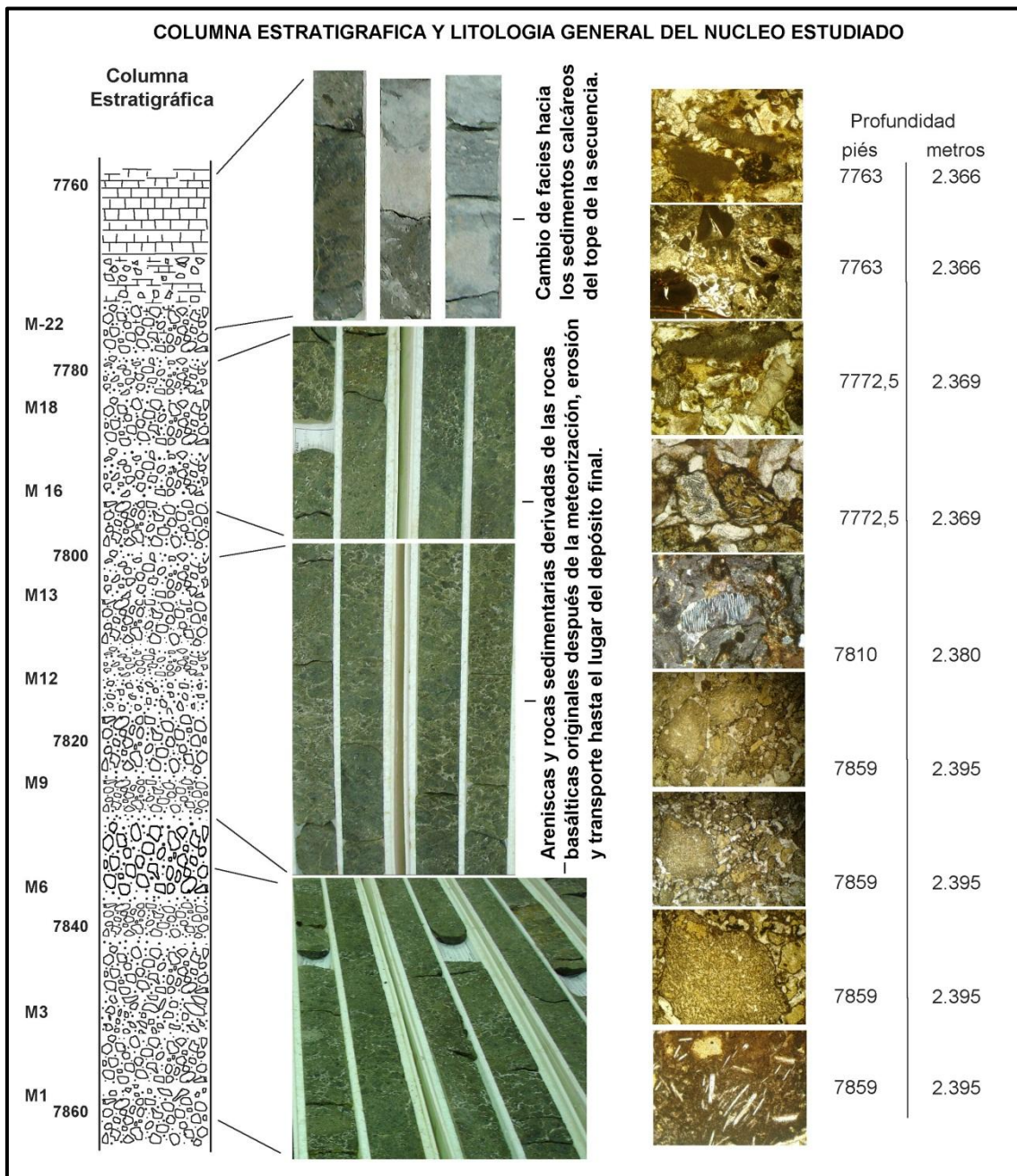
Las rocas consideradas como sedimentarias en este trabajo, corresponden a areniscas líticas y conglomerados formados por gravas derivadas de rocas basálticas. Los clastos de origen ígneo probablemente se derivan de basaltos provenientes de un rift intraplaca continental, el cual se corresponde con otros de características similares, en cuanto a la litología, situados en Falcón Central.

Tanto las areniscas como las gravas se originaron de rocas ígneas basálticas meteorizadas y erosionadas en el continente y transportadas hasta el medio marino, en un recorrido relativamente corto, donde ocurrió el depósito final. La sección estudiada corresponde a una roca sedimentaria originada en una cuenca marina de plataforma continental nerítica (fig. 36).

En la base de la secuencia, a 7858 pies se observan areniscas y conglomerados provenientes de material de aporte terrígeno principalmente, con presencia de minerales como el cuarzo y menos común los feldespatos alcalinos y plagioclasas. Estos clastos se erosionaron en el continente y fueron transportados hasta la cuenca, donde por acción de la meteorización, generaron minerales secundarios como la montmorillonita, mineral de arcilla rico en magnesio y la caolinita, típica de ambientes tropicales húmedos donde predominan procesos de meteorización moderada.

También se observan en los intersticios de la roca minerales de origen químico como la calcita, la calcita magnesiana y la analcima, y minerales producto de diagénesis como la ankerita; así como también hay presencia de hematita, producto de saturación y precipitación del hierro en el medio marino.

El aporte de detritos en la cuenca inicialmente fue bajo, ya que se observan valores altos de Ca y bajos de Si, Al y Na, luego a una altura de 7851,5 pies (M-3) estos valores se invierten hasta llegar al tope de la secuencia en 7772, 5 pies, donde



**Figura 38. Columna estratigráfica pertenecientes a las muestras de núcleo de basamento TOC-1S**

**(Realizado por Méndez Baamonde, 2012)**

Finalmente cesa el aporte terrígeno y se forman los carbonatos. Estos cambios en el aporte de clastos pueden haber sido producidos por cambios en el clima, en las condiciones redox y en el nivel del mar.

La sección estudiada está reportada como basamento de la Formación Cerro Misión, la cual se caracteriza litológicamente por lutitas calcáreas de color gris oscuro y microfosilíferas. Algunos autores <sup>[35]</sup> reportan que la base de Cerro Misión corresponde a la Formación Cerro Campana, que se caracteriza litológicamente por calizas orbitoidales.

El tope de la secuencia de estudio, no parece corresponder a la descripción de la Formación Cerro Misión, más bien se sugiere que el tope de la secuencia podría corresponder a la base de la Formación Cerro Campana. Esto indicaría que la secuencia de estudio corresponde a una edad anterior a la de Cerro Misión que está establecida como Eoceno Superior. Anteriormente, estas muestras de núcleos habían sido clasificadas como basamento metamórfico.

## 7 CONCLUSIONES

- Las muestras pertenecientes al núcleo TOC-1S, corresponden principalmente a areniscas y conglomerados líticos, derivados de rocas basálticas provenientes de un rift intraplaca similar a otros reportados en Falcón Central.
- Los clastos derivados de las rocas basálticas fueron transportados una corta distancia hasta la línea de costa, debido a la presencia de minerales de plagioclasa los cuales son muy susceptibles a los procesos de meteorización.
- La depositación de los clastos de origen volcánico disminuye gradualmente hacia el tope de la sección y aparecen progresivamente diversos organismos calcáreos.
- La presencia de estos organismos calcáreos tales como foraminíferos béticos y algas coralinas, indican que los clastos fueron depositados en una cuenca marina de tipo nerítica.
- La disminución progresiva de los clastos ígneos y la presencia de los diversos organismos calcáreos hacia el tope de la secuencia estratigráfica, indica que se produjo un cambio en las condiciones paleoambientales, de subóxicas a óxicas. También se estima que hubo un cambio en el aporte de sedimentos y en el nivel del mar.
- A partir de 7772,5 pies se observa el cese definitivo de la sedimentación de origen clástico terrígeno y el inicio de la sedimentación netamente calcárea.
- Finalmente, suprayaciendo a la secuencia estratigráfica de estudio se depositó una roca carbonática tipo Packstone, que contiene diversos organismos calcáreos como briozoarios típicos de ambientes de energía moderada.

- La roca caliza tipo Packstone que se encuentra en el tope de la secuencia, podría corresponder a la Formación Cerro Campana, la cual infrayace a la Formación Cerro Misión. Esto indicaría que las muestras de núcleo corresponderían a un tiempo anterior a Cerro Campana.
- El contenido de fósforo en las muestras se asocia a corrientes upwelling en el medio marino.

## 8 RECOMENDACIONES

- Analizar una cantidad mayor de muestras para estimar de forma más precisa la composición de la roca.
- Realizar estudios de una mayor cantidad de secciones finas, para obtener una descripción más detallada del contenido en cada sección de la secuencia.
- Realizar un estudio de los fósiles presentes en las muestras para determinar una edad tentativa para la secuencia carbonática presente en el tope.
- Hacer estudios de correlación entre la Formación Cerro Campana y el núcleo TOC-1S, para determinar si se encuentran relacionados estratigráficamente.
- Estudiar la composición mineralógica de las muestras utilizando técnicas que permitan cuantificar como la Fluorescencia de Rayos-X.
- Hacer un estudio mineral de elementos traza indicadores de proveniencia.

