UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA



"CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS HOLOCENOS PROXIMALES DEL VALLE GLACIAL DE LA CANOA, REGIÓN DE PUEBLO LLANO, ESTADO MÉRIDA"

Trabajo Especial de Grado presentado ante la llustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Mayerling Carolina Oropeza Monterrey, para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Julio, 2011

Resumen

El presente trabajo abarca el estudio geoquímico y sedimentológico de la facies proximal del paleolago ubicado en el valle glacial La Canoa, estado Mérida. Para ello se recolectaron 45 muestras de una secuencia sedimentaria tomada en esta zona, en la que se identificaron intercalaciones limo-arcillas principalmente, con presencia de algunas capas de arenas finas a media. Cada una de las muestras fue pulverizada y llevada a solución utilizando el método de fusión alcalina, y luego analizadas utilizando técnicas de espectroscopia atómica, con fuente de llama para la determinación de Na y K, y con fuente de plasma inductivamente acoplado para la determinación de Al, Si, Mg, Mn, Fe, Cr, Y, La, Ca, P, Ti, Zn, Zr y Sr. Adicionalmente se realizaron 15 difractogramas de muestras seleccionadas a lo largo de la secuencia. La matriz de datos generada fue interpretada después de su depuración, mediante la aplicación de herramientas estadísticas tanto descriptivas como multivariadas. De acuerdo al comportamiento y correlación de los elementos químicos, se identificaron tres regiones que corresponden a cambios significativos en el proceso de sedimentación. El primero se debe a un evento gravitacional disparado por una posible pulsación sísmica, en donde se genera una sismoturbidita desde 610mm hasta 720mm de altura estratigráfica, un segundo período caracterizado por un aumento del nivel del lago a 470mm de altura, y el último se relaciona a mecanismos de depositación de mayor energía producto de la progradación del delta, ubicado desde 111 mm de altura estratigráfica hasta el tope de la secuencia. Además la abundancia de illita y clorita como los minerales de arcillas predominantes y la relación K/Al, permite reconocer un grado de meteorización química de los sedimentos moderado. Tomando en cuenta la mineralogía y los estudios de proveniencia, los sedimentos parecen ser derivados de rocas granitoides y gneises graníticos; además se encontró hacia el tope de la secuencia como fuente de sedimentos, un material reciclado con mayor madurez introducidos al lago por una posible progradación deltaica. La caracterización geoquímica de la secuencia sedimentaria, permitió establecer influencia tectónica y paleoclimática en la sedimentación del paleolago.

Palabras clave: geoquímica, quimioestratigrafía, paleoclimatología, paleosismología, Andes Venezolanos.

Dedicatoria

A mi papá, por haber sido mi inspiración para tomar esta carrera en mi vida. Por creer en mí, y, aunque hemos pasado por momentos difíciles, siempre has estado apoyándome y brindándome todo tu amor. Este título es de los dos, te quiero con todo mi corazón, y con esto solo te devuelvo una partecita de todo lo que has hecho por mi desde el principio.

A ti Pipo, por todo el apoyo y lo que significaste para nosotros durante tu vida, donde quiera que estés gracias, te queremos, te extrañamos y nunca te olvidaremos.

Agradecímientos

Quiero en esta oportunidad agradecer en primer lugar al Dios y a mi Nazareno por ser mi fortaleza, apoyo y esperanza, por haberme conservado con vida, salud y guiarme y cuidarme hasta el día de hoy.

A mis padres, por los esfuerzos realizados para que yo lograra terminar esta etapa de mi vida, siendo para mí la mejor herencia que me pueden dejar. A mi mamá que es el ser más maravilloso de todo el mundo. Gracias por el apoyo moral, tu cariño y comprensión que desde niña me has brindado, por guiar mi camino y estar junto a mí en los momentos más difíciles. A mi padre porque desde pequeña ha sido para mí un hombre maravilloso al que siempre he admirado y al que le dedico este triunfo. A Mauro, porque entre alegrías y peleas, siempre has estado a mi lado y más que un hermano eres el mejor de los amigos, espero haberte enseñado que el que persevera alcanza, y que lo importante en la vida es levantarse después de cada tropiezo, te amo, y sabes que eres el próximo. Con todo mi amor, cariño y orgullo, gracias, esto es por y para ustedes.

A mis tutores, por la paciencia, dedicación, apoyo y correcciones en pro de un excelente trabajo. Profe Eduardo, gracias por darme la oportunidad de trabajar en este maravilloso proyecto, junto al profe Tente hicimos un gran equipo de trabajo. Como profesionales y personas, son lo máximo. Para mí fue un honor y un placer haber trabajado con ustedes, espero no haberlos defraudado, los quiero mucho.

A mis tíos: Joe, Chano, Yhon, Jairo y Chicho, que mas que tíos son mi amigos, mis compañeros de fiesta, mi apoyo, gracias por todo. Ustedes junto a Eu y a mi abuelo Aristo de una u otra forma me han ayudado para el cumplimiento de esta meta, los quiero mucho. Vieron Bebé lo logró.

A ti Churchil, por llegar a mi vida y compartir conmigo tantos momentos, por la paciencia y el apoyo incondicional, y por ayudarme a realizar este trabajo, simplemente gracias por estar.

A mi hermana, mi compañera de aventuras, mi sis (como ella dice), mil gracias. Me consolaste cuando estuve triste, me acompañaste en situaciones difíciles y compartimos fiestas, risas y llantos, qué más puedo pedir?. Te amo, gracias por tu apoyo incondicional.

A mi loquis, Fran gracias por llegar a mi vida justo en el momento que lo hiciste. Entre risas, canciones, bailes, tragos, viajes y noches de insomnio, lograste que la realización de este trabajo fuera mucho más llevadera, no sé que hubiera hecho en el Lab sin ti, te quiero.

A mi Tía Negra, Cheo y Pipo, gracias por su cariño, colaboración y disposición, cada vez que necesite su ayuda, los quiero mucho.

A todo el personal que labora en el Instituto de Ciencias de la Tierra, en especial al laboratorio de geoquímica orgánica, en la persona del profe Manuel Martínez, gracias profe por todo su apoyo y cariño.

Y como en la vida siempre nos encontramos tropiezos, la ejecución de este proyecto no fue la excepción, es por esto que tengo que agradecer a todos las personas e instituciones, cuyo apoyo y contribución, permitieron la finalización de mi TEG, entre ellos: la gerencia EYEX de PDVSA Intevep, en especial a Hernnes Anzola quien me asesoró en los análisis de Difracción, la dirección de la escuela de Química en la persona del profesor Emilio Squitieri, Kamel, Camargo, Carlitos, Yra (mi super compañera de tesis y amiga), gracias a todos.

A la casa de estudios que me permitió no solo obtener un título profesional sino crecer en lo personal, la UuuCV..., a través de ella conocí a personas que nunca olvidaré y que han sido parte importante de mi vida: Carlos R, Mariana, Albert, Yrasenia, Chucho, David, Ale, Nati, Vicky, España, Chemi, Arturo, Gustavo, Maraco, Juan, Yusi, Kari, Mojo, Beto, Mafer, Ana, Andrhes, Jose, Eldy, Jackson, Chuchú, Luis M, Neo, Walther, Simón, Helen, Mariely, junto con ustedes viví la mejor etapa de mi vida hasta el día de hoy, los quiero muchísimo y siempre estarán en mi corazón.

A todas aquellas personas que estuvieron presentes en algún momento de mi carrera ayudándome y apoyándome todas fueron realmente importantes para mí. Sin ustedes no lo habría logrado. Gracias simplemente por estar!!

Índice General

	Pá	ág.
Índice Genera	al	1
Índice de Figu	uras	5
Índice de Tab	las	11
Introducción	1	
1.	Objetivos	3
1.1.	Objetivo General	3
1.2.	Objetivos Específicos	3
2.	Revisión Bibliográfica	4
2.1	Fundamento Teórico	4
2.1.1.	Ambientes Sedimentarios Lacustres	4
2.1.2.	Factores que afectan la sedimentación de los lagos	9
2.1.3.	Los lagos como registros de cambios climáticos	11
2.1.4.	Influencia de la actividad sismo-tectónica en la sedimentación de	
	los lagos	12
2.1.5.	Evolución Paleoclimática durante el Cuaternario	14
2.1.5.1	. Modelos clásicos de glaciaciones	17
2.1.5.2	Períodos glaciales e interglaciares	18
2.1.6.	Principios Geoquímicos	20
2.1.6.1	. Meteorización y transporte	22
2.1.6.2	. Movilidad Elemental	25
2.1.7.	Quimioestratigrafía	27
2.1.7.1	. Atributos químicos y su aplicación como indicadores	29
2.1.8.	Nociones de Estadística	30
2.1.9.	Difracción de Rayos X	34
2.1.9.1	. Requisitos Y Limitaciones	36
2.1.9.2	Aplicaciones	36
2.1.9.3	. Identificación de minerales de arcillas mediante difracción de	
	rayos X:	36

	2.1.10. Espectroscopía De Emisión Atómica Basada En La Atomización				
		Con Plasma (ICP):	.37		
	2.1.10.	1. Aplicaciones de la ICP:	.39		
3.		Marco Geológico	.42		
	3.1.	Margo Geológico Regional	.42		
	3.1.1.	Sistema de fallas de Boconó	.45		
	3.1.2.	Contexto Paleoclimático	.47		
	3.2.	Marco Geológico Local	.52		
4.		Antecedentes	.55		
	4.1.	Antecedentes Internacionales	.55		
	4.2.	Antecedentes Nacionales	.57		
5.		Metodología Experimental	.60		
	5.1.	Etapa de Campo	.60		
	5.2.	Etapa de Laboratorio	.66		
	5.2.1.	Tratamiento Físico de la Muestra	.66		
	5.2.2.	Tratamiento Químico de la muestra	.69		
	5.2.3.	Análisis Elemental y Mineralógico	.71		
	5.2.4.	Análisis de la solución por Espectroscopia de emisión con fuente			
		de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y por emisión			
		atómica con fuente de llama	.72		
	5.2.5.	Difracción de Rayos-X	.73		
	5.3.	Tratamiento de Datos	.75		
	5.4.	Uso de relaciones interelementales e índices de meteorización o	con		
	fines interp	retativos	.77		
6.		Resultados	.78		
	6.1.	Estratigrafía	.78		
	6.2.	Correlación Estratigráfica de las Canaletas	.78		
	6.3.	Tratamiento Estadístico de los datos	.81		
	6.3.1.	Estadística Univariada o Descriptiva	.81		
	6.3.2.	Estadística Multivariada	.83		
	6.3.2.1	Análisis de agrupamiento libre (cluster)	.83		

	6.3.2.2	Análisis de Componentes Principales	85
	6.3.2.3	Análisis de Agrupamiento Restringido	86
	6.4.	Análisis Termogravimétrico	90
	6.5.	Mineralogía	92
	6.6.	Perfiles Quimioestratigráficos	93
7.		Discusión de Resultados	103
	7.1.	Comportamiento Térmico de la Secuencia Estratigráfica y su Re	lación
	con Cambio	os de Energía en el Proceso de Sedimentación	103
	7.2.	Evolución en las Condiciones de Meteorización	105
	7.3.	Proveniencia de los sedimentos	111
	7.4.	Interpretación Mineralógica (Procedencia y Paleoclima)	114
	7.5.	Cambios en el Proceso de Sedimentación del Paleolago	119
8.		Conclusiones	132
9.		Recomendaciones	134
10).	Referencias Bibliográficas	135
11	l .	Apéndice	147
11	.1.	Apéndice A	147
11	.2.	Apéndice B	150
	11.3.	Apéndice C	152
	11.3.1.	Condiciones de trabajo de los equipos utilizados	152
	11.3.2.	Longitudes de onda utilizadas y límite de cuantificación para	а
		cada elemento	153
	11.3.3.	Geostandars utilizado para la corrección de las variables	153
	11.3.4.	Resultados obtenidos para los elementos mayoritarios	у
		minoritarios y traza determinados.	154
	11.4.	Apéndice D	157
	11.4.1.	Condiciones experimentales en el análisis de difracción	157
	11.4.2.	Difractogramas	158
	11.4.3.	Modelo de Informe de Ensayo de Difracción	158
	11.5.	Apéndice E	161
	11.5.1.	Estadística Descriptiva. Cajas Gráficas	161

11.5.2.	Estadística Descriptiva. Histogramas de frecuencia1	64
11.5.3.	Estadístico de Normalidad1	66
11.5.4.	Análisis de Componentes Principales1	67
11.5.5.	Análisis de factores1	68
11.6.	Apéndice F1	69
11.6.1.	Resultados de Termogravimetría1	69
11.7.	Apéndice G. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulaci	ón
porcentual.	1	71
11.8.	Apéndice H1	75
11.8.1.	Matriz de Correlación1	75
11.9.	Apéndice I1	76
11.9.1.	Índices de alteración utilizados como indicadores del grado de	
	meteorización química1	76

Índice de Figuras

Figura 1. Subambientes depositacionales en un lago cerrado permanente. [12]5
Figura 2. Subambientes depositacionales en un lago cerrado efímero. [12]6
Figura 3. Tipos de sedimentos en un lago abierto. ^[12] 6
Figura 4. Distribución latitudinal de los lagos modernos. Los porcentajes se
agrupan en franjas latitudinales de 5°. ITCZ es Zona de Convergencia
Intertropical. ^[1] 8
Figura 5. Mecanismos y tipos de sedimentos siliciclásticos en un lago. [12]9
Figura 6. Inducción de intrusiones arenosas por licuación: a, situación original
del depósito, con sus características sedimentarias: b, A partir de un
evento disparador (sismo), se induce la licuación, y el consecuente
aumento de la presión de fluidos; c, El sedimento licuefactado se
redeposita, ocupando las fracturas extensivas generadas. Tomado ^[16] 13
Figura 7. Plioceno y Cuaternario. Evolución de la concentración de oxígeno-18
en las conchas de los foraminíferos bénticos (de aguas profundas) durante
los últimos 5 millones de años. La tendencia a un aumento de la
concentración de oxígeno-18 (la escala está invertida) indica una
tendencia general al frío y a una mayor acumulación de hielo en los
continentes. Obsérvese también el aumento de la oscilación térmica de los
ciclos glaciales durante el Cuaternario, especialmente en el último millón

Figura 8. .Detalle de los ciclos glaciales en el último millón de años según el análisis isotópico del oxígeno de los foraminíferos (proyecto SPECMAP). Se señalan con números los estadios isotópicos marinos (mis). En los interglaciares cálidos (números rojos) disminuye la ratio isotópica del oxígeno-18 en el agua del mar y en las conchas de los foraminíferos

de años ^[19]......15

Pág.

(nótese que la escala horizontal está invertida). En las glaciaciones (números azules) aumenta ^[19]......16

Figura 11. El evento de enfriamiento del 8.200 antes del presente. Concentración de metano, escala de grises en los sedimentos de Cariaco y temperatura en Groenlandia (Summit) ^[19]......20

Figura 12. Influencia de la dinámica de transporte y sus variaciones de energía, en el fraccionamiento del sedimento acorde a su tamaño de grano, y su incidencia en un fraccionamiento geoquímico. Modificado de ^[26]......24

Figura 13. Procesos que controlan la composición química de las rocas sedimentarias y sedimentos. Modificado de ^[25]......24

Figura 14. Relaciones carga/radio de los iones más comunes, en el ambiente geoquímico. Tomado de ^{[26].}.....25

Figura 19. Ejemplo de Dendrograma obtenido por el análisis de agrupamiento......33

- Figura 27. Correlación de los episodios Climáticos del Cuaternario Tardío en diferentes regiones de Venezuela. Modificado de ^[49])......51

- Figura 29. Representación de la zona de estudio (Valle Glacial La Canoa, Pueblo Llano Edo Mérida. Tomado de ^[57])......54
- Figura 31. Imagen del valle glacial La Canoa.....61
- Figura 32. Diseño de canaleta para la toma de muestras.62
- Figura 33. Imagen del Valle glacial La Canoa señalando los lugares de muestreo, en color rojo la parte proximal y en amarillo la distal......62
- Figura 34. Secuencia de imágenes que esquematizan la toma de los núcleos de afloramiento. Siguiendo la secuencia de las fotografías se observa: A)

VII

afloramiento en donde se realizó el muestreo. B) luego de haber retirado la vegetación y nivelado el afloramiento se enmarcó el rectángulo correspondiente a una de las canaletas, C) se realizó un corte a profundidad que permita la entrada a la canaleta que contendrá los sedimentos. D) se incrustó la canaleta por completo. E) se cavó una especie de surco alrededor de la canaleta para retirarla con mayor facilidad. F) se realizó el mismo procedimiento para la canaleta inferior, obteniendo dos canaletas sin deformación y solapadas en un extremo, lo que garantizó la continuidad en el registro de depositación de sedimentos......63 Figura 35. Columna Estratigráfica PB-01-08.....64 Figura 36. Columna Estratigráfica PB-02-08.....65 Figura 37. Núcleos de afloramiento tomados en el Valle Glacial la Canoa, correspondientes a la parte proximal. En el centro de la figura se Indica la posición en la que fueron tomados en la etapa de campo, y en los extremos como se seccionaran para el tratamiento físico y químico Figura 38. Toma de Muestras en cada una de las canaletas......68 Figura 40. Esquema de Método de Fusión alcalina, aplicado a cada muestra......71 Figura 41. Tratamiento de la muestra y montaje para el análisis de Difracción de Rayos-X74 Figura 42. Secuencia de imágenes del análisis de Difracción de Rayos-X......75 Figura 43. Imagen de las canaletas PB-01-08 (sup) y PB-02-08 (inf), donde el Figura 44. Perfiles quimioestratigráficos de los óxidos de Si, Fe, Al y del Cr elemental en donde se observa el área de correlación estratigráfica......79 Figura 45. Secuencia estratigráfica unificada de los sedimentos proximales del valle glacial La Canoa......80 Figura 46. Cajas gráficas para las variables Fe₂O₃ y MnO, en donde se observa la mediana, los cuartiles y la presencia de valores anómalos para el caso del MnO......81

VIII

Figura 47. Histogramas de distribución mostrando el comportamiento simètrico
(Fe_2O_3) y asimetrico (Cr) de las variables
Figura 48. Dendrograma obtenido a partir del método de agrupamiento libre
(cluster) para la secuencia sedimentaria estudiada, donde se obtienen tres
asociaciones
Figura 49. Análisis de Componentes Principales85
Figura 50. Dendrograma de agrupamiento restringido para asociación 1,
clásticos arenosos87
Figura 51. Dendrograma de agrupamiento restringido para asociación 2, clásticos
limo-arcillosos
Figura 52. Dendrograma de agrupamiento restringido para asociación 3,
indicadores de proveniencia90
Figura 53. Perdida de volátiles a 450ºC, 550ºC y 750ºC en función de la altura
estratigráfica91
Figura 54. Difractograma de la muestra PB-01-04 mostrando los principales
minerales presentes, e informaciòn semicuantitativa de la misma92
Figura 55. Composición mineralógica por muestra, a partir del análisis por
Difracción de Rayos-X93
Figura 56. Perfiles quimioestratigráficos de algunos elementos expresados
como óxidos con sus respectivas curvas de acumulación porcentual94
Figura 57. Perfiles quimioestratigráficos con las quimiofacies identificadas para
la asociación 1 (Clásticos arenosos)96
Figura 58. Perfiles quimioestratigráficos con las quimiofacies identificadas para
la asociación 2 (Clásticos limo-arcillosos)99
Figura 59. Perfiles quimioestratigráficos con las quimiofacies identificadas para
la asociación 3 (indicadores de proveniencia)101
Figura 60. Gráfico de correlación del óxido de magnesio con respecto a la
pérdida a 750ºC105
Figura 61. Perfil quimioestratigráfico y curva de acumulación porcentual de la
relación K/AI en función de la altura estratigráfica.

IX

Figura 62. Variación de los índices de meteorización química, en función de la
altura estratigráfica109
Figura 63. Diagrama Ternario de intensidad de meteorización química109
Figura 64. Diagramas de discriminación de funciones para la proveniencia de
sedimentos ^[88] 112
Figura 65. Relación granulométrica y mineralógica114
Figura 66. Imagen en la que se muestra a mano izquierda, los resultados
obtenidos en el análisis de difracción y a mano derecha ensayo de
aproximación de % de minerales de arcillas117
Figura 67. Porcentajes relativos de minerales de arcillas en sedimentos del
Paleolago Los Zerpa ^[50] 117
Figura 68. Zona de la secuencia de estudio en donde se encuentran cambios
químicos en el proceso de sedimentación. Entre las líneas punteadas se
pueden observar cambios físicos importantes (posible turbidita)
Figura 69. Dendrograma de agrupamiento libre para posible turbidida122
Figura 70. Dendrogramas de agrupamiento restringido para las dos
asociaciones obtenidas de acuerdo al agrupamiento libre. En donde se
observan las tres quimiofacies conseguidas (H, St y b)123
Figura 71. Generación de las Sismoturbididas. ^[58] 126
Figura 72. Sección de secuencia de estudio, en la que se presenta el límite
entre subquimiofacies126
Figura 73. Relación entre los perfiles estratigráficos de los óxidos de hierro y
manganeso
Figura 74. Esquema que muestra posibles cambios en el nivel del lago,
asociadas a indicadores de condiciones redox128
Figura 75. Sección que abarca de 111mm al tope de la secuencia
Figura 76. Aproximación del paleolago estudiado, para ilustrar la progradación
deltaica ^[38] 130

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los lagos según su origen y tipo de ambiente donde se
forman ^[1] 7
Tabla 2. Factores que afectan la sedimentación de los lagos ^[1] 10
Tabla 3. Modelos clásicos de glaciaciones, señalando las glaciaciones en mayúscula
y las interglaciaciones en minúscula ^[22] 18
Tabla 4. Esquema resumen del comportamiento general de los elementos químicos
en el ambiente exógeno. Otros procesos no mencionados en la tabla pueden
tener lugar en el medio sedimentario, como cambio en condiciones redox, o
acomplejamiento de elementos por la materia orgánica. Tomado de ^[26] 22
Tabla 5. Atributos químicos utilizados en quimioestratigrafía30
Tabla 6. Ventajas y desventajas de la técnica EEO-IAP. Tomado de ^[35] 40
Tabla 7. Estimaciones de desplazamiento, edades, y tasas de desplazamiento
calculado con las referencias utilizadas en cada estudio47
Tabla 8. Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk's para un intervalo de confiabilidad
de 95% y 43 muestras83
Tabla 9. Condiciones de operación del ICP-OES152
Tabla 10. Longitudes de onda y límites de cuantificación de los elementos
determinados
Tabla 11. Material de referencia y factor de corrección para variables corregidas153
Tabla 12. Concentraciones en porcentaje (%) para los elementos mayoritarios y
minoritarios155
Tabla 13. Concentraciones (ppm) para los elementos traza
Tabla 14. ACP para la secuencia de estudio167
Tabla 15. ACP para Turbidida168
Tabla 16. Análisis de factores. 169

Introducción

El registro sedimentario en los sistemas lacustres es una de las fuentes más importantes de información sobre su historia evolutiva y los cambios climáticos o tectónicos a los cuales han sido expuestos ^[1]. Estos dan indicios de la mecánica de transporte o acumulación de los sedimentos que están controlados por factores, físicos, químicos y biológicos.

Gracias a los avances metodológicos y un mayor enfoque interdisciplinario, el estudio de registros sedimentarios lacustres ha producido en los últimos años una serie de reconstrucciones de gran calidad de cómo los cambios climáticos regionales, la tectónica, la actividad volcánica, la frecuencia de los sismos y la influencia humana han impactado sobre los diferentes sistemas lacustres.

Ejemplos de ambientes sedimentarios lacustres cuyo proceso de sedimentación está influenciado por la combinación de factores, como el clima y la sismotectónica, se encuentran en los Andes Venezolanos. Los Andes Venezolanos son una cadena montañosa que se extienden por más de 450 Km a través del noroeste de Venezuela. Las elevaciones más altas se alcanzan en la Sierra Nevada de Mérida, la parte central de esta cordillera. Una de las características notables en altitudes superiores a 2600m es la abundancia de lagos que ocupan los circos, depresiones erosionadas y cuencas detrás de morrenas terminales ^[2]. Tales evidencias geomorfológicas se deben a que esta cadena montañosa fue afectada por dos avances glaciales, extendiéndose durante la última glaciación hasta los 3400 m.

Aunque la evolución geomorfológica de esta zona, ha sido fuertemente influenciada por los cambios climáticos ocurridos desde el Pleistoceno Tardío y Holoceno ^[3], ^[4], actualmente el sistema de fallas rumbo deslizantes de Boconó, la estructura activa más importante de la cordillera con una extensión de más de 500 km, controla la geomorfología del eje central de la cordillera ^{[5] en [6]}.

Según los trabajos previos realizados en paleolimnología, los lagos poseen un gran potencial para el registro de sismos a través de la ocurrencia de fenómenos de licuación, deformación y depositación de flujos gravitacionales, y la sedimentación laminada que siguen las estaciones climáticas, proporcionan controles cronológicos de la recurrencia de los sismos ^[7]. De igual manera, en regiones tectónicamente activas los estudios del proceso de sedimentación de los lagos ^[6], ^[7], ^[8], ^[9], están asociados a corrientes de turbidez que contribuyen a la sedimentación de facies con una distribución granulométrica homogénea, proponiendo en el proceso de sedimentación las denominadas facies de la homogenita, fácilmente caracterizables mediante su textura y granulometría.

Por otra parte, el conocimiento del comportamiento geoquímico de los sedimentos lacustres ante cambios climáticos representa una información importante a la respuesta de las variaciones climáticas. Estudios detallados realizados en depósitos lacustres por Weingarten ^[2], sugieren que los tipos de minerales de arcilla y su abundancia relativa en estos sedimentos, estuvieron bajo la influencia de factores climáticos y conforman patrones altitudinales definidos, demostrando el gran valor de los lagos como archivos paleoclimáticos ^[1].

Por las razones expuestas se propone, que un análisis sedimentológico y geoquímico permitirá dar indicios sobre la dinámica de la depositación y por consiguiente, permitirá establecer los principales factores que inciden en los procesos sedimentarios que controlan la acumulación de los sedimentos lacustres. En función de esto, se sugirió como zona de estudio una región específica de Los Andes de Mérida al noroeste de la región de Pueblo Llano, denominada "Valle Glacial La Canoa", en donde los procesos de sedimentación se han producido bajo la influencia de fluctuaciones climáticas y de la actividad sismotectónica asociada al sistema de fallas de Boconó.

Tomando en cuenta lo anterior, este trabajo tiene como principal contribución, la caracterización geoquímica de los sedimentos del Valle Glacial la Canoa, Estado Mérida, para así comprender su dinámica sedimentaria, y el impacto de los efectos climáticos o sismotectónicos en el proceso de sedimentación.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Caracterización geoquímica de los sedimentos proximales del Valle Glacial La Canoa, estado Mérida, para la compresión de la dinámica del paleolago, mediante la determinación de la influencia de los efectos paleoclimáticos y posible actividad sismotectónica en el proceso de sedimentación.

1.2. Objetivos Específicos

- Determinar el comportamiento de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza y su distribución estratigráfica en sedimentos lacustres.
- Establecer Quimiofacies y determinar relaciones con variaciones paleoclimáticas y posibles eventos paleosísmicos.
- Determinar minerales de arcillas, como indicadores de cambios en las condiciones paleoclimáticas durante la sedimentación.

2. Revisión Bibliográfica

A continuación se presentarán algunos fundamentos teóricos importantes para la compresión del presente trabajo de investigación. Incluyendo, la geología regional y local de la zona de estudio y trabajos previos en el ámbito nacional e internacional relacionados con el proyecto.

2.1 Fundamento Teórico

2.1.1. Ambientes Sedimentarios Lacustres

Los lagos son cuerpos de agua que ocupan algún tipo de cuenca ^[10]. Para la existencia de un lago en la superficie terrestre son requeridos dos parámetros: una depresión topográficamente cerrada, y la afluencia de agua ^[1].

Los ambientes sedimentarios lacustres, comprenden los lagos internos de agua dulce o salada, formados en los continentes. En general, se encuentran bajo la influencia de variables que determinan su evolución, como el clima, la composición del basamento, la tectónica, la actividad volcánica, la vegetación, la biota y las actividades humanas. Existen diversos factores que permiten obtener información sobre los cambios en dichas variables, los cuales son: el agua del lago, la morfología de la cuenca y los sedimentos.^[1].

Las condiciones hidrológicas determinan la naturaleza y arreglos de las facies sedimentarias, por lo que deben diferenciarse aquellos lagos que tienen una salida de agua y son hidrológicamente abiertos y aquellos que carecen de una salida de agua y son hidrológicamente cerrados. Boggs ^[11], define los lagos cerrados como aquellos que no presentan salidas de agua importantes y se caracterizan por presentar líneas de costas fluctuantes; en los cuales, el aporte de agua es comúnmente excedido por la infiltración y la evaporación; y los lagos abiertos, aquellos que tienen un drenado de agua y costas relativamente estables, debido a

que el aporte de agua y las precipitaciones están balanceados aproximadamente con la evaporación y el influjo de agua.

En los lagos cerrados se originan grandes fluctuaciones en el régimen hidrológico por las estaciones climáticas. Pueden distinguirse dos tipos, los permanentes (Figura 1) donde existe un influjo de agua suficiente durante el año y no se secan completamente, aun cuando puede ocurrir de manera ocasional y los efímeros (Figura 2) que son alimentados por escorrentías efímeras y aguas subterráneas, están secos parte del año.



Los depósitos de los lagos salinos permanentes incluyen lodos de carbonato, limos y arcillas, comúnmente con intercrecimiento de minerales de evaporitas, También se pueden desarrollar estromatolitos. En los lagos efímeros los sedimentos son de carbonatos, pero las capas de depósitos salinos son más importantes. Estos depósitos salinos se interdigitan con arenas depositadas en las llanuras alrededor del lago.

En la zona central de los lagos abiertos (figura 3), los sedimentos clásticos se depositan por corriente turbidíticas, sedimentación pelágica y flujos de masa. Los sedimentos siliciclásticos generalmente se concentran alrededor de la desembocadura de los ríos.

Los lagos pueden clasificarse utilizando varios criterios: origen, forma, drenaje, clima, etc. ^[12]. Cohen ^[1] considera diez tipos de lagos, según su origen o evolución (Tabla 1).



Actualmente la mayor proporción de los lagos en el mundo en cuanto a volumen y área, son de tipo glacial y tectónico, el resto representan una fracción muy pequeña en cantidad ^[1]. La abundancia global de los lagos de tipo glacial existentes se debe a la extensa glaciación producida durante el pleistoceno.

