

GEOQUÍMICA DEL MIEMBRO FTANITA DE TÁCHIRA, FORMACIÓN LA LUNA, VENEZUELA OCCIDENTAL: ORIGEN Y MODELO DE SEDIMENTACIÓN

Grony GARBÁN¹ & Olga REY²

¹Centro de Geoquímica. Instituto de Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela. Correo e.: grony.garban@ciens.ucv.ve ²Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela

RESUMEN

La secuencia de chert estratificado del Cretácico Tardío (Santonense-Campanense) perteneciente a la Formación La Luna en el estado Táchira, conocida como Miembro Ftanita de Táchira, se encuentra constituida por intercalaciones rítmicas de chert negro masivo interestratificados con lutitas negras carbonáticas, calizas y algunos niveles de rocas fosfáticas. Las capas de chert presentan un alto contenido de SiO₂ (promedio > 90%), siendo la sílice principalmente de origen biogénico, interpretado a partir de la presencia de abundantes testas recristalizadas de radiolarios y por un alto valor en la relación Si/(Si+Al+Fe+Ca). La aplicación de diagramas de discriminación $L_{n(PASS)}/C_{n(PASS)}$ vs $Al/(Al+Fe)$ permite proponer que el Miembro Ftanita de Táchira fue depositado en un ambiente hemipelágico. La secuencia de chert estratificado fue generada a partir de cambios en el patrón de circulación de las aguas en una cuenca semiestancada, estimulado por corrientes surgentes vigorosas posiblemente activadas a partir de cambios en el régimen climático. El patrón de ritmicidad que acompaña la secuencia responde a alternancias de hemiciclos de productividad biosilíceo y biocalcárea.

Palabras claves: chert estratificado, ambiente hemipelágico, ciclos de productividad biosilíceo.

ABSTRACT

The Upper Cretaceous (Santonian-Campanian) bedded chert sequence from the La Luna Formation, known as Táchira Chert Member, consist of a rhythmic alternation massive black chert interbedded with carbonated black shale, limestones and some phosphatic levels. Chert beds have a high content of SiO₂ (average > 90 %), most of the silica is of biogenic origin indicated by the presence of abundant recrystallized radiolarian tests and a high Si/(Si+Al+Fe+Ca) ratio. The $L_{n(PASS)}/C_{n(PASS)}$ vs $Al/(Al+Fe)$ diagram shows that the Táchira Chert Member was deposited on an hemipelagic environment. Rhythmical bedding in this sequence reflects the alternation of biosiliceous and biocalcareous productivity hemicycles.

Keywords: bedded chert, hemipelagic environment, biosiliceous productivity cycles.

INTRODUCCIÓN

El estudio de depósitos de rocas silíceas marinas ha tenido una vasta aplicación en el contexto de la determinación de la química de los océanos antiguos (SIEVER 1992), en el modelaje e interpretación del ciclo geoquímico de la sílice en aguas oceánicas (MALIVA *et al.* 1989; TRÉGUER *et al.* 1995; KIDDER & ERWIN 2001; KIDDER & MUMMA 2003; KHALIL *et al.* 2007), como indicador geoquímico de los ambientes de depositación y la paleogeografía de los océanos (MURRAY 1994; HALAMIĆ *et al.* 2005), en la determinación de cambios en las condiciones redox de los océanos (KATO *et al.* 2002), así como una importante herramienta en la determinación de zonas de paleo-surgencia y productividad primaria (HEIN & PARRISH 1987; RAGUENEAU *et al.* 2000; MUTTONI & KENT 2007). Por otro lado, el origen de los cuerpos de chert estratificado ha sido un tema de debate que, incluso en la actualidad, mantiene una gran controversia.

En el estado Táchira (occidente de Venezuela), aflora una de las expresiones más conspicuas de chert negro (ftanita) estratificado depositado en la parte norte de Sur América (RENZ 1959; MACERALLI & DEVRIES 1987; VILLAMIL *et al.* 1999). Este cuerpo (de extensión regional), el cual ha sido denominado en la literatura como Miembro Ftanita de Táchira, representa uno de los rasgos más emblemáticos de la Formación La Luna depositado a lo largo de la Depresión de Táchira-Tarra durante el Santonense-Campanense. Con excepción de algunos trabajos de carácter local (MARCUCCI 1976; GARBÁN & MARTÍNEZ 2007), en el Miembro Ftanita de Táchira no se han desarrollado estudios sistemáticos de detalle basados en la geoquímica de elementos mayoritarios, traza y de las tierras raras, en función de establecer el origen, ambiente de depositación y proporcionar información sobre las condiciones oceanográficas que propiciaron su formación.

El presente trabajo plantea como objetivo fundamental establecer el origen de la sílice así como el ambiente de sedimentación del Miembro Ftanita de Táchira, permitiendo postular, a partir de esto, un modelo de sedimentación de la secuencia de chert estratificado.

CARACTERÍSTICAS LITOESTRATIGRAFICAS DEL MIEMBRO FTANITA DE TÁCHIRA

La secuencia de chert negro estratificado encontrada aflorando en el Cretácico Tardío del estado Táchira (Venezuela occidental) fue denominada inicialmente en la literatura como Formación Táchira (HEDBERG & SASS 1937), siendo designada posteriormente con el nombre de Ftanita de Táchira (Comisión Venezolana de Estratigrafía y Terminología 1956; RENZ, 1959) y reconocida finalmente como miembro formal de la

Formación La Luna, permitiendo su consecuente nombramiento como Miembro Ftanita de Táchira (TRUMP & SALVADOR 1964; Comisión Venezolana de Estratigrafía y Terminología 1970). RENZ (1959) estableció la sección tipo en la quebrada Zorca (figura 1), ubicada en la comunidad de Zorca, 13,5 km al este del Municipio Independencia (Capacho Nuevo), en donde el miembro aflora completamente y sin dislocación tectónica.

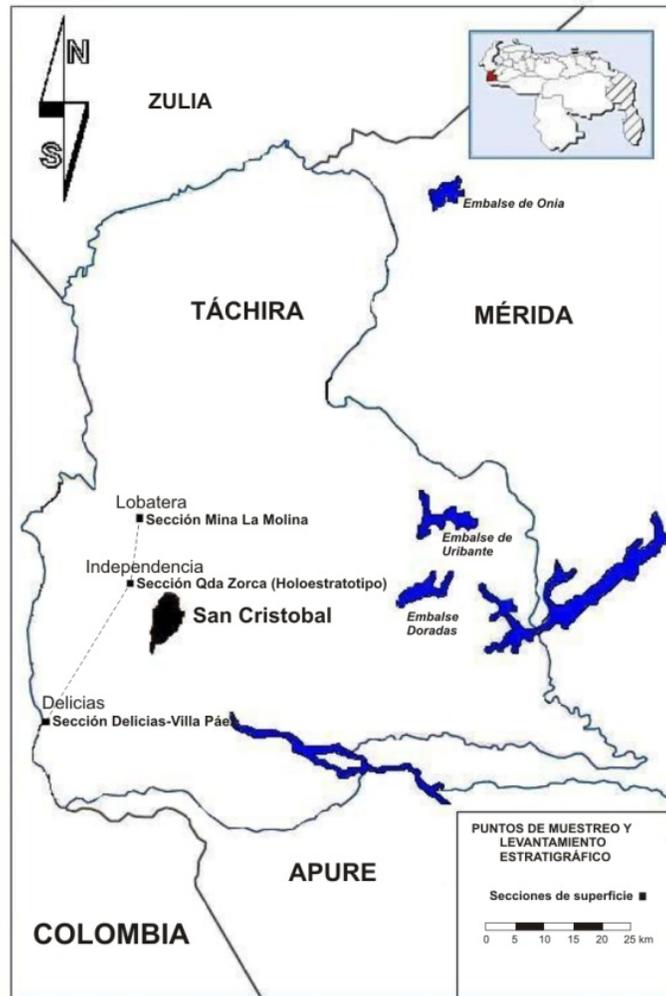


Fig. 1. Ubicación del área de estudio. Puntos de muestreo y levantamiento de secciones estratigráficas.

De manera general, el Miembro Ftanita de Táchira presenta espesores que van de 80 a 100 m (RENZ 1959), y se caracteriza litológicamente por la presencia de chert, regularmente estratificados (5 a 20 cm) y finamente laminados, con fuerte olor a hidrocarburo, interestratificados con lutitas carbonáticas negras, margas y calizas gris oscura. Se describe la presencia de

algunas capas de brechas compuestas de peloides fosfáticos dentro de la secuencia y capas lenticulares de caliza silicificada con algunas concreciones. En la sección de la mina de fosforita La Molina, CARMONA (1971) identifica, al menos trece horizontes fosfáticos bien diferenciados, intercalados dentro de la secuencia de chert estratificado del Miembro Ftanita de Táchira.