## 9 BIBLIOGRAFÍA

1. Méndez B., J. (2006). Petrología. Facultad de Ciencias, UCV. PDVSA, Intevep. 363 p.
2. Villarroel, V. (2007). *Estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío)*. Cuenca Central de Falcón, Venezuela.
3. Macellari, C. (1995). *Cenozoic sedimentation and tectonics of the southwestern Caribbean pull-apart basin, Venezuela and Colombia*. Petroleum basins of South America, AAPG Memoir 62, pp. 757-780
4. Pindell, J.L., Higgs, R., Dewey, J.F. (1998). *Cenozoic palinspastic reconstruction, paleogeographic evolution and hydrocarbon setting of the northern margin of South America*. Paleogeographic evolution and non-glacial eustasy, Northern South America, SEPM Special Publication 58, pp. 45- 83.
5. Audemard, F. (1998). *Evolution géodynamique de la façade nord sud-Américaine: Nouveaux apports de l'histoire géologique du bassin de Falcón, Venezuela*. In: Presented at the 14th Caribb. Geol. Conference, Port of Spain, Trinidad, 1995.
6. Porras, L. (2000). *Evolución tectónica y estilos estructurales de la región costa afuera de las cuencas de Falcón y Bonaire*. VII Simposio Bolivariano Exploración Petrolera de las Cuencas Subandinas, Tomo I, pp. 279-292.
7. Bezada, M., et al. (2008). *Crustal structure in the Falcón Basin area, north western Venezuela, from seismic and gravimetric evidence*. Geodynamics 45, pp. 191-200.
8. Rey, Olga et. al. (2009) *Sedimentología y geoquímica sedimentaria de la formación el paraíso, cuenca de Falcón, Venezuela*. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela. v.24n.4 Caracas.
9. González De Juana et al (1980) *Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas*. Tercera edición. Editorial FONINVES. Caracas. 1031 p.
10. PDVSA. Intevep (2010). Código Geológico de Venezuela. República Bolivariana de Venezuela. Internet.



11. Brownlow, A. H. (1996), *Geochemistry*. Segunda edición. Editorial Prentice Hall. New Jersey. 580 p.
12. Martínez, M., 2007. *Introducción a la quimioestratigrafía y a la geoquímica de yacimientos*. Cap. I, II, y III. [Guías de estudio]. Caracas. Instituto de Ciencias de la Tierra, 32 pp.
13. Boggs, Sam (2009) *Petrology of Sedimentary Rocks*. Segunda Edición, Cambridge University Press, 600 pp
14. Mason B. y Moore, C.B. (1982). *Principles of Geochemistry*. John Wiley and Sons. Cuarta Edición, 344 p.
15. Boggs, S., (2006). *Principles of Sedimentology and Stratigraphy (4th edition)*. Pearson Prentice Hall. 662 pp. New Jersey.
16. Georges, Jabbour et. al (2009). *Un modelo para la clasificación de areniscas*. Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 30, No. 3, Escuela de Ingeniería de Sistemas Facultad de Ingeniería. ULA. Mérida, Venezuela pp. 219-228
17. Alonso Z., A. (2010) *Petrología sedimentaria*. Facultad de Ciencias Geológicas. Departamento de Petrología y Geoquímica. Universidad Complutense de Madrid, España.
18. Méndez B., J (2006). *Petrología*. Facultad de Ciencias, UCV. PDVSA, Intevep. 363 p.
19. Pearce, T., et. al (1999) *Chemostratigraphy: a method of improve interwell correlation in barren sequences- a case study using onshore Duckmanian/Stephanian sequences (West Midlands, U.K.)*. *Sedimentary Geology* 124, 197-220.
20. Méndez B., J (2009). *Carbonatos. Origen y Sedimentación*. FUNDACIENS, UCV. 270 p.
21. Romero, M.F. (2007). *Quimioestratigrafía y geoquímica sedimentaria en una sección de la Formación El Paraíso, quebrada Purureche, cuenca de Falcón, Venezuela*. UCV, Facultad de Ingeniería, Trabajo de Grado de Maestría, pp 167.

22. Avila, Y (2006) *Estudio quimioestratigráfico de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón, Venezuela* UCV. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra, Caracas.
23. De Abreu, D. (2005) *Estudio de las lutitas de la Formación El Paraiso, Quebrada Paraiso, Edo. Falcón. Venezuela.* TEGUCV. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, Caracas
24. Ariza, Met al. *Caracterización química del contacto de las Formaciones Jarillal y El Paraíso, estado Falcón.* UCV. Fac. Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 2
25. Mellinger, M. (1987) *Multivariate data analysis: Its Methods. Chemometrics and intelligent Laboratory Systems.* 2.
26. Lo Mónaco, S. (2009) *Difracción de Rayos X [Guía de Estudio].* Caracas. Instituto de Ciencias de la Tierra, 44pp.
27. Universitat Politècnica de València. Consultada Octubre de 2011 <http://www.upv.es>.
28. Skoog, D., Holler, J., Nieman, T. (2001) *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta edición, Mc Graw Hill.
29. Manning, T. (1997) *In the Classroom, Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometry.* Department of Chemistry. Valdosta State University
30. Rivera C., Ayris (2008) *Optimización de metodología analítica para la determinación de fósforo en sustratos geológicos.* Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias, Departamento de Geoquímica. Universidad Central de Venezuela.
31. Marcano E, (2010). *Distribución espacial de fósforo en sedimentos superficiales del Lago de Valencia.* TEG Universidad Central de Venezuela.
32. Boesi, T., Goddard, D. (1991). *A New Geologic Model Related to the Distribution of Hydrocarbon Source Rocks in the Falcón Basin, Northwestern Venezuela.* AAPG Memoir, 52: 303-319.
33. Audemard, F. (1995). *La Cuenca Terciaria de Falcón, Venezuela noroccidental: síntesis estratigráfica, génesis e inversión tectónica.* FUNVISIS. Caracas. 18 p.

34. Audemard, F. (1997) *Tectónica activa de la región septentrional de la cuenca invertida de Falcón, Venezuela Occidental*. Memorias del VIII Congreso Geológico Venezolano., Sociedad Venezolana de Geólogos. Tomo I. 93-100 p.
35. Baquero, M. (2011) *Geocronología del basamento en el noroccidente de Venezuela: basado en datos de U-Pb en zircón por la-ICP-MS*. Geos 41: 16-21 p.
36. Grande, S.; Urbani, F(2009). *Presence of high-grade rocks in NW Venezuela of possible Grenvillian affinity*. From: James, K. H., Lorente M. A. & Pindell, J. L. *The Origin and Evolution of the Caribbean Plate*. Geological Society, London, Special Publication 328: 533–548.
37. Santamaría, F; Schubert, C. (1974) *Geochemistry and geochronology of the southern Caribbean – northern Venezuela: Plate boundary*. GSA Bull. 7: 1085-1098.
38. Romero, Y., Salas, R. (2004) *Estudio de litofacies del Eoceno Superior-Mioceno en la zona centro occidental de la cuenca de Falcón, sección sureste de la Formación Pedregal*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología y Minas y Geofísica. 175 p
39. Muessig, K. (1984). *Paleomagnetic data on the Basic Igneous Intrusions of the Central Falcon Basin, Venezuela*. Memoir Geological Society of America, 162: 231-237.
40. Velez L., J (2007) *Caracterización litoestratigráfica del límite Eoceno-Oligoceno de la zona surcentral de la cuenca de Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología y Minas y Geofísica. 142 p.
41. Rodríguez, J. (2003) *Estudio geológico-estructural y geofísico de la Sección Cabo San Román- Barquisimeto. Estados Falcón y Lara*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología y Minas y Geofísica. 297 p.
42. Hunter, V.F., (1972). *A middle Eocene flysch from east Falcón, Venezuela*. VI Conf. Geol. Del Caribe, Porlamar, estado Nueva Esparta, p.126-130.

43. Natera, B. R. (1957). *Geology of the lower Río Tocuyo basin*. Creole petroleum Corporation, Informe 4330.11-42. (Reproducido en Geos 40(2009):105-106 + 64 p. en DVD, 2010).
44. Urbani, F (2010) *Los diques de basalto de la quebrada Yaracuybare, municipio Silva, estado Falcón*. UCV, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Geofísica,
45. Orihuela A. González & T. Tabare. 2012. *Mapas de anomalía de Bourger y gravedad absoluta de Venezuela, derivados de datos satelitales*. Revista Fac. de Ingeniería, UCV, en prensa.
46. Hackley, P., Urbani, F., Karlsen, A., y Garrity C., 2006. *Mapa Geológico de Venezuela a Escala 1:750,000*.
47. Suter, H. H., 1947. *El Mene de Acosta field, Falcón, Venezuela*, Am. Assoc. Petrol. Geol., Bull., 31(12): 2193-2206
48. Renz, H. H, (1948). *Stratigraphy and fauna of the Agua Salada group, State of Falcón, Venezuela*. Geological Society. Am., Mem., 32, 219 p.
49. Seen, A., (1935) *Die stratigraphische Verbreitung der Tertiären Orbitoiden, mit spezieller Berücksichtigung ihres Vorkommens in Nord-Venezuela und Nord-Marokko*. Eclog. Geol. Helv. 28(1): 51-113, 369-373.
50. Liddle, R. A., (1946). *The geology of Venezuela and Trinidad*, (2nd. ed.) Paleont. Res. Inst., Ithaca, New York, 890 p.
51. Hunter, V.F., (1974). The mid Tertiary stratigraphic unit of the southern Caribbean area, *Verhandl. Naturf. Ges*, 84 (1):172-190.
52. Camacho, A., M. Mijares y W. Sherer, 1989. *Geología de la zona Sanare-Buena Vista, sector Agua Linda, estado Falcón, Venezuela*. Revista Geos, Caracas, 29: 18-24.
53. McMahon, C.E. (2001). *Evaluation of the effects of oblique collision between the Caribbean and South American plates using geochemistry from igneous and metamorphic bodies of Northern Venezuela*. Univ. de Notre Dame, Indiana, Tesis doctoral. 227 p. Reproducido en Geos (UCV, Caracas) 38, 210 p., en CD.