Tipo de Lago	Mecanismo de Formación de la Cuenca Lacustre.	Permanencia en el Tiempo geológico.
1 Glaciares	Procesos glaciales que originan depresiones y crean represamientos por la formación de morrenas y sedimentos en general acarreados por los glaciales	Corta duración, menos de 10 ⁴ años.
2 Tectónicos	Movimientos tectónicos originando fallas y formación de Rift. Formados tanto en cuencas asociadas a placas divergentes como en placas convergentes.	10^3 años - 10^7 años. Hasta más de 10^7 años
3 Fluviales	En cuencas erosiónales, por meandros abandonados. (Oxbows).	De menos de 10 ³ años hasta 10 ⁵ años.
4 Costeros	Lagos formados por montículos de arena (barreras). Lagunas Costeras.	Corta duración, menos de 10 ⁴ años.
5 Volcánicos	Por actividad volcánica, bien sea por que la lava crea represas o por explosiones y destrucción y colapso de cráteres.	De menos de 10 ⁴ años hasta 10 ⁵ años.
6 Eólicos	Por acumulación de sedimentos acarreados por el viento (depósitos de dunas) y por depresiones originadas por este tipo de energía.	Corta duración, menos de 10 ⁴ años.
7 Por disolución.	Se alojan en depresiones kársticas (Por la disolución de calizas)	Desde menos de 10 ⁴ años hasta 10 ⁷ años.
8 Por deslizamientos de tierra	Grandes deslizamientos que represan áreas con depresiones.	Muy corta duración, menos de 10 ³ años
9 Impacto de un meteorito	Impactos de meteoritos	10 ⁵ - 10 ⁷ años.
10 Artificiales	Reservorios. Creados por el ser humano para sus necesidades.	Muy corta duración, menos de 10 ³ años

Tabla 1. Clasificación de los lagos según su origen y tipo de ambiente donde se forman^[1].

Los lagos modernos están distribuidos en franjas latitudinales que reflejan tanto el resultado histórico de la glaciación del Pleistoceno como los modernos efectos del clima ^[13] (figura 1). La gran mayoría de los lagos se concentran en las latitudes medias, entre el 40°- 60°N y 40°- 50°S. Relativamente sistemas de baja presión de aire que generan abundantes lluvias y nieve, junto con las tasas de evapotranspiración relativamente bajas, brindan a estas regiones una alta relación de lagos. Estas latitudes también conservan muchas características glaciales del pleistoceno, que las predisponen a tener una gran abundancia de lagos ^[1].

Los lagos modernos son también abundantes cerca del ecuador (figura 4). La zona ecuatorial es una región de baja presión en general, con un saldo de precipitación positivo (P/E >1). Estas áreas no fueron afectadas directamente por la glaciación del pleistoceno. Por lo que la producción de la depresiones topográficamente cerradas necesarias para la formación del lago, requieren otros mecanismos. En estas latitudes los procesos tectónicos y fluviales dominan.



Figura 4. Distribución latitudinal de los lagos modernos. Los porcentajes se agrupan en franjas latitudinales de 5°. ITCZ es Zona de Convergencia Intertropical.^[1]

Los procesos físicos que interactúan en la sedimentación de los lagos incluye los vientos, influjo de los ríos, calor atmosférico, presión barométrica superficial y gravedad, siendo estos dos últimos los menos relevante. Con la excepción de los lagos de grandes dimensiones, las mareas implican un rol de menor importancia. Los vientos son importantes ya que originan oleaje y corrientes, con la movilización

de sedimentos y cambios morfológicos en las líneas de playa. El influjo de grandes ríos puede generar plumas de sedimentos finos que se extiende en el lago muy lejos de la línea de playa, así como los materiales más gruesos es posible originar deslizamientos de sedimentos y corriente de turbidez debido a una mayor densidad de flujo. El calor atmosférico, el cual es una función del clima, es responsable por las diferencias de densidad en las aguas de los lagos. Estas diferencias pueden causar estratificación de las aguas o, bajo determinadas condiciones generar corrientes de densidad por enfriamiento de las aguas superficiales, lo cual produce mezcla de aguas, cambando las características físico-químicas de las aguas (Figura 5).



Figura 5. Mecanismos y tipos de sedimentos siliciclásticos en un lago. [12]

2.1.2. Factores que afectan la sedimentación de los lagos

La caracterización sedimentológica incluye descripciones de litofacies, características de color, tamaño de grano, composición de las partículas estratificación, estructuras sedimentarias y microfósiles. Los factores que controlan las diferencias observadas en los patrones de sedimentación en los lagos, el desarrollo y la geometría de facies son variados, y dependen de la geología de la

cuenca, del clima, la formación y evolución del lago, la entrada y salida de agua, la circulación interna y la productividad orgánica ^[1].

Factores	Influencia				
Geología de la cuenca	 Mineralogía de los sedimentos y su distribución espacial. Suministro de aguas subterráneas. Grado de erosión del material fuente. Modelo de formación del lago. 				
Clima	 Intensidad de meteorización y taza de transporte. Efectos de la temperatura y especies disueltas durante la díagénesis. Entrada y salida de agua. Fluctuaciones en el nivel de agua de lago. Mezcla de sedimentos y condiciones redox. Mineralización autigénica y Salinidad. Suministro de aguas subterráneas. Origen y evolución del lago. 				
Formación y evolución del lago	 Mineralogía de los sedimentos y su distribución espacial. Geología de la Cuenca. Suministro de partículas y de especies disueltas. Forma de la cuenca y aporte de sedimentos. Circulación interna. Arreglo de los sedimentos y geometría de las facies. Aguas subterráneas en la diagénesis. 				
Entrada y salida de agua.	 Fluctuaciones del nivel del lago y migración de facies. Generación de minerales autigénicos. Evolución salina. Concentración y redistribución de los elementos. Diagénesis y mineralizaciónes relacionadas con las condiciones redox. 				
Circulación Interna.	 Productividad orgánica. Patrones de depositación de sedimentos en suspensión. Concentración de sedimentos. Condiciones redox y bioturbación. Diagénesis y mineralizaciónes relacionadas con las condiciones redox. 				
 Flujo de partículas orgánicas. Productividad Diagénesis y mineralizaciónes relacionadas condiciones redox. Extensión de depósitos ricos en materia orgánica. Producción biogénica de partículas. 					

Tabla 2. Factores que afectan la sedimentación de los lagos [1]

2.1.3. Los lagos como registros de cambios climáticos

Los lagos poseen varias ventajas respecto a la alta resolución en el registro de los eventos, respecto a otros ambientes, entre ellas destacan:

- Presentan un alto grado de continuidad depositacional.
- Poseen una tasa de acumulación de sedimentos mayor en comparación con otros ambientes.
- Por ser cuerpos de agua relativamente pequeños en comparación con los océanos, responden más rápidamente a los cambios producidos por las variables influyentes ^[1].

La influencia del clima en la sedimentación en los lagos es mantenida por el balance entre precipitación y evaporación. La sedimentación química refleja las condiciones climáticas ya que en las regiones áridas dominan la formación de evaporizas, mientras que en climas húmedos prevalece la sedimentación de carbonatos. La sedimentación que penetra a los lagos es influenciada por la vegetación en el área de drenaje, siendo mayor en climas áridos donde la vegetación es pobre. En los climas fríos, durante el invierno puede haber congelamiento de las aguas superiores y el cese del oleaje, con lo cual hay una disminución importante en el aporte de los sedimentos a los lagos, sin embargo hay una sedimentación de grano fino suspendido^[12].

Variaciones en el nivel del lago, la salinidad, y la biota, reflejan cambios relativamente localizados en las condiciones atmosféricas en un lago ^[1]. El calor atmosférico, el cual es función del clima es responsable de las diferencias de densidad de las aguas de los lagos. Esta diferencia puede generar estratificación.

Los lagos proporcionan alguna de la información más detallada disponible sobre los complejos cambios climáticos que se produjeron durante la transición Pleistoceno-Holoceno. Gran parte de nuestra comprensión de estos cambios, provienen de detalladas reconstrucciones paleoclimáticas cuantitativas de los fósiles y geoquímicas. Registros paleolimnológicos también han demostrado que el Holoceno, lejos de ser un período de condiciones climáticas relativamente constante como se creía, en realidad ha sido una época de gran variabilidad climática en los continentes ^[1].

2.1.4. Influencia de la actividad sismo-tectónica en la sedimentación de los lagos

Como se ha discutido anteriormente, uno de los factores que afecta la evolución de las cuencas lacustres es la actividad sísmica.

Mediante mecanismos de deformación responsables del paso de un sedimento consolidado a un sólido fluido, son registrados estos eventos sísmicos, en sedimentos preexistentes. Los tres mecanismos principales son: trixotropía, licuación y fluidización ^[14], y su acción en conjunto con las deformaciones de los sedimentos dan origen a las *sismitas*, dentro de sedimentos de granulometría contrastante depositados bajo una pequeña capa de agua.

El término "sismita" se atribuye estructuras de deformación de origen sísmico en sedimentos no consolidados ^[15]. Este tipo de estructuras de deformación producidas por terremotos son relativamente frecuentes en registros geológicos.

La licuación es un proceso a volumen constante donde el aumento de la presión de fluidos y/o del esfuerzo de cizalla, por ejemplo el ocasionado por un sismo, provoca la destrucción *in situ* del soporte entre granos, de tal manera que éstos se encuentran temporalmente separados y dispersos en el fluido ^[16]. A su vez, la licuación se ve favorecida ante un aumento previo de la presión hidrostática, que disminuya o anule el esfuerzo de confinamiento efectivo; con estas condiciones un evento disparador hace que la ruptura se vuelva inevitable ^[17]. Una vez que se produjo la ruptura, el sedimento tendrá un comportamiento líquido y podrá fluir mientras su estructura siga en colapso (figura 6).

Para que un sedimento sea susceptible a la licuación debe poseer características particulares: una estructura abierta y no cementada, propenso al colapso, estar confinado por un estrato impermeable y no haber sufrido escape de fluidos, condición necesaria para que se produzca la presión anómala de fluidos. Para que el

último requisito se cumpla, la secuencia sedimentaria no debe estar afectada por estructuras previas, generadoras de planos de escape de los fluidos ^{[18] en [16]}.



Figura 6. Inducción de intrusiones arenosas por licuación: a, situación original del depósito, con sus características sedimentarias: b, A partir de un evento disparador (sismo), se induce la licuación, y el consecuente aumento de la presión de fluidos; c, El sedimento licuefactado se redeposita, ocupando las fracturas extensivas generadas. Tomado ^[16].

En la licuación, el volumen se mantiene constante y no hay un ingreso de fluidos externos al sistema. Por el contrario, en la fluidización es esencial el ingreso externo de fluidos que ascienden o se expanden a través del arreglo granulométrico^[17].

Con frecuencia la licuación es un proceso inducido por sismos, que actúa sobre sedimentos no consolidados, recientemente depositados. En esos casos se puede asumir que la edad de los depósitos afectados representa el momento en que ocurrió la deformación. El estudio de estos fenómenos brinda entonces una herramienta fundamental para analizar la evolución tectónica de cuencas sedimentarias^[16].

Por último, la trixotropía se define como la pérdida de resistencia de sedimentos con alta cohesión, que al ser agitados se comporta como fluido ^[16]. Está asociada a minerales de arcillas.

Por otra parte las perturbaciones indirectas, son principalmente de tipo gravitatorias ^[14], lo que propicia el desplazamiento de los sedimentos, y actúan en la vertical de todas las superficies con pendiente.

Estas perturbaciones gravitatorias pueden ser de origen sísmico o no sísmico, sin embargo cuando ocurre bajo condiciones sísmicas generan oscilaciones del agua más intensas a lo habitual, que tienen repercusiones en el proceso de sedimentación, lo que da genera el llamado *Efecto Seiche*.

Las oscilaciones generan deslizamientos que desarrollan un salto hidráulico en la cuenca, produciendo corrientes turbidíticas que promueven la resuspensión de las partículas de grano fino. Al ir disminuyendo la energía del sistema se produce la decantación de las fracciones granulométricas más densas. Este proceso continúa hasta que una disminución significativa de la turbulencia permita la depositación de las partículas más finas (arcillas), de forma homogénea. De esta manera se propone el proceso de sedimentación de la llamada *facies de la homogénita*.

Según Boutareaud en ^[16], la homogénita es la parte superior de un depósito de sedimentos por gravedad, difiere de las turbiditas clásicas por su espesor, la ausencia de estructuras y por la presencia de residuos de gran tamaño. Su volumen, su composición y su litología resultan de la decantación de los sedimentos finos (arcillosos), en una pequeña cuenca profunda (-1200m) (Ver figura 5).

Bajo la llamada homogénita se encuentran los sedimentos removilizados, transportados y retrabajados que conforman las denominadas sismoturbiditas.

2.1.5. Evolución Paleoclimática durante el Cuaternario

El Cuaternario abarca dos períodos de duración muy desigual: el Pleistoceno, desde hace 2,5 millones de años hasta hace sólo 11.500 años, y el Holoceno, desde hace 11.500 años hasta hoy.

A finales del Plioceno y comienzos del Pleistoceno, las aguas oceánicas entraron en una última fase del enfriamiento general que se había venido produciendo, aunque con altibajos, durante los últimos 50 millones de años.

Hace 2,5 millones de años el frío fue ya suficiente para que en las latitudes altas comenzasen a ser abundantes las precipitaciones de nieve y se fuesen acumulando en el norte de América y de Europa espesos mantos de hielo. Desde entonces, el clima de la Tierra ha estado marcado por una sucesión continua de glaciaciones y períodos interglaciales.

En las figuras 7 se muestra como un aumento de la concentración de oxigeno-18 en conchas de los foraminíferos bentónicos, a partir del límite Plioceno-Cuaternario, indican una tendencia al frío y una mayor acumulación de hielo en los continentes.



Figura 7. Plioceno y Cuaternario. Evolución de la concentración de oxígeno-18 en las conchas de los foraminíferos bénticos (de aguas profundas) durante los últimos 5 millones de años. La tendencia a un aumento de la concentración de oxígeno-18 (la escala está invertida) indica una tendencia general al frío y a una mayor acumulación de hielo en los continentes. Obsérvese también el aumento de la oscilación térmica de los ciclos glaciales durante el Cuaternario, especialmente en el último millón de años ^[19].

Estos cambios quedan registrados en la composición isotópica de las conchas marinas. Estas variaciones isotópicas, expresadas como la relación O18 / O16 o simplemente como (delta) δ O-18 revelan la existencia de cambios globales del nivel del mar originados por la formación y derretimiento del hielo continental que brindó el conocimiento actual de la ciclicidad de los cambios climáticos cuaternarios.

Lo que caracteriza a las glaciaciones del Cuaternario es la formación durante su transcurso de dos enormes mantos de hielo en las tierras continentales del norte de América y de Europa, añadidos a los que ya existían de forma más o menos permanente y desde mucho antes sobre la Antártida y Groenlandia. Estos nuevos mantos de hielo septentrionales, denominados Laurentino y Finoescandinavo (Laurentide y Fennoscandian), crecían y avanzaban hacia el sur y cuando llegaban a un máximo de volumen acumulado invertían la tendencia, se licuaban y retrocedían, hasta que desaparecían por completo durante unos períodos cortos de unos cuantos miles de años de duración denominados interglaciares.

Al principio del Pleistoceno, hace unos 2,7 Ma, las oscilaciones climáticas seguían ciclos periódicos de más o menos unos 40 ka. Después, entre hace 1,5 Ma y 0,6 Ma, la amplitud de los ciclos tendió a aumentar, y a partir de 0,6 Ma los ciclos glaciales se han sucedido en intervalos de una duración entre 80 ka y 120 ka ^[20] (Figura 8).



Figura 8. .Detalle de los ciclos glaciales en el último millón de años según el análisis isotópico del oxígeno de los foraminíferos (proyecto SPECMAP). Se señalan con números los estadios isotópicos marinos (mis). En los interglaciares cálidos (números rojos) disminuye la ratio isotópica del oxígeno-18 en el agua del mar y en las conchas de los foraminíferos (nótese que la escala horizontal está invertida). En las glaciaciones (números azules) aumenta ^[19].

La Era Cuaternaria es, por lo tanto, una época de inestabilidad climática y de bruscos e importantes cambios ambientales, que han afectado con mayor o menor intensidad a todas las latitudes.

En la perspectiva de la escala de tiempo geológico, las condiciones climáticas del Cuaternario forman parte de un proceso de enfriamiento general del planeta mucho más prolongado, que se inicia hace unos 65 millones de años. Las causas de este enfriamiento se han buscado en diversos factores relacionados con la evolución de nuestro planeta, tales como la distinta posición y configuración que han tenido los continentes (tectónica de placas) que ocasionó la apertura y clausura de pasos oceánicos y variaciones en la distribución latitudinal de áreas continentales; el levantamiento de enormes masas continentales o la mayor actividad magmática a través de volcanes ^[21]. Las condiciones necesarias para que se estableciera el clima del Cuaternario habrían sido consecuencia de la conjunción de estos factores.

2.1.5.1. <u>Modelos clásicos de glaciaciones</u>

Los modelos clásicos de glaciaciones establecen cuatro glaciaciones y cuatro interglaciaciones globales, las cuales de un modelo a otro no presentan el mismo lapso de tiempo. Pero lo más importante, es lo concerniente al número de glaciaciones e interglaciaciones, puesto que durante el Cuaternario ocurrieron diecisiete ciclos glaciales e interglaciares, lo que indica el grado de complejidad en comparación con los modelos clásicos de glaciaciones utilizados ^[22].

Una serie de clasificaciones se utilizan como modelos generales para las glaciaciones e interglaciaciones en diversas partes del mundo (Tabla 3). Estos modelos no necesariamente se correlacionan entre sí, ya que corresponden a zonas determinadas y han sido elaboradas basándose en la duración de las glaciaciones e interglaciaciones, dependiendo de las características morfológicas, ambientes sedimentarios, paleosuelos, etc., que varían de una región a otra. Inclusive la duración de las glaciaciones e interglaciaciones según los modelos, presentan lapsos de tiempo diferentes, por lo cual, las correlaciones en sentido estricto, de

glaciaciones e interglaciaciones en Europa con Norte América o Sur América, no son convenientes.

Modelos Clásicos de Glaciaciones					
Europa y América del Norte					
Alpes Europa del Gran Bretaña América o Norte Norte				América del Norte	
Holoceno	Holoceno	Holoceno	Holoceno	Holoceno	
	WURM	WEICHSEL	DEVENSIAN	WISCONSIN	
	Riss-Wurm	Eemian	Ipswichian	Sangamon	
	RISS	SAALE	WOLSTONIAN	ILLINOIAN	
Pleistoceno	Mindel-Riss	Holstein	Hoxnian	Yarmouth	
	MINDEL	ELSTER	ANGLIAN	KANSAN	
	Gunz-Mindel	Cromerian	Cromerian	Aftonian	
	GUNZ		BEESTONIAN	NEBRASKAN	

Tabla 3. Modelos clásicos de glaciaciones, señalando las glaciaciones en mayúscula y las interglaciaciones en minúscula ^[22].

2.1.5.2. <u>Períodos glaciales e interglaciares</u>

En los últimos dos millones de años se originaron 20 ciclos glaciales. Cada ciclo glacial comprende una etapa fría o glacial y una etapa caliente o interglacial. Dentro de los glaciales se encuentran etapas más calurosas, sin llegar a los niveles de los interglaciares, y se denominan "interestadios". Las interglaciaciones, igualmente, presentan avances de glaciaciones menores denominados "estadios" ^[22].

La última glaciación comenzó hace 115.000 años, con una primera transición al frío que en muchas partes ocurrió rápidamente. La acumulación rápida de hielo continental supuso una bajada de unos 50 metros. Hubo una segunda gran acumulación de hielo en los continentes entre hace 85.000 y 75.000 años, comenzando entonces la segunda fase de la glaciación, mucho más fría que la primera. Hace unos 30.000 años comenzó a nivel global (pero probablemente no regional), la fase más aguda de la glaciación, el Ultimo Máximo Glacial. Duró más o menos hasta hace 18.000 años. El nivel del mar bajó a una cota situada unos 120 metros por debajo de la actual ^[19] (figuras 9 y 10).



Figura 9. Nivel del mar durante última la glaciación. Según las terrazas coralinas y la evolución de los isótopos der oxigeno en los foraminíferos bénticos [19]



Figura 10. Nivel del mar durante los últimos 140 ka, según las terrazas de coral de Huon (Nueva Guinea). La anchura de la línea indica la incertidumbre del análisis [19].

La influencia de las oscilaciones térmicas durante la glaciación llegaba hasta las regiones tropicales, al menos en el Atlántico. Es por esto que se puede observar, como hacia el año 8.200 antes del presente hubo un abrupto y corto episodio bastante frío que dejó su señal en los colores de los sedimentos de Cariaco (Venezuela) correspondientes a esa época (aparecen más claros), lo cual se verifica al observar otros indicadores como: una disminución en la concentración de metano a nivel global y la temperatura se Summit (Groenlandia), que descendió unos 6 °C (figura 11).


Figura 11. El evento de enfriamiento del 8.200 antes del presente. Concentración de metano, escala de grises en los sedimentos de Cariaco y temperatura en Groenlandia (Summit)^[19].

2.1.6. Principios Geoquímicos

La Geoquímica está relacionada con las leyes que gobiernan la distribución de los elementos químicos en la Tierra. Es la ciencia que estudia en forma cualitativa y cuantitativa las geósferas internas (núcleo y manto) y externas (litosfera, atmósfera, hidrosfera y biosfera) que forman la Tierra y las leyes que controlan la distribución de los elementos químicos y sus isótopos en cada una de estas partes y entre ellas ^[23].

La abundancia, distribución y migración de los elementos en la Tierra, depende de las propiedades tanto físicas como químicas de los elementos, las cuales se desprenden de la estructura electrónica de los átomos y su número atómico. Estas propiedades guardan una periodicidad entre cada elemento y está representada en la tabla periódica de los elementos ^[13].

Noventa y nueve por ciento de la corteza terrestre está compuesta por nueve elementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg y Ti en orden de abundancia). Estos elementos forman un arreglo simple de minerales de baja densidad de los cuales los

silicatos y aluminosilicatos son los compuestos dominantes, aproximadamente 80% de la corteza. Los silicatos formados a altas temperaturas y presiones son generalmente minerales de Fe, Mg y Ca y están comúnmente asociados a rocas máficas, mientras que aquellos formados a bajas temperaturas y presiones son mayormente compuestos de Na y K, los cuales con sílice pura, forman las rocas félsicas ^[24].

La habilidad de los elementos para formar fases minerales donde son mayoritarios, va a establecer su disponibilidad, y depende de la estabilidad de la estructura cristalina que forman ^[25]. Los elementos mayoritarios son aquellos que se encuentran en una concentración mayor al 1% en peso de la roca. Entre valores de 1 y 0,1 % se encuentran los elementos minoritarios; por debajo de 0,1% se hallan los elementos traza. Debido a su bajo contenido en las rocas, los elementos traza suelen ser reportados en ppm (partes por millón). Esta unidad de concentración es análoga a µg/g, frecuentemente usada en la literatura moderna de geoquímica ^[26].

Por otra parte, la distribución secundaria de los elementos en ambientes sedimentarios está dada por la inalterabilidad de la fase mineral que los contiene, así como también de su movilidad antes los procesos de meteorización y transporte. De esta forma en el contexto sedimentario, los elementos se comportan con: resistatos, hidrolizados, evaporatos, carbonatos y oxidatos (Tabla 4) ^[25].

Debe quedar claro que la clasificación de los elementos en las categorías indicadas en la tabla 4 sólo es válida para los mayoritarios. Estas categorías no son estrictas: el silicio puede actuar como hidrolizato y resistato; igualmente el potasio se comporta como evaporato y como hidrolizado ^[26].

Comportamiento	Denominación / Ejemplos
1 Minerales especialmente resistentes a la degradación química y mecánica se acumulan como materiales granulares. De ellos el cuarzo es el más común, y el producto es una arena cuarzosa o una arenisca enriquecida en sílice con respecto al material de partida. Elementos similares en comportamiento son el Ti (rutilo), zirconio (circón).	RESISTATOS Si, Ti, Zr
2 Acumulación de productos derivados de la ruptura química de los aluminosilicatos, proporcionando minerales de arcillas. Esto resulta en la concentración de aluminio y de potasio por adsorción.	HIDROLIZATOS AI, K, Si
3 Como producto de la alteración de minerales primarios, el hierro es precipitado como oxihidróxidos de hierro (goethita). La oxidación del Fe ₂₊ ocurre previamente a la hidrólisis. Este proceso permite el enriquecimiento en Fe.	OXIDATOS Fe (Mn, Co)
4 El calcio precipita como carbonatos, si el pH lo permite, mediante procesos totalmente inorgánicos o por acción de organismos. De esta manera se forman las calizas, con gran concentración de calcio. El magnesio y otros elementos acompañan al calcio en este proceso.	CARBONATOS Ca, Mg (Sr, Mn, Ba)
5 Otros elementos químicos son llevados a solución durante el proceso de degradación química de los minerales parentales. Una vez en solución, difícilmente son precipitados, sino que son colectados en los océanos, y removidos de allí únicamente por procesos evaporativos, que permiten su precipitación.	EVAPORATOS Na, B, K, Cl, F, I

Tabla 4. Esquema resumen del comportamiento general de los elementos químicos en el ambiente exógeno. Otros procesos no mencionados en la tabla pueden tener lugar en el medio sedimentario, como cambio en condiciones redox, o acomplejamiento de elementos por la materia orgánica. Tomado de ^[26].

2.1.6.1. <u>Meteorización y transporte</u>

Como proceso importante que delimita la distribución secundaria de los elementos, la meteorización actúa sobre las rocas preexistentes, las cuales están sometidas a condiciones de baja presión y temperatura, en contacto con el agua, el dióxido de carbono, el oxígeno y otros factores de tipo biológico que conducen a procesos de alteración. Estos procesos son: la disolución hidrólisis ácida. Óxido-reducción y adsorción; siendo los primeros los responsables de la transformación de los minerales formadores de rocas, como consecuencia del colapso de la estructura física y química de esta, sumado a un ajuste mineralógico como respuesta a la inestabilidad termodinámica ^[13].

Las condiciones de meteorización pueden dejar una huella en la composición de los elementos mayoritarios de sedimentos y rocas sedimentarias ^[27]. El proceso de meteorización está controlado por condiciones climáticas; en regiones frías y con baja humedad, la meteorización física es predominante, mientras que en lugares cálidos y húmedos predomina la meteorización química ^[28].

También pueden ocurrir cambios significativos durante el transporte. El transporte comprende los procesos mecánicos que permiten la disminución efectiva del tamaño de grano (figura 12); durante este, ocurren cambios en la energía del medio que permiten el fraccionamiento hidráulico, estableciendo patrones texturales y modificando levemente o en gran medida, la composición del materia transportado ^[29]. Estos procesos también dependen en gran medida de la cantidad de tiempo ocurrido entre la erosión y depositación ^[27].

Los cambios químicos durante la depositación dependen del ambiente de sedimentación ^[27]. Estos cambios irán condicionados especialmente a las condiciones fisicoquímicas bajo las que se acumula el material sedimentario ^[26].

Para algunos tipos de sedimentos son importantes los procesos químicos y bioquímicos que controlan la solubilidad de los elementos en agua, las condiciones redox y meteorización ^[27]. En el esquema de la figura 13 se muestran los principales procesos que controlan la composición química de los sedimentos y las rocas sedimentarias.



Figura 12. Influencia de la dinámica de transporte y sus variaciones de energía, en el fraccionamiento del sedimento acorde a su tamaño de grano, y su incidencia en un fraccionamiento geoquímico. Modificado de ^[26].



. Figura 13. Procesos que controlan la composición química de las rocas sedimentarias y sedimentos. Modificado de ^[25].

2.1.6.2. Movilidad Elemental

En ambientes naturales la meteorización genera una distribución segundaria de los elementos, la cual se fundamenta en la desintegración y descomposición de las rocas debido a interacciones químicas ^[13].

El comportamiento geoquímico de un elemento en el ambiente exógeno vendrá dado por parámetros como: el potencial iónico, la concentración de hidrogeniones (protones, pH), y la fuerza electromotriz (potencial redox, Eh) ^[26].

El potencial iónico o relación entre la carga del ión respecto a su radio (Z/r) es un parámetro que condiciona en gran medida el comportamiento geoquímico de los elementos ^[26]. Como se puede observar en la figura 14, los elementos de bajo potencial iónico permanecen en solución durante el proceso de meteorización y transporte; los elementos con potencial iónico intermedio son precipitados por hidrólisis, y los elementos con potencial iónico ligeramente alto, forman aniones con oxígeno y son usualmente solubles ^[25].



Figura 14. Relaciones carga/radio de los iones más comunes, en el ambiente geoquímico. Tomado de

Las condiciones de Eh y pH juegan un papel fundamental, son responsables de precisar los productos sedimentarios de la meteorización; debido a que tanto el pH de la solución como el potencial de ionización del medio, determinan la solubilidad, transporte y precipitación de elementos que pueden tener más de un estado de oxidación. Ambas variables físico químicas están relacionadas y establecen la movilidad de los elementos.

Tanto el Eh como el pH controlan el comportamiento geoquímico de aquellos elementos que presentan dos o más estados de oxidación. El potencial de oxidación y el pH, son variables inversamente proporcionales; de tal manera que un incremento de pH trae como consecuencia una disminución del potencial de reducción, este hecho tiene repercusiones en diversos procesos que ocurren durante la meteorización como la disolución, adsorción, coprecipitación, los cuales están ampliamente condicionados por dichas variables ^[25].

Un ejemplo típico de este comportamiento es el hierro, que se presenta como Fe⁺² o Fe⁺³. Sin embargo, otras especies químicas son sensibles al Eh del medio, tal como el Mn (figura 15).



Figura 15. Diagrama de Eh vs. pH para el sistema de tres componentes Mn-H-O. Tomado de [26].

2.1.7. Quimioestratigrafía

La quimioestratigrafía de secuencias sedimentarias, se define como la rama de la estratigrafía que se ocupa el estudio e interpretación de la composición geoquímica de las rocas sedimentarias representadas en las secciones estratigráficas ^[30]. Utiliza la caracterización geoquímica de una secuencia sedimentaria, a través de las variaciones en el contenido de los elementos mayoritarios y traza, sus relaciones, o de isótopos específicos ^[26].

En los estudios quimioestratigráficos frecuentemente el primer paso a realizar es la elaboración de gráficos de los diferentes atributos químicos Vs. la altura estratigráfica o profundidad. Estos gráficos son llamados perfiles estratigráficos y son utilizados para identificar los cambios geoquímicos asociados a algún proceso o evento geológico, puesto que estos se reflejan como cambios en la tendencia de distribución de los elementos siendo crecientes, decrecientes o constantes a lo largo de la secuencia ^[29].

En la figura 16 se muestran ejemplos de perfiles quimioestratigráficos construidos a partir de los valores de concentración de un elemento "crudo" o de su óxido, como generalmente se representan los elementos mayoritarios.

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 crudos suele ser un reflejo de la litología ^[26].