Algunos metros por encima de las capas fosfáticas, la secuencia se encuentra sindeposicionalmente plegada (MACELLARI & DE VRIES 1987). Hacia la base del miembro se pasa de manera transicional a la litología *sensu lato* de la Formación La Luna (lutitas y calizas negras) con un aumento considerable de nódulos y concreciones carbonáticas (RENZ 1959; GONZÁLEZ DE JUANA *et al.* 1980). Un estudio detallado (MARCUCCI 1976) sobre la litología del Miembro Ftanita de Táchira permitió el reconocimiento de tres tipos de chert asociados a este miembro; uno, de chert puro (más de 90 % de SiO₂) y dos, de chert diferenciados por las proporciones variables de minerales arcillosos o calcita dentro de una matriz de cuarzo microgranular. Una característica común de estos chert lo constituye la presencia de dos matrices, una de cuarzo de grano fino y criptocristalino y una matriz más clara constituida por cuarzo megacrítico.

GARBÁN (2010) realizó un levantamiento litoestratigráfico del Miembro Ftanita de Táchira en su holoestratotipo (sección quebrada Zorca), definiendo, a partir de criterios litológicos, cuatro unidades litoestratigráficas. La unidad I corresponde a la parte basal de la secuencia, y se caracteriza por presentar una litología de lutitas carbonáticas negras, con presencia de concreciones y algunas capas de chert negro. Esta unidad se corresponde con la litología *sensu lato* de la Formación La Luna. La unidad informal II presenta una alternancia rítmica centimétrica de capas de chert negro masivo interestratificada por capas de margas, margas fosfáticas, lutitas carbonáticas o calizas. La unidad informal III se caracteriza por la presencia de una alternancia centimétrica entre chert negro arcilloso (porcelanita), chert negro masivo y lutitas carbonáticas. Las unidades II y III conforman en su conjunto el intervalo correspondiente al Miembro Ftanita de Táchira. Por último, la unidad IV representa un intervalo constituido por una sucesión monótona de margas fosfáticas-glaucóníticas, la cual corresponde al Miembro Tres Esquinas (MTE) de la Formación La Luna.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de rocas analizadas fueron colectadas a lo largo de tres secciones estratigráficas (figura 2) correspondientes a localidades designadas como quebrada Zorca (Coord. UTM 801227E/865387N – zona 18, datum WGS-84), Mina La Molina (Coord. UTM 805273E/877061N – zona 18) y Delicias-Villa Páez (Coord. UTM 781570W/834864N – zona 18; figura 1). En total se colectaron 180 muestras de rocas, correspondientes a 87 muestras de la sección de la quebrada Zorca (identificadas con las siglas TZF), 57 muestras de la sección de la Mina La Molina (identificadas con las siglas TLM) y 36 muestras de la

sección Delicias-Villa Páez (identificadas con las siglas TVP).

Las muestras de rocas fueron pulverizadas y posteriormente llevadas a solución mediante un ataque ácido total (HF-HNO₃-HCl), asistido con energía de microondas en un equipo Microwaves Milestone Ethos-Digestion Labstation. Los análisis químicos de las muestras se realizaron mediante las técnicas de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), utilizando un equipo marca Jobin-Yvon (HORIBA), modelo ULTIMA-C, y Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS), con un equipo marca Thermo Finnigan VG Elemental, modelo PlasmaQuad ExCell. La técnica de ICP-EOS fue utilizada para la determinación de la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios (Si, Ca, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti, P y Mn) y algunos traza (Ba, Cr, Ni, Sr y V), mientras que la técnica de ICP-MS se utilizó para la determinación de la concentración de elementos traza (Sc, Co, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ta, Th y U), donde se incluyen a los elementos de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu). Los datos químicos de las muestras analizadas pueden ser consultados a través del siguiente enlace <http://gea.ciens.ucv.ve/ggarban/datos-quimicos.pdf>

Las concentraciones de los ETR en sedimentos marinos y rocas sedimentarias son comúnmente normalizadas frente a valores de lutitas promedio con la intención de minimizar el efecto “zig-zag” presente en los patrones de distribución de ETR, provocado por la abundancia preferencial de elementos pares sobre los impares (MCLENNAN 1989). En este sentido, para la normalización empleada en el presente trabajo se utilizaron los valores promedio de Lutitas Australianas post-Arqueanas (post-Archean Australian Average Shale-PAAS) y composición condritica C1.

Por otro lado, se realizó el cálculo de las anomalías de Ce y Eu, utilizando las aproximaciones propuestas por MURRAY *et al.* (1992a), las cuales se expresan como:

$$a) \text{Ce}_{\text{anom.}} = \text{Ce}_{\text{normalizado(PAAS)}} / \text{Ce}^* \quad \text{donde} \quad \text{Ce}^* = (\text{La}_{\text{normalizado(PAAS)}} + \text{Pr}_{\text{normalizado(PAAS)}}) / 2$$

$$b) \text{Eu}_{\text{anom.}} = \text{Eu}_{\text{normalizado(PAAS)}} / \text{Eu}^* \quad \text{donde} \quad \text{Eu}^* = (\text{Sm}_{\text{normalizado(PAAS)}} + \text{Gd}_{\text{normalizado(PAAS)}}) / 2$$

Las posibles variaciones presentes en una serie completa de ETR son representadas por el nivel de enriquecimiento o empobrecimiento que puedan presentar los ETR livianos (ETRL) frente a los ETR pesados (ETRP). Para la estimación de esta tendencia se utilizó la relación $\text{La}_{(\text{PAAS})} / \text{Yb}_{(\text{PAAS})}$, según la cual, para relaciones $\text{La}_{(\text{PAAS})} / \text{Yb}_{(\text{PAAS})} > 1$, la serie de ETR presenta un enriquecimiento de LETR sobre PETR, o si

la relación $La_{(PAAS)} / Yb_{(PAAS)} < 1$, la serie de ETR presenta un empobrecimiento de ETRL sobre ETRP.

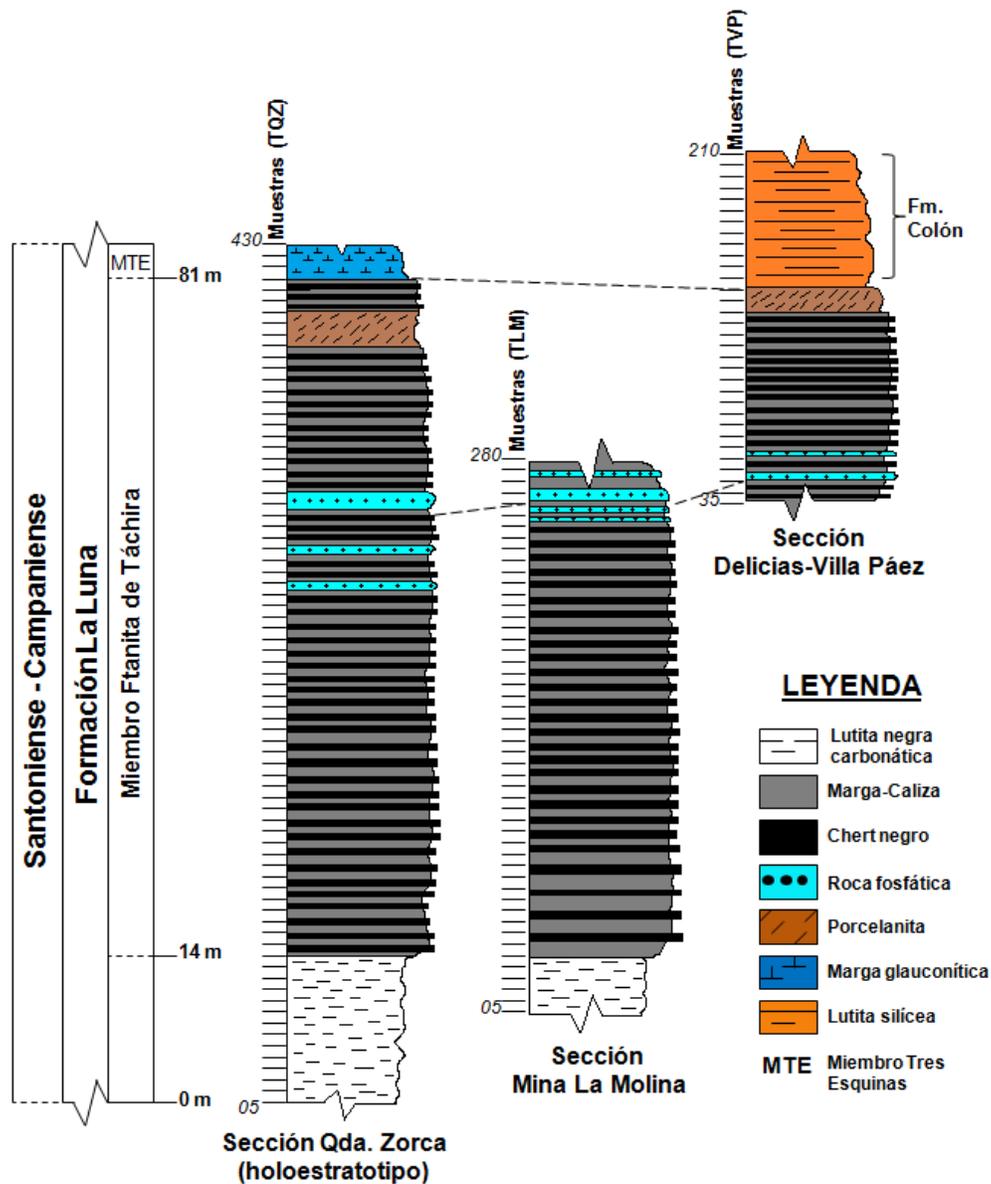


Fig. 2. Columnas litoestratigráficas sintetizadas del Miembro Ftanita de Táchira en las secciones de a) quebrada Zorca (holoestratipo), b) Mina La Molina y c) Delicias-Villa Páez

