

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**RECONSTRUCCIÓN DE LAS CONDICIONES PALEOAMBIENTALES DE
SEDIMENTACIÓN EN LA FORMACIÓN LA PASCUA (BLOQUE BOYACÁ, FAJA
PETROLÍFERA DEL ORINOCO) APLICANDO TÉCNICAS DE EXTRACCIONES
QUÍMICAS SECUENCIALES**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela por la Br. Rebeca
Andreina Mirabal Mora para optar por el Título de
Licenciada en Geoquímica

Caracas, Octubre de 2015

Caracas, Octubre de 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Química, departamento de Geoquímica, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Rebeca A. Mirabal M., titulado:

“Reconstrucción de las condiciones paleoambientales de sedimentación en la Formación La Pascua (Bloque Boyacá, Faja Petrolífera del Orinoco) aplicando técnicas de extracciones químicas secuenciales”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Licenciado en Geoquímica, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

Prof. Santiago Marrero

Jurado

Prof. Carlos Barrios

Jurado

Prof. Mauricio Hernández

Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haber diseñado este camino para mí y bendecirme con el logro de una meta que me permite disfrutar del sabor del triunfo con todas las personas que me han acompañado en este trayecto de la vida.

A mis padres Oscar Mirabal y María Mora, por haber sido base, sustento y guía en cada momento de elección.

Al profesor Manuel Martínez, por compartir conmigo su sabiduría, amistad y estar siempre disponible en los tiempos de crisis producida por dudas, cansancio y desaliento. Lo recordaré toda la vida!

A mis tutores Grony Garbán y Muricio Hernández, por aceptarme, ayudándome con su orientación y guía en la etapa culminante y final de la carrera.

A mis profesores Carlos Barrios y Raiza Fernández, quienes con paciencia, agrado y profesionalismo supieron darme la orientación necesaria para alcanzar esta meta.

A mis tíos Milagro Mora y Ricardo Robles, por brindarme la seguridad, tranquilidad y provisión en un hogar estable, haciéndome sentir como en mi propia casa.

A mi tía María de Lourdes Vargas y a mi prima Zhandra Marín por abrir las ventanas de las posibilidades profesionales y competitivas en el área científica de la industria y producción.

A mi novio Boris Laguado, quien llegó a mi vida en el momento perfecto para ocupar el lugar especial asignado al compañero de vida.

A continuación voy a nombrar algunas personas, no son todas porque son muchas las personas que hicieron inolvidable mi paso por la Ilustre Universidad Central de Venezuela. Pido de antemano disculpa a los que no nombraré, saben que los llevaré en el corazón de por vida y siempre estaré por ahí recordándolos a través del tiempo: Yulimar De Araujo (yoleej), Luis

Omaña, Francis Núñez (Fanchi), Dubraska González (Dubi), Jesús Suárez (el guapo), Luis Arreaza, Lismar (Liss), Ana Del Nogal (Mi Any), Viviana Massi, Ramses Lessman, Jesús Camejo (Chú), Miguel Caraballo (Caripe), Manuel Luces, Luis González (el gocho), Luis Mujica, Jesús Rey (Osito) y en estos últimos tiempos Marlene Flores y Francisco Contreras. Gracias a todos por creer en mis capacidades y sostenerme con su ánimo en el camino andado en estos años... Juntos pasamos horas de desvelo entre libros, trabajos y celebraciones. Gracias por la risa y por el llanto, por la paciencia y por la impaciencia. Gracias por hacer mi vida universitaria plenamente feliz cada uno a su manera....

Los amo inmensamente!

Dios me los bendiga a todos!

RESUMEN

El propósito de este estudio fue llevar a cabo la caracterización quimioestratigráfica de los litotipos detríticos de la Fm. La Pascua, Cuenca Oriental de Venezuela, con el propósito de determinar las condiciones redox que prevalecieron durante la depositación de esta secuencia sedimentaria. Para ello, fueron recolectadas 20 muestras de núcleos poco consolidados cuya litología corresponde a lutitas-limolitas y a sedimentos tamaño arena y grava, embebidos en crudo. Las muestras fueron sometidas a extracción soxhlet, tamizadas y llevadas a solución mediante el método de digestión total 3052 asistido por microondas y el método de extracción secuencial BCR. Las soluciones resultantes fueron analizadas por las técnicas espectrométricas (ICP-MS) e (ICP-OES). De este modo, pudo determinarse la concentración de Fe, Mg, Mn, Na y K. En adición al análisis químico, se llevó a cabo la determinación de la composición mineralógica de las muestras originales mediante DRX, así como análisis de COT y S_{total} .

Este estudio fue realizado a partir de la interpretación de perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual, así como a través de análisis estadístico descriptivo y multivariado de los atributos químicos. El comportamiento de estos atributos a lo largo de toda la secuencia permitió establecer dos asociaciones geoquímicamente distintas (fosfática y clástica). Además, indicó variaciones importantes en las alturas estratigráficas 2774' y 2774'2'' que sugieren cambios tanto clásticos como redox en el ambiente sedimentario. Estos cambios son atribuidos a un incremento en el nivel del mar por el avance de un evento transgresivo, en el cual, las condiciones óxicas de depositación fueron posteriormente alternadas con condiciones euxínicas hacia el tope de la sección sedimentaria.

Los resultados de la extracción química secuencial presentaron de manera más clara y directa la información referente a las condiciones redox de la sección sedimentaria en estudio. Sin embargo, los datos aportados por la digestión total permitieron realizar interpretaciones de procedencia sedimentaria, mediante los cual se determinó que la litología de los sedimentos de esta sección estratigráfica, corresponde a rocas metamórficas de origen félsico que carecen de reciclaje sedimentario. Por lo tanto se propuso al Escudo de Guayana como principal fuente de sedimentos. De esta manera, los datos geoquímicos obtenidos en este estudio, permitieron complementar la información geológica existente de la Fm. La Pascua.

Palabras clave: Sedimentación; Especiación; Paleoambiente; Redox; Geoquímica; Terciario

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	12
2.- OBJETIVOS.....	14
Objetivo general.....	14
Objetivos específicos	14
3.- MARCO TEÓRICO.....	15
3.1 Bases teóricas.....	15
3.1.1 Geoquímica sedimentaria.....	15
3.1.2 Estratigrafía y quimioestratigrafía.....	16
3.1.3 Elementos químicos indicadores de condiciones paleoambientales	16
3.1.4 Marcadores de condiciones redox	22
3.1.5 Procedencia sedimentaria.....	26
3.1.6 Índice de alteración química	33
3.1.7 Extracciones químicas.....	35
3.1.8 Tratamiento estadístico	40
3.2 Antecedentes.....	41
3.2.1 Estudios referentes a extracciones químicas y geoquímica sedimentaria	42
3.2.2 Geología regional de la Faja Petrolífera del Orinoco.....	52
3.2.3 Geología local de la Formación La Pascua	59
4.- MARCO METODOLÓGICO	61
4.1. Etapa preliminar.....	63
4.1.1. Ubicación geográfica del área de estudio.....	63
4.1.2. Protocolo de muestreo y preservación	64
4.2. Selección y tratamiento previo de las muestras	67

4.2.1. Selección de las muestras.....	67
4.2.2. Extracción del crudo.....	68
4.2.3 Selección del tamaño de grano adecuado para el análisis	70
4.3. Análisis químico	71
4.3.1 Carbono orgánico total y azufre	72
4.3.2. Mineralogía de roca total.....	73
4.3.3 Descomposición química de las muestras.....	74
4.3.4 Concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza	78
4.4. Análisis estadístico.....	79
4.4.1. Análisis estadístico descriptivo	79
4.4.2. Análisis estadístico multivariante.....	80
4.5. Interpretación global de los resultados	81
5- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	82
5.1 Caracterización mineralógica de las muestras	82
5.2 Extracción secuencial.....	84
5.2.1 Extractos.....	85
5.2.2 Integración de los resultados de ambos extractos	90
5.3 Digestión total.....	92
5.3.1 Geoquímica sedimentaria.....	92
5.3.2 Quimioestratigrafía.....	107
5.4 Interpretación global de los resultados	117
6- CONCLUSIONES	120
7- RECOMENDACIONES	121
8- REFERENCIAS	123
9- APÉNDICE	133

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Ejemplo de clasificación redox del ambiente depositacional.....	16
Tabla 2.	Ejemplo de principales especies de elementos traza bajo condiciones óxicas y anóxicas.....	17
Tabla 3.	Ejemplo de técnicas espectrométricas empleadas en la determinación de elementos traza en muestras de sedimento.....	35
Tabla 4.	Ejemplo de flujos comúnmente usados en descomposición de muestras por fusión.....	37
Tabla 5.	Muestras de núcleo de la Formación La Pascua.....	67
Tabla 6.	Tamices y su respectivo tamaño de malla.....	69
Tabla 7.	Elementos analizados mediante las técnicas espectrométricas.....	77
Tabla 8.	Correlación de los elementos analizados frente a Al.....	92
Tabla 9.	Asociaciones químicas determinadas en la Formación La Pascua.....	108
Tabla 10.	Quimiofacies determinadas para la Asociación Fosfática.....	110
Tabla 11.	Quimiofacies determinadas para la Asociación Clástica.....	111
Tabla 12.	Sub-asociaciones químicas determinadas en la Formación La Pascua.....	112
Tabla 13.	Quimiofacies determinadas para la Asociación Clástica.....	114
Tabla 14.	Cuadro comparativo entre resultados obtenidos por perfiles quimioestratigráficos.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Ejemplo de distribución de los elementos en un ambiente de plataforma costera.....	22
Figura 2.	Ejemplo de diagrama para discriminar fuente metamórfica y granítica.....	27

Figura 3.	Ejemplo de diagrama para discriminar fuente ígnea.....	27
Figura 4.	Ejemplo de diagrama para discriminación de fuente ígnea-metamórfica.....	28
Figura 5.	Ejemplo de diagrama de clasificación de litología sedimentaria.....	29
Figura 6.	Ejemplo de diagramas para la discriminación de ambiente tectónico.....	31
Figura 7.	Ejemplo de diagrama para la discriminación de procedencia tectónica.....	32
Figura 8.	Ejemplo de diagrama de alteración en rocas y sedimentos siliciclásticos.....	33
Figura 9.	Ejemplo de diagramas para la determinación de reciclado de los sedimentos...	34
Figura 10.	Corte Geológico del flanco norte de la Subcuenca de Maturín.....	52
Figura 11.	Ubicación geográfica de la Faja Petrolífera del Orinoco.....	53
Figura 12.	Sistema de fallas de la Faja Petrolífera del Orinoco.....	54
Figura 13.	Estratigrafía de la Faja Petrolífera del Orinoco.....	56
Figura 14.	Edad de los ciclos transgresivos del terciario en la F.P.O.....	57
Figura 15.	Esquema metodológico.....	61
Figura 16.	Faja Petrolífera del Orinoco y sus subdivisiones administrativas en bloques....	63
Figura 17.	Ubicación del Pozo BMCH 7-22.....	64
Figura 18.	Perfil de perforación del pozo MCH 7-22.....	65
Figura 19.	Almacenamiento de las muestras de núcleo.....	66
Figura 20.	Sistema de extracción soxhlet.....	68
Figura 21.	Equipo Tamizador.....	70
Figura 22.	Preparación de la muestra para el análisis de COT y S.....	72
Figura 23.	Procedimiento para el análisis por DRX.....	73
Figura 24.	Protocolo de extracción secuencial BCR.....	74
Figura 25.	Procedimiento de descomposición total 3051.....	76
Figura 26.	Análisis mineralógico por difracción de rayos-X (semicuantitativo) de las muestras pertenecientes a la Formación La Pascua.....	83

Figura 27.	Diagramas de dispersión Fe-S y Fe-Mn en la fracción reducible.....	85
Figura 28.	Perfil quimioestratigráfico de Fe y S en la fracción reducible.....	86
Figura 29.	Diagrama de dispersión S-Fe en la fracción oxidable.....	87
Figura 30.	Diagramas de dispersión de Zn-Fe y Zn-S en la fracción oxidable.....	87
Figura 31.	Distribución vertical de Fe, S y Zn en la fracción oxidable.....	88
Figura 32.	Distribución vertical de Fe y S en las distintas fracciones de la extracción secuencial.....	90
Figura 33.	Diagramas de dispersión La-Ce y Fe-Al de la digestión total.....	93
Figura 34.	Diagramas de dispersión COT-S de la digestión total.....	94
Figura 35.	Diagrama bivariado Th/U vs Th para determinar el grado de reciclado sedimentario de las muestras de la Formación La Pascua.....	96
Figura 36.	Diagrama de discriminación entre ambiente de depositación marino y continental.....	97
Figura 37.	Normalización REE con CI.....	98
Figura 38.	Diagrama Bivariado Th/Co vs. La/Sc para discriminar composición de la fuente.....	99
Figura 39.	Diagrama de discriminación Cr/V versus Y/Ni para discriminar composición de la fuente.....	100
Figura 40.	Diagrama de discriminación Ni vs. Cr para discriminar composición de la fuente.....	101
Figura 41.	Figura 42. Diagrama de discriminación de roca o rocas fuente de la Formación La Pascua.....	103
Figura 42.	Diagrama bivariado V/Cr vs Ni/Co como indicador de condiciones redox de la Formación La Pascua.....	105
Figura 43.	Diagrama Mo vs Ni/Co como indicador de condiciones paleoambientales de la Formación La Pascua.....	105
Figura 44.	Agrupamiento de variables Formación La Pascua.....	107
Figura 45.	Análisis restringido Asociación Fosfática.....	109

Figura 46.	Análisis restringido Asociación Clástica.....	110
Figura 47.	Agrupamiento de variables sin REE Formación La Pascua.....	111
Figura 48.	Análisis restringido de la Asociación de M.O y de la Asociación redox.....	112
Figura 49.	Perfiles quimioestratigráficos de los elementos Eu y Fe.....	115

1.- INTRODUCCIÓN

El agotamiento de las reservas convencionales y el desarrollo de nuevas tecnologías para su explotación más eficiente han incrementado el interés hacia los crudos pesados y extra pesados, los cuales constituyen el 40% de las reservas mundiales de petróleo. La Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O) cuenta con las mayores acumulaciones de crudos pesados y extra pesados del mundo (Sánchez, 2007). Esta franja es parte de la Cuenca Oriental de Venezuela, la cual posee una extensión en sentido este-oeste de aproximadamente 800Km y de 200Km en sentido norte-sur. Por razones administrativas y operativas, se encuentra dividida en cuatro bloques de extensiones menores, conocidos de oeste a este como Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo (Gutiérrez, 2008). Entre los cuales el Bloque Boyacá es el de interés para este trabajo de investigación.

La necesidad de conseguir grandes acumulaciones de petróleo para satisfacer la demanda energética mundial ha promovido la implementación de distintas metodologías analíticas, con el propósito de establecer nuevos planes de exploración y explotación petrolera cada vez más precisos en el establecimiento de los límites de yacimientos (Gutiérrez, 2008). Sin embargo, a pesar de que se cuenta con diferentes métodos que permiten la definición del modelo estratigráfico en un estudio integrado de yacimiento, hasta el momento no se ha generado una interpretación adecuada para el establecimiento de los ambientes sedimentarios asociados a uno de los sistemas más emblemáticos del Bloque Boyacá de la F.P.O, como lo son los yacimientos presentes en la Formación La Pascua. En los estudios realizados, la imprecisión de los resultados obtenidos se atribuye a que esta sección sedimentaria se compone principalmente de arenas poco consolidadas, lo que genera ciertas limitaciones en los análisis exploratorios. Dentro de estas limitaciones se puede destacar la baja resolución de las líneas sísmicas, debido a que las arenas poco consolidadas no generan fuertes cambios de impedancia acústica; la imposibilidad de preparación de secciones finas para su estudio petrográfico; la homogeneidad de los resultados litológicos obtenidos por rayos gamma en estudios petrofísicos, debido a la composición enriquecida de minerales resistentes en las arenas; y la insuficiencia de información aportada por análisis bioestratigráficos y palinológicos debido a la esterilidad de las muestras en los ambientes continentales. De este modo, es importante implementar diversos métodos de análisis que optimicen la caracterización de los yacimientos, disminuyendo costos, con el propósito de

contribuir en los planes de exploración y explotación futura del área, para aumentar la producción petrolera del país.

Por lo antes expuesto, el presente proyecto pretende establecer las condiciones paleoambientales (ambiente redox) que gobernaron la sedimentación de la Formación La Pascua mediante análisis por extracciones químicas secuenciales del sustrato rocoso. Con el análisis de extracción química secuencial se pretende minimizar el efecto de posible superposición de procesos sedimentarios que conllevan los análisis tradicionales de digestión total de la roca. Por último, los datos obtenidos a través de los análisis químicos serán integrados con los datos geológicos existentes, con la finalidad de contribuir con el establecimiento de la estratigrafía secuencial de la Formación La Pascua, en el Bloque Boyacá de la Faja Petrolífera del Orinoco.

2.- OBJETIVOS

Objetivo general

Reconstruir las condiciones paleoambientales de sedimentación de una secuencia perteneciente a la Formación La Pascua (Eoceno Tardío-Oligoceno Temprano), Campo Boyacá, estado Guárico, mediante datos geoquímicos obtenidos a partir de extracciones secuenciales de especies químicas redox-sensibles y su integración con datos geológicos y bioestratigráficos.

Objetivos específicos

1. Aplicar una metodología de extracción química secuencial que permita extraer las especies indicadoras de paleoambientes.
2. Establecer un análisis comparativo entre los resultados obtenidos mediante las extracciones químicas secuenciales con los correspondientes a la digestión ácida total de las muestras.
3. Analizar el comportamiento geoquímico de los elementos estudiados mediante técnicas de estadística uni y multivariante con el fin de establecer y definir zonas quimioestratigráficas.
4. Definir las condiciones paleoambientales de la secuencia estudiada, mediante la integración de datos geoquímicos, geológicos y bioestratigráficos.

3.- MARCO TEÓRICO

El presente apartado consiste en la descripción de los conceptos básicos necesarios para el desarrollo de este trabajo de investigación, así como de las publicaciones más relevantes, referentes a las extracciones químicas, determinación de paleoambiente y de procedencia sedimentaria que han sido realizadas durante los últimos años. Además de una reseña de los aportes previamente documentados acerca de los rasgos geológicos regionales y locales en los cuales se encuentra enmarcada la zona de estudio.

3.1 Bases teóricas

A continuación se presentan breves definiciones de geoquímica sedimentaria, estratigrafía y quimioestratigrafía, además de las especies indicadoras de paleoambiente y su comportamiento frente a las distintas condiciones de oxigenación del ambiente de depositación, así como las modalidades de extracción y digestión química, describiendo el protocolo de extracción secuencial de mayor importancia hasta la actualidad, mencionando por último algunos de los análisis estadísticos que son típicamente aplicados para el tratamiento de datos en este tipo de determinaciones.

3.1.1 Geoquímica sedimentaria

La geoquímica sedimentaria es una rama de la geoquímica que estudia la abundancia, distribución, comportamiento y movilidad de los elementos químicos, en sedimentos y rocas sedimentarias. La movilidad de los mismos en un sistema sedimentario, viene dada por aquella distribución secundaria propiciada por la meteorización y depende de las propiedades intrínsecas del elemento, así como del ambiente exógeno en el cual se encuentre (Mason y Moore, 1982). La geoquímica sedimentaria se aplica en determinaciones de procedencia y condiciones paleoambientales de sedimentación, considerando que la composición de las rocas clásticas depende principalmente de la composición original del área fuente (Taylor y McLennan, 1985) y de los parámetros que controlan la movilidad de los elementos como, potencial iónico (relación

carga/radio), concentración de iones hidrógeno (pH), potencial de oxidación-reducción (Eh), salinidad y temperatura (Villarroel, 2007).

3.1.2 Estratigrafía y quimioestratigrafía

La estratigrafía se puede definir como el estudio e interpretación de los procesos registrados en las sucesiones sedimentarias, que permiten conocer tanto la naturaleza y disposición de las rocas estratificadas, como la correlación, de los materiales y de los sucesos (Corrales et al., 1977). Teniendo como objeto fundamental, establecer la ordenación temporal correcta de los estratos que conforman las secuencias sedimentarias de una zona específica, y poder realizar correlaciones con columnas geológicas de zonas aisladas o alejadas entre sí (Pettijohn, 1976).

Las rocas, pueden ser descritas en términos de unas o más propiedades físicas o químicas (Pearce et al., 1999). La quimioestratigrafía es una técnica que involucra la caracterización geoquímica y correlación de estratos, empleando elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. La distribución y el comportamiento de estos elementos químicos a lo largo de todo el proceso sedimentario, está controlado por las propiedades fisicoquímicas de los mismos, aunado a las condiciones del medio sedimentario (Andersson et al., 2004).

La gran sensibilidad de los elementos químicos frente a los cambios ocurridos en el medio de sedimentación, proporciona una herramienta útil en el campo del estudio estratigráfico, reduciendo el grado de ambigüedad e incertidumbre comúnmente asociado a la mayoría de las herramientas estratigráficas tradicionales, empleadas para la caracterización y correlación de secuencias. Por ende, la quimioestratigrafía es considerada una herramienta muy útil para el estudio e interpretación de secuencias sedimentarias con pobre control bioestratigráfico, litoestratigráfico o cronoestratigráfico (Villarroel, 2007).

3.1.3 Elementos químicos indicadores de condiciones paleoambientales

En el ambiente de sedimentación, las especies químicas, tanto mayoritarios como traza, pueden presentarse con distintos estados de oxidación y conformar compuestos de solubilidad variable, en respuesta al potencial de óxido reducción del medio (Calvert y Pedersen, 1993). Los ambientes de depositación pueden ser clasificados en relación a las condiciones redox

predominantes del sistema, como se muestra en la tabla 1, donde cada tipo de ambiente presenta niveles determinados de oxígeno disuelto. Estas condiciones se encuentran relacionadas a la energía del ambiente, el aporte de materia orgánica y a la tasa de actividad microbiana en el ambiente de sedimentación.

Tabla 1. Clasificación redox del ambiente depositacional (Tomado de Tyson y Pearson, 1991)

Clasificación redox	Óxico	Subóxico	Anóxico	Euxínico
			El H ₂ S no esta disponible en la columna de agua	Hay presencia de H ₂ S disponible en la columna de agua
Concentración de O ₂ en aguas de fondo (mLO ₂ /LH ₂ O)	[O ₂] > 2	2 > [O ₂] > 0,2	[O ₂] < 0,2	[O ₂] = 0

Los valores de concentración de O₂ en aguas de fondo son válidos hoy en día para el océano

Froelich *et al.*, (1979) describen que en el ambiente de sedimentación pueden prevalecer condiciones anóxicas debido a dos situaciones. En la primera, el oxígeno es consumido durante la oxidación de la materia orgánica con una alta tasa de productividad primaria. En la segunda, el oxígeno se consume durante los procesos metabólicos de microorganismos. Cuando todo el oxígeno se consume, la acción de bacterias sulfato-reductoras aumenta la concentración de H₂S, generando un ambiente euxínico.

Canfield *et al.*, (1992) indican que en la naturaleza, los elementos químicos forman distintos compuestos, asociado a las condiciones óxicas, anóxicas o euxínicas del ambiente de depositación, lo cual condiciona el estado de oxidación de una especie química y por ende su potencial iónico. En la tabla 2 se indica la forma en la que se encuentran algunos elementos mayoritarios, minoritarios y traza, en relación a las condiciones redox predominantes en el ambiente de sedimentación.

Tabla 2. Principales especies de elementos traza bajo condiciones óxicas y anóxicas (Tomado de Calvert y Pedersen, 1993)

Elemento	Óxico	Anóxico
Mn	$\text{MnO}_{2(s)}$	Mn^{2+} ; $\text{MnCl}_{(s)}$; $\text{MnCO}_{3(s)}$
I	IO_3^- (ac)	I^- (ac)
Fe	$\text{Fe}_{2-3}\text{O}_{3-4(s)}$; $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	$\text{FeCO}_{3(s)}$; $\text{FeS}_{2(s)}$
Cr	CrO_4^{2-} (ac)	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (ac); $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$
V	HVO_4^{2-} (ac); H_2VO_4^- (ac)	VO^{2+} (ac); $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ (ac); $\text{VO}(\text{OH})_{3(s)}$
Mo	MoO_4^{2-} (ac)	MoO_2^+ (ac); $\text{MoS}_{2(s)}$
Re	ReO_4^- (ac)	$\text{ReO}_{2(s)}$; $\text{ReS}_{2(s)}$; $\text{Re}_2\text{S}_{7(s)}$
U	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (ac)	$\text{UO}_{2(s)}$
Cd	CdCl^+ (ac)	$\text{CdS}_{(s)}$
Ni	Ni_2^+ (ac)	$\text{NiS}_{(s)}$
Zn	Zn_2^+ (ac); ZnCl^+ (ac)	$\text{ZnS}_{(s)}$

Los elementos minoritarios y traza se clasifican según su comportamiento bajo condiciones marinas óxicas y anóxicas, como:

- Elementos de estado de oxidación variable en relación al potencial redox prevaleciente, tales como Mn y Fe, que forman óxidos y oxihidróxidos insolubles en ambientes de condiciones óxicas; I, que tiene una fuerte afinidad de adsorción para la materia orgánica en presencia de oxígeno; y Cr, Cu, Mo, Re, U y V, que se producen como especies solubles sorbidas en las superficies sólidas bajo condiciones óxicas, y que pueden precipitar en condiciones anóxicas.
- Elementos cuyo estado de oxidación no varía y tienden a formar fases de sulfuros insolubles (comportamiento fundamentalmente calcófilo) en presencia de H_2S disuelto, tales como Ni, Zn y Cd.

A continuación se describirá de manera breve, el comportamiento geoquímico de los elementos previamente mencionados en relación a las condiciones de redox del ambiente de depositación (Calvert y Pedersen, 1993).

Las especies hierro y manganeso se encuentran en la naturaleza en varios estados de oxidación, siendo capturadas las especies de mayor estado de oxidación por adsorción en los sedimentos, formando compuestos poco solubles, enriqueciéndose ambos metales en forma de óxidos y oxihidróxidos en los sedimentos a medida que las condiciones de sedimentación son más oxidantes (Bender *et al.*, 1977).

- Fe: en ambientes óxicos, el hierro está presente como Fe (III) en forma de óxidos y oxihidróxidos de Fe recubriendo los granos minerales. Mientras que en ambientes anóxicos esta especie es reducida como Fe (II), siendo sensible a la lixiviación reductora pudiendo incorporarse de esta manera en los sedimentos, en forma de sulfuro de hierro (pirita) o carbonato de hierro (siderita) en ambientes carbonáticos libres de H₂S (Canfield *et al.*, 1992).
- Mn: Bender *et al.*, (1977) describen que en los minerales y aguas superficiales el manganeso se encuentra como el Mn (II), Mn (III) y Mn (IV). En ambientes reductores existe en forma de Mn (II), presentando elevadas concentraciones en la zona mínima de oxígeno (ZMO) de las aguas. Por otra parte, en presencia de oxígeno, el Mn (II) es termodinámicamente inestable, por lo que se oxida a Mn (III) y Mn (IV) y forma óxidos insolubles.

En los sedimentos marinos, el comportamiento geoquímico del yodo es controlado principalmente por la fracción orgánica de los sedimentos, incluyendo las reacciones diagenéticas que implican la degradación de la materia orgánica (Price *et al.*, 1970). En ambientes sedimentarios con alto contenido de oxígeno (8-2 mL O₂/L H₂O) el yodo se encuentra como I (V) en forma de yodato (IO₃⁻), que puede ser adsorbido por la materia orgánica marina (Price y Calvert, 1977). Sin embargo, bajo condiciones subóxicas del ambiente sedimentario el yodato (IO₃⁻) se reduce a la especie yoduro (I⁻), cuya especie no es absorbida por la materia orgánica marina. Liberándose de esta manera de la matriz orgánica, por la reacción entre el sulfuro disuelto en el agua de poros y las sustancias húmicas sedimentarias (Francois, 1987).

Las especies de molibdeno, renio y uranio se enriquecen de manera progresiva en los sedimentos, a medida que el ambiente tiende a ser más reductor. Estos se acumulan tanto en forma de complejos organometálicos mediante procesos de adsorción en la materia orgánica, bajo condiciones anóxicas del sistema; así como, en forma de sulfuros mediante procesos de precipitación, donde se encuentran asociados principalmente a sulfuros de hierro, en ambientes

euxínicos de sedimentación. Por ende, las especies de molibdeno, renio y uranio son indicadores de condiciones de baja oxigenación de cuencas sedimentarias (Emerson y Huested, 1991).

- Re: en sedimentos marinos óxicos, el Re se encuentra en bajas concentraciones (≤ 0.5 ppm) (Koide *et al.*, 1986). Sin embargo bajo condiciones subóxicas y anóxicas de depositación, la concentración de esta especie puede ser hasta 300 veces mayor (Koide, *et al.*, 1986; Crusius *et al.*, 1996; Morford y Emerson, 1999).
- U: en ambiente óxico el uranio se presenta como U (VI) encontrándose en forma del ión uranilo, o en forma del ión carbonático ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). A medida que disminuye la concentración de oxígeno disponible en el sistema, el U (VI) se reduce a U (IV) y U (III), precipitando en forma de UO_2 , U_3O_7 y U_3O_8 , siendo uraninita (UO_2) la forma más frecuente en los sistemas sedimentarios. El uranio presenta dos mecanismos de acumulación en el ambiente de sedimentación; el primero comprende la extracción del mismo de la columna de agua, incorporado al sedimento como parte del flujo de partículas no litogénicas de U (PNU), preservado en ambientes anóxicos (Zheng *et al.*, 2002); mientras que el segundo mecanismo consiste en el enriquecimiento de U autigénico (>4.86 ppm), acumulado en condiciones subóxicas de depositación (Klinkhammer y Palmer, 1991).
- Mo: bajo condiciones óxicas del ambiente de sedimentación, el molibdeno se presenta principalmente en forma de molibdato MoO_4^{-2} . Debido a la capacidad de formar enlaces de tipo covalente y a sus propiedades atómicas, el Mo en sedimentos óxicos, puede encontrarse asociado a nódulos de Fe-Mn como resultado de la adsorción en óxidos y oxihidróxidos (Bertine y Turekian, 1973), donde presenta a su vez, concentraciones de 10 a 100 ppm (Bertine y Turekian, 1973; Crusius *et al.*, 1996; Adelson, Helz y Miller, 2001). Mientras que, en sedimentos anóxicos-euxínicos, la presencia de H_2S disuelto, permite la fijación de Mo en forma de MoS_2 o MoS_3 . Además, puede estar asociado a la materia orgánica enriquecida en sulfuros, así como también a sulfuros de hierro como pirita, presentando concentraciones elevadas que pueden ser de cientos a miles de ppm. Reflejando de esta manera, el carácter bimodal de la geoquímica del Mo en relación a las variaciones fisicoquímicas de sedimentación (Crusius, *et al.* 1996).

En el agua de mar el cromo y vanadio se encuentran al menos en dos estados de oxidación, siendo capturadas las especies de menor estado de oxidación por adsorción en los sedimentos o

adsorbidos en materia orgánica, formando compuestos menos solubles, enriqueciéndose ambos metales en las fases sólidas de los sedimentos a medida que las condiciones de sedimentación son más reductoras (Emerson *et al.*, 1979).

- Cr: en ambientes de sedimentación bajo condiciones reductoras, la especie Cr (VI) presente como el anión cromato (CrO_4^{2-}) se reduce al estado de oxidación Cr (III), el cual permanece en forma de complejo hidrolizado como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ (Elderfield, 1970). Siendo la forma insoluble de esta especie el hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ presentando tendencias calcófilas y litófilas en el ambiente de depositación.
- V: en la naturaleza el vanadio está presente en tres estados de oxidación V (III), V (IV) y V (V). Bajo condiciones óxicas del ambiente, la especie V^{+5} se encuentra en forma de oxianiones (HVO_4^{-2} y H_2VO_4^-), adsorbido en óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn. A medida que disminuye la fugacidad de oxígeno del ambiente, la especie V^{+5} es reducida a V^{+4} que se presenta como ión vanadilo (VO^{+2}), el cual puede ser capturado en M.O por procesos de adsorción o conformar hidróxidos insolubles $\text{VO}(\text{OH})_2$. En ambientes sedimentarios donde existen altas concentraciones de sulfuro disuelto, el vanadil es reducido a V (III), que al igual que el Cr, precipita como una fase poco soluble en ambientes anóxicos, formando óxidos de vanadio (V_2O_3) y/o hidróxidos de vanadio $\text{V}(\text{OH})_3$ (Wanty y Goldhaber, 1992). Asociándose dichas especies con la fracción orgánica de las rocas y con algunos minerales de arcilla (Norrish y Patterson, 1976).

En solución acuosa, las especies estables del níquel, zinc y cadmio son divalentes. Estas especies junto con Se, Te, Sb, Hg, Tl, Pb, Bi entre otros; están clasificados como elementos calcófilos, es decir, que por su electronegatividad intermedia tienden a formar enlaces de tipo covalentes, presentando afinidad hacia las facies sulfurosas. Las rocas sedimentarias, principalmente las lutitas, se encuentran enriquecidas en estos metales, donde se producen en su mayoría como sulfuros. Indicando por consiguiente, condiciones anóxicas del ambiente de sedimentación, en un sistema de aguas de fondo óxicas (Jacobs *et al.*, 1987).

Por último, el aluminio, titanio, lantano, europio y cerio están clasificados como elementos litófilos; es decir, por su tendencia a formar enlaces de tipo iónico presentan afinidad hacia las facies de silicatos. Encontrándose de esta manera enriquecido en aluminosilicatos, indicando posibles ambientes óxicos.

Por lo tanto, los elementos químicos descritos son aplicados comúnmente en reconstrucciones paleoambientales. Sin embargo, se debe tener presente que los procesos de meteorización y diagénesis pueden alterar la concentración de estos, aportando información errónea referente a los paleo-registros de sedimentación. Por ende, es necesario combinar estos indicadores elementales con otros marcadores redox (McManus *et al.*, 2002).

3.1.4 Marcadores de condiciones redox

Los marcadores redox constituyen relaciones elementales que permiten reconstruir las condiciones de paleoxigenación del ambiente sedimentario marino a través del tiempo geológico.

La determinación del enriquecimiento de los metales minoritarios y traza en los sedimentos, implica la normalización de las concentraciones de los mismos con respecto a un metal índice del componente detrítico. El metal índice comúnmente utilizado para la normalización es el Al, ya que se encuentra en altas concentraciones en las fases de aluminosilicatos y en bajas concentraciones o baja abundancia en agua de mar (Orians y Bruland, 1986). Además, su concentración no se ve afectada por procesos biológicos o diagenéticos en entornos cercanos a la costa. El factor de enriquecimiento (FE) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$FE_{Metal} = Metal/Al_{muestra} : Metal/Al_{lutita\ promedio}$$

En sedimentos de margen de cuencas anóxicas, sedimentos de margen continental y sedimentos de aguas profundas óxicas, el FE de Mn y Fe es interpretado como el reflejo de altos potenciales redox en el ambiente sedimentario, indicando condiciones óxicas del agua de fondo. Mientras que el factor de enriquecimiento de V, Cr, Mo, Ni, Cu, Zn, Cd, Re y U se interpretan como el reflejo de bajos potenciales redox, por lo que reflejan facies anóxicas o euxínicas de las aguas de fondo (Crusius, *et al.* 1996).

Por otra parte, existen relaciones elementales con valores determinados mediante el estudio de su aplicación como indicadores paleoambientales, que se aplican en la determinación de las condiciones redox del ambiente de sedimentación, cuyo análisis se basa en el comportamiento geoquímico de los elementos químicos frente a la disponibilidad de oxígeno y/o de H₂S en el ambiente, como se indica en la figura 1.

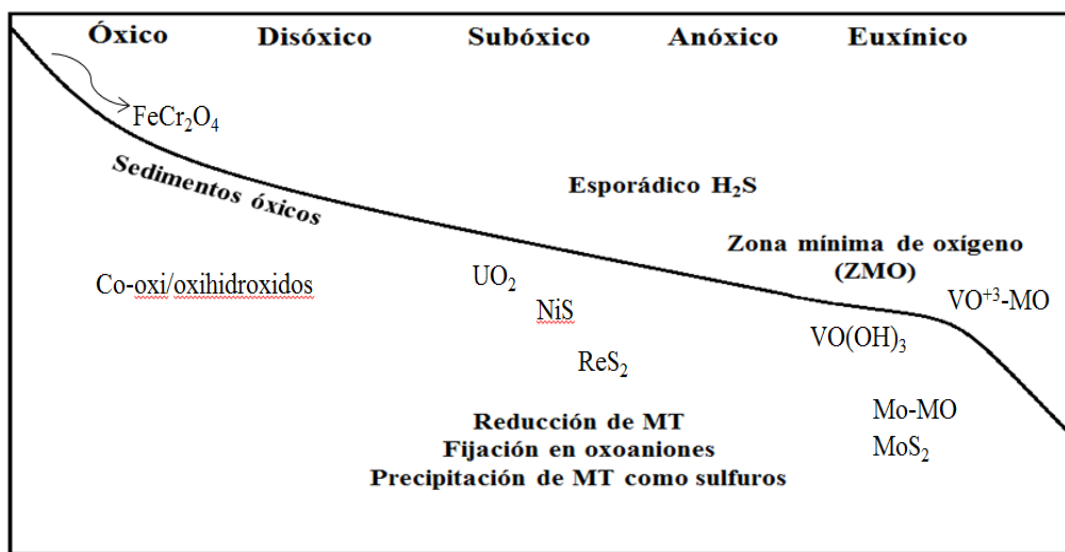


Figura 1. Distribución de los elementos en un ambiente de plataforma costera (Modificado de Brumsack, 2006)

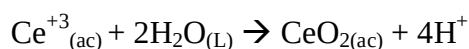
A continuación se mencionan algunos marcadores redox:

- Relación I/C_{org} considera que la acumulación de I ocurre principalmente en ambientes óxicos, mientras que la preservación de carbono orgánico implica ambientes con baja concentración de oxígeno y posible presencia de H_2S . De esta manera, los sedimentos que se acumulan en ambientes oxigenados generalmente presentan valores de I/C_{org} mayores a 200×10^{-4} , mientras que en sedimentos de ambientes anóxico-subóxico esta relación presenta valores menores de 20×10^{-4} (Price y Calvert, 1977; Francois, 1987).
- Relación Mo/U , la cual evalúa las condiciones ambientales comparando la concentración de Mo y U autigénicos en sedimentos, con la concentración molar de Mo/U en agua de mar ($\sim 7.5-7.9$). Donde los sistemas de mar abierto con aguas de fondo subóxicas, presentan enriquecimiento de $U_{autigénico}$ en el límite redox anóxico-óxico, en relación con $Mo_{autigénico}$, obteniendo de esta manera valores de la relación (Mo/U) autigénicos menores que los valores de esta relación en agua de mar. Y en aguas de fondo más reductoras, posiblemente sulfurosas, existe mayor tasa de acumulación de $Mo_{autigénico}$ que $U_{autigénico}$. Por lo tanto, los valores obtenidos por la relación de Mo/U autigénico va a ser mayor que los valores de la relación Mo/U en agua de mar (Algeo y Tribouillard, 2009).

- Relación V/Cr, se basa en que el Cr puede ser de proveniencia detrítica asociado a cromita, minerales de arcilla o minerales ferromagnesianos, siendo transportado a la cuenca por la fracción clástica. Por lo tanto, esta relación V/Cr se ve afectada por la cantidad de oxígeno disuelto y por el aporte detrítico al sistema, lo que permite establecer condiciones óxicas (valores < 2), disóxicas (valores de 2 a 4.25) y anóxica (valores mayores a 4.25) del ambiente de sedimentación (Rimmer, 2004).
- La relación $V/(V+Ni)$ es aplicada para materia orgánica. Considera que el V se asocia en gran medida a las facies sulfurosas y a la materia orgánica (formando complejos organometálicos) en ambientes con alta fugacidad de oxígeno, mientras que el Ni se enriquece principalmente en ambientes de sedimentación con baja concentración de oxígeno disuelto. Por ende, la relación $V/(V+Ni)$ permite determinar condiciones disóxicas, anóxicas y euxínicas del ambiente de depositación, siendo los valores de esta relación 0.46-0.60, 0.54-0.84 y 0.84, respectivamente (Rimmer, 2004).
- La relación Ni/Co se aplica en determinaciones de condiciones subóxicas, disóxicas y óxicas del ambiente de depositación, considerando que el enriquecimiento de Co es mayor en sistemas sedimentarios que presentan altas concentraciones de oxígeno disponible. Por lo tanto, si la relación es mayor a 7 se sugieren condiciones subóxicas de sedimentación, mientras que valores de 5 a 7 de esta relación se interpretan como condiciones disóxicas, y valores menores a 5 se relacionan a condiciones óxicas de depositación (Rimmer, 2004).
- La relación Re/Mo se basa en que los ambientes de sedimentación óxicos, anóxicos y euxínicos presentan distintas concentraciones de renio y molibdeno, enriqueciéndose de forma características frente a las distintas condiciones redox de sedimentación. Los sedimentos óxicos presentan un enriquecimiento de Mo asociado a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn con respecto a la concentración de Re, el cual permanece con valores de concentración cercanos a los valores promedio de la corteza terrestre (0,1 a 1 ppb), por lo que para este tipo de ambiente, los valores de la relación Re/Mo son menores a los valores de esta relación en la corteza terrestre (0,3 ppm). En sedimentos subóxicos, los óxidos y oxihidróxidos se reducen generando la liberación del Mo adsorbido, por lo que se encuentra concentrado en valores similares a los del promedio de la corteza (1 ppm), mientras que el Re es enriquecido (>10 ppb), lo que genera un incremento en los valores

de la relación Re/Mo. Por último en sedimentos anóxicos, se encuentra enriquecido tanto el Re (30 a 50ppb) como el Mo (30 a 40ppb), diferenciándose debido a que el Mo se puede acumular en mayor concentración que el Re. Por ende, la relación Re/Mo se ve disminuida con respecto a la del agua de mar (0,7 ppm) debido a que la concentración de ambas especies (Re y Mo) se elimina cuantitativamente (Crusius *et al.*, 1996).

- La anomalía del Cerio considera la variación de la solubilidad cuando el Ce se presenta en cualquiera de sus dos estados de oxidación (Ce^{+3} y Ce^{+4}), lo que depende de las condiciones de pH y Eh del sistema. Debido a que en ambiente de condiciones anóxicas de sedimentación esta especie se encuentra en su forma reducida como Ce (III), siendo relativamente soluble. A medida que las condiciones del ambiente son más óxicas, el Ce^{+3} se oxida a Ce^{+4} y precipita como óxido de cerio (CeO_2) como se describe en la siguiente reacción:



Cercanía

Sin embargo, el Ce (IV) también puede estar sorbido en la superficie de los óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso. Por lo tanto, si el ambiente de depositación presenta condiciones anóxicas la relación $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ va a ser mayor que en ambientes de depositación óxicos (Braun *et al.*, 1998).

Por lo tanto, el conocimiento acerca del comportamiento de los elementos químicos frente a los distintos niveles de fugacidad de oxígeno de los sistemas sedimentarios y la implementación de marcadores redox, permiten realizar interpretaciones de condiciones paleoambientales en una secuencia sedimentaria, mediante el estudio de la forma química en la que se encuentran los elementos en la sustancia sólida (estado de oxidación) y la concentración de las especies.

La determinación de condiciones paleoambientales se define mediante dos enfoques. El primero involucra el tratamiento químico que permite obtener los elementos minoritarios y traza de las distintas fracciones fisicoquímicas que componen las sustancias sólidas; mientras que el segundo enfoque involucra los tratamientos estadísticos aplicados posteriormente para la identificación y distinción de los grupos elementales. Por consiguiente, esta distinción permite establecer a través de correlaciones de patrones de distribución elemental, tendencias de

enriquecimiento y disminución relativa de las especies, que pueden ser posteriormente, atribuidas a cambios en el potencial de óxido reducción del ambiente de sedimentación (Calvert, 1976).

3.1.5 Procedencia sedimentaria

La geoquímica, como herramienta fundamental para la caracterización de procesos geológicos, se enfoca en el estudio de la composición química de las rocas detríticas y de los cambios ocurridos durante el ciclo de sedimentación, con la finalidad de comprender la relación que existe entre la composición de la roca que le dio origen al sedimento, con la roca que resulta de la litificación del mismo. Este estudio consiste principalmente, en el análisis tanto de elementos mayoritarios, minoritarios y traza, como de especies isotópicas; a través de las cuales se determinan factores como, fuente o procedencia sedimentaria, transporte y reciclado del sedimento, ambiente de depositación y procesos diagenéticos (Bathia y Crook, 1986).

Los metales más adecuados para la determinación de la procedencia y el ambiente tectónico, son aquellos que presentan relativamente baja movilidad durante los procesos sedimentarios, así como bajo tiempo de residencia en el agua de mar (Th, Y, Zr, Hf, Nb, Sc, Cr, Co, entre otros). Debido a que, por su alta resistencia frente a los procesos de meteorización en el ambiente exógeno, estos elementos son preservados en la carga sólida durante la erosión y sedimentación, y son de esta manera, transportados cuantitativamente en las rocas sedimentarias clásticas después de la intemperie, conservando la composición original de la roca precursora (Bhatia y Crook, 1986; López *et al.*, 2005). Sin embargo, este tipo de análisis presenta desventajas si se analizan elementos de tierras raras (REE) de manera aislada, ya que se pueden generar interpretaciones erradas debido, a variaciones locales en la concentración de dichos elementos, atribuido a la presencia de fracciones sedimentarias de distinto tamaño de grano en el sistema, así como también, al fraccionamiento de los elementos de tierras raras durante los procesos diagenéticos o metamorfismo de bajo grado (Cingolani *et al.*, 2003; Spalletti *et al.*, 2014).

La procedencia sedimentaria y el ambiente tectónico, entonces, se evalúan mediante interpretaciones de relaciones interelementales, que se basa en la dispersión en la concentración de los metales, frente a un elemento inmóvil dentro del ambiente sedimentario. De esta manera, cuando los elementos presentan correlación positiva con la especie resistente a los procesos de meteorización, se asume que exhiben un comportamiento inmóvil; y cuando se observa correlación negativa entre los elementos, se sugiere que los metales pueden estar asociados a

otras fases minerales; además, cuando los elementos no presentan ningún tipo de correlación con la especie inmóvil, entonces se sugiere que son elementos móviles que fueron considerablemente alterados durante los procesos de meteorización y diagénesis (Ali *et al.*, 2014).