La correlación quimioestratigráfica entre capas establece la identificación de características geoquímicas similares. Los datos geoquímicos pueden diferenciar sucesiones de unidades sedimentarias, a su vez datos de elementos mayoritarios y trazas pueden relacionarse por quimioestratigrafía, para ser aplicados para estudios de proveniencia y evaluación de la cuenca, diagénesis, también utilizados como marcadores de quimiofacies (salinidad, continentalidad, origen de los sedimentos constituyentes, indicadores climáticos)^[29].



Figura 16. Perfiles quimioestratigráficos de Al2O3, SiO2 y CaO en una columna sedimentaria, mostrando como la litología determina las variaciones al representar elementos "crudos". Tomado de ^[26].

Una quimiofacies se define como el intervalo de secuencia sedimentaria donde las variaciones de un conjunto de atributos químicos evaluados permanecen constantes. Las diferencias en las características geoquímicas en secuencias sedimentarias ayudan a definir estas unidades quimioestratigráficas o quimiofacies. Esta diferenciación se basa principalmente en: Concentración absoluta de elementos mayoritarios y trazas, relaciones interelementales y tendencias geoquímicas sistemáticas ^[29].

Los elementos más apropiados para la correlación geoquímica en secuencias sedimentarias, son aquellos que tienen:

- Afinidad mineralógica simple.
- Participación limitada o nula en la actividad diagenética.
- Alta concentración en minerales refractores.

2.1.7.1. <u>Atributos químicos y su aplicación como indicadores</u>

Los atributos químicos se pueden definir como un conjunto de variables que identifican el comportamiento de un elemento químico, una relación interelemental, un compuesto tipo óxido, isótopos, entre otros, con el objetivo de caracterizar una secuencia bajo tales parámetros ^[26]. De esta manera cada asociación de elementos, indica un determinado ambiente sedimentario; el cual es relacionado con su ambiente de sedimentación, según lo establecido por varios autores (Tabla 5).

Debido a que los estudios quimioestratigráficos generan una gran cantidad de datos, tomando en cuenta el número de muestras y los atributos químicos que se desean determinar, es necesario aplicar herramientas estadísticas, que permiten realizar un tratamiento y organización de los datos obtenidos para luego llevar a cabo la interpretación geoquímica, buscando comportamientos semejantes o distintos. Por lo tanto, se requiere conocer las nociones básicas de estadística, que comprende tanto la descriptiva como la multivariada.

Atributos Químicos	Indicadores	Referencia	
Ta, Th, U, Hf, Rb, Cs y Sn		Pearce et al. (1999)	
Cr, V, Ni, La, Zr, Y, Ba, Sc, Rb, Sr, Nb		Dinielli et al. (1999)	
Rb, Sr, Hf, Th, U, Nd, La, Th, Ba, Sc, Co y Cr	Proveniencia y Marco tectónico	Lee y Lee (2003)	
La, Lu, Th, Y, Zr, Hf		Anderson et al. (2004)	
Si, Al, Zr		Roy et al. (2010)	

U, Cr, Co, Ni, Sr, V	Condiciones	Calanchi et al. (1996)
Mo, U, V, Zn, Ni, Fe, S y COT	Redox	Algeo y Maynard (2004)
AI, K, Cs, Rb	Paleoclimáticos	Pearce et al. (1999)
K, Al, Ti		Yarincik et al. (2000)

Tabla 5. Atributos químicos utilizados en quimioestratigrafía.

2.1.8. Nociones de Estadística

Son dos tipos de herramientas estadísticas a considerar, la estadística descriptiva y la estadística multivariada.

Estadística Descriptiva: La estadística descriptiva, estudia la distribución de datos de una población para así obtener una idea de la tendencia que adoptan los mismos. Las principales medidas de estadística descriptiva son: medidas de tendencia central, las cuales permiten mostrar la dispersión de un conjunto de datos a agruparse bien sea alrededor de un centro o de ciertos valores numéricos; y las medidas de variabilidad, que muestran la dispersión de los datos de un conjunto de observaciones.

En la búsqueda del entendimiento y caracterización de las poblaciones de datos, se suelen aplicar metodologías para el análisis exploratorio de datos. Consiste en un conjunto de técnicas cuya principal ventaja es el uso de herramientas gráficas, tales como las cajas gráficas, que permiten identificar datos anómalos, tendencia central, grado de dispersión, asimetría de la dispersión, entre otras ^[31].

Estas cajas gráficas son un modo habitual, y muy útil, de resumir una variable de tipo numérico utilizando el concepto de percentiles. La Figura 17 muestra un gráfico

de caja, la caja central indica el rango en el que se concentra el 50% central de los datos. Sus extremos son, por lo tanto, el 1^{er} y 3^{er} cuartil de la distribución (percentil 25 y 75 respectivamente). La línea central en la caja es la mediana. De este modo, si la variable es simétrica, dicha línea se encontrará en el centro de la caja. El ancho de este diagrama es arbitrario mientras que el alto corresponde al rango intercuartil (cuartil superior de 75 menos el cuartel inferior de 25). Los valores adyacentes son representados como líneas en forma de T que se extienden desde cada límite de la caja. El valor adyacente inferior es la mayor observación, que es menor o igual que el percentil 75 más 1,5 veces el rango intercuartil. El valor adyacente inferior es la observación más pequeña que es mayor o igual a percentil 25 menos 1,5 veces el rango intercuartil. Se suelen también representar aquellas observaciones que caen fuera de este rango (outliers o valores anómalos). Esto resulta especialmente útil para comprobar, gráficamente, posibles errores en nuestros datos. En general, los diagramas de cajas resultan más apropiados para representar variables que presenten una gran desviación de la distribución normal.



Figura 17. Ejemplo de una caja gráfica.

Para reflejar el comportamiento que presenta la distribución de la población de datos, es decir la relación entre los datos más frecuentes y el resto de la población, se utilizan los histogramas de frecuencia y las líneas de frecuencias obtenidas de los

respectivos histogramas. Un histograma es una representación gráfica de una variable en forma de barras, donde la altura de cada barra es proporcional a la frecuencia de los valores representados. Para evaluar su normalidad se superpone la curva normal sobre la distribución (Figura 18).



Figura 18. Ejemplo de Histograma de frecuencias

<u>Estadística Multivariada</u>: Los métodos de estadística multivariada, son herramientas frecuentemente empleadas para estudiar las relaciones existentes entre numerosas variables de una matriz de datos. Estos métodos tiene la ventaja de estudiar las variaciones que puedan ocurrir en los atributos de manera simultánea, así como también en propiedades del sistema en consideración.

Los métodos de análisis multivariados son divididos en dos categorías: métodos de Clasificación o Análisis de Conglomerados o Clustering (aproximación de carácter algebraico) y Métodos de análisis de factores (aproximación geométrica) ^[32]. Ambos métodos deben ser utilizados en distribuciones normales ^[32].

Por otra parte los métodos de clasificación o "cluster" agrupan variables u observaciones en conjuntos homogéneos (o casi homogéneos) y los asignan a centros específicos. Estos centros resumen la información y permiten obtener una

perspectiva general de la estructura de los datos ^[33]. Este tipo de análisis es de fácil interpretación y busca transformar un conjunto heterogéneo de datos, en grupos que reflejen de una manera adecuada, las relaciones de origen entre los objetos.

En geoquímica, el análisis "cluster" puede utilizarse de varias formas: para clasificar las variables para detectar la relación entre ellas o para clasificar las observaciones, para asignar las muestras a tipos específicos. Uno de los aspectos a tomar en cuenta en el análisis, es la medición de la distancia entre las observaciones, esto tiene que ver con su grado de similitud. El principal resultado de este método es el dendrograma (Figura 19). Estos gráficos poseen un eje horizontal que indica la proximidad como una medida de distancia y un eje vertical que indica la asociación entre dos objetos ^[33].



Figura 19. Ejemplo de Dendrograma obtenido por el análisis de agrupamiento.

Una variación del método de cluster, lo representa el cluster constrained o agrupamiento restringido, en el cual se condiciona la posición de las muestras (casos) en la matriz exactamente igual a la posición en que se encuentra por debajo o arriba de la columna (ver figura 20). Esta herramienta ha sido muy útil al momento de definir las unidades químicas en una secuencia estratigráfica. Los análisis antes

mencionados se realizan a través de paquetes estadísticos, como MVSP 2000 o NCS 2000.



Figura 20. Ejemplo de Dendrograma obtenido por el análisis de agrupamiento restringido.

2.1.9. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina. En los experimentos de difracción, las muestras monocristalinas o policristalinas, normalmente montadas en dispositivos goniométricos, se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado. ^[34]

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El fenómeno de la difracción puede describirse con la **Ley de Bragg**, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal: $n\lambda = 2d \cdot sen\theta$, en la que "d" es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción ^{[35].}

Una técnica común de difracción consiste en utilizar polvos del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestos a una radiación-X monocromática. Cada partícula de polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractarse.

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la siguiente figura



Figura 21. Monocromador y detector de rayos X. (Tomado de ^[35].).

2.1.9.1. <u>Requisitos Y Limitaciones</u>

- Para un óptimo resultado, la muestra deberá ser una parte representativa y homogénea del conjunto total a analizar.
- Las muestras se presentarán molidas, con 15 micras de tamaño medio de partícula.
- Las muestras sólidas, no deberán superar los 5cm. de lado, siendo la forma ideal un cuadrado de 5x5 y el espesor inferior a 1,5cm.
- El límite de detección típico con análisis XRD es 0,5%

2.1.9.2. <u>Aplicaciones</u>

La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina ^[35].

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

2.1.9.3. Identificación de minerales de arcillas mediante difracción de rayos X:

Mediante la difracción de rayos-X se pueden determinar estructuras cristalinas de composición química compleja y de baja simetría ^[36].

La imperfección cristalina natural de los materiales muestran diversos patrones de difracción de rayos X, que se representan en forma de bandas o líneas que al ser medidas con exactitud dan información acerca de los defectos estructurales ^[37].

La selección del tipo de radiación depende de la composición de la muestra y el objetivo del estudio. Para el análisis de difracción por rayos X normalmente se utilizan radiaciones de Cu, Co, Fe y Cr, cada uno de ellos tiene diferente poder de difracción al poseer longitudes de onda características, donde las de Cu son las más utilizadas en análisis de arcillas ^[37].

Las muestras que se analizan mediante difractómetro deben estar orientadas. Muchos minerales de arcilla tienen generalmente una forma plana y pueden ser fácilmente orientadas.

Esta técnica se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identificación mineralógica.

2.1.10. Espectroscopía De Emisión Atómica Basada En La Atomización Con Plasma (ICP):

La espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica de análisis elemental que basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Los iones positivos generados en este proceso se separan en función de la relación masa-carga y finalmente son detectados y contados con un sistema multiplicador de iones. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del ultravioleta visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad ^[34].

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón que se utiliza en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad. Los iones argón, una vez que se han formado en un

plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente ^[35].

La fuente de alimentación empleada para mantener un nivel de temperatura de 10000K es la de plasma acoplado inductivamente (ICP) denominada antorcha (Figura 22).

La fuente de plasma acoplado inductivamente consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón con un caudal total comprendido entre 11 y 17 L/min. El diámetro del tubo más grande es aproximadamente de 2,5cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencia capaz de producir una potencia de 2kW a unos 27MHz. (Figura 22).



Figura 22. Típica fuente de plasma de acoplamiento inductivo (Tomado de ^[35]).

La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla.

La muestra se introduce dentro del plasma caliente por el extremo superior de los tubos mediante un flujo de argón de 0.3 a 1.5 L/min a través del tubo de cuarzo central.

2.1.10.1. <u>Aplicaciones de la ICP:</u>

Las fuentes de plasma acoplado inductivamente proporcionan datos analíticos mucho mejores que otras fuentes de emisión. La calidad de estos resultados radica en la gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo y en la ausencia de interferencias de las fuentes, cuando se opera en las condiciones experimentales apropiadas.

Esta técnica se emplea para una amplia variedad de aplicaciones, ya que un gran número de elementos pueden ser determinados rápidamente a niveles traza (ppm, ppb), y porque una amplia variedad de tipos de muestras pueden ser analizados utilizando con ella. En la tabla 6, se describen las ventajas y desventajas de dicha técnica.

En principio pueden ser determinados todos los elementos metálicos por espectroscopía de emisión de plasma. Para determinar boro, fósforo, nitrógeno, azufre y Carbono se necesita un espectrómetro de vacío, porque las líneas de emisión de estos elementos se encuentran por debajo 180 nm, zona en la que absorben los elementos atmosféricos. Su utilidad para análisis de metales alcalinos se encuentra limitada (por problemas de detección). En base a esto, la espectroscopía de emisión de plasma, generalmente se limita a la determinación de aproximadamente 60 elementos. En la figura 23, se muestra la aplicabilidad de esta técnica a diversos elementos.

Caracterización de la capacidad de detección del ICP-AES												
Limite de detección (ng/mL) Nímero de líneas												
< 10					1-2		19222	3-6			7-10	
10-30	30-100	100	-300					11-1	6		17-2	4
н												He
Li Re							в	С	N	0	F	Ne
Na Mg							ده.	Si	Р	s	Cl	Ar
K Co Sc TT	V Cr	Ma Fe	Co		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb Sr Y Zr	Nb Ma	Tc Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te.	1	Xe
Cs Ba La Hf	Ta W	Re Os	Ir	Pt	A.11	Hg	тι	РЬ	Bi	Ро	At	Rn
Fr Ra Ac*												
Ce	Pr Nd	Pm Sm	Run		ть		Ho		Tm	YЬ	La	
** Th	Pa 💥	Np Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 23. Tabla del sistema periódico en el que se muestra la capacidad de detección y el número de líneas de emisión útiles de ICP. El grado de sombreado indica el intervalo de los límites de detección para las líneas útiles, El área de sombrado indica el número de líneas útiles, Tomado de ^[35].

Técnica	Ventajas	Desventajas
	- Permite el análisis multielemental	
Espectrometría de Emisión Atómica con	- Limites de detección entre 0,1 y 10 μg L ⁻¹	
	- Precisión entre 0,5 y 2,0 % (DER)	
	 Intervalo dinámico lineal entre 4 y 6 órdenes de magnitud 	
	- Gran estabilidad ante cambios ambientales	- Interferencias espectrales y no espectrales
	- Bajo ruido y poca radiación de fondo.	ICP-MS y ETAAS
Inductivamente (EEO-IAP)	 Menor interferencia entre elementos consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas. 	 Equipo mas caro. Mayor coste de operación que la espectroscopia de absorción atómica.
	 Permiten la determinación de no metales como Cl, Br, I y S. 	
	- Menos tiempo de análisis.	
	- Permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tiende a formar compuestos refractarios, tales como B, P, U, Zr Nb.	

Tabla 6. Ventajas y desventajas de la técnica EEO-IAP. Tomado de ^[35].

2.1.11. Determinación de volátiles (Pérdida al rojo):

Es una técnica gravimétrica indirecta, en la cual la cantidad de volátiles; principalmente de agua (absorbida y de cristalización), dióxido de carbono, entre otros, se determinan por la pérdida de la masa de la muestra durante el calentamiento. Definiendo como volátiles todos aquellos constituyentes de la muestra que son perdidos cuando se alcanza una temperatura de 950°C.

Además del vapor de agua, son desprendidos de la muestra: materia orgánica y carbonatos, los cuales se descomponen y forman CO_{2 (g)}; los sulfuros, sulfitos y sulfatos, que forman dióxido de azufre gaseoso (SO_{2 (g)}). De esta manera, por diferencia de pesos entre el inicial (muestra no calcinada) y el constante (muestra calcinada), se determina el porcentaje en peso de compuestos volátiles en la muestra ^[35].

3. Marco Geológico

3.1. Margo Geológico Regional

Los Andes Venezolanos también conocidos como Cordillera de Mérida, comienzan al suroeste en la depresión de Táchira y terminan al noreste en la depresión de Barquisimeto, con una longitud aproximada de 425 Km y una anchura promedio de 80 Km, formando una efectiva divisoria de aguas entre la cuenca hidrográfica del Apure-Orinoco al sur y la del Lago de Maracaibo-Mar Caribe al norte ^[4].

Geomorfológicamente Los Andes Venezolanos representan un levantamiento topográfico-tectónico cuya culminación se encuentra en la Sierra Nevada de Mérida. Esta culminación destaca por la presencia del Pico Bolívar con 5.007 m de altitud.

En la región de los Andes se encuentra una secuencia de rocas de edad precámbrica, que afloran en dos zonas distintas y separadas. En la zona meridional, región del Macizo Colorado (flanco sur Andino) se conocen con el nombre de Formación Bella Vista, su descripción litológica se limita a cuarzo-sericíticos y cloríticos, filitas y pizarras y otras rocas silíceas granoblásticas. En la zona central y centro-norte de los Andes, se conoce con el nombre de Grupo Iglesias y está constituido por gneises granatíferos y biotíticos, esquistos cuarzo-micáceos granatíferos ^[4]. Las rocas post-precámbricas muestran efectos metamórficos de grado bajo a medio, excepto aquellas unidades afectadas por intrusiones ígneas ^[38].

Las rocas del Paleozoico Inferior están constituidas por una secuencia sedimentaria de ambiente de plataforma y se encuentran intrusionadas por cuerpos graníticos. Están representadas por las formaciones Caparo y el Horno. La secuencia del Paleozoico Superior está representada por las formaciones Mucuchachí y Palmarito, las cuales son rocas de origen sedimentario de ambientes marinos de aguas profundas. Existe un hiato entre ambas secuencias, representado por intrusiones graníticas y rocas volcánicas félsicas, sugiriendo un período de orogénesis ^[38] (Figura 24-a).

En el Jurásico ocurrió una sedimentación de origen continental con depositación de sedimentos lacustres. Posteriormente, ocurrió la transgresión marina desde el noroeste durante el Cretácico, evidenciada por depósitos de aguas someras al principio, hasta depósitos de aguas profundas. Durante el Santoniense inició la regresión, existiendo sólo ambientes sedimentarios marino-terrestres en el Paleoceno. En el límite Eoceno-Plioceno, ocurrió un nuevo período de orogénesis, con el cual probablemente para finales del Plioceno la cordillera había llegado a su extensión y altitud actuales.

Los páramos de Venezuela se encuentran rocas del Precámbrico metamórfico y rocas del Paleozoico, que han sido modeladas por la erosión glacial y la sedimentación ^[39]. Formas esculpidas incluyen valles, pasos de roca, canales de glaciares, circos, lagunas, aristas y roca pulida y estriada, mientras que los sedimentos están representados por "Till" (morrenas y otros) y las terrazas fluvio-glaciales ^{[40], [39]}.

La evolución tectónica de la región depende de la interacción de las placas Caribe, Suramericana y Nazca (figura 24-a). El esfuerzo compresivo en dirección NSE



generó la formación de corrimientos en los bordes andinos y fallas rumbo deslizante. Entre ellas la principal es la falla de Boconó ^[38].

Figura 24-a. Esquema tectónico modelo 3-D para los Andes del Norte que muestra los límites de la placa principal. (Tomado de ^[42])



Figura 24-b. Mapa Geológico de los Andes de Mérida, en donde se señala la zona de estudio. Modificado de $^{\rm [76]}$

3.1.1. Sistema de fallas de Boconó

El Sistema de Fallas de Boconó es el rasgo activo estructural más grande de los Andes Venezolanos, con una extensión de aproximadamente 500 Km a lo largo del eje central de la Cordillera. Es una falla de tipo transcurrente dextral, con dirección NE-SO ^[43] y representa el extremo el extremo occidental del sistema de fallas de Boconó-Morón-El Pilar ^[38] (Figura 25).



Figura 25. Fallas Cuaternarias de Venezuela. Tomado de [44].

La zona de Fallas de Boconó consiste en una faja de valles y depresiones tectónicas alineadas, con una extensión de 1-5 Km ^[43] donde se encuentran una serie de características geomorfológicas, propias de la falla dextral, como: escarpes, trincheras, cuencas de tracción, formación de cuencas y drenajes desplazados ^[45].

Rod ^[5], fue el primero en describir y nombrar la Falla de Boconó, la cual consideró como una falla transcurrente hacia la derecha. Shagam ^[46], consideró que la Falla de Boconó era una extensa fosa tectónica post-paleozoica, a lo largo de la cual

ocurrieron desplazamientos verticales importantes, asociados al levantamiento e inclinación de los Andes Merideños durante el Terciario tardío y el Cuaternario. Finalmente, Schubert^[3], ^[39] postuló la existencia de cuencas de tracción, tales como la Cuenca de La González, a lo largo de la zona de fallas de Boconó, rellenas con sedimentos Cuaternarios y caracterizadas por deslizamientos normales grandes. Estas zonas están separadas por zonas de fallas angostas y con desplazamiento principalmente transcurrente hacia la derecha.

El efecto del desplazamiento a lo largo de la Falla de Boconó sobre los rasgos Pleistocenos fue estudiado por Schubert y Sifontes ^[3], Schubert ^[38], ^[41] y Giegengack ^[47]. Dichos autores describen rasgos geomorfológicos desplazados en las cuencas altas de los ríos Chamay, Santo Domingo y Aracay. Entre estos rasgos se encuentran morrenas laterales desplazados, las cuales pertenecen al último estadio de la Glaciación de Mérida del Pleistoceno tardío. El desplazamiento transcurrente dextral observado varía entre 60 y 100 m desde que los últimos glaciales se retiraron de su posición terminal, y 250 m desde que el Glacial del Valle de la quebrada La Mucuchache llegó a su posición terminal por primera vez. Basado en estos datos, la velocidad de desplazamiento transcurrente puede calcularse entre un máximo de 0,8 cm/año y un mínimo de 0,3 cm/año, suponiendo que el desplazamiento es constante y no esporádico. (Tabla 7)

La Falla de Boconó registra diariamente movimientos de baja intensidad, la mayoría de ellos imperceptibles para el ser humano. Los estudios realizados para estos eventos, han aportado que se deben a una gran variedad de callamiento normal e inverso asociados a fallas subsidiarias a la Falla de Boconó, especialmente aquellas cuencas de tracción y zonas compresivas ^[48].

La mayoría de los eventos sísmicos de elevada magnitud están ubicados sobre la traza principal de la falla de Boconó, incluyendo algunos ubicados a decenas de kilómetros de esta, lo que implica la tendencia activa del resto de las fallas de la región ^[37]. La distribución de eventos sísmicos originados por esta falla nos indica que esta actividad se concentra hacia el extremo sur, entre San Cristóbal y Mérida ^[49].

#	Desplazamie nto (m)	Edad	Taza de Desplazamien to (mm/a)	Falla/región	Fuente
1	60-100	13 ka BP	~4-8	Boconó Fault	Soulas et al. (1986)
2	100	10,575 +- 165 BP	~9-10	Boconó Fault	Giegengack et al. (1976)
3	40	1.5 +- 2 ka BP	~2.0-3.0	Boconó Fault	Audemard et al. (1999)
4	85-100	1.5 +- 2 ka BP	~5.0-7.7		
5	69	10.7 ka BP	~6	Boconó Fault	Schubert and Sifontes (1970)
6	7000-9000	1.8 Ma (?)	~3-5	Boconó Fault	Schubert

Tabla 7. Estimaciones de desplazamiento, edades, y tasas de desplazamiento calculado con lasreferencias utilizadas en cada estudio.

En la región de Pueblo Llano se evidencia, según estudios realizados referentes a la determinación de huellas de la Glaciación Mérida, secuencias con deformaciones gravitacionales sismoinducidas sobre todo en sedimentos proximales ^[75].

3.1.2. Contexto Paleoclimático

Desde el punto de vista climático, los Andes de Mérida, así como el resto de las cuencas del Norte de América del Sur, se localizan en la Zona de Convergencia Intertropical (ZICT). En la fosa de Cariaco en el Noreste de Venezuela, los cambios de intensidad y posición de la ZCIT representan un componente importante de la variabilidad climática tropical ^[50]. Es marcada por dos temporadas diferentes: entre enero y marzo un período seco y relativamente fresco, y un período de pluviosidad fuerte y caliente entre junio y noviembre.

Los glaciares que se encuentran en las zonas tropicales son más sensibles a los cambios climáticos debido a que reciben mayores precipitaciones y cambios de temperatura ^[51], ellos son afectados por la migración anual de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT).

Por otra parte, no hay evidencia directa y determinante de los cambios climáticos del Cuaternario antes del último glaciar en Venezuela. Sin embargo, los factores



climáticos han sido sugeridos como importantes mecanismos causales para explicar algunas características sedimentológicas y geomorfológicas.

Figura 26. Evolución de la temperatura superficial del mar en el transcurso de la desglaciación en la cuenca marina de Cariaco (Venezuela). La temperatura ha sido deducida de la ratio Magnesio/Calcio de las conchas de los foramíniferos fósiles (*Globigerinoides Ruber*) conservadas en los sedimentos de la cuenca. El contenido de magnesio está directamente relacionado con la temperatura del agua. Se observa un claro enfriamiento de unos 4ºC durante el Younger Dryas. Las fechas del comienzo y final de los diversos períodos están en fase con las registradas según otros parámetros en los hielos de Groenlandia^[19].

Schubert ^[40] utilizó el término glaciación Mérida para el evento glacial pasado observado en los Andes venezolanos. Existen evidencias geomorfológicas claras de que durante esta glaciación la línea de nieve bajó hasta los 2600 m y los glaciares tuvieron un impacto sobre aproximadamente 600 km² en los páramos de Sierra Nevada y Batallón ^{[39].}

La Última Glaciación en los Andes venezolanos se produjo entre 22.750 y 19.660 cal AP (años antes del presente calibrados según la curva INTCAL84). Después de 19.600 cal AP, los glaciares empezaron a alejarse de sus posiciones máxima, retirándose sustancialmente a 15.730 cal AP. Hay evidencias de un nuevo avance glacial tardío en el valle de Mucubají, entre 13.800 y 10.000 cal AP. Los registros tanto de los lados húmedos como de secos de los Andes Venezolanos, indican condiciones regionalmente sin hielo en la mayor

parte de las cuencas antes de 10000 cal AP. La fase principal de deglaciación regional es centrada en 10000 cal AP. Esto corresponde al intervalo más cálido y húmedo del Holoceno en los trópicos del norte, probablemente impulsado, en última instancia, por la insolación superior a la actual. Estos resultados acentúan el papel clave de la temperatura en los glaciales de los trópicos de Hemisferio norte ^[51].

Schubert ^[41], propone que casi todos los valles situados por encima de los 3.000 m de elevación en los Andes de Merideños fueron afectados por la glaciación de Mérida, la cual representa el último avance pleistoceno importante de los glaciares. Dentro de la Glaciación se reconocen dos niveles principales de morrenas: Uno entre 2.600 y 2.800 m de elevación y otro entre 3.000 y 3.500 m de elevación, las cuales son asociadas a dos estadios uno temprano y uno tardío, respectivamente. Con respecto a la edad de la Glaciación Mérida, en base a consideraciones estratigráficas y correlativas, concluye que el Estadio Tardío corresponde al estadio final de la Glaciación Wisconsin (o Würm) de las regiones templadas del hemisferio norte. Dataciones radiocarbónicas indican que la edad mínima de estas morrenas del Estadio Tardío es de aproximadamente 13.000 años antes del presente. El nivel morrénico inferior probablemente corresponde al avance principal de los glaciares Wisconsin.

Durante el período Pleistoceno tardío- Holoceno en los Andes de Mérida y en otras regiones como Guayana y la parte Central de la Cadena Caribe diferentes períodos climáticos han sido definidos exclusivamente por estudios palimnológicos (figura 27). El registro sedimentario Cuaternario más antiguo reconocido en los Andes de Mérida es localizado en la Mesa del Caballo^[52].

Diferentes fases climáticas han sido reconocidas por Salgado Laboriau ^[55] en Mucubají, una fase fría y seca entre 12.650-12.280 años antes del presente, una fase caliente y húmeda entre 12.250-11.960 años antes del presente y una fase fría y húmeda entre 11.700-11.000 años AP. En los Páramos Miranda, La Cualta y de Piedras Blancas han sido reconocidos (figura 27):

• Fase caliente de Miranda 9.350-6.200 años antes del presente

- Fase fría y seca de La Culata 6.200-6.000 años AP
- Fase caliente y húmeda de Miranda 3.640-2.450 años AP
- Fase caliente y húmeda de Piedras Blancas 900.740 años AP
- Fase muy fría entre 700 y 380 años antes del presente.

Schubert ^[40], describe un complejo superior de morrenas de menor importancia en los Andes venezolanos, a unos 4.000 m de altitud, y la hipótesis sobre la posibilidad de los últimos avances glaciales. El análisis de polen y la datación por radiocarbono de una turba, situada cerca del nivel altitudinal del nivel morrénico menor, permiten informar de un descenso de aproximadamente 1,8 a 2 ° C en las temperaturas medias (Piedras Blancas, la fase fría, Salgado-Labouriau ^[55]), comenzando aproximadamente en el siglo 14 ^[53] y por lo tanto se correlacionó con la Pequeña Edad de Hielo (figura 27). Se supone que es responsable de la formación de estas morrenas superiores ^[54].

Dataciones radiocarbónicas indican que un episodio posterior de desglaciación comenzó aproximadamente a finales del siglo XIX, mostrando coincidencia con el mencionado registros históricos resumidos por Schubert^[56].



Figura 27. Correlación de los episodios Climáticos del Cuaternario Tardío en diferentes regiones de Venezuela. Modificado de ^[49]).

3.2. Marco Geológico Local

El valle glacial La Canoa (Figuras 28 y 29), se ubica a 65 Km del estado Barinas y 102 Km del estado Mérida, sobre la carretera Trasandina. Se encuentra a 8°55'44" de latitud Norte y 70°41'36" de longitud Oeste, con una altitud de 2852 metros, al suroeste de la población de Pueblo Llano, en el estado Mérida.

Según Bezada ^[57], la cuenca del río Pueblo Llano (donde se encuentra la zona de estudio), es la unidad geomorfológica donde las formas glaciales, fluvio-glaciales y cuaternarias están mejor representadas (figura 31). Abarca 200 Km² y presenta contrastes bien marcados del modelado en los diferentes sectores en los que divide la cuenca (cuenca Superior, Altas Vertientes del norte, Vertiente del Sur y Fondo del valle).

La zona de estudio corresponde específicamente al subsector de altas Vertientes del Norte en la cuenca del río pueblo Llano, las cuales sirven de divisoria de aguas con la Cuenca del río Motatán, en donde las alturas oscilan entre los 3.600 y 3.800 metros. Tales divisorias son crestas dentadas en verdaderas y angostas aristas, correspondientes a circos unidos entre sí y drenando a ambas cuencas ^[57].

Las rocas que conforman este sistema están constituidas por gneises bandeados muy coherentes en las partes más altas y medianamente alterados en las bajas vertientes, formando parte de la Formación Sierra Nevada. Este sistema geomorfológico presenta derrubios de gravedad, producto de la gelifracción que afectó y afecta las partes altas de los circos, convirtiéndose en un mecanismo productor de sedimentos supraglaciales, que dan origen al till ^[57].