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Origen de la sílice en los cherts del Miembro Ftanita de Táchira (MFT)

El contenido de SiO_2 en las muestras de chert (para las muestras de las tres secciones estudiadas), es considerablemente alto, con valores que varían entre 78,64 % a 98,79 %. Por otro lado, La relación $Si/(Si+Al+Ca+Fe)$ ha sido utilizada anteriormente para determinar la proveniencia de la sílice en muestras de radiolaritas y otras rocas silíceas (RUITZ-ORTIZ *et al.* 1989; HALAMIĆ *et al.* 2005). Para los autores, valores de

la relación entre 0,80-0,90 en muestras de chert, son característicos de una fuente de sílice biogénica. Los valores de la relación $Si/(Si+Al+Ca+Fe)$ calculados para las muestras de chert del MFT, se presentan en un rango entre 0,80 a 0,99.

A partir de estos resultados, y aunado al hecho de la identificación de abundantes testas radioláricas recristalizadas presentes en la mayoría de las muestras de chert analizadas (figura 3), se postula que la principal fuente de sílice para la formación de los cherts presentes en el MFT es producto de la captación biológica

(mediante organismos sílico-secretores) de sílice del agua de mar.

Si bien el mecanismo biológico se postula como el principal responsable para la captación de la sílice que propició la formación de las capas de chert presentes en el MFT, no se descarta la contribución de otras fuentes. La presencia, en las muestras de chert y lutitas carbonáticas del MFT, de partículas de cuarzo detrítico tamaño arena muy fina-limo, con un alto grado de escogimiento y angulosidad (figura 4) puede ser interpretado como un aporte, desde ambientes áridos, de polvo cuarzoso mediante un mecanismo de transporte eólico (CECIL 2004). Debido a un desorden estructural

superficial, inducido y propiciado por el mecanismo de abrasión eólica, las partículas de cuarzo de grano muy fino, tienden a ser altamente reactivas (HEMINGWAY & NITKIEWICZ 1995). Por otro lado, RENTON *et al.* (1969), demuestran que las partículas de cuarzo detrítico con tamaño de grano muy fino, tienden a ser altamente susceptibles a fenómenos de disolución por presión y alteración diagenética. En este sentido, las partículas detríticas de cuarzo presentes en las muestras analizadas pudieron ser afectadas por procesos (inorgánicos) de disolución-precipitación, convirtiéndose en una potencial fuente secundaria de aporte y captación de sílice en el sistema.

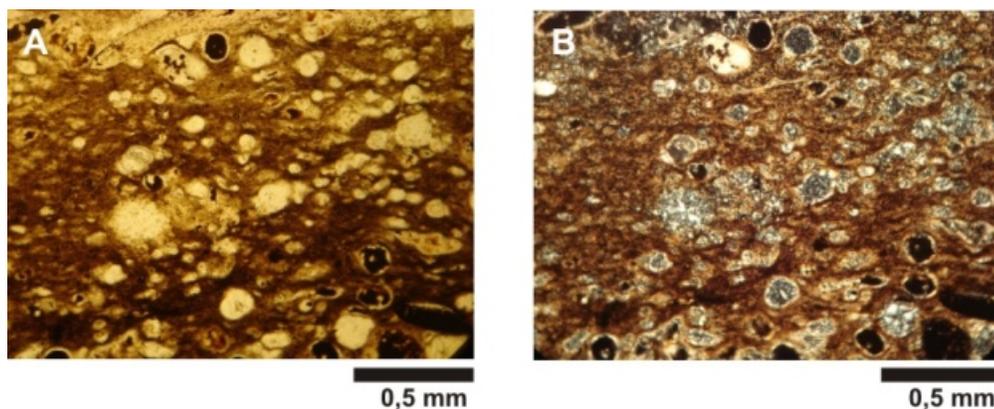


Fig. 3. Fotomicrografía en sección delgada de chert (TZF-95), exhibiendo abundantes testas radioláricas y foraminíferos silificados. A) polarizadores paralelos; B) polarizadores cruzados.

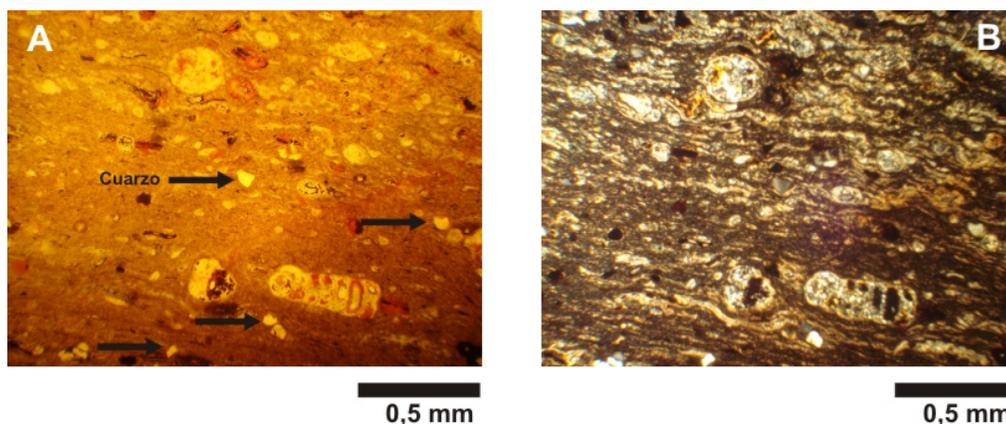


Fig. 4. Fotomicrografía en sección fina de muestra de chert (TZF-365), exhibiendo abundantes granos angulares de cuarzo. A) Polarizadores paralelos; B) Polarizadores cruzados

Influencia hidrotermal sobre la química de los chert del MFT

Los patrones de distribución de ETR normalizados frente a composición condritica (C1; MCLENNAN 1989) para las secciones de quebrada Zorca (Holoestratotipo)

y Delicias Villa Páez se caracterizan por exhibir un marcado enriquecimiento en LETR, una consistente anomalía negativa de Eu y un patrón llano de PETR (interrumpido por una caída abrupta en los valores de Yb, figura 5).

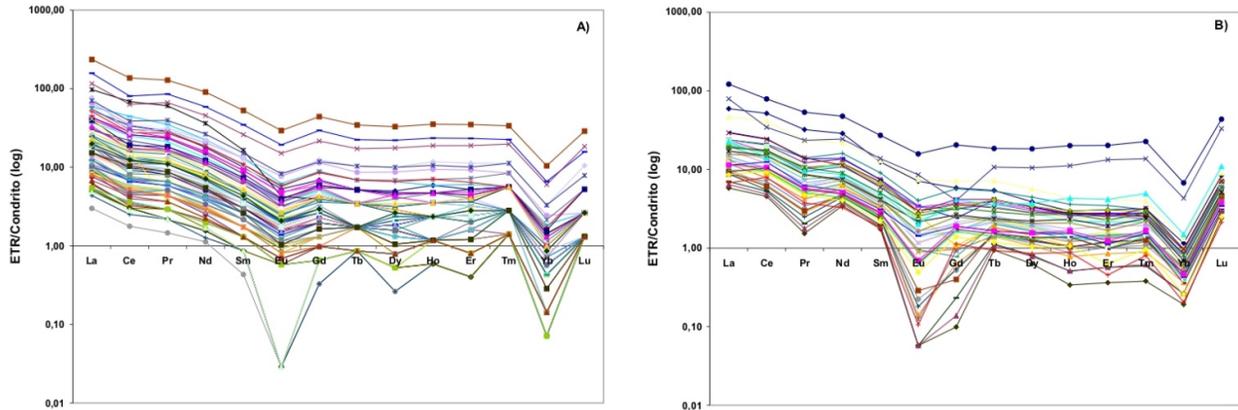


Fig. 5. Patrones de distribución de ETR normalizados frente a composición condritica (CI) para las muestras de a) sección quebrada Zorca (TQZ); y b) sección Delicias-Villa Páez (TVP).

Estos patrones coinciden, en gran medida, con el mostrado por sedimentos derivados de fuentes provenientes de corteza continental superior diferenciada (GIRTY *et al.* 1996). ARMSTRONG *et al.* (1999) notan patrones similares en muestras de chert que se encuentran en cuencas cercanas a márgenes continentales, donde la geoquímica de los ETR está controlada por el material detrítico terrígeno aportado.