En la determinación de *procedencia sedimentaria*, existen diversos diagramas de dispersión preliminares que permiten inferir la composición de la o las fuentes de sedimento, ya sean rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias (McLennan *et al.*, 1993). Estos diagramas presentan distintos principios, debido a que los gráficos que permiten definir procedencia ígnea/metamórfica constan de relaciones entre elementos REE compatibles e incompatibles que siguieren campos específicos de diferenciación magmática, mientras que los gráficos mediante los cuales se infiere procedencia sedimentaria, constan del análisis de las concentraciones de los principales tipos de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , entre otros), los cuales representan el enriquecimiento de sílice, óxidos de Fe-Mg y álcalis en el sistema, caracterizados por campos de composición química establecidos para las distintas clases de arenisca (Lindsey, 1999).

Los diagramas de discriminación de fuentes félsicas y metamórficas más implementados en trabajos de investigación, para el estudio de procedencia sedimentaria, se mencionan a continuación:

- El diagrama descrito por Piovano *et al.*, (1999), muestra la variabilidad de la relación Th/Sc *versus* La/Cr (figura 2). Este diagrama se basa en que un enriquecimiento en Th y La sugiere afinidad félsica, es decir, se encuentra asociados a fuentes graníticas, mientras que un empobrecimiento en las concentraciones de Cr y Sc indica afinidad máfica. Por lo tanto, las rocas granitoides muestran elevados valores Th/Sc y La/Cr, y las fuentes metamórficas félsicas presentan bajos valores de estas relaciones (Méndez *et al.*, 2006).

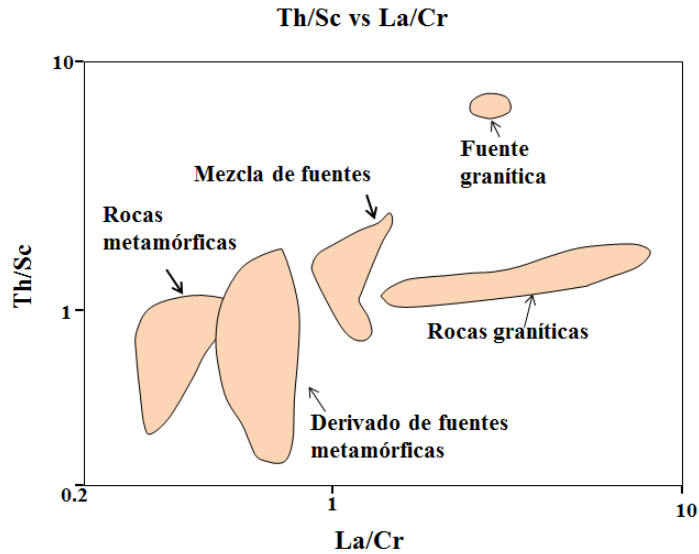


Figura 2. Diagrama Th/Sc versus La/Cr descrito por Piovano *et al.*, (1999) para discriminar fuente metamórfica y granítica (Tomado de Méndez *et al.*, 2006)

- El gráfico desarrollado por Cullers (2002), está definido por los valores de la relación Th/Co frente a los valores de la relación La/Sc, la cual permite una visión general del panorama composicional (figura 3), que abarca el campo de composición félsica y el campo de composición máfica, sin considerar de esta manera, la composición de otros tipos de rocas como las ígneas de composición intermedia, rocas metamórficas y rocas sedimentarias (Ali *et al.*, 2014).

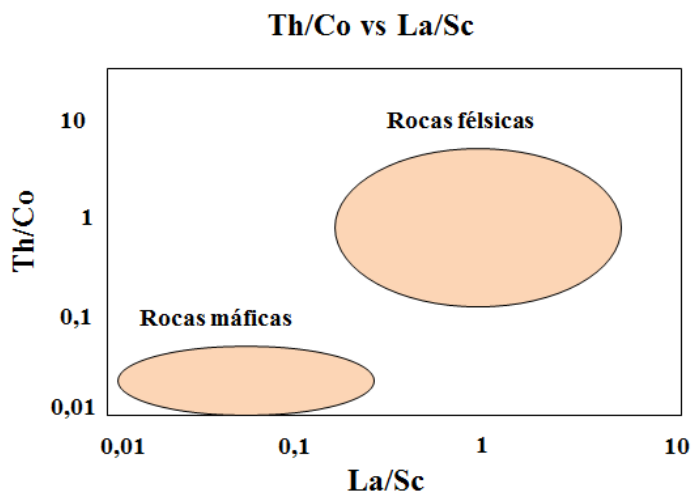


Figura 3. Diagrama Th/Co versus La/Sc para discriminar fuente ígnea (Tomado de Cullers 2002)

- El diagrama binario aplicado por McLennan *et al.*, 1993 consiste en graficar la relación Cr/V frente a Y/Ni (Figura 4). Se considera que los elementos Cr, Ni y V se asocian principalmente a sedimentos derivados de rocas ultramáficas-máficas, mientras que el Y se comporta como elemento incompatible, asociado a rocas félsicas. La relación elemental Cr/V se aplica como índice del enriquecimiento de Cr sobre los otros elementos traza ferromagnesianos, mientras que la relación Y/Ni supervisa el nivel general de elementos traza ferromagnesianos en comparación con un proxy para HREE (como lo es el Y). Por ende, valores elevados de Cr/V y valores bajos de Y/Ni son atribuidos a fuentes de rocas máficas, mientras que valores bajos de la relación Cr/V y valores relativamente altos de la relación Y/Ni, sugieren una fuente de composición félsica (Ali *et al.*, 2014).

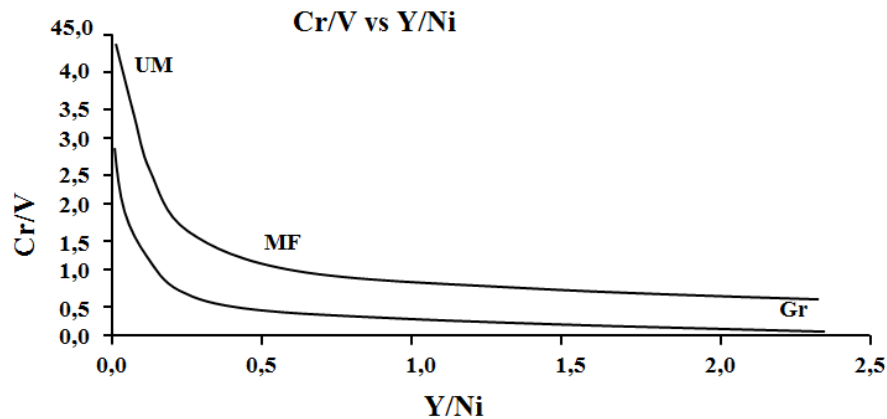


Figura 4. Grafico Cr/V versus Y/Ni descrito por McLennan *et al.*, (1993) para discriminación de fuente ígnea-metamórfica (Tomado de Ali *et al.*, 2014)

Por otra parte, existen distintos tipos de diagramas que permiten realizar la clasificación de rocas terrígenas, entre los que destaca el diagrama bidimensional descrito por Herrón, (1988) y los diagramas ternarios descritos por Blatt, *et al.*, (1972).

- El diagrama de dispersión de Herrón, (1988) relaciona el $\log(\text{Fe}_{2-3}\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ versus $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$, este diagrama presenta campos composicionales para cada clase de arenisca (Figura 5), en base a un conjunto de referencias de areniscas analizadas por Pettijohn (1963) y Pettijohn, *et al.*, (1972), donde el registro de la relación $(\text{Fe}_{2-3}\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ es el equivalente aproximado del $\log(\text{Fe}_{2-3}\text{O}_3+\text{MgO})/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ de Pettijohn, *et al.*, (1972). Lo que genera que el sistema de Herrón (1988) proporcione, una clasificación más precisa que permite tanto distinguir las clases principales de areniscas y lutitas, como

distinguir entre las clases de arenisca de composición similar, tales como arcosas de subarcosas y sublitoarenitas de litoarenitas (Lindsey, 1999; Spalletti et al., 2014).

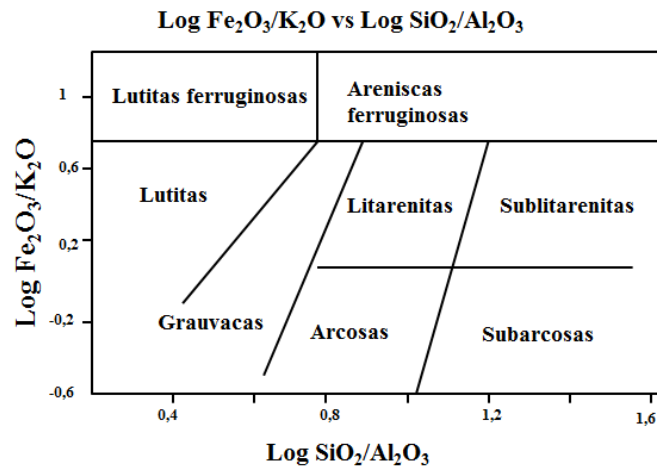


Figura 5. Diagrama de discriminación de Herrón (1988), de clasificación de litología sedimentaria (Tomado de Lindsey, 1999)

En este tipo de diagrama de dispersión, la concentración de óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , $\text{Fe}_{2-3}\text{O}_3$ y MgO , refleja directamente los procesos de formación de areniscas, ya que estos presentan comportamientos químicos distintivos frente a cambios fisicoquímicos del ambiente exógeno, lo que permite realizar interpretaciones referentes a la clasificación litológica de la fuente. En este sentido, se considera que el SiO_2 se enriquece con respecto al Al_2O_3 en los sedimentos, como resultado de procesos mecánicos y químicos que dependiendo de la intensidad y del tiempo de duración de los procesos de erosión y transporte, promueven la acumulación de areniscas cada vez más cuarzosas (cuarzoarenita), lo que refleja el grado de madurez, o por precipitación de sílice disuelta como material cementante (Lindsey, 1999).

De manera inversa, los óxidos K_2O y Na_2O se encuentran enriquecidos principalmente en feldespato potásico y plagioclasa respectivamente, indicando el contenido de álcalis en las areniscas, resaltando que el feldespato potásico contiene comúnmente algo de sodio (Herron y Matteson, 1993) y la contribución de sodio al sistema, a partir de la plagioclasa, se disminuye por sustitución de calcio en la misma. En las areniscas, el contenido de álcalis está controlado, por procesos de meteorización química y diagénesis. Por ende, el grado e intensidad de dichos procesos, puede generar acumulaciones de areniscas inmaduras como grauvacas (abundante plagioclasa $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$) y arcosas (abundante feldespato $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$) (Pettijohn, 1963;

Middleton, 1972; Avila et al., 2006). Las arcillas, micas y fragmentos líticos, también pueden incrementar el enriquecimiento relativo de álcalis en el ambiente de sedimentación (Lindsey, 1999).

El $\text{Fe}_{2-3}\text{O}_3$ representa el Fe total, que al igual que el MgO está contenido originalmente en minerales de hierro como anfíboles y micas que, debido a mecanismos de clasificación hidráulica, es decir, por procesos de meteorización química y diagénesis, se oxida y se redistribuye localmente en el sistema, viéndose enriquecida la concentración de estas especies, en minerales secundarios como illita, clorita y hematita (Walker, 1967). Por lo tanto, el enriquecimiento de los mismos en el sistema de sedimentación, refleja directamente procesos de acumulación y conservación de minerales detríticos ricos en hierro y de sus productos de alteración en el ambiente de sedimentación, atribuido a su vez, a la alta concentración de los mismos en los minerales que componen la o las rocas fuente (Blatt, *et al.*, 1972). De esta manera, las areniscas que contienen matriz de illita o clorita, presentan mayor contenido de óxidos de hierro que las areniscas libres de matriz (Herron y Matteson, 1993), mientras que las grauvacas, compuestas en general por abundante matriz clorítica, presentan mayor contenido de óxidos de hierro y MgO que estas (Pettijohn, 1963; Lindsey, 1999).

La determinación del *ambiente tectónico de procedencia* puede ser realizada mediante la graficación, tanto de REE incompatibles (Th, Nb, Sc, La, Hf y Zr), como de óxidos principales (SiO_2 , K_2O , NaO_2) debido a que no presentan fraccionamiento significativo frente a los procesos diagenéticos que conlleva la sedimentación (Bhatia y Crook, 1986; McLennan *et al.*, 1993; Roser *et al.*, 1996; Armstrong-Altring *et al.*, 2004).

Existen diversos diagramas de discriminación tectónica, para estudios de geoquímica, siendo los más destacados, el diagrama bivariado descrito por Roser y Korsch (1986) y el diagrama binario y los ternario propuestos por Bhatia y Crook (1986), los cuales se presentan en las figuras 6 y 7 respectivamente. Estos se encuentran divididos en categorías tectónicas, que permiten definir, en relación a la composición de los sedimentos, si los mismos pertenecen a un margen Continental Pasivo (MCP), que incluye depósitos de sedimentos mineralógicamente maduros depositados en márgenes continentales estables o cuencas intracratónicas; margen Continental Activo (MCA) cuya categoría incluye sedimentos con Concentraciones intermedias de cuarzo derivado de márgenes continentales tectónicamente activos; arco de isla continental (AIC) que

corresponde a sedimentos enriquecidos en cuarzo; y arco de Isla Oceánico (AIO), que incluye sedimentos volcanogénicos pobres en cuarzo, derivados de arco de isla, y cuencas tipo forearc, intraarc y backarc (Ali *et al.*, 2014).

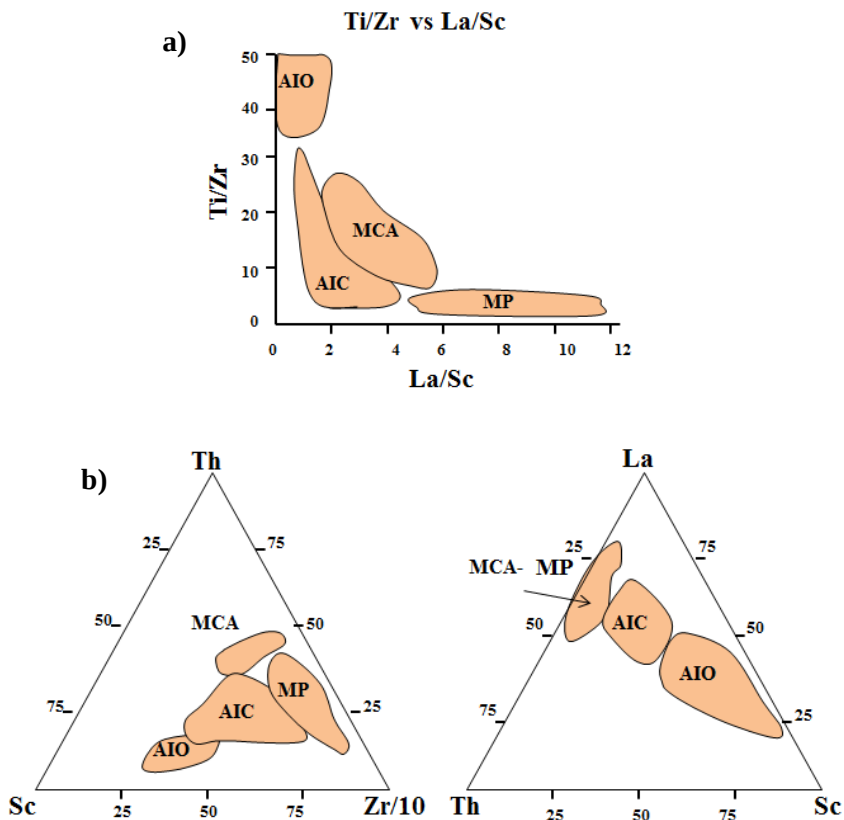


Figura 6. (a) Diagrama binario Ti/Zr versus La/Sc y (b) Diagramas ternarios, descritos por Bhatia y Crook (1986) para la discriminación de ambiente tectónico (Tomado de Ali *et al.*, 2014)

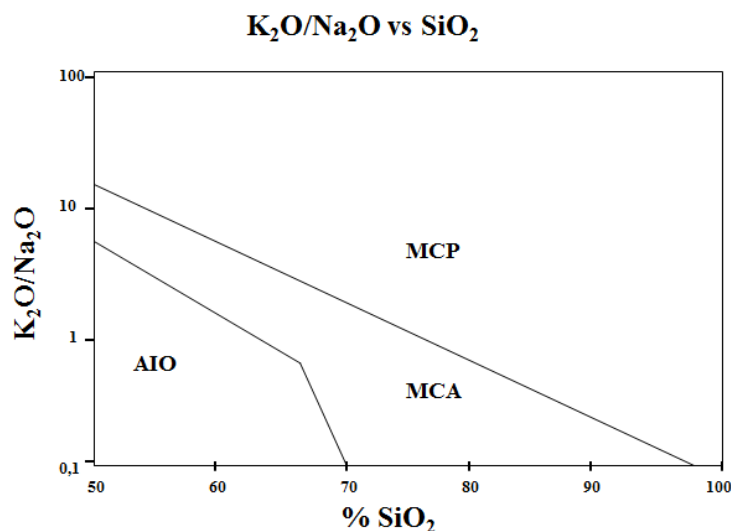


Figura 7. Diagrama bivariado descrito por Roser y Korsch (1986) para la discriminación de procedencia tectónica (Tomado de Ali *et al.*, 2014)

3.1.6 Índice de alteración química

En estudios de geoquímica sedimentaria es de gran importancia analizar las variaciones en la composición mineralógica de los sedimentos, atribuidos a la exposición de los mismos frente a las condiciones fisicoquímicas del ambiente, es decir, el grado de meteorización. Para ello, se aplica comúnmente un parámetro conocido como índice de alteración química (CIA), el cual permite determinar los niveles de degradación a aluminosilicatos, de los minerales primarios metaestables e inestables a las condiciones exógenas del sistema sedimentario (Nesbitt y Young, 1982; Spalletti *et al.*, 2014). Este parámetro se expresa mediante la siguiente fórmula:

$$IAQ = \left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \right) * 100$$

El índice de alteración química consiste en una medida de la proporción de Al_2O_3 frente a los óxidos lábiles presentes en la muestra, en el cual los componentes de óxido son evaluados en términos de porcentaje molecular y el CaO^* representa la concentración de CaO presente en la fracción siliciclástica de los sedimentos. De esta manera, se considera que la alteración de las rocas durante la intemperie, da como resultado el agotamiento de los álcalis y tierras alcalinas, así como el enriquecimiento preferencial de Al_2O_3 y TiO_2 (Cingolani *et al.*, 2003).

La representación gráfica consiste en un diagrama ternario de Al_2O_3 -($\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$)- K_2O , como se muestra en la figura 8, el cual se fundamenta en que la meteorización química de los minerales lábiles como feldespatos, aportan cationes (Ca^{2+} , Na^+ y K^+) e incrementan la cantidad de alúmina y alcalis en el sistema, promoviendo la generacion de minerales de arcilla (Spalletti et al., 2014). La transformación de minerales primarios a argilominerales implica un incremento en Al_2O_3 , así como en la concentración de TiO_2 , por lo que a mayor grado de meteorización, las muestras se ubican en la parte superior del diagrama, presentando de esta manera, composicion similar a la illita (Zhen *et al.*, 2012).

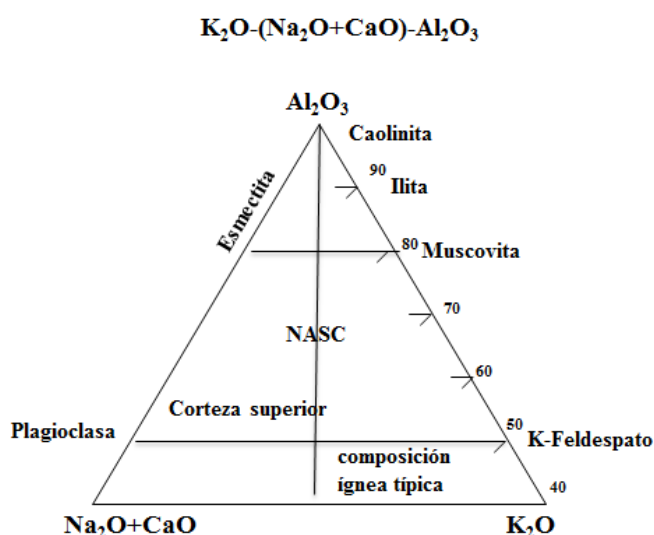


Figura 8. Diagrama ternario para determinar el grado de alteración en rocas y sedimentos siliciclásticos (Tomado de Spalletti et al., 2014)

El grado de reciclado en los sedimentos, puede ser estimado mediante la diagramación de la relación Th/Sc versus Zr/Sc (McLennan *et al.*, 1993) y el diagrama Th/U versus Th (Figura 9). En el cual, el primer diagrama (figura 12a) se basa en la diferenciación ígnea, siendo el incremento de Zr en el sistema, atribuido a procesos de retrabajo; mientras que el segundo diagrama (figura 12b) se fundamenta en el comportamiento geoquímico del Uranio en el ambiente de meteorización de la roca, dado que durante la meteorización el U^{4+} es oxidado a U^{6+} (formando el ion Uranilo) el cual es altamente soluble y por lo tanto es una especie que es removida del sistema. Por su parte el Th se mantiene prácticamente inmóvil en el ambiente

exógeno. Lo que trae como consecuencia, que un incremento en la relación Th/U sea un indicativo de varios ciclos de meteorización y redepositación.

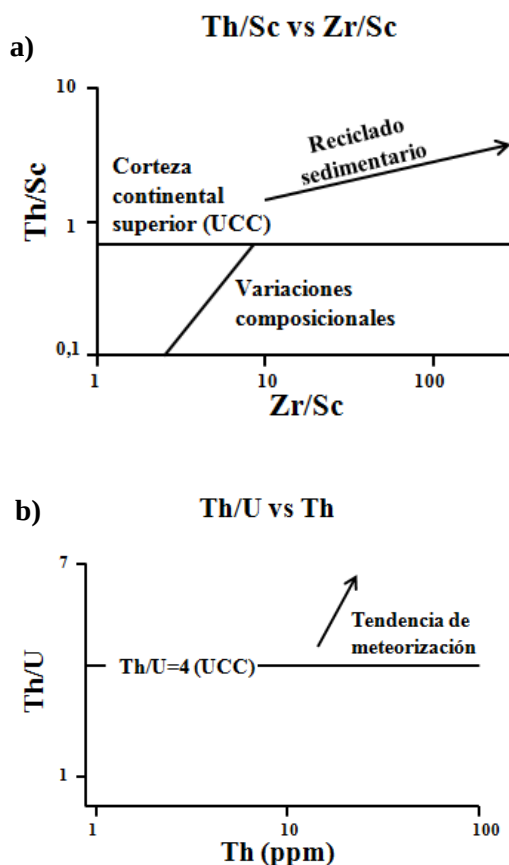


Figura 9. Diagramas bivariados (a) Th/U versus Th; y (b) Th/Sc versus Zr/Sc, descritos por McLennan *et al.* (1993) para la determinación de reciclado de los sedimentos (Tomado de Spalletti *et al.*, 2014)

3.1.7 Extracciones químicas

Generalmente, las técnicas de análisis empleadas para la determinación de la concentración de los metales son las espectrométricas (descritas en la tabla 3). Estas técnicas requieren la muestra en disolución. Por ende, es necesario realizar un tratamiento previo a las muestras sólidas, que permita la descomposición total o parcial de las mismas, dependiendo directamente de los objetivos de dicha determinación (incluyendo el elemento a determinar y su

concentración), debido a que ambos procedimientos de descomposición difieren tanto en cantidad de reactivos seleccionados, como en propiedades fisicoquímicas de cada uno de estos, conduciendo hacia resultados cuya valoración es claramente distinta (Viets, 1962).

Tabla 3. Técnicas espectrométricas comúnmente empleadas en la determinación de elementos traza en muestras de sedimento (Tomado de Sepúlveda, 2009).

Técnica	Ventajas	Desventajas
Espectrometría de Absorción Atómica con Llamas (FAAS)	- Instrumentación simple - Menos efectos matriciales que ICP-OES - Costos bajos - Límites de detección entre 1 y 20 μgL^{-1} - Precisión entre 1,0 y 2,0 % (DER)	- Baja sensibilidad - Alto consumo de muestra
Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS)	- Intervalo dinámico lineal de hasta 2 órdenes de magnitud - Límites de detección entre 0,01 y 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ - Volumen de muestra entre 0,5 y 20 μL	- Interferencias espectrales y no espectrales. - Tiempo elevado de análisis.
Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Vapor (CV-AAS)	- Bajo fondo - Pocas interferencias de la matriz - Límites de detección entre 0,01 y 0,001 μgL^{-1} - Instrumentación simple	- Tiempo elevado de análisis - Específico para mercurio (Hg)
Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)	- Permite el análisis multielemental - Límites de detección entre 0,1 y 10 μgL^{-1} - Precisión entre 0,5 y 2,0 % (DER) - Intervalo dinámico lineal entre 4 y 6 órdenes de magnitud	- Interferencias espectrales y no espectrales - Menor sensibilidad que ICPMS y ETAAS

Existen diversas metodologías mediante las cuales se lleva a cabo la descomposición total o parcial de muestras geológicas, comprendiendo de esta manera las extracciones químicas selectivas, extracciones químicas secuenciales y digestión total ácida o alcalina. A continuación se describen los fundamentos básicos para los tipos de descomposición mencionadas previamente.

Las *extracciones químicas selectivas* consisten en la aplicación de una solución reactiva a una muestra sólida que contiene fases de distintas solubilidades y capacidades de movilización,

con la finalidad de obtener de manera selectiva los metales traza asociados a la fase específica del sólido que no es resistente a dicha solución extractante (Viets, 1962).

Cuando las soluciones son fuertemente reactivas con la sustancia sólida (sedimentos, suelos y rocas) se puede obtener la concentración total elemental presente en la muestra, como producto de la disolución de las fases mineralógicas que la componen, siendo consistente con la química y las características mineralógicas de la muestra (Chao y Sanzalone, 1990).

La descomposición total de las muestras puede generarse por métodos de *digestión ácida total en sistema abierto, digestión por fusión alcalina o digestión ácida total en sistema cerrado, mediada por microondas*, donde la digestión ácida consiste en la exposición de una muestra sólida frente una mezcla de ácidos destilados, bajo temperatura y tiempo determinado. Los ácidos inorgánicos comúnmente usados para este tipo de digestión son oxidantes (HNO_3 , HClO_4 y H_2SO_4 concentrado) o no oxidantes (HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , H_2SO_4 diluido y HClO_4 diluido) (Johnson y Maxwell, 1981).

Por otra parte, la descomposición por fusión alcalina se realiza por energía química y termal para romper las fases minerales, convirtiendo de esta manera la sustancia en diferentes formas sólidas más solubles en ácido o en agua. Las temperaturas aplicadas durante la fusión (500-1000°C) hacen que este método sea más eficiente que la descomposición por digestión ácida, donde los puntos de ebullición de los ácidos impiden alcanzar temperaturas mayores a 400°C.

Los tipos de fluidos típicamente implementados en la descomposición de las muestras por fusión se muestran en la tabla 4, los cuales consisten en sales de metales alcalinos capaces de generar reacciones alcalinas o ácidas en medio oxidante o reductor. Es de gran importancia resaltar que en la selección del fluido se debe considerar que la cantidad utilizada para la fusión, así como también los elementos que están comprendidos en los distintos flujos (Li, B, Na, K y S), ya que pueden generar alteraciones en la concentración elemental de las muestras, afectando de manera adversa la determinación de los elementos traza (Chao y Sanzalone, 1990).

Tabla 4. Flujos comúnmente usados en descomposición de muestras por fusión (Tomado de Chao y Sanzalone, 1990).

Flujo	Punto de fusión	Portamuestras usados para fusión
Metaborato de litio LiBO_2	845	Pt, grafito
Tetraborato de litio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	930	Pt, grafito
Peróxido de sodio Na_2O_2	480 (se descompone)	Zr, Ni, grafito
Carbonato de sodio Na_2CO_3	851	Zr, Pt, Ni
Hidróxido de sodio NaOH	318	Zr, Pt, Ni, Au, Ag
Carbonato de potasio K_2CO_3	891	Zr, Pt, Ni
Hidróxido de potasio KOH	360	Zr, Pt, Ni, Au, Ag
Pirosulfato de sodio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	419	Pirex, porcelana
Pirosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	403	Pirex, porcelana
Ioduro de amonio NH_4I	> 300 (comienza a sublimar)	Pirex, porcelana

Sin embargo, la forma más rápida y directa de realizar el proceso de digestión se realiza mediante digestión por microondas, corresponde a un sistema cerrado donde el proceso de digestión como su nombre lo indica, se genera mediante la aplicación de radiación de microondas, que a diferencia de las técnicas de digestión anteriores, evita la pérdida de especies químicas volátiles (As, Sb, Se, Cr, entre otros) y la contaminación de la muestra. Además permite mayor control sobre la presión y temperatura de análisis, por lo que presenta mayor reproducibilidad, precisión y exactitud. Por otra parte, es importante destacar que esta determinación se realiza utilizando pequeñas cantidades de muestra y de reactivos, siendo principalmente aplicada en el análisis de elementos minoritarios y traza (Chao y Sanzalone, 1990).

Thomas *et al.*, (1994) mencionaron que los métodos de descomposición total de las muestras no permiten la determinación de las asociaciones elementales con las distintas fases que componen los sólidos, impidiendo de esta manera estudiar la capacidad potencial de movilización de los mismos frente a un reactivo específico.

La determinación de la distribución de los metales traza entre las fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica presentes en muestras sólidas, se realiza mediante *extracciones químicas secuenciales*. Esta metodología consiste en la exposición de una sustancia sólida frente a una serie de soluciones extractantes de distinto carácter fisicoquímico, que permite obtener la especiación elemental asociada a las distintas fracciones de muestras de suelos, sedimentos o rocas. La distribución elemental es producto de la relación que existe entre el comportamiento geoquímico de las especies y la disponibilidad de las mismas en el sistema (Nirel y Morel, 1990).

En el trabajo realizado por Raksasataya *et al.*, (1996) se indica que el reparto elemental permite determinar la movilidad de los elementos frente a un extractante específico, el modo de transporte de las especies químicas, así como la disponibilidad biológica y fisicoquímica de las mismas, y la composición de las distintas fracciones que constituyen las sustancias sólidas. Siendo las extracciones secuenciales aplicadas en gran medida, en campos de investigación relacionados con las ciencias geológicas, como sedimentología, edafología, diagénesis y metamorfismo. Así como también en campos de investigación relacionado a ciencias ambientales.

Cabe destacar que existen numerosos protocolos de extracción química secuencial, que difieren en cuanto a número de etapas de ataque, elección y orden de las especies extractantes, y/o en condiciones generales de experimentación (duración de extracción, temperatura, agitación, preservación de la muestra). Por lo que no se ha definido un protocolo estándar aceptado de extracción química secuencial, generando dificultad al momento de realizar comparaciones de resultados obtenidos por distintos laboratorios (Solano, 2005).

Tessier *et al.*, (1979) describen de manera detallada un protocolo de extracción secuencial en cinco etapas, el cual ha servido de base para el desarrollo de diversos esquemas posteriores de especiación. Dicho esquema se define por las características fisicoquímicas de los reactivos extractantes frente a las cinco fracciones constituyentes de los sedimentos. Los agentes extractantes se emplean en el siguiente orden:

- a) Electrolitos inertes concentrados; extrae los metales débilmente unidos, asociados a la fracción intercambiable.
- b) Ácidos débiles; para obtener metales asociados a la fracción de carbonatos.

- c) Agentes reductores; separa los metales asociados a la fracción de óxidos de hierro y manganeso.
- d) Agentes oxidantes; para obtener metales ligados a la fracción de materia orgánica.
- e) Ácidos fuertes; extrae metales asociados a la fase residual (resistatos).

El método de extracción química secuencial permite comprender el comportamiento geoquímico y disponibilidad de los elementos presentes en las distintas fracciones que componen los sedimentos y suelos. Por lo tanto, con el análisis de los datos obtenidos mediante la aplicación de este método en muestras de sedimentos, se pueden generar interpretaciones en relación a la variación de la especiación elemental, determinando de esta manera las condiciones redox prevalecientes durante el proceso de depositación (López y Mandado, 2002).

3.1.8 Tratamiento estadístico

La interpretación de los resultados elementales obtenidos a partir de los métodos de extracción química, generalmente se realiza de manera univariante analizando la distribución individual de cada elemento. Sin embargo, los métodos multivariantes pueden proporcionar una interpretación más fácil y una mejor visualización de los resultados, ya que involucran a más de un elemento químico, en un amplio rango de análisis estadísticos y de algoritmos, con la finalidad identificar las relaciones existentes entre las especies, proporcionando herramientas para la resolución y el modelado de los mismos (Camposano y Martínez, 2000).

Existen diversos tipos de análisis multivariados, entre los cuales destacan el análisis de componentes principales (PCA), el análisis clúster y el análisis de funciones discriminantes (ADF). Donde el PCA consiste en la reducción de las variables en las bases de datos complejas, con la finalidad de proporcionar una visualización sencilla de los mismos, considerando que en general los conjuntos de datos obtenidos mediante extracciones secuenciales exhiben una estructura multidimensional (tipos de muestras, cantidad de metales y fracciones extraídas), que requieren múltiples condiciones y parámetros de análisis estadísticos para poder lograr la correcta interpretación de las relaciones (Simeonov *et al.*, 2003).

Por otra parte el análisis clúster, conociendo la composición y el número de datos, consiste en la clasificación de los elementos de acuerdo a sus propiedades comunes, ya sea abundancia,

comportamiento químico, estado de oxidación, entre otros criterios, siendo los relacionados con la distancia y composición los más aplicados en este tipo de análisis. Con el objeto de sustituir la descripción de todas las variables de un grupo por una característica principal de los mismos, para generar grupos pequeños de variables similares entre sí y difieran del resto de los elementos. Este análisis generalmente es graficado en forma de dendograma en el cual los elementos son representados en el eje horizontal y el número de grupos en el eje vertical del mismo, organizando los datos de forma jerárquica, agrupando las similitudes que existen entre las variables, por medio de ramificaciones combinadas (Altuna, 2006).

El método de ADF, consiste en encontrar por medio de ecuaciones de variables independientes una combinación lineal de las mismas. En este sentido, se generan las máximas diferencias entre los diferentes grupos de muestras, permitiendo la clasificación de muestras de origen desconocido en grupos previamente establecidos. Del mismo modo, al comprobar que las funciones discriminantes establecidas clasifican las muestras de manera correcta en los diferentes grupos, las variables pueden ser sustituidas por otros datos, ya sea de una muestra desconocida, y obtener como resultado la clasificación de la misma (Ariza, 2006).

Estos análisis estadísticos son ampliamente aplicados en análisis geoquímicos, debido a que los grupos establecidos pueden tener criterios que permitan la definición de ambientes de sedimentación, unidades litoestratigráficas, roca fuente, condiciones redox del ambiente, entre otros aspectos de interés geocientífico, a partir de la clasificación de muestras desconocidas (Ariza, 2006).

3.2 Antecedentes

En esta sección se indican de manera breve, los trabajos más utilizados como referencia, en métodos de extracción química secuencial y determinaciones de condiciones paleoambientales. Además se describe la geología de la Cuenca Oriental de Venezuela, junto con la tectónica y estratigrafía que dominan el área de la Faja Petrolífera del Orinoco y las características principales de la Formación La Pascua.

3.2.1 Estudios referentes a extracciones químicas y geoquímica sedimentaria

A continuación se describen, las metodologías de extracciones químicas más aplicadas hasta el momento, así como publicaciones referentes a la determinación de condiciones paleoambientales por medio de análisis de elementos sensibles a las variaciones de óxido-reducción, y algunos estudios de elementos inmóviles en la determinación de procedencia sedimentaria.

Es importante resaltar que en los últimos años las extracciones químicas secuenciales han ampliado su campo de desarrollo hacia otras áreas de la investigación, distintas a las ambientales. Aplicándose de esta manera en estudios de condiciones paleoambientales, mediante el análisis de la especiación elemental en las distintas fracciones fisicoquímicas que componen a las sustancias sólidas, como suelos y sedimentos (López y Mandado, 2002). Considerando de esta manera el comportamiento geoquímico de las especies frente a las variaciones redox del ambiente de sedimentación (Crusius, 1996).

Inicialmente, en relación a las *Extracciones químicas*, se desarrollaron procedimientos de extracciones químicas selectivas, para extraer elementos asociados a fases fisicoquímicas específicas de las sustancias naturales, donde los reactivos más implementados consistían en ácidos orgánicos y agentes reductores. En los trabajos realizados por Chao (1984) y Kersten y Förstner, (1989) se presenta una recopilación de publicaciones del área de extracciones selectivas, junto con la clasificación química de los agentes extractantes. Con los proyectos de investigación científica desarrollados con esta técnica y las propuestas a futuro de nuevos estudios, se observó que los resultados obtenidos por extracciones químicas simples ofrecían información muy limitada en referencia a la especiación elemental en las distintas fracciones que componen los sólidos, por lo que se comenzaron a desarrollar nuevas líneas de investigación enfocadas en metodologías de extracciones químicas secuenciales.

Chao, (1984) desarrolló una metodología de extracciones químicas secuenciales, generando aportes importantes para la geoquímica de exploración. La extracción consistió en la obtención de la fase intercambiable mediante una solución de acetato de amonio (NH_4Ac), y la especiación de metales asociados a la fracción de sulfuros aplicando agua regia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$). Cabe destacar que los resultados de dicha experimentación fueron refutados (Tessier *et al.*, 1979) debido a que el comportamiento químico de los reactivos empleados para extraer dichas fases puede alterar las

otras fracciones que constituyen las sustancias sólidas. De esta manera, la fracción carbonatada se disuelve parcialmente con la solución de acetato de amonio (que tiene propiedades de ácido débil), obteniendo así datos erróneos de especiación elemental para cada una de estas fases.

Tessier *et al.*, (1979) diseñaron el esquema de extracción química secuencial de mayor importancia en el marco de investigación, que ha servido de orientación para numerosos trabajos de extracción química realizados hasta el momento. En dicho trabajo describieron el protocolo de extracción en 5 etapas según la distribución general de los metales, en las fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica que componen los suelos, sedimentos y rocas. Las cinco fracciones comprenden:

1) Fracción intercambiable: comprende la fracción móvil y fácilmente liberada de la estructura al aplicar electrolitos inertes como cloruro de magnesio (MgCl_2).

2) Fracción asociada a carbonatos: se extrae aplicando solventes que generen variaciones acidas en el pH. En este caso la solución extractante es acetato de sodio ajustado con ácido acético (HOAc), ya que no altera las otras fracciones de la sustancia sólida.

3) Fracción asociada a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn: los metales asociados a esta fase son liberados de la estructura mediante un agente reductor de tipo cloruro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$).

4) Fracción ligada a la materia orgánica: los elementos retenidos en esta fracción se obtienen aplicando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante.

5) Fracción residual: está constituida principalmente por minerales primarios (resistatos) y minerales secundarios (neoformados), que solo pueden ser disueltos mediante la aplicación de ácidos fuertes, en este caso ácido fluorhídrico (HF), ácido perclórico (HClO_4) y ácido nítrico (HNO_3), para determinar la especiación elemental de esta fracción. Obteniendo de esta manera la especiación de los elementos traza en las diferentes fracciones de los sólidos.

Salomons y Förstner (1980) realizaron estudios ambientales en muestras de sedimentos contaminados. Aplicaron un modelo de extracción secuencial en el cual, a diferencia de los trabajos anteriores, la fracción de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn fue obtenida mediante dos pasos, extrayendo primeramente la fracción fácilmente reducible (óxidos de Fe) con una solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$) y ácido nítrico (HNO_3), y posteriormente la fracción moderadamente reducible (óxidos de Mn) mediante una solución de oxalato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ acidificada con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)).

Thomas *et al.* (1994), publicó el primer esquema de extracción secuencial de tres etapas estandarizado en la Oficina Comunitaria de Referencia (BCR). La extracción se llevó a cabo en muestras de sedimentos de lago, determinando el fraccionamiento de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Siendo las etapas de extracción las siguientes: 1.- fase soluble en ácido, que comprende la extracción de carbonatos mediante ácido acético (HOAc). 2.- Fase reducible, correspondiente a los óxidos de hierro disueltos con una solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$). 3.- Fase oxidable, que implica la M.O y sulfuros extraídos mediante una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ajustado con acetato amónico (NH_4Ac). A partir de este trabajo se generó un material de referencia de especiación conocida, denominado BCR-701, el cual fue posteriormente revisado y mejorado por Rauret *et al.*, (1999).

Por otra parte Hall *et al.*, (1996) desarrollaron un esquema de extracción química enfocado en la separación de la fracción de óxidos e hidróxidos en dos etapas. En este caso separaron los metales asociados a óxidos de Fe amorfos de los metales asociados a los óxidos de Fe cristalinos, mediante una solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$) en ácido clorhídrico (HCl), y una solución de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$) en ácido acético (HOAc), respectivamente.

Raiswell y Canfield (1996) estudiaron la reacción entre silicato de hierro y sulfuro disuelto. Para ello desarrollaron una metodología de extracción en la cual se obtiene el Fe asociado a óxidos y oxihidróxidos con una solución de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), y el Fe que forma silicatos con una solución ácido clorhídrico concentrado (HCl). Posteriormente en 1998, estos autores describieron una separación de Fe reactivo y Fe contenido en piritita y en otros sulfuros, aplicando una digestión con ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) y con cloruro de cromo (CrCl_2) respectivamente.

Kryc *et al.*, (2003) realizaron un procedimiento de extracción química secuencial en cinco materiales de referencia correspondientes a sedimentos marinos, sedimentos de estuario, lodo marino, lutita y caliza arcillosa. Con el objetivo de establecer composiciones elementales y mineralógicas contenidas en las siete diferentes fracciones de los sedimentos biogénicos ecuatoriales del Pacífico. El esquema de extracción se desarrolló en 7 etapas, modificando los esquemas descritos por Tessier *et al.*, (1979), Robbins *et al.* (1984), y Li *et al.* (1995). Siendo dichas etapas: 1.- Agua destilada para lixiviar metales débilmente unidos al sólido. 2.- Cloruro de magnesio (MgCl_2) que extrae la fracción intercambiable. 3.- Ácido acético (OHAc) para obtener

metales asociados a carbonatos. 4.- Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) que disuelve la fracción de óxidos y oxihidróxidos. 5.- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para extraer los metales de la fracción de M.O. 6.- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) para extraer metales asociados a ópalo. 7.- Ácidos fuertes para lixiviar la fracción residual. Con esta experimentación obtuvieron resultados comparables con posteriores estudios geoquímicos paleo-oceanográficos.

Carrizo *et al.*, (2012) presentan un trabajo comparativo entre el método de extracción con EDTA y el método de extracción BCR descrito por Rauret *et al.*, (1999), para indicar la capacidad que presenta cada uno de estos, en cuanto a la determinación del contenido de Cu, Zn, Mn y Fe, en muestras de suelos que han tenido distintas intensidades de uso. Los resultados obtenidos muestran que los niveles de concentración elemental obtenidos mediante la aplicación de EDTA fueron menores que los niveles de concentración obtenidos a través del protocolo de extracción secuencial BCR. Los suelos analizados presentaron que las especies Fe, Cu y Zn se encuentran asociadas principalmente a la fracción residual, mientras que las mayores concentraciones de Mn se registraron en la extracción referente a la fracción reducible y a la fracción soluble en ácido, asociado de esta manera a los óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, así como también a carbonatos.

Martín, (2013) presenta un trabajo ambiental, en el cual estudió el papel de los constituyentes edáficos, tales como la materia orgánica, la arcilla y/o los óxidos de hierro, desde un enfoque tanto químico como biológico, para determinar la disponibilidad de los metales pesados (particularmente Cd, Cu, Pb y Zn) en suelos calcáreos de uso agrícola del área mediterránea. Para ello utilizó muestras que fueron posteriormente contaminadas con una mezcla de los elementos ya mencionados. A las muestras se les aplicó el procedimiento de extracción BCR descrito por Rauret *et al.*, (1999) (antes y después de contaminarlas con la mezcla de metales pesados), con el motivo de estimar las fracciones metálicas móviles y agentes complejantes presentes en las mismas. Como resultado se obtuvo que los suelos objeto de estudio podrían estar fuertemente afectados ante una creciente acumulación metálica en áreas agrícolas periurbanas. Sin embargo para este sistema suelo se consideró que, una mayor proporción de las fracciones orgánicas e inorgánicas (carbonatada, mineral y óxido de hierro), podría minimizar el impacto de contaminación.

García *et al.*, (2014) realizaron un estudio ambiental, en el cual determinaron la concentración de Cu, Fe, Mn y Zn en suelos agrícolas al noreste de Tlaxaca-México, con la finalidad de evaluar la especiación de estos elementos en las distintas fracciones que componen

los sólidos. Para ello aplicaron el protocolo de extracción secuencial descrito por Tessier *et al.*, (1979), aplicando modificaciones de las condiciones de experimentación, basado en las etapas de extracción descritas por Martínez y Rivero (2005). La experimentación consistió de 5 etapas de extracción, obteniendo de esta manera la Fracción intercambiable con cloruro de magnesio (MgCl_2), la Fracción asociada a carbonatos aplicando acetato de sodio (NaOAc), la Fracción asociada a óxidos y oxihidróxidos de Fe/Mn con ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la Fracción asociada a la materia orgánica y sulfuros mediante una solución de acetato de amonio (NH_4OAc) y por último, la Fracción residual aplicando ácido nítrico (HNO_3) y ácido fluorhídrico (HF) en relación (1:1). Con esta experimentación obtuvieron que, las especies Fe y Zn se encontraron asociadas principalmente a la fracción residual, mientras que el manganeso estuvo asociado a los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso; por su parte, el cobre presentó mayor concentración en la fracción intercambiable y en la fracción referente a carbonatos.

En la *Determinación de condiciones paleoambientales*, Calvert y Pedersen (1993) realizaron un estudio de los patrones de enriquecimiento de metales minoritarios y traza en sedimentos modernos, rocas con alto contenido de M.O, integrado con la información paleoceanográfica registrada de su depositación, con el objeto de evaluar el comportamiento geoquímico de las especies que contribuyen como indicadores de condiciones paleoambientales. En general, determinaron que el Mn funciona como indicador de condiciones óxicas de sedimentación, enriqueciéndose en forma de óxidos como Mn^{+2} , mientras que las especies Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, V, Re, Mo y U se enriquecen principalmente en sistemas con bajas concentraciones de oxígeno, así como también pueden estar asociados a ambientes con altas concentraciones de H_2S , por lo que el enriquecimiento de estos metales permite sugerir condiciones reductoras del ambiente de sedimentación.