Bezada ^[57], encontró evidencias del avance tardío de la Glaciación de Mérida en la cuenca del río Pueblo Llano, el nivel inferior de este avance se ubica aproximadamente en los 2800 m, en todas aquellas áreas donde las condiciones topográficas permitieron el estancamiento del glaciar y por ende la formación de morrenas.

La datación por termoluminiscencia en depósitos fluvioglaciales del fondo del valle mórrenico en la cuenca del río Pueblo Llano, dio una edad de 18.000 ± 2.100 años

AP. Estos sedimentos acumulados en el fondo del valle (relacionados íntimamente con procesos de fusión de hielo en las altas vertientes) son el producto del transporte glacial, desde los circos a las vertientes medias y por aguas de fusión, desde las vertientes medias hasta el fondo del valle ^[57].

En el marco tectónico de la zona, Schubert y Vivas ^[38], describen en el margen derecho del río Pueblo Llano un surco tectónico secundario, paralelo a la falla de Boconó, que controla la asimetría del curso de aguas hasta la altura de 2.200 m; predominando a lo largo de la divisoria de aguas de los ríos Motatán y Pueblo Llano ^[57].

Por otro lado, evidencia inequívoca de la glaciación pre-Mérida faltaba hasta que el análisis estratigráfico de sedimentos de Till (pobremente escogidos y deformados, probablemente por el entorno sismotectónico imperante), encontrados en el Valle Glacial La Canoa (Figuras 28 y 29), revelaron una edad de 81.000 años ^[74].

Los sedimentos a caracterizar en el presente trabajo, son muestras representativas de la zona descrita anteriormente, el Valle Glacial La Canoa.



Figura 28. Imagen satelital del valle glacial La Canoa, en el ovalo se representa la zona en estudio (Tomado de Google Earth).



Figura 29. Representación de la zona de estudio (Valle Glacial La Canoa, Pueblo Llano Edo Mérida. Modificado de ^[57]).

4. Antecedentes

En este capítulo, se hace referencia a los trabajos realizados a nivel internacional y nacional, cuyos aportes han contribuido a una mayor y mejor compresión del presente trabajo especial de grado.

4.1. Antecedentes Internacionales

Es relevante mencionar algunos estudios realizados a nivel internacional que guardan relación con la sedimentación en los lagos, y la influencia de los eventos sísmicos y fluctuaciones climáticas en la misma.

Sims (1975) ^[8], en tres secuencias de sedimentos lacustres deformadas tomadas en la región de San Fernando (Estados Unidos), describe perturbaciones paleosísmicas y las asocia con eventos sísmicos de magnitud moderada sucedidos en la región. A partir de esto, continuó con el estudio de de otras secuencias lacustres ubicadas en zonas sísmicas, demostrando que efectivamente en estas se representaba texturalmente la ocurrencia de sismos de variada magnitud mediante la identificación de sedimentos que han sufrido licuación.

Van Loon et al. (1996) ^[58] estudiaron un lago glaciar formado en un graven en Polonia Central, e identificaron capas homogéneas cuaternarias. Estas capas son anormalmente espesas y se asocian a resuspensión de depósitos proglaciares Pleistocenos debido a la actividad sismotectónica de la zona.

Jarvis et al. (1998) ^[59] caracterizaron usando como herramienta la quimioestratigrafía, secuencias turbiditicas ubicadas en el Plano Abisal de Madeira, obteniendo patrones de diferenciación entre los orígenes de los sedimentos, de acuerdo a su composición química.

Yuretich et al. (1999) [60] usando como herramienta la técnica de Difracción de Rayos-X, estudiaron minerales de arcillas en sedimentos del lago Baikal,
observando una disminución marcadas en el porcentaje de illita/esmectita, pudiendo ser el resultado de las fultuaciones climáticas de la región, reflejando episodios interglaciares, inverso a la clorita, la cual presenta un aumento durante períodos fríos.

Chapron et al. (1999) ^[14] realizan un estudio de capas de homogénitas depositadas en un lago de Francia, correlacionando la ocurrencia de la misma con el terremoto histórico de 1.822, establecen que la geomorfología del lago es de vital importancia para la generación del depósito.

Bass et al. (2000) ^[9] plantean una retrospectiva teórica en cuanto al tiempo de duración de las corrientes de turbidez de alta densidad, asociados a la desaceleración y posterior sedimentación de partículas suspendidas.

Benvenuti (2002) ^[61], en un estudio de las facies lacustres fluvio-deltaicas características de Deltas tipo Gilbert, las correlacionan con facies tectónicas relacionadas a sedimentación sintectónica, en la cuenca Mugello, ubicada en el centro de Italia.

Fagel y Boës (2008) ^[62], en núcleos sedimentarios del Lago Baikal, utilizaron la composición de arcilla para determinar el grado de meteorización y asociarlo con las condiciones climáticas que prevalecieron en la zona. Así mismo, **Fagel y Mackay (2008)** ^[63], realizaron un estudio sobre la proporción de arcillas y el índice de hidrólisis en sedimentos del mismo lago, sugiriendo que la composición de las arcillas estuvo controlada en varios períodos por procesos de meteorización física, las cuales coinciden con episodios de enfriamiento en la región. Los cambios en la proporción de arcillas debido a la variación del grado de meteorización química, no responde rápidamente a cambios climáticos.

Bertrand, et al. (2007) ^[9] en un estudio realizado en el Lago Icalma, Chile, identificaron capas de homogenitas y turbiditas de origen sísmico, concluyendo que estas estructuras fueron causadas por eventos sísmicos no registrados históricamente y la generación de las mismas no solo se ve afectada por la

intensidad de los sismos, sino por la disponibilidad de las partículas inestables sujetas a erosión.

Roy et al. (2010) ^[64] estudiaron los sedimentos de un paleolago en San Felipe, al oeste del Desierto de Sonora en México, y mediante el índice de alteración química, estimaron la intensidad de la meteorización, estableciendo dos ambientes depositacionales, uno desértico, con alta evaporación y baja precipitación y otro de altas precipitaciones.

4.2. Antecedentes Nacionales

Entre los trabajos enfocados en estudiar sedimentos Lacustres en Los Andes Venezolanos se tienen:

Salgado-Laboriau et al. (1977) ^[65] realizaron estudios de polen en una terraza cerca de la Quebrada Mucubají, revelando que en el intervalo de 12.650 - 12.250 años AP, la temperatura promedio era 2,4°C menor a la actual y la línea límite de la vegetación se encontraba a una altura de 400m menor a la de hoy en día. Seguidamente a este período se presentaron temperaturas más cálidas, incrementándose 3,3°C con respecto a la temperatura actual. Después de 11.900 años AP, la región recuperó las características (en cuanto a temperatura y vegetación) propias del páramo.

Schubert (1981)^[41], describe dos grupos de sedimentos del valle morrénico Los Zerpa; el till de las morrenas los Zerpa y la secuencia fluvio-glacial y lacustre contenida en dos terrazas en la parte interna del valle. El autor también describió la evolución post-glacial del valle morrénico influenciada por la falla de Boconó.

Weingarten et al. (1990)^[2] realizan estudios en sedimentos lacustres de Los Andes Venezolanos ubicados entre 1100m y 3700m de altura, por medio de difracción de rayos X, los cuales revelen la presencia de caolinita, ilita y clorita. La presencia de estos minerales de arcilla se encuentran controlados por las características altitudinales y gradientes climáticos de la región. Sugiriendo que los procesos de meteorización en las cuencas de drenaje generan estas diferencias.

Salgado-Laboriau et al., (1992) ^[55] analizaron polen y esporas de los sedimentos de la Laguna de Mucubají. Determinando que las condiciones ecológicas de esta zona han sido las mismas desde hace 8.300 años AP. Con pequeñas oscilaciones con respecto al clima entre 5.400 – 6.000 años AP, donde la vegetación fue más densa al incrementar la humedad.

Calanchi et al. (1996) ^[66] realizaron estudios núcleos de sedimentos lacustres y marinos, para reconstruir la evolución Paleoclimática de la región durante los últimos 30.000 años, concluyendo que aunque en distinta escala, ambos tipos de sedimentos aportan información paleoclimática importante (en este caso revela una diferencia marcada con respecto al último período glacial).

Stansell et al. (2005) ^[51] estudiaron sedimentos de siete lagos ubicados en Los Andes Venezolanos, determinando que los glaciares comenzaron a retroceder hace 19.600 años y que habían retrocedido significativamente hace 15.730 años. Sin embargo se dieron varios avances y retrocesos glaciares menores hasta cerca de 10.000 años AP. Los autores establecen que las edades para la desglaciación de los Andes Venezolanos son más recientes que las reportadas para Los Andes del Hemisferio Sur.

Carrillo et al. (2006) ^[50] en un estudio detallado a los sedimentos Holocenos del paleolago Los Zerpa, observó las evidencias de los movimientos sísmicos generados por la actividad de la falla de Boconó, sobre la dinámica sedimentaria. Estableciendo de esta manera la presencia de secuencias sismoturbidíticas donde son identificadas facies de homogénitas.

Carrillo et al. (2008) ^[6] establecen la influencia Paleoclimática y sísmica en sedimentos cuaternarios tomados en la laguna de Mucubají, en Los Andes de Mérida, donde los cambios texturales y composicionales en los sedimentos son atribuidos a desplazamientos y depósitos seiches; asociados a la actividad sismotectónica de la zona.

Avilés (2008) ^[67], estudió la distribución y la variación de la concentración de carbono orgánico total, a lo largo de un núcleo de sedimentos de la Laguna de Mucubají, con el propósito de determinar su posible relación con la evolución paleoclimática regional y local. Los resultados obtenidos sugirieron que la concentración de carbono orgánico total en la laguna parecen tener una relación con la evolución climática regional y local, siendo controlada por el aporte y tipo de materia orgánica y por las variaciones en las condiciones hidrodinámicas de la cuenca, inducidas tanto por los cambios en las variaciones climáticas, como por la influencia que ejerce la actividad sísmica de la Falla de Boconó en el registro sedimentario.

Casalins (2009) ^[68], realizó un análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en núcleos de pared del Paleolago Los Zerpa, estado Mérida, por medio de EEO-IAP. Este estudio permitió establecer las condiciones paleoambientales de la secuencia lacustre presentando dos eventos representados por los cambios fisicoquímicos del paleolago, de condiciones subóxicas a óxicas, que estuvieron controlados principalmente por dos procesos alternados de depositación, uno clástico arcilloso y otro clástico arenoso. También se utilizó la relación K/Al como indicador de condiciones climáticas húmedas.

González (2009)^[69], estudió unas sismoturbiditas identificadas en el Paleolago Los Zerpa y las comparó con turbiditas formadas por procesos climáticos. Obteniendo que las sismoturbiditas generadas por perturbaciones sísmicas presentan una mayor diferenciación de sus fracciones constituyentes, mientras que la turbidita originada por eventos climáticos presenta una menor diferenciación.

Moreira (2009) ^[70], estudió la distribución química de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas y su evolución en el tiempo, en los sedimentos lacustres en la región de Mucubají. Determinando dos eventos importantes dentro de la sedimentación, una fase relacionada a sedimentación climática representada en la fase lacustre en la base de la secuencia y una fase turbidítica descrita a una sedimentación sismotectónica.

5. Metodología Experimental

El presente capítulo abarca una serie de pautas a cumplir, para llevar a cabo el proyecto de investigación, tomando en cuenta los objetivos previstos.

La metodología experimental comprendió tres etapas principales, a seguir (figura 30): la primera es la etapa de campo, donde se menciona la ubicación de la zona y la toma de muestra. Seguida de la parte experimental o etapa de laboratorio, que abarcó el tratamiento de la muestra, descripción de métodos y equipos a emplear para el análisis de esta; y generación de datos. Por último la etapa de análisis de datos, en la cual se hace énfasis en el tratamiento estadístico aplicado para facilitar la interpretación de resultados, así como también las relaciones elementales empleadas de acuerdo al objetivo planteado.



Figura 30. Esquema de la metodología experimental utilizada en el presente proyecto.

5.1. Etapa de Campo

En cuanto a la zona de trabajo, se ubica en el valle glacial La Canoa, Pueblo Llano (figuras 28, 29 y 31), a 65 Km del estado Barinas y 102 Km del estado Mérida, sobre

la carretera Trasandina. Se encuentra a 8°55'44" de latitud Norte y 70°41'36" de longitud Oeste.



Figura 31. Imagen del valle glacial La Canoa

La recolección de muestras fue realizada por un equipo de trabajo dirigido por el Profesor Eduardo Carrillo en el año 2008. Se tomaron cuatro Núcleos de secuencias sedimentarias, utilizando canaletas de aproximadamente 45 cm x 5,5 cm x 2,5 cm (Figura 32), de las cuales dos representan la parte proximal del paleolago y dos la parte distal (figura 33). El presente proyecto abarcó el estudio de los dos núcleos de afloramiento ubicados en la sección proximal, y fueron identificados como PB-01-08 (núcleo superior) y PB-02-08 (núcleo inferior). En las figuras 34 y 37 se muestra la secuencia de la toma de cada núcleo en el afloramiento, así como también imágenes de los núcleos a estudiar.



Figura 32. Diseño de canaleta para la toma de muestras.

Por otra parte, en esta etapa también se realizó la descripción de la secuencia sedimentaria, haciendo especial énfasis en cambios de granulometría, color, estructuras sedimentarias, contenido de materia orgánica y restos vegetales. Diferenciando así facies dentro de las secciones. Dicha descripción se presenta resumida en la figura 35 y 36, y en detalle en el Apéndice A.



Figura 33. Imagen del Valle glacial La Canoa señalando los lugares de muestreo, en color rojo la parte proximal y en amarillo la distal.



Figura 34. Secuencia de imágenes que esquematizan la toma de los núcleos de afloramiento. Siguiendo la secuencia de las fotografías se observa: A) afloramiento en donde se realizó el muestreo. B) luego de haber retirado la vegetación y nivelado el afloramiento se enmarcó el rectángulo correspondiente a una de las canaletas, C) se realizó un corte a profundidad que permita la entrada a la canaleta que contendrá los sedimentos. D) se incrustó la canaleta por completo. E) se cavó una especie de surco alrededor de la canaleta para retirarla con mayor facilidad. F) se realizó el mismo procedimiento para la canaleta inferior, obteniendo dos canaletas sin deformación y solapadas en un extremo, lo que garantizó la continuidad en el registro de depositación de sedimentos.

	LEYENDA	Arena arcillosa 	Arenas gruesa	Arcillas Imosas	 Lamhadön paraktist 	kh - Rates	Lanha archa	laninade aerísca	O _n - Fragmentos de rocas	o " · Fraymentos de micas	Pr. OxMode Netro	- 1 - Fracura Abrupio
DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL Arenas media a gruesas mai escogidas, el tamaño de grano aumenta de base a tope	Matriz arcillosa, en la que el contento de arena disminuye de base a tope	Laminación paralela predominantemente arcillosa, intercalada	con laminaciones de llimos. Con restos de raices sobre todo en los sedimentos más	gruesos.		Sedimentos tipo limo majori-	tariamnete , hacia la base se observa un aumento conside-	rable de la granulometría.	Laminaciones paralelas de	areana fina intercaladas con laminaciones paralelas de	arcillas. mayor densidad de laminaciones hacia la base.	Laminaciones paralelas de arcilitas limosas.
MATERIAL NO CONSOLIDADO									o 🛯			
NUCLEO DE AFLO RAMENTO FB-01-08				-								
ESPESOR INDIVIDUAL (cm) 6,5	4,5		16,5				8,5			ø		2,5
ESPESOR ACUMULADO (cm) +5.5	 8 }	4 6 9			19				10,5			
HOLOCENO CUATERNARIO												

Figura 35. Columna Estratigráfica PB-01-08



Figura 36. Columna Estratigráfica PB-02-08

5.2. Etapa de Laboratorio

Esta etapa está dividida en cuatro partes. La primera parte corresponde al tratamiento físico de la muestra, la segunda el tratamiento químico; la tercera parte es el análisis mineralógico mediante difracción de rayos-X y elemental utilizando la espectroscopia de emisión atómica con fuente de llama para Na y K y la espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado EEO-IAP (ICP-OES, por sus siglas en ingles) para el resto de los elementos, y la cuarta, y última parte abarca todo lo relacionado con generación de resultados.

5.2.1. Tratamiento Físico de la Muestra

El primer paso para la realización del tratamiento físico, fue la toma de muestras. La misma se llevó a cabo a lo largo de la secuencia sedimentaria a estudiar (dos núcleos de pared, PB-01-08 y PB-02-08), segmentando los núcleos cada 2cm (Figura 37) con una espátula de acero, de forma tal que la porción de muestra segmentada fuera de aproximadamente 3 mm de espesor. Obteniendo un total de cuarenta y cinco (45) muestras. Esto con el fin de abarcar toda la secuencia y realizar un análisis detallado de la misma.

Las muestras se tomaron de tope a base en ambos núcleos, comenzando por el núcleo superior y luego el inferior. Esto con el fin de guardar un orden estratigráfico entre las muestras, indispensables para llevar a cabo el estudio quimioestratigráfico (Figura 38).

Cada muestra se colocó en un envase plástico limpio y previamente rotulado. La identificación de cada uno incluyó las iniciales PB (ubicación del sitio de muestreo), seguido del número de núcleo (superior 01, inferior 02) y por último la altura a la que fue tomada (cm) (Figura 37).



Figura 37. Núcleos de afloramiento tomados en el Valle Glacial la Canoa, correspondientes a la parte proximal. En el centro de la figura se Indica la posición en la que fueron tomados en la etapa de campo, y en los extremos como se seccionaran para el tratamiento físico y químico posterior.



Figura 38. Toma de Muestras en cada una de las canaletas.

El tratamiento físico de las muestras concluyó pulverizando cada una de ellas en un mortero de ágata (figura 39), y regresándolas a sus envases respectivos para su posterior tratamiento químico.



Figura 39. Pulverizado y homogenizado de las muestras.

5.2.2. Tratamiento Químico de la muestra

El tratamiento químico se realizó en dos etapas: la primera, utilizando la técnica gravimétrica de Pérdida al rojo (Determinación de volátiles); y la segunda, transformando la muestra en solución para la determinación elemental, mediante el método de fusión alcalina propuesto por Liberatore ^[71], ^[72].

La Pérdida al rojo (Determinación de volátiles), se basó en la determinación de los cambios de masa en función de la temperatura ^[35]. Según esta técnica se pudo caracterizar materiales, ya que a cada temperatura se promueven distintas reacciones, teniendo establecido que:

- A los 105°C es perdida el agua de humedad [35];
- La pérdida a 450°C es producto de la combustión de la materia orgánica, y de oxihidróxidos de hierro y aluminio ^[73].

 $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$

 $2FeOOH_{(s)} \rightarrow Fe_2O_3(s) + H_2O_{(g)}$

 $2AI(OH)_{3(s)} \rightarrow AI_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)}$

 La pérdida a 550°C es debida principalmente a la pérdida de agua estructural de los minerales de arcilla y de la descomposición de sulfuros de hierro^[73].

 $AI_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} \rightarrow AI_2Si_2O_{7(s)} + 2H_2O_{(g)}$

 $2FeS_{2(s)} + 11/2 O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} + 4SO_{2(g)}$

 A 750°C se refleja la pérdida de carbonatos y de grafito presente en el sedimento ^[73].

 $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

 $MgCO_{3(s)} \rightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$

 $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

Este procedimiento se realizó de forma secuencial, es decir cada uno de los volátiles antes mencionados se desprende de la muestra a una temperatura dada, es por esto que la temperatura se aumentó gradualmente a medida que los volátiles se iban desprendiendo de la muestra. La metodología detallada se puede observar en el apéndice B.

De esta manera, por diferencia de pesos entre el inicial (muestra no calcinada) y el constante (muestra calcinada), se determinó el porcentaje en peso de compuestos volátiles en la muestra ^[35].

La Fusión de la Muestra, se realizó con la finalidad de llevar las muestras tomadas de la secuencia sedimentaria a solución, y así poder aplicar EEO-IAP y emisión atómica con fuente de llama. Existen muchas técnicas aplicables para lograr esto; en este caso se aplicó la fusión alcalina, debido a que es efectiva en el tratamiento de muestras silicatadas, garantizando llevar en su totalidad los componentes de esta a solución. El método de fusión alcalina comenzó con la preparación de una mezcla de boratos, como fundentes, a continuación se mostrará un esquema detallado del mismo (figura 40).

En el apéndice B se muestra en detalle la metodología utilizada para preparar la mezcla de boratos y la fusión alcalina de las muestras.

Es importante tomar en cuenta varias consideraciones durante el procedimiento establecido (Liberatore ^[71], ^[72]):

- La perla debe ser clara y no presentar manchas oscuras o algún material flotante; en este caso el proceso deberá ser repetido.
- Tanto la perla como el ácido, deben estar a temperatura ambiente antes de dar inicio al proceso de disolución. En el caso contrario, la sílice en la muestra podría formar polímeros hidratados de ácido silícico.
- El calentamiento excesivo podría obtener los mismos resultados del punto anterior.

• Si no se mantiene la agitación constante, algunos de los constituyentes de la roca pueden precipitar.



Figura 40. Esquema de Método de Fusión alcalina, aplicado a cada muestra.

5.2.3. Análisis Elemental y Mineralógico

Para determinar las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza en las muestras disueltas y las fases minerales presentes en la secuencia sedimentaria se utilizaron las técnicas de Espectroscopia de emisión atómica y la Difracción de Rayos-X, respectivamente.

5.2.4. <u>Análisis de la solución por Espectroscopia de emisión con fuente de plasma</u> <u>de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y por emisión atómica con fuente de</u> <u>llama</u>

Para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo de la mayoría de los elementos en la muestra, se utilizó la técnica de ICP-OES, ya que permite un análisis multielemental en una sola medición y presenta una gran cantidad de ventajas ante otras técnicas, anteriormente indicadas en la tabla 6 de la revisión bibliográfica ^[35].

El ICP-OES, que utiliza como plasmógeno el gas argón (Ar) permitió determinar en las muestras los siguientes elementos químicos: Al, Si, Mg, Mn, Fe, Cr, Y, La, Ca, P, Ti, Zn, Zr y Sr. Las curvas de calibración para dicho análisis, se construyeron con patrones elaborados a partir de soluciones certificadas, dichos patrones eran multielementales y contenían como matriz una disolución de fundente en ácido nítrico, para asemejarse a las muestras. Para cada elemento se seleccionó una longitud de onda que permitiese su cuantificación evitando interferencias espectrales (Ver Apéndice C).

Por otra parte, para la cuantificación de los elementos químicos Na y K se empleó el equipo de emisión atómica con fuente de llama, cuya estabilidad durante el estudio es favorable para dichos elementos (reflejado en análisis realizados por Ceballos (2011) y Ávila et al. (2007)), en este caso se utilizaron soluciones certificadas con la finalidad de construir las curvas de calibración correspondientes para ambos elementos.

Además para determinar la exactitud de los resultados en ambos análisis se utilizaron patrones de referencia para rocas (geoestandars) certificados internacionalmente, estos patrones fueron empleados como muestras control, medidas por los equipos cada diez muestras para monitorear la deriva instrumental y asegurar la estabilidad de las condiciones experimentales, posteriormente los datos fueron corregidos en función de esto.

Solo se corrigieron aquellos elementos cuyo porcentaje de error relativo superaba el 15% (15%-23%), valor seleccionado ya que para fines del proyecto no se necesita

una exactitud mínima, debido a que se trabajará con relaciones interelementales y tendencias de los elementos, para las interpretaciones; más no con determinaciones de los mismos en los sedimentos.

Así mismo, la precisión del análisis se determinó a partir de la medición de replicas de una muestra, constatada a partir de cálculos de desviación estándar e intervalos de confianza al 95%. En un amplio término, se obtuvo que los resultados obtenidos presentan una exactitud aceptable para nuestros fines (muestras geológicas) y una alta precisión, teniendo así una buena reproducibilidad en los análisis.

Los resultados se reportaron como porcentaje de oxido para los elementos Si, Al, Ca, Fe, K, Na, Ti, Mg, Mn y P, y como µg/g (ppm en muestra) para Y, Zn, Zr, La, Cr y Sr. Es importante mencionar, que la suma de todos los óxidos reportados sobrepasa el 100%, lo cual refleja la existencia de un error sistemático por exceso en todas las muestras.

Las condiciones de operación de los equipos mencionados se encuentran en el apéndice C.

5.2.5. Difracción de Rayos-X

La difracción de Rayos-X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de difracción de polvo cristalina es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

El objetivo de este análisis es la determinación de las fases minerales presentes en las columnas estratigráficas, y su distribución en la secuencia estudiada. No se realizaron difractogramas para cada muestra, en vez de esto se escogieron muestras representativas de acuerdo a la descripción estratigráfica y quimiofacies ya realizadas, quince (15) muestras en total.

Para el análisis mineralógico cada una de las muestras, ya pulverizadas se pasaron por un tamiz U.S. Standard, de acero inoxidable Nº 230 y se colocaron en le

portamuestra (figura 41). Debido a que la cantidad de muestra disponible era muy pequeña, solo se realizó el análisis de Roca Total, más no el análisis de arcillas.

El análisis se realizó utilizando un difractómetro de Rayos-X modelo X'Pert –Pro, con la línea del cobre (Cu) como radiación lineal (Ver condiciones en apéndice D). Para identificar las fases minerales se utilizó el programa X'Pert –Pro Software, el cual contiene una amplia base de datos. En la figura 42 se muestra una secuencia de imágenes del análisis.



Figura 41. Tratamiento de la muestra y montaje para el análisis de Difracción de Rayos-X



Figura 42. Secuencia de imágenes del análisis de Difracción de Rayos-X

5.3. Tratamiento de Datos

Esta fue la última etapa del presente proyecto de investigación. Los datos obtenidos se llevaron a hojas de cálculo en el programa *Microsoft Office Excel*, permitiendo la construcción de perfiles quimioestratigráficos, diagramas de dispersión y curvas de acumulación porcentual. Estos gráficos se generaron luego de revisar la data cruda y eliminar las variables cuyo porcentaje de datos no detectados fuesen mayores del 18%. En aquellas variables en donde el número de datos no detectados no superaban este porcentaje, los mismos fueron sustituidos por la mitad del límite de detección ^[69]. En el apéndice C se encuentra una tabla con los límites de detección para cada elemento según las curvas de calibración correspondientes.

Mediante la similitud visual de las canaletas y los perfiles quimioestratigráficos de cada elemento se correlacionaron ambas canaletas en su región de solape, obteniendo una secuencia única que representara de forma continua la sedimentación de la zona de estudio.

Posteriormente con la distribución de datos completa y unificada se realizó el análisis exploratorio de los datos, a través del paquete estadístico *STATISTICA 8.0.* En este caso se utilizaron las cajas gráficas para visualizar la distribución de los datos por variable y detectar la presencia de valores anómalos; así mismo y como complemento, se emplearon los histogramas de frecuencia, en conjunto con la aplicación de pruebas de normalidad para la distribución de los datos. La prueba de normalidad aplicada en función al número de muestras, fue de *Shapiro – Wilk*'s. Tomando en consideración dicha prueba y los resultados obtenidos, las variables que presentaron una tendencia no normal fueron sometidas a la sustitución de los valores anómalos y/o extremos por la mediana recalculada, con el objeto de acercarlas a la normalidad.

Una vez la distribución de los datos por variable, presentaba una distribución normal o cercana a la normalidad, se realizó el análisis estadístico multivariado. De esta manera se obtuvo los dendrogramas por agrupamiento libre (*cluster*) y agrupamiento restringido (*cluster constrained*), además del análisis de Componentes Principales (ACP), utilizando el paquete estadístico MVSP v.3.1.

Como condición para realizar el agrupamiento de las variables la data fue estandarizada a media aritmética igual a cero (0) y desviación estándar igual a uno (1), con la finalidad de eliminar la diferenciación atribuida a la escala dentro de cada variable y garantizar la uniformidad relativa de las mismas en base a una mínima varianza ^{[77].} Por lo antes mencionado, a pesar de que los elementos mayoritarios y minoritarios se expresan con óxidos, para estos análisis se trabajó con todos las especies expresadas en ppm de muestra (μ g/g).

Por otra parte, al aplicar el análisis por agrupamiento se seleccionó el método del vecino más lejano *(farthest neighbour),* el cual considera que la distancia entre un miembro de uno de los cluster y otro, es igual a la mayor distancia existente entre un miembro de uno de los cluster y un miembro del otro. De esta manera se tienen datos muy homogéneos dentro de un mismo grupo o cluster (mínima varianza), y que a su vez sean más heterogéneos entre los grupos que se generaron en el análisis (máxima varianza). Se utilizó como escala para la medida de la diferencia

entre las clases, al cuadrado de la distancia euclidiana, lo que permitió establecer una mayor diferencia entre aquellos miembros que están más separadas entre sí.

A cada una de las asociaciones elementales obtenidas en el agrupamiento libre, se les realizó el análisis de agrupamiento restringido con transposición de data, con el fin de obtener dendrogramas en donde se mantiene el orden estratigráfico de la muestras en la columna y establecer quimiofacies en cada asociación obtenida.

5.4. Uso de relaciones interelementales e índices de meteorización con fines interpretativos

Para evaluar las condiciones paleoclimáticas en el momento de la depositación de los sedimentos, así como también la evolución en las condiciones de meteorización, se hizo uso de la relación K/AI y de los índices de meteorización generados a partir de análisis cuantitivos.

Entre los índices de meteorización utilizados se pueden destacar:

- Índice de alteración química (CIA), para determinar el grado de meteorización de la fuente.
- Índice de meteorización química (CIW)
- Índice de alteración de las plagioclasas (PIA)

Además de Diagramas ternarios A-CN-K (óxidos de aluminio-calcio, sodio- potasio), como indicador del grado de meteorización química.

En el apéndice I se pueden observar los parámetros que se toman en cuenta para el cálculo de cada uno de estos índices.

6. Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la fase experimental a partir de la metodología descrita en el capítulo anterior.

6.1. Estratigrafía

La descripción litoestratigráfica de la columna se realizó de base a tope en función de las características observadas correspondientes a color, tamaño de grano, estructuras sedimentarias, presencia de raíces y óxidos, entre otros.

A lo largo de toda la secuencia se identificaron intercalaciones limo-arcillas principalmente, con presencia de algunas capas de arenas finas a media. Los espesores de estas intercalaciones son variables, presentando como principal estructura sedimentaria las laminaciones paralelas, sobre todo en los sedimentos más finos (figuras 35 y 36).

Las coloraciones para las arenas son variables de acuerdo al contenido de limo o arcilla, las arenas finas a medias bien escogidas presentan coloraciones claras y algunas amarillentas. Donde el contenido arcilloso era mayor, se observan tonalidades entre marrón y gris. Asociado a las arenas se identificaron restos de raíces y laminaciones naranjas (evidencia de presencia de oxihidròxidos de hierro). La descripción detallada de las canaletas se presenta en el apéndice A.