54. Escorihuela, N; Rondón, J (2002) *Estudio geológico de las rocas ígneas que afloran en la parte central de la cuenca de Falcón*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 246 pp.
55. Naimo, D., Stanzione, D., Adamo, P., (2005). *Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy*. Quaternary International 140-141, 53-63.
56. Adate, T. (2001) *Late Cretaceous to early Paleocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 178, 165-196.
57. Vernet, J. P. (1960) *Concerning the association montmorillonite-analcime in the series of stanleyville, Congo*. Journal of Sedimentary Research. V. 31; no. 2; 293-295.
58. Liberatore, P. (1993-1994) *Determination of major elements in geological samples by ICP-AES*. Varian ICP at work 12.
59. Liberatore, P. (1993-1994) *Determination of trace elements in geological samples by ICP-AES*. Varian ICP at work 16.
60. Casalins, A., 2009. *Estudio geoquímico de la señal paleoclimática Holocena en sedimentos lacustres del paleolago Los Zerpa, estado Mérida*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 133 pp.
61. González, G. (2009) *Análisis geoquímico de sismoturbiditas holocenas en sedimentos lacustres del paleolago Los Zerpa*. TEG Universidad Central de Venezuela.
62. González R Byron (2006). *Prueba de Shapiro-Wilk para verificar la normalidad de un conjunto de datos de provenientes de muestras pequeñas*. Universidad Rafael Candivar. Guatemala C.A.
63. Reategui K, Martínez M, Esteves I, Gutiérrez J, Martínez A, Meléndez W, Urbani F (2005). *Geochemistry of the Mirador Formation (Late Eocene-Early Oligocene), Southwestern Venezuela: Chemostratigraphic constraints on provenance and the influence of the sea level*. Geochemical Journal, 39, pp. 213-226.

64. Deer, A. Howie, Wise, W.S., and Zussman, J. (2004) *Rock Forming Minerals*. Vol. 4B. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. The Geological Society, London.
65. High, R. L.; Picard M. D. (1965) *Sedimentary petrology and origin of analcime-rich Pogo Agie Member, Chugwater (Triassic) Formation, west-central Wyoming*. *Journal of Sedimentary Research*. V. 35; no. 1; 49-70.
66. Montero, S.; Jean Carlos (2004) *Determinación; caracterización y correlación de quimiofacies de la formación cerro pelado (Mioceno), cuenca central de Falcón, Edo. Falcón-Venezuela*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 90 p.

## 10 APÉNDICES

### 10.1 APÉNDICE A. Determinación de volátiles mediante Termogravimetría.

Para estimar la pérdida de masa asociada a diversos componentes que podrían estar presentes en las muestras como los carbonatos y el agua adsorbida en los minerales de arcillas, se determinó la pérdida de volátiles en las muestras previamente pulverizadas. Para ello se utilizaron crisoles de porcelana que fueron llevados previamente a peso constante, colocándolos en una estufa a 350°C por espacio de una hora. Se retiraron y posteriormente llevados a un desecador para luego determinar su peso.

Luego se colocaron en los crisoles  $0,5000 \pm 0,0001$  g de muestra, se determinó el nuevo peso y se introdujeron en la mufla por espacio de una hora, a una temperatura de 105°C; en este paso se determinó gravimétricamente el porcentaje de humedad de cada una de las muestras. Por último, las muestras fueron llevadas a la mufla, a una temperatura de 750°C por dos horas. Se retiraron, se dejaron enfriar un poco y luego se llevaron a un desecador y al enfriar se pesaron nuevamente para determinar su masa final.

Con esto se estimó la diferencia de masa entre la muestra no calcinada y la muestra calcinada, y con este dato se determinó el porcentaje de pérdida correspondiente a los componentes volátiles de las muestras.

## 10.2 APÉNDICE B. Metodología Experimental para la Fusión Alcalina

Se preparó una mezcla de boratos que luego se mezcló con una porción de muestras. Esta se llevó a una mufla a 1000°C durante 40 minutos aproximadamente. Luego de ese tiempo se formó una pequeña perla que luego fue disuelta en medio ácido para su posterior análisis. A continuación se explica detalladamente el procedimiento:

### 10.2.1 Preparación del metaborato de litio

Para la preparación del metaborato, se pesaron cantidades de carbonato de litio y ácido bórico, usando como referencia la ecuación a continuación para el cálculo de las cantidades necesarias:



1. Se pesó  $9,4997 \pm 0,0004$  g de carbonato de litio ( $\text{LiCO}_3$ ) y  $16,0025 \pm 0,0004$  g de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_4$ ). Esta mezcla se tamizó en una malla de 125  $\mu\text{m}$  y se homogenizó.
2. La mezcla se colocó en una capsula de porcelana y se llevó a la mufla por un tiempo de 4 horas a una temperatura de 400 °C.
3. Durante el proceso, la mezclaba formaba una costra, la cual en diferentes lapsos de tiempo se fue rompiendo con una varilla de vidrio de forma que toda la mezcla recibiera la misma cantidad de calor.
4. Finalmente, se retiró de la mufla, se enfrió en un desecador y luego fue pulverizado y homogenizado nuevamente.



5. Se almacenó en un recipiente plástico previamente curado para evitar que absorbiese humedad. Se reservó para la fusión alcalina.

#### 10.2.2 Método de Fusión Alcalina

1. Se pesaron aproximadamente  $0,1250 \pm 0,0004$  g, de la muestra previamente pulverizada y aproximadamente  $0,6250 \pm 0,0004$  g de la mezcla de fundentes y se mezclaron y homogenizaron hasta observar uniformidad en la coloración
2. Esta mezcla se colocó en un crisol de grafito previamente pulido y luego se llevó a una mufla a una temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por un tiempo de 30 a 45 minutos. La muestra y el fundente se funden y forman una pequeña perla. Luego de este tiempo se retiró y se dejó enfriar en un desecador.
3. La perla se colocó en un beacker de 250 mL y se le agregó 20 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1,6 M y un agitador magnético.
4. Lo anterior se colocó en una plancha con agitación magnética constante y a una temperatura de  $40 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cuidando que se mantuviera estable en este rango para evitar la polimerización y precipitación de la sílice.
5. Luego de la disolución completa de la perla se dejó enfriar y posteriormente fue filtrado en frío y trasvasado a un balón aforado de 100 mL. Se enrasó con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1,6 M.
6. Finalmente se colocaron en envases plásticos, previamente curados y etiquetados para su posterior análisis.

Durante esta fase fue necesario tomar en cuenta ciertas precauciones:

- La perla resultante de la fusión debía tener un aspecto claro, sin ningún tipo de puntos oscuros o evidencias de muestra sin fundir, de lo contrario debería ser repetida.
- Antes de realizar la disolución, el ácido y la perla debían estar a temperatura ambiente, de lo contrario la sílice presente en la muestra podría formar polímeros hidratados de ácido silícico.
- El calentamiento excesivo de la solución podría también ocasionar la polimerización.
- Fue necesario mantener la agitación constante, para evitar que los constituyentes de la roca precipitaran de la solución.