Rimmer (2004) realizó un estudio de indicadores geoquímicos de paleoambiente (S, Fe, C y elementos traza) en lutitas negras del Devónico-Misisipico, para determinar condiciones redox de depositación. La experimentación se llevó a cabo mediante el análisis de 10 muestras de núcleo, en el centro de Kentucky. Se determinó que Sunbury presenta el mayor enriquecimiento de metales traza entre estas tres lutitas, seguido por Cleveland y en menor concentración la correspondiente a Huron. Los resultados obtenidos por la relación C-S-Fe, concentración de Mo y relaciones geoquímicas como Ni/Co y V/Cr, indican que las condiciones de sedimentación de las

lutitas de Sunbury son de anóxicas a euxínicas debido a la alta concentración de Mo (200 a 550 ppm); las condiciones de depositación para Cleveland son de anóxicas a disóxicas; y por último, condiciones óxicas, disóxicas y anóxicas para el Miembro Huron, debido a que la concentración promedio para estas lutitas es de 100ppm. Mientras que la relación $V/(V+Ni)$ indica menores regímenes de oxígeno que los indicadores de paleoredox anteriores, notándose más acentuada esta discrepancia para el Miembro Hurón. Por lo que se observa variabilidad al momento de interpretar el grado de anoxia. Cabe destacar que estos umbrales determinados en estudios anteriores para indicar condiciones paleoambientales, no pueden ser aplicados estrictamente. el ambiente redox puede ser dilucidado interpretando otras relaciones elementales de especies redox-sensibles y mediante determinación de carbono orgánico.

Tribovillard *et al.*, (2006) realizaron una descripción del comportamiento geoquímico de los metales traza comúnmente usados como indicadores de paleoambiente y de paleoproductividad, frente a condiciones óxicas, subóxicas, anóxicas y euxínicas. En su trabajo explican las variaciones del estado de oxidación y la solubilidad de las distintas especies químicas frente a las condiciones redox del ambiente, indicando a su vez la influencia de los procesos diagenéticos y biogeoquímicos, en la distribución de los mismos. Así como también, la fuente de los metales traza y el factor de enriquecimiento. Determinan que elementos como U, Mo y Cr se acumulan en el ambiente sedimentario por enriquecimiento autigénico, y Ni, Zn, Cu y Cd pueden asociarse con pirita, siendo útiles como indicadores paleoambientales. Además indican que Ba y P son metales determinantes de paleoproductividad y que el Mo en ambientes reductores se encuentra enriquecido en gran medida en comparación con otros indicadores, y que dependiendo de la forma química en la que este se encuentre, puede ser relacionado a distintos niveles de oxigenación del ambiente de sedimentación.

Mckay *et al.*, (2007) realizaron un estudio de las condiciones redox en sedimentos del margen continental del pacífico, para de determinar la influencia de dichas condiciones sobre la acumulación de los metales traza. Las muestras fueron recolectadas a distintas profundidades, donde algunas se ubicaron en la parte superior a la zona mínima de oxígeno (ZMO) y otras por la parte inferior de dicha zona. La interface sedimento-agua (menos profunda) presenta bajas concentraciones de Re, U, Cd y Mo, mientras que los sedimentos colectados en las zonas más profundas muestran un enriquecimiento de Re, U y Cd. Por otra parte, los valores obtenidos mediante la relación de I/C_{org} muestran disminución hacia la parte inferior de la ZMO en todos

los núcleos, siendo los valores obtenidos por la relación I/C_{org} atribuidos a una alta tasa de acumulación carbono orgánico ($\sim 0,6 \text{ g/cm}^2/\text{ka}$), asociado a un ambiente de condiciones reductoras. A pesar del alto flujo de C_{org} y las bajas concentraciones de oxígeno determinadas en las aguas de fondo, los valores de concentración obtenidas para el Mo ($< 1,5 \text{ mg/g}$) indican que el ambiente de depositación no es completamente anóxico, sino, subóxico. De esta manera, concluyeron que la acumulación de los metales traza puede verse afectada por bajas tasas de sedimentación y bioturbación en el sistema, generando respuestas geoquímicas que pueden generar interpretaciones erradas de las condiciones paleoambientales.

Algeo y Tribovillard (2009) realizaron un análisis ambiental de sistemas paleo-oceanográfico mediante covariaciones de Uranio-Molibdeno. Hacen referencia a que cada sistema se puede evaluar desde en grado de enriquecimiento del U y del Mo, así como también mediante la comparación de la relación de Mo/U autigénico en el sedimento con Mo/U en agua de mar (7,5-7,9). donde, si la relación de las especies autigénicas es mayor que la del agua de mar se sugiere condiciones subóxicas del ambiente de sedimentación, cuyo caso lo representa la cuenca de Cariaco, donde el transporte de partículas de oxihidróxidos de Fe y Mn movilizan el Mo, enriqueciéndolo considerablemente en relación al U autigénico; por el contrario cuando se enriquece el U autigénico con respecto al Mo, la relación Mo/U se hace menor a la del agua de mar y se consideran condiciones anóxicas del ambiente de depositación (Mar Negro). Ellos determinan que en sistemas modernos de mar abierto con aguas de fondo subóxicas la relación Mo/U autigénico el U se enriquece con respecto al Mo, en altamar con condiciones reductoras se enriquecen ambas especies autigénicas y la relación Mo/U supera el valor de la relación en agua de mar, y en cuencas restringidas con presencia de sulfuros el enriquecimiento va a depender de factores adicionales. Concluyendo que estos patrones de covariación permiten estudiar la dinámica paleoambiental de diversos sistemas.

Pi *et al.*, (2011) realizaron un estudio geoquímico de los elementos traza y tierras raras (REE), presentes tanto en las lutitas negras como en el querógeno, que conforman la Formación Niutitang, ubicada al sur de China, con la finalidad de determinar las condiciones paleoambientales de sedimentación de dicha sección sedimentaria. Aplicaron métodos estadísticos mediante los cuales pudieron determinar la distribución de los elementos redoxsensibles en el sistema, incluyendo el análisis de COT y de otros indicadores de paleoambiente (relaciones $Ce(Ce/Ce^*)$, U/Al , V/Al , Mo/Al , Mo/COT y Ni/COT). Pudiendo

observar de esta manera, anomalías negativas de Ce (Ce/Ce^*) ($< 0,4$) en el querógeno, sugiriendo ambiente de formación euxínico. Mientras que en las lutitas, se identificó el enriquecimiento de metales como Ni, Mo y V, y tendencias contrarias entre las relaciones Mo/COT y Ni/COT. Identificando así, la estratificación de esta secuencia Cámbrica, en la cual, se presentaron buenos patrones de correlación metal/COT para las lutitas ubicadas en la parte superior de la formación, y baja correlación para las lutitas de la parte inferior. Por lo tanto con los resultados obtenidos, estos autores pudieron sugerir condiciones euxínicas de sedimentación para la parte inferior de esta sección, y condiciones óxicas no sulfurosas, prevalecientes durante la depositación de la parte superior de la Formación Niutitang.

Adegoke *et al.*, (2014) determinaron el contenido de elementos traza presentes en el querógeno de los sedimentos del Cretácico Superior al noreste de Nigeria, con el fin de inferir el origen de la materia orgánica y las condiciones paleo-redox durante su sedimentación. Para ello estudiaron distribución de patrones elementales, considerando principalmente elementos redoxsensibles; así como, marcadores redox ($V/(V+Ni)$), COT y parámetros de $T_{máx}$, para obtener la interpretación más acertada referente a las condiciones de depositación. Los resultados obtenidos mostraron que los elementos Fe y Ce son los más abundantes en el querógeno de la cuenca cretácica, seguido por V, Ni y Co. A su vez, se observaron correlaciones positivas entre los elementos As, Ce, Pb, V, Cr, Fe, Co, Ni y U, y escasa correlación de dichos elementos con el Mo, encontrándose el comportamiento de este, asociado a la concentración de azufre total. Por lo tanto, la concentración de los elementos V, Ni, Cu, Cr Mo y Mn, en las muestras de querógeno indicaron condiciones anóxicas del agua de fondo durante la depositación de los sedimentos, y la relación entre V y Ni para el estudio de la materia orgánica, indicó que esta se depositó bajo condiciones reductoras.

Martínez *et al.*, (2014) realizaron una revisión de los cambios paleoambientales de sedimentos marinos de las cuencas del Mar Mediterráneo, a través de las variaciones de concentración de elementos traza redoxsensibles en los últimos 20ka, basado en la sensibilidad de esta región a los cambios climáticos globales debido a su carácter de sistema semicerrado. Estudiaron el comportamiento de elementos redoxsensibles tales como Mo, U, V, Cr, Co, Ni, Re, Cu y Zn, que son generalmente implementados para determinación de condiciones de baja oxigenación de las cuencas sedimentarias. Además aplicaron marcadores redox (Re/Mo , Mo/U ,

V/Cr, Ni/Co, entre otros) que permitieron corroborar las interpretaciones referentes a las condiciones de óxido-reducción, que prevalecieron durante el momento de la depositación.

En lo que concierne a la *determinación de procedencia sedimentaria*, Méndez *et al.*, 2006 realizaron una caracterización quimioestratigráfica en las lutitas oscuras que componen la Formación Pecaya, ubicada en la Cuenca Central de Falcón. En este estudio se aplicaron algunos marcadores redox, como lo son las relaciones V/Cr, Ni/Co, y el patrón de distribución del COT, los cuales permitieron determinar condiciones óxicas de sedimentación. En lo que respecta a la determinación de procedencia sedimentaria, fueron aplicados gráficos de dispersión, entre los que se encuentra el grafico Th/Co *versus* La/Sc, cuyos valores elevados para ambas relaciones permitió inferir fuente ácida; también fue utilizado el diagrama Y/Ni *versus* Cr/V para distinguir entre fuentes ígneas, metamórficas y sedimentarias, en el cual los resultados obtenidos presentaron valores bajos de la relación Cr/V y relativamente altos de la relación Y/Ni, sugiriendo de esta manera que la fuente sedimentaria es de composición félsica (tipo Los Andes), pudiendo estar constituida por rocas ígneas de tipo granitos y rocas metamórfica como gneisses graníticos.

Avila *et al.*, 2006 caracterizaron quimioestratigráficamente las lutitas, limolitas y areniscas que componen la Formación Socorro, ubicada en la Cuenca Central de Falcón. Los litotipos de grano grueso fueron analizados mediante el gráfico descrito por Roser y Korsch (1986), el cual permite realizar determinaciones de procedencia, correlacionando los valores de la relación K_2O/Na_2O con el contenido de SiO_2 . Los resultados obtenidos mostraron un agrupamiento de las muestras en los límites correspondientes al campo de Margen Continental Activo, asociándose directamente a arcos magmáticos de margen continental y cuencas tipo pull-apart, como lo es la Cuenca Central de Falcón. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante análisis petrográficos y la descripción de cada provincia desarrollada por Cardozo (1996), permitieron determinar que la fuente predominante que originó esta formación, corresponde a rocas ígneometamórficas de Los Andes. Por lo tanto, concluyeron que los sedimentos que componen la Formación Socorro se depositaron bajo condiciones alternadas de la energía del medio, presentando una fuente mixta cercana a la cuenca, consistiendo de sedimentos provenientes de la Cordillera Andina y de la Península de Paraguaná, atribuido a la presencia de minerales diagnósticos de estas dos provincias.

Ali *et al.*, (2014) desarrollaron un estudio geoquímico en sedimentos Cretácicos, presentes en la Cuenca Tarfaya, ubicada en Marruecos, con el objeto de identificar el ambiente tectónico, la composición de rocas de origen y procedencia de los mismos. Para ello aplicaron análisis de elementos de tierras raras y relaciones elementales, como La/Sc, Th/Sc, Cr/Th, Cr/V *versus* Y/Ni, entre otros, que permitieron identificar litología félsica de la fuente. Además implementaron el análisis de reciclado de sedimentos, mediante el diagrama bivariado de Th/Sc *versus* Zr/Sc en el cual, los altos valores de las relaciones y la pendiente positiva presentada entre ambos indicadores, sugirieron que los sedimentos que conforman la zona de estudio fueron reciclados durante el transporte hasta la cuenca, apoyado a su vez por la abundancia relativa de circón. Por último, la clasificación del ambiente tectónico se realizó a través de los diagramas propuestos por Bhatia (1983), y Roser y Korsch (1986), indicando ambos diagramas margen continental pasivo.

Silva *et al.*, (2014) llevaron a cabo una caracterización geoquímica en 12 muestras de los paragneises de Granja en Brasil, con la finalidad de determinar la procedencia de los sedimentos y el ambiente tectónico en el cual estuvo enmarcada la sedimentación. Para determinar la litología fue aplicado el diagrama de clasificación de Herrón (1988), el cual consiste en graficar el Log ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) frente al log ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$), dando como resultado litología mixta entre grauvaca y lutita. Seguido, el cálculo del índice de alteración química (CIA) presentó valores de 53-65, indicando de moderados a bajos grados de alteración química en las rocas. Estos datos, en conjunto con los resultados de los análisis de roca total aplicados, así como los obtenidos mediante el diagrama de $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ *versus* SiO_2 del Roser y Korsch (1986) y los diagramas ternarios de Bhatia y Crook (1986), permitieron sugerir que los sedimentos que conforman la zona de estudio, posiblemente provinieron de una fuente de roca ígnea intermedia, cuya acumulación de sedimentos se produjo en un entorno de arco de isla continental/ margen continental activo.

Spalletti *et al.*, 2014 realizaron un estudio geoquímico de componentes inorgánicos, a 20 muestras de sedimentitas presentes en la Cuenca Neuquina, correspondiente a los niveles basales de la Formación Vaca Muerta. Para ello, emplearon análisis de elementos mayoritarios y traza, así como diagramas elementales con el objeto de determinar la procedencia de los sedimentos, los procesos de meteorización y las condiciones paleoambientales que prevalecieron durante la depositación de los mismos. Ellos aplicaron el diagramas de clasificación geoquímica descrito por Herrón (1988) para rocas siliciclásticas y el diagrama descrito por Winchester y Floyd (1977)

para la clasificación de rocas volcánicas; el resultado de estos, en conjunto con los perfiles obtenidos mediante el análisis de elementos de tierras raras, permitieron sugerir, que los sedimentos provinieron de rocas ígneas corticales ácidas a intermedias. Por otra parte el grado de reciclado de los sedimentos fue determinado utilizando los diagramas Th/Sc - Zr/Sc y Th/U - Th, empleados por McLennan *et al.*, (1993), cuyos resultados indicaron un proceso incipiente de retrabajo, debido al enriquecimiento de Zr y a los bajos valores obtenidos para la relación Th/U, coincidiendo de esta manera, con los resultados del índice de alteración química (CIA), que muestra un grado moderado de intemperismo sobre los sedimentos estudiados. Por último, se utilizaron los diagramas triangulares de Th-Sc-Zr/10 y La-Th-Sc de Bhatia y Crook (1986), lo cual, permitió establecer el marco tectónico, indicando que los depósitos fueron originados en una región de margen activo con aportes desde un arco magmático continental.

3.2.2 Geología regional de la Faja Petrolífera del Orinoco

González De Juana *et al.*, (1980) presentan una compilación de estudios litoestratigráficos del área de la *Cuenca Oriental de Venezuela*, correspondiente al Terciario. En el cual, diversos autores describen las características litológicas de las unidades presentes, así como los procesos sedimentarios que le dieron origen a esta sección sedimentaria.

La Cuenca Oriental de Venezuela se ubica en la zona centro-este del país y corresponde a una depresión topográfica y estructural. Limita al sur con el curso del Río Orinoco, al oeste con el levantamiento de El Baúl, al norte con la demarcación del piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental, mientras que al este la cuenca continúa por debajo del Golfo de Paria. Su longitud se aproxima a los 800 Km en sentido oeste-este, con un ancho de 200 Km en sentido norte-sur, comprendiendo un área total aproximada de 165.000Km² de superficie, en la que se incluyen los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro (González De Juana *et al.*, 1980; Mendoza, 2001).

La sección sedimentaria se presenta en la figura 10, en la cual se observa que la cuenca es de forma asimétrica. La cuenca presenta un flanco norte de tectónica compleja y buzamientos elevados que se conecta a una zona plegada y fallada que corresponde al piedemonte meridional que limita la cuenca hacia el norte, mientras que el flanco sur es de tectónica menos compleja buzando suavemente hacia el norte (Mendoza, 2001; Salazar, 2014)

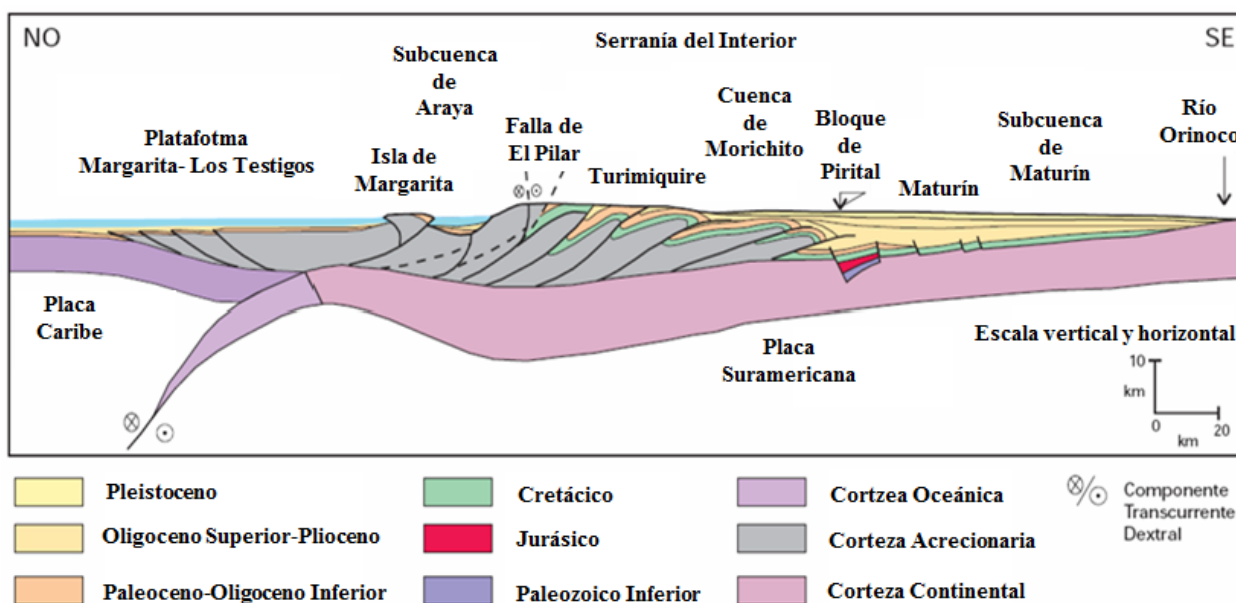


Figura 10. Corte Geológico noreste-sureste del flanco norte de la Subcuenca de Maturín
(Tomado de Salazar, 2014)

La Cuenca Oriental de Venezuela costa-adentro se subdivide en dos subcuencas: la Subcuenca de Guárico al oeste, correspondiendo a la zona más occidental; y la cuenca de Maturín al este, hacia la zona más oriental. Estas cuencas tienen características sedimentológicas, tectónicas y estratigráficas bien diferenciadas (González De Juana *et al.*, 1980), y están separadas por estructuras complejas asociadas al sistema de fallas de Anaco y sus estructuras de inversión asociadas (Di Croce *et al.*, 1999; Salazar, 2014).

De esta manera, la Serranía del Interior Oriental representa una sección de la sedimentación del flanco norte de la Subcuenca de Maturín, que se caracteriza por una espesa y compleja secuencia sedimentaria que abarca desde el Cretácico Temprano en su parte inferior, hasta el Pleistoceno en su parte superior. Mientras que el flanco sur está caracterizado por ser de estratigrafía más sencilla, semejante a la estratigrafía de la Subcuenca de Guárico en el subsuelo, con el Grupo Temblador en su parte inferior como el representante del Cretácico y una sección terciaria de edad fundamentalmente Oligoceno-Pleistoceno suprayacente, con alternancia de ambientes fluvio-deltaicos y marino someros hasta su relleno final por ambientes continentales (Ostos y Yoris, 1997).

La Faja Petrolífera del Orinoco representa el borde meridional extremo de la cuenca, está conformado por cuatro campos, siendo de este a oeste: Carabobo, Ayacucho, Junín y Boyacá como se muestra en la figura 11.



Figura 11. Faja Petrolífera del Orinoco (Tomado de PDVSA CVP, 2012)

En relación a la *tectónica de la Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O)*, Cabe destacar, que ésta se encuentra dividida por el sistema de fallas de Hato Viejo en dos provincias estructurales, donde los campos Ayacucho y Carabobo se ubican al este; y al oeste los campos Junín y Boyacá, indicado en la figura 12. Estos importantes sistemas de fallas se imponen en el área central de la cuenca y a su vez limitan sus flancos (Mendoza, 2001).

La dirección predominante de las fallas en esta provincia occidental son este-oeste y noreste-suroeste, destacándose esta última orientación para el sistema de fallas de Altamira en la zona limítrofe de las áreas Boyacá y Junín. Estructuralmente el Área Boyacá se caracteriza por una porción sur elevada y una porción norte fuertemente deprimida, mientras que hacia el oeste, específicamente la zona que comprende el Parque Nacional Agüaro Guariquito, se encuentra afectada por el levantamiento del Arco de El Baúl. El principal mecanismo de entrapamiento es de carácter estratigráfico y las fallas influyen localmente en las condiciones de acumulación de hidrocarburos (Audemard *et al.*, 1985).

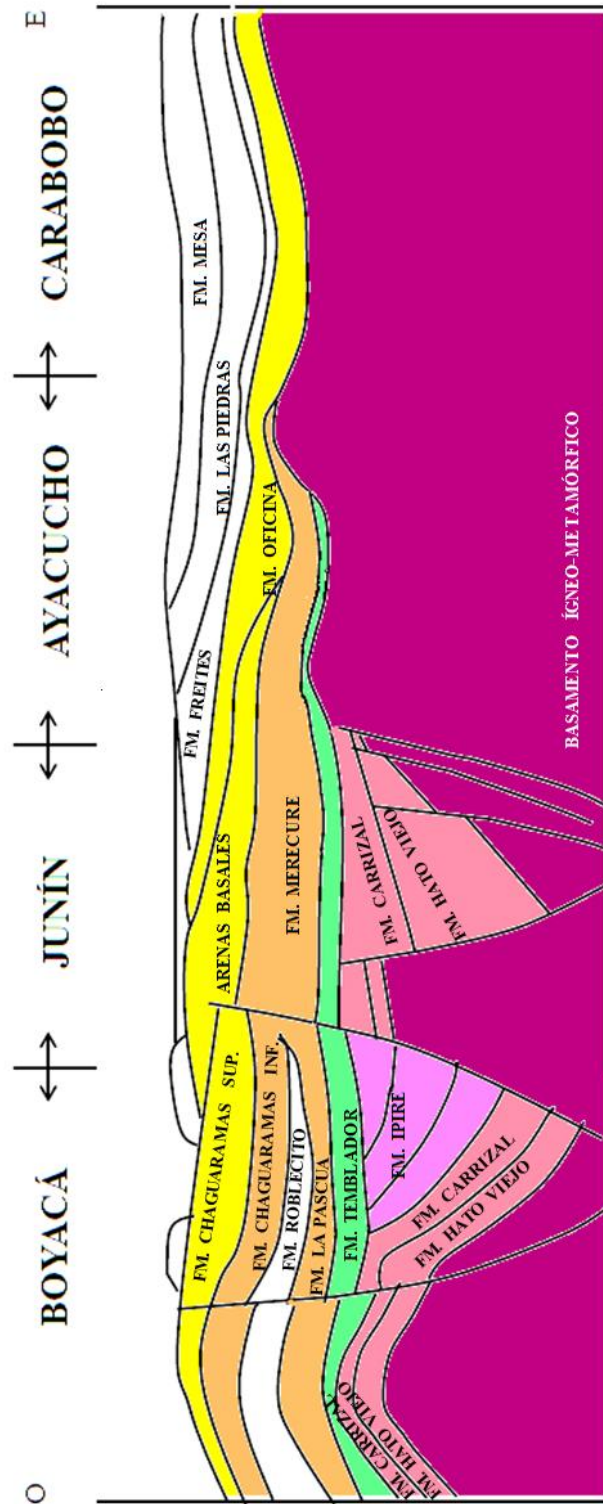


Figura 12. Sistema de fallas de la Faja Petrolífera del Orinoco (Tomado de PDVSA CVP, 2012)

La Estratigrafía regional que caracteriza la Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O) se describe a continuación, en la parte más septentrional de la F.P.O, específicamente en los sectores de Carabobo y Ayacucho, los sedimentos terciarios se encuentran suprayaciendo de manera discordante a una sección de relativamente poco espesor de sedimentos cretácicos que, a su vez, se adelgazan hacia el sur, lugar desde donde el Terciario reposa en discordancia por encima del basamento ígneo-metamórfico (figura 13) (Audemard *et al.*, 1985). Por el contrario, hacia el oeste de la F.P.O que comprende los campos Boyacá y Junín, la secuencia terciaria reposa de manera discordante sobre espesas secuencias de sedimentos Cretácicos, Jurásicos y Cambrico en el área que comprende el Graben de Espino, localizándose las dos últimas secuencias en una depresión profunda, en el cual importantes sistemas de fallas de rumbo de gran longitud perturban el área central y limitan los flancos (Audemard *et al.*, 1985).

La columna sedimentaria del Terciario en la F.P.O, está constituida por tres ciclos de transgresión-regresión, además de la Formación Las Piedras (Plioceno). El ciclo más antiguo corresponde al Oligoceno y los otros dos ciclos al Mioceno tal como lo indica la figura 3. Al parecer, las secuencias pertenecientes al Paleoceno y Eoceno conocidas en la parte norte de la Cuenca Oriental, no fueron depositadas al el sur de la F.P.O, lo que probablemente se debe a procesos de acumulación y erosión antes del primer ciclo de transgresión durante el Oligoceno (Audemard *et al.*, 1985).

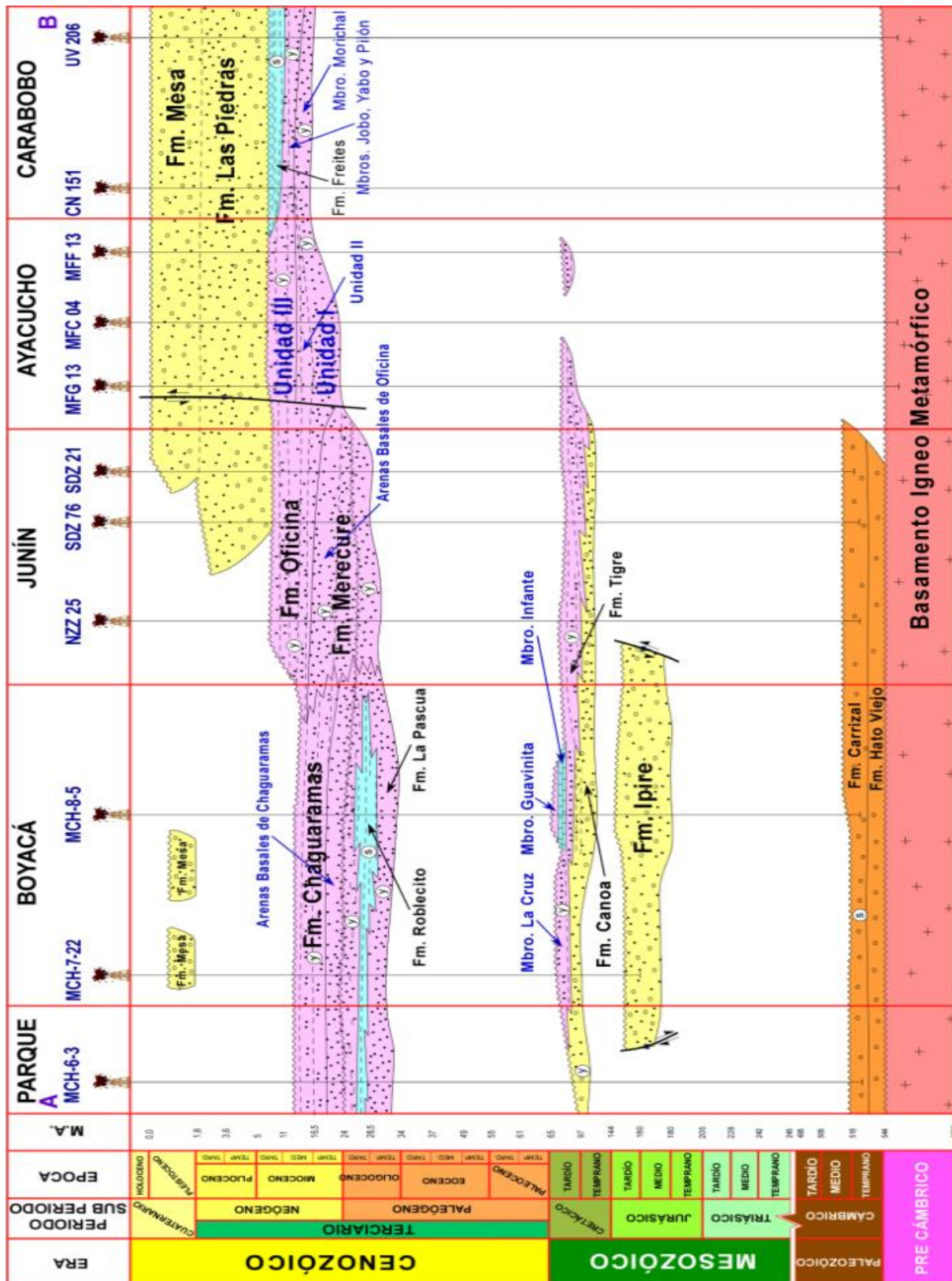


Figura 13. Estratigrafía de la Faja Petrolífera del Orinoco (Tomado de Audemard *et al.*, 1985)

En el Oligoceno se ubica el primer ciclo de transgresión, el cual está constituido por las formaciones La Pascua, Roblecito y Chaguaramas, esquematizado en la figura 14 (Peirson, 1965-a). En el Mioceno se ubican dos ciclos de transgresión. El primer ciclo, que corresponde a la segunda transgresión en la columna sedimentaria del Terciario en la F.P.O, el cual presenta un pico máximo de transgresión en el área inferior del Mioceno Medio que corresponde a la mayor parte de la Formación Oficina. Mientras que el tercer ciclo en la F.P.O. muestra el pico máximo de transgresión en la parte superior del Mioceno Medio, comprendiendo a su vez, la parte superior de la Formación Oficina y la Formación Freites (Audemard *et al.*, 1985).

Aunado a esto, es importante mencionar que en el área central de la Cuenca Oriental existe un ciclo con un pico transgresivo en la parte media del Mioceno Temprano, que no se reconoce en la F.P.O., probablemente debido a su condición de no sedimentación (Audemard *et al.*, 1985).

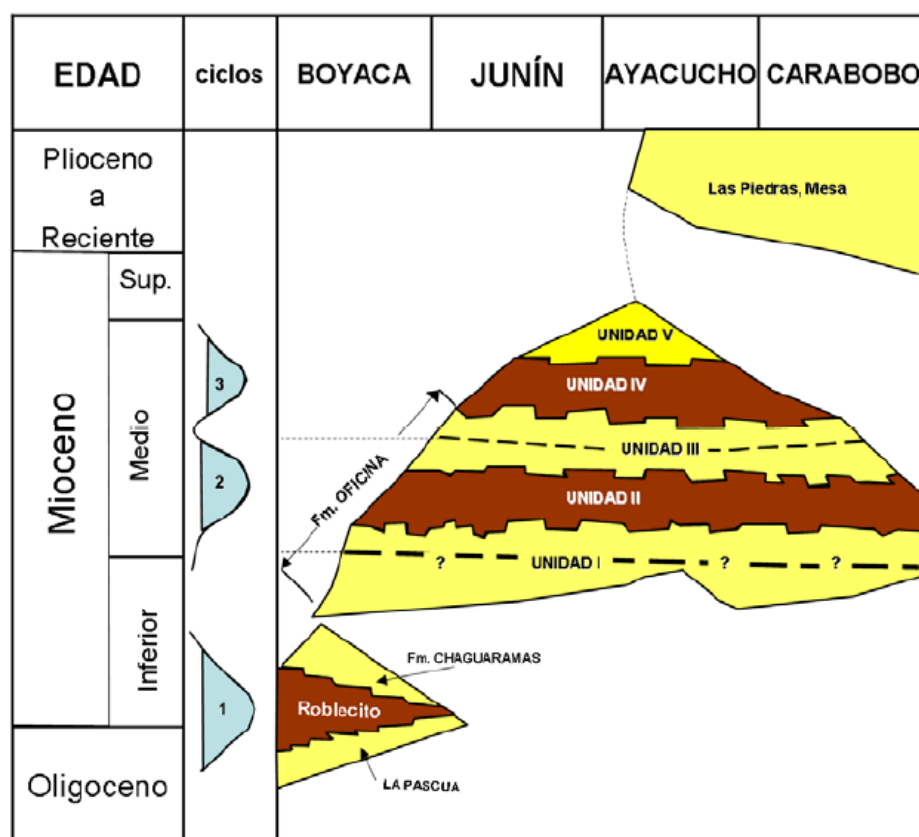


Figura 14. Edad de los ciclos transgresivos del terciario reconocidos en la F.P.O. Sección este-oeste (Tomado de Audemard *et al.*, 1985)

El *Ciclo Oligoceno (Ciclo 1)*, corresponde al ciclo más antiguo del Terciario identificado en la F.P.O. Se restringe a tres formaciones, siendo estas: La Pascua, Roblecito y Chaguaramas (equivalente lateral de la Formación Oficina). Distribuidas en el área de Boyacá (antiguamente Machete) y en la parte noroeste de Junín (antiguamente Zuata), presentando espesores que pueden alcanzar los 3000' hacia el norte (Audemard *et al.*, 1985).

El ciclo trasgresión-regresión del Oligoceno suprayace de manera discordante en depósitos más antiguos (Cretácico o pre-Cretácico), y se postula un contacto superior discordante con sedimentos del Mioceno. Existe una erosión progresiva del Ciclo 1 hacia el sur y al este, previo a la sedimentación de la primera fase transgresiva del Mioceno, en el cual se sigue perfectamente del este al oeste. Mientras que las arenas de la Formación Chaguaramas se acuñan hacia el este y sur (Audemard *et al.*, 1985). Dentro del Ciclo 1 (Oligoceno), la Formación Roblecito representa el pico máximo de transgresión. Aparece en contacto transicional sobre la Formación La Pascua e infrayace de manera concordante en la Formación Chaguaramas. Por otra parte, la Formación Chaguaramas corresponde a la secuencia de arenas regresivas posterior a la Formación Roblecito. Dicha unidad aflora hacia el Noroeste y se acuña por truncamiento erosivo hacia el este y sur del área de Boyacá (Audemard *et al.*, 1985). En este sentido, la Formación La Pascua corresponde al basamento del ciclo de transgresión Oligoceno, siendo a su vez, la zona que constituye el área de estudio.

3.2.3 Geología local de la Formación La Pascua

La *Formación La Pascua* se ubica en el campo Las Mercedes, distrito Infante, estado Guárico, en la zona correspondiente al Bloque Boyacá 1 como se muestra en la figura 6.

Las lutitas de la Formación Roblecito suprayacen a las areniscas de la Formación La Pascua, conocida en el subsuelo de la Cuenca de Maturín como “Formación Merecure”, cuya edad por principio de diacronismo se ubica en el Mioceno (Hedberg, 1950). Corresponde a una sección de sedimentos terciarios que presenta trampas estructurales y estratigráficas, está compuesta principalmente por facies clásticas como areniscas y lutitas de tonos oscuros, con precipitación de cemento calcáreo y silíceo. El espesor de dicha formación disminuye hacia el sur-este y sur-oeste hasta su desaparición, alcanzando a su vez, el espesor máximo en la zona central de Boyacá. Es

considerada como zona de generación de hidrocarburos, siendo el Grupo Temblador una potencial roca madre del área central del estado Guárico (Patterson y Wilson, 1953).

Según Quarforth y Caudri, (1961) y (Peirson, 1965-a) la Formación La Pascua se depositó durante el Eoceno Tardío. Sin embargo existe controversia debido a que, análisis bioestratigráficos indican que esta formación consiste en un cuerpo Terciario de edad Oligoceno (Van Der Bold, 1972). Esta formación representa la zona clástica basal del Ciclo 1 de transgresión, ocurrido durante el Eoceno Tardío-Oligoceno. No obstante, la delimitación superior de la misma en el Mioceno no ha sido establecida en los perfiles de los pozos, debido a la similitud textural que presenta con la formación que la suprayace (Audemard *et al.*, 1985).

Hacia el norte, los ambientes de depositación son predominantemente transicionales de llanura costera, comprendiendo, barras litorales en un sistema de marea, tendiendo a estuarios, pantanos y bahías (Audemard *et al.*, 1985). Caracterizada por presentar islas de barrera compuestas por arenas regionales transgresivas, en sentido este-oeste (Kiser, 1987).

En estudios sedimentológicos descrito en el trabajo de Rodríguez (2009), en análisis mineralógicos de la Formación La Pascua se registran Cuarzo, Feldespato, Calcita, Dolomita, Siderita, Pirita, Minerales de arcilla (Caolinita, Ilita, Esmectita) y minerales de arcilla interestratificados del tipo I/S (Ilita/Esmectita); donde la mineralogía de roca total presenta elevadas concentraciones de minerales de cuarzo y arcilla. Se definen seis (6) microfacies clásticas, las cuales corresponden a: 1.- Wacas cuarzosas. 2.- Subarcosas. 3.- Grauwacas feldespáticas. 4.- Areniscas cuarzosas. 5.- Arcillitas. 6.- Micritas arenosas. Presentándose de esta manera predominantemente microfacies clásticas, siendo a su vez la microfacies de wacas cuarzosas la más abundante en dicha formación.

Las concentraciones elevadas de feldespatos potásicos (ortosa, microclino) y de fragmentos de roca sugieren una cercanía de la roca fuente y poco transporte en el momento de la sedimentación. Además en las microfacies, existe cementación incipiente de cemento silíceo en continuidad óptica y disolución de feldespatos potásicos, así como dolomitización de matriz micrítica, inversión homoaxial en conchas de bivalvo y disolución cementación y dolomitización de fragmentos fósiles. Debido a que las muestras se encuentran someras y no hay evidencia de compactación se puede interpretar que pertenecen a un ciclo sedimentario anterior en la roca fuente (Rodríguez, 2009).

El ambiente de sedimentación para esta sección estratigráfica según estudios palinológicos, puede interpretarse como fluviodeltaico, con presencia de estratos con tendencia fundamentalmente salobre y fuerte influencia de mareas, escasez de oxígeno en los sedimentos y condiciones reductoras evidenciadas por la presencia de cristales de pirita en la exina de la mayoría de los esporomorfos y en microforaminíferos. La materia orgánica es terrígena, con predominio del tipo leñoso, cuticular y epidérmico (Rodríguez, 2009).

En general, los análisis Bioestratigráficos indicados por Rodríguez (2009) muestran que la Formación La Pascua presenta buena recuperación de palinomorfos, con alta abundancia y diversidad, principalmente de afinidad continental. Distinto al caso de asociaciones de foraminíferos y nanoplancton calcáreo en el pozo, que presentan muy poca a nula recuperación de microfósiles calcáreos marinos. Esta composición de los conjuntos de microfósiles indica que esta sección del Terciario fue depositada en ambiente continental con escasa influencia marina.

Estudios cronoestratigráficos indican que la Formación La Pascua presenta intervalos con rango de edad de Mioceno a Oligoceno infrayaciendo a intervalos de edad Mioceno, y a su vez, el intervalo Mioceno-Oligoceno suprayace un intervalo de edad indeterminada (Rodríguez, 2009).

De esta manera se indica que, la Formación La Pascua se encuentra ubicada en el Bloque Boyacá 1 de la Faja Petrolífera del Orinoco, la cual se encuentra enmarcada en la Cuenca Oriental de Venezuela formando parte de la sección estratigráfica del Terciario (González De Juana *et al.*, 1980). Se sitúa por debajo de las formaciones Chaguaramas y Roblecito, y por encima de la Formación Tigre, y está constituida principalmente por sedimentos poco consolidados, con fósiles que sugieren edad Oligoceno tardío a Mioceno Temprano, en un ambiente de depositación continental fluvial (Kiser, 1987).

4.- MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta el diseño metodológico mediante el cual se llevó a cabo el desarrollo del proyecto. El esquema (Figura 15) comprende la obtención y clasificación de información referente a trabajos previos realizados en la zona de estudio, donde se incluye la información referente a la recolección de las muestras de núcleo de la Formación La Pascua, es

decir, el tipo de muestreo por el cual se llevó a cabo la obtención de las muestras y la cantidad, preservación y almacenamiento de las mismas. Además se indica la serie de análisis químicos y las condiciones específicas de experimentación que fueron aplicadas a cada muestra, así como los distintos análisis estadísticos mediante los cuales se realizó el tratamiento de datos, con la finalidad de obtener información referente a las condiciones paleoambientales de depositación y la procedencia sedimentaria de la secuencia Terciaria anteriormente mencionada. Por último, se indica la integración de los resultados geoquímicos obtenidos, con los datos geológicos, petrográficos y petrofísicos existentes, de la Formación La Pascua.

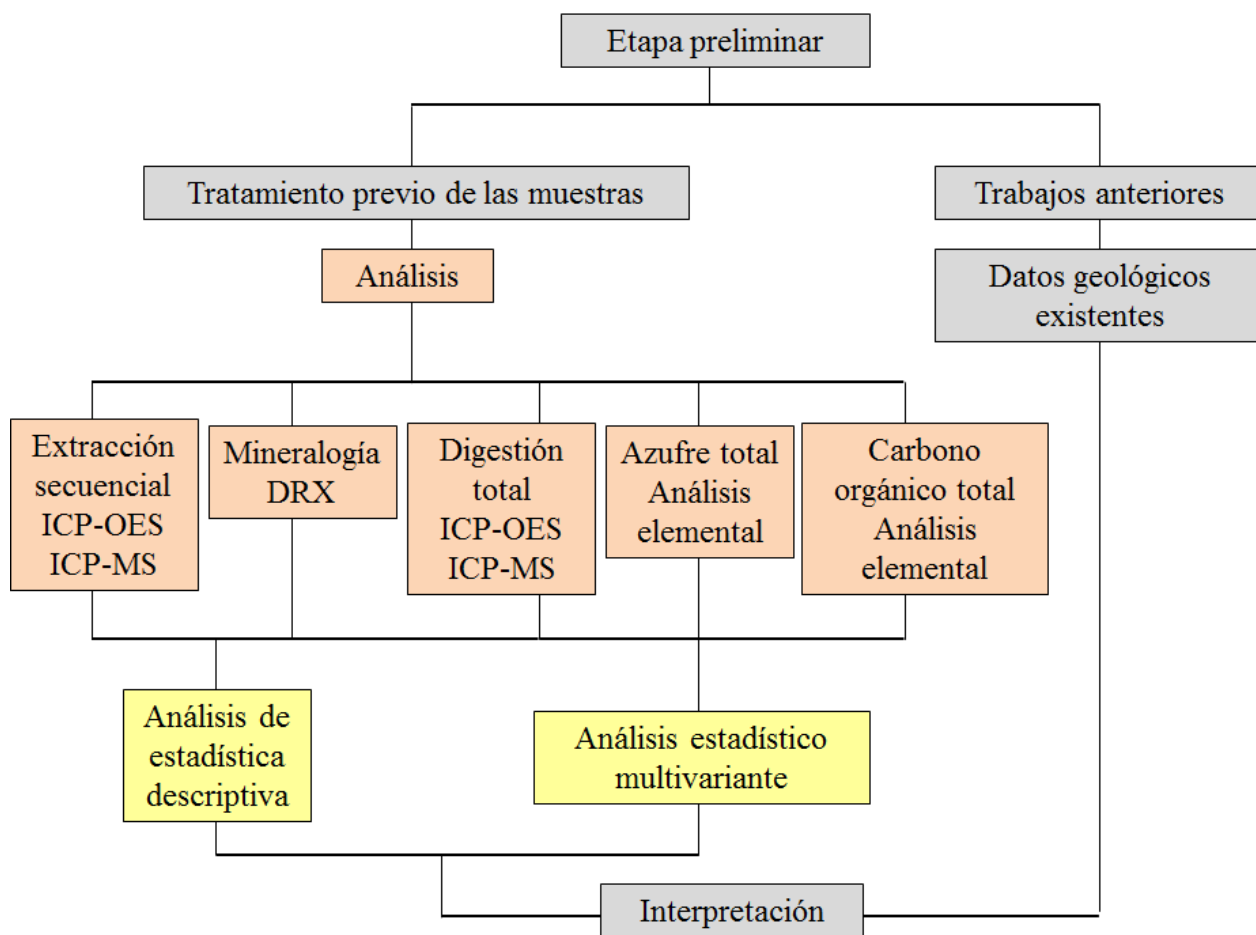


Figura 15. Esquema metodológico mediante el cual se desarrolló este estudio

4.1. Etapa preliminar

Esta etapa consiste en la realización de una recopilación de información obtenida por medio de informes técnicos, publicaciones, tesis, libros y revistas de carácter sedimentológico, estratigráfico, petrofísico, sísmico y bioestratigráfico desarrollados en la zona de estudio, así como de metodologías de extracción química secuencial y determinación de condiciones paleoambientales. Obteniendo de esta manera, información referente a la ubicación de la zona de estudio, de la adquisición y preservación de las muestras, así como de las metodologías de análisis consideradas para el desarrollo de este estudio.

4.1.1. Ubicación geográfica del área de estudio

La Cuenca Oriental de Venezuela está ubicada en la zona centro-este de Venezuela, comprende un área aproximada de 165.000Km² e incluye a los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro. Dentro de esta cuenca, se encuentra ubicada la Faja Petrolífera del Orinoco, que ha sido dividida de oeste a este en cuatro bloques, a saber: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo como se muestra en la figura 16. El Área Boyacá es el área más occidental de la Faja Petrolífera del Orinoco, cuenta con una extensión superficial aproximada de 23.610Km² y comprende parte de los municipios Miranda, Las Mercedes, Infante, El Socorro y Guayabal al sur del estado Guárico. Limita geográficamente al norte con las asignaciones del Área Mayor de las Mercedes, al este con el área de Junín, al oeste con un límite arbitrario que se extiende hasta el poblado de Calabozo y al sur con la ribera del río Orinoco.