Por otro lado, las muestras pertenecientes a la sección Mina La Molina se caracterizan por patrones de distribución de ETR/CI que pueden ser divididos en dos familias. La primera (figura 6A), constituida

principalmente por muestras de calizas-margas fosfáticas y lutitas carbonáticas, con un patrón de distribución similar al observado en las muestras de las secciones de quebrada Zorca y Delicias-Villa Páez. La segunda familia (figura 6B), constituida fundamentalmente por cherts y calizas, los cuales exhiben un patrón caracterizado por mostrar un leve enriquecimiento en LETR (menor al mostrado en los anteriores patrones analizados), y una desaparición significativa de las anomalías negativas de Eu, las cuales, incluso toman valores positivos para algunas de las muestras.

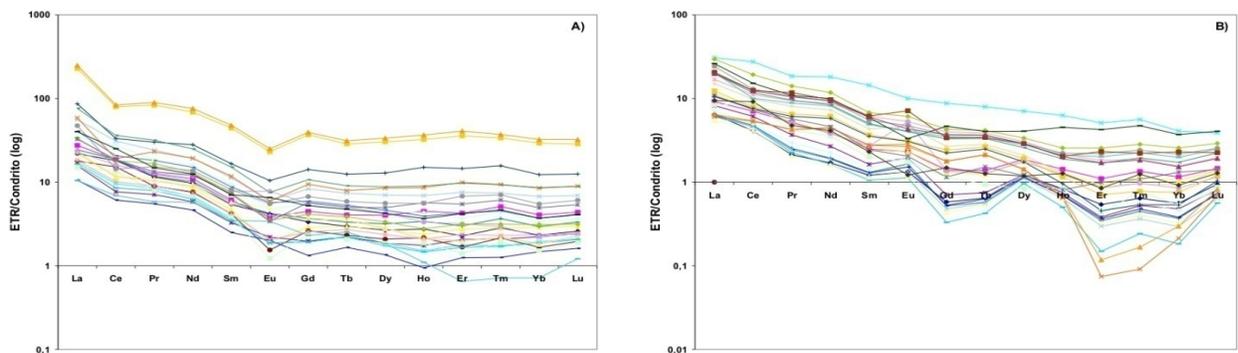


Fig. 6. Patrones de distribución de ETR normalizados frente a composición condritica (CI) para las muestras de la sección Mina La Molina (TLM). A) Lutitas carbonáticas -calizas fosfáticas; y B) Chert -calizas margosas.

Los patrones de distribución de ETR permiten proponer que la química de los chert presentes en la sección Mina La Molina se encuentra fuertemente controlada por un componente hidrotermal. MICHARD (1989) y GERMAN *et al.* (1999) encuentran que las principales anomalías de Eu ($Eu/Eu^* \approx 10$) presentes en aguas marinas, se asocian a fuentes de fluidos hidrotermales. Por su parte, MURRAY *et al.* (1991), CHEN *et al.* (2006) y YU *et al.* (2009), indican que las anomalías positivas de Eu encontradas en un grupo

numeroso de chert, son el producto del control ejercido por una fuente hidrotermal local sobre la química de las rocas analizadas. Este aspecto permitió a los autores antes citados, asociar los chert que presentaron anomalías positivas en Eu a un ambiente de depositación ubicado en las proximidades de una zona de expansión de piso oceánico.

En este mismo orden de ideas, el enriquecimiento en el contenido de Fe y Mn ha sido utilizado por diversos autores como indicador de contribución hidrotermal en

la química de sedimentos y rocas (BOSTRÖM & PETERSON 1969; ADACHI *et al.* 1986; YAMAMOTO 1987; YAMAMOTO *et al.* 1997; YAMAMOTO 1998). Utilizando el diagrama ternario Mn-Fe-Al (figura 7) propuesto por BOSTRÖM & PETERSON (1969) y ADACHI *et al.* (1986), se puede apreciar como las muestras pertenecientes a la sección Mina La Molina, caen dentro de los campos designados para materiales derivados de fuentes hidrotermales y no-hidrotermales, mientras que las muestras de las secciones quebrada Zorca y Delicias-Villa Páez, se ubican exclusivamente dentro del campo correspondiente a material derivado de fuente no-hidrotermal.

De igual manera, es posible utilizar los valores de la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$ como una medida relativa de la contribución hidrotermal o continental sobre la química de sedimentos marinos, con valores bajos de la relación indicando un mayor aporte hidrotermal (BOSTRÖM & PETERSON 1969; ADACHI *et al.* 1986; YAMAMOTO 1987; YAMAMOTO *et al.* 1997; YAMAMOTO 1998). Por ejemplo, en precipitados provenientes de emanaciones hidrotermales ocurridas en zonas de *rise* del Pacífico este, se presentan relaciones bajas con valores cercanos a 0,01 (BOSTRÖM & PETERSON 1969). Por otro lado, para muestras de chert y lutitas “hidrotermales” pertenecientes al Complejo Franciscano, costa de California-USA, se han reportado valores promedio en la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$ de 0,30 y 0,37 respectivamente (YAMAMOTO 1987); mientras que para chert y lutitas “no-hidrotermales”

pertenecientes al Complejo Mino, parte central de Japón, se reportan relaciones con valores promedio de 0,65 y 0,72 respectivamente (YAMAMOTO *et al.* 1997).

La variación estratigráfica del aporte hidrotermal dentro de la sección de Mina La Molina se puede interpretar a partir de la figura 8, en la cual, los perfiles estratigráficos correspondientes a Eu/Eu^* y $Al/(Al+Fe+Mn)$ muestran un comportamiento de “imagen especular”. En los perfiles se pudieron identificar cuatro unidades o zonas quimioestratigráficas claras, distinguidas como TLM-H I, TLM- H II, TLM- H III y TLM- H IV. La zona TLM-H I se caracteriza por exhibir señales que representan un aporte hidrotermal bajo dentro de la secuencia. La zona TLM- H II representa la zona con los mayores valores de Eu/Eu^* (así como los menores valores en las relaciones $Al/(Al+Fe+Mn)$), lo que se interpreta como un intervalo de sedimentación controlado por un considerable aporte hidrotermal. El inicio de esta zona coincide con el límite propuesto para la base del MFT (GARBÁN 2010). La zona TLM-H III exhibe fluctuaciones en ambas relaciones (siempre con comportamientos opuestos), lo cual se interpreta como un intervalo de aporte hidrotermal variable. Por último, la zona TLM- H IV se inicia con un incremento en las señales químicas (aumento en las anomalías positivas de Eu y concentraciones de Fe y Mn) que se interpreta como una influencia hidrotermal significativa, que se torna menor hacia la parte superior de la sección.

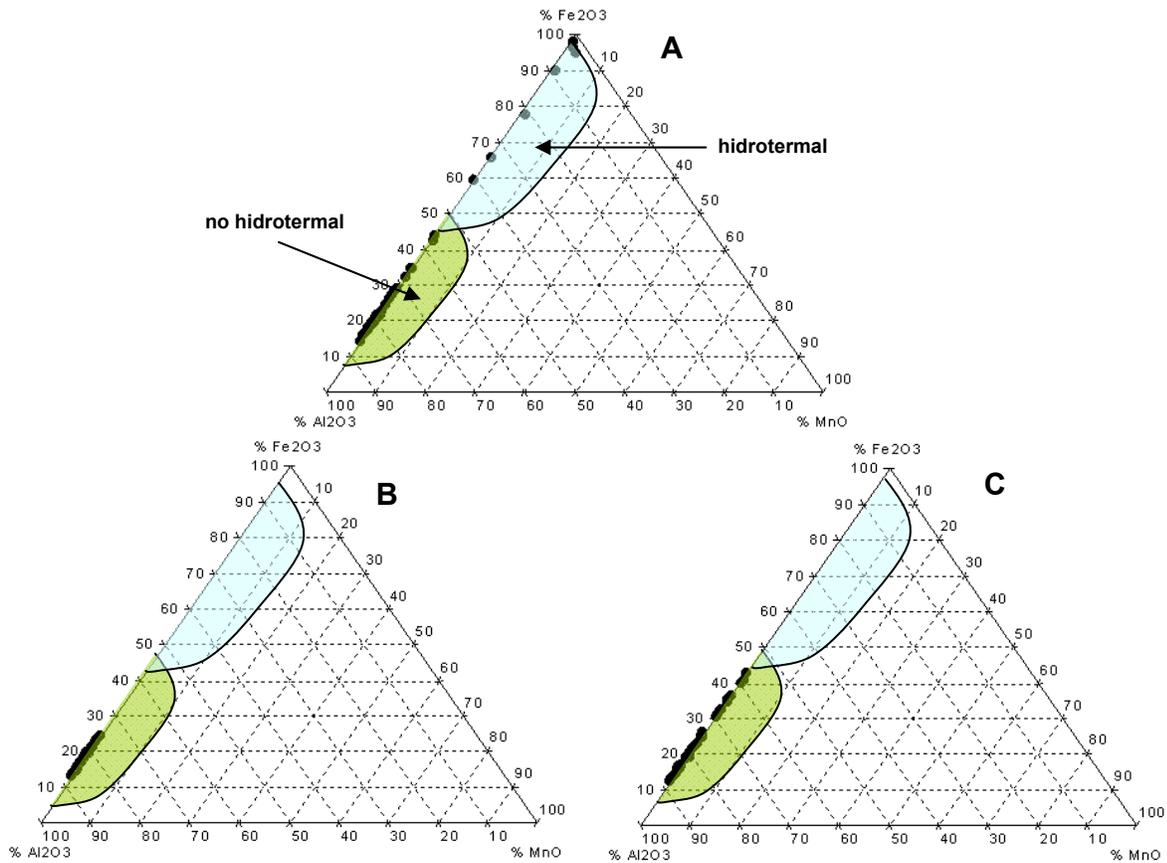


Fig. 7. Diagramas ternarios Al-Fe-Mn para las muestras de las secciones de a) Mina La Molina; b) quebrada Zorca; y c) Delicias-Villa Páez. Se demarcan los campos propuestos por ADACHI et al. (1986) para discriminar sedimentos de origen hidrotermal y no hidrotermal.