6.2. Correlación Estratigráfica de las Canaletas

Evaluando cada una de las canaletas visualmente (figura 43) y haciendo uso de los perfiles quimioestratigráficos de las especies (figura 44), se obtuvo una secuencia única que representa de forma continua la sedimentación de la zona de estudio (figura 45).



Figura 43. Imagen de las canaletas PB-01-08 (sup) y PB-02-08 (inf), donde el recuadro indica la zona de correlación estratigráfica.



Figura 44. Perfiles quimioestratigráficos de los óxidos de Si, Fe, Al y del Cr elemental en donde se observa el área de correlación estratigráfica.

La zona de correlación estratigráfica, representa el intervalo entre las muestras PB-01-42 – PB-01-45 (base de la secuencia superior) y la PB-02-00 – PB-02-04 (tope de la secuencia inferior).

A partir de ahora, todos los resultados que se presentan están en orden temporal de las muestras (secuencia unificada), desde 86 cm de altura correspondiente a la base de la secuencia, hasta 2cm en el tope de la misma (figura 45).



Figura 45. Secuencia estratigráfica unificada de los sedimentos proximales del valle glacial La Canoa.

6.3. Tratamiento Estadístico de los datos

6.3.1. Estadística Univariada o Descriptiva

Para evaluar el conjunto de datos químicos obtenidos se utilizaron métodos de estadística descriptiva. Las cajas gráficas permiten estudiar la distribución de los datos de la población considerada mediante el análisis exploratorio de datos (AED), visualizando el comportamiento de las variables en estudio e identificando y localizando: la mediana de las muestras, el grado de dispersión de los datos centrales (cuartiles), valores anómalos y extremos ^[78] (Figura 46).



Figura 46. Cajas gráficas para las variables Fe₂O₃ y MnO, en donde se observa la mediana, los cuartiles y la presencia de valores anómalos para el caso del MnO.

Los resultados obtenidos revelan que según esta herramienta existen valores anómalos para las siguientes variables: Sr, Cr, Zr, Y, La, MnO, MgO y K₂O. Sin embargo, la mayoría mantienen una distribución bastante simétrica, a excepción de Sr, Cr y MnO, cuyas distribuciones se alejan de la normalidad, debido a la presencia de una cantidad significativa de datos anómalos (ver apéndice E-1). Estos dos tipos de comportamientos de las distribuciones también pueden observarse a partir de histogramas como los presentados en la figura 47 y en el apéndice E-2.



Figura 47. Histogramas de distribución mostrando el comportamiento simètrico (Fe₂O₃) y asimétrico (Cr) de las variables.

La verificación del grado de normalidad de las variables se realizó debido a que muchas de las inferencias de la estadística multivariada usada, suponen que los datos responden a una distribución normal.

El test de normalidad utilizado fue el de *Shapiro–Wlik's*, debido a que se aplica para números limitados de muestra (máximo n=50). La hipótesis de normalidad de los datos se basa en que el valor práctico (W cal) para la distribución del estadístico debe ser mayor al valor teórico (W teórico), para un nivel de significancia dado (95% en el presente estudio)^[79].

A partir de la aplicación del estadístico (Apéndice E.3), se obtuvo que todas las variables, excepto Cr, Sr y MnO, presentan una distribución normal (tabla 8).

En Aquellas variables en donde no se cumplió con el criterio de normalidad, se sustituyeron los valores anómalos por la mediana recalculada con los datos depurados, para asegurar el comportamiento normal de las mismas ^[103].

Ahora bien, como los valores anómalos pueden aportar información importante acerca del comportamiento y la asociación de los elementos, la estadística multivariada se realizó tanto con los datos crudos como con los depurados, obteniendo el mismo comportamiento con ambos. Se dicidió trabajar con los datos

depurados ya que los valores anómalos del Cr estaban muy alejados de la media de las otras muestras. Y bajo este tipo de análisis es importante manejar el mismo criterio para todas las variables a la hora de corregir o no un dato.

Variable	SW - Wcal	P: 0.05 (Intervalo de confianza del 95%)
SiO ₂	0,9728	Normal
Al ₂ O ₃	0,9578	Normal
Fe ₂ O ₃	0,9705	Normal
MgO	0,9714	Normal
MnO	0,8879	No normal
CaO	0,9270	Normal
Na ₂ O	0,9784	Normal
K ₂ O	0,9833	Normal
TiO ₂	0,9764	Normal
P_2O_5	0,9905	Normal
La	0,9557	Normal
Y	0,9502	Normal
Sr	0,8883	No normal
Zn	0,9628	Normal
Zr	0,9263	Normal
Cr	0,2826	No normal
W teórico		
(43;0,05) = 0 923		

Tabla 8. Prueba de normalidad de Shapiro–Wilk's para un intervalo de confiabilidad de 95% y 43 muestras.

6.3.2. Estadística Multivariada

6.3.2.1. <u>Análisis de agrupamiento libre (cluster)</u>

La estadística multivariada se utilizó para establecer las subdivisiones geoquímicas de la sección en estudio, en quimiofacies o facies químicas, a través de la aplicación del método de agrupamiento libre o *cluster.* En este caso se consideraron todas las muestras y elementos determinados; de tal manera que las asociaciones

elementales obtenidas, son el resultado de los procesos geológicos y geoquímicos involucrados durante la sedimentación.

Para la obtención de las asociaciones, el corte del cuadrado de la distancia euclidiana se realizó en la coordenada relativa de mayor disimilitud (≈10). De esta manera para la secuencia sedimentaria estudiada se obtuvieron tres (3) asociaciones, observadas en una de las ramas del diagrama que se observa en la figura 48, donde cada una puede corresponder a un proceso imperante en la sedimentación, lo cual está controlando significativamente dicho agrupamiento.



Figura 48. Dendrograma obtenido a partir del método de agrupamiento libre (cluster) para la secuencia sedimentaria estudiada, donde se obtienen tres asociaciones.

- Asociación 1: Si, Na y Ca.
- Solution State Al, Fe, Mg. Ti, K, Cr, Zn y las Pérdidas a 450, 550 y 750 °C.
- Sociación 3: P, Mn, Sr, La, Zr, Y.

Los procesos sedimentarios en los lagos están controlados principalmente por, el tamaño de grano, las características hidrodinámicas y el aporte de sedimentos ^[99]. Por esta razón y debido a la presencia en las asociaciones uno y dos, de elementos representantes de dos grandes familias de minerales, SiO₂ y Al₂O₃ (silicatos y aluminosilicatos), que a su vez, dentro de los dendrogramas de agrupamiento restringido se asocian a regiones de tamaño de grano diferenciables dentro de la secuencia estratigráfica, los nombres propuestos para estas asociaciones están ligados al tamaño relativo de los sedimentos que representan.

Por tanto se estableció para la primera asociación el nombre: *CLÁSTICOS ARENOSOS* y para la segunda asociación el nombre: *CLÁSTICOS LIMO-ARCILLOSOS*. En cuanto a la tercera asociación y según lo establecido por Dinielli et al. (1999), estos elementos se relacionan a *INDICADORES DE PROVENIENCIA*.

6.3.2.2. <u>Análisis de Componentes Principales</u>



Figura 49. Análisis de Componentes Principales.

Con la finalidad de confirmar las asociaciones elementales halladas mediante el dendrograma de agrupamiento, fue efectuado un Análisis de Componentes principales (ACP). Estas asociaciones llevan consigo un 82% de la varianza; en la figura 49 se muestra una representación aproximada de las variables, donde se visualizan los elementos en conjunto con comportamientos similares.

Los datos obtenidos (Apéndice E) presentan correspondencia con los observados en el dendrograma de agrupamiento libre, donde los elementos ubicados en el primer cuadrante del gráfico mantienen una similitud en cuanto a su comportamiento dentro de las muestras (P, Zr, Sr, Mn, La, Y), al igual que los del segundo cuadrante (Ca, Na, Si); los cuales a su vez mantienen un comportamiento opuesto a las variables que se ubican en el cuarto cuadrante (Al, Fe, K, Mg. Ti, K, Cr, Zn y las Pérdidas a 450, 550 y 750 °C). (Figura 49).

6.3.2.3. <u>Análisis de Agrupamiento Restringido</u>

En función de las asociaciones obtenidas se realizó un análisis de agrupamiento restringido o *cluster contrained*, con el fin de delimitar los cambios indicadores de los procesos ocurridos a lo largo de la secuencia sedimentaria estudiada, estableciendo las quimiofacies correspondientes para cada asociación.

Este tipo de análisis mantiene el orden estratigráfico de las muestras, al ser restringidas a su posición en la columna y compara cada una de ellas con las adyacentes, de manera que permite determinar las quimiofacies en una secuencia estratigráfica. Para dicha identificación se estableció como criterio la realización de dos cortes; un primer corte, el más lejano con respecto a la escala de disimilitud, que permitió identificar las quimiofacies, y un segundo corte, que permitió establecer subquimiofacies o quimiofacies de segundo orden, y se efectuó en el punto más próximo al corte anterior con respecto a la escala de disimilitud (figuras 50, 51 y 52).



Figura 50. Dendrograma de agrupamiento restringido para asociación 1, clásticos arenosos.

A partir del corte establecido a una altura euclidiana de 5,8 aproximadamente (figura 50) se identificaron dos quimiofacies, que indican la diferenciación y distribución de los elementos constituyentes de la fracción arenosa.

La primera unidad quimioestratigráfica identificada como **Quimiofacies Clástica Arenosa – I (QCA-I)**, abarca los primeros 26 cm de espesor con respecto a la base, comprendiendo así el rango de muestras desde PB-02-20 a PB-02-44. En promedio presenta un mayor tamaño de grano y por ende mayor concentración de los elementos vinculados.

La segunda unidad quimioestratigráfica identificada suprayace a la quimiofacie anterior y se denominó *Quimiofacies Clástica Arenosa – II* (QCA-II), abarca desde los 59 cm de la altura estratigráfica hasta el tope de la secuencia, y comprende las muestras desde PB-01-02 a PB-02-18.

Por otra parte un segundo corte fue realizado a una distancia aproximada de 4,7 del cuadrado de la distancia euclidiana (figura 50), de esta manera se identificaron cinco quimiofacies de segundo orden, las cuales fueron identificadas de la siguiente forma:

- QCA-la y QCA-lb subfacies asociadas a la quimiofacies clástica arenosa l
- Subfacies QCA-IIa, QCA-IIb y QCA-IIc dentro de la quimiofacies clástica arenosa II.

Estas quimiofacies de segundo orden permiten definir cambios menores vinculados a variaciones composicionales durante la sedimentación.



Figura 51. Dendrograma de agrupamiento restringido para asociación 2, clásticos limo-arcillosos.

Por otra parte, la asociación dos está representada por las fases minerales de los aluminosilicatos, en relación al vínculo con el Al₂O₃ y a otros elementos asociados a este, como el Fe; incorporandose así a la fracción clástica limo-arcillosa, tanto por su mineralogía como por la granulometría.

Al llevar a cabo un corte grueso de acuerdo a la mencionada escala de disimilitud, a una altura de 11 en el cuadrado de la distancia euclidiana (figura 51), se obtuvieron dos quimiofacies principales, identificadas como:

- Quimiofacies Clástica Limo-Arcillosa I (QCLA-I), ubicada en los primeros 32 cm de la secuencia, a partir de la base, y en donde se incluyen las muestras desde la PB-02-14 a la PB-02-44.
- Quimiofacies Clástica Limo-Arcillosa II (QCLA-II), la cual comprende las muestras desde PB-01-02 a PB-02-12 y suprayace la quimiofacies anterior hasta el tope de la secuencia.

Relacionadas a las quimiofacies principales, se identificaron cinco subquimiofacies, a partir del corte realizado a una altura de 8 de acuerdo al cuadrado de la distancia euclidiana. Dos quimiofacies de segundo orden asociadas a QCLA-I e identificadas de base a tope como **QCLA-Ia** y **QCLA-Ib**, suprayacentes a estas y asociadas a la quimiofacies QCLA-II tres subquimiofacies identificadas como **QCLA-IIa**, **QCLA-IIb** y **QCLA-IIc**.

Es importante resaltar, que de acuerdo al agrupamiento restringido de las dos primeras asociasiones (figuras 50 y 51), a simple viste se observa como las facies clásticas arenosas responden con mayor rapidez a procesos ocurridos, como: fraccionamiento hidráulico, cambios de energía, entre otros, durante el proceso de sedimentación, que las correspondientes a la fracción clástica limo-arcillosa. Lo anterior, de acuerdo a la altura estratigráfica en donde se ubican los límites entre quimiofacies principales y de segundo orden.

El análisis de agrupamiento restringido para la asociación 1 se relaciona a los elementos vinculados a fases clásticas relacionadas con el SiO₂, su relación opuesta con la asociación 2 establece variaciones en el proceso de depositación de las fases minerales constituyentes, y su diferenciación de acuerdo al tamaño de grano a lo largo de la columnna estratigráfica.

En cuanto a la asociación tres, como ya se menconó está vinculada a elementos indicadores de proveniencia, y al igual que con las asociaciones uno y dos, al realizar un primer corte a una altura de 8 con respecto a la escala de disimilitud, se identificaron dos quimiofacies principales (figura52), las cuales sugieren cambios significativos en la fuente de los sedimentos.

La primera unidad quimioestratigráfica identificada en los primeros 76 cm de la columna estratigráfica de base a tope, se denominó *Quimiofacies de Proveniencia I* (QP-I). La misma abarca la mayor parte de la secuencia sedimentaria, y dentro de ella realizando un segundo corte a una altura de 6,7 con respecto al cuadrado de la distancia euclidiana, se identificaron dos subquimiofacies, QPI-a y QPI-b (figura 52).



Figura 52. Dendrograma de agrupamiento restringido para asociación 3, indicadores de proveniencia.

La segunda unidad quimioestratigráfica identificada como **Quimiofacies de Proveniencia II (QP-II)**, abarca las muestras correspondientes a los últimos 10 cm de la columna, de PB-01-02 a PB-01-10. Dentro de la misma no se identificaron quimiofacies establecidas por cambios de menor magnitud durante la sedimentación.

6.4. Análisis Termogravimétrico

En la figura 53, se muestra la variación porcentual de pérdidas a distintas temperaturas para cada muestra en función de su altura estratigráfica. Obteniendo,

como se esperaba, los mayores porcentajes de pérdida a 450°C (≈ 1%-5%), producto de la combustión de la materia orgánica, y de oxihidróxidos de hierro y aluminio. En cuanto a las pérdidas a 550°C y 750°C mantienen valores (0,4-1%) y tendencias similares (Apéndice F).



Figura 53. Perdida de volátiles a 450°C, 550°C y 750°C en función de la altura estratigráfica.
6.5. Mineralogía

El estudio de mineralogía se realizó para obtener indicios sobre proveniencia, así como información acerca de los procesos de depositarían de los sedimentos y la historia de meteorización ^[80]. Para cada muestra se obtuvo un difractograma que se utilizo para suministrar información semicuantitativa (esto como aproximación, ya que la difracción es un análisis cualitativo) como la mostrada en la figura 54.



Figura 54. Difractograma de la muestra PB-01-04 mostrando los principales minerales presentes, e información semicuantitativa de la misma.

En general, los 15 difractogramas obtenidos son similares en su composición mineralógica (figura 55), presentan aproximadamente una porción nutrida de cuarzo (44-64%), cantidades importantes de minerales de arcilla (23-42%), principalmente

biotita, cinoclorita, y algunos minerales accesorios como la caolinita y gibsita, feldespato potásico (2-7%) y plagioclasa (8-19%) de tipo oligoclasa.



Figura 55. Composición mineralógica por muestra, a partir del análisis por Difracción de Rayos-X.

6.6. Perfiles Quimioestratigráficos

Se realizaron los perfiles quimioestratigráficos, graficando la concentración de los elementos químicos en función de la altura estratigráfica. Dichos perfiles permitieron determinar el comportamiento vertical de las especies y establecer cuales se comportan de manera similar. Las mayores inflexiones en los perfiles quimioestratigráficos, son representadas por los cambios de pendiente de las curvas de acumulación porcentual.

En la figura 56 se presentan perfiles quimioestratigráficos, en donde se observan inflexiones marcadas y similitud en las tendencias de concentración de los



elementos. En el apéndice G se muestra el resto de los perfiles quimioestratigráficos y sus respectivas curvas de acumulación porcentual.

Figura 56. Perfiles quimioestratigráficos de algunos elementos expresados como óxidos con sus respectivas curvas de acumulación porcentual.

En los perfiles de la figura 56, se puede observar como algunos elementos mantienen una tendencia similar en cuanto a sus valores relativos de concentración en la secuencia. Este comportamiento se puede extrapolar a todos los elementos determinados, por lo que se tiene que: Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, K₂O, Cr, Zn y las Pérdidas a 450, 550 y 750 °C, tienen picos de concentración similar, indicando que han respondido de forma similar ante los procesos sedimentarios.

Por otra parte, óxidos como: SiO₂, Na₂O y CaO, revelan una tendencia similar en cuanto a los máximos y mínimos de concentración, que a su vez se manifiesta opuesta a los máximos y mínimos de los elementos de la asociación 2 (figura 56).

Correlacionando las variaciones composicionales de las muestras estudiadas, las mayores concentraciones de los óxidos de silicio, corresponden a las capas donde se identificaron sedimentos tamaño arena, y donde decrecen considerablemente las concentraciones de aluminio (figura 56). Así mismo, las mayores concentraciones de elementos como potasio, hierro y magnesio (con igual comportamiento que el aluminio) podrían estar asociadas a la presencia de minerales de arcilla ya que a estas alturas, dentro de la secuencia se observan las mayores proporciones de sedimentos tamaño limo-arcilla.

Debido a lo antes mencionado y por fines prácticos, se presentan las observaciones de las variaciones composicionales en la secuencia estudiada, utilizando las variables con tendencia similar y por ende las agrupaciones elementales y quimiofacies definidas, de acuerdo a los resultados arrojados por la estadística multivariada (figuras 57,58 y 59).

Para la asociación 1 (SiO₂, Na₂O y CaO), se observó (figura 57):

 QCA-la: Sección caracterizada por, en promedio, presentar las mayores concentraciones de los elementos asociados, esto debido a que estratigráficamente se observa a lo largo de la misma, una mayor concentración de sedimentos arenosos. Hacia el tope de esta sección ocurre una disminución secuencial de dichos elementos, hasta la altura de 630mm.



Figura 57. Perfiles quimioestratigráficos con las quimiofacies identificadas para la asociación 1 (Clásticos arenosos).

- QCA-Ib: Esta quimiofacies de segundo orden, sólo abarca una muestra (PB-02-20), y en ella se observan las menores concentraciones de SiO₂, Na₂O y CaO de toda la secuencia estudiada; lo cual se atribuye a que esta zona se caracteriza por presentar sedimentos tamaño arcilla, en donde las fases minerales de los elementos de la asociación uno (1) no son predominantes.
- QCA-IIa: A una altura estratigráfica de 610mm comienza esta subquimiofacies, y de acuerdo al comportamiento químico de los elementos asociados se observa un aumento secuencial de los mismos de base a tope (en donde se concentra mayor cantidad de sedimentos arenosos), con algunas oscilaciones en la parte central de esta sección, reflejadas sobre todo en los óxidos de calcio y sodio.
- QCA-IIb: Esta sección (470mm-250mm) se caracteriza por presentar las mayores fluctuaciones en las concentraciones de los elementos asociados, los cuales varían debido a un comportamiento cíclico en cuanto a las distribuciones granulométricas. Sin embargo, la tendencia es a una disminución de las concentraciones de dichos elementos de base a tope, a excepción del sodio que en el tope de esta subquimiofacies, a una altura estratigráfica de 240mm, aumenta considerablemente, presentando así un comportamiento opuesto a el resto de los elementos que involucra dicha asociación. Este comportamiento se puede atribuir, al hecho de que el sodio está asociado directamente a las plagioclasas, en esta muestra pudiera presentarse una mayor cantidad de dicho mineral.
- QCA-IIC: Esta quimiofacies de segundo orden es particularmente interesante, debido a que en ella los tres elementos asociados (en este caso reportados como óxidos), presentan comportamientos distintos. En el caso del SiO₂ se observa un aumento progresivo de su concentración, con algunas fluctuaciones, de base a tope, en donde se presenta la mayor cantidad de arenas de la secuencia. Las concentraciones de CaO, aunque mantienen la misma tendencia que el silicio, son constantes a lo largo de toda la sección. No obstante, el Na₂O presenta un comportamiento inverso al silicio,

disminuyendo hacia el tope. Este comportamiento se puede atribuir a que la distribución secundaria de los elementos en ambientes sedimentarios está dada por la inalterabilidad de la fase mineral que los contiene, así como también de su movilidad antes los procesos de meteorización y transporte ^[25]. Teniendo así que ante los procesos de degradación química o mecánica que pudieron estar ocurriendo durante la sedimentación en esta zona, el silicio es especialmente resistente, acumulándose como cuarzo en las arenas; mientras que el sodio es llevado a solución con mucha facilidad.

Ahora bien, las variables Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, K₂O, Cr, Zn y las Pérdidas a 450, 550 y 750 °C, incorporadas a la asociación 2 (Clásticos limo-arcillosos), de acuerdo a lo observado en la figura 58 presentan la siguiente distribución de base a tope:

- QCLA-la: En esta sección se, en promedio, se tienen las menores concentraciones de las variables asociadas. Dentro de la misma se pueden identificar dos zonas diferentes entre sí; la primera abarca desde la base hasta 720 mm de altura estratigráfica y se caracteriza por fluctuaciones en las concentraciones debido al carácter cíclico de las distribuciones granulométricas. A partir de los 720mm, hasta el tope de esta subquimiofacies se observa un aumento progresivo de las concentraciones, atribuido a la gradación de los sedimentos de base a tope, de arenosos a arcillo-limosos.
- QCLA-Ib: Dentro de esta subquimiofacies se tienen las muestras con mayores concentraciones de las variables asociadas, entre ellas la PB-02-20 (en la base de esta subquimiofacies), caracterizadas por concentrar sedimentos tipo arcilla principalmente. Se observan oscilaciones tenues en las concentraciones producto de intercalaciones granulométricas, de sedimentos arcillosos y limo-arcillosos.



Figura 58. Perfiles quimioestratigráficos con las quimiofacies identificadas para la asociación 2 (Clásticos limo-arcillosos).

- QCLA-IIa: En comparación con la subquimiofacies anterior, esta presenta menores concentraciones de todas las variables involucradas, lo cual coincide con la descripción estratigráfica y refleja una menor proporción de sedimentos finos en la misma.
- QCLA-IIb: Es la quimiofacies de segundo orden o subquimiofacies que abarca la mayor longitud en la secuencia estudiada, y se caracteriza por fluctuaciones en las concentraciones debido a ciclicidad en cuanto a las distribuciones granulométricas.
- QCLA-IIC: A partir de los 111 mm de altura hasta el tope de la secuencia hay una disminución importante de las concentraciones de la mayoría de las variables que involucra esta asociación, debida principalmente a que esta zona presenta un paquete de sedimentos arenosos.

En cuanto a los elementos indicadores de proveniencia, Sr, Y, La, Zr, MnO y P_2O_5 , al igual que las asociaciones anteriores presentan tendencias muy similares (figura 59). En función de esto se describen a continuación cada una de las quimiofacies obtenidas luego de realizar el agrupamiento restringido:

- QP-la: Subquimiofacies que se caracteriza por mantener concentraciones constantes de los elementos involucrados en esta asociación hacia la base, y a partir de 780mm en la altura estratigráfica, se encuentra una disminución progresiva hasta alcanzar las menores concentraciones de toda la secuencia estudiada en el tope de esta sección; zona donde se observa un mayor contenido de arenas (PB-02-28).
- QP-Ib: Esta subfacies (entre las alturas estratigráficas 111 a 690mm) representa aumentos relativos en las concentraciones de todos los elementos involucrados en esta asociación, en capas donde la fracción de sedimentos tamaño limoarcilla se hace visible dentro de la columna.



Figura 59. Perfiles quimioestratigráficos con las quimiofacies identificadas para la asociación 3 (indicadores de proveniencia).

Las fluctuaciones en las concentraciones se deben a cambios de las distribuciones granulométricas. Dichas fluctuaciones se acentúan de la mitad hacia la base de esta sección y para elementos como el Sr y el Mn.

 QP-II: Quimiofacies en donde se observa una disminución marcada de las concentraciones de los elementos involucrados, hacia el tope de la columna estratigráfica, por presentar una gran cantidad de sedimentos arenosos.

7. Discusión de Resultados

En el presente capítulo se evalúan y discuten los resultados obtenidos, de acuerdo a los objetivos planteados. Los resultados estadísticos tanto descriptivos como multivariado, así como la información quimioestratigráfica, mineralógica y atributos químicos, permitirán establecer el posible proceso de sedimentación en el paleolago.

7.1. Comportamiento Térmico de la Secuencia Estratigráfica y su Relación con Cambios de Energía en el Proceso de Sedimentación

Los resultados obtenidos en función de las temperaturas a las que fueron sometidas las muestras es un indicativo del tipo de mineral presente en las mismas en cuanto a su descomposición térmica. Y tomando en cuenta la correlación de estos parámetros con las especies químicas determinadas en la secuencia, mediante el *cluster*, estos se agrupan junto a los elementos de la asociación de clásticos limo-arcillosos.

El comportamiento de la pérdida a 450°C concuerda con la tendencia esperada para acumulación de materia orgánica y oxihidróxidos de hierro y aluminio; depositándose en las zonas de menor energía, asociadas a sedimentos limoarcillosos. De igual manera tal como se esperaría, los menores porcentajes de pérdida a 450°C están en las muestras que presentan el mayor porcentaje de arenas (ej: PB-02-06, PB-02-28, PB-02-30, entre otras mostradas en la figura 53), reflejando condiciones de muy alta energía que impiden la depositación de oxihidróxidos de hierro y aluminio y la acumulación y preservación de materia orgánica.

Los resultados obtenidos en la matriz de correlación de las variables mostrada en el apéndice H, confirman el hecho de que la pérdida a 450°C está directamente relacionada con los oxidróxidos de hierro y aluminio, mostrando los valores más altos para estos elementos (0,61 para el aluminio y 0,50 para el hierro). Indicando la relación existente entre las magnitudes de concentración obtenidas de las especies Al₂O₃ y Fe₂O₃ a lo largo de la secuencia con la proporción de volátiles expelidos por

las muestras a esa temperatura en las mismas alturas estratigráficas, demostrando una correlación positiva entre dichas variables, aunque un poco mayor para el óxido de aluminio. Este tipo de correlación podría estar indicando una mayor presencia de oxihidróxidos de hierro y aluminio donde el perfil de pérdida a 450°C muestra los mayores valores.

El fósforo al no tener una correlación positiva con la materia orgánica (R= -0,31), sustenta el hecho de que este elemento debería estar asociado a fases minerales y no a materia orgánica acumulada, como de hecho lo demuestra el dendrograma de agrupamiento libre y el ACP.

La pérdida a 550°C es debida principalmente al agua estructural de los minerales de arcilla, es por esta razón que aunque los resultados obtenidos de pérdida a 550°C son menores que los de 450°C, la tendencia espacial de distribución se mantiene y la correlación con todas las variables de la asociación 2 como se puede observar en el apéndice H, es alta y positiva (ejemplo; AI = 0,65; Ti=0,60; Fe=0,63)

Estos resultados revelan la diferencia en cuanto a la energía presente en la cuenca durante el proceso de su sedimentación, la cual decrece para propiciar la depositación y preservación de la materia orgánica y la precipitación de los oxihidróxidos de hierro y aluminio dentro de la facies de sedimentos tamaño limoarcilla, que se relaciona directamente con las fluctuaciones climáticas de la región [⁷³].

Por otra parte, la descripción de la geología de la zona de estudio no reporta grafito, por lo que la determinación de volátiles a 750°C se reduce a pérdida de carbonatos. Considerando el elemento Mg asociado a la pérdida de este tipo de mineral ^[66], además constituyente la asociación 2, se graficó la correlación entre MgO y la pérdida a 750°C en la figura 60.

El coeficiente de determinación múltiple R², para la perdida en función del MgO, presenta pendiente positiva y alta, por lo que se puede relacionar parte de este mineral como constituyente de alguna fase mineral carbonática dentro del sistema lacustre ^[66]. Lo cual se sustenta con el hecho de que en una de las muestras analizadas por difracción de rayos-x fue reportado el mineral dolomita. Además en el

apéndice H, según los resultados de R obtenidos en la matriz de correlación de variables, se estable una correlación lineal entre dichas variables (R= 0,84).



Figura 60. Gráfico de correlación del óxido de magnesio con respecto a la pérdida a 750°C. De acuerdo al R² se asocia la pérdida a esta temperatura a una fase mineral carbonática dentro del sistema lacustre.

7.2. Evolución en las Condiciones de Meteorización

Relaciones entre elementos móviles e inmóviles son parámetros muy útiles para caracterizar los cambios inducidos por la meteorización, utilizándolos como herramientas que permiten identificar los procesos y condiciones paleoclimáticas en el momento de la depositación ^[81].

La relación K/AI (Figura 61) es uno de los atributos químicos utilizado como indicador del grado de meteorización química ^[82]. Usualmente este indicador es una medida indirecta de la relación illita/caolinita, refleja el material meteorizado que es depositado en el lago y constituye un indicador grueso de cambio en las condiciones climáticas (humedad y/o aridez) durante la sedimentación ^[26].

Un valor mayor de la relación K/Al indica un menor grado de meteorización química, debido a que bajo las condiciones del clima imperante la illita se transforma gradualmente en caolinita en condiciones de hidrólisis moderada ^[63] (figura 61).

En la figura 61 se observan distintos ciclos de aumento y disminución de la relación illita/caolinita, ubicados dentro de las regiones que reflejan las mayores inflexiones

del gráfico. Dichas variaciones no son tan marcadas y considerando que las arcillas presentes son generadas de forma secundaria y dependientes del ambiente de meteorización, la variación de la concentración de estos elementos se convierte en un indicador de las condiciones de hidrólisis de la cuenca, siendo esta alta para los períodos interglaciares y baja para eventos glaciales y climas secos ^[63].



Figura 61. Perfil quimioestratigráfico y curva de acumulación porcentual de la relación estratigráfica K/AI. Las líneas punteadas representan las mayores inflexiones y se asocian a un aumento y disminución de la relación illita/caolinita

Si bien es cierto lo anterior, se debe destacar que el período que abarca la sedimentación de la secuencia en estudio es el Holoceno ^[74], por lo que los cambios asociados al registro geoquímico de los sedimentos se relacionan a eventos de alta y baja pluviosidad o pequeñas fluctuaciones en el clima.