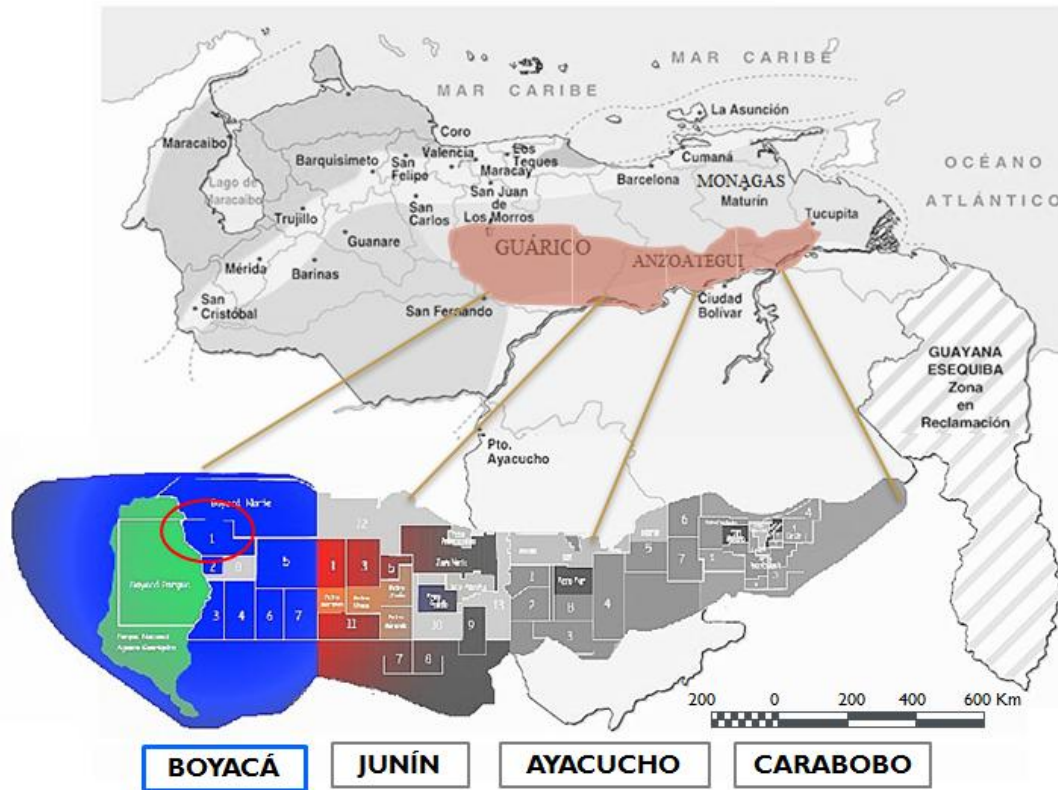


Figura 16. Faja Petrolífera del Orinoco y sus subdivisiones administrativas en bloques
(Modificado de PDVSA CVP, 2012)

El Área Boyacá está delimitada en seis bloques ubicados al este del Parque Nacional Aguaro-Guariquito. Siendo el bloque Boyacá 1, la zona seleccionada para desarrollar el presente estudio, correspondiente al Municipio Infante, donde se encuentra ubicada la *Formación La Pascua* (González De Juana *et al.*, 1980).

4.1.2. Protocolo de muestreo y preservación

Es necesario resaltar que las muestras de núcleo, fueron recolectadas en el año 2008 como parte de la Campaña Exploratoria que se llevó a cabo a través del Proyecto Orinoco Magna Reserva. Se obtuvo mediante la perforación del pozo estratigráfico BMCH 7-22 localizado en el bloque Boyacá 1, estado Guárico, como se indica en la figura 17 (Castillo y Romero, 2008).

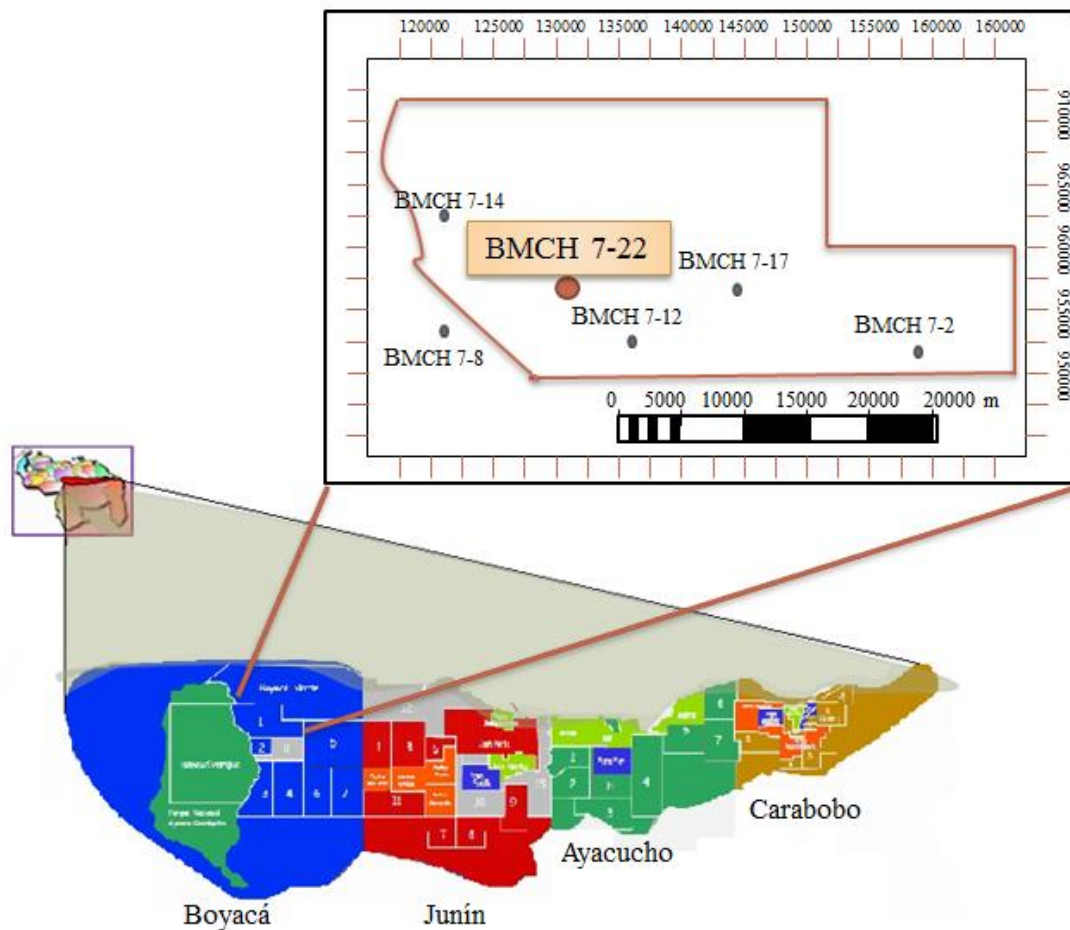


Figura 17. Pozo BMCH 7-22 (Loc. BYC1) (Modificado de PDVSA CVP, 2008)

La perforación se llevó a cabo con el taladro SAI-426 durante 42 días (desde el 30 de marzo hasta el 30 de abril, del año 2008). Las coordenadas UTM de superficie y de fondo para el pozo fueron X: 130546, Y: 954925 y X: 130546, Y: 954925, respectivamente. En la toma de núcleos se llevó a cabo un muestreo de tipo sistemático y sesgado, siendo sesgado en las profundidades en las que fueron identificadas las superficies de inundación y límites de secuencia (FS y SB por sus siglas en inglés), de acuerdo al modelo estratigráfico. La totalidad de pies de núcleos a cortar fue de 500', divididos en la planificación de muestreo como, una muestra de núcleo cada pie (Castillo y Romero, 2008).

Con esta perforación, se recolectaron las muestras de núcleo de la sección estratigráfica correspondiente a las arenas del Terciario. Está conformada de tope a base por la Fm.

Chaguaramas, Fm. Roblecito, Fm. La Pascua, Fm. El Tigre, Fm. Canoa y Fm. Ipire, esquematizado en la figura 18 (Castillo y Romero, 2008).

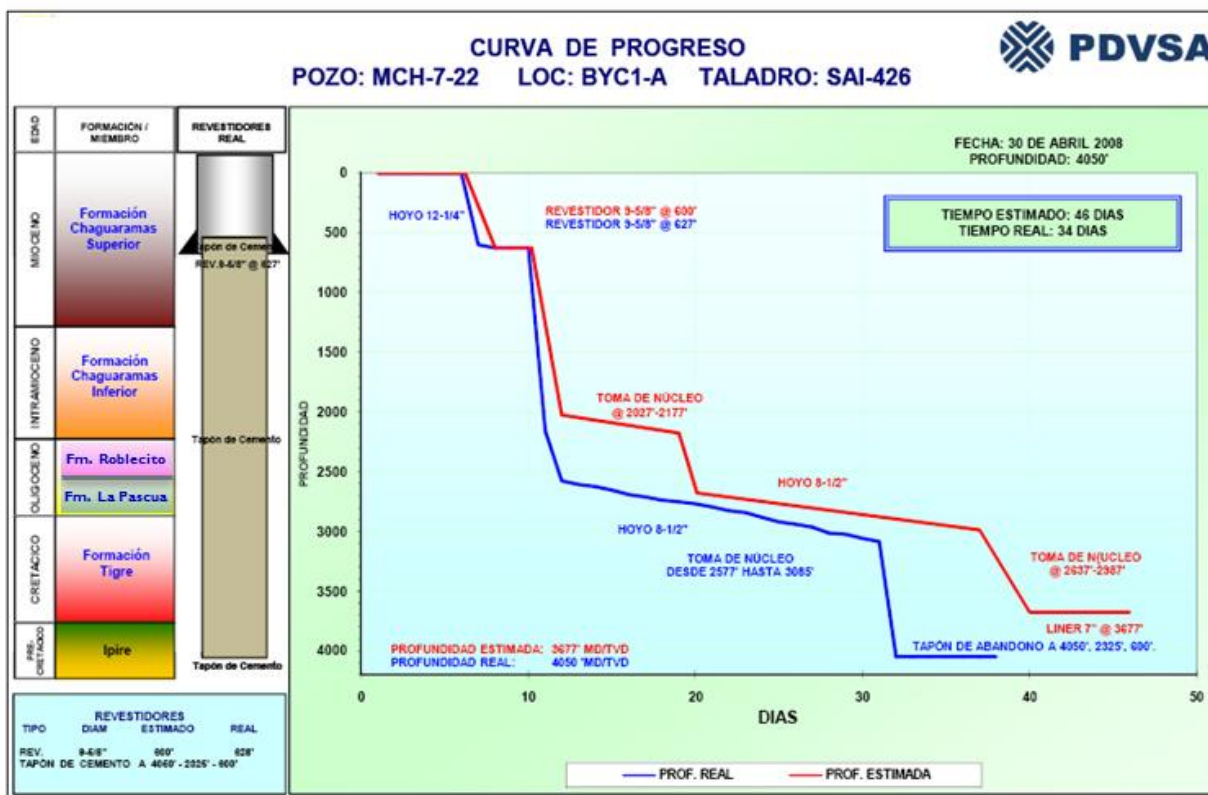


Figura 18. Perfil de perforación del pozo MCH 7-22 (Tomado de Castillo y Romero, 2008)

El tipo de núcleo implementado para la recolección de las muestras fue de manga de goma, los cuales están diseñados para la adquisición de muestras de núcleos de sedimentos. Los tapones que delimitaron las muestras en profundidad fueron tomados con mecha de diamante usando nitrógeno líquido y se empacaron en mangas de estaño, provistas de mallas en los extremos para garantizar la integridad durante los análisis (Castillo y Romero, 2008). La figura 19 muestra el almacenamiento y clasificación de las muestras. Los núcleos correspondientes al pozo MCH 7-22 se almacenaron en la nucleoteca de PDVSA-INTEVEP, donde posteriormente de acuerdo con la profundidad, fueron seleccionadas las muestras pertenecientes a la Formación La Pascua, las cuales se empacaron en bolsas plásticas tipo clic hasta sus posteriores análisis químicos.



Figura 19. Almacenamiento de las muestras de núcleo de la Formación La Pascua
(Tomado de Castillo y Romero, 2008)

4.2. Selección y tratamiento previo de las muestras

A continuación explica de manera detallada el tratamiento previo que se realizó como preparación de las muestras de núcleo para los análisis químicos posteriores. Este tratamiento implicó la extracción del hidrocarburo contenido en cada núcleo y el tamizado de las muestras para seleccionar el tamaño de grano adecuado para los análisis.

4.2.1. Selección de las muestras

La Formación La Pascua contiene un total de 30 muestras de núcleo de sedimento poco consolidado embebidos en crudo, cuyo tamaño de grano varía aleatoriamente con la profundidad, presentando de esta manera 6 capas de lutita, 2 de limo, 10 de arenas y 2 de conglomerados, así como 10 capas de carbón como se muestra en la tabla 5. Para la determinación de condiciones paleoambientales de esta formación, se seleccionaron las muestras de núcleo cuya litología correspondía a lutitas-limolitas y a sedimentos tamaño arena y grava, las cuales fueron un total de 20 muestras (Rodríguez, 2009).

Tabla 5. Muestras de núcleo de la Formación La Pascua seleccionadas para realizar la determinación paleoambiental (Modificado de Rodríguez, 2009)

Número de muestra	Profundidad	Litología
1	2581'8''	Lutita
2	2583'3''	Lutita
3	2596'1''	Arena
4	2598'	Lutita
5	2671'5''	Lutita
6	2671'8''	Limolita
7	2672'8''	Arena
8	2680'10''	Arena
9	2683'6''	Lutita
10	2757'	Grava
11	2757'2''	Arena
12	2774'	Lutita
13	2774'2''	Arena
14	2790'7''	Grava
15	2790'9''	Arena
16	2812'6''	Arena
17	2813'5''	Arena
18	2816'	Limolita
19	2817'7''	Arena
20	2819'	Arena

Profundidad expresada en unidad pie (1 pie= 0,3048 metros).

4.2.2. Extracción del crudo

Inicialmente se llevó a cabo la eliminación del hidrocarburo presente en los espacios porosos del sedimento, mediante un método que consistió en un ciclo de extracción por destilación continua (evaporación-condensación), de un solvente de punto de ebullición menor que el del agua ($< 100^{\circ}\text{C}$), durante un periodo de tiempo prolongado el cual dependió de la cantidad de hidrocarburo presente en cada muestra, como se indica en la figura 20. La extracción se realizó colocando una porción de la muestra en un cartucho poroso que fue introducido en un *equipo*

Soxhlet, en el cual, de manera repetitiva, el solvente se evaporó del balón, se condensó y cayó sobre el cartucho poroso. Por lo que el solvente junto con la materia orgánica, fueron desplazados posteriormente hacia el balón, a través del sifón (Pons *et al.*, 2011).



Figura 20. Sistema de extracción soxhlet (Laboratorio de geoquímica orgánica PDVSA-INTEVEP) (Tomado de Vera, 2014)

En cuanto a las condiciones de trabajo para realizar la extracción del crudo contenido en las 20 muestras de núcleo de la Formación La Pascua, se utilizaron viales o cartuchos porosos (celulosa) que permitieron capacidades de muestra entre 80 y 120g, para asegurar de esta manera la obtención de una cantidad representativa de muestra, suficiente para el desarrollo de los análisis posteriores. Fue necesario utilizar como solvente diclorometano más metanol en relación 9:1 V/V, con la finalidad de extraer la fracción orgánica soluble (componentes polares y no polares). Este proceso se repitió de forma continua durante 48 horas para asegurar la extracción total, manteniendo una temperatura entre 60 y 70°C, presión atmosférica y un tiempo aproximado de 20 minutos para cada ciclo de reflujo.

Luego de la extracción de los hidrocarburos, las muestras contenidas en los cartuchos se dejaron secar a temperatura ambiente dentro de la campana (Pons *et al.*, 2011).

4.2.3 Selección del tamaño de grano adecuado para el análisis

Luego de obtener las muestras de sedimento libre de hidrocarburo, se procedió a *tamizar*. Este proceso consistió en separar las partículas de una muestra en sus diferentes tamaños, mediante una serie de tamices con fracciones variables (Malla: 80, 120, 170, 200, 230, 325 US). Comúnmente obteniendo las fracciones, desde los mayores tamaños de partícula hasta los de menor tamaño, constituidas por la fracción tamaño arenas (arena fina y muy fina), la fracción tamaño limo y la fracción tamaño arcilla, como se indica en la tabla 6.

Tabla 6. Tamices y su respectivo tamaño de malla (Tomado de Vera, 2014)

Fracción	Número de malla (US)	Tamaño de abertura (mm)
Arena fina	80	0,18
	120	0,125
Arena muy fina	170	0,09
	200	0,075
	230	0,063
Limo	325	0,045
Arcilla	>325	0,002

La figura 21 presenta un ejemplo de un equipo tamizador, en este caso es el modelo ATM SONIC SIFTER el cual presenta un juego de tamiz de diferentes diámetros que van desde el tamiz numero 80 (tamaño de partícula=0.18 milímetros) hasta el tamiz numero 325 (tamaño de partícula= 0.045 milímetros).



Figura 21. Equipo Tamizador ATM SONIC SIFTER (Laboratorio de difracción de rayos-x PDVSA-INTEVEP) (Tomado de Vera, 2014)

Para asegurar que la porción de muestra a tamizar fuese representativa de la muestra original, se aplicó el método de cuarteto, el cual consistió en dividir la muestra en cuatro porciones, luego tomar una de las porciones y volver a cuartearla. Este procedimiento fue repetido tantas veces hasta que se obtuvo la porción de muestra requerida para el tamizado (entre 20 y 50g).

Las muestras libres de hidrocarburos fueron tamizadas con un equipo como el mostrado en la figura 24, donde posteriormente se seleccionó la fracción retenida a partir de la malla número 200 hasta >325 US, que correspondió a la fracción limo-arcillosa, con la cual se llevó a cabo el trabajo en la aplicación de las técnicas analíticas (DRX, ICP-OES y análisis elemental).

4.3. Análisis químico

En esta sección se describen las distintas técnicas analíticas junto con las condiciones de análisis requeridas para el desarrollo de cada una de estas, que fueron aplicadas para llevar a cabo el estudio de las muestras de núcleo de la Formación La Pascua. En el apéndice 1 se indican los reactivos y materiales de referencia aplicados en esta etapa.

4.3.1 Carbono orgánico total y azufre

El contenido total de carbono y azufre presente en muestras orgánicas e inorgánicas, fue determinado mediante la técnica de análisis elemental. Esta técnica permite analizar muestra en estado sólido o líquido, siempre y cuando esté finamente dividida y sea homogénea, para obtener resultados reproducibles y representativos. El análisis elemental consiste en la oxidación completa de la muestra mediante una combustión con atmósfera de oxígeno a una temperatura que se encuentra en el rango de 100 a 1700°C en un horno de inducción de alta frecuencia, donde el carbono contenido en la muestra se convierte en CO y CO₂, y el azufre en SO₂, los cuales son posteriormente detectados y cuantificados por una celda de infrarrojo (Jarvie, 1991).

Antes de llevar a cabo el análisis de las muestras se requirió realizar la calibración del equipo, la cual consistió en introducir en el equipo una o más sustancia patrón (estándares de concentración conocida) que presentaron matriz similar a la de las muestras a analizar, con la finalidad de construir la curva de calibración en relación al límite de detección y a la concentración de las especies químicas de interés. Verificando posteriormente durante el análisis de las muestras, que las concentraciones de dichas especies se encontraron dentro del rango de la curva de calibración construida (Jarvie, 1991).

Los patrones utilizados para la realización de la curva de calibración en el estudio de las muestras de núcleo de la Formación La Pascua, fueron Patrón Soil Syntethic (LECO N° 502-062) que contiene 1,30%C ± 0,04; y Patrón Fenantreno (CARLO ERBA INSTRUMENTS N° 533837520) cuyo porcentaje de S es de 0,456.

El análisis de COT y S de las muestras de la Formación la Pascua se realizó por triplicado para cada muestra de núcleo, siendo de 1g de muestra cada réplica. Previamente las muestras se pulverizaron y se trataron con 3mL de HCl (12M), más 1mL de agua y se dejaron secar durante 24 horas, con el motivo de generar un sistema de pH inferior a 3, que convirtiera los carbonatos de la muestra en dióxido de carbono y estos se volatilizaran en una atmósfera de aire. Aproximadamente 30mg del residuo fueron agregados en una cápsula de estaño para ser posteriormente analizados por combustión en el equipo de análisis elemental (ELTRA modelo CS2000) ubicado en el laboratorio de espectroscopia atómica PDVSA-INTEVEP (figura 22), a una temperatura de 1450°C, donde el carbono total medido correspondió directamente al contenido de carbono orgánico total (COT) de la muestra (Vera, 2014).



Figura 22. Preparación de la muestra para el análisis de COT y S (Laboratorio de espectroscopia atómica PDVSA-INTEVEP 2014) (Tomado de Vera, 2014)

4.3.2. Mineralogía de roca total

El análisis y cuantificación de la mineralogía total se llevó a cabo mediante la técnica de *Difracción de rayos-X*. La cual, es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La DRX se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Skoog *et al.*, 2008). Este método no daña ni deteriora la muestra por tanto, la misma puede ser utilizada nuevamente cuantas veces sea necesario realizar el análisis y para determinaciones posteriores.

Esta técnica fue aplicada a los sedimentos, con la finalidad de determinar los minerales y el porcentaje de los mismos presente en las muestras, es decir, un análisis cualitativo y semicuantitativo de las muestras de núcleo (Skoog *et al.*, 2008).

En la figura 23 se esquematiza el procedimiento con el que se llevó a cabo esta determinación, donde las muestras seleccionadas para el análisis mineralógico debieron ser disgregadas en un mortero de ágata, mediante cuarteo a cantidades de 1 a 2 gramos por molienda o pulverización, hasta ser llevadas a un tamaño micro. El material pulverizado se colocó en el portamuestra metálico el cual estuvo previamente identificado con el nombre de la muestra. Luego se utilizó una lija N° 180 para que el material pulverizado colocado en el portamuestra de aluminio quedara dispuesto de manera no orientado, evitando ocasionar de esta manera errores en la lectura del equipo, atribuidos a la orientación de los granos. Una vez colocado el portamuestra en el difractómetro, se hizo incidir un haz de Rayos X sobre la muestra, obteniendo así un

difractograma que permitió establecer la composición mineralógica de los sedimentos. Por último, después de realizar la identificación mineralógica se determinó el porcentaje de cada uno de ellos (Skoog et al., 2008).



Figura 23. Procedimiento para el análisis por DRX (Laboratorio DRX PDVSA-INTEVEP 2014)
(Tomado de Vera, 2014)

La determinación de la mineralogía de las muestras se llevó a cabo en el equipo de difracción de rayos-X que se encuentra ubicado en el laboratorio de DRX PDVSA-INTEVEP. Las características principales de este equipo y las condiciones específicas que se requieren para la garantizar la calidad de los difractogramas son descritas en el Apéndice 2.

4.3.3 Descomposición química de las muestras

Esta etapa se llevó a cabo mediante dos métodos de descomposición de muestras con la finalidad de comparar la eficiencia de cada uno de estos, en lo que respecta a la determinación de condiciones paleoambientales de sedimentación. Uno de los métodos consistió del protocolo de extracción secuencial descrito por la *Oficina de Comunidad de Referencias* (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas, (Rauret *et al.*, 1999), y el otro, constó de la digestión total de sedimentos por microondas 3052, el cual fue validado en el año 1996 por la *Agencia de Protección Ambiental* (EPA).

El procedimiento de *extracción química secuencial BCR* consiste de 3 etapas esquematizadas en la figura 24. En las que se disolvieron de manera progresiva la fase soluble en ácido, que está

constituida fundamentalmente por carbonatos; la fase reducible, correspondiente a óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso; y por último la fase oxidable, referente a materia orgánica y sulfuros.

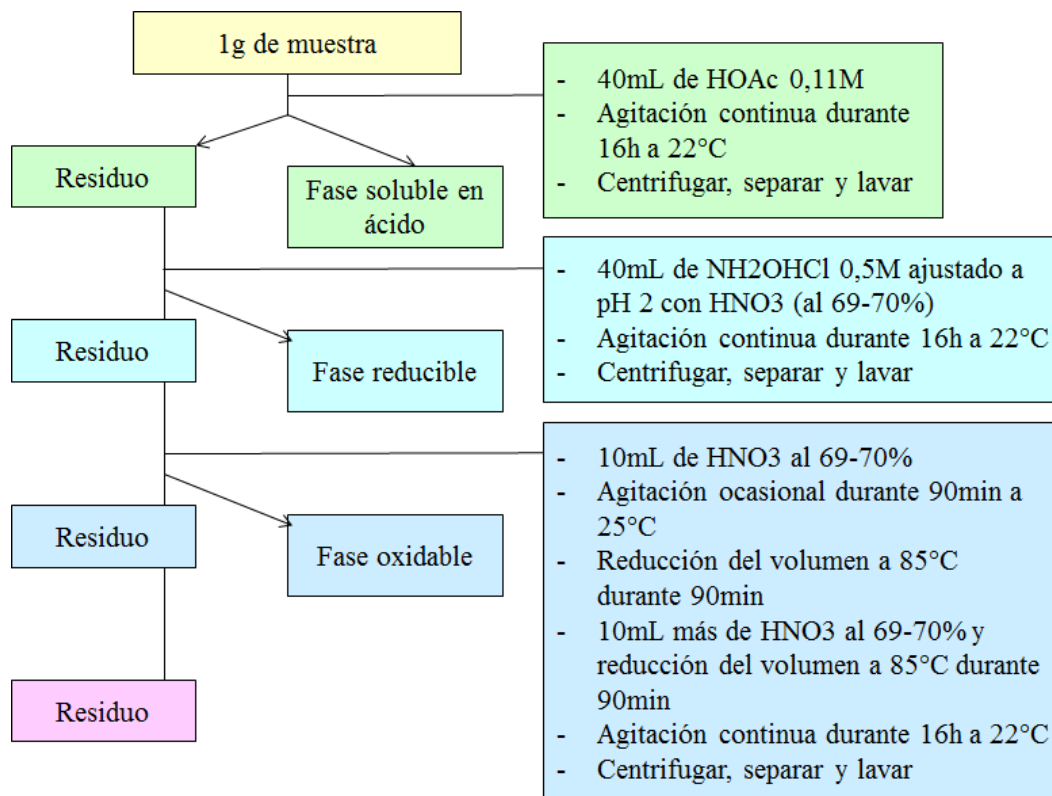


Figura 24. Protocolo de extracción secuencial BCR (Modificado de Rauret *et al.*, 1979)

Inicialmente, se preparó una solución madre de ácido acético 0,44M y a partir de ésta se diluyó con agua ultrapura hasta 0,11M, inmediatamente antes de las extracciones. Para realizar la extracción correspondiente a la primera etapa, se agregaron 40mL de ácido acético (HOAc) 0,11M en un envase de polietileno que contenía 1g de muestra, con agitación continua (de 30 ± 10rpm) durante 16 horas a 22 ± 5°C, con el objeto de extraer la fase soluble en ácido. El residuo sólido fue separado de la solución mediante centrifugación durante 30 minutos, donde el sobrenadante se obtuvo por decantación y se analizó. El residuo sólido se lavó con 20mL de agua destilada, con agitación constante durante 15 minutos y luego nuevamente centrifuga. En este último paso las partículas sobrenadantes fueron decantadas y desechadas, teniendo.

Luego de haber separado la fase soluble en ácido, se procedió a realizar la segunda etapa de extracción, que consistió en disolver la fase reducible. Para ello se preparó una solución de 0,5M

de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), la cual se obtuvo mezclando 6,95g de cloruro de hidroxilamina con agua ultrapura hasta alcanzar los 900mL y luego se acidificó con 25mL de ácido nítrico (HNO_3 al 69-70%), controlando que la solución alcanzara un pH 2. Se añadieron 40mL de esta solución al residuo sólido producto de la primera etapa de extracción. La agitación en esta extracción fue constante durante 16 horas a $22 \pm 5^\circ\text{C}$ y para finalizar, el extracto fue centrifugado, lavado y nuevamente centrifugado como se indicó en el paso anterior.

Por último, en la tercera etapa, la fase oxidable se obtuvo agregando alícuotas de 10 ml de ácido nítrico (HNO_3 al 69-70%), al residuo de la extracción realizada en el paso 2. Se tapó el envase de polietileno y se dejó actuar el reactivo con el sólido durante 1 hora a temperatura ambiente (25°C), la agitación en esta digestión fue manual y ocasional. Seguido, se colocó la muestra en un baño de agua en el cual se mantuvo el calor a $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 90min y luego se dejó que el volumen se redujera a menos de 5mL (destapado). Posteriormente se añadieron nuevamente 10mL de HNO_3 al 69-70% manteniendo la temperatura en $85 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La solución permaneció en agitación constante durante 16 horas a $22 \pm 5^\circ\text{C}$, y por último se separó el extracto del residuo sólido por centrifugación y decantación según lo descrito en el paso 1 (López y Mandado, 2002).

Para llevar a cabo la comparación directa en términos de precisión y exactitud de los resultados obtenidos por el análisis de ICP-OES en esta experimentación, el método fue aplicado por triplicado a 2 muestras de núcleo de la Formación La Pascua ($2683'6''$ y $2813'5''$) las cuales se seleccionaron de manera aleatoria. Además, se aplicó por triplicado a 0,5g del patrón BCR-701 el cual consiste de un material sólido de referencia, correspondiente a sedimentos de lago, cuyas concentraciones certificadas se indican en el apéndice 4.

El *método de digestión de muestras (3052) asistido por microondas*, está diseñado para descomponer totalmente las muestras de sedimento, mediante la aplicación de una mezcla de ácidos oxidantes y no oxidantes en un régimen de temperatura y presión controlado en función del tiempo. La digestión se realizó en el microondas marca CEM corporation, ubicado en el laboratorio de espectrometría atómica PDVSA-INTEVEP, cuyas características son descritas en el apéndice 2.

La digestión total mediante el método 3052 de la EPA se encuentra esquematizado en la figura 25. Este método se realizó introduciendo en los recipientes de microondas de teflón,

porciones de 0,2g de muestra previamente homogenizadas y secadas, a las cuales se les agregó (dentro de la campana extractora de gases) una mezcla de ácidos compuesta por ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico (HNO_3 : HCl : HF) en relación 9: 3: 1 respectivamente, siendo de esta manera 9mL de HNO_3 más 3mL de HCl y 1mL o mas de HF . Es necesario resaltar que los envases fueron previamente tratados con agua regia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) antes de agregar las muestras de sedimento, y correctamente sellados para poder ser introducirlos en el horno microondas.

El perfil de temperatura del microondas en función del tiempo, se programó para que la descomposición total de la muestra se realizara en 2 etapas. La primera etapa consistió en un incremento de temperatura de 0 a $160 \pm 5^\circ\text{C}$ en menos de 5.5 minutos, y la segunda etapa consistió en alcanzar $170^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ en aproximadamente 2 minutos y mantener la temperatura constante durante un periodo de tiempo de 5 minutos, ocurriendo la digestión de la muestra en un tiempo total de 12 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción, se permitió el enfriamiento de los recipientes ($T < 50^\circ\text{C}$) y seguido se abrieron con precaución en la campana extractora de humos. Las muestras se centrifugaron y por último se trasvasaron cuantitativamente a un balón aforado de 50mL el cual se enrasó con agua desionizada.

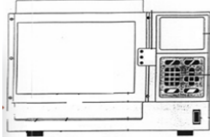
MÉTODO EPA 3052					
	0,2g de muestra en cada envase de teflón				
	9mL HNO_3 , 3mL HCl y 1mL HF				
	Rampa de calentamiento:				
	Etapas	min	PSI	$^\circ\text{C}$	mantener
	1	05:00	0300	160	00:00
	2	02:00	0300	170 $^\circ\text{C}$	05:00

Figura 25. Procedimiento de descomposición total 3051 asistido por microondas
(Modificado Sepúlveda, 2009)

El método de digestión total 3052 asistido por microondas, fue realizado por triplicado a la muestra 2774' (seleccionada de manera aleatoria) y a 0,2g del material de referencia Trace Metals in Soil (ENVIROMENTAL RESOURCE ASSOCIATES N° D035-540) cuyas concentraciones certificadas y rango de límites aceptados se describen en el apéndice 4.

4.3.4 Concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza

Las concentraciones de los elementos mayoritarios fueron determinados a través de la técnica ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado), mientras que la concentración de los elementos minoritarios y traza, se determinaron mediante ICP-MS (Espectrometría de Masa con Plasma Inductivamente Acoplado), empleando los equipos ubicados en el laboratorio de espectrometría atómica PDVSA-INTEVEP. La tabla 7 indica los elementos analizados mediante estas técnicas, las concentraciones obtenidas para estas especies se encuentran en el apéndice 3.

Tabla 7. Elementos analizados mediante las técnicas espectrométricas

Tipo de descomposición química	Elementos analizados	Técnica
Extracción secuencial BCR	Mn, Ni, Pb, Zn	ICP-MS
	Fe, K, Mg, S	ICP-OES
Digestión total 3052	Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Eu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sm, Th, U, V, Y	ICP-MS
	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na	ICP-OES

Para el análisis de elementos mayoritarios por ICP-OES se seleccionaron longitudes de onda que permitiesen la cuantificación evitando interferencias espectrales; además, se elaboraron curvas de calibración con el uso de patrones multielementales preparados a partir de soluciones certificadas. La descripción de estos equipos y las condiciones de trabajo, se presentan en el apéndice 2.

Estas técnicas constan de una fuente de ionización (ICP) acoplada a un espectrómetro de emisión óptico (OES) o a un espectrómetro de masa (MS). En el plasma, la muestra en estado acuoso, es aspirada a través de un capilar, siendo de esta manera transportada a una cámara de

nebulización en la cual es transformada en aerosol, siendo los elementos químicos, vaporizados, disociados, ionizados y excitados. Sin embargo en el ICP-MS el haz de iones es convertida en una señal eléctrica a través de un transductor, siendo posteriormente procesada y almacenada en la memoria de una computadora o en otros medios (Skoog *et al.*, 2008). Mientras que en el ICP-OES, al producirse la desexcitación, los átomos e iones generan emisiones de radiación electromagnética que se encuentran en el rango del UV-visible (características para cada elemento) las cuales se separan en función de su longitud de onda, y se mide finalmente su intensidad (Jarvis y Jarvis, 1985).

4.4. Análisis estadístico

En este apartado se discute el análisis estadístico realizado a las matrices de datos obtenidas a partir de los resultados del presente estudio. Los procedimientos químicos realizados en este estudio, generaron varias matrices de datos que fueron tratadas estadísticamente, con la finalidad de mejorar su visualización, manejo e interpretación.

El tratamiento aplicado tanto a la matriz de datos correspondiente a la extracción química secuencial como a los datos obtenidos mediante la digestión total y a los datos obtenidos por el análisis elemental COT-S, se llevó a cabo a través de la realización de perfiles quimioestratigráficos, curvas de acumulación porcentual y a través de la aplicación de análisis estadísticos descriptivos. No obstante, la matriz de datos pertenecientes a la digestión total en conjunto con COT-S, fue tratada mediante análisis estadístico multivariante, utilizando los programas estadísticos Microsoft Excel (2010), STATGRAPHICS 13.0, Minitab 17 y MVSP 3.12d (Multivariate Statistical Package), con la finalidad de establecer las asociaciones geoquímicas entre las variables y estudiar el comportamiento químico de las mismas, permitiendo además generar interpretaciones relacionadas a quimiofacies presentes en la Formación La Pascua.

4.4.1. Análisis estadístico descriptivo

Para el manejo de las matrices de datos obtenidas, se emplearon herramientas de la estadística descriptiva como análisis exploratorio de datos (AED), utilizando los paquetes estadísticos Excel (2010) y STATGRAPHICS 13.0, con motivo de evaluar y visualizar el

comportamiento de las distintas variables en términos de forma y tendencia de la distribución. En función de esto, el AED, se llevó a cabo mediante la realización de cálculos de estadísticos de tendencia central (media y mediana), dispersión (desviación estándar y coeficiente de variación) y medidas de posición no central (máximos y mínimos, anómalos y extremos), que permitieron la realización de cajas gráficas, diagramas de dispersión e histogramas de frecuencia. Mediante los gráficos mencionados, se lograron definir los patrones de distribución, así como también el comportamiento de las variables, ubicando la mediana de las muestras y detectando los valores anómalos presentes en las mismas. Por último, se establecieron patrones de correlación entre los elementos químicos analizados, considerando el elemento Al como especie inmóvil.

El análisis univariante también consistió en la construcción de perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual, que permitieron observar la distribución vertical de las variables en la secuencia sedimentaria, con lo cual se realizaron interpretaciones geoquímicas que posteriormente fueron comparadas con las obtenidas mediante el análisis estadístico multivariante.

4.4.2. Análisis estadístico multivariante

El análisis multivariado fue implementado únicamente para los datos obtenidos mediante la digestión total. El desarrollo de esta etapa se basó en primer lugar en la organización de todos los datos empleando el programa Office Excel (2010) y en la realización del análisis de factores empleando Minitab 17, con la finalidad de conocer la correlación existente entre los atributos analizados. Para llevar a cabo el análisis de agrupación fue utilizado el criterio establecido por Reimann et al., (2002) eliminando las variables cuyo 25% de los valores se hallaron por debajo del límite de detección del equipo, debido a que existe la posibilidad de que estas no se aproximen a una distribución normal, los datos de las variables que no superaban este porcentaje, fueron sustituidos por la mitad del límite de detección, es decir, por dos tercios ($2/3$) del valor del límite de detección, el cual fue específico para cada variable.

Es necesario resaltar que el análisis estadístico multivariado se basa en variables que posean distribuciones normales, por lo tanto, al disponer de la distribución de datos completa y unificada, se procedió a efectuar el análisis exploratorio de datos (AED), mediante la realización de cajas gráficas e histogramas, aplicando el programa estadístico STATGRAPHICS 13.0, verificando

posteriormente la normalidad de los datos a través la prueba Kolmogorov-Smirnov, con un intervalo de confianza del 95%. Considerando dicha prueba y los resultados obtenidos, las variables que presentaron 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.

Concluido este punto, se procedió a aplicar la estandarización a Z (media 0 y varianza 1) lo que convirtiéndola de esta manera, en una matriz sin unidades, debido a que la estandarización nivela la presencia de diversas unidades con órdenes de decimales distintos (Montero, 2004). Subsananado de esta manera, el error producido por las diferencias de escalas en las que se encuentran las variables.

Por último, fue aplicado el análisis multivariante, utilizando el paquete estadístico MVSP 3.12d, para obtener el dendrograma de agrupamiento de variables (cluster) y el dendrograma de agrupamiento restringido (cluster constrained), utilizando el método del vecino más lejano (farthest neighbour). Esto con el objeto de obtener las asociaciones químicas y quimiofacies, que mostraran las correlaciones existentes entre las variables, que permitieran realizar interpretaciones referentes a los procesos geoquímicos involucrados durante la sedimentación.

4.5. Interpretación global de los resultados

La interpretación global se llevó a cabo mediante la comparación de los resultados más relevantes obtenidos a través de los métodos de descomposición química aplicados en este estudio, así como también, a través de la integración de esta información geoquímica con los datos sedimentológicos y bioestratigráficos existentes de la Formación La Pascua, descritos en el informe de Rodríguez, (2009).

El informe de Rodríguez, (2009) consta de una integración de estudios sedimentológicos, bioestratigráficos y palinológicos. En este, la información geológica referente a estudios palinológicos y bioestratigráficos, describe de manera general las características de la sección sedimentaria, sin presentar detalles a nivel estratigráfico, es decir, no existen perfiles bioestratigraficos, solo información general de la sección sedimentaria como un todo. Por ende, la información geoquímica obtenida en este estudio, se utilizó para corroborar y complementar la información geológica existente de la Formación La Pascua.

5- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se exponen e interpretan los resultados obtenidos en cada una de las etapas de la metodología experimental que se llevó a cabo en este estudio. Para una mejor comprensión de la información, los mismos fueron organizados en cuatro secciones las cuales constan de:

- 1) Caracterización mineralógica de las muestras
- 2) Extracción química secuencial
- 3) Digestión total
- 4) Interpretación global de los resultados

Es importante resaltar que los resultados obtenidos mediante la aplicación de las técnicas espectrométricas en este estudio se encuentran sobreestimados en función de los valores de exactitud obtenidos mediante el análisis de patrones certificados, impidiendo establecer de forma cuantitativa las condiciones paleoambientales de sedimentación a partir de los valores de concentración determinados. Debido a esto se utilizaron principalmente relaciones entre elementos para realizar las discusiones referentes a la geoquímica sedimentaria del sistema estudiado.

Los parámetros estadísticos determinados para ambos métodos de descomposición química se encuentran descritos en el apéndice 4.

5.1 Caracterización mineralógica de las muestras

El estudio de las 20 muestras pertenecientes a la Formación La Pascua, mediante la técnica de Difracción de Rayos X (figura 26), indicó la presencia de minerales de arcilla, cuarzo, microclino, calcita, dolomita y piritita dentro de la composición mineralógica total.

Los resultados de este análisis indican de manera general, que desde la altura estratigráfica 2683'6'' hacia el tope de la sección, las muestras presentan mayor concentración de minerales de arcilla que de cuarzo, presentando valores promedio de 52% y menores a 30%, respectivamente. Mientras que las muestras ubicadas por debajo de 2683'6'' presentan mayor concentración de cuarzo (81%) que de arcillas (<25%). Además, las muestras 2672'8'', 2680'10'', 2757',

2757'2'', 2812'6'' y 2813'5'' indican la presencia de pirita, en concentraciones que varían de 1 a 3%.

Las muestras que mostraron mayor porcentaje de cuarzo coinciden con los intervalos descritos en el informe sedimentológico de Rodríguez, (2009) definidos como arenas con distinto tamaño de grano (fino, medio, grueso, muy grueso), así como un intervalo correspondiente a litología limo arcillosa con presencia de bioturbaciones rellenas de arena de grano fino. De la misma manera, las muestras que presentaron elevado porcentaje de minerales de arcilla coinciden con los intervalos definidos como arcillita limosa.

En los resultados de este análisis, llama la atención la ausencia de plagioclasa en las muestras bajo estudio de la Formación La Pascua, dado que la unidad presenta una diagénesis incipiente y predominan las areniscas friables poco consolidadas (Rodríguez, 2009). La ausencia de plagioclasas no puede ser atribuida a diagénesis, ya que según Surdam et al., (1898) este mineral es alterado bajo condiciones de diagénesis moderadas a intensas (80-160°C). Por consiguiente, se puede argumentar que las plagioclasas están ausentes debido a la alteración de las mismas durante los procesos de meteorización química en la roca fuente o simplemente, la roca fuente no contiene plagioclasas.

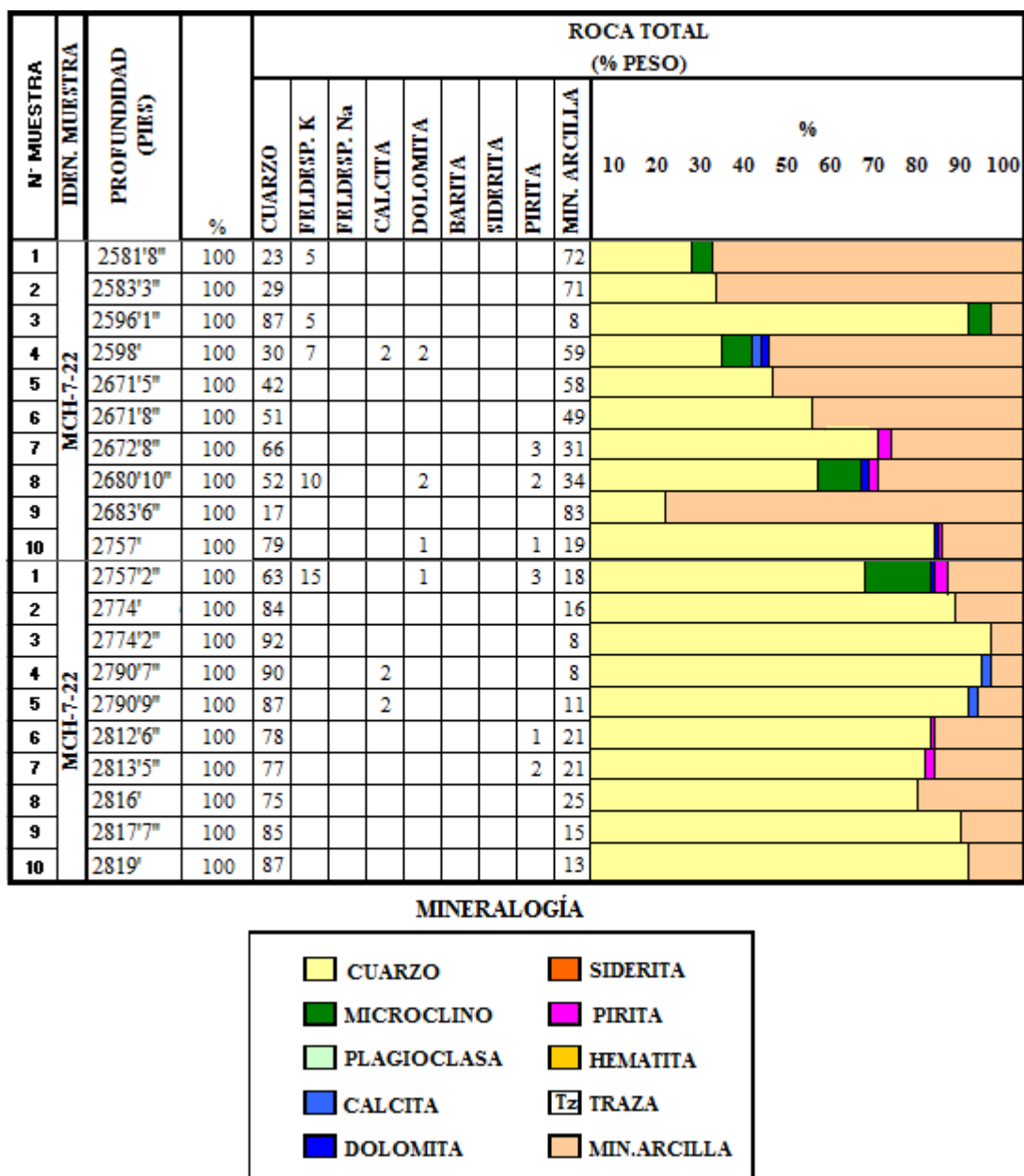


Figura 26. Análisis mineralógico por difracción de rayos-X (semicuantitativo) de las muestras pertenecientes a la Formación La Pascua

5.2 Extracción secuencial

En esta sección se realiza la interpretación geoquímica de las distintas fracciones, obtenidas mediante la extracción química secuencial BCR, así como la comparación entre los resultados de

dichos extractos, con el objeto de determinar la forma química en la que se encuentran los elementos en cada una de las fracciones y posteriormente asociarlos a facies mineralógicas que permitan estimar variaciones en el potencial de óxido-reducción, en la sección sedimentaria correspondiente a la Formación La Pascua.