### **10.3 APÉNDICE C. Condiciones de operación de los equipos**

#### 10.3.1 Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente.

**Modelo:** HOBIN IVON Ultima 2

- Gas: 12 L/min
- Gas de vaina: 0,2 L/min
- Velocidad de la Bomba: 20 rev/min
- Flujo de la bomba: 1 mL/min
- Flujo del gas nebulizador: 0,6 mL/min
- Nebulizador: Concéntrico con cámara ciclónica

## 10.3.2 Espectrómetro de Absorción Atómica de Emisión con fuente de Llama.

**Modelo:** PERKIN ELMER 706

- Gas: acetileno – aire

## 10.3.3 Longitudes de onda de trabajo para cada elemento

Elemento	Longitud de onda	Límite de cuantificación
Al	308,215	5,97
Ba	455,403	0,002
Fe	259,94	5,99
Mn	259,373	0,02
Sr	407,771	0,05
Ti	334,941	0,08
Zn	213,856	0,06
P	214,914	0,16
Mg	285,213	2,31
Ca	393,366	2,0
Ca	396,847	2,0
Si	251,611	2,55
Na	295	3,00
K	383	1,00

**10.4 APÉNDICE D. Datos experimentales para la corrección de las variables a partir de Estándares Certificados (geostandars)**

Elemento	Geostandard	Factor de Corrección
Al	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,018
Fe	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	0,889
Mn	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,246
Na	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	0,857
Ti	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars, France	0,817
P	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,421
Mg	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,035
Ca	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	2,007
Si	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,021
K	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	0,945
Ba	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	0,940
Sr	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,029
Zn	Diorite DR-N, A.N.R.T, Geostandars, France	1,229

## 10.5 APÉNDICE F. Difractogramas correspondientes a las muestras de núcleos TOC-1S.

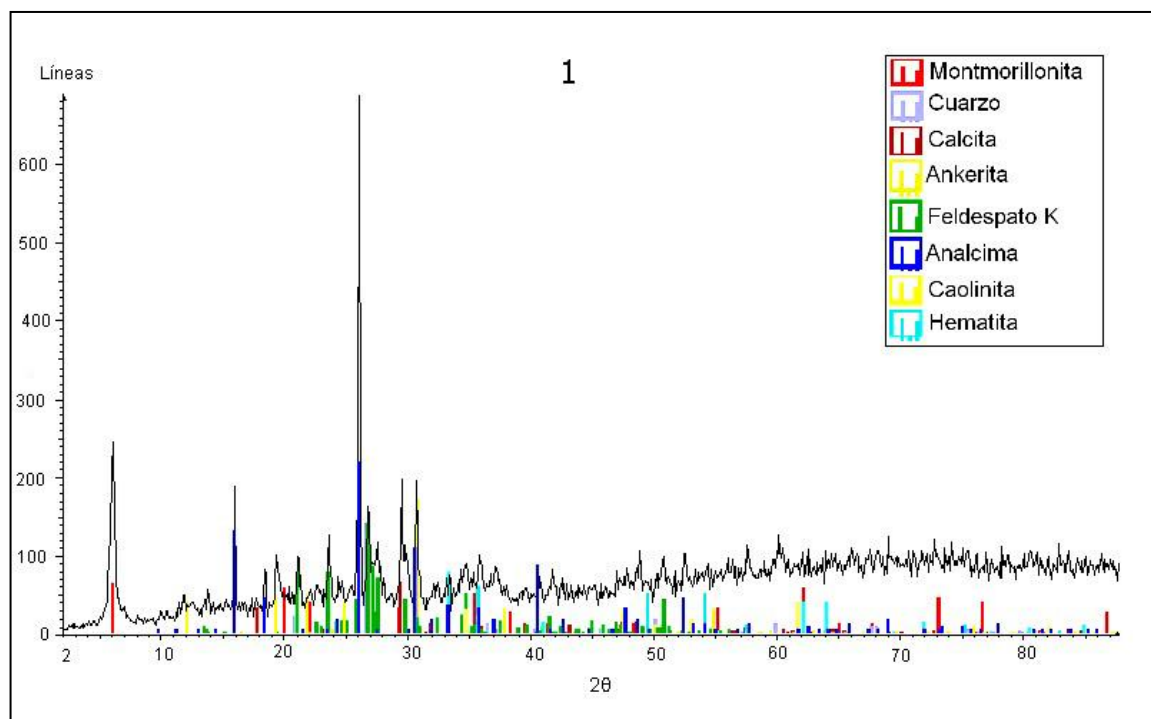


Figura 39. Difractograma de la muestra M-1.

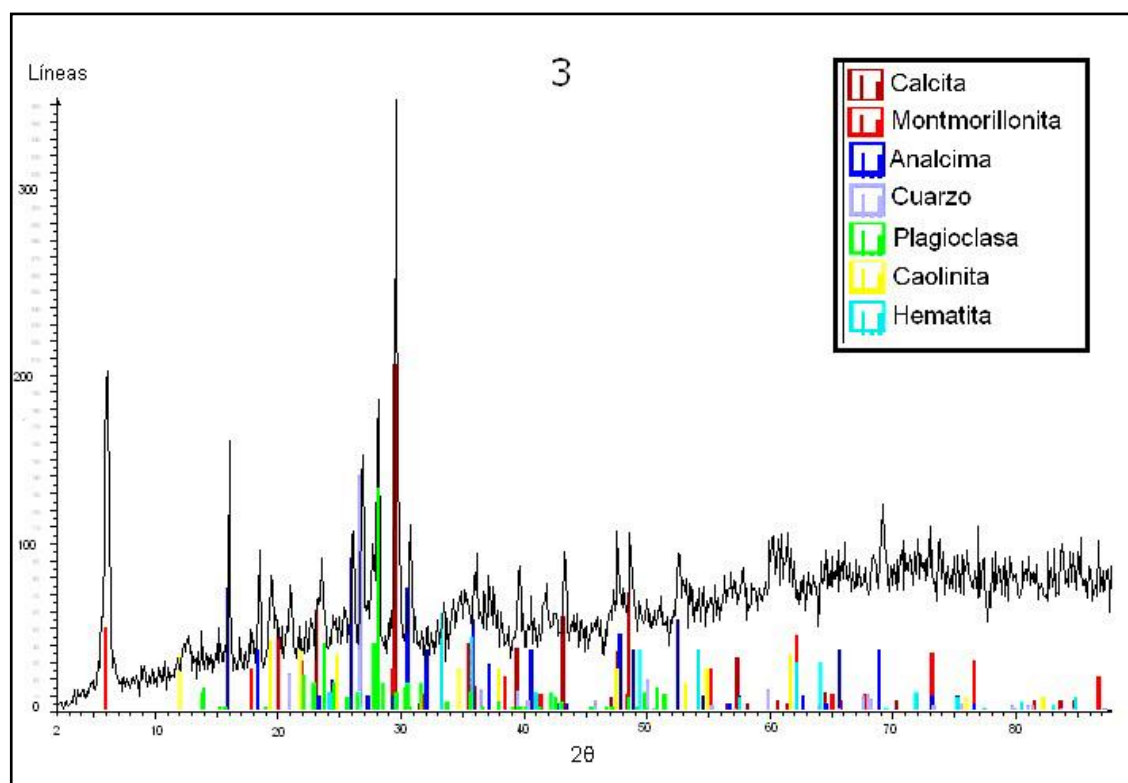


Figura 40. Difractograma de la muestra M-3

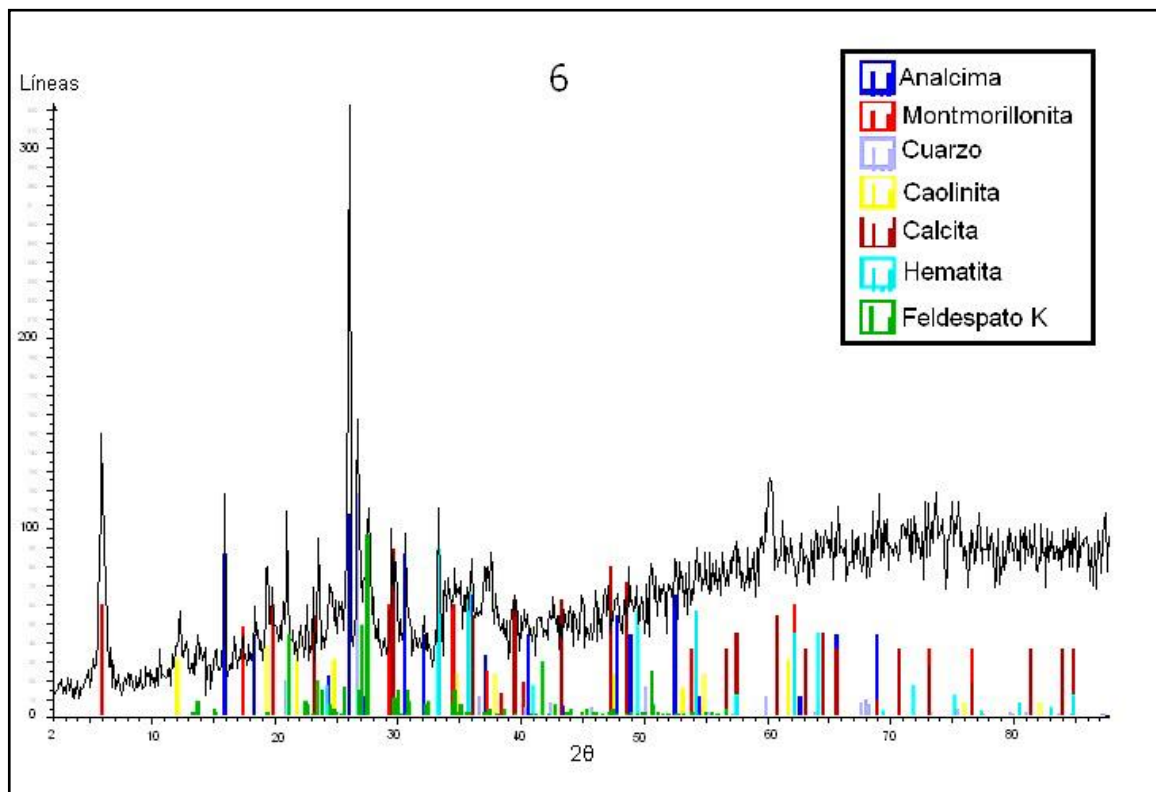


Figura 41. Difractograma de la muestra M-6.