De acuerdo a lo expresado anteriormente y a la información obtenida a partir de la figura 61, se puede resumir que se tiene una primera fluctuación climática importante, de base a tope, evidenciada a la altura de 700mm caracterizada por un cambio de climas frio y seco a clima más húmedo y cálido, a la altura de 640mm. Luego el clima permaneció relativamente constante hasta 120mm de altura, excepto a los 400mm de altura, en donde por un posible aumento de la pluviosidad local relacionado a climas húmedos más intensos prevalece la meteorización química y los procesos de lixiviación, trayendo como consecuencia la pérdida de K y un enriquecimiento relativo de Al. En los últimos 120 mm de la secuencia estudiada, se observa un aumento progresivo de la relación K/Al, reflejando una última fluctuación climática hacia climas fríos y secos ^[74].

Sin bien es cierto, que la relación K/Al es un indicador de condición de hidrólisis en la cuenca, y que a lo largo de la secuencia estudiada se observan algunas inflexiones significativas; también es importante destacar que el rango de esta relación es (0,28-0,38%), por lo que las variaciones no son tan marcadas, y lo que sugiere un ambiente de sedimentación en un clima relativamente constante.

Además las fluctuaciones de esta relación no coinciden con los cambios esperados en la granulometría, por lo que no se pudo hacer una correlación directa entre el tamaño de grano y la intensidad de meteorización o el ambiente durante la sedimentación, en el cual durante estadios de clima cálido y húmedo las condiciones de transporte se hacen más intensas, lo que debería generar la depositación de sedimentos con mayor tamaño de grano, tendencia que se revierte cuando las condiciones son más frías y secas, donde la capacidad de transporte disminuye, sedimentando partículas más finas, tamaño limo-arcilla. Por el contrario, en la secuencia estudiada algunas acumulaciones de arenas (muestras PB-01-24 y PB-02-28) se relacionan con los mayores valores de K/Al, por lo que su depositación no se puede asociar a cambios climáticos.

Como se ha mencionado la meteorización química es un proceso dominante en regiones tropicales húmedas, que favorece los procesos de lateritización y formación de profundos perfiles de meteorización ^[83]. Como resultado de los procesos de

meteorización las propiedades mecánicas de los suelos son modificadas, aumentando las condiciones de inestabilidad en las vertientes, de tal forma que los movimientos en masa generalmente ocurren en materiales fuertemente meteorizados ^[84].

Los índices de meteorización generados a partir de análisis cuantitativos de la composición química de los productos de la meteorización son comúnmente utilizados para caracterizar tanto la intensidad como los mecanismos de la misma ^[85], algunos de ellos se utilizaron como herramienta de interpretación en el presente estudio.

El índice de alteración química (CIA), se utilizó para determinar el grado de meteorización de la fuente (figura 62) ^[85]. Según Nesbitt y Young (1982), los feldespatos presentan valores de este índice del orden de 50%, las micas 60% y la illita valores cercanos a 70%. Altos valores de CIA reflejan la pérdida de elementos móviles relativos a los constituyentes residuales estables durante la meteorización, y bajos valores de CIA indican la ausencia de alteración química ^[86].

Los valores de CIA a lo largo de la secuencia estudiada (figura 62) comprenden un rango de valores de 72% - 81%, indicando una meteorización de moderada a intensa en la fuente de dichos sedimentos.

Nesbitt y Young (1982), también propusieron un diagrama ternario en el cual se toma en cuenta la proporción de óxidos de aluminio, potasio, sodio y calcio como indicadores del grado de meteorización química de los sedimentos. Además los autores plantearon la tendencia de meteorización a partir de la litología original.

El diagrama ternario A-CN-K (Figura 63) agrupa a las muestras de la secuencia estudiada cerca del punto de la illita con una tendencia hacia el eje AK, reflejando enriquecimiento de K, posiblemente debido a procesos de ilitización secundaria ^[86].



Figura 62. Variación estratigráfica de los índices de meteorización química. Las líneas punteadas representan las mayores inflexiones, asociadas los índices de meteorización en la fuente de sedimentos.



Figura 63. Diagrama Ternario de intensidad de meteorización química ^[85]. El ovalo azul agrupa las muestras estudiadas cerca del punto de la illita, sugiriendo una grado de meteorización moderado.

Los valores del índice químico de alteración (CIA) son representados en el diagrama (figura 63). Donde el CIA corresponde a la proyección horizontal sobre una escala vertical que varía desde 0, el cual corresponde al eje A-CN, hasta 100, en el vértice A, donde la línea de feldespato tiene un valor de 50. Las rocas y minerales frescos sin importar su composición tienen valores similares de CIA alrededor de 40-50, en tanto que muestras completamente meteorizadas tienen valores de CIA alrededor de 100^[86], a partir de esto se revalida la tendencia de las muestras a lo largo de la secuencia estudiada de una meteorización moderada a intensa.

Entre los otros índices utilizados para la interpretación del presente estudio tenemos: el índice de meteorización química (CIW), propuesto por Harnois (1988), que no es sensible a enriquecimiento postdepositacional de potasio, y de manera similar al CIA, es una relación molecular inmóviles/móviles; y el índice de alteración de plagioclasas (PIA) ^[86].

Las plagioclasas protegidas de la meteorización tienen valores de PIA cercanos a 50%; los valores obtenidos en el presente estudio oscilan entre 84% y 96%, lo cual indica que la mayor parte de las plagioclasas se han convertido en minerales de arcilla. Esto a su vez concuerda con los datos obtenidos mediante el CIW, e indica una intensa meteorización en el área de origen de los sedimentos ^[81]. Las fórmulas y los cálculos realizados para los índices de alteración se muestran en el Apéndice I.

Estas observaciones indican un grado de meteorización química moderado, corroborado por la predominancia de illita sobre la caolinita en la fracción de arcillas. En general todos los perfiles mostrados (figuras 61 y 62) al igual que el diagrama ternario A-CN-K (figura 63), muestran un grado de meteorización química más o menos constante. Alcanzando sus mayores valores entre 620mm - 640mm y a 400 mm de altura estratigráfica (figura 61 y 62), correspondiendo así al mayor grado de meteorización química alcanzado a lo largo de la secuencia estudiada. Sin embargo, este incremento puede estar asociado a la presencia de capas de arcillas en estas zonas debido al fraccionamiento hidráulico y por diferencias de energía en el medio de transporte de los sedimentos. Estos indicadores son útiles al realizar la

comparación entre sedimentos finos, la variedad de tamaño de grano de la secuencia dificulta su comparación.

7.3. Proveniencia de los sedimentos

Entender la dinámica de los diferentes procesos que intervienen en la formación de los sedimentos y en su transporte, así como conocer la procedencia de los mismos es importante, ya que a partir de la determinación de estos procesos, es posible llevar a cabo la reconstrucción de los ambientes de depósito y sus probables correlaciones, lo que aporta evidencias clave para el conocimiento de la evolución geológica de una zona en particular.

Es importante mencionar que el relieve y las condiciones climáticas que controlan el grado de meteorización y transporte, pueden originar diferentes texturas y alterar la composición de los sedimentos aunque su roca fuente sea la misma, por lo que es indispensable reconocer estos procesos para evitar interpretaciones erróneas ^[88]. Para determinar la proveniencia sedimentaria se emplean gráficos de discriminación, utilizando concentraciones de elementos considerados inmóviles. Estos elementos utilizados para determinar el tipo de roca fuente, usualmente se presentan en los sedimentos a nivel de traza. Roser y Korsh (1988), propusieron gráficos de discriminación de los sedimentos mayoritarios (Figura 64).

El diagrama discrimínate utilizado se escogió debido a que maneja las fracciones de los elementos con el aluminio, el cual se considera inmóvil en el sistema de estudio. Los valores graficados para las muestras a lo largo de la secuencia estudiada corresponden a rangos de proveniencia sedimentaria e ígnea de félsica a intermedia, coincidiendo con las rocas que afloran en la zona de estudio, rocas graníticas y metamórficas de origen sedimentario (sistema que compone el Grupo Iglesias).



Figura 64. Diagramas de discriminación de funciones para la proveniencia de sedimentos ^[88]. Los valores graficados en color naranja representan las muestras incluidas en la quimiofacies QP-II, los de color verde el resto de las muestras.Las funciones discriminatorias son :(1A): -1,773 TiO₂ + 0,607 Al₂O₃ + 0,76 Fe₂O₃ - 1,5 MgO + 0,616 CaO + 0,509 Na₂O - 1,224 K₂O -9,09; (2A): 0,445 TiO₂ + 0,07 Al₂O₃ - 0,25 Fe₂O₃ - 1,142 MgO + 0,438 CaO + 1,475 Na₂O + 1,426 K₂O - 6,861.

Los valores graficados en la figura 64 de color naranja, corresponden a las muestras identificadas como PB-01-02, PB-01-04, PB-01-06, PB-01-08 y PB-01-10, las cuales están incluidas en la quifiofacies QP-II (figura 59) y presentan un origen más sedimentario cuarzoso que el resto de las muestras.

Probablemente la fuente de estos sedimentos, es un material reciclado con mayor madurez introducidos al lago por una progradación deltaica.

La clasificación de estos elementos (P₂O₅, La, Zr, Y, Sr, Mn) como indicadores de proveniencia se debe principalmente a que no muestran variaciones significativas litoestratigràficamente dependientes, sin embargo se sugiere que su comportamiento está controlado por la fracción de minerales pesados detríticos ^[90]. Además el peso que tienen en el tercer factor y su falta de correlación con el Al₂O₃ es consistente con la observación de que aunque en las pelitas estos elementos se suelen alojar en las

fases de minerales accesorios ^[91], estos elementos se producen en los sedimentos sobre todo en fases de resistatos, apoyando la idea de que son eficientes en el registro de procedencia ^[92]; sin depositarse preferencialmente ni en la fracción fina ni en la gruesa ^[93].

Por otra parte, los elementos indicadores de proveniencia tienen la particulariad de considerarse inmoviles, por lo que la presencia en este grupo del Mn y el Sr es un poco confusa. Para justificar el hecho de que este par de elementos este incluido en esta asociación se considera que el principal proceso de mereorización en la cuenca sea fisico, por lo que no hay una alteración de las fases minerales existentes, además del hecho que sergún el análisis de difracción de roca total en los sedimentos se reconoce una fase carbonática reportada como dolomita. En función de estos argumentos se sugiere que la presencia de Mn y Sr en el grupo de indicadores de proveniencia se debe a que ellos representan la fase carbonática, arrastrada desde la roca fuente, debido a que según Schubert (1968) el grupo iglesias presenta vetas de marmol a lo largo de sus formaciones. Estos elementos a pesar de ser indicadores de facies carbonáticas no estan asociados al Mg y Ca, debido a que ellos se encuentran en distintas fases minerales y con mayor abudancia que los carbonatos en el sistema de estudio.

7.4. Interpretación Mineralógica (Procedencia y Paleoclima)

Al analizar los resultados mineralógicos de Roca Total en las muestras seleccionadas, se observa como la mayoría de ellas siguen un patrón muy similar, en cuanto a las proporciones de cuarzo, minerales de arcillas, plagioclasas y feldespato potásico (figura 66).



Figura 65. Cambios mineralógicos en función de la granulometría en la secuencia de estudio.

Las pequeñas variaciones existentes se deben a los cambios granulométricos a lo largo de la secuencia estudiada. Teniendo una disminución relativa de cuarzo unido a un aumento de los minerales de arcilla, en los sedimentos limo-arcillosos (figura 65).

En la figura 65, se puede observar como las muestras PB-01-04 Y PB-02-28, relacionadas a la fracción arenosa, presentan en los difractogramas las mayores intensidades en los picos correspondientes al cuarzo y plagioclasas; las diferencias entre estas muestras en cuanto a los picos de la plagioclasa, se puede atribuir a la premisa ya discutida en la sección 7.3 de que los sedimentos en el tope de la secuencia estratigráfica son reciclados, lo cual disminuiría la proporción de minerales menos resistentes a los procesos de erosión, meteorización y transporte, como las plagioclasas. Por el contrario la muestra PB-02-20, presenta las mayores intensidades en los picos correspondientes a minerales de arcilla.

Según los resultados obtenidos los sedimentos parecen ser derivados de rocas granitoides y gneises graníticos; lo cual coincide con las unidades litológicas descritas por Schubert (1968) para el grupo iglesias ^[57], en el que la unidad litológica Gneis bandeado de la Mitisús, que por lo general forma los afloramientos de las crestas divisorias de aguas del río Pueblo Llano, está representada por: cuarzo 40-70%, feldespato potásico 5-40%, plagioclasas (albita, oligoclasa) 10-50%, biotita 10-30% (por lo general parcialmente alterada a clorita), principalmente.

Por otra parte, a pesar de no haber realizado el análisis de difracción para minerales de arcilla, se realizó el siguiente ensayo, basándonos en las condiciones de meteorización discutidas en la sección 7.2, y partiendo de que los minerales de arcilla siguen dos secuencias principales de meteorización ^[94]:



Meteorización

Donde la illita proviene de la degradación de las micas (Biotita en nuestro caso) ^[12], se realizó el siguiente ensayo para tener una aproximación de la abundancia de los minerales de arcilla dentro de la secuencia estudiada:

•Al contar con un informe mineralógico detallado semicuantitativo para cada muestra, en el que se incluían algunos minerales de arcilla como caolinita y clorita, y el porcentaje de mica biotita,(ejemplo de muestra PB-01-04: 57% cuarzo, 6% caolinita, 27% biotita, 2% feldespato K y 8% plagioclasas)

• Se realizó la siguiente conversión:

Ya que en la muestra se reportó un 33% de minerales de arcilla, esto equivale al 100% de arcillas, en el cual el 6% pertenece a la caolinita y el otro 94% debe ser el contenido aproximado de illita en dicha muestra (basándonos en los argumentos antes expuestos).

Este procedimiento se planteó para todas la muestras analizadas por difracción, obteniendo los resultados mostrados en la figura 66.

En base a esto se obtuvo casi todas las muestras presentan consistentemente un contenido rico en illita y clorita, principalmente, y algunas caolinita y gibsita como mineral accesorio, en la mayoría de los casos la presencia de estos minerales coinciden con las alturas en donde existía un mayor grado de meteorización química (400mm).

Los resultados del ensayo en los sedimentos proximales del valle glacial La Canoa, son muy similares a los obtenidos en análisis de difracción de minerales de arcilla por Carrillo (2006), en el paleolago Los Zerpa (figura 67). Este último ubicado a una altitud similar a la de la zona de estudio, y considerado también parte del grupo Iglesias.



Figura 66. Imagen en la que se muestran los resultados obtenidos en el análisis de difracción para Roca Total y ensayo de aproximación de % de minerales de arcillas.



Figura 67. Porcentajes relativos de minerales de arcillas en sedimentos del Paleolago Los Zerpa ^[50].

La presencia de tres fases minerales de arcillas (illita, clorita y caolinita), permite identificar los diferentes procesos de alteración en la cuenca, asociados a la producción de estos minerales.

Illita, la más abundante en estas arcillas, está directamente ligada a la presencia de mica; representa el contenido de minerales micáceos existentes en la fuente de estos sedimentos ^[95]. Probablemente en los sedimentos del paleolago estudiado la presencia de este mineral indica una erosión mecánica (meteorización física) constante.

Por otra parte, la abundancia illita y clorita se atribuye a una baja intensidad de meteorización química, característica de condiciones climáticas de bajas temperaturas, en la cuales predomina la meteorización física ^[63]. Además, Weingarten et al. (1990), definieron las zonas climáticas de Los Andes Venezolanos, dependiendo de su altitud; según esta clasificación el valle glaciar la canoa está ubicado en el límite entre tierra fría y tierra helada (2852m.s.n.m), zona en la cual prevalece la illita como mineral de arcilla debido a que la hidrólisis, responsable de la degradación de illita y clorita, es mínima ^[2].

Según Singer (1980) ^[96], la presencia de caolinita en las asociaciones de arcilla en sedimentos de altas cuencas lacustres parece fuera de lugar ya que normalmente se forma caolinita en condiciones cálidas y húmedas, acompañadas de una alta tasa de lixiviación. Es por esta razón que autores como Malagon (1982) ^[97] y Weingarten et al.(1990), interpretan la presencia de este mineral como producto de la erosión de los paleosuelos existentes.

Sin embargo, al no encontrarse este mineral como una constante en todas las muestras analizadas, la presencia de caolinita y gibsita pueden estar reflejando un aumento en la temperatura y humedad. Lo que proporcionaría una mayor lixiviación, hidrólisis química intensa y profunda meteorización ^[62].

Es importante destacar que los resultados semicuantitativos obtenidos por difracción y el ensayo realizado para minerales de arcilla, es solo una aproximación de la composición del sistema de estudio, debido a que la difracción de rayos-X es una herramienta cualitativa. La interpretación de estas aproximaciones siempre estuvo de la mano con la caracterización química de estos sedimentos (principal herramienta del presente proyecto) y sustentada por trabajos previos.

7.5. Cambios en el Proceso de Sedimentación del Paleolago

Debido a la naturaleza puramente mecánica de los procesos de depositación de sedimentos durante eventos sísmicos es indispensable además de conocer el comportamiento químico de los elementos cuantificados a lo largo de la secuencia sedimentaria, correlacionar estos con las características estratigráficas de la misma para comprender más este tipo de dinámica ^[98].

Estudios de granulometría y difracción son utilizados frecuentemente para detectar secuencias sedimentarias afectadas por actividad sismotectónica ^{[99], [107]}; para el presente estudio, al no poseer un análisis granulométrico y tener un muestreo poco detallado (cada 2 cm) se limita un poco dicho reconocimiento, sin embargo, considerando las características físicas y químicas que autores como Nakajima y Kanai (2000), González (2009), Shiki, et. al., 2000, Chapron et al. (1999) ^[105] y Beck et al. (2007) ^[106] han descrito para este tipo de eventos es posible realizar un buena aproximación e interpretación de resultados.

Para determinar una región dentro de la secuencia donde los cambios granulométricos y químicos fueran marcados se hizo uso de los dendrogramas de agrupamiento restringido, presentados en el capítulo 6; según estos, para las asociaciones, clásticos limo-arcillosos y clástico arenosos se hallan zonas en donde las condiciones de sedimentación parecen haber cambiado abruptamente.

La primera zona, en donde se aprecia el cambio más significativo dentro de la secuencia de estudio (marcado por las quimiofacies de primer orden de la asociación 1 y 2), abarca el intervalo comprendido entre la altura estratigráfica de 610 mm y la base de la columna estratigráfica, para la asociación de clásticos arenosos, y desde 555mm a la base, para la asociación de clásticos limo-arcillosos (figura 68). Es importante destacar que la variación en la posición relativa de esta

zona dentro del dendrograma de agrupamiento restringido puede diferir para ambas asociaciones debido a que la fracción granulométrica más grande respondió con mayor rapidez al proceso ocurrido dentro de la cuenca durante su sedimentación.



Figura 68. Zona de la secuencia de estudio en donde se encuentran cambios químicos en el proceso de sedimentación. Entre las líneas punteadas se pueden observar cambios físicos importantes (posible turbidita).

En la figura 68, se pueden observar (dentro de las líneas punteadas) cambios granulométricos importantes. Acumulándose hacia la base sedimentos tamaño arena de fina a media, seguidamente se encuentra una sección donde el tamaño de

grano va disminuyendo, y donde se observan algunas pulsaciones de arenas finas, hasta llegar al tope de la secuencia en el que se acumulan los sedimentos arcillosos.

De igual forma, es importante resaltar que la química también varía dentro de esta región segmentada, ya que a 630 mm de altura estratigráfica, se encuentra el límite de dos quimiofacies de segundo orden, tanto para la asociación 1 (clásticos arenosos), como para la asociación 2 (clásticos limos arcillosos), y es precisamente desde esta altura donde se comienzan a depositar los sedimentos más finos. Aunque la base de esta sección no está enmarcado por los límites de quimiofacies de estas asociaciones, para la asociación 3 (indicadores de proveniencia), se observa un límite de quimiofacies de segundo orden, a una altura de 690 mm; lo que sugiere cambios en cuanto a lo proveniencia de los sedimentos hacia la base de esta sección.

De acuerdo a los cambios granulométricos observados en la columna a esta altura estratigráfica y su correspondiente reflejo químico en los elementos cuantificados es posible determinar que las condiciones de sedimentación presentes para este período fueron distintas a las que prevalecieron durante la depositación del resto de la secuencia. La depositación paulatina de diferentes fracciones, en función de cambios de energía dentro de la corriente puede sugerir que este depósito (figura 68) pudo haberse llevado a cabo de forma instantánea, por eventos caóticos que promueven la formación de corrientes de turbidez. Por lo que los sedimentos enmarcados en las líneas punteadas, se consideran como una posible turbidita.

Además, la diferenciación granulométrica da indicios de regímenes de energía contrastantes, bajo los cuales fueron depositados los sedimentos; es así como las fracciones de arenas en la base, fueron depositadas bajo altos niveles de energía y las fracciones menos densas, como limos y arcillas fueron depositados bajo regímenes de energía relativamente bajos; estos cambios energéticos durante el proceso de sedimentación, a su vez limitaron la depositación de las fases minerales correspondientes, cuya distribución está condicionada por el fraccionamiento hidráulico de las mismas, lo que puede reflejarse en cambios químicos dentro de esta sección. Es por esto, que se realizó el mismo tratamiento de estadística

multivariada dentro de esta zona, y se utilizó como herramienta para obtener información sobre el origen de esta turbidita, en base a la caracterización geoquímica realizada por González (2009).

De acuerdo al método de agrupamiento libre observado en la figura 69, al realizar el corte a una altura de 5 de la distancia euclidiana, se obtuvieron dos asociaciones principales. Una para Si, Na y Ca, denominada clásticos arenosos *(CAT)* y la otra que incluye el resto de las variables denominada clásticos limo-arcillosos *(CLAT)*.



Figura 69. Dendrograma de agrupamiento libre para posible turbidida.

Estas dos asociaciones tienen un peso de 94,4 % de varianza; por esta razón no se realizó el corte a la altura de 4, debido a que el tercer factor solo aportaría un 4% más, y para los fines del estudio no es significativo. Sin embargo si se realizara el agrupamiento restringido para las variables Y, Zr, La, Sr, P y Mn, el cambio en cuanto a proveniencia en la sedimentación de la turbidita se obtendría a la misma altura que lo registra el límite entre las subquimiofacies QP-la y QP-lb (690mm de la altura estratigráfica, entre las muestras PB-02-26 y PB-02-28).

Al realizar los *cluster contrained* para cada asociación se obtuvieron los dendrogramas mostrados en la figura 70.



Figura 70. Dendrogramas de agrupamiento restringido para las dos asociaciones obtenidas de acuerdo al agrupamiento libre. En donde se observan las tres quimiofacies conseguidas (H, St y b).

Los dos agrupamientos restringidos (figura 70) arrojaron tres quimiofacies principales, en la misma altura estratigráfica, definidas como: "**b**" quimiofacies ubicada en la base de la turbidita y en donde se concentran los sedimentos de mayor tamaño; "**St**" abarca la fase transicional, en donde ocurre una disminución paulatina del tamaño de grano; "**H**" se relaciona con la facies de la homogenita y comprende la mayor proporción de arcillas.

Para discriminar el origen de esta sección sedimentaria, es necesario comparar las características de la misma respecto a las que los depósitos instantáneos climáticos y sísmicos presentan.

Según Nakajima y Kanai (2000) ^[100], los sedimentos sujetos a erosión y transporte, al estar sometidos a un choque sísmico se desestabilizan y generan corrientes de turbidez, así mismo ocurre cuando masas de sedimento son desplazadas desde las pendientes de los deltas lacustres y cuando ocurre un aumento en las precipitaciones.

Estudios realizados por Nakajima y Kanai, (2000), Shiki *et al.* (2000), Carrillo *et al.*, (2006), revelaron características propias de los depósitos generados por sismos y por eventos climáticos, que en lo sucesivo serán llamados sismoturbiditas y turbiditas, respectivamente.

Según estos autores, las turbiditas se caracterizan por presentar un arreglo de facies producto de la disminución de la energía de las corrientes que finalmente generan depósitos por tracción seguido de capas con gradación normal, a diferencia de las sismoturbiditas, donde las capas pueden estar amalgamadas o cortadas, con laminación paralela, cruzada o sin laminación, la gradación puede ser normal o haber fluctuaciones el tamaño inversa ٧ pueden en de grano. Sedimentológicamente, las guimiofacies en la sección de estudio presentan en la capa de arena, laminación cruzada, y en la facies transicional una gradación normal con algunos pulsos de arena fina, en donde se observan restos de raíces asociados a dichas arenas, con laminación paralela; además de una facies bien homogénea (arcillas) en el tope de la misma, que se encuentran bien marcadas y estudiadas en los trabajos de Carrillo et al. (2006) y González (2009).

Además, Nakajima y Kanai, (2000), Shiki *et al.*, (2000) informan que las sismoturbiditas en algunos casos se pueden distinguir por un mayor volumen de sedimentación que los generados por eventos de tormenta, por presentar una procedencia variable, lo cual es válido destacar debido a que en la turbidita caracterizada se tiene un cambio en la procedencia de los sedimentos a una altura de 690 mm; y por no presentar una base erosiva ni ser ricas en materia orgánica.

Por otra parte, Las especies químicas que revelan el comportamiento de los sedimentos durante su depositación, de acuerdo a perfiles quimioestratigráficos en apéndice G, están indicando una composición química variable entre capas y dentro de las mismas, a diferencia de la turbidita de origen no sísmico, en donde se mantiene una composición uniforme entre capas ^[100]. Así mismo, González (2009) y Nakajima y Kanai (2000), al caracterizar sismoturbiditas, encontraron en la facies de la homogenita altas concentraciones de Fe₂O₃, P₂O₅, MnO, Sr, Al₂O₃ y bajas concentraciones de SiO₂, CaO y Zr; además de una alta relación SiO₂/ Al₂O₃ que sugieren una mayor diferenciación de las facies constituyentes de las sismoturbiditas, lo cual concuerda con la turbidita del presente estudio.

De acuerdo a los argumentos establecidos, se propone un evento gravitacional de los sedimentos en una de las pendientes del paleolago, causado por una pulsación sísmica (asociada al sistema de fallas de Boconó), que provocó una dinámica de desplazamiento de sedimentos, estableciendo intensidades notorias de oscilación del agua y generando una alta densidad de flujo. El movimiento sísmico desencadena el efecto seiche, manteniendo el limo y las partículas arcillosas en suspensión, durante este intervalo de tiempo la densidad de flujo disminuye y la mayoría de las partículas gruesas decantan. Cuando las oscilaciones de agua disminuyen la nube de partículas suspendidas se distribuye y genera un depósito masivo y homogéneo caracterizado por una distribución simétrica de tamaño de grano ^[101] (figura 71).

La segunda sección de la secuencia estudiada en donde se observan cambios en el proceso de sedimentación, es la correspondiente a la altura de 470mm de la columna estratigráfica; catalogado como un cambio menor durante la depositación de los sedimentos debido a que es reflejada en límites de quimiofacies de segundo orden, tanto para la asociación 1 (Clásticos arenosos) como para la asociación 2 (Clásticos limo-arcillosos). Ver figura 72.



Figura 71. Generación de las Sismoturbididas. ^[58] El movimiento sísmico provoca una desestabilización de los sedimentos y desencadena el efecto seiche, manteniendo el limo y las partículas arcillosas en suspensión, durante este intervalo de tiempo la densidad de flujo disminuye y la mayoría de las partículas gruesas decantan.



Figura 72. Sección de secuencia de estudio, en la que se presenta en líneas punteadas el límite entre subquimiofacies, a 470 mm, y donde se propone al aumento del nivel del lago (A). Al alcanzar el nivel (B) se depositan sedimentos de mayor tamaño.

Al no contar con un muestreo más detallado, se dificulta la interpretación en esta zona. Sin embargo, en este límite, las especies químicas que revelan el comportamiento de los sedimentos durante su depositación, están indicando las variaciones en las capas de sedimentos de acuerdo a su granulometría, los valores de SiO₂ contrastantes con los de Al₂O₃ están mostrando un cambio de los flujos durante la sedimentación. Esto se puede atribuir a un posible aumento en el nivel del lago, por cambios climáticos, que generan pequeñas fluctuaciones en el de agua del lago, y permite la depositación de lentes de arenas (figura 72), indicando una transición a condiciones de agua más superficiales.

Aunque el Fe y el Mn no están involucrados a la misma asociación, hay un punto mostrado en la figura 73, en donde ambos elementos presentan un cambio drástico en sus concentraciones. Lo cual se debe a la susceptibilidad de los mismos a variaciones en las condiciones fisicoquímicas del ambiente de depositación, y puede estar asociando este cambio a variaciones redox en dicho ambiente.



Figura 73. Relación entre los perfiles estratigráficos de los óxidos de hierro y manganeso, a 470 mm se refleja el cambio más drástico de las concentraciones de los óxidos, lo que sugiere variaciones en las condiciones fisicoquímicas del lago.
A partir de esto, se observa como las condiciones son predominantemente subóxicas, marcado por los bajos valores de hierro y manganeso; pero a la altura de 470mm, se presenta tanto en los perfiles quimioestratigráficos como en la pendiente de las curvas de acumulación porcentual, un aumento significativo en las concentraciones de dichos elementos, y puede estar indicando un cambio en las condiciones de subóxicas a óxicas ^[68] (figura 73).

En base a esto se propone en la altura de 470 mm, como el lago cerrado en donde prevalecen las condiciones subóxicas y se caracteriza por bajas concentraciones de Fe y Mn (A), comienza a tener una mayor circulación de oxigeno debido a que empieza a rellenarse, aumentando su nivel hasta alcanzar un nuevo sistema de aliviadero (B) (figura 74).



Figura 74. Esquema que muestra posibles cambios en el nivel del lago, asociadas a indicadores de condiciones redox. (A) Representa el lago que a 470 mm de altura estratigráfica comienza a llenarse hasta alcanzar el sistema (B), en donde se restablece una mayor circulación de oxígeno y aumentan las concentraciones de Fe y Mn.

Aunque los eventos sísmicos pueden haber tenido un impacto importante en las características de la cuenca, su influencia sobre el balance hídrico y la dinámica de sedimentación parece ser menor. El núcleo no muestra en esta sección variaciones

drásticas en la composición de los sedimentos, que indiquen claramente eventos sísmicos [102].

El último cambio significativo en el proceso de sedimentación de la secuencia estratigráfica estudiada, abarca desde 111mm al tope de la columna estratigráfica. Está representado por la quimiofacies QP-II (la cual asocia a las variables indicadoras de proveniencia) y la subfacies QCA-IIc.



Figura 75. Sección que abarca de 111mm al tope de la secuencia, en donde se observa un patrón de aumento del tamaño de sedimentos producto de una posible progradación deltaica.

De acuerdo a las interpretaciones realizadas en cuanto a proveniencia (sección 7.3), y al patrón de aumento en el tamaño de los sedimentos, se propone en esta región, una transición ambiental hacia condiciones de agua superficial, donde existen mecanismos de depositación de mayor energía, producto de la progradación del delta ^[1], (figura 76) y con ello la llegada de sedimentos reciclados con mayor madurez textural (figura 75).