5.2.1 Extractos

Para llevar a cabo la interpretación geoquímica en cada extracto, inicialmente se evaluó la correlación lineal existente entre los elementos, a través de la graficación de diagramas de dispersión. Seguido, se realizaron perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual, graficando la altura estratigráfica en función de la concentración de cada elemento (apéndice 5 y 6) con la finalidad de conocer la distribución de la concentración de los elementos en la secuencia sedimentaria.

5.2.1.1 Fracción carbonática

El *extracto 1*, correspondiente a la fracción carbonatada, fue excluido del análisis químico ya que según la determinación mineralógica por difracción de rayos-X, las muestras carecen de siderita, que corresponde a un carbonato de hierro cuya presencia permite dar indicios de la fugacidad de oxígeno en el sistema. Por lo tanto se considera que los elementos asociados a los minerales carbonatados de esta fracción, presentan poco aporte en lo que respecta a la interpretación de condiciones redox de sedimentación de la Formación La Pascua.

De esta manera, la interpretación geoquímica referente a las fracciones obtenidas mediante el procedimiento de extracción química secuencial, inició con el *extracto 2*, definido como fracción asociada a óxidos y oxihidróxidos de Fe-Mn o también llamada fracción reducible.

5.2.1.2 Fracción reducible

En este extracto, los diagramas de dispersión realizados entre las variables redoxsensibles (apéndice5), permitieron determinar una correlación lineal positiva entre los elementos Fe-S y la ausencia de correlación entre Fe-Mn, con valores de R^2 de 0,7682 y 0,0765 respectivamente, como se muestra en la figura 27. Estos resultados sugieren que los elementos Fe y S pueden estar

presentes en la misma fase mineral, además permiten establecer que el Mn está vinculado a fases minerales no relacionadas con Fe en esta fracción.

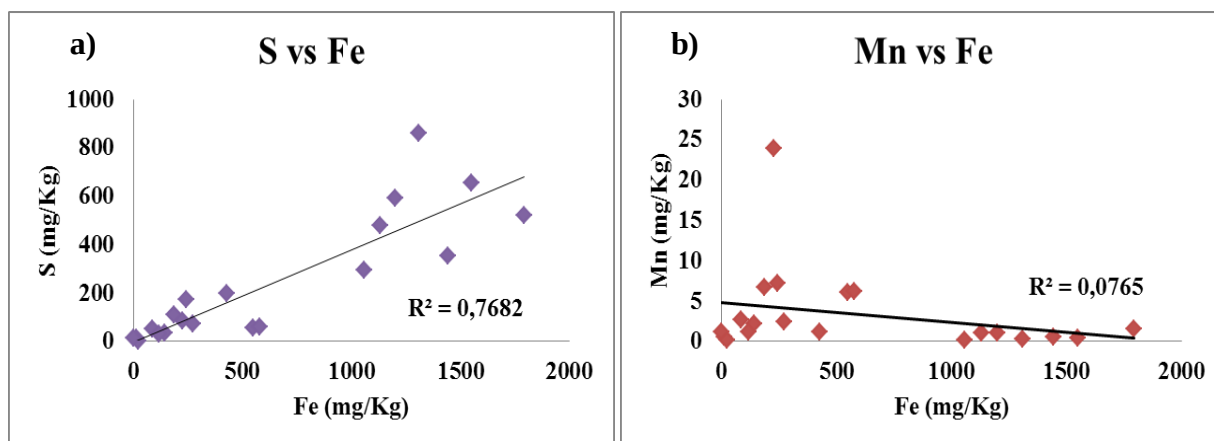


Figura27. Diagramas de dispersión a)Fe-S y b)Fe-Mn en la fracción reducible

Por otra parte, mediante la graficación de los perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual, se logró definir la distribución vertical de la concentración de Fe y S, con el objeto de corroborar la correlación indicada anteriormente por los diagramas de dispersión. Efectivamente, como se muestra en la figura 28, los perfiles quimioestratigráficos de estos elementos, presentan tendencias similares dentro de la sección sedimentaria. En los perfiles, se observan bajas concentraciones de Fe y S hacia la base de la secuencia y altas concentraciones de estos elementos hacia el tope de la misma, ubicando el máximo pico de concentración, en la altura estratigráfica 2757'2'', y un cambio de pendiente en la curva de acumulación porcentual cuyo punto de inflexión se ubican en 2774'2''.

Debido a que la fracción reducible está comprendida por elementos asociados a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, los resultados anteriores sugieren que probablemente en esta extracción, estén siendo extraídas fases de sulfuros amorfos (distintos a pirita) parcialmente solubles en ácido como greigita, marcasita o monosulfuros de Fe, hacia las cuales el Fe presenta afinidad, o la existencia de mineralizaciones postgenéticas de tipo jarrosita $[KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6]$. Sin embargo, se descarta esta última opción, debido a que, según los diagramas de dispersión realizados (apéndice 5), el K no presenta correlación lineal positiva con los elementos Fe y S.

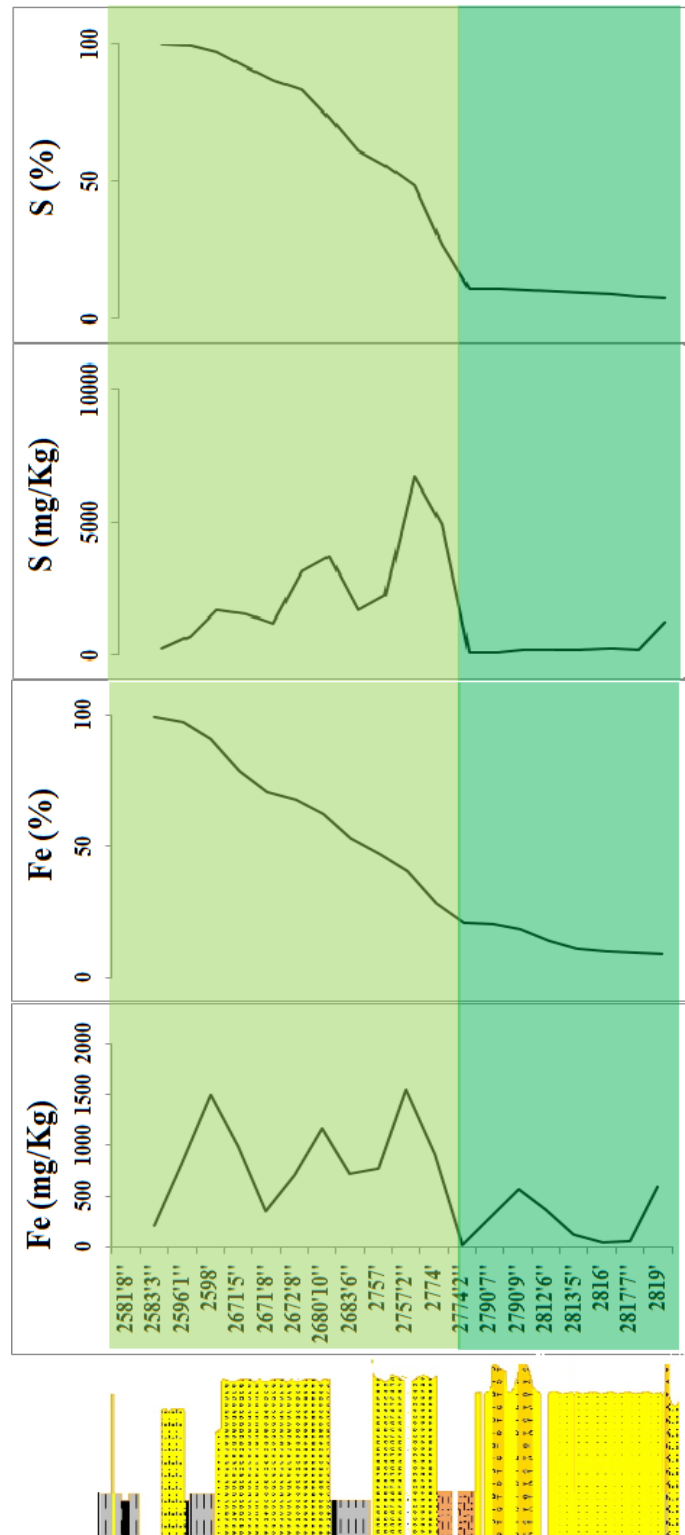


Figura28. Perfil quimioestratigrafico de Fe y S en la fracción reducible

5.2.1.3 Fracción oxidable

Por último, en el *extracto 3* comprendido por la fracción oxidable, los diagramas de dispersión realizados para las variables (apéndice 5), permitieron definir una correlación lineal positiva entre Fe-S con elevado valor de R^2 (0,9295), como se indica en la figura 29. Estos resultados permiten establecer que en esta fracción, los elementos Fe y S están presentes en la misma fase mineral.

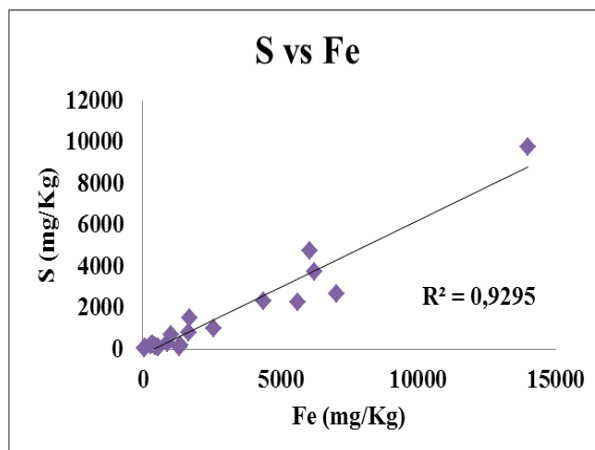


Figura29. Diagrama de dispersión S-Fe en la fracción oxidable

De la misma manera, los diagramas de dispersión realizados entre los elementos Zn-Fe y Zn-S, presentaron buena correlación, indicando valores de R^2 de 0,3992 y 0,4052 respectivamente (figura30), lo cual sugiere que estos elementos se encuentran relacionados en este extracto, siendo predominante la asociación Fe-S.

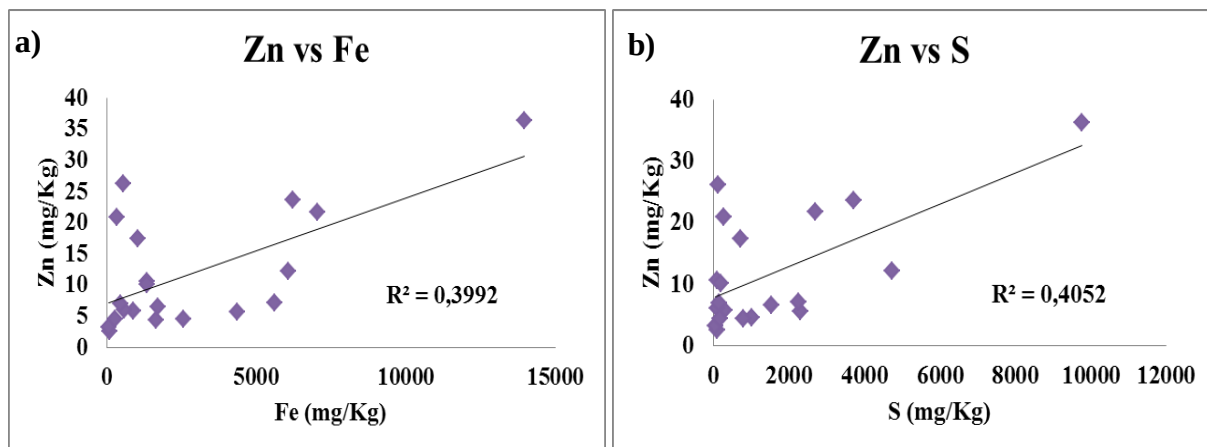


Figura30. Diagramas de dispersión a)Zn-Fe y b)Zn-S en la fracción oxidable

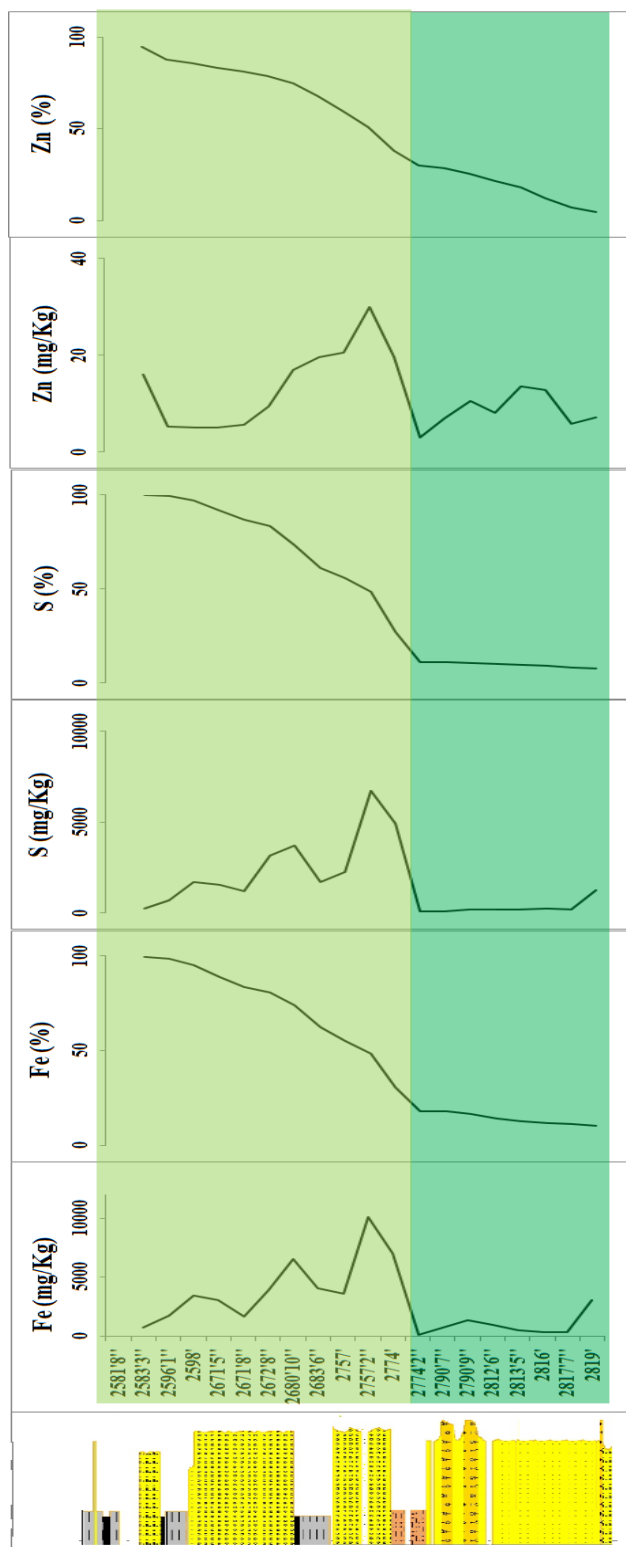


Figura31. Distribución vertical de Fe, S y Zn en la fracción oxidable

Además, al realizar los perfiles quimioestratigráficos y las curvas de acumulación porcentual de Fe, S y Zn (figura 31), se obtuvo que estos elementos presentan distribución similar de la concentración en la sección sedimentaria, la cual, al igual que en la fracción anterior, las menores concentraciones se ubican hacia la base de la secuencia y las mayores concentraciones hacia el tope de la misma, presentando el pico de máxima concentración y el cambio de pendiente en la curva de acumulación porcentual, en las alturas estratigráficas 2757'2'' y 2774'2'' respectivamente. Esto indica que los elementos Fe, S y Zn se encuentran íntimamente asociados en este tercer extracto (fracción oxidable).

Estos resultados, considerando que los elementos Fe, S y Zn son calcófilos, aunado al hecho de que esta extracción corresponde a la fracción asociada a materia orgánica y sulfuros, permiten establecer que en esta etapa se están extrayendo principalmente fases de sulfuros de hierro de tipo pirita, presentes en las muestras.

5.2.2 Integración de los resultados de ambos extractos

En este apartado se llevó a cabo la comparación de los resultados geoquímicos obtenidos tanto en la fracción reducible como en la fracción oxidable, con el objeto de determinar las posibles condiciones paleoredox, a través del análisis de la distribución vertical de las variables redoxsensibles en la sección sedimentaria bajo estudio.

En las dos fracciones analizadas (extracto 2 y 3), los perfiles quimioestratigráficos de los elementos redoxsensibles, muestran distribuciones contrastantes a lo largo de la sección sedimentaria. Es decir, en las alturas estratigráficas en las que se observa un incremento de los elementos asociados a la fracción oxidable (asociada a M.O y Sulfuros), se observa a su vez una disminución de los mismos en la fracción reducible (asociada a óxidos/oxihidróxidos de Fe-Mn). Para una mejor observación de dicho contraste, se realizaron perfiles quimioestratigráficos de cada uno de estos elementos (Fe, Pb, S y Zn), graficando los valores de concentración reportados en ambos extractos (apéndice 6). La figura 32 muestra los perfiles quimioestratigráficos obtenidos para los elementos Fe y S, en ambas fracciones de la extracción secuencial.

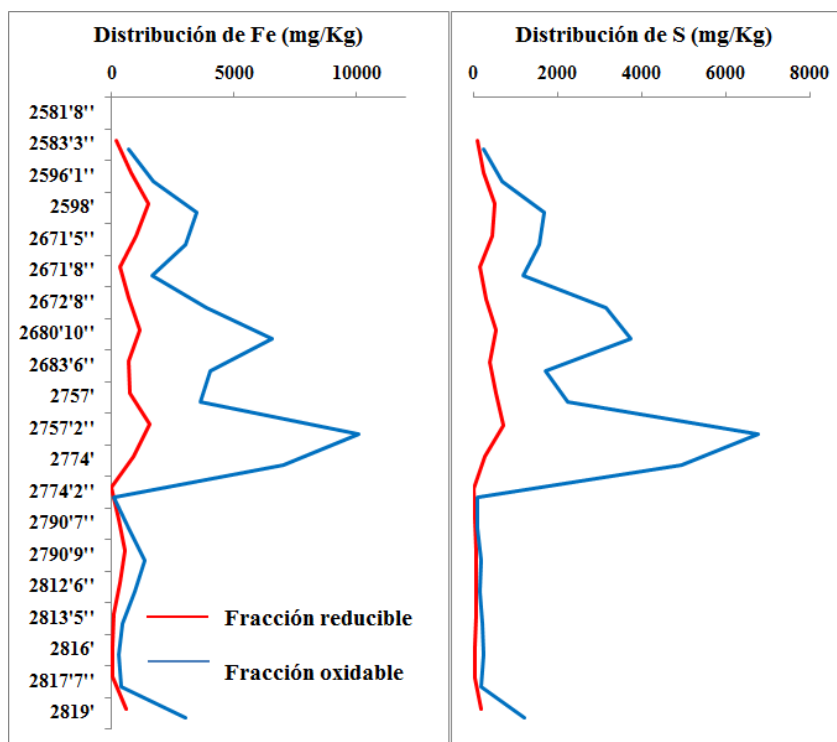


Figura 32. Distribución vertical de Fe y S en las distintas fracciones de la extracción secuencial

Para esta determinación fueron seleccionados los perfiles quimioestratigráficos de Fe y S debido a la alta correlación existente entre estos elementos (descrita en la sección anterior) la cual permite sugerir la presencia de minerales de sulfuros de hierro de tipo pirita, que se utiliza como indicador de potencial de óxido reducción de los sistemas sedimentarios, permitiendo de esta manera determinar las condiciones redox de sedimentación en la secuencia sedimentaria correspondiente a la Formación la Pascua.

Los perfiles quimioestratigráficos de estas especies muestran que la concentración de Fe y S presentes en el extracto 2 son menores que las determinadas en el extracto 3. Al comparar la distribución de estos elementos en cada una de las fracciones analizadas, parecen tener tendencias similares a lo largo de la sección sedimentaria, lo que se debe a lo descrito previamente, referente a la posible alteración parcial de minerales amorfos de sulfuro o pirita en la fracción asociada a óxidos y oxihidróxidos de Fe-Mn. Esto impide observar un claro contraste en la distribución de dichos elementos. Sin embargo, se puede apreciar que en la altura estratigráfica 2596'1'', 2672'8'' y 2757'2'' la concentración de estos elementos en la fracción oxidable (asociado a materia orgánica y sulfuros) se ve incrementada con respecto a la concentración de los mismos en la fracción reducible (asociado a óxidos y oxihidróxidos de Fe-Mn). Estos picos de máxima

concentración de Fe-S en la fracción oxidable, coinciden con los estratos que contienen pirita de 1 a 3%, según lo reportado previamente por el análisis de DRX. Lo que sugiere la existencia de ambientes euxínicos en zonas puntuales de la sección sedimentaria.

En la sección anterior se hizo mención a que la distribución vertical de Fe y S en ambos extractos indica un incremento considerable en la concentración de estas especies, desde la altura estratigráfica 2774'2 hacia el tope. Dicho incremento en la concentración se ve reflejado en la curva de acumulación porcentual, en la cual, el punto de inflexión sugiere variaciones en el ambiente redox de sedimentación. Por lo tanto, estos resultados permiten inferir que inicialmente las condiciones de fugacidad de oxígeno durante la depositación de estos sedimentos, fue de carácter óxico y que posteriormente, por variaciones en los procesos de sedimentación se fue alternando con condiciones más anóxicas, desde la altura estratigráfica 2774'2 hacia el tope de la sección sedimentaria correspondiente a la Formación La Pascua.

5.3 Digestión total

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos para las variables analizadas de la digestión total. Esta sección consiste inicialmente de la descripción de la geoquímica sedimentaria, en la que se incluye la movilidad de los elementos en el ambiente de sedimentación, el factor de enriquecimiento, el índice de alteración química, procedencia sedimentaria y condiciones redox de sedimentación. Seguido se realiza la descripción quimioestratigráfica, mediante la determinación de las asociaciones geoquímicas presentes en la sección sedimentaria con sus respectivas quimiofacies, contrastando dicha información con los perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual de los elementos redoxsensibles.

5.3.1 Geoquímica sedimentaria

La interpretación de la geoquímica sedimentaria de la Formación La Pascua se llevó a cabo mediante el análisis de estadística multivariada y la realización de diagramas de dispersión, así como a través de la graficación de diagramas bivariados y ternarios, los cuales permitieron obtener información referente tanto a las correlaciones existentes entre los elementos bajo estudio

y la composición litológica de las posibles roca fuente, como a los procesos fisicoquímicos presentes durante la formación de esta sección sedimentaria.

5.3.1.1 Movilidad de los elementos en el sistema sedimentario

En principio, fue calculado el coeficiente de correlación de Pearson en las variables de la matriz de datos (apéndice 5), con el objeto de encontrar por medio de ecuaciones de variables independientes, la movilidad de los elementos químicos y la dispersión de los mismos frente a un elemento inmóvil como el Al. La tabla 8 muestra la correlación que presenta el Al con los elementos analizados en la digestión total.

Tabla 8. Correlación de los elementos analizados frente a Al

Método	Correlación lineal positiva	Correlación lineal negativa	Ausencia de correlación
Digestión total	Co, Fe, K, Mg, Pb, V	Ce, La, Y	Ca, Cd, Co, Cr, Eu, Mn, Mo, Na, Ni, S, Sm, Th, U
Comportamiento	Inmóvil, fase de las arcillas	Inmóvil, fase fosfática	Móvil, asociaciones redox y/o productividad

Como se ha mencionado anteriormente, el Al es el elemento químico seleccionado por excelencia, para determinar la dispersión de los datos en el ambiente sedimentario debido a su abundancia y carácter inmóvil en el mismo. El resultado del análisis de correlación entre los elementos analizados y Al, permite asumir que los elementos que presentan correlación positiva con Al ($>0,4$) tales como Co, Fe, K, Mg, Pb y V, son inmóviles y están asociados a la fase clástica; los elementos como Ce, La e Y que presentan correlación negativa con Al (aproximadamente $-0,03$) se encuentran en una fase inmóvil distinta a la de las arcillas; y los elementos que no se ajustaron a una tendencia lineal, es decir, que no tienen correlación lineal con Al (como Ca, Mn, entre otros) son elementos móviles que están gobernados geoquímicamente por otros procesos, tales como redox, meteorización, diagénesis, entre otros.

En el apéndice 5 se muestran los diagramas de dispersión realizados, entre los elementos que presentaron buena correlación lineal, según los resultados obtenidos por el coeficiente de correlación de Pearson. Los diagramas de dispersión realizados entre los elementos de REE como La-Ce, indicaron valores de R^2 mayores a 0,8 (figura 33a) por lo que se asume, que estos

elementos se encuentran íntimamente asociados en la misma fase mineral. Mientras que los diagramas de dispersión realizados entre Al y los elementos Fe, Mo, Pb y V presentaron débiles correlaciones lineales indicando valores de R^2 menores a 0,4 (figura 33b), lo que sugiere que estas especies no están estrictamente asociadas a minerales de arcilla, sino de manera general a la fase clástica, la cual comprende tanto la fracción fina como la fracción clástica gruesa.

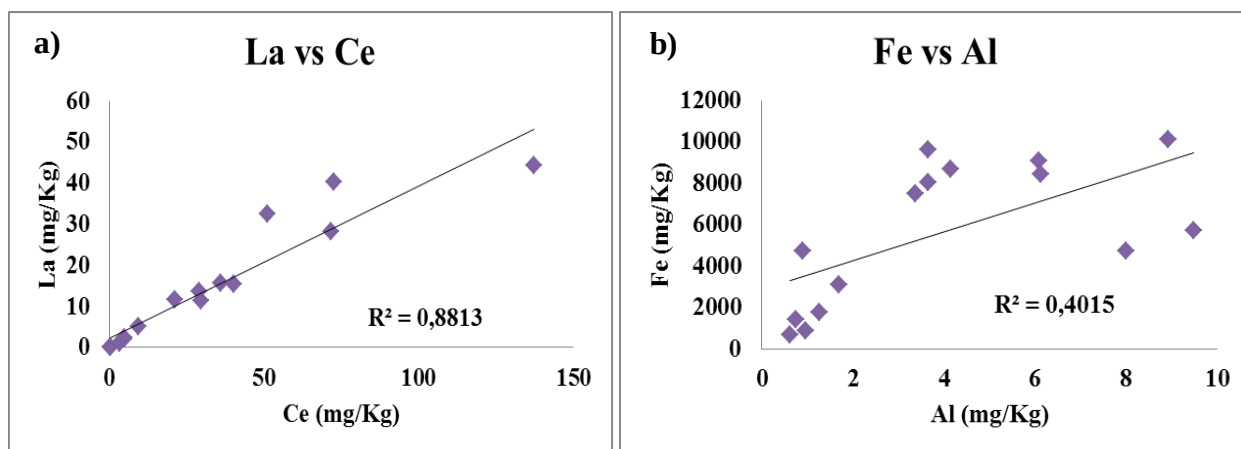


Figura33. Diagramas de dispersión a)La-Ce y b)Fe-Al

Por otra parte el coeficiente de Pearson también indicó la existencia de correlación entre las especies COT, Fe y S con valores mayores a 5. Dicha correlación fue corroborada mediante los diagramas de dispersión entre Fe-S, COT-Fe y COT-S, los cuales presentaron valores de R^2 alrededor de 0,4, siendo estos 0,460, 0,392 y 0,484 respectivamente (apéndice 5) lo que se atribuye a correlaciones débiles que implican la asociación de estas especies dentro de la sección sedimentaria de la Formación La Pascua. En la figura 34 se muestra el diagrama de dispersión de COT vs S.

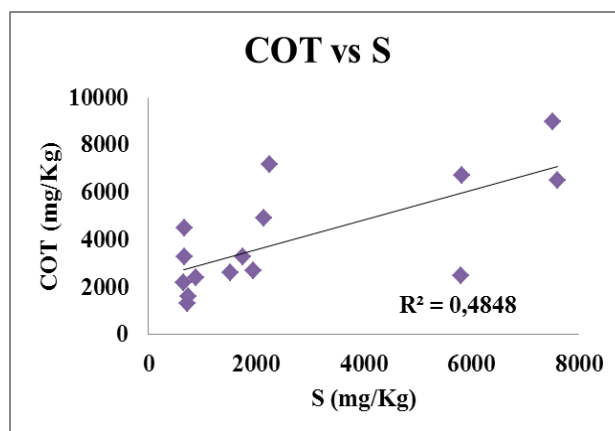


Figura34. Diagramas de dispersión COT-S

5.3.1.2 Factor de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) es un índice de normalización geoquímica que aporta información sobre la concentración de un metal en relación a la concentración promedio del mismo en la corteza o en cualquier otro sistema geológico. En este estudio el *FE* se calculó normalizando la concentración de cada elemento analizado, con respecto a los valores promedio de la NASC (North American Shale Composition) reportado por Gromet et al., (1984) aplicando la siguiente fórmula:

$$FE = \frac{\text{Metal}_{\text{Muestra}} / \text{Al}_{\text{Muestra}}}{\text{Metal}_{\text{NASC}} / \text{Al}_{\text{NASC}}}$$

Vale la pena mencionar, que a pesar de la sobrestimación de los valores obtenidos mediante las técnicas espectrométricas para este estudio, se reporta este índice dado que el mismo está calculado como función de una relación entre elementos. Esta normalización compensa posibles errores originados por diferencias en la composición del sedimento y sugiere que el enriquecimiento de los metales puede ser atribuido a la composición de la roca fuente, a los procesos de meteorización en la generación de minerales secundarios y enriquecimiento relativo, o a la mezcla de diversas fuentes (Sepúlveda, 2009). Los valores del FE calculados en este estudio se presentan en el apéndice 5. Los resultados muestran que todas las especies analizadas presentan valores de FE <4, a excepción del U, cuyos valores de FE van de 4 hasta 21

veces el FE_{NASC} . Lo que sugiere que el U se encuentra relativamente enriquecido en la sección sedimentaria correspondiente a la Formación La Pascua.

5.3.1.3 Reciclado sedimentario

En el diagrama Th/U vs Th (Figura 35), los resultados reflejan un muy bajo nivel de reciclado (McLennan *et al.*, 1993) debido a que las muestras presentan bajos valores de la relación Th/U (<4) y valores intermedios de U (>10). No obstante, la comparativamente alta proporción de U sugiere, que este elemento no se encuentra en el sistema únicamente por factores de poca meteorización, sino que también puede estar asociado a controles que tienen relación con los procesos sedimentarios acaecidos en el ambiente de acumulación, atribuido a rocas de composición granítica en el sistema.

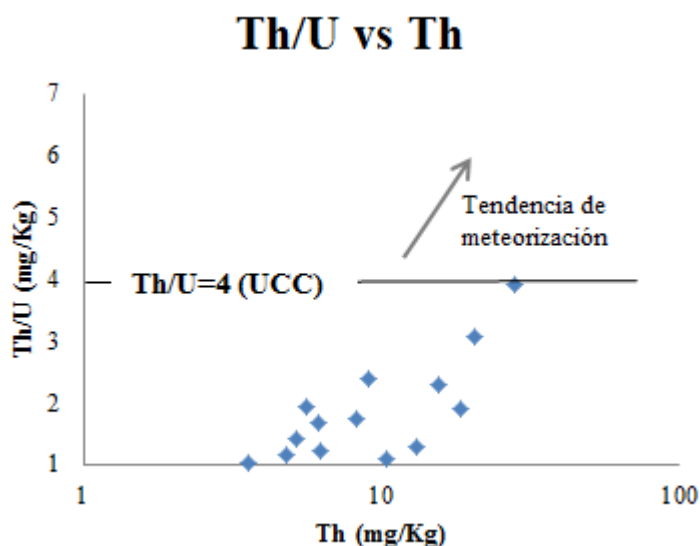


Figura 35. Diagrama bivariado Th/U vs Th (McLennan *et al.*, 1993) para determinar el grado de reciclado sedimentario de las muestras de la Formación La Pascua

5.3.1.4 Procedencia sedimentaria

Inicialmente se llevó a cabo la determinación de ambiente sedimentario, mediante el diagrama de Berner para discriminar entre fuente de sedimentos terrígenos o marinos (figura 36), las muestras presentan bajos valores de S y de COT ($\leq 1,0$), por lo que se ubican fuera del área encerrada por la línea punteada de color azul, la cual representa la distribución de sedimentos marino normal. Además los valores de S y COT no son lo suficientemente elevados, para confirmar que los sedimentos que constituyen la sección en estudio son de origen continental. Sin embargo, el hecho de que los resultados obtenidos mediante este diagrama se encuentren ubicados en el área intermedia entre procedencia continental y marina, sugiere que las muestras de la Formación La Pascua posiblemente provienen de un ambiente sedimentario transicional.

Este resultado es cónsono con las interpretaciones ambientales para esta formación, obtenidos por otras técnicas, especialmente bioestratigráficas y sedimentológicas descritas en el informe de Rodríguez (2009), en el que indican que los sedimentos se depositaron en un ambiente transicional de tipo nerítico.

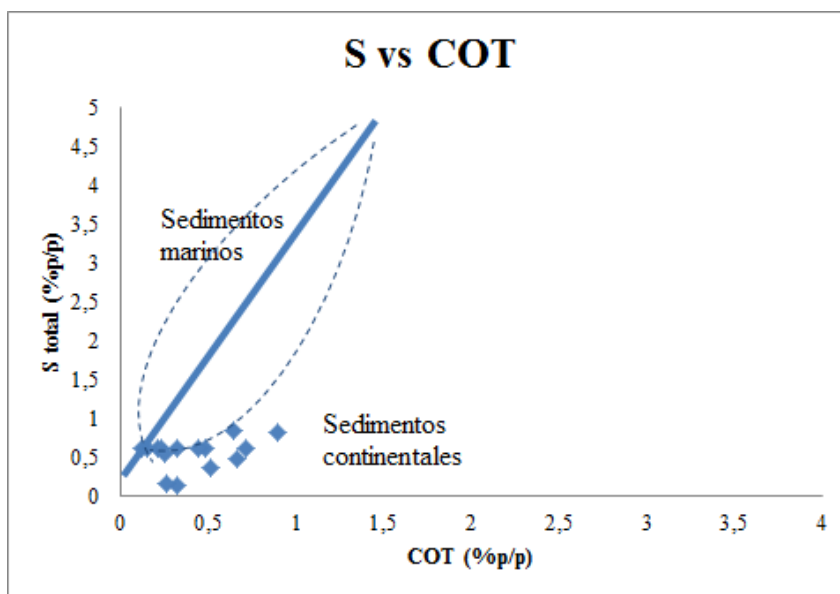


Figura 36. Diagrama de dispersión descrito por Berner, (1979) para la discriminación de ambiente de depositación marino y continental

Seguido, considerando el metamorfismo como un proceso esencialmente isoquímico con movilización limitada de elementos, el análisis de procedencia se basa en que la concentración actual de elementos mayoritarios, trazas y tierras raras, reflejan la composición mineralógica de los protolitos o fuente de los sedimentos, así como también la intensidad de los procesos de selección sedimentaria y las posibles áreas fuente de los mismos.

Para determinar la posible fuente de los sedimentos se utilizaron como herramienta, la normalización de REE frente a la composición del condrito C1 y los gráficos de dispersión preliminares. Entre ellos, el diagrama Th/Co vs La/Sc (McLennan *et al.*, 1993), el diagrama Y/Ni vs Cr/V (Hiscott, 1984) y el diagrama Ni vs Cr (Noya, 2001), los cuales abarcan distintos campos composicionales, permitiendo discriminar entre fuentes ígneas, metamórficas y sedimentarias.

En general, los sedimentos que componen la Formación La Pascua muestran patrones de tierras raras similares, con un enriquecimiento preferencial de tierras raras livianas (LREE, serie La-Gd), y una tendencia relativamente plana para las tierras raras pesadas (HREE, serie Tb-Lu). Además presentan fraccionamiento moderado y patrones con anomalías negativas de Eu, indicativo de rocas diferenciadas (figura 37). Sin embargo, existen dos alturas estratigráficas (2680'10''- 2683'6'') en las cuales las REE están ligeramente más fraccionadas y se observa una marcada anomalía de Eu con valores de 0,5 y 0,90 respectivamente, lo que sugiere que estas corresponden a litologías de composición más diferenciadas o félsicas en la sección sedimentaria. No obstante, en el gráfico, también se pueden observar anomalías negativas de Eu, muy pequeñas o nulas, e incluso ligeramente positivas, en las alturas estratigráficas 2583'3'' y 2671'5'', atribuido a pulsos de composición básica (poco diferenciadas) aportados durante la sedimentación de dicha formación.

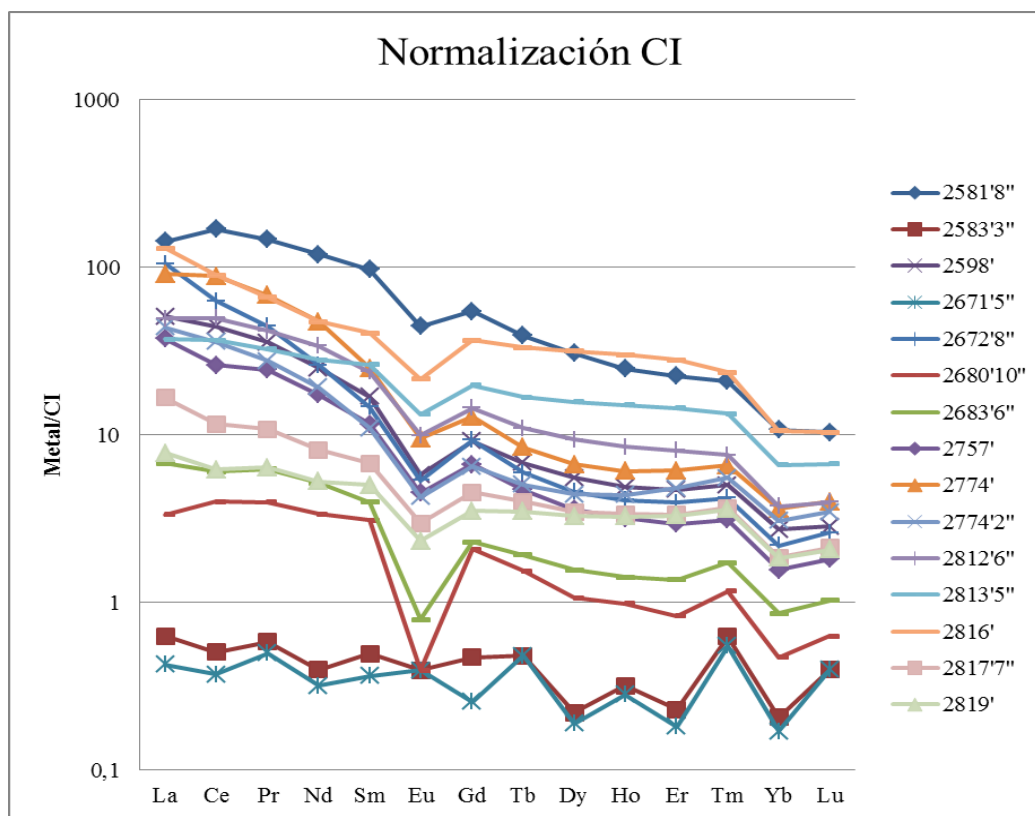


Figura 37. Normalización REE con CI. Los valores de tierras raras en el condrito CI fueron tomados de Dubinin (2004)

El gráfico Th/Co vs La/Sc (Cullers, 2002) para discriminar entre fuentes máficas y félsicas, emplea especies químicas asociadas a rocas de composición granítica (Th y La) en contraste con elementos como Sc y Co, considerando la abundancia de los mismos en rocas máficas. Sin embargo, para el presente estudio no fueron determinadas las concentraciones de Sc, por lo que se utilizó Cr en representación de composición básica. El gráfico se realizó en escala logarítmica para una mejor visualización de los diferentes campos litológicos.

Este diagrama permitió observar que, en general las muestras de la Formación La Pascua presentan altos valores de las relaciones Th/Co y La/Cr, por lo que las mismas se encuentran ubicadas en el campo de composición félsica (Figura 38). Sin embargo los valores de estas relaciones en algunas muestras, se ubicaron fuera de los campos composicionales definidos en el gráfico. Por lo tanto, se implementó el diagrama aplicado por Noya, (2001) y el descrito por Hiscott (1984), en los cuales se consideran otros campos composicionales como rocas ígneas de

composición intermedia, metamórfica o sedimentaria, con la finalidad de tener mejor comprensión acerca de la procedencia litológica de los sedimentos.

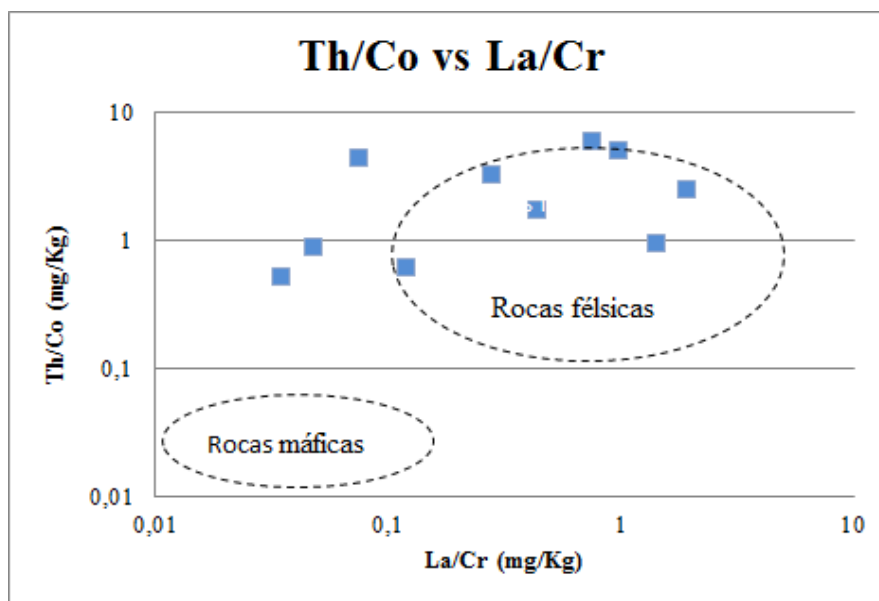


Figura 38. Diagrama Bivariado Th/Co vs. La/Sc descrito por McLennan *et al.*, (1993) para discriminar fuente. Los valores de roca félsica y máfica fueron tomados de Condie, (1993) y Farmer, (2004) respectivamente

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos mediante el diagrama de discriminación Th/Co vs La/Cr, fue aplicado el diagrama de discriminación Cr/V vs Y/Ni descrito por Hiscot, (1984) en el cual son consideradas las fuentes máficas, félsicas y de tipo metamórfica félsica. Los resultados obtenidos en el presente estudio, muestran una distribución hacia valores bajos de las relaciones Cr/V (<1,60) y Y/Ni (< 2,0), lo que indica predominancia en el campo de composicional correspondiente a rocas metamórficas de origen félsico probablemente metagranitos o gneises graníticos (Figura 39).

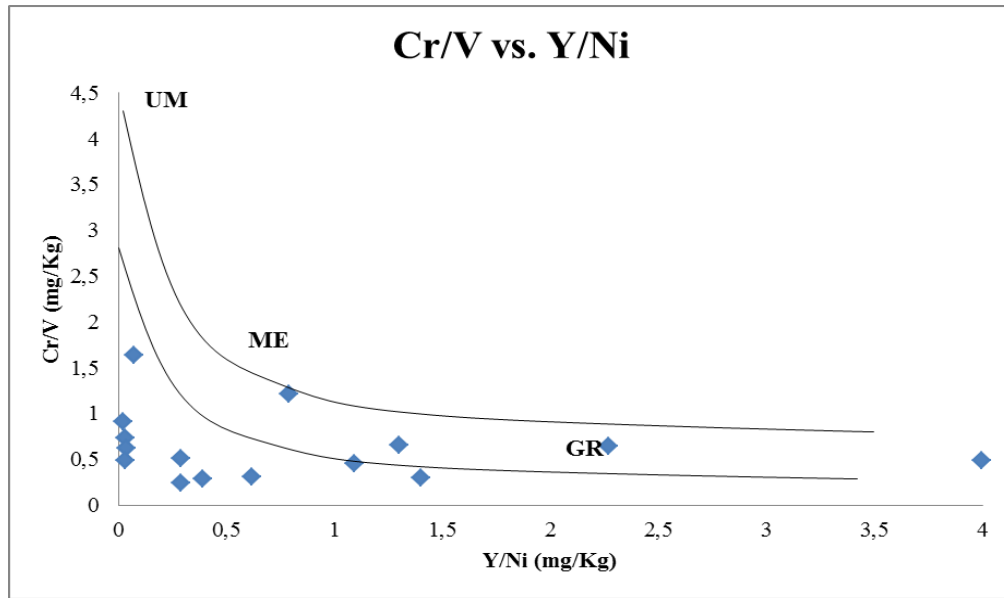


Figura 39. Análisis de procedencia de las muestras pertenecientes a la Formación La Pascua, mediante el diagrama de discriminación Cr/V versus Y/Ni descrito por Hiscott, (1984). Involucra campos composicionales de rocas Ultra Máficas (UM), rocas Metamórficas félsicas (ME) y rocas graníticas (GR)

Al aplicar el diagrama de dispersión Ni vs. Cr descrito por Noya, (2001) se puede observar que el grupo de muestras analizadas de la Formación La Pascua, presentan valores relativamente bajos de la relación Ni/Cr (figura 40) y se ubican en el centro del diagrama entre los campo de rocas félsicas y rocas sedimentarias.