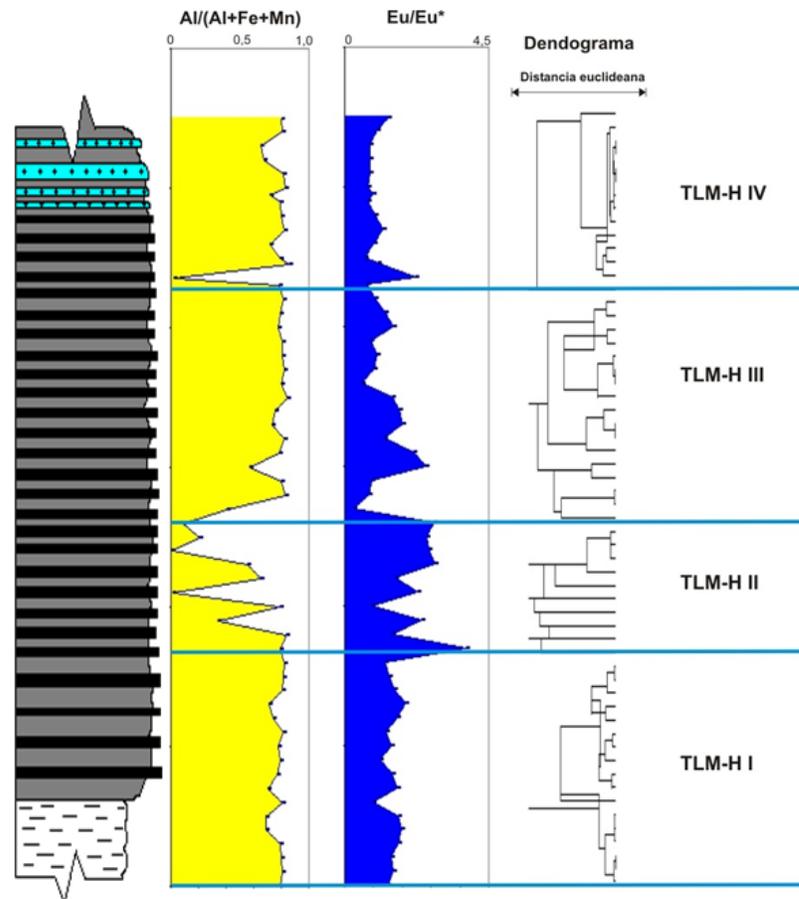


Fig. 8. Zonas quimioestratigráficas asociadas a cambios en el aporte hidrotermal en la sección Mina La Molina (ver leyenda de la columna en Fig. 2).

Ambiente de deposición del Miembro Ftanita de Táchira

MURRAY *et al.* (1992a) proponen que los patrones de distribución de Elementos de tierras raras normalizados (ETR_n) para chert que se depositan en ambientes cercanos a márgenes continentales (con gran influencia de material terrígeno), deben ser similares a los mostrados por materiales terrígenos diferenciados (lutita promedio, por ejemplo). Los patrones de distribución de ETR_n en materiales terrígenos diferenciados se caracterizan por presentar una forma “llana”, con una pérdida importante de las anomalías de Ce ($Ce/Ce^* \approx 1$) y un ligero enriquecimiento de los ETRL frente a ETRP.

En chert depositados en ambientes de océanos abiertos (pelágicos), los patrones de distribución de ETR_n tienden a parecerse a los mostrados por las aguas marinas modernas. Uno de los rasgos más emblemáticos mostrado por los patrones de distribución de ETR_n en aguas marinas modernas, es la presencia de una marcada anomalía negativa en Ce, como consecuencia del fraccionamiento sufrido entre la especie oxidada Ce^{4+} , y la especie reducida Ce^{3+} . Por otro lado, y como consecuencia del acomplejamiento preferencial

mostrado por los ETRP, el patrón de distribución de ETR_n de las aguas marinas modernas, presenta un marcado empobrecimiento de ETRL frente a ETRP. Situaciones intermedias pueden generarse y causar efectos directos sobre los patrones de ETR_n registrado en los chert. En condiciones de ambientes oceánicos abiertos donde se presenta alguna influencia de material terrígeno, los valores absolutos en las anomalías de Ce tienden a disminuir, así como el fraccionamiento generado entre ETRL y ETRP. Por otro lado, en ambientes con influencia hidrotermal, se puede ver incrementado el contenido total de ETR y aparecer de manera significativa, anomalías positivas en Eu ($Eu/Eu^* > 1$; MURRAY *et al.* 1992a).

En la sección de quebrada Zorca, las muestras de chert se caracterizan por presentar valores de anomalías de Ce y Eu ligeramente negativas (Ce/Ce^* entre 0,64 y 0,92; Eu/Eu^* entre 0,78 y 1,18) con un patrón de distribución llano, el cual muestra una pequeña tendencia de enriquecimiento hacia los ETRP, la cual se ve interrumpida por una disminución abrupta en los valores de Yb (figura 9). Esta aparente anomalía negativa en Yb puede ser producto de un artificio analítico, el cual

surge como consecuencia de la cercanía entre los valores de las concentraciones de Yb reportadas para las muestras de cherts y el límite de detección para este elemento, de acuerdo a la técnica analítica utilizada. Es por esta razón que para estimar el posible fraccionamiento existente entre los ETRL y ETRP en esta sección, se prefirió utilizar como parámetro la relación La_{nPAAS}/Tm_{nPAAS} (para las otras secciones si se utilizó la relación La_{nPAAS}/Yb_{nPAAS}). Esta relación se presenta en un intervalo que va de 1,06 hasta 0,35, con un valor promedio de $0,65 \pm 0,18$; estos valores confirman la tendencia de un ligero empobrecimiento de los ETRL frente a los ETRP establecida anteriormente.

La distribución estratigráfica de los patrones de ETR_{PAAS} en esta población no muestra una variación

significativa en los valores de Ce/Ce^* o Eu/Eu^* , manteniéndose relativamente constante a lo largo de la sección. Los patrones asociados a estas muestras (patrón de distribución llano, con pérdida de anomalías negativas de cerio y leve enriquecimiento de ETRP sobre ETRL) reflejan condiciones características de un ambiente de depositación intermedio entre un ambiente oceánico abierto y uno cercano a márgenes continentales, con un importante aporte de material terrígeno (MURRAY 1994). En consecuencia a esto, se postula que la secuencia asociada a la sección de quebrada Zorca se encuentra reflejando un ambiente de depositación hemipelágico, probablemente en la zona externa de una plataforma extendida o cercana a una zona de talud o elevación continental.

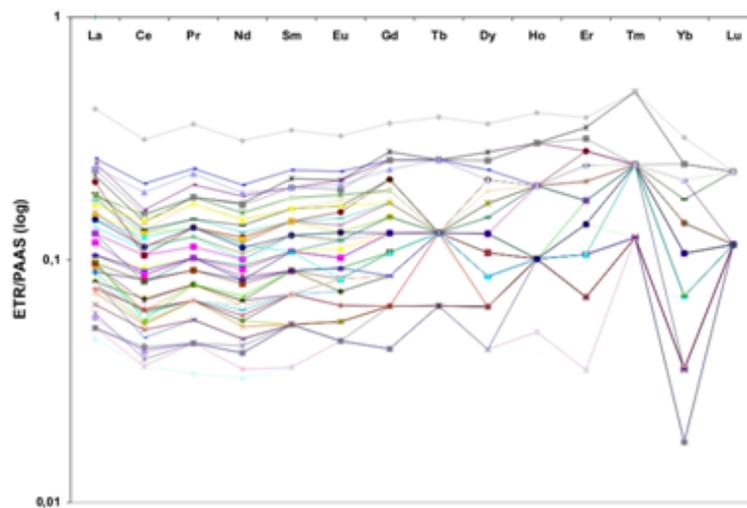


Fig. 9. Patrón de distribución de ETR (normalizado frente a PAAS) para los chert de la sección quebrada Zorca.