Las bajas concentraciones de elementos como el Zr, Y y La, se atribuyen fundamentalmente al hecho de que son sedimentos (arenosos) de segundo o tercer ciclo empobrecidos químicamente, incluso en elementos indicadores de reciclaje [104].



Figura 76. Aproximación del paleolago estudiado, en base al esquema planteado por Schubert (1983) para el paleolago de Los Zerpa.^[38].



Esquema resumen de los cambios ocurridos en la cuenca durante la depositación de los sedimentos estudiados, en donde se destacan los tres eventos detectados. 1) Evento gravitacional de los sedimentos, causado por una pulsación sísmica asociada al sistemas de fallas de Boconó. 2) Aumento del nivel del paleolago. 3) Progradación deltaica. Q es la tasa de sedimentación y H el nivel del lago.

8. Conclusiones

- ✓ El análisis estadístico multivariado de los atributos químicos evaluados, permitió identificar tres procesos geoquímicos que se produjeron durante la sedimentación de la secuencia lacustre del valle glacial La Canoa. Los mismos corresponden a los distintos tamaños de granos de los sedimentos a los que se hallan asociados y a los cambios de proveniencia detectados. Teniendo así, tres asociaciones principales: Asociación 1 Clásticos Arenosos (Si, Na y Ca), Asociación 2 Clásticos Limo-Arcillosos (Al, Fe, K, Ti, Cr, Zn, Mg y las pérdidas a 450°C, 550°C y 750°C) y la Asociación 3 Indicadores de Proveniencia (P, Zr, Sr, Mn, La e Y).
- ✓ De acuerdo al comportamiento y correlación de los elementos químicos, se identificaron tres regiones que corresponden a cambios significativos en el proceso de sedimentación. La primera abarca desde 610 mm a 720 mm de altura, involucra un evento gravitacional causado por una pulsación tectónica, un segundo proceso identificado a 470 mm de altura estratigráfica relacionado con cambios en el nivel del paleolago, y la tercera región identificada desde 111mm hasta el tope de la secuencia sedimentaria, en donde existen mecanismos de depositación de mayor energía producto de la progradación del delta.
- ✓ La clasificación de los elementos P₂O₅, La, Zr, Y, Sr, Mn, como indicadores de proveniencia se debe principalmente a que no muestran variaciones significativas lito estratigráficamente dependientes, sin embargo se sugiere que su comportamiento está controlado por la fracción de minerales pesados detríticos.
- Tomando en cuenta la mineralogía y los estudios de proveniencia, los sedimentos parecen ser derivados de rocas granitoides y gneises graníticos; lo cual coincide con las unidades litológicas descritas por Schubert (1968) para el grupo iglesias. Además se encontró hacia el tope de la secuencia como fuente de sedimentos, un material reciclado con mayor madurez introducidos al lago por una posible progradación deltaica.

- ✓ La abundancia de illita y clorita como los minerales de arcillas predominantes, asì como la relación K/AI, permite reconocer un grado de meteorización química de los sedimentos moderado. Esto es un reflejo de las condiciones climáticas imperantes en la zona y puede expresar disminuciones ligeras en la temperatura y humedad.
- ✓ La caracterización geoquímica de la secuencia sedimentaria, permitió establecer que en el valle glacial La Canoa, los procesos de sedimentación se han producido bajo la influencia de fluctuaciones climáticas y de la actividad sismotectónica asociada al sistema de fallas de Boconó.

9. Recomendaciones

- Realizar la datación radiométrica basada en la desintegración del isótopo carbono-14, para establecer un control geocronológico de los procesos sedimentarios relacionados con eventos climáticos y/o tectónicos en el paleolago.
- Realizar un estudio de granulometría para determinar con mayor precisión los cambios de energía que ha sufrido el medio durante los procesos de sedimentación y además constatar los contactos y gradaciones en cuanto al tamaño de grano de la sismoturbidita identificada.
- Llevar a cabo Difracción de Rayos-X para los minerales de arcillas y compararlos con el ensayo realizado, para evaluar los cambios mineralógicos y su relación paleoclimática.

10. Referencias Bibliográficas

- [1] Cohen, A. S. (2003). *Paleolimnology: the history and Evoltin of Systems.* Sedimentological Archives in lake deposits. Chap. 7, p. 162-171.
- [2] Weingarten, B., Yuretich, R., Bradley, R., Salgado-Laboriau, M., 1990. Characteristics of sediments in an altitudinal sequence of lakes in the Venezuelan Andes: Climatic implications. Journal of South American Earth Sciences 3, Pp. 113-124.
- [3] Schubert, C. Sifontes, R.S. (1970) Boconó fault. Venezuela Andes: Evidence of Postglacial Movement. Science, Vol. 170, Pp. 66-68.
- [4] González de Juana, C. Iturralde de Arozena, J.M. Picard, Cadillat, X. (1980).
 Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Ediciones Foninves, Tomo I y II.
- [5] Rod, E. (1956). Strike-slip faults of northern Venezuela: American Association of petroleum Geologist Bulletin. 40: 457-476.
- [6] Carrillo, E, Beck, C, Audemard, Frank A, Moreno, E, Ollarves, R. (2008) Disentangling late Quaternary climatic ans seismo-tectonic control son Lake Mucubaji sedimentation (Merida Andes, Venezuela). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 259 (2008), p.284-300.
- [7] Chapron, E, Beck, C, Pourchet, M, Deconinck, J-F. (1999) 1822 earthquaketriggered homogenite in Lake le Burget (NW Alps). Terra Nova, Vol. 11, p. 86-92.
- [8] Sims, J.D. (1975) Determining earthquake recurrence intervals from deformational structures in young lacustrine. U.S. Geological Survey, Menlo Park, Calif. Tectonophysics, 29.p .141-152.
- [9] Bertrand. S. Charlet. F. Chapron. E. Fagel. N, De Batist, Marc. (2007). Reconstrution of the Holocene seismotectonic activity of the Southern Andes

from seismites recorded in Lago lealma. Chile. Palaeogeography. Palaeoclimatology. Palaeoecology 259, p.301-322.

- [10] Friedman. G M, Sanders, J E (1978) Principles of Sedimentology: Nonmarine Enviroments, II. Modern sedimentary environments and their products in the rock record, Chap 9, p. 239-268.
- [11] Boggs. S. (1995) Principles of sedimentology and stratigraphy. 2 ed. P. 667.
- [12] Méndez Baamonde, J. (2006) Petrología: Ambientes sedimentarios. Instituto de Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, U.C.V., Parte III y IV, p. 139-261.
- [13] Talbot, M. R. & K. R. Kelts (1989) Phanerozoic record of lacustrine basins and their environmental signals. Palaeogeog. Palaeoclimat. Palaeoecol. 70: 1-304.
- [14] Chapron, E. (1999) Perturbations sismo-tectoniques de la sedimentation La Custre régionale. Géologie Alpine, 1999, Mémoire H.S. no 30. Chap. V. pl176-224.
- [15] Seilacher A. (1969). Fault-graded beds interpreted as seismites. Sedimentology, 13: 155-159.
- [16] Ghiglione, M. (2002) Diques clásticos asociados a deformación transcurrente en depósitos sinorogénicos del Mioceno Inferior de la Cuenca Austral. Revista de la Asociación Geológica Argentina, Vol. 57, No. 2, p. 103-118.
- [17] Allen, S. M. (1982). Sedimentary structures, their character and physical basis.Vol. 2, Developments in Sedimentology 30, Elsevier.
- [18] Schmitt, K. R. (1991) Sandstone intrusions in the Andina fold-thrust belt (51°-54° S): implications for the paleohydrogeologic evolution of the southermost Andes. Tesis Doctoral, Graduate School of Arts and Science, Columbia University, 263 p.
- [19] Uriarte, A. (2003). *Historia del Clima en la Tierra*. Segunda Edición.
- [20] Rutherford S. & D'Hondt S., 2000. Early onset and tropical forcing of 100,000 year Pleistocene glacial cycles. Nature, 408, 72-75.

- [21] Wilson, R C L., Drury, S A and Chapman J L., 2000, The Great Ice Age. Routledge.
- [22] Méndez Baamonde, J. (1997). El Cuaternario en Venezuela. Código Geológico de Venezuela. PDVSA-Intevep.
- [23] Lo Mónaco, S. Principios de Geoquímica. [En Línea] Instituto de Ciencia de las Tierra. Universidad Central de Venezuela. 2008.
- [24] Plant, J. Reiswell, R., (1983). Priciples of environmental Geochemistry. London, Applied EnvironmentalGeochemistry, Academic Press Geology Series, 50.
- [25] Mason, B. y Moore, C, (1982) *Principles of geochemistry*. Cuarta Edicion. Jhon Willey & Sons. 350 p. Capt. VI, p. 166-203.
- [26] Martínez, M. (2007). Introducción a la Quimioestratigrafía y la geoquímica de yacimientos: Geoquímica de rocas sedimentarias. Quimioestratigrafía. Cap I, II y III. Caracas, Instituto de Ciencias de la Tierra.
- [27] Rollinson, H, (1993). Using geochemical data: evaluation. presentation, interpretation. Prentice Hall. Harlow, Inglaterra, 352 p.
- [28] Sun L, Liu, X.D., Yin, X., Xie, Z. y Zhao, J., (2005). Sediments in palaeonotches: potential proxy records for palaeoclimatic changes in Antarctica. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 208, 175-193.
- [29] Pearce, T., Besly, B., Wray, D. Wright, D., (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.
- [30] Torres, L, et al. (1994) *Estratigrafía*. Editorial Rueda, p. 273-584.
- [31] Reimann, C. y Filzmoser, P. (1999) Normal longnormal data distribution in geochemistry: death of a myth: Consequences for the statical treatment of geochemical and environmental data. Environment Geology 39. 1001-1014.

- [32] Mellinger, M. (1987) *Multivariate data analisys: Its Methos. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 2.
- [33] Templ, M., Filzmoser, P. y Reinman, C., (2008). Cluster analisys applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. Applied Geochemistry 23, 2198-2213.
- [34] Tugores J. (2002). Catálogo de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.
- [35] Skoog, D. Holler, F. Nieman, T. (2000) Principios de análisis documental. 5^a ed Madrid: Mc Graw Hill.
- [36] Kraus, E. H.; Hunt, W. F. y Ramsdell, L. S, (1965) *Mineralogía.* Ed. McGraw Hill, España. Quinta edición. pp 665.
- [37] Brindley, G. W. y Brown, G. (1980), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification.* Mineralogical Society, London, cap. 5.
- [38] Schubert, C y Vivas, L, (1993). El Cuaternario de la Cordillera de Merida. Universidad de los Andes. Fundación Polar. Mérida, 345 p.
- [39] Schubert, C., (1980). Morfología Tectónica de una falla rumbo-deslizante e informe preliminar sobre la falla de Boconó, Andes Merideños. Acta Científica Venezolana, 31, 98-111.
- [40] Schubert, C., (1973). Definición Geológica de la Glaciación Mérida. Andes Venezolanos. Segundo Congreso Latinoamericano de Geología, 1181-1185.
- [41] Schubert, C. (1981) Evolution post glacial de un Valle Morrenico, Andes Merideños. Acta Científica. Venezolana 32. P. 151-158.
- [42] Egbue, O., Kellogg J. (2010). Pleistocene to Present North Andean "escope".
- [43] Audemard, F., Pantosti, D., Machette, M., Costa, C., Okumura, K., Cowan, H., Diedirix, H., Ferrer, C., (1999) *Trench investigation along the Merida section of the Boconó fault (central Venezuela Andes).* Tectonophysics 308, Pp 1-21.

- [44] Rivas, F. (2007). Caracterización de la actividad sísmica de la región andina de la falla de Boconó utilizando técnicas no lineales. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias.
- [45] Audemard, F., Beck, C., Cano, V., Carrillo, E., Raymi, C., Cousin, M., Francois, J., Melo, L., Villemin, T., (2002) Stability of Quaternary morainic coplexes cut by the Boconó fault, Mérida Andes, western Venezuela. Pp 72-75.
- [46] Shagam, R. (1972). Evolución tectónica de los Andes Venezolanos. Bol. Geol., Pub. Esp. 5,2: 1201-1261
- [47] Giegengack, R., Grauch, R. I. (1972). Bocono fault, Venezuelan Andes (discussion). Science. 175: 558-560.
- [48] Estevez, R., Schubert, C., (1993). Sismotéctonica y prevención sísmica en los Andes Venezolanos. Memorias del VIII Seminario Latinoamericano de Ingeniería Sismorresistente y Primeras Jornadas Andinas de Ingeniería Estructural, 55-65.
- [49] Audemard, F. E, and Audemard, F. A., (2002). Structures of the Mérida Andes, Venezuela; relations with the South America-Caribeean geodynamic interaction. Tectonophysics. Pp 345-348.
- [50] Carrillo, E. (2006) L'enregistrement sédimentaire de la sismicité récente le long de la frontiére sudooccidentale de la plaque Caraibe (faille de Boconó). Modalités et chronologie. École Doctorale de l'Université de Savoie. Département de Sciences Mathéatiques, de la Matiére, de la Terre et de la Vie. P. 209.
- [51] Stansell, N.D., Abbott, M. B., Polissar, P. J., Wolfe, A. P., Bezada, M., Rull, V. (2005). Late Quaternary Deglacial History of the Mérida Andes, Venezuela. Journal of Quaternary Science, Special Issue: Glacial Geology and Palaeoclimate Records from the Americas: In Memory of Geoffrey Owen Seltzer 1959-2005, 40(7-8), 801-812.

- [52] Rull, V. (1999). Paleoclimatology and sea level history in Venezuela. New data, land sea correlations and proposals for future studies in the frame of the IGBP. PAGES Project. Interciencias 24, 92-101.
- [53] Rull, V. (1987): Evidencias de una oscilación climática fría, contemporánea con La Pequeña Edad de Hielo, en los Andes venezolanos. Boletín de la Asociación Venezolana de Arqueología, 4: 13-27.
- [54] Rull, V. and Schubert, C. (1989): *The Little Ice Age in the tropical Venezuelan Andes. Acta Científica Venezolana*, 40: 71-73.
- [55] Salgado, L., Bradley, S., Yuretich, R., Weingarten, B. (1992). Paleoecological analysis of the sediments in lake Mucubají, Venezuelan Andes. Journal of Biogeography 19, 317-327.
- [56] Schubert, C. (1984): The Pleistocene and the recent extent of the glaciers of the Sierra Nevada de Mérida, Venezuela. Erdwissenschaftliche Forschung, XVIII: 269-278.
- [57] Bezada, M. (1989). Geología glacial del cuaternario de la región de Santo Domingo – Pueblo Llano – Las Mesitas (Edo Mérida y Trujillo). Tesis Doctoral Centro de estudios avanzados, IVIC.
- [58] Van Loon, A. J, Brodzikowski, K. and Zielinski, K. (1996). Shock induced resuspension deposits from Pleistocene lake. Journal of Sedimentary Research, Vol, A 65, No 2. 417-422.
- [59] Jarvis, I., Moreton, J., Gerard, M. (1998). Chemostratigraphy of Madeira abyssal plain Miocene-Pleistocene turbidities, site 950. Scientific Results 157, 535-558.
- [60] Yuretich, R., Melles, M., Sarata, B., Grobe., (1999). Clay minerals in the sediments of Lake Baikal: A useful climate proxy. Journal of Sedimentary Research 69, 588/596.

- [61] Benvenuti. M. (2002). Facies analysis and tectonic segnificance of lacustrine fan-deltaic successions in the Pliocene-Pleistocene Mugello Basin Central Italy. Sedimentary Geology. 157. P. 197-234
- [62] Fagel, N. y Boes, X, 2008. Clay-mineral record in Lake Baikal sediments: The Holocene and Late Glacial transition. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 259, 230-243.
- [63] Fagel, N. y Mackay, A, 2008. Weathering in the Lake Baikal watershed during the Kazantsevo (Eemian) interglacial: Evidence from the lacustrine clay record. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 259, 244-257.
- [64] Roy, P, Caballero, M, Lozano, R, Smykatz-Kloss, W., (2008). Geochemistry of late quaternary sediments from Tecocomulco lake, central Mexico: Implication to chemical weathering and provenance. Chimie der Erde 687, 383-393.
- [65] Salgado-Labouriau, M.L.; Schubert, C. and Valastro Jr., S. (1977): Palaeoecologic analysis of a Late Quaternary terrace from Mucubají, Venezuelan Andes. Journal of Biogeography, 4: 313-325.
- [66] Calanchi, N, Dinelli, E, Lucchini, F, Mordenti, A. (1996). Chemostratigraphy of late Quaternary sediments from Lake Albano and central Adriatic Sea cores. 55, 247-263.
- [67] Avilés L Mailyng A. (2008) Variación de la concentración de carbono orgánico total en sedimentos Cuaternarios de la Laguna de Mucubají. Implicaciones paleoambientales. TEG Universidad Central de Venezuela.
- [68] Casalins, J. (2009). Estudio Geoquímico de la señal paleoclimatica Holocena en sedimentos lacustres del paleolago Los Zerpa Edo Mérida. TEG Universidad Central de Venezuela.
- [69] González, G. (2009) Análisis geoquímico de sismoturbiditas holocenas en sedimentos lacustres del paleolago Los Zerpa. TEG Universidad Central de Venezuela.

- [70] Moreira R Manuel A (2009), Evolución estratigráfica del comportamiento de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas durante el Cuaternario Tardío de la Laguna de Mucubají, estado Mérida. TEG Universidad Central de Venezuela.
- [71] Liberatore, P. (1993) Determination of majors in geological samples by ICP-AES. Varian ICP at Work 12.
- [72] Liberatore, P (1994). Determination of trace elements in geological samples by ICP-AES. Varian ICP at Work 16.
- [73] Marcano E, (2010). Distribución espacial de fósforo en sedimentos superficiales del Lago de Valencia. TEG Universidad Central de Venezuela.
- [74] Mahaney, W., Milner, M., Voros, J., Kalm, V., Hütt, G., Mezada, M., Hancock, R., Aufreiter, S., (2000). Stratotype for the Mérida Glaciation at Pueblo Llano in the Northern Venezuelan Andes. Journal of South American Earth Sciences 13, 761-774.
- [75] Carrillo, E., Audemard, F., Beck, C. (2008). Evidencias de la actividad paleosísmica de la falla de Boconó en la región de Pueblo Llano, Andes de Mérida. Una propuesta de análisis. Jornadas de Investigación y Extensión de la Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- [76] Hackley, P., Urbani, F., Karlsen, A., y Garrity C (2006). Mapa Geológico de Venezuela a Escala 1:750,000.
- [77] Reategui K, Martínez M, Esteves I, Gutiérrez J, Martínez A, Meléndez W, Urbani F (2005). Geochemistry of the Mirador Formation (Late Eoceno-Early Oligocene), Southwestern Venezuela: Chemostratigraphic constraints on provenance and the influence of the sea level. Geoquimical Journal, 39, pp. 213-226.
- [78] Ávila Y, Fraigel S, Gutiérrez J, Martínez M (2007). Estudio Quimioestratigráfico de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón Venezuela. Memorias de IX Congreso Geológico Venezolano.

- [79] 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.
- [80] Benn, D.I. and Evans, D.J.A, (2006). Subglacial megafloods: outrageous hypothesis or just outrageous? Oxford, Blackwell, 42-46.
- [81] Mongelli G, Critelli S, Perri F, Sonnino M and Perrone V, (2006). Sedimentary recycling, provenance and paleoweathering from chemistry and mineralogy of Mesozoic Continental redbed mudrocks, Peloriatini Mountains Southen Italy. Geochemical Journal, Vol 40; pp 197 to 209, 2006.
- [82] Yarincik K, Murray R y Peterson L, (2000). Climatically sensitive eolian and hemipelagic deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578.000 years: Results from Al/Ti and K/Al. Paleoceanography 15, 210-228.
- [83] Voicu, G. and Bardoux, M., (2002). Geochemical behavior under tropical weathering of the Barama-Mazaruni greenstone belt at Omai gold mine, Guiana shield. Appl. Geochemical Vol. 17. pp. 321-336.
- [84] Aristizábal E, Roser B, Yokota S, (2009). Chemical weathering trend and index of hillslope deposits and bedrock source in the Aburrá Valley. Boletin de Ciencias de la Tierra pp 27-42.
- [85] Nesbitt, H. and Young, G., (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature. Vol. 279. pp. 715-717.
- [86] Gupta, A. and Rao, K., (2001). Weathering indices and their applicability for crystalline rocks. Bull. Eng. Geol. Env. Vol. 60. pp. 201-221.
- [87] Fedo, C., Nesbitt, H. and Young, G., (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. Geology. Vol. 23. pp. 921-924.

- [88] Sánchez J. L y Centeno E (2000). Técnicas y aplicaciones del estudio de los sedimentos terrígenos de grano fino: procedencia y tectónica. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [89] Roser, B.P and Korsch, R.J. (1988), Provenance signatures of sandstone mudstone suites determined using dsicriminant function analysis of majorelement data: Chem. Geol., v. 67, p. 119-139.
- [90] Dinielli E, Lucchini F, Mordenti A y Paganelli L (1999). Geochemistry of Oligocene-Miocene sandstones of the northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. Sedimentary Geology, 127, pp. 193-207.
- [91] Slack, J. F. & Stevens, B. P. J. (1994). Clastic metasediments of the early Proterozoic Broken Hill Group, New South Wales, Australia: Geochemistry, provenance, and metallogenic significance. Geochimica et Cosmochim. Acta, 58, 3633-3652.
- [92] Mclennan S, Hemming D and Hanson G (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. Geological Society of America Special. Paper 284, 21-40.
- [93] Fralick, P.W. and Kronberg, B.I. (1997). Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. Sedimentary Geology 113, pp. 11-124.
- [94] Evans, D.J.A. and Benn, D.I. (2004). Facies description and the logging of sedimentary exposures. In: Evans, D.J.A. and Benn, D.I. (eds.) A Practical Guide to the Study of Glacial Sediments. Arnold,11-51.
- [95] Chamley H (1989). Clay Sedimentology. Springer Verlag, London, 623 pp.
- [96] Singer A (1980). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. Earth-Science Reviews, 15 p 251-293.
- [97] Malagón D C. (1982). Evolución de los suelos en el Páramo Andino (NE del Estado Mérida, Venezuela). Mérida Venezuela, CIDIAT, 222p.

- [98] Nomade, J., Chapron, E., Desmet, M., Reyss, J.L., Arnaud, F., Lignier, V., (2005). Reconstructing historical seismicity from lake sediments (Lake Laffrey, Western Alps, France). Terra Nova 17, 350–357.
- [99] Shiki, T., Kumon, F., Inouchi, Y., Kontani, Y., Sakamoto, T., Tateishi, M., Matsubara, H., Fukuyama, K., (2000). Sedimentary features of the seismoturbidities, Lake Biwa, Japan. Sedimentary Geology 135, 37-50.
- [100] Nakajima, T., Kanai, Y., 2000. Sedimentary features of seismoturbidities triggered by the 1983 and older historical earthquakes in the eastern margin of the Japan Sea. Sedimentary Geology 135, 1-19.
- [101] Bertrand, S., Charlet, F., Chapron, E., Fagel, N., De Batist, M., 2008. Reconstruction of the Holocene seismotectonic activity of the Southern Andes from seismites recorded in Lago Icalma, Chile, 39°S. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 259, 301-322.
- [102] Wünnemann B, Mischke S and Chen F (2006). A Holocene sedimentary record from Bosten Lake, China. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 234, pp 223–238.
- [103] Barnett V, Lewis T. 1984. *Outliers in statistical data. In: Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics.* 3rd ed. New York: John Wiley & Sons.
- [104] Moreno N, Gelvez J, Mora A (2009). Procedencia de sedimentos durante el Mioceno en el borde este de la Cuenca Llanos Orientales, Colombia. X Simposio Bolivariano Exploración Petrolera en cuencas Subadinas. Cartagena, Colombia.
- [105] Chapron E., Beck C., Pourchet M., Deconinck J. (1999). *1822 AD earthquake triggered homogenite in Lake Le Bourget (NW Alps*). Terra Nova, 11 :86-92.
- [106] Beck, C, Mercier de Lépinay, B., Schneider, J.L., Cremer, M., Çağatay, N., Wendenbaum, E., Boutareaud, S., Ménot, G., Schmidt, S., Weber, O., Eris, K., Armijo, R., Meyer, B., Pondard, N., Gutscher, M.A., and the MARMACORE Cruise Party, J.L. Turon, L. Labeyrie, E. Cortijo, Y. Gallet, H. Bouquerel, N. Gorur, A. Gervais, M.H. Castera, L. Londeix, A. de Rességuier, A. Jaouen.

(2007). Late Quaternary co-seismic sedimentation in the Sea of Marmara's deep basins. in "Sedimentary Records of Catastrophic Events". Spec. Iss. Sedimentary Geology, 199:65–89.

[107] Audemard F, Beck C y Carrillo E (2010). Deep-seated gravitational slope deformations along the active Boconó Fault in the central portion of the Mérida Andes, western Venezuela. Geomorphology, v. 125, p. 164-177.

11. Apéndice

11.1. Apéndice A

Descripción sedimentológica de las canaletas tomadas en la zona de estudio.

PB-01-08

Realizando una breve descripción de tope a base se tiene de 450 - 390 mm arena media a gruesa mal escogida de color marrón claro grisáceo, compacta, con pequeños fragmentos de micas, rocas y de cuarzo angulares. Hacia la base de esta sección se observa una disminución en el tamaño de grano y tonalidades rojizas que evidencian la oxidación de hierro.

La sección de 390 – 355 mm se caracteriza por una matriz arcillosa de color marrón oscuro, en la que el contenido de arenas de grano fino y de color marrón claro aumenta de tope a base. Presenta como estructura sedimentaria laminaciones paralelas.

De 355 – 190 mm se encuentran laminaciones paralelas predominantemente arcillosas de color marrón grisáceo intercaladas con laminaciones de limos. En color a lo largo de toda esta secuencia es muy uniforme, pero en las zonas de los sedimentos limosos se pueden observar tonalidades más claras. Presencia de restos de raíces en toda la sección, algunas de ellas ocasionaron fracturas sin disposición espacial definida.

Seguidamente de 190 – 105 mm los sedimentos encontrados son mayoritariamente tipo limos, de color marrón grisáceo claro muy homogéneos y compactos. Hacia la base hay un aumento considerable de la granulometría, observando así sedimentos de arena fina con un color amarillento, que se caracterizan por la presencia de fragmentos de micas y restos de raíces.

Entre 105 – 25 mm las laminaciones paralelas encontradas son mayoritariamente de arena fina, de color marrón claro amarillento intercaladas con laminaciones paralelas en arcillas de color marrón grisáceo. Hacia la base hay mayor densidad de laminaciones, con espesores de 0,5 – 1 mm aproximadamente y laminas rojizas por alteración de hierro. A lo largo de toda la sección se observan restos de raíces y algunos fragmentos de micas.

En los últimos 25 mm la columna se caracteriza por laminaciones paralelas en arcillas limosas de color marrón grisáceo de 1 a 1,5 mm de espesor. Hacia la base se distinguen algunas láminas rojizas en la que se observan pequeñas acumulaciones de arena fina a media y restos de raíces que han causado fracturas en la sección sin una orientación definida.

<u>PB-02-08</u>

A la parte inferior de la canaleta PB-01-08 se empalma una segunda canaleta, y al realizar una breve descripción de tope a base se tiene, de 450 – 424mm laminaciones horizontales paralelas de sedimentos tipo arcilla limosa, de color marrón grisáceo y un lente de arena fina de color marrón claro con laminas rojizas en él, lo cual evidencia oxidación de hierro. Hacia la base de la sección se observa una lámina de 0,8 mm de espesor aproximadamente de color oscuro, la cual se define como presunta materia orgánica. Presencia de raíces.

De 424 – 416 mm se encuentra arena de fina a media de color marrón claro, en la que se observan tres laminas rojizas de 0,5mm, como evidencia de oxidación de hierro.

Luego de 416 - 396 mm se presenta una secuencia de sedimentos arcillo limosa de color grisáceo en la cual se observan laminaciones más claras (tres en total) con espesores que van de 1 a 3 mm, con una aparente proporción de arena menor que en la parte más oscuro.

La sección entre 396 – 356 mm, contiene un material no consolidado arenoso de grano fino a medio de color gris claro, en la que se observan laminaciones rojizas,

por oxidación del hierro en los minerales, estas laminas pierden la horizontalidad, por lo que poseen una inclinación. Las arenas antes descritas, se encuentran alternadas con láminas de arcilla limosa de color marrón grisáceo. En el centro de esta secuencia se aprecia una fractura horizontal que corta la misma. Y hacia la base se observa una laminación de coloración más oscura.

Seguidamente de 356 – 335 mm se tiene intercalaciones de laminaciones paralelas de arcillas limosas marrón grisáceo con laminaciones de limo arcillas con tonalidad más clara.

El intervalo de 335 – 327 mm presenta arenas de grano medio a fino de color gris claro grisáceo, con laminaciones horizontales de color más oscuro. En este paquete se observan óxidos de hierro evidenciado por láminas rojizas.

Las laminaciones horizontales paralelas encontradas de 327 – 193 mm, son predominantemente arcillosas, de color marrón grisáceo claro intercaladas con laminaciones horizontales paralelas de limos, con tonalidad más oscura, y en algunas se observan destellos de color rojizo, evidenciando la oxidación del hierro. A 5 mm de la base de esta sección se observan restos de raíces. Las intercalaciones entre los limos y las arcillas no mantienen un espesor constante.

De 193 – 148 mm, predominan las arenas de finas a media de color marrón claro, con laminaciones casi paralelas entre si y no totalmente horizontales, en las cuales se observa la presencia de fragmentos de micas de 1 mm de largo aproximadamente; intercaladas con sedimentos de tipo limo de tonalidad marrón grisáceo. A lo largo de esta secuencia se observa la presencia de óxidos de hierro, evidenciados por pequeñas laminaciones no continuas de color rojizo.

Consecutivamente de 148 – 118 mm, se observa una arena de grano fino a muy fino de color marrón claro embebida en una matriz arcillosa, en la que no se observan laminaciones tan marcadas y dejan de ser horizontales y paralelas entre sí. Hay pequeños fragmentos de micas angulares alineados en las arenas. Hacia el centro de la secuencia las arenas presentan una tonalidad amarillenta.

Hacia el tope de la secuencia que comprende de 118 – 78 mm se observa una sección de aproximadamente 20 mm de espesor de arcilla limosa compacta color marrón grisáceo, la cual está en contacto con sedimentos tipo arena fina amarillenta de 20 mm de espesor, y que hacia la base contiene fragmentos de micas y de raíces, siendo la laminación paralela la estructura sedimentaria presente.