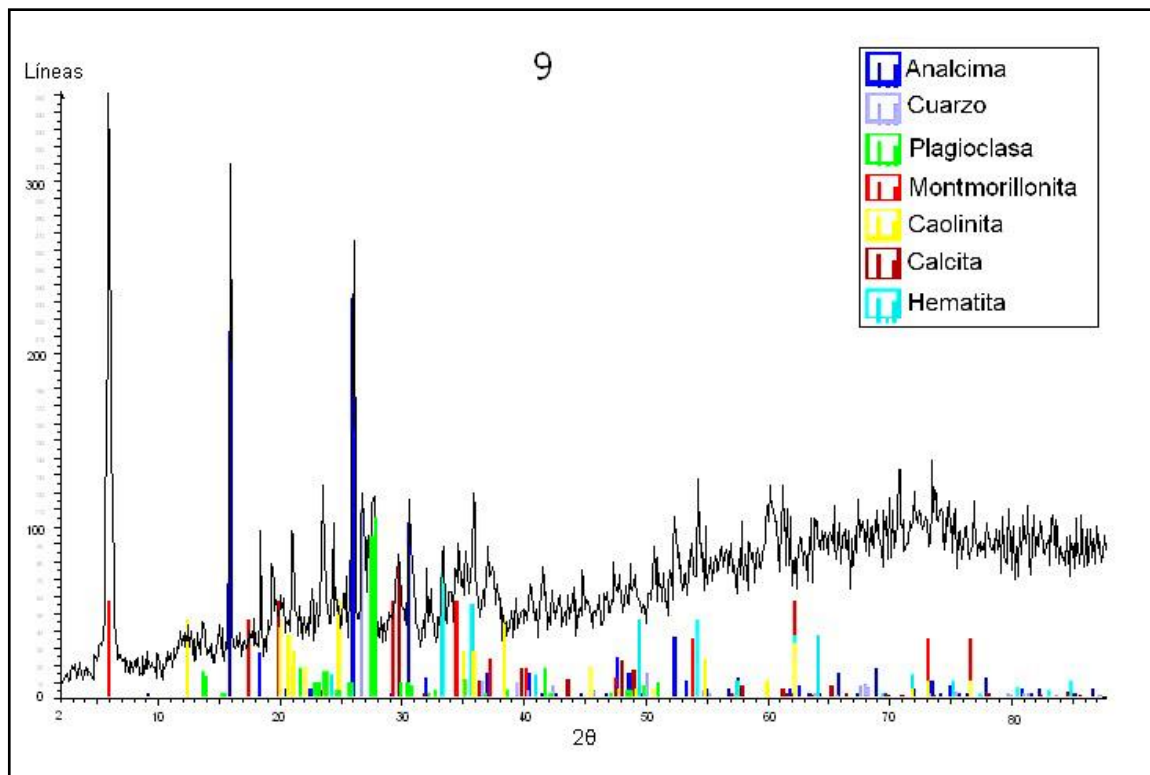


Figura 42. Difractograma de la muestra M-9.

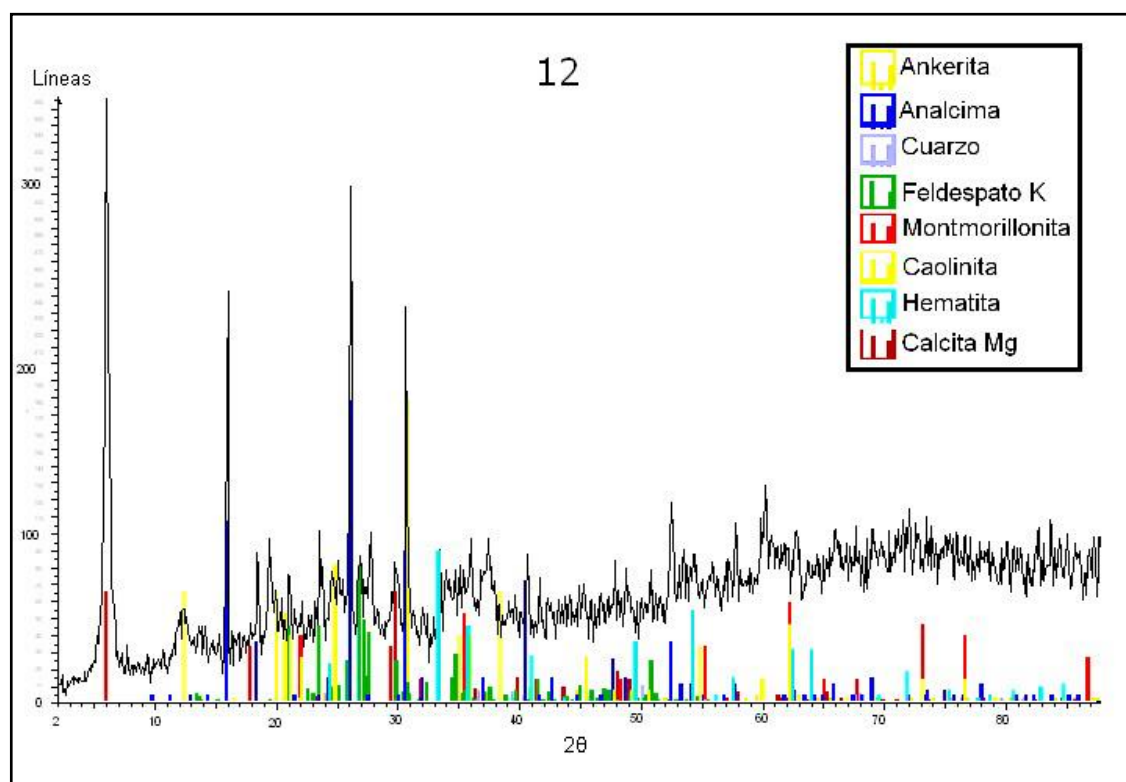


Figura 43. Difractograma de la muestra M-12.

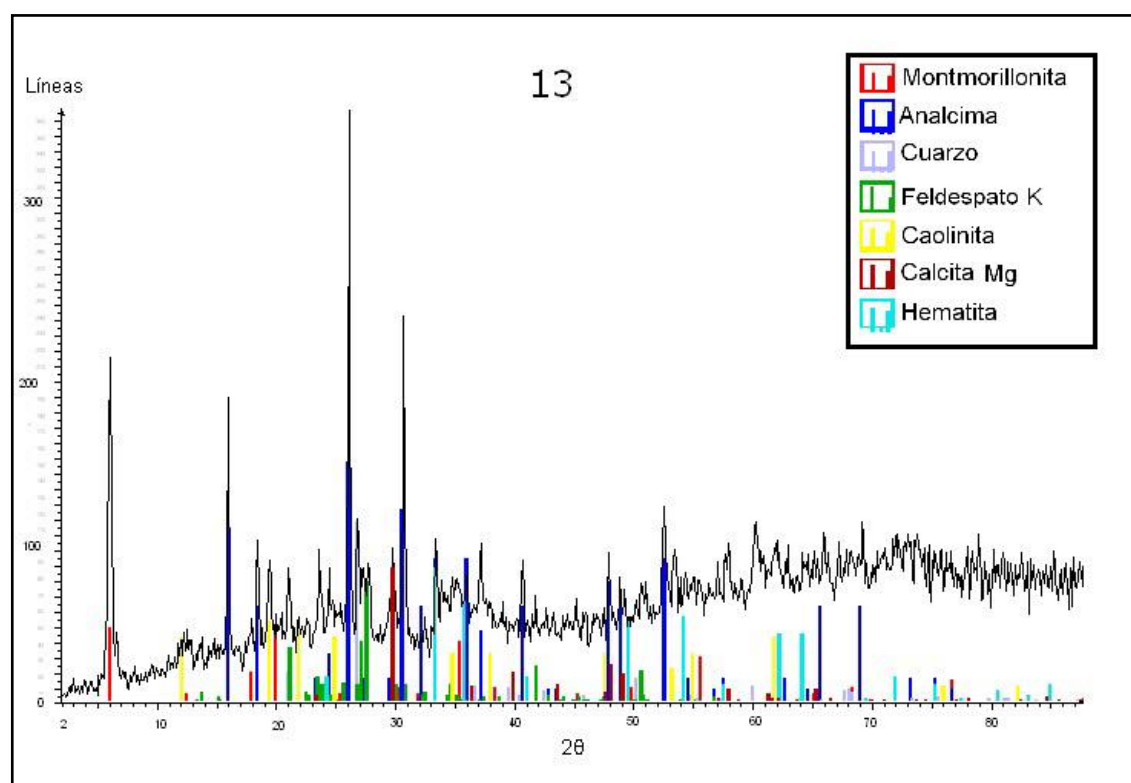


Figura 44. Difractograma de la muestra M-13.