A partir de la aplicación del diagrama de discriminación La_n/Ce_n vs. $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ propuesto por MURRAY (1994), se pudo establecer el ambiente de depositación de las secuencias de chert estratificado pertenecientes al MFT (figura 11). La relación La_n/Ce_n (normalizado frente a PAAS) refleja el comportamiento relativo de Ce (en función de sus anomalías), existiendo un notable contraste entre los valores de las relaciones encontradas para ambientes de márgenes continentales, pelágicos y de expansión de pisos oceánicos (MURRAY 1994). Para chert asociados a ambientes de márgenes continentales, el valor de la relación La_n/Ce_n se encuentra ≈ 1 , registrando la influencia de material terrígeno. En un extremo opuesto, los chert cercanos a las zonas de expansión de pisos oceánicos (océano abierto profundo) se caracterizan por valores en la relación $La_n/Ce_n \approx 3,5$, registrando de esta manera, el marcado empobrecimiento de Ce en las aguas oceánicas. Por su parte, los chert pelágicos suelen presentar valores intermedios en la relación La_n/Ce_n ,

como consecuencia de la adición preferencial de Ce (con respecto a La), a partir de la tasa de acumulación de sedimentos pelágicos, lo cual permite que el registro químico sedimentario del agua de mar (empobrecida en Ce) sea paulatinamente borrado (MURRAY 1994). Combinando los valores de La_n/Ce_n con las relaciones de $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ ha sido posible establecer campos definidos, los cuales permiten diferenciar los distintos ambientes de depositación para los chert oceánicos.

En la figura 10 se aprecia como la mayoría de las muestras de chert del MFT se agrupan dentro, o en las cercanías, del campo correspondiente a un ambiente de margen continental, con una parte de ellas (pertenecientes todas a la sección de Mina de La Molina) claramente alejadas de los distintos campos previamente establecidos (margen continental-pelágico-dorsal oceánica). Para estas últimas muestras se propone un nuevo campo que pudiese estar indicando el efecto hidrotermal sobre muestras de chert en un ambiente con

suficiente influencia de aporte terrígeno, reflejado esto, por una disminución significativa en la relación

$Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ y una relación $La_n/Ce_n \approx 1$.

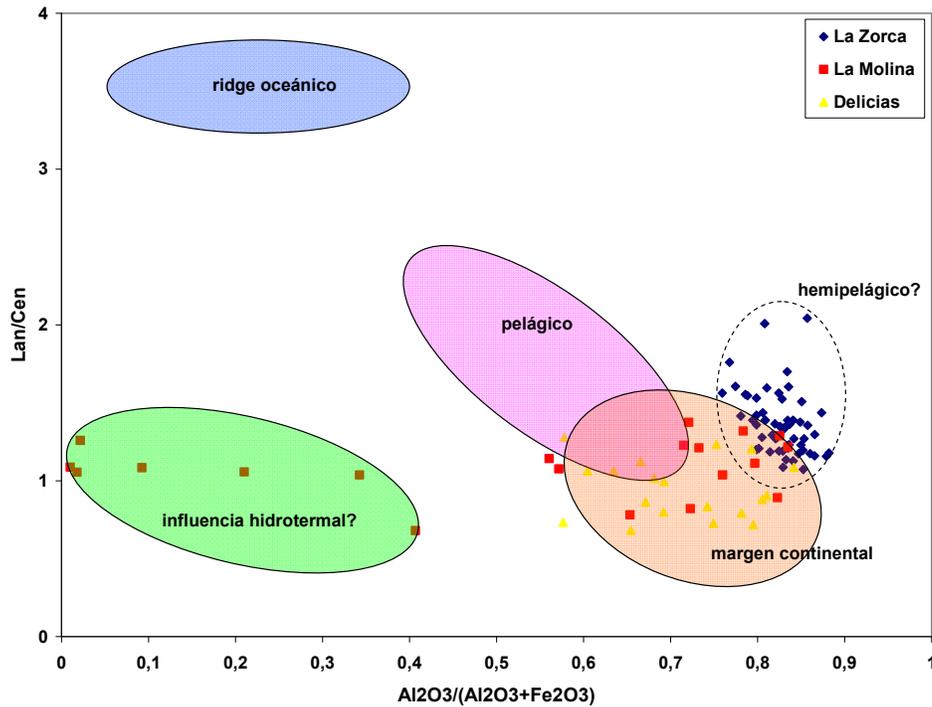


Fig. 10. Diagrama de discriminación La_n/Ce_n vs. $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ aplicado a los chert pertenecientes a las tres secciones estudiadas (modificado de MURRAY 1994).

Otro aspecto importante concerniente al diagrama establecido, es la delimitación de un posible campo asociado a un ambiente hemipelágico. Inicialmente se podría pensar que un ambiente intermedio entre margen continental y pelágico, debería estar ubicado en el área que comparten estos dos campos dentro del diagrama. Sin embargo, es posible apreciar que las muestras correspondientes a la quebrada Zorca (propuestas previamente dentro de un ambiente hemipelágico) se ubican en la zona superior (área delimitada con línea punteada) del campo perteneciente a un ambiente de margen continental. En este sentido es posible interpretar que la variación en la anomalía de cerio (registrada por la relación La_n/Ce_n) es más sensible a los cambios en el aporte de material terrígeno que lo que podría serlo la variación en la relación $Al_2O_3/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$.

Modelo de sedimentación para el Miembro Ftanita de Táchira

Para el modelo de depositación de la secuencia que incluye al MFT, se postula que la sedimentación de la parte basal de la secuencia (lutitas carbonáticas negras) ocurrió en una zona anóxica semi-restringida, a partir de un sistema de cortejo transgresivo (GARBÁN 2010). La presencia de altas concentraciones de elementos

calcófilos y redox sensibles, aunado a un alto contenido de azufre total y de COT en las muestras pertenecientes a este intervalo (GARBÁN 2010), hace suponer la existencia de condiciones euxínicas durante la depositación de esta unidad. La preservación de estructuras sedimentarias hidrodinámicas como laminaciones paralelas (a escala milimétrica o sub-milimétrica), permiten suponer una ausencia total de procesos de bioturbación, lo cual podría interpretarse como una evidencia adicional de condiciones de aguas de fondo anóxicas o con muy baja fugacidad de oxígeno (MACSOTAY *et al.* 2003).

A partir de la aparición de los litotipos característicos del MFT se postula el inicio de un cambio abrupto en el régimen de paleocirculación de las aguas oceánicas en la cuenca, finalizando de esta manera la condición de “estancamiento” o de circulación restringida. La presencia de litofacies características de regímenes de surgencia (chert biogénicos y fosforitas) hace asumir un patrón de circulación vigoroso en las aguas oceánicas durante el momento de la depositación del MFT. Este patrón de circulación, propició el florecimiento de microorganismos sílico-secretoretes, así como el impulso del desarrollo de una alta tasa de productividad primaria, lo cual permitió la sedimentación de la secuencia de chert estratificado del MFT.

Las causas que propiciaron el inicio de la “activación” de los patrones de circulación en las aguas oceánicas durante este período de tiempo, no parecen ser del todo claras. PARRISH & CURTIS (1982) predicen la existencia, durante el Cretácico Tardío, de condiciones de surgencia a lo largo la zona de estudio, basados en un modelo climático donde integran patrones de paleocirculación atmosféricos y oceánicos. MACERALLI & DE VRIES (1987), reconocen los depósitos de surgencias asociados al MFT en la depresión de Táchira, y postulan que su formación (especialmente las litofacies fosfáticas) surge como consecuencia de la generación de corrientes de surgencia producidas por un movimiento físico de las aguas impulsadas por un cambio abrupto de pendiente en la zona de flexura existente entre la plataforma y la denominada provincia de surco. VILLAMIL *et al.* (1999) plantean que la depositación de los cuerpos cretácicos de chert y otras litofacies asociadas a corrientes de surgencia en el norte de Suramérica, surge como consecuencia de una migración (en dirección norte) de la Placa Suramericana hacia un cinturón de paleo-surgencia, donde la combinación de las fuerzas de transporte Ekman y el efecto Coriolis generan patrones vigorosos de surgencia oceánica. Por su parte, ERLICH *et al.* (2000) proponen para esta zona, la ocurrencia de eventos episódicos (quizás estacionales) de surgencia, propiciados por la intensificación de los vientos alisios del este actuando en combinación con una bien establecida Zona de Surgencia Ecuatorial del Pacífico Este (ERLICH *et al.* 1996) y la paleobatimetría local. Por otro lado, REY *et al.* (2004) sugieren que, a partir de un incremento en las condiciones de aridez ocurrido a lo largo del Cretácico Tardío (ERLICH *et al.* 1999; 2000), la fuerza de los vientos permitió el desarrollo de corrientes de surgencia, trayendo como consecuencia un debilitamiento de la pycnoclina, y por ende, una mayor mezcla vertical de las aguas oceánicas.