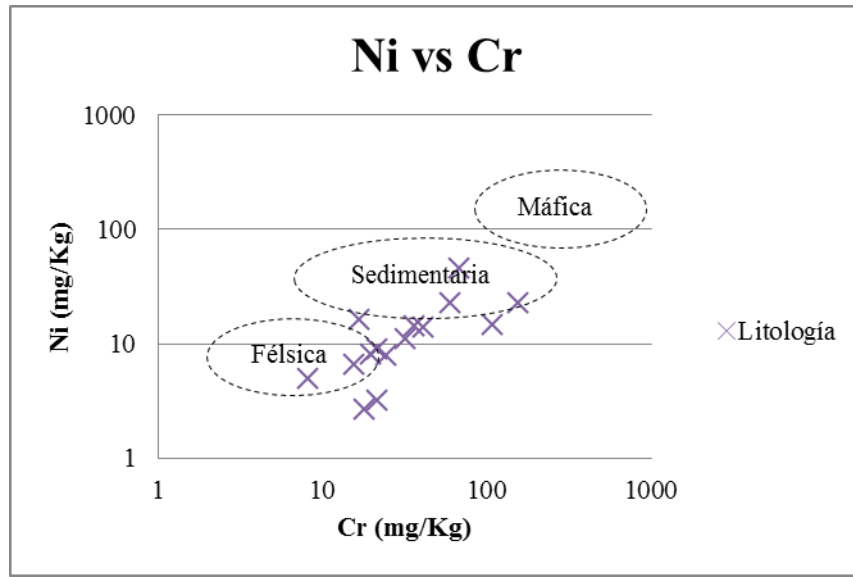


Figura 40. Discriminación Ni vs. Cr de procedencia. Los campos de rocas félsicas, sedimentarias y máficas se obtuvieron a partir del promedio de Ni y Cr en cada una de éstas rocas (Modificado de Villarroel, 2007). Los valores de roca félsica, máfica y sedimentaria fueron tomados de Condie, (1993); Farmer, (2004) y Gromet *et al.*, (1984) respectivamente

Es importante resaltar que la dispersión presentada por los datos en los diagramas aplicados como herramientas, para la determinación de procedencia litológica, impide establecer un origen claro de los sedimento. Sin embargo, las tendencias antes descritas, indican que durante la formación de esta sección sedimentaria, no hubo aportes significativos de fuentes de composición máfica. De esta manera, la composición de la roca o las rocas fuente que dieron origen a la Formación La Pascua puede ser tanto de origen metamórfico-félsico como félsico.

Existen diversos cuerpos rocosos de litología metamórfica-félsica, los cuales pueden ser considerados como posibles rocas fuente de esta sección sedimentaria, debido a que se formaron mucho antes del Oligoceno, entre estos destaca:

- El Escudo de Guayana, que se extiende hasta el sur del río Orinoco y para el momento de la depositación de esta sección sedimentaria (Oligoceno), ya había alcanzado su evolución tectónica (precámbrico inferior). Además se caracteriza por estar compuesto de rocas ácidas como granitos horblendíticos y biotíticos, cuarcitas, esquistos, gneises cuarzo-feldespáticos (González De Juana, 1980).

- La Cordillera de la Costa, la cual está comprendida por un complejo alóctono de edad Mesozoico, implícito en los afloramientos costeros del Litoral Central, Distrito Federal y está compuesto por diversas de unidades metamórficas como gneises, esquistos, augengneises, mármoles, serpentinitas, anfibolitas, rocas volcánicas, etc. (Navarro *et al.*, 1988). Los resultados de procedencia litológica indican que las muestras carecen de composición máfica, por lo que se descarta el aporte de las rocas básicas que se encuentran en la base de la Cordillera de la Costa. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, este complejo puede estar aportando sedimentos félsico-metamórficos a la sección sedimentaria correspondiente a la Formación La Pascua.
- Y por último, el Macizo de El Baúl que corresponde a un alto geomorfológico-estructural de edad Paleozoico que se encuentra ubicado en la parte suroeste del estado Cojedes, en la parte nor-central de Venezuela y al noroeste del Escudo Guayanés. Este macizo se compone de rocas tanto ígneas como metamórficas, con características más afines a la geología de los Andes de Mérida, que al escudo de Guayana, presentando rocas graníticas y granodioríticas conformadas por minerales como feldespatos, cuarzos, biotita, moscovita, anfíboles, granate y fragmentos de rocas; además de rocas que presentan de bajo, a muy bajo grado de metamorfismo (González De Juana *et al.*, 1980).

Para corroborar la procedencia de los sedimentos, se realizó un diagrama comparativo entre la concentración de los óxidos analizados en cada muestra (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO y Na_2O), frente a la concentración de dichos óxidos reportados para el granito de Parguaza (representativo del Escudo de Guayana), el granito de Guaremal (representativo de la Cordillera de la Costa) y el granito de Tapias (representativo de Bailadores- Ándes de Mérida que se correlaciona con el granito alcalino de El Baúl). En el diagrama (figura 41) se observa que la tendencia general de las muestras es similar a la del Granito de Parguaza, el cual muestra una disminución pronunciada en la concentración de MgO respecto a la concentración de los otros óxidos. Sin embargo, algunas muestras presentan una disminución en la concentración de K_2O respecto a la de este granito, que puede ser atribuida a la alteración química de los sedimentos durante la formación de la sección sedimentaria en estudio en la cual, el K pudo haber sido lixiviado por la alteración química de los feldespatos, generando de esta manera pérdida de la concentración de K_2O en los sedimentos.

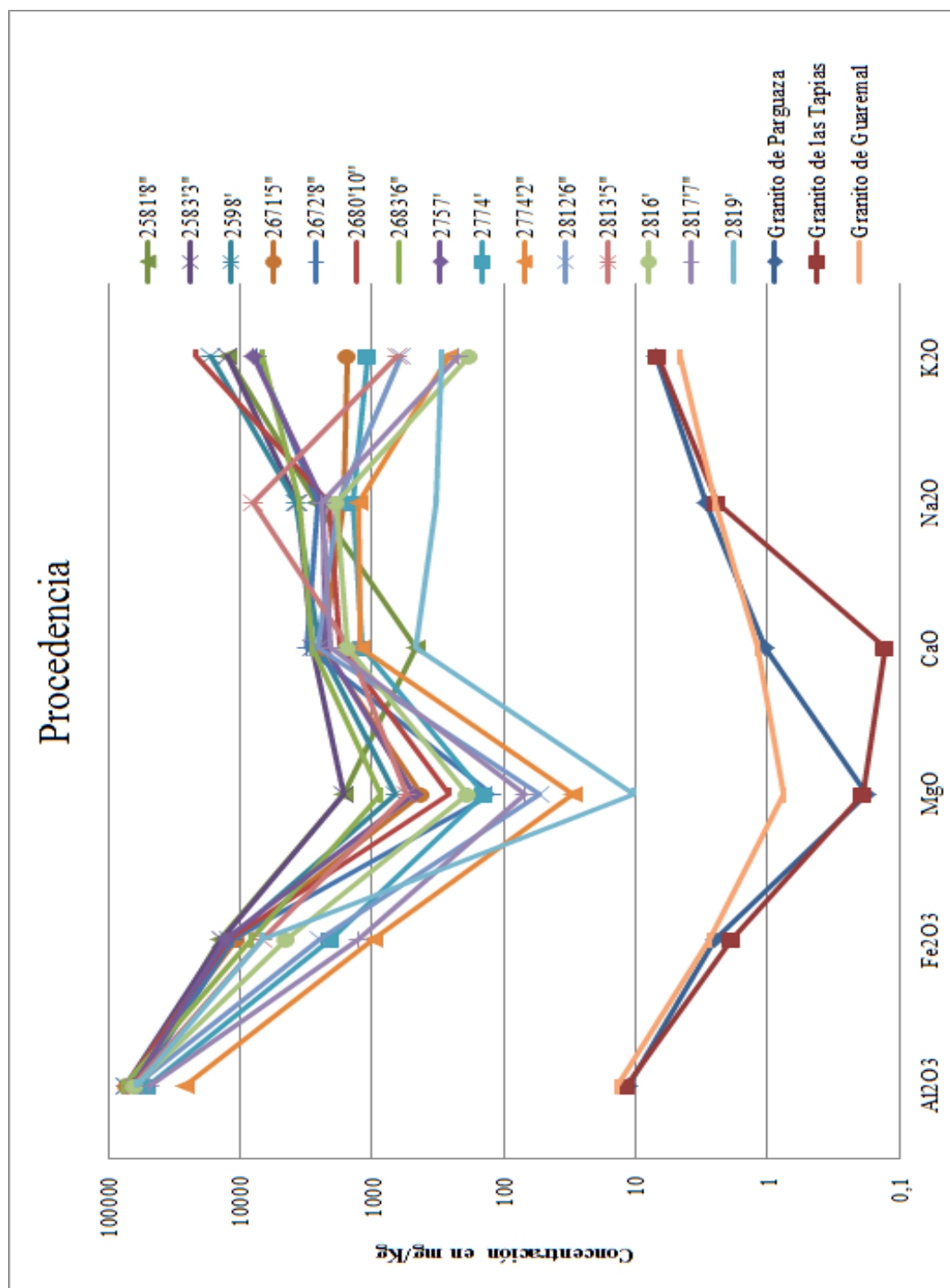


Figura 41. Diagrama comparativo entre la distribución de óxidos en las muestras de la Formación La Pascua y en granitos representativos del Escudo de Guayana, Cordillera de la Costa y del Baúl. Los datos de óxidos fueron tomados de Urbani (1968), Bonilla, (2013) y Sifontes (2000) respectivamente.

Los resultados obtenidos mediante la determinación de procedencia sedimentaria, aunado a la relativa cercanía que presenta este cuerpo rocoso con la sección sedimentaria en estudio (Estado Guárico), en conjunto con el constante levantamiento y erosión de este cuerpo Precámbrico, hace que el escudo de Guayana sea considerado como la fuente principal de los sedimentos que dan origen a las espesas secuencias sedimentarias que afloran en el estado Guárico, más específicamente de la sección perteneciente a la Formación La Pascua.

5.3.1.5 Condiciones redox de sedimentación

La determinación de las condiciones paleoambientales fueron establecidas mediante relaciones interelementales representadas gráficamente. Los diagramas bivariados aplicados para dicha determinación, involucraron relaciones como V/Cr vs Ni/Co y Mo vs Ni/Co (Rimmer, 2004), debido a que estas relaciones son indicadoras de la fugacidad de oxígeno en los sedimentos, permitiendo discriminar entre condiciones euxínicas, anóxicas y óxicas en el ambiente de sedimentación.

En la figura 42 se observa que en general, las muestras de la Formación La Pascua presentan tendencia hacia valores bajos de la relación Ni/Co (< 5), así como hacia valores bajos de la relación V/Cr (< 2). Por lo tanto, los resultados sugieren condiciones óxicas durante el proceso de sedimentación.

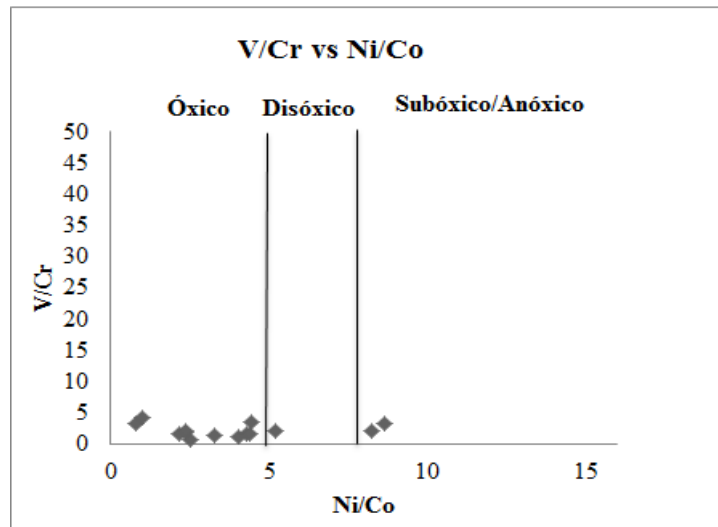


Figura 42. Diagrama bivariado V/Cr vs Ni/Co descrito por Rimmer, (2004) como indicador de condiciones redox de la Formación La Pascua

Seguido, con motivo de verificar la determinaciones referentes a condiciones paleoambientales de sedimentación, se realizó el diagrama Mo vs Ni/Co (figura 43), el cual presentó valores bajos de Mo (< 2ppm) y de la relación Ni/Co (< 5ppm), corroborando de esta manera que las condiciones paleoambientales que prevalecieron durante la sedimentación de la Formación La Pascua, fueron óxicas.

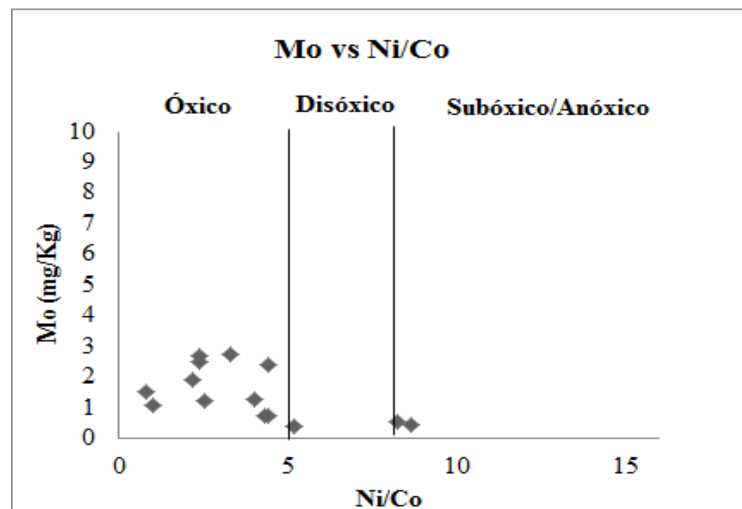


Figura 43. Diagrama Mo vs Ni/Co propuesto por Rimmer, (2004) como indicador de condiciones paleoambientales de la Formación La Pascua

5.3.2 Quimioestratigrafía

En este apartado se describe la interpretación quimioestratigráfica de la secuencia sedimentaria correspondiente a la Formación La Pascua, la cual se llevó a cabo mediante análisis estadísticos multivariados que involucra análisis de factores y dendogramas, así como mediante estadísticos univariantes que implican la graficación de perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual.

5.3.2.1 Análisis multivariado

El análisis multivariado fue aplicado con el objeto de determinar las asociaciones geoquímicas y las quimiofacies existentes, entre los atributos analizados en el presente estudio, que permitieran definir, el comportamiento de los elementos en el sistema, en relación a los posibles procesos ocurridos durante la sedimentación.

Inicialmente, mediante estadística multivariada, fue realizado un análisis de reducción de datos denominado *análisis de factores*, el cual permitió observar a través del análisis de varianza, la correlación existente entre los atributos químicos (apéndice 5). Este estadístico generó como resultado 2 factores, con una variabilidad total de 0,55%, en el cual el Factor 1 presentó buena correlación entre los elementos Al, Co, Fe, K, Mg, Mo, Pb, U y V, mientras que en el Factor 2 se agruparon los elementos La y Ce.

Posterior al análisis de factores, se procedió a realizar el *análisis cluster*. En principio este análisis fue aplicado a los atributos químicos, con el objeto de determinar las asociaciones elementales, que aportan información referente a las facies geológicas existentes en la sección sedimentaria. El dendograma resultante de este análisis presentó una serie de agrupaciones, las cuales fueron separadas mediante el corte euclidiano, a una distancia de 50 en la coordenada relativa de disimilitud, logrando identificarse de esta manera dos grupos de variables químicas (figura 44). En la tabla 9 se muestran los atributos correlacionados por este análisis cluster.

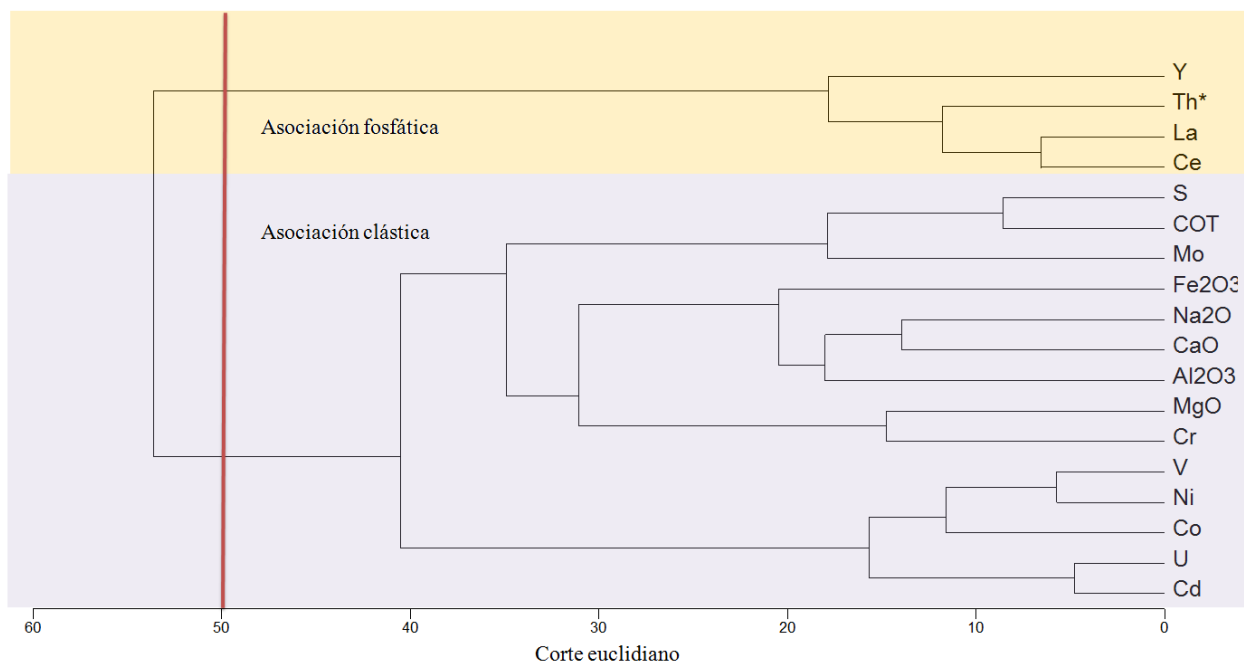


Figura 44. Agrupamiento de variables Formación La Pascua

Tabla 9. Asociaciones químicas determinadas en la Formación La Pascua

Asociación	Nombre	Atributos químicos asociados
1	Fosfática	Ce, La, Th, Y
2	Clástica	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O Co, Cd, Cr, COT, Mo, Ni, S, U, V

Como se puede observar, la asociación 1 consta principalmente de elementos de tierras raras (REE), mientras que la asociación dos está conformada por especies mayoritarias así como también, por elementos como Mo, Pb, V, Ni, Co y Cd que pueden encontrarse en el ambiente de sedimentación asociados a óxidos y oxihidróxidos de Fe-Mn, relacionados a litologías tanto de grano grueso (arenas) como de grano fino (arcillas). Este agrupamiento permite sugerir en general, la existencia de dos asociaciones químicas en la secuencia sedimentaria, que pueden ser definidas como asociación fosfática y asociación clástica respectivamente.

La asunción de fases fosfáticas en esta secuencia sedimentaria no puede ser corroborada, debido a que se desconoce la concentración de P en este estudio. Sin embargo, el comportamiento geoquímico de los REE en las muestras analizadas, aunado a que el origen de los fosfatos puede ser tanto primario (apatito) como secundario (fosforitas) por procesos biológicos en cuencas sedimentarias con alto contenido de materia orgánica, permite inferir la presencia de esta fase en

la sección correspondiente a la Formación La Pascua. Además se resalta que existen importantes depósitos fosfáticos del Cretáceo y del Terciario Superior, ubicados en Falcón, Zulia y Táchira, así como algunas manifestaciones presentes en Lara, Mérida y Trujillo, por lo que, debido a las características litológicas de estas, actualmente se está estudiando la posibilidad de la presencia de estas manifestaciones en el Oriente del país.

Al definir las asociaciones químicas mediante el agrupamiento de variables, se procedió a realizar el agrupamiento restringido para cada una de estas, respetando la posición estratigráfica de las muestras, con el propósito de determinar las quimiofacies vinculadas y por ende, los intervalos químicamente distintos dentro de la columna estratigráfica. Esto permite observar los cambios geoquímicos que ocurrieron durante la sedimentación de la sección correspondiente a la Formación La Pascua.

Mediante el análisis de agrupamiento restringido se obtuvo que la asociación fosfática presenta dos posibles quimiofacies (Figura 45), cuyas características son descritas en la tabla 10. Estas fueron descritas como quimiofacies fosfática 1 (QF1) y quimiofacies fosfática 2 (QF2) comprendidas desde la altura estratigráfica 2819' hasta 2757' y desde 2757' hasta 2581'8'' respectivamente.

La quimiofacies QF1 comprende los estratos ubicados hacia la base de la sección sedimentaria, los cuales contienen las concentraciones más elevadas de los atributos químicos agrupados en la asociación fosfática, resaltando que en general, la litología predominante hacia la base de la secuencia (QF1) corresponde a arenas de grano grueso-muy grueso. En contraste, la quimiofacies QF2 ubicada hacia el tope de la secuencia, está caracterizada por presentar bajas concentraciones de los REE agrupados en este análisis, presentando un incremento abrupto de la concentración a la altura de 2598'. En general, esta zona de la sección sedimentaria está conformada por litologías de grano fino, sin embargo se encuentran estratos de arena de grano medio y fino con presencia de halos de caolinita hacia el tope. La distribución de dichas variables en el perfil quimioestratigráfico, permite sugerir que las mismas se encuentran relacionadas a las arenas presentes en la columna sedimentaria.

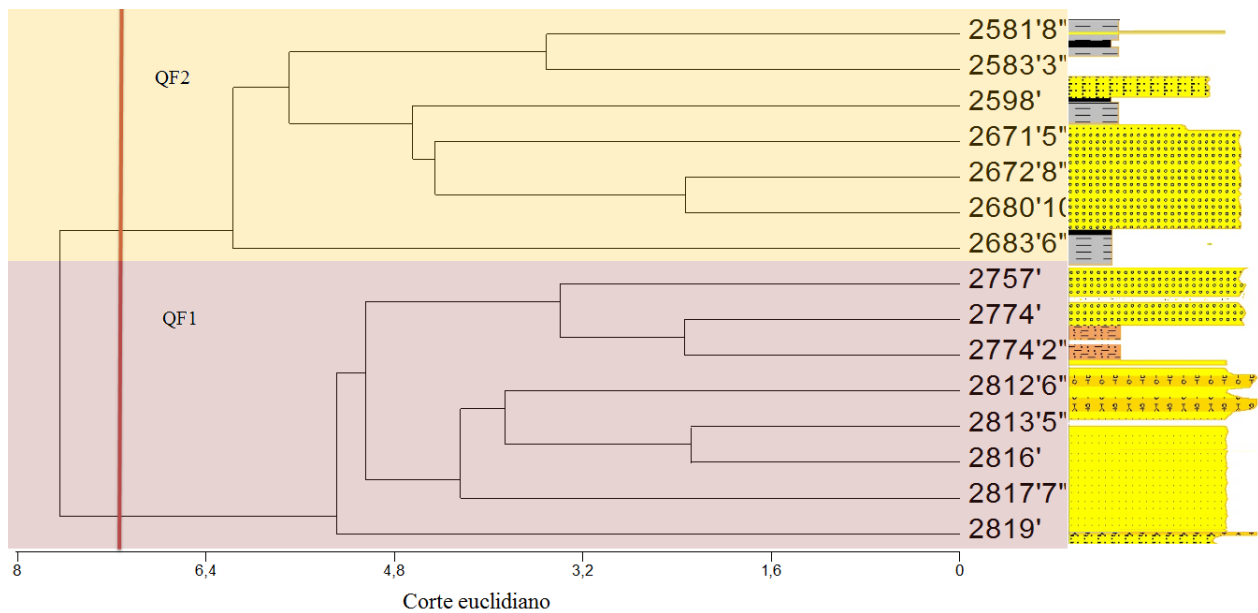


Figura 45. Análisis restringido Asociación Fosfática

Tabla 10. Quimiofacies determinadas para la Asociación Fosfática

Asociación	Quimiofacies	Altura estratigráfica
Fosfática (AF) (Corte euclidiano en 7,1)	QF1	2819' - 2757'
	QF2	2757' - 2581'8''

Por otra parte, el análisis restringido de la asociación clástica presenta igualmente 2 posibles quimiofacies (figura 46). La quimiofacies clástica 1 (QC1) está ubicada desde la altura estratigráfica 2819' hasta 2774' y la quimiofacies clástica 2 (QC2) comprende los estratos ubicados desde la altura estratigráfica 2774' hasta 2581'8''. Debido a la naturaleza siliciclástica de esta asociación, las variaciones en los atributos químicos probablemente corresponden a cambios en el aporte del ambiente sedimentario relacionados a factores de escala regional.

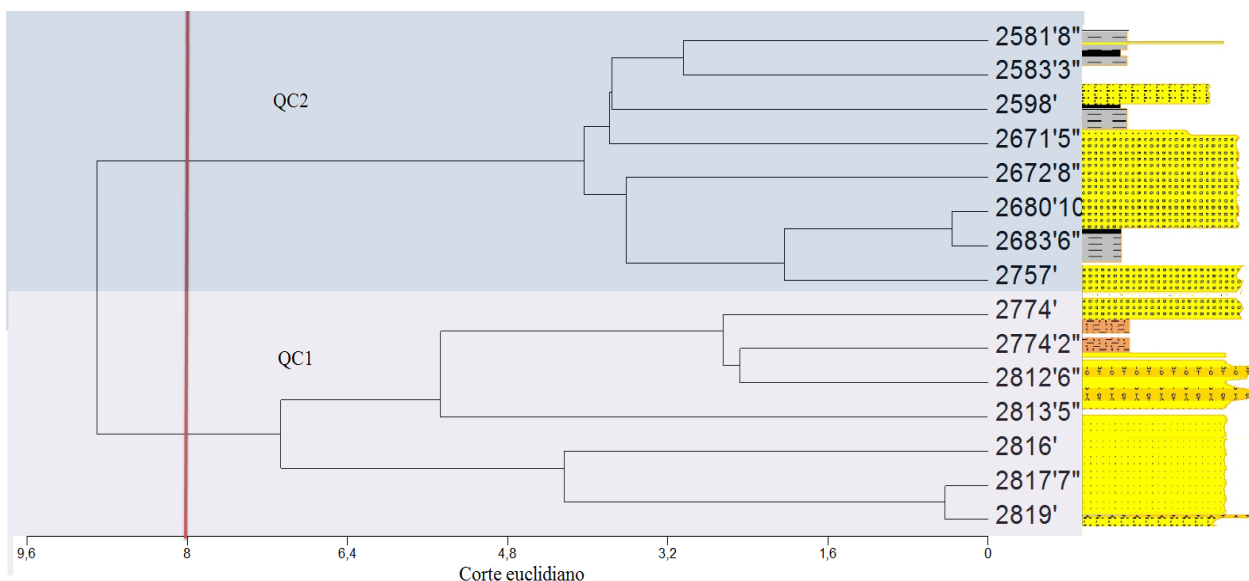


Figura 46. Análisis restringido Asociación Clástica

Tabla 11. Quimiofacies determinadas para la Asociación Clástica

Asociación	Quimiofacies	Altura estratigráfica
Clástica (Corte euclidiano en 8)	QC1	2819' – 2774'
	QC2	2774' - 2581'8''

La quimiofacies QC1 está caracterizada por ser de litología predominantemente arenosa de grano grueso-muy grueso y muestra las concentraciones más bajas de los atributos químicos agrupados en la asociación clástica. Por otra parte, la quimiofacies QC2 (compuesta principalmente por estratos de litología de grano fino) consta de un incremento en las concentraciones de las variables químicas y presenta a su vez, los valores máximos de estas dentro de la secuencia sedimentaria (apéndice 6). Los elementos Al, Mg, K, Pb, Mo y V muestran una disminución abrupta de la concentración entre las alturas estratigráficas 2672'8'' - 2680'10'' (arena gruesa-muy gruesa), lo que corrobora que estos atributos se encuentran como principales constituyentes de las arcillas. Esto sugiere que la distribución de las especies químicas en la asociación clástica, puede estar relacionada a cambios en la energía del medio, del ambiente sedimentario, con mayor aporte de clásticos hacia la base de la formación.

Para obtener mayor información acerca de los procesos geoquímicos implícitos durante la formación de la sección sedimentaria en estudio, fueron seleccionados únicamente los elementos agrupados en la asociación clástica, excluyendo de esta manera los elementos de REE en el análisis cluster. Esto dio como resultado una visión más detallada en lo que respecta al agrupamiento de las variables y permitió identificar tres sub-asociaciones, las cuales son presentadas en la figura 47. Estas sub-asociaciones fueron definidas como asociación de materia orgánica, asociación clástica y asociación redox. Los atributos químicos relacionados a cada una de estas, se indican en la tabla 12.

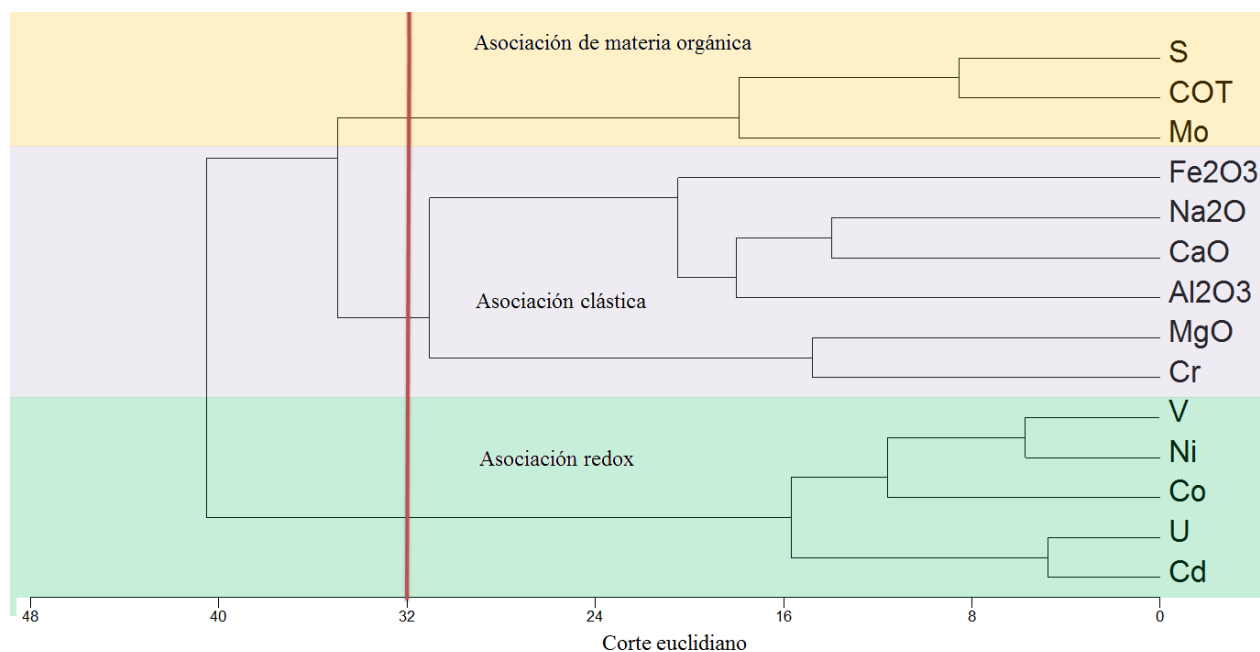


Figura 47. Agrupamiento de variables sin REE Formación La Pascua

Tabla 12. Sub-asociaciones químicas determinadas en la Formación La Pascua

Asociación	Nombre	Atributos químicos asociados
1	M.O	S, COT, Mo
2	Clástica	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, Cr
3	Redox	Cd, Co, Ni, U, V

Las sub-asociaciones redox descritas fueron sometidas a un análisis de agrupamiento restringido, respetando la posición estratigráfica de las muestras. Los resultados de dicho análisis, se indican en la figura 48 y la tabla 13.

En la asociación de materia orgánica se obtuvieron dos quimiofacies, con la línea de corte euclidiano a la distancia de 20 para mantener mayor disimilitud, estas se denominan quimiofacies de M.O 1 (QM1) y quimiofacies de M.O 2 (QM2) y se encuentran separadas a la altura estratigráfica de 2774'. Por su parte, la asociación redox, con un corte euclidiano a la distancia de 40, también presenta dos quimiofacies, sin embargo la altura estratigráfica en la cual la quimiofacies redox 1 (QR1) se separa de la quimiofacies redox 2 (QR2) corresponde a 2757', ubicándose de esta manera, menos profunda que el cambio de quimiofacies observado para la asociación de materia orgánica.

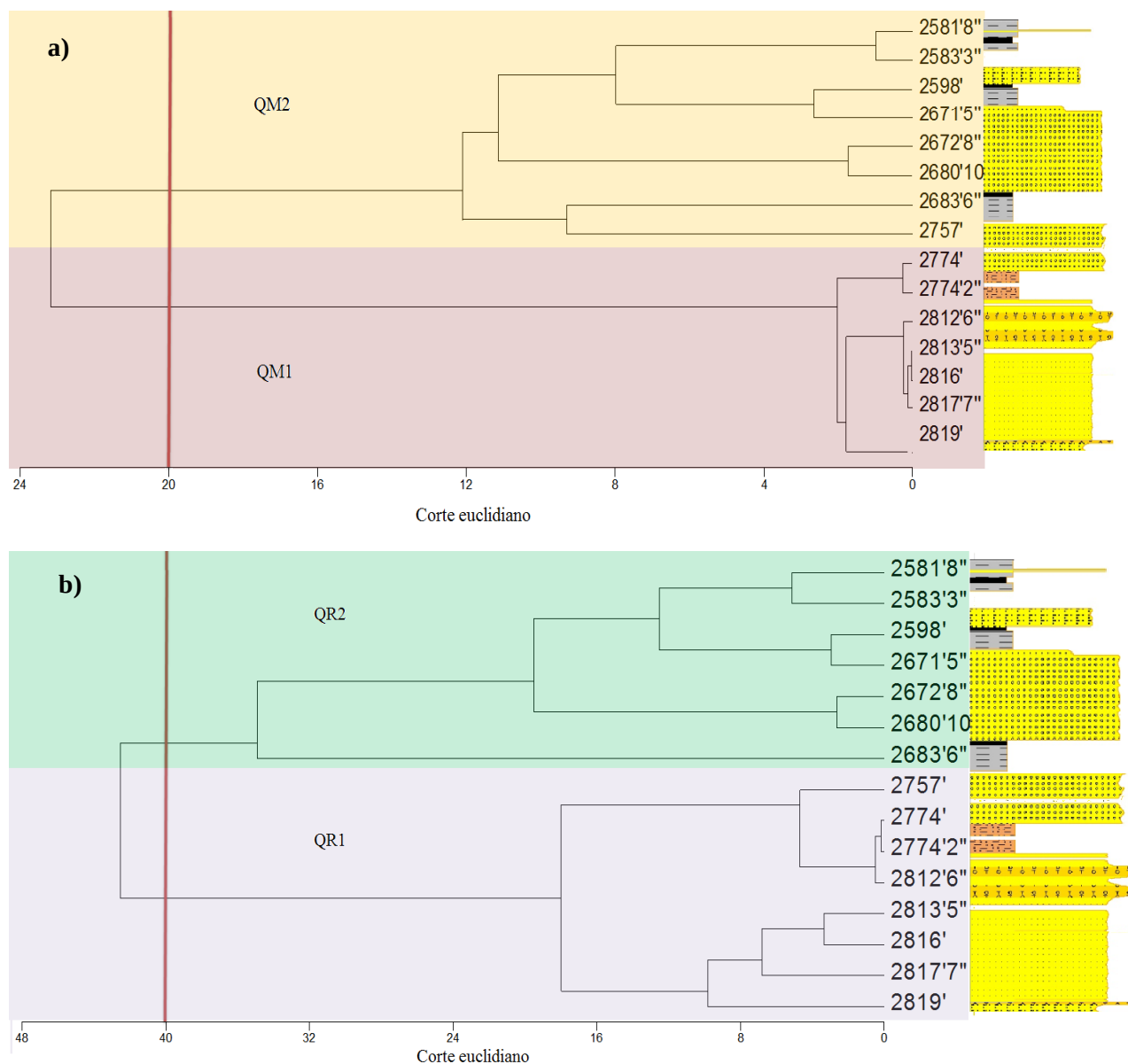


Figura 48. Análisis restringido a)Asociación de M.O y b)Asociación redox

Tabla 13. Quimiofacies determinadas para la Asociación Clástica

Asociación	Quimiofacies	Altura estratigráfica
Materia orgánica (Corte euclidiano en 20)	QM1	2819'-2774'
	QM2	2774'-2581'8''
Redox (Corte euclidiano en 40)	QR1	2819'-2757'
	QR2	2757'-2581'8''

El hecho de que el cambio de quimiofacies de la asociación de materia orgánica, se encuentre a mayor profundidad que el cambio de quimiofacies de la asociación redox, demuestra que existe concomitancia entre los procesos. Ya que estos resultados sugieren que inicialmente ocurrió la acumulación de materia orgánica en la sección sedimentaria, la cual generó modificaciones en la fugacidad de oxígeno del sistema, promoviendo posteriormente las variaciones en el estado de oxidación de los elementos redoxsensibles.

Es importante acotar que la disimilitud presentada entre estas sub-asociaciones redox, posiblemente se deba a que las condiciones de baja fugacidad de oxígeno promovidas por la acumulación de materia orgánica, hayan ocurrido de manera puntual en la sección sedimentaria bajo estudio, es decir, el aporte de materia orgánica no fue lo suficientemente considerable como para modificar las condiciones redox de todo el sistema, sino que generó zonas anóxicas específicas, en las cuales se produjeron las variaciones en el estado de oxidación de los elementos redoxsensibles.

5.3.2.2 Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual

En esta sección se describen las observaciones obtenidas de los perfiles quimioestratigráficos, las cuales deben corresponderse con el análisis de agrupamiento restringido descrito previamente.

Los perfiles quimioestratigráficos y las curvas de acumulación porcentual, fueron realizados graficando la altura estratigráfica en función de la concentración para cada elemento (apéndice 6). En estos, se observaron diversas inflexiones en toda la secuencia, atribuidos a cambios en las variables químicas, como consecuencia de distintos procesos ocurridos durante la sedimentación. A continuación se presenta un cuadro comparativo (tabla 14) entre los resultados obtenidos

mediante la graficación de los perfiles quimioestratigráficos y las curvas de acumulación porcentual.

Tabla 14. Cuadro comparativo entre resultados obtenidos por perfiles quimioestratigráficos

Método	Correlación positiva	Quimiofacies
Digestión total	-Ce, Eu, La, Sm, Pr -Al, Co, Fe, K, Mg, Mo, Pb, U, V	Los elementos Ce, La, Eu, Pr, Sm presentan 3 quimiofacies Q1: 2819'-2757' Q2: 2757'-2598' Q3: 2598'-2581'8'' Los elementos Fe, S, Pb, Zn, K presentan 2 quimiofacies Q1: 2774'2-2819' Q2: 2581'8''-2774'2

En el cuadro comparativo presentado como tabla 14, se indica que para el método de descomposición por digestión total, las curvas de acumulación porcentual de los elementos Ce, La, Eu, Pr y Sm (pertenecientes al grupo de REE) presentan puntos de inflexión a distinta altura estratigráfica que el punto de inflexión mostrado para los elementos COT, Fe, Mo, Pb y S (apéndice 6). La figura 49 muestra los perfiles quimioestratigráficos más representativos de estos grupos.

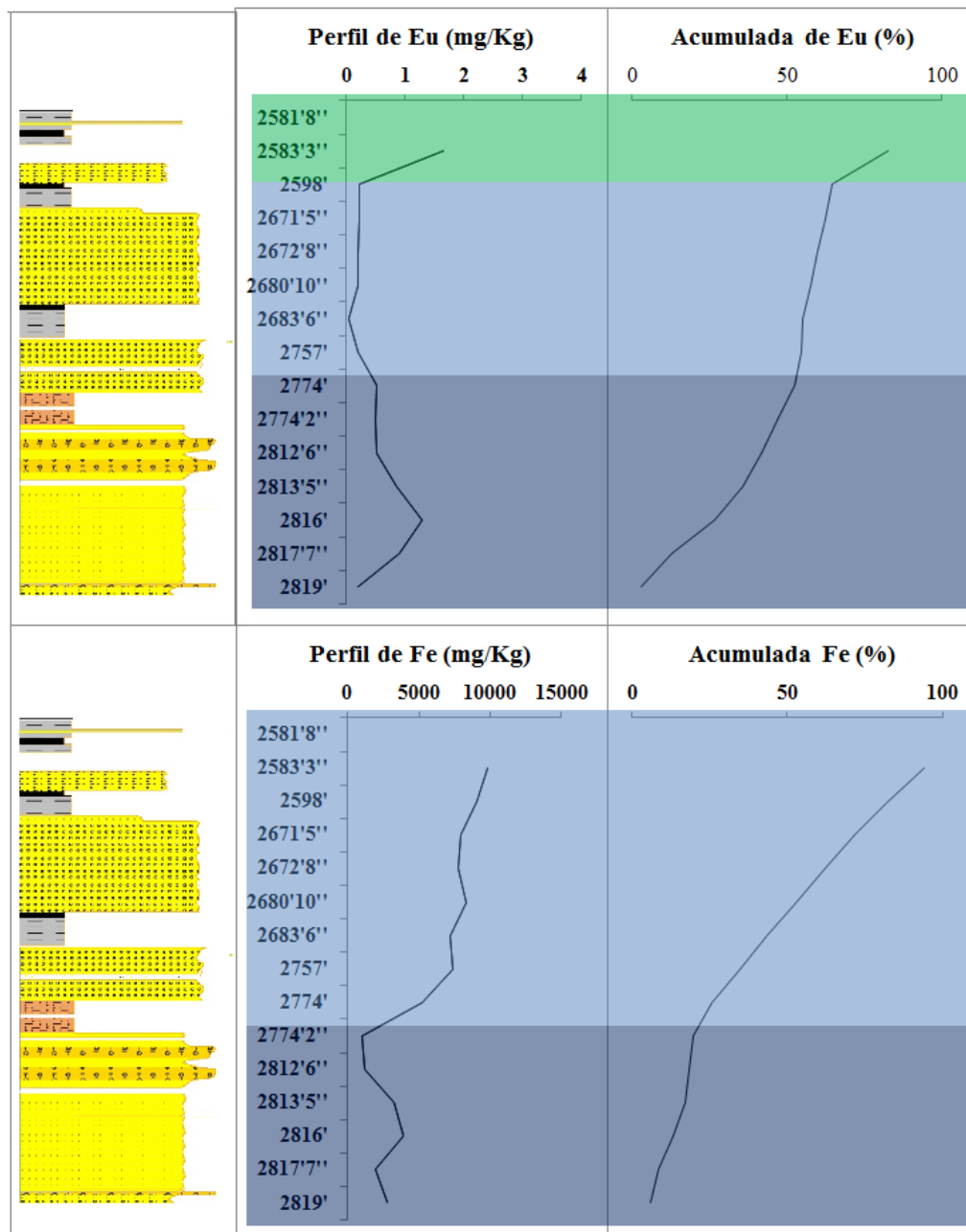


Figura 49. Perfiles quimioestratigráficos de Eu y Fe

Los diagramas de acumulación porcentual obtenidos para los elementos Ce, La, Eu, Pr y Sm mostraron dos cambios de pendiente considerables, ubicados a la altura estratigráfica 2757' y 2598' respectivamente, correspondiendo el primero a la zona con menor concentración de REE, seguido por un incremento importante en la concentración de los mismos hacia la zona más superficial de la secuencia sedimentaria, alcanzando el pico de máxima concentración en la altura

estratigráfica 2598'. Estos cambios de pendiente en conjunto con las variaciones en la concentración de los elementos, sugieren 3 quimiofacies, las cuales, mencionadas de base a tope, corresponden a las alturas estratigráficas 2819'–2757'(QF1), 2757'-2598'(QF2) y 2598'-2581'8''(QF3) respectivamente. El cambio de pendiente en 2757' coincide con lo interpretado para el análisis cluster restringido de la asociación fosfática y de la sub-asociación redox, sin embargo, el punto de inflexión observado en las curvas de acumulación, a la altura estratigráfica 2598' no se ve reflejado en los dendogramas, lo que se debe a que este cambio de pendiente está ubicado a la profundidad en la que se encuentran estratos cubiertos o no recuperados, que no fueron analizados en este estudio.

Por otra parte, los perfiles quimioestratigráficos y las curvas de acumulación de las variables COT, Fe, Mo, Pb y S muestran un punto de inflexión notable a la altura estratigráfica de 2774', que consta de un incremento abrupto en la concentración de dichos elementos hacia el tope de la secuencia sedimentaria. Los cambios de pendiente mostrados por estos gráficos, corroboran la existencia de las dos quimiofacies indicadas por los dendogramas correspondientes a la asociación clástica y a la sub-asociación de materia orgánica, las cuales están comprendidas desde la altura estratigráfica 2819' hasta 2774'2(QC1) y desde 2774'2 hasta 2581'8''(QC2) respectivamente.

5.4 Interpretación global de los resultados

1.- En este estudio, las variables analizadas de la extracción secuencial, permitieron obtener resultados referentes a las condiciones redox que prevalecieron durante la sedimentación; mientras que el set de datos perteneciente a la digestión total aportó información tanto de condiciones redoxsensibles, como de procedencia sedimentaria.

2.- Los resultados obtenidos mediante las curvas de acumulación porcentual, de los elementos redoxsensibles analizados para ambos métodos, reflejaron el mismo patrón en lo que respecta a puntos de inflexión, indicadores de variaciones en los procesos ocurridos durante la sedimentación. Sin embargo, los perfiles quimioestratigráficos presentados para la extracción química secuencial, mostraron de manera directa, las posibles zonas en la que predominan condiciones reductoras de la sección sedimentaria en estudio.

3.- Lo anterior permite corroborar que mediante el método de extracción química secuencial se pueden obtener de manera más clara y directa, resultados asociados a condiciones de paleoredox, ya que al separar la muestra en distintas fracciones fisicoquímicas, se disminuye el efecto de sobreimposición de procesos de sedimentación que conllevan los métodos de digestión total. Por lo tanto, la distribución de los elementos redoxsensibles, en relación a la forma química en la que se encuentra (reducido u oxidado) permite realizar interpretaciones de condiciones de fugacidad de oxígeno en la sección sedimentaria.

4.- A través de análisis estadístico multivariante, se logró definir que la quimioestratigrafía de los sedimentos está gobernada por el aporte clástico al sistema, en el cual inicialmente se depositaron fracciones de grano grueso hacia la base de la secuencia, seguido de fracciones de grano fino hacia el tope de la misma. En la sección sedimentaria también se identificaron sub-asociaciones correspondientes a M.O y elementos redoxsensibles, las cuales permitieron sugerir que el aporte de M.O al sistema no fue considerable, como para cambiar las condiciones óxicas del medio a reductoras, debido a que los elementos redoxsensibles no se acoplan a la misma. Por lo tanto, hay M.O pero no se generaron los niveles de anoxia para que ocurrieran acumulaciones importantes de los elementos.