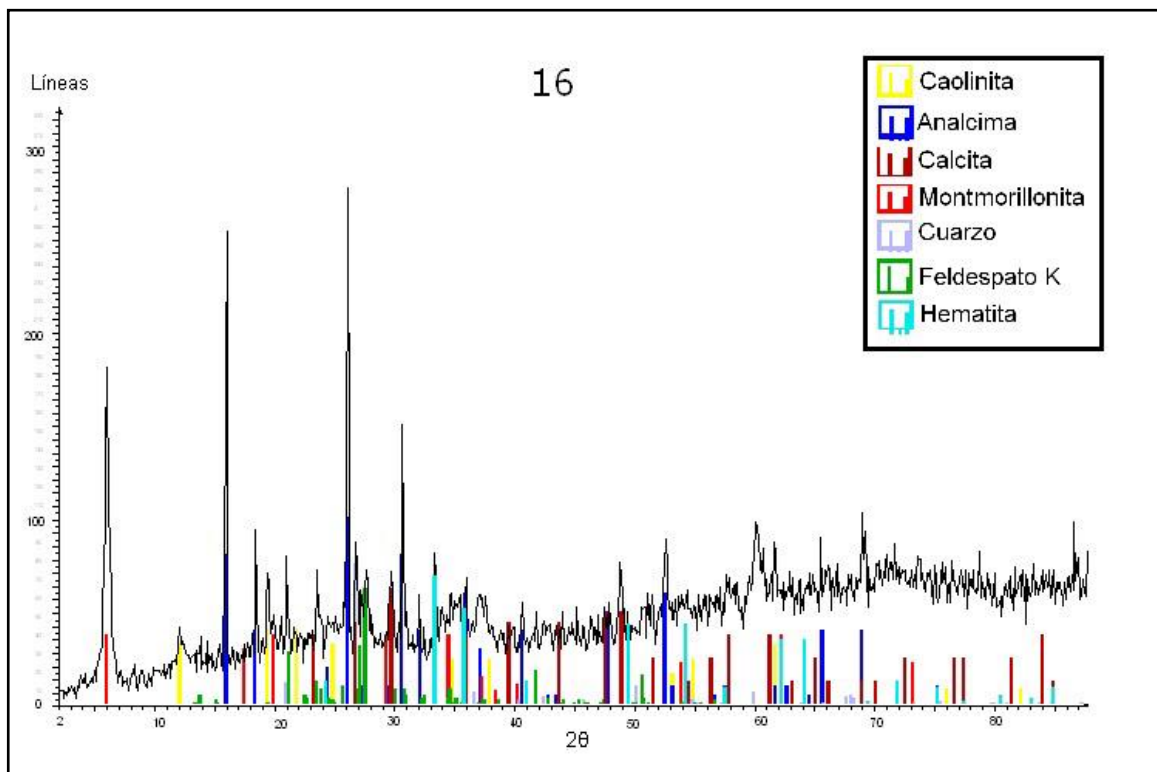


Figura 45. Difractograma de la muestra M-16.

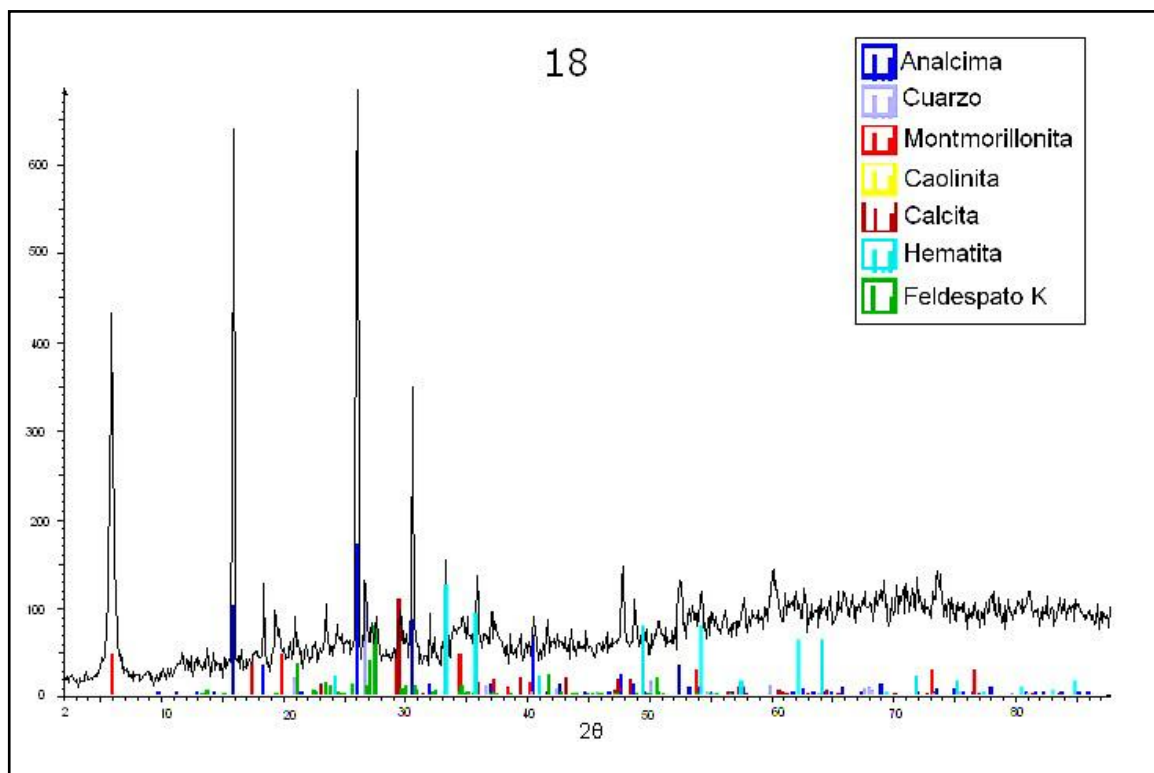


Figura 46. Difractograma de la muestra M-18.



## 10.6 APÉNDICE G. Cajas Gráficas e Histogramas de Frecuencia de las variables de estudio.

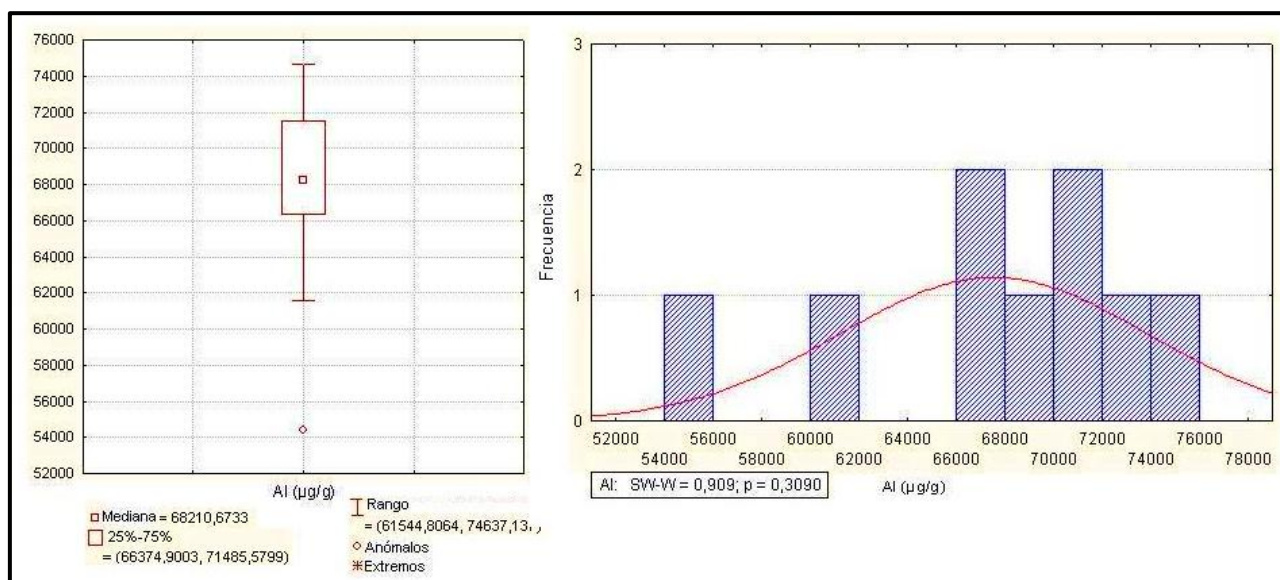


Figura 47. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Aluminio.