Un aspecto fundamental a la hora de postular un modelo para la depositación del MFT, es la necesidad de generar propuestas que traten de explicar la ritmicidad que acompaña la depositación de las secuencias de chert estratificados. La alternancia rítmica que acompaña la sedimentación de los chert estratificados presentes en el MFT, puede ser interpretada a partir de dos argumentos disímiles: a) diferenciación sedimentaria producida por pulsos de corrientes de turbidez; o b) presencia de ciclos fluctuantes de productividad biosilíceas (ciclos de productividad-dilución; DECKER 1991; TADA 1991). El establecimiento de un ambiente propicio para el desarrollo de corrientes de surgencia, así como la presencia de otros litotipos asociados a procesos de alta productividad (fosforitas y rocas fosfáticas) interstratificados a lo largo de la secuencia que conforma el MFT, apuntan hacia la clara influencia de

mecanismos que incluyen la presencia de periodos de intensa productividad primaria en el desarrollo de las capas silíceas.

La estratificación rítmica asociada a estos mecanismos puede darse tanto por ciclos de productividad biosilíceas como por ciclos de dilución terrígena o carbonática (DECKER 1991). La estratificación rítmica asociada a ciclos de productividad biosilíceas u opalina contempla la variación en el flujo de ópalo biogénico durante una sedimentación constante de material carbonático o terrígeno. Los ciclos de dilución, por su parte, contemplan una sedimentación oscilante del material carbonático o terrígeno, con un flujo de ópalo biogénico relativamente constante. Cabe destacar que para ambos mecanismos, la generación de alternancias silíceo-calcareas resulta ser bastante compleja, ya que ambos materiales son influenciados por ciclos de bioproductividad. Si la sedimentación de la secuencia surge a partir de ciclos de productividad biosilíceas, las capas opalinas tienden a ser de mayor o igual espesor que las capas arcillosas o carbonáticas depositadas en el mismo intervalo de tiempo. Por el contrario, si la sedimentación es controlada por ciclos de dilución, las capas de material arcilloso y/o carbonático, tienden a ser considerablemente espesas, en comparación con las capas delgadas de material opalino sedimentado (DECKER 1991). Al observar la relación de espesores existente entre las capas de chert y margas-calizas que conforman las secuencias del MFT, es posible apreciar como las capas de chert tienden a presentar espesores mayores o iguales a las capas de lutitas carbonáticas que las interstratifican (GARBÁN 2010). Esta relación (que se presenta de igual forma en las tres secciones estudiadas) se mantiene de manera invariante, con la excepción de los intervalos donde se observan litotipos fosfáticos, los cuales suelen presentar mayores espesores que las capas de chert. Por otro lado, la presencia de gran cantidad de foraminíferos silicificados asociados a las capas de chert, hace suponer que, el material que conformó el proto-chert se sedimentó bajo el influjo significativo de material carbonático, ocurriendo posteriormente un reemplazamiento diagenético como consecuencia del exceso de la sílice biogénica presente durante este intervalo de depositación.

En la figura 11 se presenta un modelo esquematizado para la formación de las intercalaciones rítmicas de la secuencia de chert estratificados del MFT, basado en el mecanismo de hemicyclos de productividad biosilíceas propuesto por TADA (1991). En el modelo propuesto, se plantea la presencia de un flujo, con una moderada alternancia cíclica, de material carbonático, acompañado de un bajo aporte (constante) de material detrítico y la existencia de hemicyclos de alta productividad biosilíceas. Si bien el mecanismo asociado

a la presencia de hem Ciclos de productividad biosilíceo explica la formación de capas alternadas de proto-chert, es fundamental que ocurra una segregación diagenética para poder formar las capas finales de chert. Sin la existencia de este mecanismo de segregación

diagenética no sería posible obtener capas de chert (≥ 90 % en SiO_2) a partir de zonas de acumulación silíceas que no superan, en promedio, el 71 % de SiO_2 (MURRAY *et al.* 1992b).

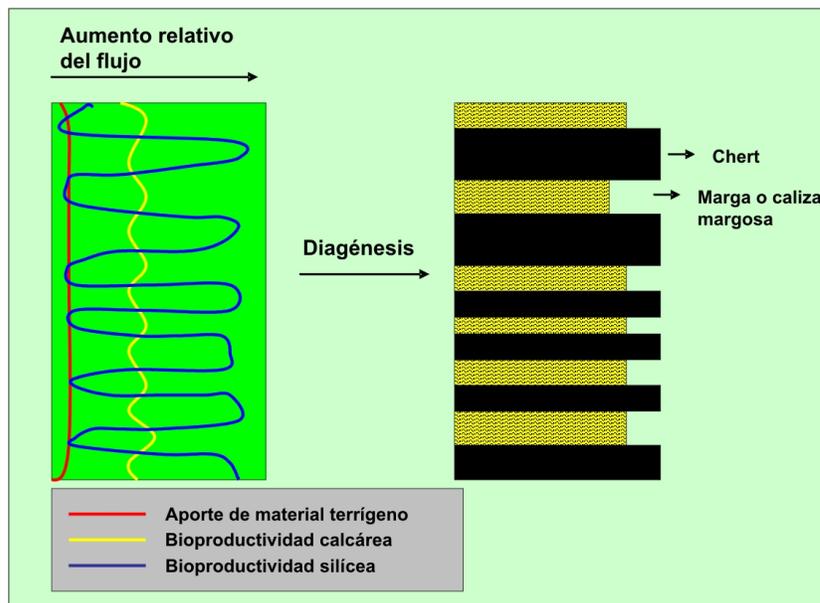


Fig. 11. Modelo de hem Ciclos de bioproductividad silíceo y calcárea para la formación de las intercalaciones rítmicas del MFT.

CONCLUSIONES

De la integración de las interpretaciones generadas a partir del análisis de los resultados obtenidos, es posible postular una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

1) Evidencias geoquímicas (altos valores de % SiO_2 y relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Ca}+\text{Fe})$) y petrográficas (presencia de testas radioláricas recristalizadas) permiten establecer que el principal mecanismo de fijación de sílice disuelta para la generación de la secuencia de chert estratificado del MFT se dio a partir de la captación por parte de microorganismos sílico-secretadores (radiolarios).

2) La interpretación de los diagramas de discriminación La_n/Ce_n versus $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ propuestos por MURRAY (1994) así como los patrones de distribución de ETR_{PAAS} permitieron establecer un ambiente de depositación cercano a margen continental (hemipelágico) para los chert del MFT.

3) Mediante la distribución de las anomalías de europio y la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ se pudo establecer la posible influencia de fuentes hidrotermales sobre la química de los chert presentes hacia las secuencias más septentrionales de la subcuenca, específicamente en aquellas pertenecientes a la sección Mina La Molina.

4) La sedimentación de la parte basal de la secuencia ocurrió en una zona anóxica semi-restringida. Posteriormente, las condiciones paleoceanográficas fueron modificadas cambiando las condiciones de “estancamiento” de las aguas oceánicas y propiciando la generación de vigorosos patrones de circulación de aguas surgentes. Este patrón de circulación estimuló el florecimiento de microorganismos sílico-secretadores, lo cual permitió la sedimentación de la secuencia de chert estratificado del MFT.

5) La ritmicidad que acompaña la secuencia de chert estratificado, responde a la combinación de hem Ciclos de productividad biosilíceo y biocalcárea.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo fue financiado por el CDCH-UCV, bajo el proyecto PI-03-5661-2007/2.