5.- Los análisis estadísticos aplicados en este estudio permitieron determinar que la sección superior de la Formación La Pascua fue sedimentada en un ambiente próximo costero bajo condiciones inicialmente óxicas durante el proceso de sedimentación. Sin embargo, un cambio en la granulometría de los sedimentos depositados en la secuencia, posiblemente asociado al incremento del nivel del mar por el avance de un evento transgresivo, generó variaciones de las condiciones fisicoquímicas del sistema, alternando condiciones óxicas y euxínicas hacia el tope de la secuencia sedimentaria.

6.- El cambio granulométrico permite sugerir el inicio de un ambiente continental fluvio-deltaico en la Formación La Pascua, debido a que está asociado a un incremento en el aporte de materia orgánica y a la acumulación de elementos redoxsensibles, así como a la formación de capas de carbón hacia el tope de la sección sedimentaria. Esta asunción presenta concomitancia con lo interpretado a partir de análisis bioestratigráficos y palinológicos, los cuales indican que los sedimentos cretácicos se depositaron en ambientes continentales con escasas incursiones marinas (nerítico interno).

7.- Los sedimentos que conforman la sección estratigráfica en estudio, presentaron altos valores de la relación Th/U vs U, lo que indicó que los mismos no están reciclados. Esto coincide con lo interpretado a través del análisis sedimentológico descrito por Rodríguez, (2009) en el cual, la abundancia de feldespatos potásicos, la presencia de circón y de fragmentos de roca sugieren una cercanía de la roca fuente y poco transporte en el momento de la sedimentación.

8.- La fuente que originó los sedimentos que constituyen esta formación es de composición granítica y metamórfica félsica. Esta litología corresponde con la del Escudo Guayanés, conformado por rocas graníticas y granodioritas, con muy bajo grado de metamorfismo (González De Juana *et al.*, 1980).

6- CONCLUSIONES

- 1.- Luego de aplicar la extracción química secuencial BCR como método de extracción de especies indicadoras de paleoambiente, se estableció un análisis comparativo entre estos resultados con los obtenidos mediante la digestión ácida total de las muestras, con lo que concluye que los resultados presentados para la extracción química secuencial indican de manera más directa, las condiciones redox de sedimentación de la Formación La Pascua.
- 2.- Al analizar el comportamiento geoquímico de los elementos redoxsensibles mediante la aplicación de las técnicas de estadística uni y multivariante, se definieron zonas quimioestratigráficas en las cuales quedó establecido que la quimioestratigrafía de los sedimentos está gobernada por el aporte clástico al sistema.
- 3.- La integración de los datos geoquímicos con los datos geológicos y bioestratigráficos, permitió definir que las condiciones paleoambientales de la secuencia estudiada fueron inicialmente óxicas hacia la base de la sección estratigráfica y posteriormente alternadas entre condiciones óxicas y euxínicas hacia el tope de la misma.
- 4.- El análisis de procedencia sedimentaria indicó que la composición de la fuente que dio origen a los sedimentos que constituyen la Formación La Pascua es predominantemente granítica y metamórfica de origen félsica, lo que permite proponer al escudo de Guayana como posible fuente de sedimentos.
- 5.- El análisis de procedencia sedimentaria también indicó que la sección estratigráfica perteneciente a la Formación La Pascua fue depositada inicialmente en un ambiente transicional de tipo próximo costero, en el cual la presencia de capas de carbón permiten sugerir el desarrollo de lagunas hacia el tope de la secuencia.
- 6.- El factor de enriquecimiento indicó que el U se encuentra relativamente enriquecido en la sección sedimentaria, lo que sugiere la presencia de posibles pegmatitas graníticas en las zonas adyacentes a la Formación La Pascua.

7.- Los resultados obtenidos en este estudio carecen de exactitud, sin embargo presentaron buena precisión para realizar interpretaciones geoquímicas mediante el análisis de relaciones entre elementos, lo cual permitió corroborar y aportar mayor información referente a la Formación La Pascua.

7- RECOMENDACIONES

- 1.- Realizar análisis mineralógico de fosfatos y arcillas por medio de DRX, para determinar la presencia de fases minerales que podrían correlacionarse con los enriquecimientos y comportamientos de algunos elementos dentro de la secuencia.
- 2.- Determinar el contenido de P y Si, a fin de poder realizar la sumatoria total de óxidos y verificar la presencia de fases fosfáticas dentro de la sección sedimentaria.
- 3.- Verificar los valores de U en otras partes de la cuenca debido a que se puede estar en presencia de mineralizaciones importantes de uranio en la parte más occidental de la Faja Petrolífera del Orinoco.

8- REFERENCIAS

- Adelson, J., Helz, G. y Miller, C. (2001). *Reconstructing the rise of recent coastal anoxia molybdenum in Chesapeake Bay sediments*. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 65, pp. 237-252.
- Adegoke, A., Abdullah, W., Hakimi, M., Sarki B., Mustapha, K. y Aturamu A. (2014). *Trace elements geochemistry of kerogen in Upper Cretaceous sediments, Chad (Bornu) Basin, northeastern Nigeria: Origin and paleo-redox Conditions*. *Journal of African Earth Sciences. Acta* 100, pp. 675–683.
- Algeo, T., y Tribovillard, N. (2009). *Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation*. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 268, pp. 211–225.
- Ali, S., Stattegger, K., Garbe-Schönberg, D., Frank, F., Kraft, S. y Kuhnt, W. (2014). *The provenance of Cretaceous to Quaternary sediments in the Tarfaya basin, SW Morocco: Evidence from trace element geochemistry and radiogenic Nd–Sr isotopes*. *Journal of African Earth Sciences. Acta* 90, pp. 64-76.
- Altuna, A. (2006). Caracterización química y radiométrica de diversos niveles de los pozos MAC-1X, MAC-2X Y PIC-25, norte del estado Monagas. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Anderson, R. (1982). *Concentrations, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater*. *Chemical Geology. Acta* 46, pp. 1293–1299.
- Andersson, P., Worden, R., Hodgson, D. y Flint, S. (2004). *Provenance evolution and Chemostratigraphy of a Paleozoic submarine fan-complex; Tanqua Karoo Basin, South Africa*. *Marine and Petroleum Geology. Acta* 21, pp. 555-577.
- Ariza, M. (2006). Caracterización quimioestratigráfica del límite Eoceno-Oligoceno de la zona surcentral de la cuenca de Falcón. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Armstrong-Altrin, J., Lee, Y., Verma, S. y Ramasamy, S. (2004). *Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudanulam Formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting*. *Journal of sedimentary Research. Acta* 74(2), pp. 285-297.
- Audemard, F., Azpíritxaga, I., Baumann, P., Isea, A., y Latreille, M. (1985). *Marco Geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela*. *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano. Caracas, acta* 1, pp. 70-108.
- Avila, Y., Fragiél, S., Gutiérrez, J. y Martínez, M. (2006). Estudio quimioestratigráfico de la Formación Socorro, Cuenca Central de Falcón, Venezuela. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

- Bender, M., Klinkhammer, G. y Spencer, D. (1977). *Manganese in seawater and the marine manganese balance*. Deep Sea Research. Acta 24, pp. 799-812.
- Bertine, K. y Turekian, K. (1973). *Molybdenum in Marine Deposits*. Geochimica et Cosmochimica. Acta 37, pp. 1415-1434.
- Bhatia, M. y Crook, K. (1986). *Trace elements characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins*. Contributions to Mineralogy and Petrology. Acta 92, pp. 181-193.
- Blatt, H., Middleton, G. y Murray, R. (1972). *Origin of sedimentary rocks*. New Jersey, USA. Prentice-Hall, 634 p.
- Bonilla, A. (2013). *Petrografía, geoquímica y geocronología del granito de Parguaza en Colombia*. (Tesis de maestría inédita). Universidad de Río Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- Braun, J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J. y Muller, J. (1998). *Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions*. Geochimica et Cosmochimica. Acta 62(2), pp. 273–299.
- Brumsack, H. (2006). *The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. Acta 232(2), pp. 344-361.
- Calvert, S. (1976). *The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments*. Chemical Oceanography. Acta 6, pp. 187-280.
- Calvert, S., y Pedersen, T. (1993). *Geochemistry of Recent oxic and anoxic sediments: Implications for the geological record*. Mar. Chemical Geology. Acta 113, pp. 67–88.
- Camposano, L., y Martínez, N. (2000). Caracterización química y radiométrica de secciones estratigráficas de las formaciones Barco y Mirador. San Pedro del Río. Edo. Táchira. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Canfield, D., Raiswell, R., y Bottrell, S. (1992). *The reactivity of sedimentary iron minerals towards sulfide*. American Journal of Science. Acta 292, pp. 659–683.
- Carrizo, M., Alesso, A., Guedes, J. y Imhoff, S. (2012). *Reserva de micronutrientes y comparación de dos métodos de extracción en suelos agrícolas Santafesinos*. Ciencias del Suelo. Acta 31, pp. 1850-2067.
- Castillo, R. y Romero, Y. (2008). Servicio de mud login. Maturín, Venezuela, pp.132.
- Chao, T. (1984). *Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration*. Journal of Geochemical Exploration. Acta 20, pp. 101-135.

- Chao, T. y Sanzolone, R. (1990). *Descomposition Techniques*. Journal of Geochemical Exploration. Acta 44, pp. 65-106.
- Cingolani, C., Manassero, M. y Abre, P. (2003). *Composition, provenance, and tectonic setting of Ordovician siliciclastic rocks in the San Rafael block: Southern extension of the Precordillera crustal fragment, Argentina*. Journal of South American Earth Sciences. Acta 16, pp. 91–106.
- Condie, K. (1993). *Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales*. Chemical Geology. Acta (104), pp.1-37.
- Corrales, I., Rosell, J. y Sanchez, L. (1977). *Estratigrafía*. Editorial Rueda.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T. y Sage, D. (1996). *Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition*. Earth and Planetary Science Letters. Acta 145, pp. 65–78.
- Cullers, R. (2002). *Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA*. Chemical Geology. Acta 191, pp. 305-327.
- Di Croce, J., Bally, A. y Vail, P. (1999). *Sequence Stratigraphy of the Eastern Venezuelan Basin: Sedimentary Basins of the world*. Netherlands. Cuarta edición. Editorial Caribbean Basins. Elsevier Science, pp. 419-476.
- Dubinín, A. (2004). *Geochemistry of rare earth elements in the ocean*. Lithology and Mineral Resources. Acta 39(4), pp. 289-307.
- Elderfield, H., (1970). *Chromium speciation in sea water*. Earth and Planetary Science Letters. Acta 9(1), pp. 10-16.
- Environmental resource associates. The industry standard. Catálogo No PPS-46.
- Emerson, S., Cranston, R. y Liss, P. (1979). *Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations*. Deep-sea research. Acta 26, pp. 859-878.
- Emerson S. y Huested S. (1991). *Ocean anoxia and the concentration of molybdenum and vanadium in seawater*. Marine Chemistry. Acta (34), pp. 177–196.
- Farmer, G. (2004). Continental Basaltic Rocks. In: Treatise on Geochemistry. Holland, H.D. and Turekian, K.K. Acta 3, pp. 85-121.
- Francois, R. (1987). *The influence of humic substances on the geochemistry of iodine in nearshore and hemipelagic marine sediments*. Geochimica et Cosmochimica. Acta 51, pp. 2417-2427.

- Froelich, P., Klinkhammer, G., Bender, M., Luedtke, N., Heath, G. y Cullen, D. (1979). *Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis*. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 43, pp. 1075-1090.
- García, E., Hernández, E., Acevedo, O., Prieto, F. y Luna, H. (2014). *Cu, Fe, Mn y Zn en suelos agrícolas localizados al noroeste de Tlaxcala, México*. *Revista Iberoamericana de Ciencias. Acta* 1(2), pp. 2334-2501.
- González De J., Iturralde J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Foninves. *Acta* 2, pp. 620-1031.
- Gromet, L., Dymek, R., Haskin, L. y Korotev, R. (1984) *The 'North American Shale Composite': its compilation, major and trace element characteristics*. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* (48), pp. 2469-2482.
- Gutiérrez, Y. (2008). Caracterización química de una secuencia miocena en una región de la Faja Petrolífera del Orinoco mediante los resultados geoquímicos de la herramienta de espectroscopía elemental. (Trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Hall, G., Vaive, L., Beer, R. y Hoashi, M. (1996). *Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction*. *Journal of Geochemical Exploration. Acta* 56, pp. 59-78.
- Hedberg, H. (1950). *Geology of the eastern Venezuela basin (Anzoátegui-Monagas-Sucre-eastern Guárico portion)*. *Geological Society America. Acta* 61(11), pp. 1173- 1216.
- Herron, M., y Matteson, A., (1993). *Elemental composition and nuclear parameters of some common sedimentary minerals*. *Nuclear Geophysics. Acta* 7(3), pp. 383-406.
- Jacobs, L., Emerson, S. y Huested, S. (1987). *Trace metal geochemistry in the Cariaco Trench*. *Deep Sea Research. Acta* 34, pp. 965-98.
- Jarvie, D. (1991). Total organic carbon (TOC) analysis. Source and migration processes and evaluation techniques: American Association of Petroleum Geologists, Treatise of petroleum geology. Handbook of petroleum geology. Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos, pp. 113-118.
- Jarvis, I. y Jarvis. K. (1985). *Rare-earth Element Geochemistry of Standard Sediments: a study using Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. *Chemical Geology. Acta* 53, pp. 335-344.
- Johnson, W. y Maxwell, J. (1981). *Rock and Mineral Analysis*. John Wiley and Sons. *Acta* 2, pp. 123-135.
- Kersten, M. y Forstner, U. (1989). Speciation of trace elements in sediments. Analytical Methods and Problems. CRC Press. Boca Raton, Florida, Estados Unidos. pp. 245-317.
- Kiser, G. (1987). *Exploration results: Machete area, Orinoco Oil Belt, Venezuela*. *Journal of Petroleum Geology. Acta* 10(2), pp. 149-162.

- Klinkhammer, G. y Palmer, M. (1991). *Uranium in the oceans: where it goes and why*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, pp. 1799–1806.
- Koide, M., Hodge, V., Yang, J., Stallard, M., Goldberg, E., Calhoun, J. y Bertine, K. (1986). *Some comparative marine chemistries of rhenium, gold, silver and molybdenum*. *Applied Geochemistry Acta* 1(6), pp. 705-714.
- Kryc, K., Murray, R. y Murray, D. (2003). *Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe Ca, Mn, P, and Ba in five marine sedimentary reference materials: results from sequential extractions*. *Analytica Chimica Acta* 487, pp. 117–128.
- Lindsey, D. (1999). *An evaluation of alternative chemical classifications of sandstones*. USGS Open File Report. Acta (99), pp.34-23.
- López, J., Bluluz, B., Yuste, A., Mayayo, M. y Fernández-Nieto, C., (2005). *Mineralogical and trace element composition of clay-sized fractions from Albian siliciclastic rocks (Oliete Basin, NE Spain)*. *Clay Minerals Acta* 40, pp. 565-580.
- López, P., y Mandado, J. (2002). *Extracciones químicas secuenciales de metales pesados*. *Estudios Geológicos Acta* 58, pp. 133-144.
- Martín, A. (2013). *Papel de los constituyentes edáficos en la disponibilidad de metales pesados en suelos calcáreos de uso agrícola del área mediterránea. Enfoque químico y biológico*. (Tesis doctoral inédita). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, pp. 275.
- Martínez, Y. y Rivero, C. (2005). *Evaluación de diferentes métodos para determinar las fracciones de metales pesados presentes en el suelo*. *Revista Ingeniería UC Acta* 12, pp. 14-20.
- Martínez, F., Kastner, M., Gallego, D., Rodrigo, M., Nieto, V., y Ortega, M. (2014). *Paleoclimate and paleoceanography over the past 20,000 yr in the Mediterranean Sea Basins as indicated by sediment elemental proxies*. *Quaternary Science Reviews Acta* 107, pp. 25-46.
- Mason, C. y Moore, B. (1982). *Principios de Geoquímica*. Ediciones Omega. Barcelona. 329p.
- McKay, J., Pedersen, T. y Mucci, A. (2007). *Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific) — Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals*. *Chemical Geology Acta* 238, pp. 180-196.
- McLennan, S., Hemming, S., McDaniel, D. y Hanson, G. (1993). *Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics*. In: *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*. Geological Society of America. Acta 285, pp. 21-40.
- McLennan, S. (1989). *Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes*. *Mineralogy and Geochemistry Acta* 21(1), pp. 169-200.

- McManus, J., Nagler, F., Siebert, C. Wheat, C. y De Hammond. (2002). *Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems. Acta 3(12), pp. 1078.
- Méndez, A., Salas, M., Gutiérrez, J. y Martínez, M. (2006). *Quimioestratigrafía de la Formación Pecaya (Oligoceno), noroeste de Venezuela: proveniencia y condiciones redox*. (Trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Mendoza, V., (2001). *Guayana, Los Andes y Sistema Montañoso del Caribe: Geología de Venezuela*. Acta (1), pp. 418.
- Middleton, G. (1972). *Albite of secondary origin in Charny sandstones, Quebec*. Journal of Sedimentary Petrology. Acta 42(2), pp. 341-349.
- Montero, J. (2004). *Determinación, caracterización y correlación de quimiofacies de la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca Central de Falcón, Edo. Falcón-Venezuela*. (Trabajo Especial de Grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Morford, J., y Emerson, S. (1999). *The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments*. Geochimica et Cosmochimica. Acta (63), pp. 1735–1750.
- Navarro, E., Ostos, M. y Yoris, F. (1988). *Revisión y redefinición de unidades litoestratigráficas y síntesis de un modelo tectónico para la evolución de la parte Norte - Central de Venezuela durante el Jurásico Medio - Paleógeno*. Acta Científica Venezolana (39), pp. 427-436.
- Nirel, P., y Morel, F. (1990). *Pitfalls of sequential extractions*. Water Research. Acta (24), pp. 1055-1056.
- Nesbitt, H. y Young, G. (1982). *Early Proterozoic climate and plate motions inferred from major element chemistry of lutites*. Nature. Acta (299), pp. 715-717.
- Norrish, K., y Patterson, J. (1976). *Characterization of vanadiferous clays, Julia Creek, Queensland*. Geological Society of Australia. Acta (25), pp. 756-757.
- Noya, J. (2001). *Estudio de la Proveniencia y Ambiente de sedimentación de la Formación Pedregoso, Estado Falcón*. (Trabajo Especial de Grado). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Orians, K., y Bruland, K. (1986). *The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean*. Earth Planet Science. Acta (78), pp. 397-410.
- Patterson, J.M. y Wilson, J.G. (1953). *Oil fields of Mercedes region, Venezuela*. American Association of Petroleum. Acta 37(12), pp. 2705-2733.

- Pearse, T., Besly, B., Wray, D. y Wright, D. (1999). Chemostratigraphic: A method to improved interwell correlation in barren sequences – a case study using onshore. Duckmantian/Stephanian Sequences (West midlands, U.K.). *Sedimentary Geology*. Acta 124, pp. 197-220.
- Peirson, A. (1965a). *Geology of north-central Venezuela*. Informe inédito, Creole Petroleum Corporation. Corpoven, pp. 337.
- Peirson, A. (1965b). *Geology of the Guárico mountain front. Geología del flanco sur de las montañas de Guárico*. Asociación Venezolana de Geología, Mina y Petróleo. Acta 8(7), pp. 183-212.
- Petróleos de Venezuela, S.A. (PDVSA-CVP). (2012). Proyecto Orinoco magna reserva. Caracas.
- Pettijohn, F.J. (1976). *Rocas Sedimentarias*. Editorial Universitaria de Buenos Aires, 731
- Pettijohn, F., Potter, P. y Siever, R. (1972). *Sand and sandstone*. New York, Springer, pp. 618.
- Pettijohn, F. (1963). *Chemical composition of sandstones-excluding carbonate and volcanic sands*, In Fleischer, M., ed., *Data of Geochemistry*. Geological Survey Professional. Acta (440-S), pp. 21.
- Piovano, E., Ross, R., Guevara, R., Arribére, M. y Depetris, P. (1999). *Geochemical tracers of source rocks in a Cretaceous to Quaternary sedimentary sequence (Eastern Sierras Pampeanas, Argentina)*. *Journal of South American Earth Sciences*. Acta (12), pp. 489-500.
- Pons, M., Guerrero, A., Zavala, J., Alarcón A. (2011). *Extracción de hidrocarburos y compuestos derivados del petróleo en suelos con características físicas y químicas diferentes*. Universidad y ciencia Trópico húmedo. Acta 27(1), pp.1-15.
- Price, N., Calvert, S. y Jones, P. (1970). *The distribution of iodine and bromine in the sediments of the southwestern Barents Sea*. *Journal of Marine Research*. Acta (28), pp. 22-34.
- Price, N. y Calvert, S. (1977). *The contrasting geochemical behaviours of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf*. *Geochimica et Cosmochimica*. Acta (41), pp. 1769-1775.
- Raiswell, R., Buckley F., Berner R., y Anderson T. (1988). *Degree of pyritisation as a paleoenvironmental indicator of bottom water oxygenation*. *Journal Sedimentary Petroleum*. Acta (58), pp. 812-819.
- Raiswell, R., y Canfield, D. (1996). *Rates of reaction between silicate minerals and dissolved sulfide in Peru Margin sediments*. *Geochimica et Cosmochimica*. Acta (60), pp. 2777-2787.
- Raksataya, M., Langdon, A. y Kim, N. (1996). *Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods*. *Analytica Chimica*. Acta (332), pp. 1-14.

- Rauret, G., López, J., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. y Quevauviller, P. (1999). *Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials*. Environmental Monitoring and Assessment. Acta (1), pp. 57-61.
- Reimann, C., Filzmoser, P. y Garret, R. (2002). *Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities*. Applied Geochemistry. Acta (17), pp. 185-206.
- Rimmer, S. (2004). *Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA)*. Chemical Geology. Acta (206), pp. 373-391.
- Robbins, K., Heat, G., Lyle, M. (1984). *A sequential extraction procedure for partitioning elements among coexisting phases in marine sediments*. College of Oceanography. Ref 84-3. Oregon State Univ., Corvalli, pp. 55.
- Rodríguez, O. (2009). *Estudio sedimentológico y bioestratigráfico pozos MCH-7-22, MCH-8-6 Y MCH-12-10, Proyecto Orinoco magna reserva, Área Boyacá*. Pto La Cruz. PDVSA, pp. 62.
- Roser, B., Cooper, R., Nathan, S. y Tulloch, A. (1996). *Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance and tectonic setting of the lower Paleozoic terranes of the west coast and Nelson, New Zeland*. New Zeland Journal of Geology. Acta (39), pp. 1-16.
- Roser, B. y Korsch, R. (1986). *Determination of tectonic setting sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio*. Journal of Geology. Acta 94(5), pp. 635-650.
- Salazar, E. (2014). *Modelado estructural 3D del campo Cerro Negro (Bloque Carabobo) Faja Petrolífera del Orinoco, Estado Anzoátegui, Venezuela*. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Salomons, W., y Forstner, U. (1980). *Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact*. Environmental Technology. Acta (1), pp. 506-517.
- Sánchez, J. (2007). *Estudio isotópico de algunos crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco*. (Trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela. Caracas, pp. 122.
- Sepúlveda, G. (2009). *Estudio biogeoquímico del embalse Suata de acuerdo al contenido de metales pesados en sus sedimentos, aguas y peces*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- Sifontes, R. (2000). *El granito anorogénico de las Tapias: petrología y geoquímica, cordillera de Mérida (parte meridional), Bailadores, estado Mérida, Venezuela*. (Trabajo de ascenso). Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Silva, A., Azevedo, M., Valle Aguado, B., Nogueira, J., Santos, T. y Silva, F. (2014). *Características petrográficas y geoquímicas de los paragneises de Granja (Dominio Medio Coreaú, NW Ceará, Brasil)*. Estudios Geológicos. Acta 70(2).

- Simeonov, V., Stratis, J., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A. (2003). Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Research. Acta* (37), pp. 4119-4124.
- Skoog D., Donald M., James F. y Stanley R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición. Editorial CENGAGE Learning. México, pp.1042.
- Solano, A. (2005). *Estudio de la movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc*. (Tesis doctoral inédita). Universidad de Murcia. Murcia, España, pp. 267.
- Spalletti, L., Schwarz, E. y Veiga, G. (2014). *Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: Los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina*. *Andean Geology. Acta* (41), pp. 410-435.
- Surdam, R., Crossey, L., Hagen, E. y Heasler, H. (1989). *Organic-Inorganic interactions and sandstone diagenesis*. American Association of Petroleum Geologists. *Acta* 73, pp. 1-23.
- Tessier, A., Campbell, P., y Bisson, M. (1979). *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. *Analytical Chemical. Acta* (51), pp. 844-851.
- Thomas, R., Ure, A., Davidson, C., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R., y López, J. (1994). *Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments*. *Analytica Chimica. Acta* (286), pp. 423-429.
- Tribouillard, N., Algeo, T., Lyons, T., y Riboulleau, A. (2006). *Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies*. *Chemical Geology. Acta* 232(1), pp. 12-3.
- Taylor, S. y McLennan, S. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford Blackwell Sci. Publ. 3 12
- Tyson, R., y Pearson, T. (1991). *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geological Society of London Special Publication. *Acta* 58, pp. 470.
- Ure A., Quevauviller P., Muntau H., y Griepink B., (1993), *Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, Int.* *Journal Environment Analytical Chemistry. Acta* (51), pp. 135-151.
- Van den Bold, W. (1972). *Ostrácodos del post-Eoceno de Venezuela y regiones vecinas*. Memorias del IV Congreso Geológico Venezolano., Caracas, Ministerio de Minas e Hidrocarburos. *Acta* (2), pp. 999-1071.
- Vera, M. (2014). *Integración del modelo estratigráfico con la geoquímica de elementos metálicos de la Formación Oficina en el Bloque Carabobo perteneciente a la Faja Petrolífera del Orinoco*. (Tesis especial de grado). PDVSA. Universidad de los Andes. Edo. Mérida, pp. 119.

- Viets, F. (1962). *The chemistry and availability of micronutrients in soils*. Journal of Agriculture and Food Chemistry. Acta (10), pp. 174-178.
- Villarroel V., (2007). *Estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío) Cuenca Central de Falcón, Venezuela*. Trabajo Especial de Grado, instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 105p.
- Walker, T. (1967). *Formation of red beds in modern and ancient deserts*. Geological Society of America Bulletin. Acta 78(3), pp. 353-368.
- Wanty, R., y Goldhaber, M. (1992). *Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks*. Geochimica et Cosmochimica. Acta (56), PP. 1471-1483.
- Winchester, J. y Floyd, P. (1977). *Geochemical discrimination of different magma series and the differentiation products using immobile elements*. Chemical Geology. Acta (20), pp. 325-343.
- Zhen, Y., Zongqi, W., Quanren, Y., Tao, W. y Xianqing, G. (2012). *Geochemical constraints on the provenance and depositional setting of the Devonian Liuling Group, East Qinling Mountains, Central China: implications for the tectonic evolution of the Qinling Orogenic Belt*. Journal of Sedimentary Research. Acta (82), pp. 9-20.
- Zheng Y., Anderson R., Van Geen A., y Fleisher M. (2002). *Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation*. Geochimica et Cosmochimica. Acta 66 (10), pp. 1759-1772.
- Zheng, Y., Anderson, R., Van Geen, A., y Kuwabara, J. (2000). *Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin*. Geochimica et Cosmochimica. Acta (64), pp. 4165–4178.

9- APÉNDICE

Apéndice 1.

Reactivos y materiales de referencia certificados

Tabla 1a. Reactivos y materiales de referencia

Reactivo	Marca
Ácido clorhídrico	MERCK
Ácido nítrico	J.T. Bajer
Ácido fluorhídrico	MERCK
Ácido acético	MERCK
Clorhidrato de hidroxilamina	Aldrich Chemical Company, Inc.
Suelo sintético (N° 502-062)	LECO
Fenantreno (N° 533837520)	Carlo Erba Instruments
D035 metales traza en suelo	Environmental Resource associates
sedimentos de lago	BCR-701

Apéndice 2.

Equipos y condiciones de análisis

Tabla 2a. Características principales del equipo DRX (PDVSA-INTEVEP).

Equipo	Difracción de rayos-X
Marca	PANalytical
Modelo	X'pert PRO
Equipo	ee
Detector	Fotomultiplicador X'celerator
Potencia	45 Kw
Amperaje	40 Ma
Barrido	De 3 a 80°
Tubo de radiación	De Cu (Longitud de onda 1,54 Å)
Monocrómador	De grafito

Tabla 2b. Características principales del equipo de microondas (PDVSA-INTEVEP).

Marca	CEM corporation
Modelo	Mars 5
Voltaje	1200 W
Temperatura	0-180 °C
Presión	0-10 atm

Tabla 2c. Características principales del equipo ICP-MS (PDVSA-INTEVEP).

Equipo	Espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado
Marca	Agilent
Modelo	7500ce
Sistema de introducción resistente a HF	Nebulizador concéntrico
	Cámara ciclónica
	Sistema desolvatador SPIRO
	Antorcha con inyector de alúmina
Potencia del plasma	1500 W
Celda de reacción octopolar	4 ml/min He

Tabla 2d. Características principales del equipo ICP-OES (PDVSA-INTEVEP).

Equipo	Espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado	
Marca	Varian	
Modelo	Vista-Pro	
Nebulizador de flujo paralelo	Marca	Burgener
	Modelo	Miramist
	Flujo de gas	Plasmógeno de 15 L/min
		Auxiliar de 0,21 L/min
Sistema humidificador de Argón	Marca	Glass xpansion
	Modelo	Niagara
	Flujo de gas	Argón de 0,70 L/min
Cámara	Sturman master	
Temperatura del plasma	7000 a 8000K	

Tabla 2e. Longitudes de onda para cada elemento analizado en el ICP-OES (PDVSA-INTEVEP)

Elemento	Longitud de onda
Al	396,152
Ca	317,933
Fe	238,204
K	766,491
Mg	280,270
Na	589,592
S	181,972

Apéndice 3.

Concentración de las variables

Tabla 3a. Concentración de las variables fracción reducible- Extracción química secuencial

Muestra	Fe	K	Mg	Mn	Pb	S	Zn
2581'8"	226,98	114,35	199,52	23,91	7,15	84,21	39,49
2583'3"	187,73	151,23	14,19	6,75	8,68	109,50	3,15
2596'1"	1442,13	69,41	2,43	0,60	1,35	354,29	1,43
2598'	1551,36	82,36	4,34	0,42	0,98	656,15	3,06
2671'5"	428,98	82,60	31,21	1,15	2,61	200,06	4,50
2671'8"	273,35	56,04	55,47	2,43	3,02	72,70	21,63
2672'8"	1132,17	94,63	12,27	1,03	0,90	479,05	7,96
2680'10"	1200,64	26,80	7,49	1,03	0,90	591,89	7,96
2683'6"	243,76	29,90	55,06	7,22	3,52	172,82	22,82
2757'	1307,54	48,55	6,01	0,28	1,68	858,65	7,00
2757'2"	1794,66	85,73	13,53	1,60	1,77	523,17	11,55
2774'	14,42	28,76	14,94	0,55	0,39	15,89	2,51
2774'2"	23,53	17,68	2,55	0,18	0,55	1,01	1,17
2790'7"	548,10	59,86	41,20	6,13	2,21	55,27	16,24
2790'9"	578,76	63,96	33,96	6,17	3,29	59,67	15,08
2812'6"	145,03	32,85	17,20	2,16	1,58	35,64	6,10
2813'5"	87,23	22,26	39,72	2,73	3,39	50,41	4,23
2816'	1,32	19,20	5,63	1,23	2,13	14,43	2,48
2817'7"	116,62	12,60	6,15	1,14	1,10	30,14	2,51
2819'	1059,28	18,00	2,80	0,13	0,86	295,60	1,30

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 3b. Concentración de las variables fracción oxidable-Extracción química secuencial

Muestra	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn
2581'8''	554,67	518,92	60,00	3,11	3,21	8,06	123,14	26,20
2583'3''	886,60	434,57	88,77	3,81	1,16	5,63	312,54	5,78
2596'1''	2568,03	126,33	12,29	2,59	0,21	2,87	1022,25	4,48
2598'	4371,91	306,33	10,78	3,94	3,07	5,21	2301,99	5,61
2671'5''	1664,90	25,81	57,38	2,44	0,21	3,66	791,97	4,35
2671'8''	1704,00	74,37	7,37	2,65	0,21	2,81	1533,13	6,56
2672'8''	6067,39	27,34	62,01	7,24	4,48	3,67	4737,94	12,18
2680'10''	7040,43	491,87	31,55	9,83	5,55	6,61	2694,99	21,73
2683'6''	1031,24	81,24	11,04	2,75	0,89	3,85	715,47	17,44
2757'	6224,51	597,88	29,84	2,79	0,95	5,13	3729,93	23,66
2757'2''	13976,62	1070,40	58,76	6,00	1,17	5,94	9755,05	36,27
2774'	89,83	30,18	12,01	1,03	0,53	0,53	97,26	2,61
2774'2''	67,74	11,39	6,94	0,37	0,21	0,43	46,21	3,24
2790'7''	1342,18	58,42	134,68	8,25	1,56	1,58	112,32	10,59
2790'9''	1357,21	53,76	103,42	7,97	1,48	3,81	204,58	10,13
2812'6''	570,72	39,65	80,54	3,47	1,13	1,08	105,68	5,99
2813'5''	346,82	17,61	27,13	3,27	1,74	3,86	275,56	20,84
2816'	281,23	31,81	24,03	2,19	2,11	2,70	186,37	4,45
2817'7''	471,58	20,50	26,95	2,44	8,04	1,33	161,58	6,97
2819'	5626,42	63,82	10,55	1,51	0,21	7,31	2266,30	7,15

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 3c. Concentración de las variables determinadas en la extracción digestión total

Muestra	%Al ₂ O ₃	%CaO	%COT	%Fe ₂ O ₃	%K ₂ O	%MgO	%Na ₂ O	%MnO
2581'8''	6,6	0,0	0,5	1,4	1,2	0,2	0,3	5,1
2583'3''	7,5	0,3	0,7	1,4	1,2	0,2	0,4	4,8
2598'	7,5	0,2	0,3	1,2	1,7	0,1	0,4	5,2
2671'5''	7,2	0,2	0,3	1,1	0,2	0,0	0,2	4,0
2672'8''	6,2	0,3	0,9	1,1	0,8	0,0	0,3	8,3
2680'10''	7,4	0,2	0,7	1,2	2,2	0,0	0,2	4,7
2683'6''	7,6	0,3	0,3	0,8	0,7	0,1	0,4	4,8
2757'	6,4	0,2	0,7	1,3	0,8	0,0	0,2	6,7
2774'	5,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,0	0,1	3,2
2774'2''	2,6	0,1	0,5	0,1	0,0	0,0	0,1	3,8
2812'6''	6,4	0,3	0,2	0,3	0,1	0,0	0,2	4,5
2813'5''	6,5	0,1	0,2	0,7	0,1	0,1	0,8	13
2816'	6,3	0,2	0,2	0,4	0,0	0,0	0,2	11
2817'7''	4,9	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,2	2,5
2819'	6,2	0,0	0,3	0,7	0,0	0,0	0,0	9,8
Muestra	%S	Cd	Ce	Co	Cr	Eu	La	Mo
2581'8''	0,2	1,1	137	8,9	156	3,3	44,24	1,2
2583'3''	0,2	1,0	0,4	3,7	109	0,0	0,2	1,3
2598'	0,6	1,5	36	6,1	36	0,4	15,78	2,5
2671'5''	0,2	1,1	0,3	3,4	32	0,0	0,13	2,8
2672'8''	0,8	0,6	51	3,7	17	0,4	32,52	2,4
2680'10''	0,6	0,3	3,2	4,1	22	0,0	1,04	1,9
2683'6''	0,2	1,5	4,9	9,5	60	0,1	2,1	2,7
2757'	0,8	0,3	21	6,1	8,1	0,3	11,6	1,5
2774'	0,1	0,7	72	0,8	22	0,7	28,27	0,7
2774'2''	0,1	0,7	29	0,6	18	0,3	13,64	0,7
2812'6''	0,1	0,7	40	1,3	16	0,7	15,35	0,4
2813'5''	0,1	0,8	30	0,9	24	1,0	11,52	0,4
2816'	0,1	1,3	73	1,7	41	1,6	40,38	0,5
2817'7''	0,1	0,5	9,4	1,0	68	0,2	5,17	0,4
2819'	0,2	1,2	5,0	8,0	20	0,2	2,42	1,1
Muestra	Ni	Pb	Sm	Th*	U	V	Y	
2581'8''	23	59	19,	28	7,1	129	18	
2583'3''	15	60	0,1	1,7	5,0	120	0,4	
2598'	14	54	3,3	10	9,4	71	4,2	
2671'5''	11	58	0,1	0,9	8,5	43	0,4	
2672'8''	16	28	2,9	9,0	3,8	59	6,4	
2680'10''	9,0	30	0,6	3,6	4,1	35	0,4	
2683'6''	23	83	0,8	4,8	14	123	0,7	
2757'	4,9	17	2,3	5,6	2,9	27	3,0	
2774'	3,2	14	4,9	8,2	4,7	33	4,2	
2774'2''	2,7	10	2,1	3,6	3,5	28	6,1	
2812'6''	6,6	19	4,7	6,2	3,7	35	7,2	

2813'5''	7,8	28	5,1	15,5	6,8	81	11
2816'	14	19	7,9	18,5	9,6	84	56
2817'7''	45	9,2	1,3	4,1	5,6	42	3,2
2819'	8,1	19	1,0	4,8	21	83	2,4

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Apéndice 4.

Parámetros estadísticos

Tabla 4a. Características del material de referencia BCR-701 (Modificado de Sepúlveda, 2009)

	Elemento	Valor certificado	Valor obtenido	CV (%)
Extracto 2. Fracción reducible	Cr	45.7 ± 2.0	83,4 ±1,5	2
	Ni	26.6 ± 1.3	34,8 ±0,3	1
	Pb	126 ± 3	112 ±0,3	1
	Zn	114 ± 5	132 ±1,8	1
Extracto 3. Fracción oxidable	Cr	143 ± 7	113 ±5,1	4
	Ni	15.3 ± 0.9	32,9 ±2,2	7
	Pb	9.3 ± 2.0	10,5 ±1,1	10
	Zn	45.7 ± 4.0	92,9 ±2,1	2

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 4b. Concentraciones certificadas del patrón Trace Metals in Soil (Environmental resource associates)

Elementos	Valor certificado	Valor obtenido	Límites aceptados
Na	282	9885	143 – 421
Mg	1960	1184	1350 – 2580
Al	6050	28841	1860 -10200
K	1930	23198	1230 – 2630
Ca	3390	4474	2570 – 4210
V	98,3	142	68,8 – 128
Cr	137	172	106 – 168
Mn	326	600	246 – 406
Fe	11300	18617	4810 – 17700
Co	64,2	57	54,4 – 74
Ni	176	159	138 – 214
Zn	246	162	189 – 303
As	193	151	153 – 233
Mo	66,8	79	53 - 80,6
Ag	116	122	63,5 – 169
Cd	128	122	103 – 153
Sb	69,1	181	15,1 – 123
Ba	429	1613	341 – 517
Pb	163	310	126 – 200

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 4c. Réplicas de las muestras realizadas para la fracción reducible-Extracción secuencial

Réplica	2683'6''	2683'6''	2683'6''	$\bar{x}$	S	CV
Fe	215,63	217,16	298,49	243,76	47,40	19,45
K	20,23	26,58	42,87	29,90	11,68	39,06
Mg	64,53	72,76	27,88	55,06	23,89	43,39
Mn	3,05	14,74	3,87	7,22	6,53	90,44
Pb	3,43	3,34	3,81	3,52	0,25	7,01
S	156,65	131,01	230,80	172,82	51,83	29,99
Zn	20,07	21,32	27,08	22,82	3,74	16,40
Elemento	2813'5''	2813'5''	2813'5''	$\bar{x}$	S	CV
Fe	90,61	78,09	92,99	87,23	8,00	9,18
K	15,14	33,55	18,10	22,26	9,88	44,39
Mg	43,98	26,80	48,40	39,72	11,41	28,73
Mn	1,73	1,67	4,78	2,73	1,78	65,31
Pb	3,17	3,58	3,43	3,39	0,21	6,18
S	60,85	56,38	33,99	50,41	14,39	28,55
Zn	5,04	4,30	3,35	4,23	0,85	20,05

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 4d. Réplicas del BCR realizadas para la fracción reducible-Extracción secuencial

Réplicas	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	$\bar{x}$	S	CV
Cr	85,17	82,44	82,59	83,40	1,53	1,83
Co	4,12	4,22	4,17	4,17	0,05	1,19
Fe	9250,50	9178,06	9369,97	9266,18	96,91	1,05
K	182,47	157,38	23,90	121,25	85,24	70,30
Mg	1173,77	1174,63	1268,98	1205,79	54,72	4,54
Mn	160,46	164,70	161,43	162,20	2,23	1,37
Mo	0,34	0,33	0,36	0,34	0,01	3,71
Ni	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Pb	112,83	112,25	112,42	112,50	0,30	0,27
V	13,60	13,82	13,94	13,79	0,17	1,25
Zn	129,80	132,31	133,25	131,79	1,79	1,36

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 4e. Réplicas de las muestras realizadas para la fracción oxidable-Extracción secuencial

Réplica	2683'6''	2683'6''	2683'6''	$\bar{x}$	S	CV
Fe	980,69	1061,43	1051,61	1031,24	44,06	4,27
K	73,25	87,86	82,61	81,24	7,40	9,11
Mg	11,84	11,24	10,05	11,04	0,91	8,26
Mn	2,23	3,27	2,75	2,75	0,52	18,95
Pb	3,61	4,30	3,64	3,85	0,39	10,07
S	647,25	737,36	761,80	715,47	60,33	8,43
Zn	13,18	20,29	18,86	17,44	3,76	21,57
Réplica	2813'5''	2813'5''	2813'5''	$\bar{x}$	S	CV
Fe	353,84	349,91	336,72	346,82	8,97	2,59
K	19,04	16,55	17,25	17,61	1,29	7,30
Mg	33,84	20,40	27,15	27,13	6,72	24,77
Mn	7,01	1,78	2,32	3,70	2,88	77,81
Pb	2,95	2,60	2,83	2,79	0,18	6,39
S	270,95	280,38	275,36	275,56	4,72	1,71
Zn	3,20	3,33	2,50	3,01	0,44	14,78

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 4e. Réplicas del BCR realizadas para la fracción oxidable-Extracción secuencial

Réplicas	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	$\bar{x}$	S	CV
Cr	115,05	118,44	108,40	113,96	5,11	4,48
Co	6,04	6,01	5,44	5,83	0,34	5,77
Fe	5,30	5,49	5,10	5,29	0,19	3,62
K	2,47	2,53	2,45	2,48	0,04	1,72
Mg	3,10	2,94	3,09	3,04	0,09	3,02
Mn	174,06	175,76	158,41	169,41	9,57	5,65
Mo	0,92	0,91	0,68	0,84	0,14	16,16
Ni	34,26	34,08	30,33	32,89	2,22	6,74
Pb	11,30	10,77	9,27	10,45	1,06	10,10
V	19,22	19,36	16,51	18,36	1,60	8,74
Zn	95,38	91,93	91,44	92,91	2,15	2,31

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tabla 4f. Réplicas de las muestras realizadas por Digestión total

Réplica	2774'	2774'	2774'	$\bar{x}$	S	CV
%Al ₂ O ₃	4,9	5,3	5,0	5,1	0,2	4,4
%CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	18
%Fe ₂ O ₃	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	10
%K ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	15
%MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	69
%Na ₂ O	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	22
%MnO	3,4	3,0	3,0	3,2	0,2	7,3
Cd	0,8	0,8	0,6	0,7	0,1	14
Ce	64	60	92	72	18	24
Co	0,9	0,7	0,7	0,8	0,1	13
Cr	24	20	20	22	2,4	11
Eu	0,6	0,6	0,9	0,7	0,2	22
La	25	23	36	28	7,0	25
Mo	0,8	0,7	0,7	0,7	0,1	8,8
Ni	3,7	3,0	3,0	3,2	0,4	13
Pb	12	15	15	14	1,6	11
Sm	4,4	4,3	6,0	4,9	1,0	20
Th*	7,3	7,3	10	8,2	1,6	20
U	4,3	5,0	4,7	4,7	0,3	6,6
V	36	31	32	33	2,7	8,2
Y	4,3	3,1	5,1	4,2	1,0	24

Concentraciones indicadas en ppm (mg/Kg)