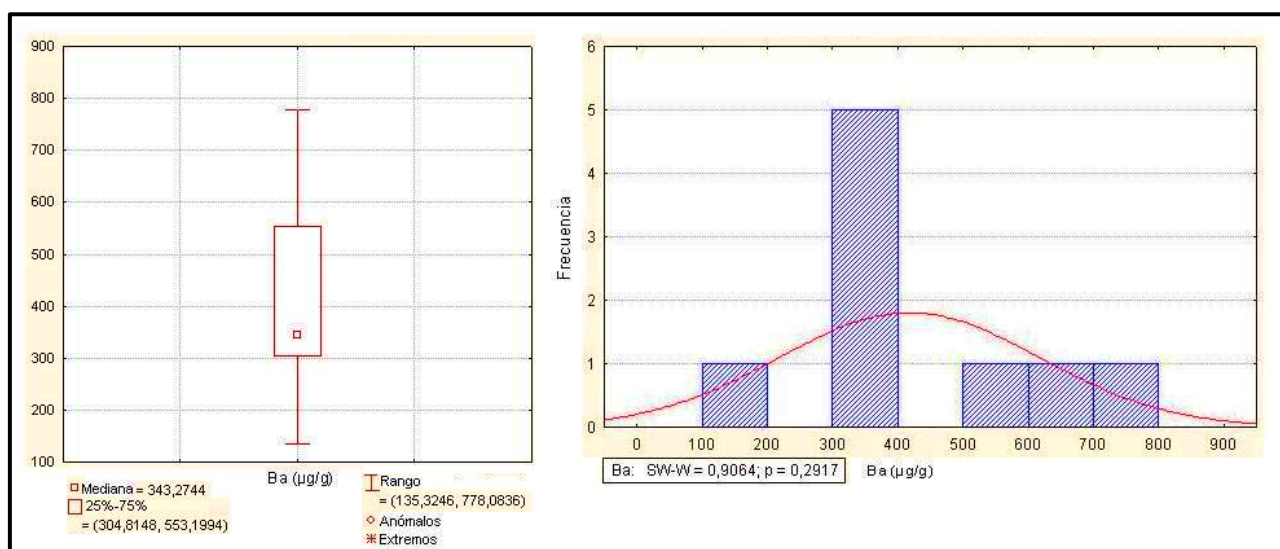
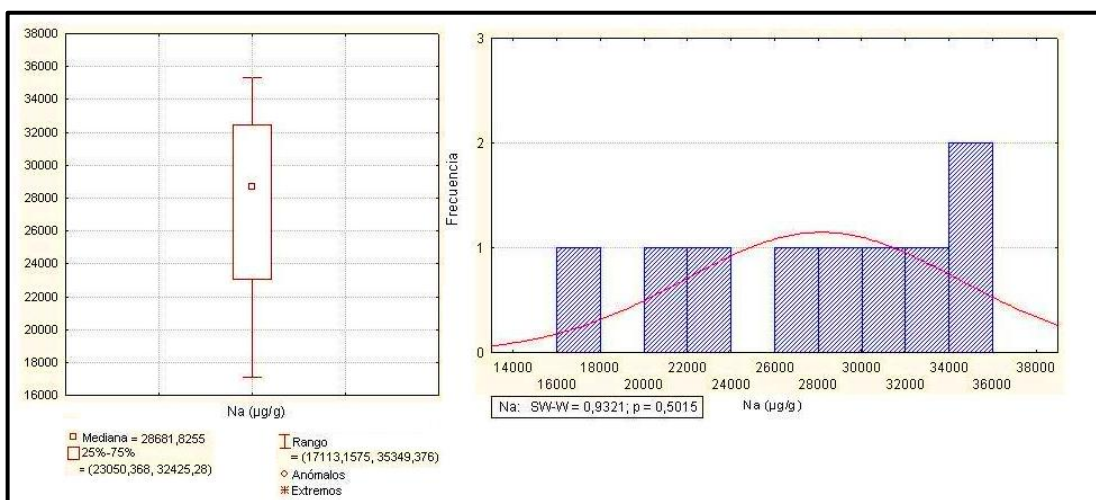
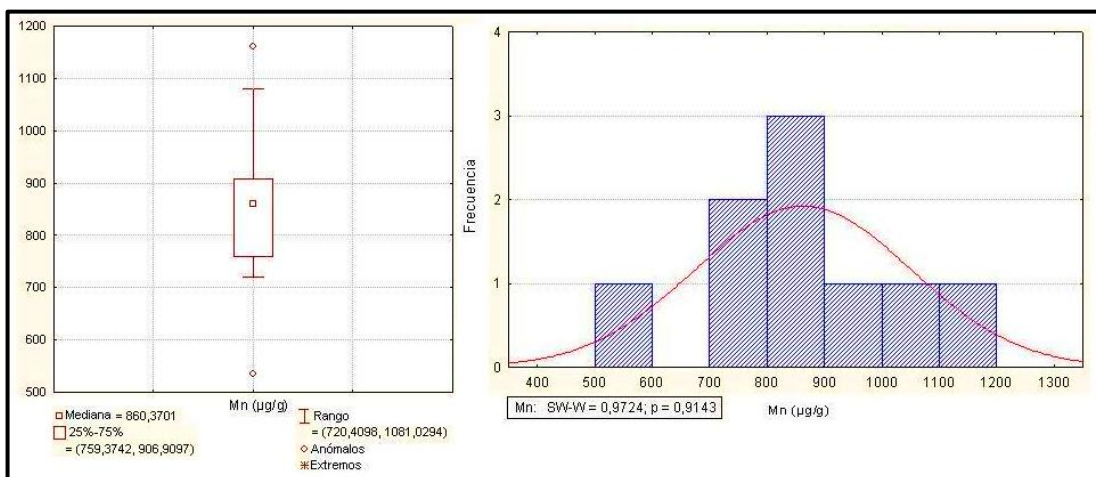
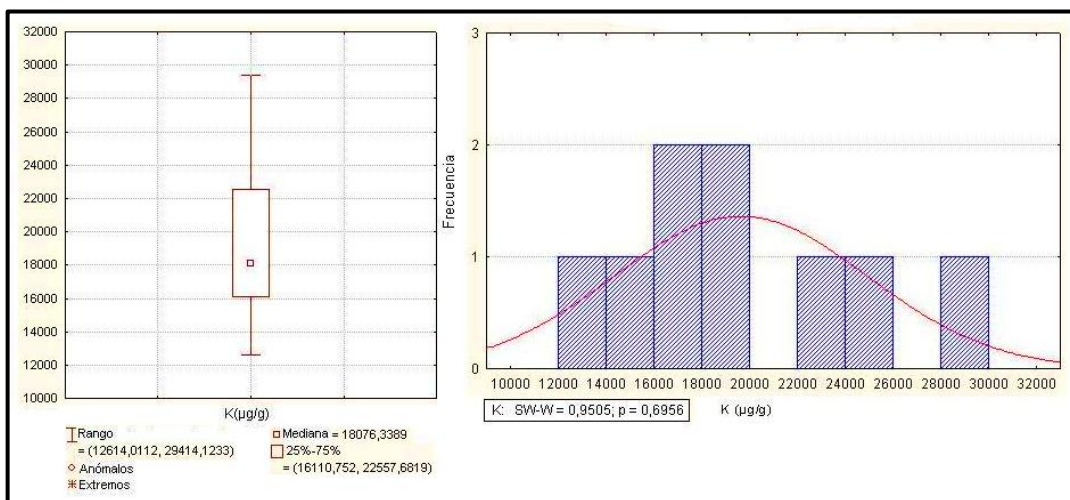


Figura 48. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Bario.



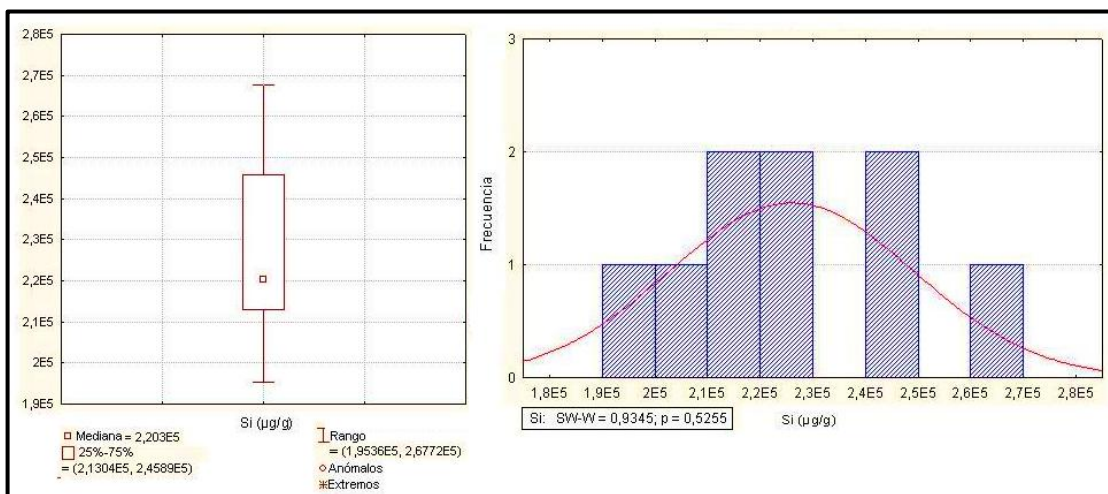


Figura 52. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Silicio.

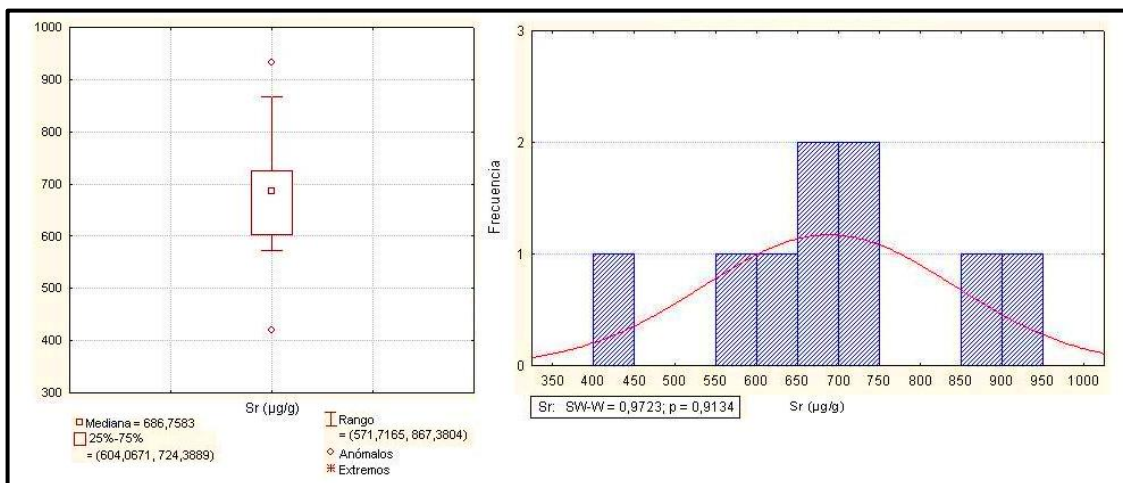


Figura 53. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Estroncio.