BIBLIOGRAFÍA

- ADACHI M., K. YAMAMOTO & R. SUGISAKI. 1986. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sedimentary Geology*, 47:125-148.
- ARMSTRONG H., A. OWEN & J. FLOYD. 1999. Rare earth geochemistry of Arenig cherts from the Ballantrae Ophiolite and Leadhills Imbricate Zone, southern Scotland: implications for origin and significance to the Caledonian Orogeny. *Journal of the Geological Society*, 156: 549-560.
- BOSTRÖM K. & M. PETERSON. 1969. The origin of aluminum-poor ferromanganous sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. *Marine Geology*, 7: 427-447.
- CARMONA C. 1971. Guía de la excursión a la mina de fosforita "La Molina", estado Táchira. *Memorias Cuarto Congreso Geológico Venezolano*. Boletín de Geología, Publicación Especial 5, Tomo I, 269-272.
- CECIL C. 2004. Eolian Dust and the Origin of Sedimentary Chert. U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1998, 13 p.
- CHEN D., H. QING, X. YAN & H. LI. 2006. Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): Constraints from rare earth element geochemistry of chert. *Sedimentary Geology*, 183: 203-216.
- CVET-COMISIÓN VENEZOLANA DE ESTRATIGRAFÍA Y TERMINOLOGÍA. 1956. Léxico Estratigráfico de Venezuela I. Boletín de Geología, Publicación Especial 1. Editorial Sucre, Caracas, 728 p.
- CVET-COMISIÓN VENEZOLANA DE ESTRATIGRAFÍA Y TERMINOLOGÍA. 1970. Léxico Estratigráfico de Venezuela II. Boletín de Geología, Publicación Especial 4. Editorial Sucre, Caracas, 756 p.
- DECKER K. 1991. Rhythmic bedding in siliceous sediments- an overview. En: Einsele, G., Ricken, W., and Seilacher, A., (Eds.), *Cycles and events in stratigraphy*, Springer-Verlag, New York, 464-479.
- ERLICH R., A. ASTORGA, Z. SOFER, L. PRATT & S. PALMER. 1996. Palaeoceanography of organic carbon-rich rocks of the Loma Chumico Formation of Costa Rica, Late Cretaceous, eastern Pacific. *Sedimentology* 43: 691-718.
- ERLICH R., O. MACSOTAY, A. NEDERBRAGT & M. LORENTE. 1999. Palaeoecology, palaeogeography and depositional environments of Upper Cretaceous rocks of western Venezuela. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 153: 203-238.
- ERLICH R., O. MACSOTAY, A. NEDERBRAGT & M. LORENTE. 2000. Birth and death of the "La Luna Sea" and origin of the Tres Esquinas phosphorites. *Journal of South America Earth Sciences*, 13: 21-45.
- GARBAN G. 2010. *Geoquímica y estratigrafía del Miembro Ftanita de Táchira, Formación La Luna, Venezuela occidental: implicaciones paleoceanográficas y paleoambientales*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Tesis Doctoral, Postgrado de Geoquímica, Caracas, inédito, 402 p.
- GARBÁN G. & M. MARTÍNEZ. 2007. Rare earth, major and trace element composition profiling of bedded chert and siliceous shale sequences across the Santonian-Campanian boundary in western Venezuela. In: *23rd International Applied Geochemistry Symposium*, Oviedo, España, p. 111.
- GERMAN C., J. HERGT, M. PALMER & J. EDMOND. 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS ventfield, 218N East Pacific Rise. *Chemical Geology*, 155: 65-75.
- GIRTY G., D. RIDGE, C. KNAACK, D. JOHNSON & R. AL-RIYAMI. 1996. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. *Journal of Sedimentary Research*, 66: 107-118.
- GONZÁLEZ DE JUANA C., J. ITURRALDE & X. PICARD. 1980. Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas, Ediciones Foninves, Caracas, 1031 p.
- HALAMIC J., V. MARCHIG & S. GORIĆAN. 2005. Jurassic radiolarian cherts in north-western Croatia: geochemistry, material provenance and depositional environment. *Geologica Carpathica*, 56: 123-136.
- HEDBERG H. & L. SASS. 1937. Sinopsis de las formaciones geológicas de la parte occidental de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela. *Boletín de Geología y Minerología, Servicio Técnico de Geología y Minería*, Caracas-Venezuela, 2-4: 83-84.
- HEIN J.R. & J.T. PARRISH. 1987. Distribution of siliceous deposits in space and time. En: J.R. Hein ed., *Siliceous sedimentary rock-hosted ores and petroleum*, pp. 10-57. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc.
- HEMINGWAY B. & A. NITKIEWICZ. 1995. Variation of the enthalpy of solution of quartz in aqueous HF as a function of sample particle size. U.S. Geological Survey Open-File Report 95-510, 5 p.
- KATO Y., K. NAKAO & Y. ISOZAKI. 2002. Geochemistry of Late Permian to Early Triassic pelagic cherts from southwest Japan: implications for an oceanic redox change. *Chemical Geology*, 182: 15-34.
- KHALIL K., C. RABOUILLE, M. GALLIARI, K. SOETAERT, D. DEMASTER & O. RAGUENEAU. 2007. Constraining biogenic silica dissolution in marine sediments: A comparison between diagenetic models and experimental dissolution rates. *Marine Chemistry*, 106: 223-238.
- KIDDER D. & D. ERWIN. 2001. Secular distribution of biogenic silica through the Phanerozoic: comparison of silica-replaced fossil and bedded cherts at the series level. *The Journal of Geology*, 109: 509-522.

- KIDDER D. & S. MUMMA. 2003. Silica-replaced oolites, bedded shelf cherts and Paleozoic changes in the silica cycle. *Sedimentary Geology*, 162: 159-166.
- MACERALLI C. & T. DE VRIES. 1987. Late Cretaceous upwelling and anoxic sedimentation in northwestern South America. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 59: 279-292.
- MACSOTAY O., R. ERLICH & T. PERAZA. 2003. Sedimentary structures of the La Luna, Navay and Querecual Formations, Epper Cretaceous of Venezuela. *Palaios*, 18: 334-348.
- MALIVA R., A. KNOLL & R. SIEVER. 1989. Secular change in chert distribution: a reflection of evolving biological participation in the silica cycle. *Palaios*, 4: 519-532.
- MARCUCCI E. 1976. Las ftanitas del Cretácico Superior de Venezuela Occidental y Oriental: tipo, origen, ambiente de formación y cambios diagenéticos. II Congreso Latinoamericano de Geología, Caracas, Noviembre 1973, *Memoria Boletín Geológico, Publicación especial 7*, II: 1277-1307.
- MCLENNAN S. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B., and McKay, G., (Eds.), *Reviews in Mineralogy* 21, *Mineralogical Society of America*: 169-200.
- MICHARD A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 745-750.
- MURRAY R. 1994. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology*, 90: 213-232.
- MURRAY R., M. BUCHHOLTZ TEN BRINK, D. GERLACH, G. RUSS & D. JONES. 1992a. Interoceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1897-1913.
- MURRAY R., M. BUCHHOLTZ TEN BRINK, D. GERLACH, G. RUSS & D. JONES. 1992b. Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associates host sediment: Assessing the influence of chemical fractionation and diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2657-2671.
- MURRAY R., M. BUCHHOLTZ TEN BRINK, D. GERLACH, G. RUSS & D. JONES. 1991. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex Monterey Group, California: assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1875-1895.
- MUTTONI G. & D. KENT. 2007. Widespread formation of cherts during the early Eocene climate optimum. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 253: 348-362.
- PARRISH J. & R. CURTIS. 1982. Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 40: 31-66.
- RAGUENEAU O., P. TRÉGUER, A. LEYNAERT, R. ANDERSON, M. BRZEZINSKI, D. DEMASTER, R. DUGDALE, J. DYMOND, G. FISCHER, R. FRANÇOIS, C. HEINZE, E. MAIER-REIMER, V. MARTIN-JÉZÉQUEL, D. NELSON & B. QUÉGUINER. 2000. A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change*, 26: 317-365.
- RENTON J., M. HEALD & C. CECIL. 1969. Experimental investigation of pressure solution of quartz. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39: 1107-1117.
- RENZ O. 1959. Estratigrafía del Cretáceo en Venezuela occidental. *Boletín Geológico*, 5: 3-48.
- REY O., J. SIMO & M. LORENTE. 2004. A record of long- and short-term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-early Campanian), Venezuela. *Sedimentary Geology*, 170: 85-105.
- RUITZ-ORTIZ P., M. BUSTILLOS & J. MOLINA. 1989. Radiolarite sequences of the Subbetic, Betic Cordillera, Southern Spain. In: Hein, J., and Obradovic, J., (Eds.); *Siliceous deposits of the Thetys and Pacific regions*. Springer Verlag, 107-127.
- SIEVER R. 1992. The silica cycle in the Precambrian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3265-3272.
- TADA R. 1991. Origin of rhythmical bedding in middle Miocene siliceous rocks of the Onnagawa Formation, northern Japan. *Journal of Sedimentary Petrology*, 61: 1123-1145.
- TRÉGUER P., D. NELSON, A. VAN BENNEKOM, D. DEMASTER, A. LEYNAERT & B. QUÉGUINER. 1995. The silica balance in the ocean: a reestimate. *Science*, 268: 375-379.
- TRUMP G. & A. SALVADOR. 1964. Guidebook to the geology of western Táchira. Asociación Venezolana de Geología, Mineralogía y Petrología. Guía de excursiones, 25 p.
- VILLAMIL T., C. ARANGO & W. HAY. 1999. A plate tectonic-paleoceanographic hypothesis to explain Late Cretaceous chert deposition in NW South America. In: Barrera, E., and Johnson, C. (Eds.), *Evolution of Cretaceous Oceans and Climate*. Geological Society of America, Special Papers, 332.
- YAMAMOTO K. 1987. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes. *Sedimentary Geology*, 52: 65-108.
- YAMAMOTO K. 1998. A possible mechanism of rhythmic alternation of bedded cherts revealed by their chemical composition. *Journal of Earth and Planetary Sciences*, Nagoya University, 45: 29-39.

YAMAMOTO K., K. NAKAMARU & M. ADACHI. 1997. Depositional environments of “accreted bedded cherts” in the Shimanto terrane, Southwest Japan, on the basis of major and minor element compositions. *Journal of Earth and Planetary Science*, Nagoya University, 44: 1-19.

YU B., H. DONG, E. WIDOM, J. CHEN & CH. LIN. 2009. Geochemistry of basal Cambrian black shales and cherts from the Northern Tarim Basin, Northwest China: Implications for depositional setting and tectonic history. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34: 418-436.