Tratamiento estadístico

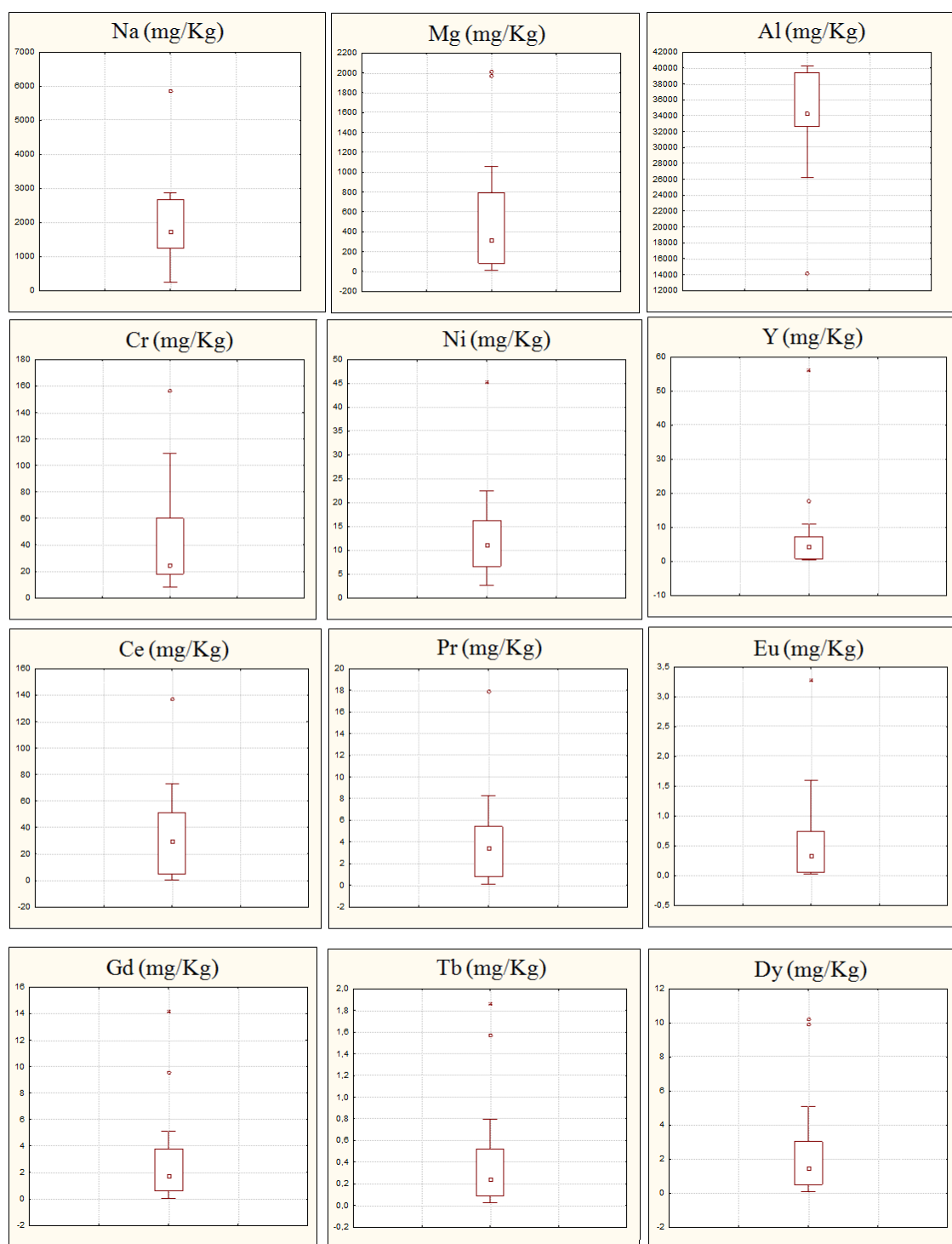


Figura 5a. Cajas graficas elementos Na, Mg, Al, Cr, Ni, Y, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy

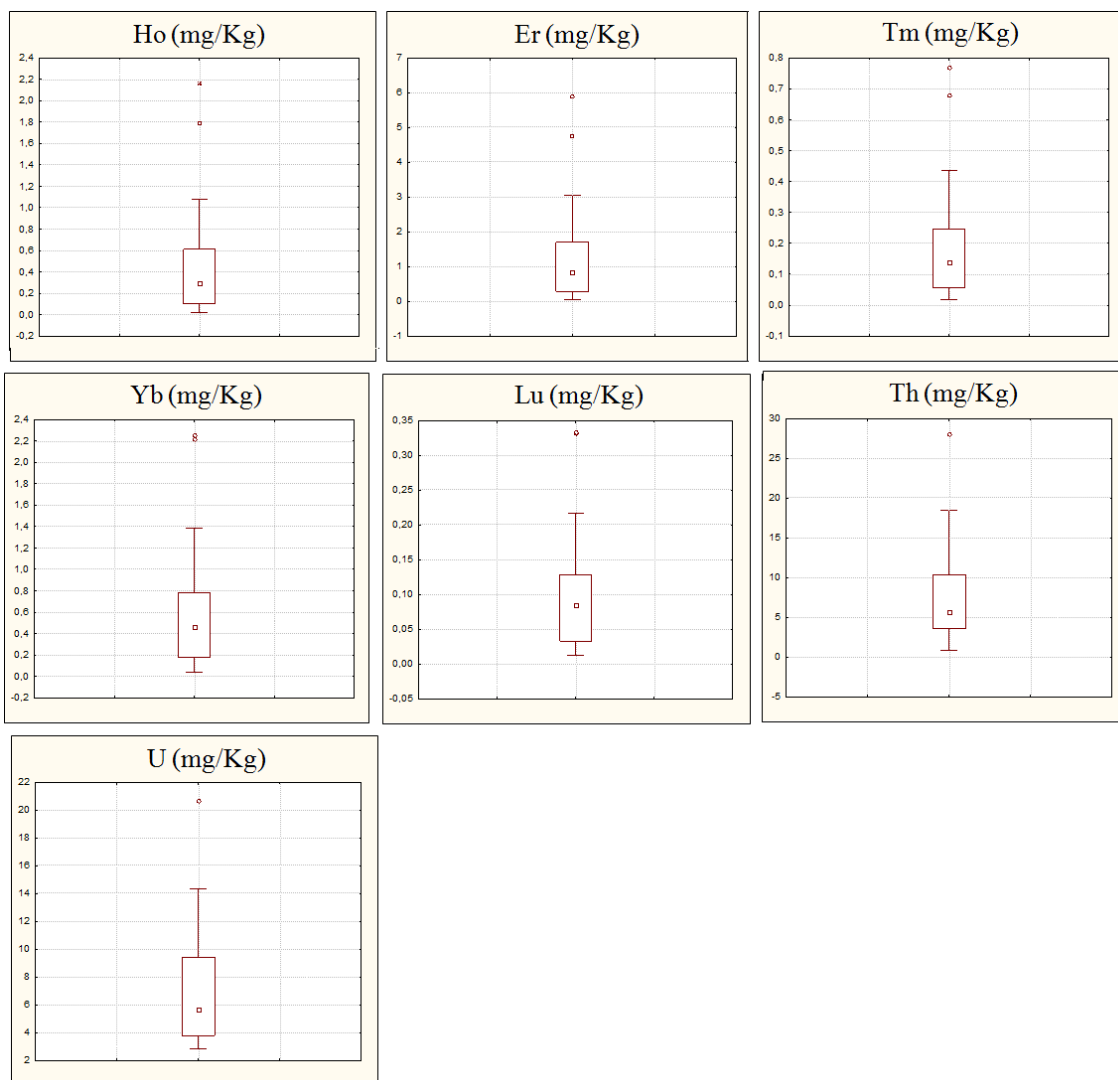


Figura 5b. Cajas graficas elementos Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U

Tabla 5a. Pruebas de normalidad realizadas a las variables digestión total. Las variables resaltadas no presentan distribución normal

Elemento	Prueba de Kolmogorov- Smirnov (datos crudos)	Prueba de Kolmogorov- Smirnov (datos estandarizados)
Al	0,25	0,18
Ca	0,15	0,15
Cd	0,13	0,13
Ce	0,18	0,17
Co	0,17	0,17
COT	0,23	0,23
Cr	0,26	0,25
Dy	0,29	0,23
Er	0,28	0,23
Eu	0,26	0,23
Fe	0,18	0,18
Gd	0,24	0,19
Ho	0,29	0,23
K	0,27	0,27
La	0,21	0,21
Lu	0,24	0,15
Mg	0,19	0,21
Mn	0,28	0,28
Mo	0,17	0,17
Na	0,23	0,14
Nd	0,20	0,20
Ni	0,20	0,11
Pb	0,22	0,22
Pr	0,20	0,16
S	0,30	0,30
Sm	0,25	0,16
Tb	0,27	0,20
Th	0,22	0,22
Tm	0,25	0,18
U	0,18	0,18
V	0,20	0,20
Y	0,33	0,19
Yb	0,26	0,18
D_α al 95% de confianza = 0,34 D_α crítico al 95% de confianza= 0,22 Distribución no normal ($D > D_\alpha$)		

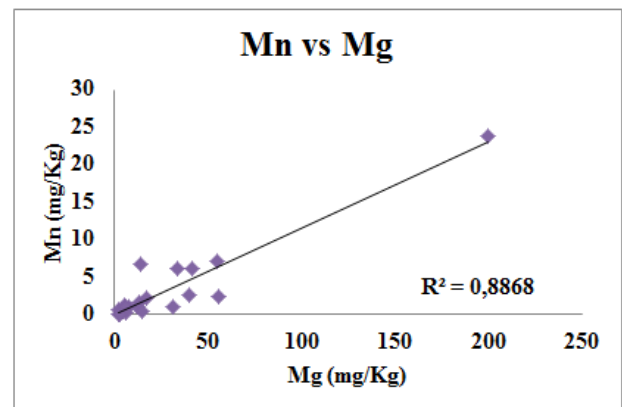
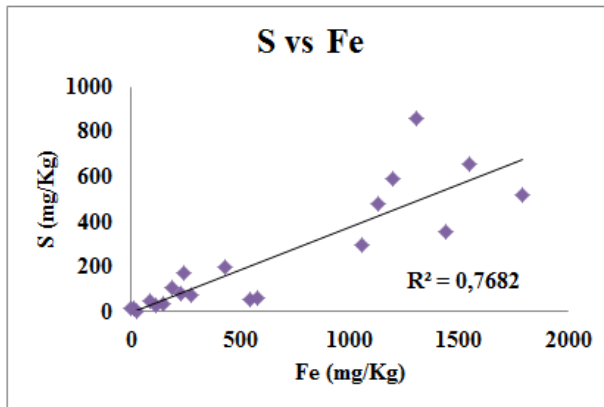
Tabla 5b. Coeficiente de correlación de Pearson

Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	S	Sm	Th*	U	V	Y
1,00											
0,28	1,00										
-0,04	-0,16	1,00									
0,23	-0,17	-0,01	1,00								
0,10	-0,23	0,05	0,19	1,00							
0,48	-0,26	0,60	0,38	0,31	1,00						
0,04	0,34	0,52	-0,14	-0,09	0,05	1,00					
0,30	-0,01	-0,22	0,11	0,15	0,14	-0,10	1,00				
0,27	0,21	-0,13	0,23	0,18	0,16	0,07	0,89	1,00			
0,06	0,19	0,10	-0,08	0,16	0,33	-0,16	-0,04	0,09	1,00		
0,63	0,12	0,07	0,38	0,37	0,70	-0,11	0,39	0,44	0,55	1,00	
0,04	0,35	-0,36	-0,06	0,00	-0,20	-0,13	0,50	0,59	0,09	0,22	1

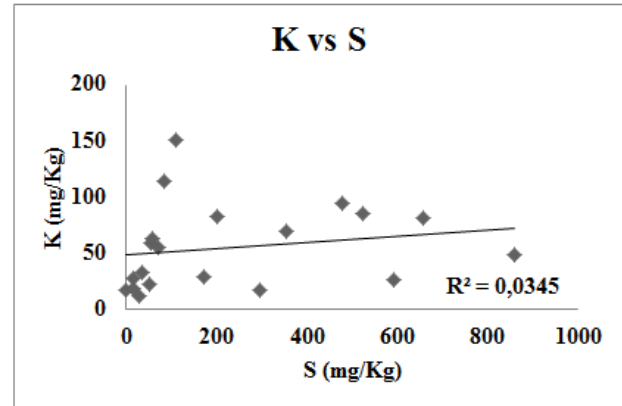
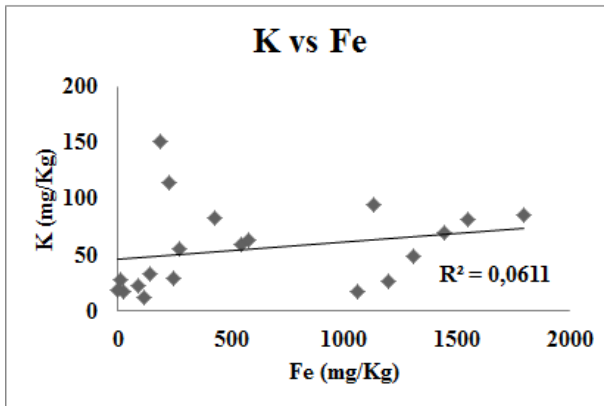
Tabla 5c. Continuación del coeficiente de correlación de Pearson

	Al	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	COT	Cr	Eu	Fe	K	La
Al	1,00											
Ba	0,46	1,00										
Ca	0,29	0,18	1,00									
Cd	0,32	-0,04	-0,07	1,00								
Ce	-0,04	0,05	-0,30	-0,02	1,00							
Co	0,33	0,34	-0,12	0,15	0,14	1,00						
COT	-0,02	0,36	0,14	-0,31	-0,01	0,20	1,00					
Cr	0,24	0,21	0,01	0,21	0,39	0,32	0,05	1,00				
Eu	0,00	0,13	-0,35	0,10	0,86	0,17	-0,10	0,59	1,00			
Fe	0,62	0,64	0,11	0,27	-0,03	0,52	0,54	0,30	0,08	1,00		
K	0,43	0,68	0,22	-0,13	0,01	0,42	0,53	0,31	0,03	0,59	1,00	
La	-0,03	-0,02	-0,22	-0,06	0,93	0,09	0,04	0,19	0,65	-0,06	-0,07	1,00
Mg	0,54	0,49	0,06	0,34	0,09	0,25	0,07	0,69	0,30	0,60	0,29	-0,08
Mn	0,16	0,23	-0,03	0,50	-0,10	-0,04	-0,09	-0,11	0,02	0,38	-0,29	-0,06
Mo	0,37	0,22	0,20	0,15	-0,06	0,59	0,41	-0,05	-0,26	0,52	0,47	0,06
Na	0,28	0,03	0,29	-0,06	0,01	-0,07	-0,04	0,20	0,13	0,07	0,23	-0,03
Ni	0,10	-0,03	0,26	-0,01	0,12	0,14	-0,16	0,57	0,16	-0,09	0,09	0,11
Pb	0,60	0,23	0,35	0,28	0,10	0,58	0,08	0,56	0,12	0,43	0,48	0,04
S	0,24	0,58	0,23	-0,18	0,04	0,43	0,53	-0,18	-0,14	0,63	0,41	0,19
Sm	0,00	0,17	-0,34	0,08	0,88	0,20	-0,08	0,58	0,99	0,09	0,07	0,68
Th*	0,17	0,14	-0,25	0,21	0,87	0,18	-0,14	0,46	0,89	0,15	0,01	0,79
U	0,28	-0,19	-0,07	0,53	-0,13	0,47	-0,42	0,12	-0,02	0,02	-0,14	-0,14
V	0,44	0,20	0,17	0,46	0,21	0,48	-0,03	0,76	0,42	0,35	0,23	0,10
Y	-0,02	-0,01	-0,16	0,28	0,44	-0,18	-0,23	0,12	0,56	-0,10	-0,27	0,46

Elementos que presentaron buena correlación



Elementos que presentaron ausencia de correlación



Elementos que presentaron correlación negativa

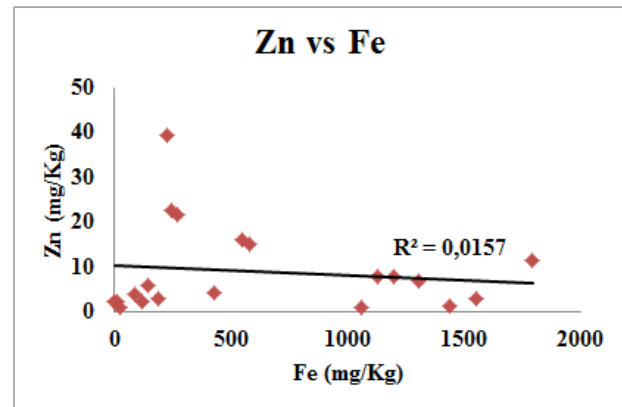
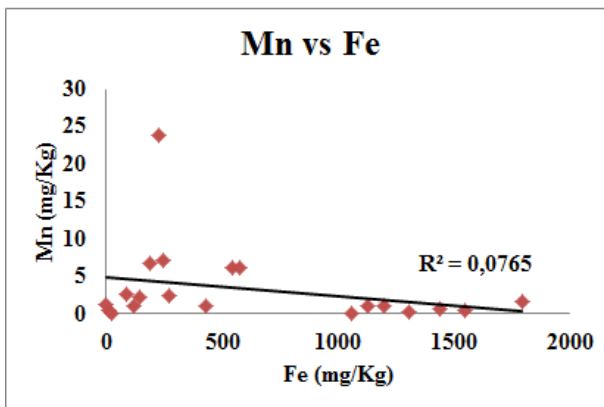
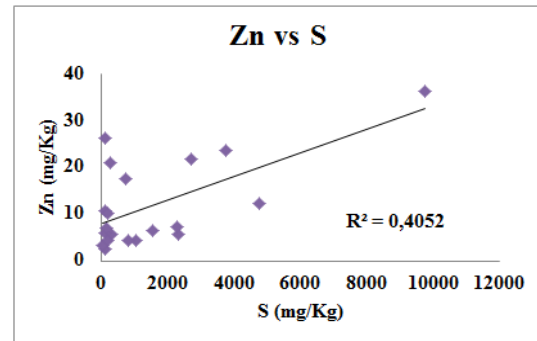
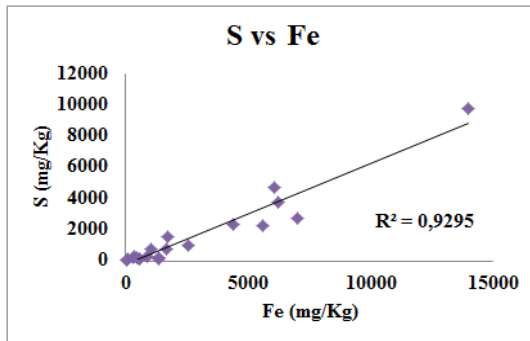
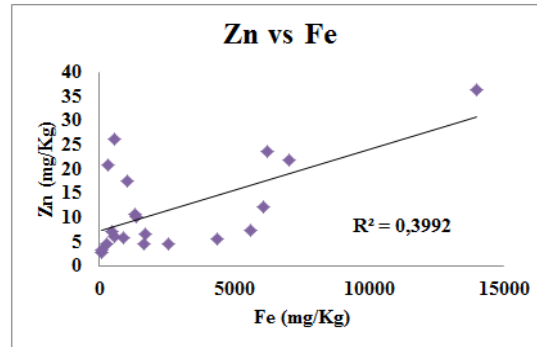
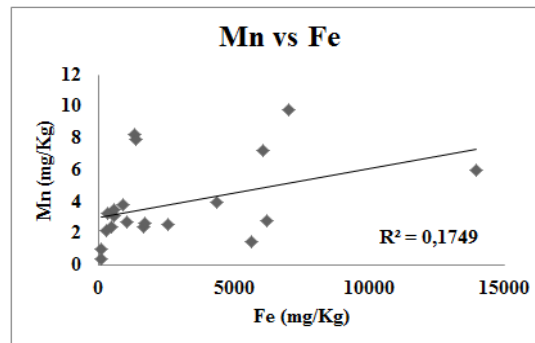


Figura 5c. Diagramas de dispersión fracción reducible-extracción secuencial

Elementos que presentaron buena correlación



Elementos que presentaron ausencia de correlación



Elementos que presentaron correlación negativa

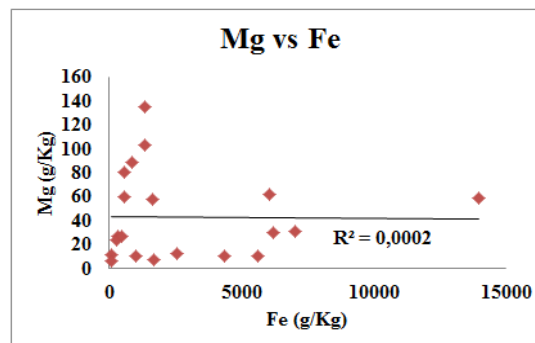
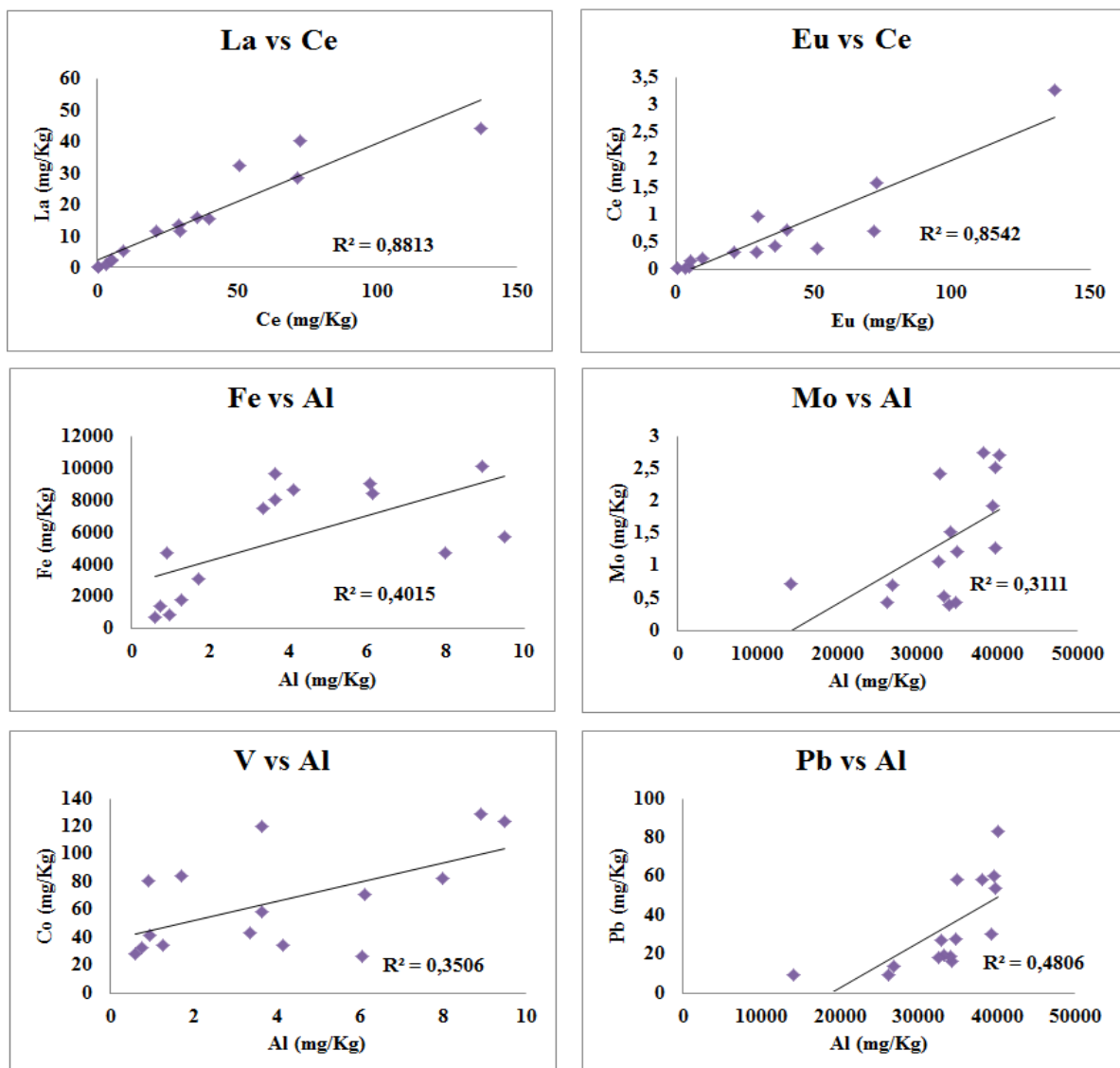


Figura 5d. Diagramas de dispersión fracción oxidable-extracción secuencial

Elementos que presentaron buena correlación



Elementos que presentaron correlación negativa

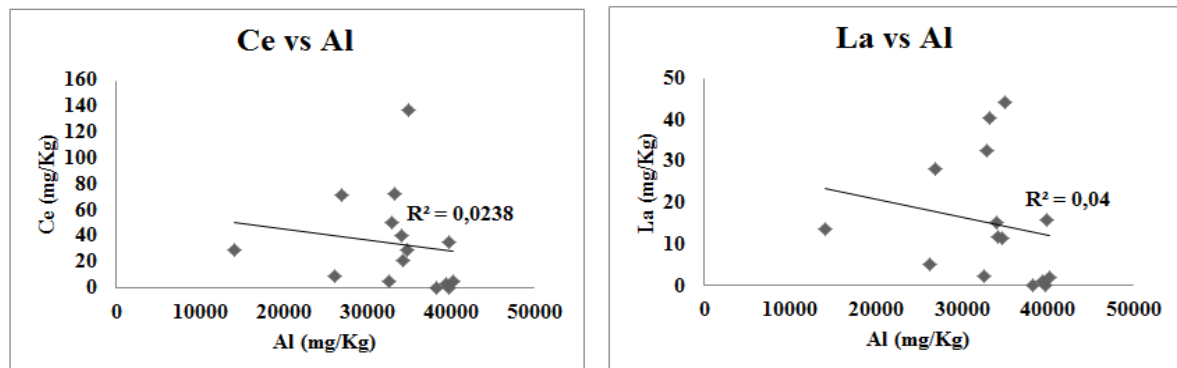


Figura 5e. Diagramas de dispersión-Digestión total

Tabla 5c. Índice de alteración química

Muestra	AIQ (%)
2581'8"	81
2583'3"	80
2598'	76
2671'5"	93
2672'8"	82
2680'10"	74
2683'6"	85
2757'	84
2774'	93
2774'2"	91
2812'6"	93
2813'5"	87
2816'	95
2817'7"	91
2819'	98
Media	87
Mediana	87

Tabla 5d. Factor de enriquecimiento

Muestra	V	Cr	Co	Ni	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
25818 ⁿ	2,5	3,2	0,9	1,0	1,3	3,5	4,8	5,8	5,6	8,5	6,7	7,0	5,6
25833 ⁿ	2,1	2,0	0,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
2598 ⁿ	1,2	0,6	0,5	0,6	0,3	1,1	1,1	1,2	1,0	1,3	0,8	1,0	0,9
26715 ⁿ	0,8	0,6	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
26728 ⁿ	1,2	0,4	0,4	0,8	0,5	2,8	1,9	1,9	1,3	1,4	0,9	1,3	0,9
268010 ⁿ	0,6	0,4	0,4	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
26836 ⁿ	2,1	1,1	0,8	0,9	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2
2757 ⁿ	0,5	0,2	0,6	0,2	0,2	1,0	0,8	1,0	0,8	1,0	0,7	0,9	0,7
2774 ⁿ	0,8	0,6	0,1	0,2	0,4	2,9	3,3	3,5	2,9	2,9	1,9	2,1	1,6
27742 ⁿ	1,4	0,9	0,2	0,3	1,1	2,7	2,5	2,7	2,2	2,4	1,6	2,1	1,8
28126 ⁿ	0,7	0,3	0,1	0,3	0,5	1,3	1,5	1,7	1,6	2,1	1,6	1,9	1,6
28135 ⁿ	1,6	0,5	0,1	0,3	0,8	0,9	1,0	1,3	1,3	2,3	2,0	2,5	2,4
2816 ⁿ	1,7	0,9	0,2	0,7	4,3	3,4	2,7	2,8	2,3	3,8	3,5	5,0	5,0
28177 ⁿ	1,1	1,9	0,1	2,7	0,3	0,6	0,4	0,6	0,5	0,8	0,6	0,8	0,8
2819 ⁿ	1,8	0,4	0,9	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5	0,5
Media	1,4	0,9	0,4	0,6	0,7	1,4	1,4	1,5	1,4	1,8	1,4	1,7	1,5
Muestra	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th*	U	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O
25818 ⁿ	4,4	4,4	3,6	3,5	1,9	1,8	5,8	6,9	0,7	0,1	0,0	0,6	0,8
25833 ⁿ	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	4,2	0,5	0,1	0,2	0,7	0,7
2598 ⁿ	0,7	0,8	0,7	0,7	0,4	0,4	1,9	8,0	0,5	0,1	0,2	0,8	1,0
26715 ⁿ	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	7,4	0,4	0,0	0,2	0,3	0,1
26728 ⁿ	0,7	0,8	0,7	0,7	0,4	0,5	2,0	3,9	0,6	0,0	0,2	0,6	0,5
268010 ⁿ	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,7	3,5	0,5	0,0	0,1	0,4	1,2
26836 ⁿ	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,9	12,0	0,3	0,1	0,2	0,7	0,4
2757 ⁿ	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,3	1,2	2,8	0,6	0,0	0,2	0,5	0,5
2774 ⁿ	1,2	1,4	1,3	1,4	0,8	0,9	2,2	5,8	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1
27742 ⁿ	1,6	1,9	1,9	2,3	1,3	1,5	1,8	8,3	0,1	0,0	0,2	0,7	0,0
28126 ⁿ	1,4	1,5	1,3	1,3	0,7	0,7	1,3	3,6	0,1	0,0	0,2	0,4	0,0
28135 ⁿ	2,3	2,7	2,3	2,2	1,2	1,2	3,2	6,5	0,3	0,1	0,1	1,8	0,0
2816 ⁿ	4,7	5,6	4,7	4,2	1,9	1,9	4,1	9,8	0,2	0,0	0,1	0,4	0,0
28177 ⁿ	0,7	0,8	0,7	0,8	0,4	0,5	1,2	7,3	0,1	0,0	0,2	0,7	0,0
2819 ⁿ	0,5	0,6	0,6	0,6	0,3	0,4	1,1	21,3	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0
Media	1,3	1,4	1,2	1,3	0,7	0,7	1,9	7,4	0,4	0,0	0,1	0,6	0,4

Tabla 5e. Análisis de factores

Variable	Factor 1	Factor 2	Correlación
Ce	0,159	0,591	0,375
Co	0,81	-0,028	0,657
La	0,034	0,476	0,227
Mo	0,559	-0,625	0,702
Pb	0,883	-0,14	0,799
U	0,413	0,363	0,302
V	0,849	0,364	0,853
COT	0,196	-0,589	0,386
Al	0,746	-0,338	0,67
Ca	0,034	-0,745	0,556
Fe	0,771	-0,462	0,808
Mg	0,819	0,066	0,675
Na	0,327	-0,044	0,109
S	0,225	-0,754	0,619
Varianza	4,683	3,0555	7,7385
% Var	0,334	0,218	0,553

Apéndice 6.

Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual

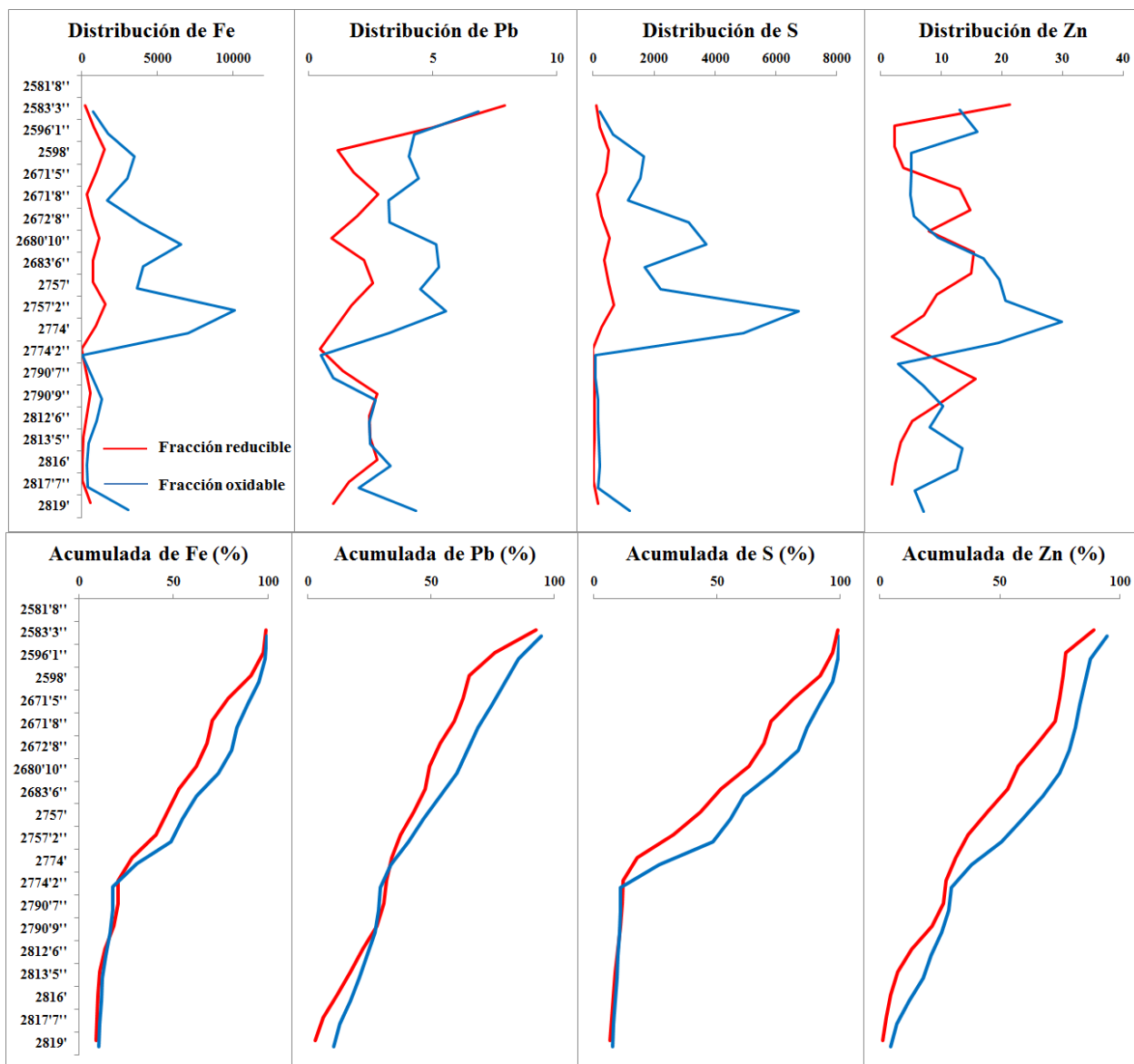


Figura 6a. Distribución vertical de las especies tanto en la fracción reducible como en la fracción oxidable-extracción secuencial

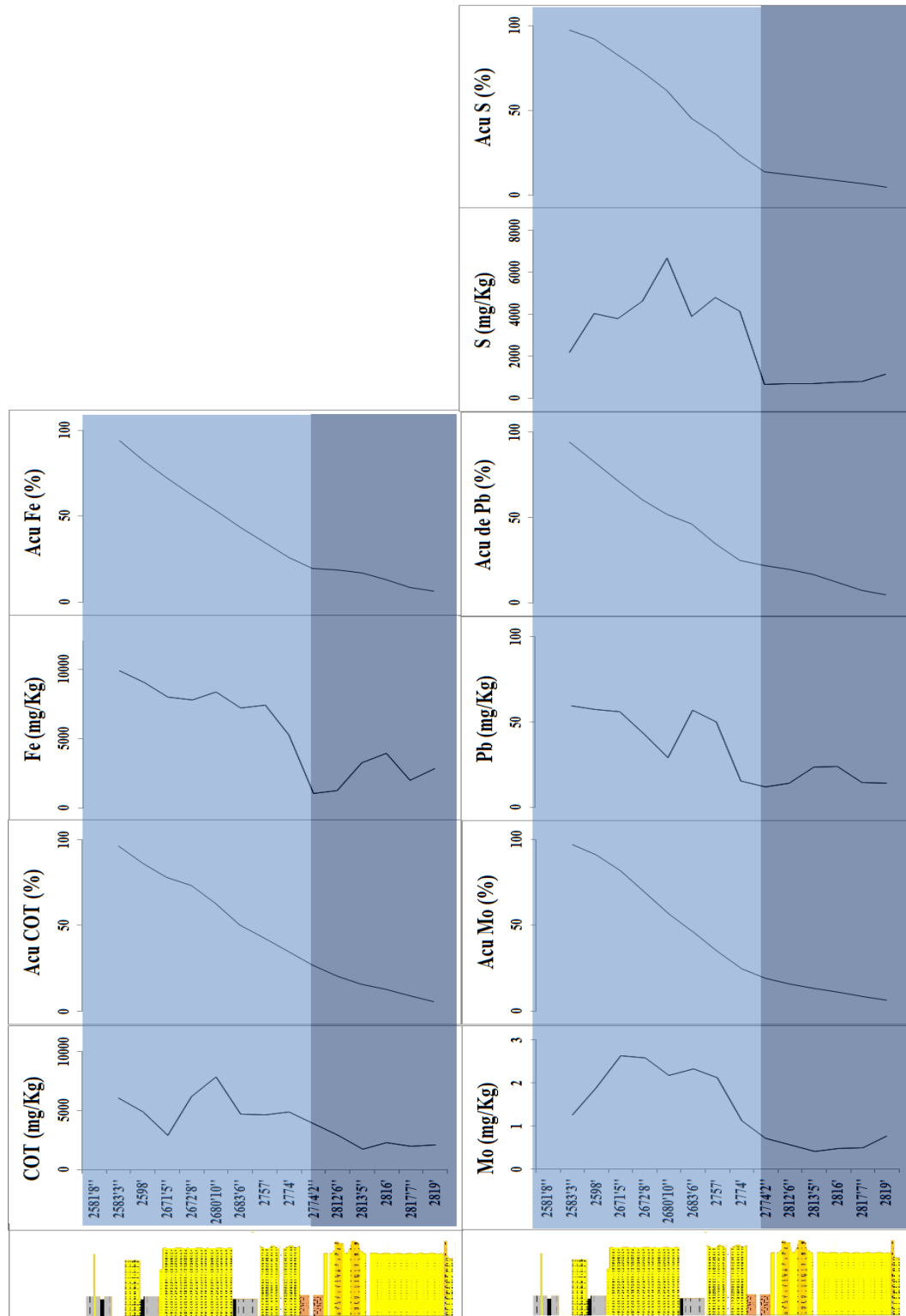


Figura 6b. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual de COT, Fe, Mo, Pb y S-Digestión total

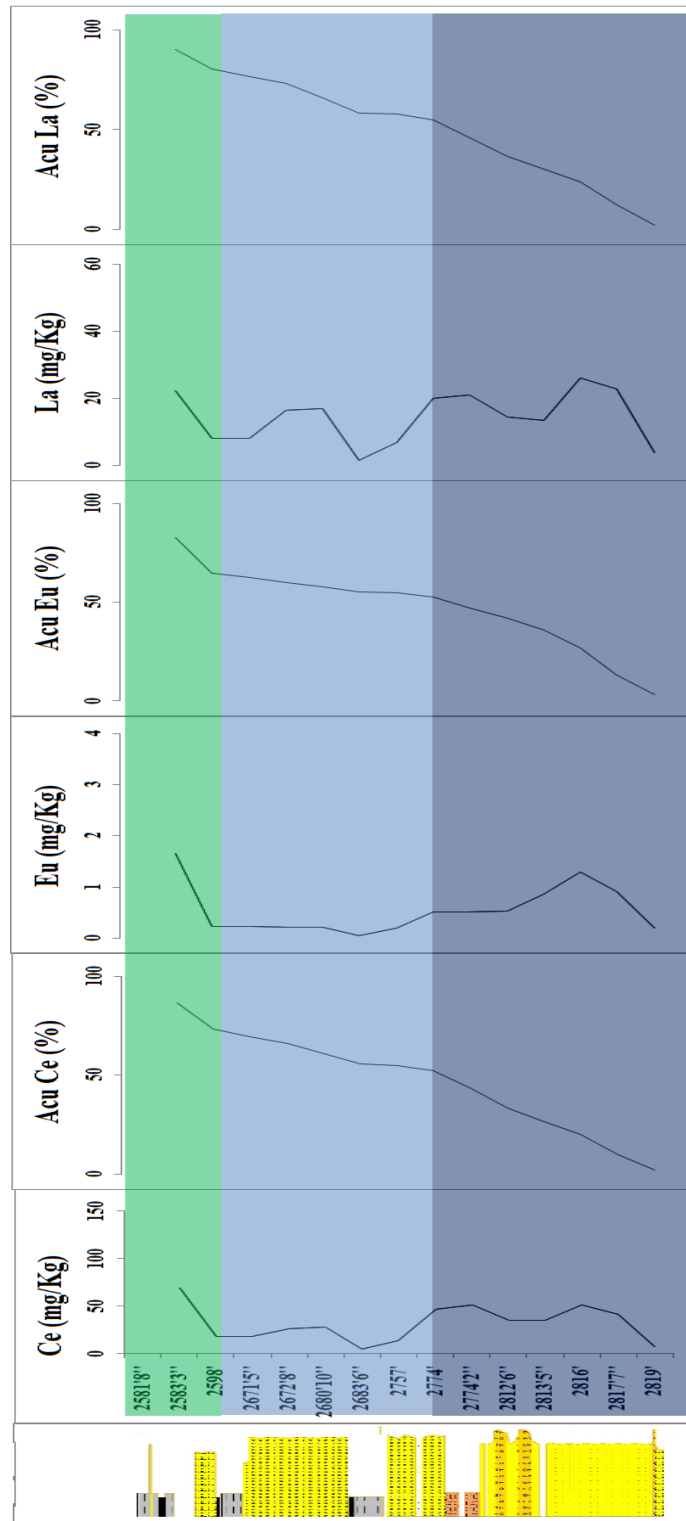


Figura 6c. Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual de Ce, Eu y La-
Digestión total

Apéndice 7.

Datos geológicos existentes

LITOLOGÍA		PIES	DESCRIPCIÓN LITOLÓGICA
TAMAÑO DE GRANO			
GRAVA	ARCILLA		
		2600	(2577' - 2583' 7'') Arcillita limosa, gris claro, moderada consolidación. A 2579' presenta intervalos de arena, grano grueso-medio y de carbón (2582'). (2591'-2596' 1'') Arena grano medio-fino, moderadas bioturbaciones verticales e inclinadas, las cuales presentan halos de caolinita. Intervalo fuertemente impregnado. (2597'5-2602' 7'') Arcillita limosa, gris claro, moderadamente consolidada presentando algunas grietas.
		2650	
		2100	(2670'-2681'4'') Arena, grano grueso-muy grueso, moderado escogimiento, cuarzosa, impregnada de hidrocarburo. Al tope del intervalo presenta arena, grano fino-muy fino, en parte limolítica. (2682'8''-2690'2'') Arcillita limosa, gris claro, moderadamente consolidada. Presencia de algunas grietas.
		2150	(2738'2''-2759'2'') Arena, grano grueso-muy grueso, gris claro, moderado escogimiento, cuarzosa, fuertemente impregnada. De 2753' a 2753'6'' muestra contaminada con lodo de perforación. (2759'2''-2775'2'') Limo arcilloso, gris claro, con moderadas-abundantes bioturbaciones verticales e inclinadas, no definidas, rellenas de arena de grano muy fino impregnadas. (2775'2''-2794'8'') Arena, grano grueso-medio, mal escogida, friable, con escasos restos de materia orgánica y caolinita, aislados clastos de arcilla y de cuarzo de 4cm de diámetro, intercalada con arena de grano muy grueso-conglomerático (Diámetro de 4mm).
		2800	(2812'-2818'7'') Arena, grano grueso-medio, mal escogida, restos de materia orgánica, aislados clastos de cuarzo de 4cm. (2818'7''-2819'3'') Arena, grano muy grueso-conglomerático, clastos aislados de arcilla.

HOJA DE DESCRIPCIÓN DEL NÚCLEO BMCH 7-22 (INTERVALO 2577' - 2819')

PROYECTO ORINOCO MAGNA RESERVA- FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO

Figura 7a. Descripción litológica de la Formación La Pascua

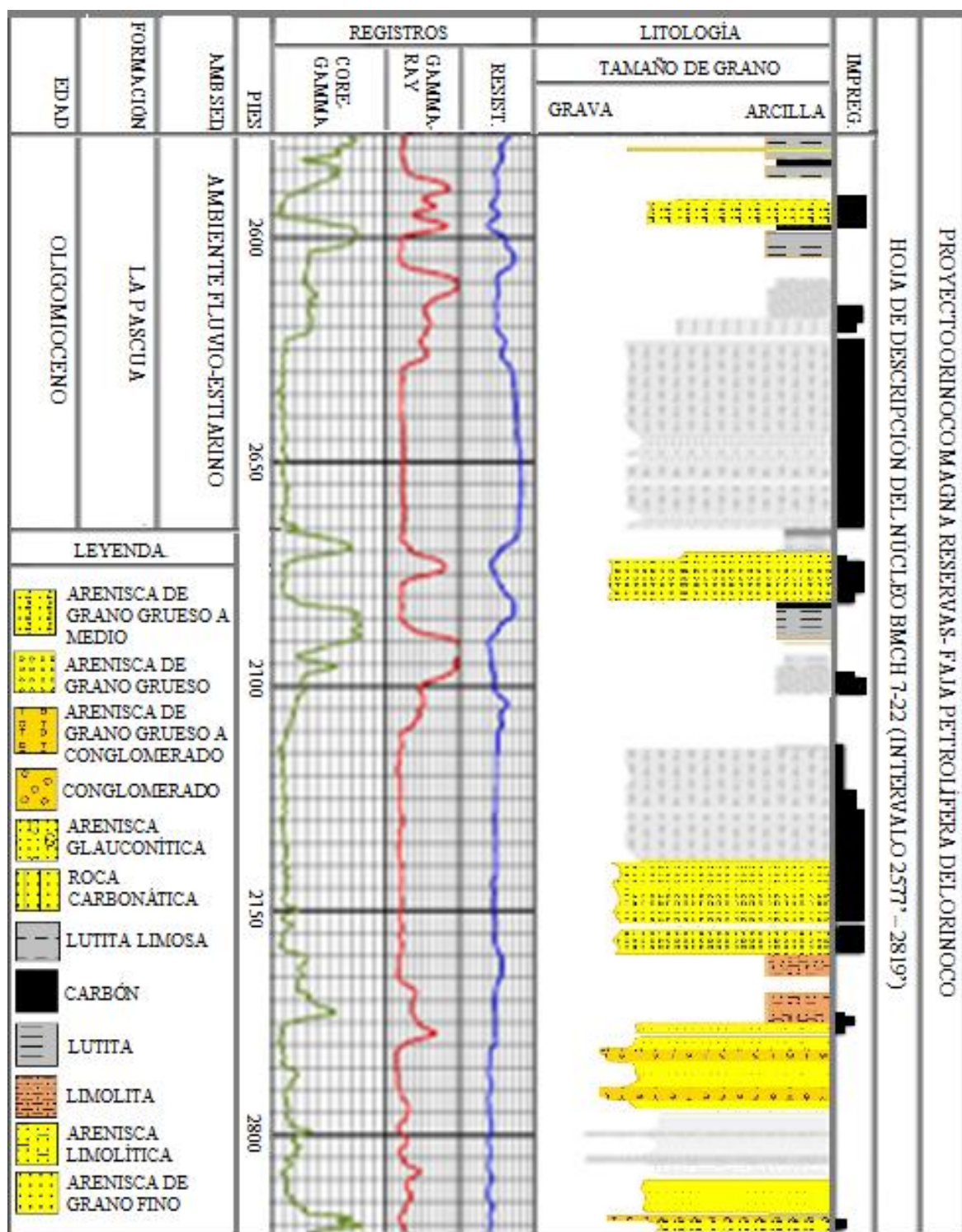


Figura 7b. Datos sedimentológicos de la Formación La Pascua