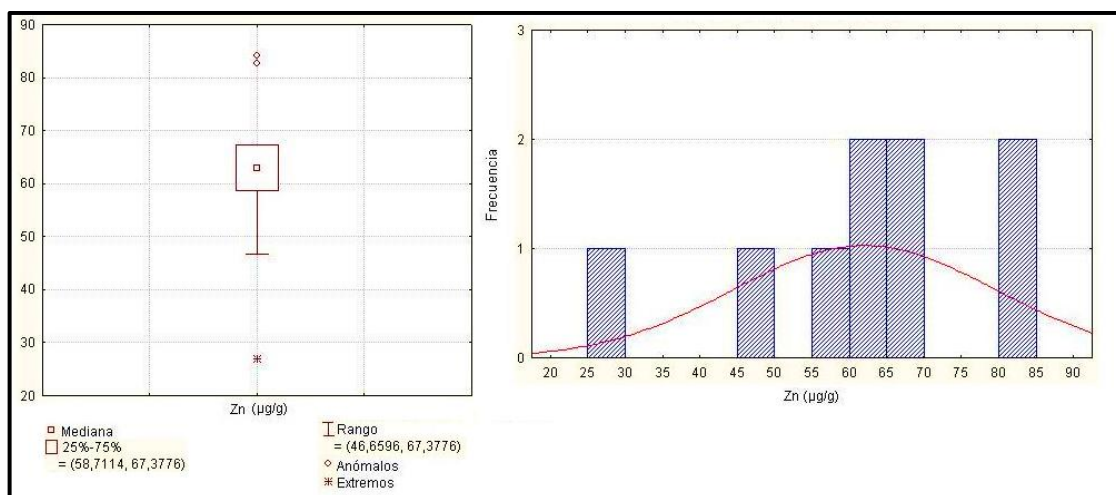


Figura 54. Caja Gráfica e Histograma de frecuencia para el Zinc.

**10.7 APÉNDICE H. Concentraciones de los elementos mayoritarios y traza correspondientes a las muestras del núcleo TOC-1S**

Altura (pies)	Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3 total</sub>	%MgO	%CaO	%Na <sub>2</sub> O	%K <sub>2</sub> O	%MnO	%TiO <sub>2</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% P-750°C	Sum %Ox
	LC- 95%	(± 2)	(± 0,8)	(± 0,2)	(± 0,3)	(± 0,1)	(± 0,2)	(± 0,1)	(± 0,006)	(± 0,09)	(± 0,01)	(± 0,7)	(± 2,3)
7772,5	M-22	46	12,8	8,2	10,4	2,8	4,8	1,8	0,098	1,00	0,24	10,7	99,1
7784	M-18	56	12,9	5,7	8,9	1,5	4,6	1,4	0,069	0,68	0,07	13,3	105,4
7792,6	M-16	50	12,6	6,9	9,2	1,6	3,8	2,3	0,111	0,93	0,19	15,8	103,1
7808	M-13	53	13,5	6,8	8,9	1,3	4,3	2,1	0,107	0,90	0,22	13,1	104,0
7813,2	M-12	51	13,7	7,9	9,5	1,7	4,4	1,9	0,140	1,21	0,29	16,0	107,7
7826,5	M-9	51	13,5	8,3	8,4	1,4	3,9	3,4	0,115	0,97	0,26	8,6	99,9
7837,2	M-6	45	12,5	9,2	9,9	5,0	2,3	2,6	0,150	1,24	0,29	7,6	96,1
7851,5	M-3	38	10,0	5,7	7,7	9,7	2,9	1,8	0,117	0,69	0,30	17,5	94,3
7858	M-1	56	11,7	6,7	7,6	4,4	3,1	2,9	0,096	0,84	0,23	15,6	109,1

Tabla 5. Porcentaje de óxidos correspondiente a los elementos mayoritarios de las muestras de núcleo TOC-1S.

**Tabla 6. Concentraciones de los elementos traza en las muestras de núcleo TOC-1S en microgramo sobre gramo de muestra.**

Altura (pies)	Muestra	Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Ba ( $\mu\text{g/g}$ )
	LC- 95%	( $\pm 21$ )	( $\pm 7$ )	( $\pm 22$ )
7772,5	<b>M-22</b>	404	115	333
7784	<b>M-18</b>	250	47	131
7792,6	<b>M-16</b>	267	104	331
7808	<b>M-13</b>	297	146	338
7813,2	<b>M-12</b>	311	117	292
7826,5	<b>M-9</b>	283	109	754
7837,2	<b>M-6</b>	338	143	615
7851,5	<b>M-3</b>	485	81	295
7858	<b>M-1</b>	352	99	549



## 10.8 APÉNDICE I. Perfiles Quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual

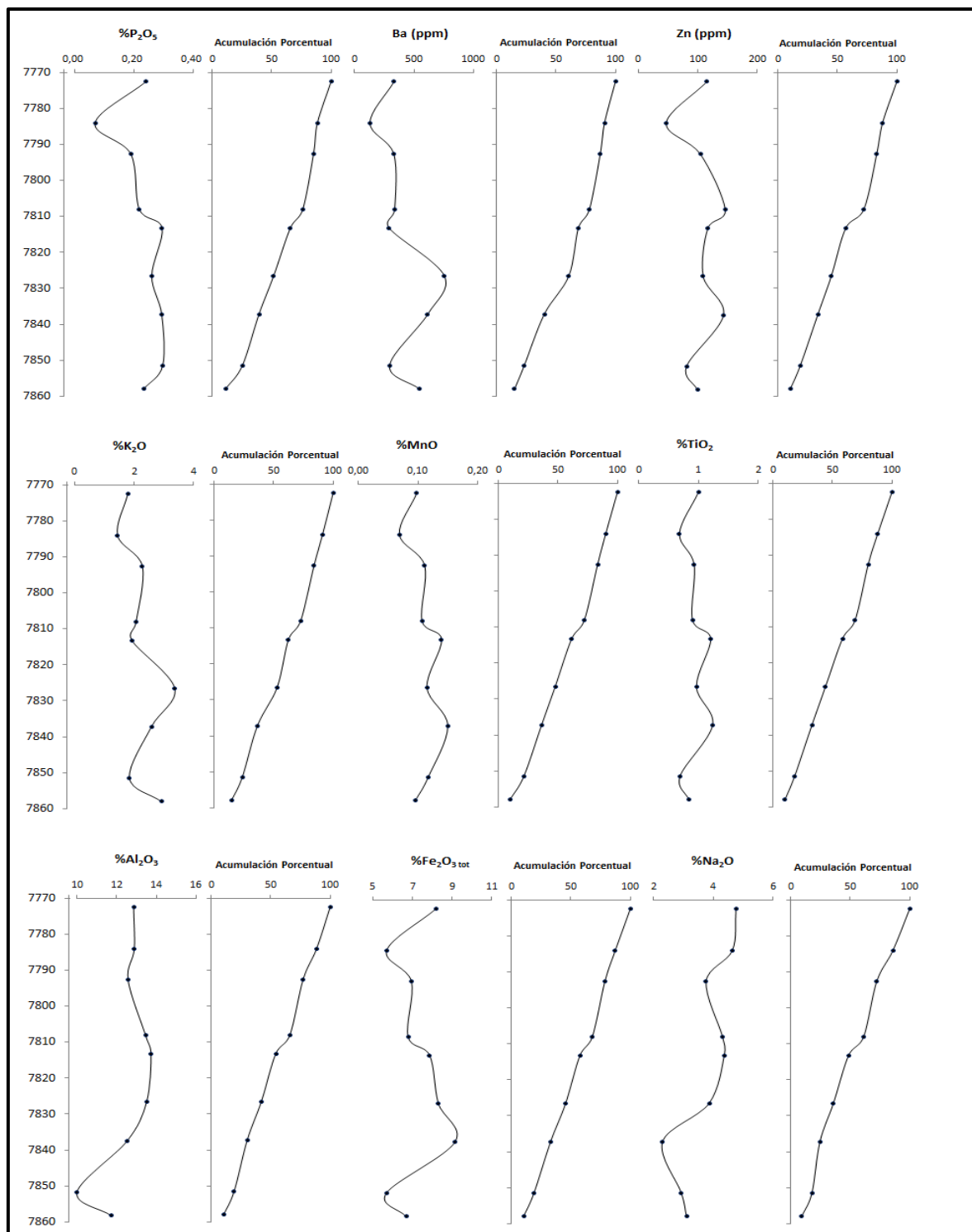


Figura 55. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual para las variables P, Ba, Zn, Na, K, Ti, Al, Fe, Mn