Entre 78 – 46 mm predominan los sedimentos tamaño limo de color marrón claro y muy compactos con algunas laminaciones paralelas. Hacia el tope de este paquete se observa una lámina de color oscuro y aproximadamente 1mm de espesor, en la cual pudo depositarse materia orgánica.

De 46 – 8 mm se encuentran dos bandas de arena fina de aproximadamente 4 mm de espesor y color marrón claro, separadas entre sí 15 mm, embebidas en una matriz limosa de color marrón grisáceo en la que no se observan laminaciones.

En contacto abrupto con la secuencia anterior se encuentra un paquete de arcillas de color marrón grisáceo con laminaciones horizontales y paralelas, de 1 – 2 mm de espesor. En la parte central se observa una banda rojiza y hacia la base restos de raíces y fragmentos de micas muy pequeños.

11.2. Apéndice B

Metodología de Termogravimetría (Determinación de Volátiles)

Experimentalmente este procedimiento se realizó utilizando la siguiente metodología:

- Se Calentó (0,5000 <u>+</u> 0.0001) g de muestra dentro de un crisol de porcelana a una temperatura de 105°C por una hora, con el fin de secar la muestra y suprimir la humedad del medio; en este punto se determinó gravimétricamente la cantidad de humedad.
- Se dejó enfriar en un desecador, para evitar la humedad del ambiente y pesar; este procedimiento se realizó hasta llevar a peso constante.

- Se llevó la muestra anterior a la estufa a 450 °C por 1 hora, se dejo enfriar en un desecador y se pesó hasta llevar a peso constante.
- Se Calentó a 550 °C la muestra anterior por una hora en la estufa, se dejo enfriar en un desecador y se pesó hasta llevar a peso constante.
- Para llevar a cabo la calcinación de la muestra anterior, se llevó la misma a una mufla a setecientos cincuenta grados centígrados (750°C), por una (1) hora.
- Se dejó enfriar en un desecador y se pesó; este procedimiento se realizó hasta llevar a peso constante.

Metodología de Disolución de muestras basada en la técnica propuesta por Liberatore

Procedimiento para la preparación del Metaborato de Litio

- Se pesó 20,1100 <u>+</u> 0,0001 g de carbonato de litio y 32,7445 <u>+</u> 0,0001 g de ácido bórico. Esta mezcla se pasó por un tamiz de 210 mallas, se homogenizó y se llevó a una mufla a 400°C por 4 horas.
- El producto debió ser enfriado, homogenizado, tamizado y almacenado.

Procedimiento para la fusión alcalina de la muestras

- Se pesó 0,6250 <u>+</u> 0,0001g de la mezcla de fundentes, conformada por el metaborato de litio en una proporción 1:1.
- Se fundió con 0,1250 <u>+</u> 0,0001g de la muestra dentro de un crisol de grafito a 1000°C en una mufla durante 35 minutos.
- Transcurrido el tiempo antes mencionado, se retiraron los crisoles de la mufla verificando la homogeneidad de su contenido, realizando movimientos circulares; el producto de este paso fue la obtención de una perla vítrea.

- Se enfriaron las perlas y se disolvieron con la mínima cantidad de ácido nítrico 1,6 M, para esto se utilizó un beacker de 30 mL.
- En el paso antes mencionado se debió cuidar que la temperatura se mantuviera entre 46° y 60° C, manteniendo agitación constante (con agitador magnético); esto para disminuir el riesgo de polimerización de la sílice, y en las muestras de arenas la temperatura se mantuvo entre 45° y 50°C.
- Luego de la disolución total de la perla, la solución previamente filtrada se trasvasó a un balón aforado de 100 mL, aforando con acido nítrico 1,6 M.
- Se almacenó la solución en un envase de plástico debidamente rotulado para su posterior análisis químico.

11.3. Apéndice C

11.3.1. <u>Condiciones de trabajo de los equipos utilizados</u>

Condiciones de operación del equipo de espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplado a plasma (HOBIN YVON modelo Ultima 2).

Gas de plasma	12 L/min
Gas de vaina	0.2 L/min
Flujo del gas nebulizador	0.80 L/min
Velocidad de la bomba	20 rev/min
Potencia	1.2 watts
Nebulizador	Concéntrico con cámara
	ciclónica

Tabla 9. Condiciones de operación del ICP-OES

Condiciones de operación del equipo de espectrometría de absorción atómica – emisión de llama (PERKIN ELMER modelo 706)

Gas A	Aire - acetileno
-------	------------------

11.3.2.Longitudes de onda utilizadas y límite de cuantificación para cadaelemento

Flomonto	Longitud	l ímito do
Liemento	Longituu	
	de onda	cuantificacion
AI	308,215	5
Si	251,611	20
Mg	285,213	1
Fe	259,940	3
Na	295	1,1
K	383	0,8
La	408,671	0,03
Mn	259,373	0,06
Sr	407,771	0,08
Ti	334,941	0,06
Zn	213,856	0,09
Zr	339,198	0,04
Ca	396,847	2
Р	214,914	0,06
Y	371,029	0,03
Cr	267,716	0,05
Cu	324,754	0,08

Tabla 10. Longitudes de onda y límites de cuantificación de los elementos determinados.

11.3.3. <u>Geostandars utilizado para la corrección de las variables.</u>

Elemento	Geostandars	Factor de Corrección
La	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars,	0,82
	France	
	Granite MA-N. Centre de recherches	
MnO	petrographiques et geochimiquies,	1,20
	France	
Fe ₂ O ₃	Diorite DR-N 1968, A.N.R.T,	0,87
	Geostandars, France	
TiO ₂	Diorite DR-N 1968, A.N.R.T,	0,82
	Geostandars, France	
Y	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars,	1,32
	France	
P_2O_5	Basalte BE-N, A.N.R.T, Geostandars,	1,30
	France	

Tabla 11. Material de referencia y factor de corrección para variables corregidas.

Altura Est (cm)				Fe ₂ O ₃								%
	Muestra	SiO ₂	AI_2O_3	T	MnO	MgO	CaO	TiO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	óxidos
LC	(0,05; 2)	0,2	0,4	0,4	0,003	0,04	0,03	0,02	0,01	0,2	0,2	0,6
S		0,1	0,2	0,2	0,001	0,02	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	0,2
2	PB-01-02	80,1	13,2	4,7	0,040	1,10	0,26	0,69	0,04	0,7	2,9	103,7
4	PB-01-04	81,9	14,5	5,7	0,049	1,31	0,23	0,86	0,04	0,9	3,4	108,8
6	PB-01-06	75,3	14,4	5,6	0,057	1,21	0,27	0,83	0,06	0,9	2,9	101,6
8	PB-01-08	77,4	14,1	5,2	0,085	1,16	0,27	0,76	0,05	0,9	2,7	102,5
10	PB-01-10	80,6	15,0	5,8	0,079	1,23	0,28	0,81	0,07	1,0	2,8	107,6
12	PB-01-12	70,5	19,0	7,6	0,098	1,77	0,22	1,15	0,05	0,7	3,5	104,7
14	PB-01-14	72,2	17,7	7,4	0,090	1,60	0,28	1,06	0,07	0,8	3,3	104,5
16	PB-01-16	67,7	20,0	9,3	0,104	2,02	0,22	1,27	0,08	0,7	3,8	105,2
18	PB-01-18	65,2	18,8	8,3	0,088	1,69	0,25	1,09	0,09	0,9	3,5	99,8
20	PB-01-20	71,3	17,8	6,7	0,078	1,58	0,28	1,02	0,05	1,0	3,4	103,2
22	PB-01-22	72,3	16,7	6,0	0,071	1,46	0,31	0,97	0,05	1,1	3,2	102,2
24	PB-01-24	64,0	20,1	8,6	0,083	2,01	0,22	1,29	0,07	1,2	4,1	101,6
26	PB-01-26	61,8	21,7	10,3	0,085	2,35	0,18	1,51	0,05	1,7	4,4	104,1
28	PB-01-28	65,8	19,3	8,1	0,078	1,90	0,24	1,19	0,07	0,9	3,8	101,3
30	PB-01-30	72,7	18,0	7,3	0,081	1,70	0,26	1,09	0,06	1,0	3,7	105,9
32	PB-01-32	71,1	17,8	7,8	0,081	1,65	0,29	1,09	0,06	1,0	3,5	104,3
34	PB-01-34	71,7	17,7	7,1	0,092	1,64	0,29	1,11	0,07	0,6	3,5	103,8
36	PB-01-36	69,7	18,4	7,7	0,092	1,81	0,24	1,15	0,06	0,6	3,8	103,5
38	PB-01-38	72,1	17,4	7,6	0,090	1,70	0,32	1,18	0,07	0,9	3,7	105,2
40	PB-01-40	64,8	21,4	9,2	0,171	2,03	0,21	1,36	0,08	0,8	3,9	104,1
42	PBSOLAPE	73,9	16,8	7,4	0,120	1,71	0,38	1,08	0,09	1,2	3,5	106,2
44	PBSOLAPE	62,9	21,3	11,5	0,142	2,49	0,20	1,56	0,08	0,7	4,4	105,3
46	PB-02-04	67,6	20,6	10,0	0,185	2,28	0,23	1,51	0,07	0,8	4,1	107,3
48	PB-02-06	81,6	14,7	5,7	0,064	1,26	0,44	0,83	0,07	1,4	3,0	109,2
50	PB-02-08	79,4	15,5	6,3	0,136	1,38	0,34	0,99	0,08	1,2	3,0	108,3
52	PB-02-10	76,3	17,3	7,7	0,094	1,76	0,43	1,13	0,09	1,4	3,5	109,7
54	PB-02-12	81,4	14,5	6,4	0,106	1,46	0,45	0,90	0,08	1,6	3,2	110,1
56	PB-02-14	67,6	21,4	9,3	0,150	2,11	0,31	1,39	0,08	1,2	4,1	107,7
58	PB-02-16	68,7	19,3	8,0	0,113	1,89	0,40	1,17	0,09	1,3	4,0	104,9
60	PB-02-18	67,9	20,0	8,6	0,139	2,15	0,33	1,34	0,08	0,8	4,2	105,5
62	PB-02-20	60,1	22,4	11,3	0,111	2,80	0,18	1,77	0,07	0,5	5,0	104,1
64	PB-02-22	67,7	19,4	8,1	0,136	1,92	0,34	1,30	0,09	1,0	3,7	103,7
66	PB-02-24	70,0	19,0	8,1	0,086	1,95	0,36	1,24	0,08	1,1	3,9	105,8

11.3.4. <u>Resultados obtenidos para los elementos mayoritarios y minoritarios y</u> <u>traza determinados.</u>

68	PB-02-26	72,5	17,0	7,3	0,088	1,70	0,39	1,13	0,07	1,2	3,6	105,1
70	PB-02-28	78,1	14,0	6,5	0,067	1,52	0,47	0,96	0,07	1,4	3,4	106,4
72	PB-02-30	78,0	15,1	6,5	0,071	1,54	0,48	0,94	0,08	1,4	3,3	107,6
74	PB-02-32	75,2	14,8	6,9	0,086	1,58	0,49	0,97	0,08	1,5	3,3	104,9
76	PB-02-34	77,1	14,7	6,6	0,075	1,55	0,48	0,96	0,07	1,4	3,3	106,3
78	PB-02-36	78,8	16,0	7,3	0,103	1,60	0,43	1,07	0,11	1,0	3,6	110,0
80	PB-02-38	68,0	20,3	9,4	0,195	2,13	0,36	1,44	0,08	1,0	4,2	107,0
82	PB-02-40	77,3	15,1	6,1	0,087	1,40	0,48	0,90	0,07	1,3	3,3	106,1
84	PB-02-42	74,3	16,0	6,5	0,087	1,51	0,47	0,96	0,10	1,3	3,5	104,8
86	PB-02-44	66,1	19,8	9,6	0,189	2,30	0,27	1,46	0,10	0,9	4,5	105,2

Tabla 12. Concentraciones en porcentaje (%) para los elementos mayoritarios y minoritarios

Altura Estrat							
(cm)	Muestra	La µg/g	Y μg/g	Cr µg/g	Sr µg/g	Zn µg/g	Zr µg/g
LC (0,05; 2)		5	6	13	23	22	20
s		2	2	5	9	9	8
2	PB-01-02	31	16	90	237	96	258
4	PB-01-04	34	48	84	288	81	307
6	PB-01-06	27	41	85	344	116	270
8	PB-01-08	41	41	77	525	36	346
10	PB-01-10	61	44	86	487	96	424
12	PB-01-12	79	87	127	605	100	652
14	PB-01-14	89	74	112	553	110	694
16	PB-01-16	77	79	133	645	142	700
18	PB-01-18	98	100	109	544	142	886
20	PB-01-20	79	71	104	482	110	658
22	PB-01-22	96	74	95	434	96	686
24	PB-01-24	93	83	129	514	129	674
26	PB-01-26	59	67	154	525	164	468
28	PB-01-28	65	59	121	481	141	551
30	PB-01-30	66	58	127	499	133	621
32	PB-01-32	74	84	1385	499	163	683
34	PB-01-34	80	66	103	569	153	674
36	PB-01-36	59	63	312	566	143	592
38	PB-01-38	63	65	112	557	130	599
40	PB-01-40	83	85	131	1075	178	757
42	PBSOLAPE	88	77	108	751	121	720
44	PBSOLAPE	65	66	170	889	149	521
46	PB-02-04	67	83	161	1166	174	559
48	PB-02-06	61	46	89	386	107	520

50	PB-02-08	93	94	115	851	108	710
52	PB-02-10	77	64	124	581	154	688
54	PB-02-12	63	57	101	657	85	527
56	PB-02-14	69	70	153	946	180	673
58	PB-02-16	80	80	204	707	106	770
60	PB-02-18	86	76	139	869	171	735
62	PB-02-20	57	60	173	692	187	407
64	PB-02-22	78	82	138	855	160	681
66	PB-02-24	79	72	139	530	111	727
68	PB-02-26	65	56	110	542	113	641
70	PB-02-28	36	16	92	405	103	317
72	PB-02-30	48	37	93	436	104	492
74	PB-02-32	48	43	101	533	114	449
76	PB-02-34	72	68	153	571	165	664
78	PB-02-36	87	79	107	641	121	726
80	PB-02-38	72	72	143	1235	176	637
82	PB-02-40	73	66	95	536	75	609
84	PB-02-42	66	63	96	539	95	610
86	PB-02-44	68	63	174	1192	170	614

Tabla 13. Concentraciones (ppm) para los elementos traza.

Las concentraciones de los elementos determinados se expresan con el intervalo de confianza como error, el cual se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$LC = \dot{X} \pm st/\sqrt{n}$$

11.4. Apéndice D

11.4.1.	Condiciones experimentales en el análisis de difracción

Operator	PDVSA
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5.0014
End Position [°2Th.]	69.9754
Step Size [°2Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	40.7061
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2.12
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.5000
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperat	ure [°C] 25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffractometer Type	000000011024517
Goniometer Radius [mm	n] 240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit	[mm] 100.00
Incident Beam Monochr	omator No
Spinning	No



11.4.2. <u>Difractogramas</u>

11.4.3. Modelo de Informe de Ensayo de Difracción

DIFRACTOGRAMA OBTENIDO:



LISTA DE PICOS:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8.7398	311.87	0.1819	10.10955	4.38
8.7616	155.94	0.1819	10.10955	2.19
12.4017	56.16	0.4438	7.13148	0.79
12.4326	28.08	0.4438	7.13148	0.39
18.2552	108.39	0.1404	4.85584	1.52
18.3009	54.20	0.1404	4.85584	0.76
18.7969	188.65	0.1171	4.72101	2.65
20.8290	1325.79	0.1004	4.26479	18.63
21.9617	82.52	0.0836	4.04733	1.16
23.9884	900.13	0.0836	3.70976	12.65
24.3046	147.61	0.0836	3.66222	2.07
25.0944	117.72	0.1338	3.54872	1.65
25.5211	152.85	0.2007	3.49034	2.15
26.0484	147.06	0.0836	3.42088	2.07
26.5877	7116.44	0.1004	3.34992	100.00
26.6550	3558.22	0.1004	3.34992	50.00
27.4585	143.18	0.1004	3.24832	2.01
27.7682	156.50	0.1004	3.21279	2.20
27.9545	223.14	0.0502	3.19180	3.14
29.8067	154.49	0.1338	2.99754	2.17
30.3868	41.60	0.2007	2.94164	0.58
31.4765	14.80	0.4015	2.84223	0.21
32.8753	49.39	0.0836	2.72443	0.69
34.0269	49.67	0.2007	2.63481	0.70
34.9486	54.00	0.1338	2.56741	0.76
35.4097	53.17	0.2676	2.53503	0.75
36.5044	441.79	0.0669	2.46148	6.21
37.6632	30.97	0.2007	2.38837	0.44
38.1514	34.45	0.1338	2.35893	0.48
39.4269	314.17	0.0836	2.28550	4.41
40.2507	214.92	0.0669	2.24061	3.02
40.8813	70.44	0.0669	2.20749	0.99
42.4000	310.02	0.0009	2.13143	4.43
44.9007	121.13	0.1004	2.01003	1.79
40.7402	200.00	0.0009	1.90000	3.00
47.3317	0.04 11 71	0.4013	1.92001	0.12
49.1741	41.71	0.1004	1.00200	0.59
50.2452	207 07	0.1020	1.81887	0.94 1 10
50.2432	72 10	0.0012	1 70065	4.15
51 3169	27.76	0.1032	1 77896	0.39
53 6283	69 73	0.2040	1 70761	0.00
54 8189	253.60	0.0816	1 67330	3.56
54 9463	132 23	0 1020	1 67387	1.86
55 2927	108.00	0.1020	1 66008	1.50
57 2494	24 88	0 2448	1 60790	0.35
59.9146	517.18	0.0816	1.54259	7.27
60.0670	275.03	0.1020	1.54286	3.86
60.4439	99.79	0.0612	1.53034	1.40
60.8596	54.55	0.2448	1.52088	0.77
63.9921	73.92	0.1224	1.45378	1.04
65.7130	28.10	0.1224	1.41981	0.39
67.7025	392.60	0.1224	1.38285	5.52
67.8956	215.98	0.0816	1.38281	3.03
68.1044	294.00	0.1020	1.37566	4.13
68.2801	307.80	0.1428	1.37255	4.33

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displaceme nt [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-089- 1961	63	Quartz low, syn	0.000	0.931	Si 02
*	01-080- 1107	23	Biotite	0.000	0.084	K Fe Mg2 (Al Si3 010) (0 H)2
*	00-041- 1480	16	Albite, calcian, ordered	0.000	0.036	(Na , Ca) Al (Si , Al)3 08
*	01-081- 2221	6	potassium tecto- alumodisilic ate	0.000	0.024	K (Al Si2 06)
*	01-075- 1593	7	Kaolinite 1A	0.000	0.028	Al2 Si2 O5 (O H)4

COMPUESTOS IDENTIFICADOS:

RESULTADOS SEMI-CUANTITATIVO:



11.5. Apéndice E

11.5.1. Estadística Descriptiva. Cajas Gráficas





0,11

0,10

2,0

1,8




11.5.2. Estadística Descriptiva. Histogramas de frecuencia.











Procedimiento para efectuar la prueba de Shapiro & Wilk's [79].

a. Ordenar en forma ascendente las *j* observaciones para la variable que se estudia.

b. Calcular:

$$\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2$$

c. Como j es impar:

$$b = \sum a_{n-1+1} \left(x_{n-i+1} - xi \right)$$

d. Se calcula el estadístico de prueba W:

$$W_{cal} = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2}$$

e. Se Comparar W_{cal} con el valor de $W_{teórico}$. Si W_{cal} es menor que W_{tab} se rechaza la hipótesis de normalidad de los datos.

	Eje 1	Eje 2	Eje 3
Varianza	10,253	3,459	1,942
Porcentaje	53,966	18,206	10,22
Porcentaje acum.	53,966	72,171	82,391
ACP variables			
	Eje 1	Eje 2	Eje 3
Si ppm	-0,284	0,117	-0,002
AI ppm	0,301	-0,056	-0,001
Fe T ppm	0,296	-0,04	0,164
Mg ppm	0,292	-0,037	0,217
Ca ppm	-0,155	0,391	0,24
Ti ppm	0,297	-0,041	0,175
P ppm	0,099	0,426	0,105
Na ppm	-0,1	0,258	0,248
K ppm	0,275	-0,032	0,26
Mn ppm	0,189	0,291	0,002
La ppm	0,158	0,291	-0,428
Y ppm	0,208	0,2	-0,41
Zn ppm	0,254	-0,033	0,125
Zr ppm	0,162	0,327	-0,362
Cr ppm	0,259	0,053	0,194
Sr ppm	0,19	0,299	0,006
P a 450 °C ppm	0,177	-0,298	-0,238
P a 550 °C ppm	0,214	-0,28	-0,166
P a 750 °C ppm	0,271	-0,023	0,145
Pa /50 °C ppm	0,271	-0,023	0,145

Tabla 14. ACP para la secuencia de estudio.

	Eje 1	Eje 2
varianza	14,198	3,744
Porcentaje	74,726	19,707
Porcentaje acum	74,726	94,433
ACP variables		
	Eje 1	Eje 2
Si ppm	-0,263	0,044
Al ppm	0,262	0,019
Fe T ppm	0,248	-0,166
Mg ppm	0,246	-0,174
Ca ppm	-0,259	0,096
Ti ppm	0,256	-0,126
P ppm	0,034	0,5
Na ppm	-0,259	0,098
K ppm	0,237	-0,2
Mn ppm	0,218	0,189
La ppm	0,147	0,409
Y ppm	0,195	0,347
Zn ppm	0,247	-0,096
Zr ppm	0,061	0,478
Cr ppm	0,258	-0,024
Sr ppm	0,218	0,189
P a 450 °C ppm	0,252	0,044
P a 550 °C ppm	0,255	-0,117
P a 750 °C ppm	0,261	0,049
ACP muestras		
PB-02-20	2,56	-1,147
PB-02-22	1,162	1,043
PB-02-24	0,171	0,711
PB-02-26	-0,431	0,29
PB-02-28	-1,939	-0,867
PB-02-30	-1,522	-0,031

Tabla 15. ACP para Turbidida.

11.5.5. <u>Análisis de factores</u>

Factor 1	Factor 2	Factor 3	Variable
0,90817	-0,217197	0,002805	Si ppm
-0,96534	0,104349	0,000820	Al ppm
-0,94935	0,074977	-0,227889	Fe T ppm
-0,93478	0,069299	-0,302398	Mg ppm
0,49492	-0,728039	-0,334135	Ca ppm

-0,95108	0,076942	-0,243180	Ti ppm		
-0,31631	-0,791715	-0,146736	P ppm		
0,32163	-0,480295	-0,345863	Na ppm		
-0,88099	0,059509	-0,362435	K ppm		
-0,60589	-0,541020	-0,002625	Mn ppm		
-0,50436	-0,540673	0,596890	La ppm		
-0,66647	-0,371072	0,570875	Y ppm		
-0,81192	0,062065	-0,173614	Zn ppm		
-0,51796	-0,608060	0,503862	Zr ppm		
-0,82986	-0,098201	-0,270304	Cr ppm		
-0,60829	-0,555180	-0,008271	Sr ppm		
-0,56641	0,553840	0,470693	P a 450 °C ppm		
-0,68495	0,520365	0,231544	P a 550 °C ppm		
-0,86649	0,043304	-0,201538	P a 750 °C ppm		
10,25347	53,96563	10,25347	53,96563		
3,45906	18,20558	13,71253	72,17121		
1,94180	10,21998	15,65433	82,39119		
varianza	% T var	V acum	% V acum		

Tabla 16. Análisis de factores.

11.6. Apéndice F

11.6.1. <u>Resultados de Termogravimetría.</u>

Muestra	Altura Estratigráfica (cm)	% P 450 □C	% P 550 □C	% P 750 □C
	LC (0,05; 2)	0,09	0,06	0,06
	S	0,04	0,02	0,02
PB-01-02	2	2,23	0,62	0,54
PB-01-04	4	2,30	0,65	0,48
PB-01-06	6	2,65	0,81	0,48
PB-01-08	8	2,38	0,64	0,44
PB-01-10	10	2,52	0,70	0,46
PB-01-12	12	3,65	0,81	0,69
PB-01-14	14	3,54	0,80	0,62
PB-01-16	16	4,48	0,80	0,76
PB-01-18	18	3,65	0,79	0,79
PB-01-20	20	2,85	0,69	0,57
PB-01-22	22	2,71	0,66	0,52

PB-01-24	24	3,85	0,84	0,78
PB-01-26	26	4,38	0,98	0,96
PB-01-28	28	3,16	0,74	0,74
PB-01-30	30	2,64	0,71	0,65
PB-01-32	32	2,65	0,74	0,66
PB-01-34	34	2,47	0,84	0,62
PB-01-36	36	2,68	0,84	0,74
PB-01-38	38	2,61	0,69	0,69
PB-01-40	40	3,57	1,03	1,05
PB-Solape	42	1,94	0,61	0,60
PB-Solape	44	2,94	0,94	0,86
PB-02-04	46	3,19	0,90	0,94
PB-02-06	48	1,34	0,45	0,53
PB-02-08	50	2,20	0,67	0,65
PB-02-10	52	1,80	0,53	0,69
PB-02-12	54	1,47	0,48	0,56
PB-02-14	56	2,30	0,75	0,81
PB-02-16	58	1,90	0,61	0,59
PB-02-18	60	2,19	0,66	0,78
PB-02-20	62	2,74	0,84	0,94
PB-02-22	64	2,58	0,65	0,87
PB-02-24	66	1,84	0,56	0,73
PB-02-26	68	1,96	0,59	0,71
PB-02-28	70	1,36	0,47	0,55
PB-02-30	72	1,71	0,49	0,65
PB-02-32	74	1,67	0,62	0,68
PB-02-34	76	2,14	0,85	0,84
PB-02-36	78	1,65	0,64	0,62
PB-02-38	80	2,59	0,92	0,98
PB-02-40	82	1,27	0,44	0,62
PB-02-42	84	1,23	0,40	0,65
PB-02-44	86	2,16	0,79	0,83

Tabla 17. Porcentajes de pérdida en función de la altura estratigráfica.















11.8. Apéndice H

11.8.1. <u>Matriz de Correlación</u>

a 750 °C ppm																			100
a 550 °C ppm F																		1,00	0,63
a 450 °C ppm P :																	1,00	080	0,45
P Sr ppm																10	80	0,15	0,41
Cr ppm															1,00	0,55	0,28	0,49	0,72
Zrppm														1,00	0,37	0,51	0,18	0,13	0,37
Zn ppm													1,00	0,35	0,67	0,40	0,38	0,64	0,83
Y ppm												1,00	0,41	0,86	0,46	0,55	0,44	0,41	0,48
La ppm											1,00	0,87	0,28	0,93	0,31	0'20	0,25	0,18	0,31
Mn ppm										1,00	0,49	0,55	0,37	0,49	0,52	66'0	0,04	0,13	0,38
Kppm									1,00	0,44	0,24	0,37	0.74	0,28	0,82	0,44	0,33	0.48	080
Na ppm								1,00	-0,21	80 ⁰	90 ['] 0-	-0,16	-0,25	-0,01	-0,10	90'0-	-0,43	-0,48	-0,14
P ppm							1,00	0,24	0,26	0,54	0,47	0,40	0,27	0,57	0,34	0,54	-0,31	-0,19	0,29
Tippm						1,00	0,26	-0,27	96'0	0,53	0,31	0,48	0,79	0,32	0,82	0,53	0,45	09'0	0,86
Ca ppm					1,00	-0,45	0,47	0,67	-0,36	-0,02	-0,02	-0,24	-0,31	0,08	-0,26	0,01	-0,83	-0,75	-0,31
Mg ppm				1,00	-0,42	0,99	0,27	-0,24	0,97	0,52	0,28	0,42	0,77	0,29	0,84	0,52	0,42	0,56	0,84
Fe T ppm			1,00	96'0	-0,45	26'0	0:0	-0,24	0,93	0,53	0,31	0,48	0,78	0,32	0,81	0,52	0.50	0,63	0,86
Alppm		-	0,93	0,92	-0.57	0,94	0,21	-0,34	0,88	0,52	0,44	09'0	0,75	0,46	0,78	0,50	0,61	99'0	0,81
Sippm	~	46'0-	98'0-	88'0-	0,59	88'0-	-0,12	0,35	080-	-0,40	-0,35	-0,51	69'0-	96,0-	-0,71	6E'0-	-0,65	29'0-	-0,78
	Sippm	Alppm	Fe T _{ppm}	mdd BM	Ca ppm	Ti ppm	P ppm	Na ppm	K ppm	Mn ppm	La ppm	Y ppm	Znppm	Zrppm	Crppm	Srppm	P 450°C	P 550°C	P 750°C

El coeficiente de correlación r, también denominado de Pearson, se define con la siguiente ecuación:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2 \sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2}}$$

11.9. Apéndice I

11.9.1.	Índices de alteración utilizados	<u>como indicadores del g</u>	<u>rado de</u>
<u>meteorizació</u>	n química		

	Altura estrat				
MUESTRAS	(cm)	CIA	ΡΙΑ	CIW	
PB-01-02	2	77	92	93	
PB-01-04	4	76	91	93	
PB-01-06	6	78	91	93	
PB-01-08	8	78	90	92	
PB-01-10	10	79	91	92	
PB-01-12	12	81	94	95	
PB-01-14	14	80	93	94	
PB-01-16	16	81	94	95	
PB-01-18	18	80	93	94	
PB-01-20	20	79	92	93	
PB-01-22	22	79	91	92	
PB-01-24	24	79	92	93	
PB-01-26	26	78	90	92	
PB-01-28	28	80	93	94	
PB-01-30	30	78	92	93	
PB-01-32	32	79	91	93	
PB-01-34	34	80	94	95	
PB-01-36	36	80	95	96	
PB-01-38	38	78	92	93	
PB-01-40	40	81	94	95	
PB-Solape	42	77	89	91	
PB-Solape	44	80	95	96	
PB-02-04	46	80	94	95	
PB-02-06	48	75	86	89	
PB-02-08	50	77	89	91	
PB-02-10	52	76	88	91	
PB-02-12	54	73	85	88	
PB-02-14	56	79	92	93	
PB-02-16	58	77	90	92	
PB-02-18	60	79	94	95	
PB-02-20	62	80	96	97	
PB-02-22	64	79	92	94	
PB-02-24	66	78	91	93	
PB-02-26	68	76	89	91	

PB-02-28	70	73	85	88
PB-02-30	72	74	86	89
PB-02-32	74	74	85	88
PB-02-34	76	74	86	88
PB-02-36	78	76	89	92
PB-02-38	80	79	92	94
PB-02-40	82	75	87	89
PB-02-42	84	75	88	90
PB-02-44	86	78	93	94

CIA= Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO+Na₂O+K₂O) * 100

PIA= Al₂O₃-K₂O/(Al₂O₃+CaO+Na₂O-K₂O) *100

CIW= AI₂O₃/(AI₂O₃+CaO+Na₂O) * 100