

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS CALIZAS Y DOLOMITAS
DEL MIEMBRO PUNCERES DE LA FORMACIÓN EL CANTIL, SECTOR
PERTIGALETE, EDO. ANZOÁTEGUI - VENEZUELA**

Tutor:

Dra. Laura Ysabel Torres

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela por el **Br. José
Manuel Alvarez Marciano**, como
requisito para aprobar la asignatura
Proyecto Geoquímico II y optar al
título de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, mayo 2021

ACTA

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador, certificamos que, el presente Proyecto Geoquímico II, titulado:

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS CALIZAS Y DOLOMITAS DEL MIEMBRO PUNCERES DE LA FORMACIÓN EL CANTIL, SECTOR PERTIGALETE, EDO. ANZOÁTEGUI - VENEZUELA

que presentó el Br. José M. Álvarez M, C.I. 23.689.290, para aspirar al título de Licenciado en Geoquímica, cumple con los requisitos exigidos por las Normativas de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias UCV.



Dra. Laura Y. Torres R.
(Tutora)



MSc. Lenin A. González
(Jurado)



Prof. Santiago A. Marrero
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, a Dios y a la Virgen María por darme la fuerza, el valor y el coraje, para seguir adelante, a pesar de los grandes obstáculos y dificultades sucedidos en los últimos meses. A mis padres, que se han sacrificado mucho por mí, por siempre estar ahí en cualquier situación, dándome todo su apoyo, esfuerzo y amor maternal, para seguir adelante y poder cumplir mi meta. A mi hermano Juan Manuel, por ser mi confidente, mi mejor amigo, y por hacerme poner de vez en cuando los pies en la tierra; así como también, agradezco al resto de mi familia por creer en mí.

A la **Universidad Central de Venezuela**, en especial a la **Escuela de Química y al Departamento de Geoquímica de la Facultad de Ciencias**, por haberme dado el honor y la oportunidad de entrar en su casa de estudio, y por todos los conocimientos, experiencias y aprendizajes impartidos a lo largo de mi desempeño como estudiante.

A mi tutora académica, la Dra. Laura Torres, por brindarme siempre su apoyo y orientación a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación, y en mi formación como profesional en Ciencias de la Tierra; también, por tenerme paciencia absoluta y comprender cada problema que me sucedía, por regañarme fuerte cuando me sentía presionado y me exigía más de lo que yo pudiera dar, por sus palabras y aprendizajes como tutor, siendo un poco duras pero sutiles a la vez, y por permitirme seguir siendo su tesista hasta el final.

Al **Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias**, donde desempeñe la mayor parte de mi vida como estudiante; así como también, a todos los profesores que allí trabajan, por sus muy apreciadas y muy valiosas ideas, colaboraciones, conocimientos y experiencias impartidos a lo largo de la carrera.

A los profesores Carlos Barrios, Francia Galea, Jesús Monsalve, Katya Reategui, Olga Rey, y Santiago Marrero, por su gran apoyo y colaboración, a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación.

Al **Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Ciencias de la Tierra y al Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica**, especialmente, a la profesora Chaveli Fernández y al profesor Lenin González, por sus muy valiosas colaboraciones, sus grandes ideas y amistad incondicional, sin la cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo de investigación.

Nuevamente a mi hermano y a los **Laboratorios Klinos C.A.**, por brindarme algunos recursos necesarios para llevar a cabo este proyecto.

Por último, pero no menos importante, me gustaría agradecer a mis amigos y compañeros en toda la carrera, que hicieron de mi vida universitaria una aventura jamás inolvidable; especialmente, Adrian Lovera, Adonis Lemus, Aury Afonso, Daniela Díaz, Edgar Marcano, Leidy Morales, Mariangel Rodríguez, María Gabriela, Rosa Quevedo y Yelaine Guerra, quienes me ayudaron en todo momento durante la carrera, me aconsejaron, me regañaron, y siempre fueron un increíble apoyo. A Gabriela Porras, por ser, prácticamente, mi mejor amiga en toda la universidad, con quien compartí muchas experiencias y momentos increíbles, donde reímos, lloramos, sufrimos y aprendimos bastante, que al final de todo alcanzamos nuestro objetivo. A Carl Tovar, María Alejandra y Stephany Castillo, que a pesar que se fueron del país, fueron una parte valiosa en mi vida universitaria y nunca los voy a olvidar. También, me gustaría agradecer a mis amigos y panas de toda la vida, Geraldo Da Silva, Johnny Alexander, Josmi Gomez, Juan Nogales y María Fernanda, los cuales, han sido los mejores, siempre han estado allí hasta en los momentos más difíciles de mi vida, y espero que nunca cambien. ¡LOS QUIERO!

RESUMEN

El origen y formación de las dolomitas ha sido un enigma por parte de la comunidad científica en las últimas décadas. En este trabajo de investigación, se llevó a cabo un estudio geoquímico de una secuencia litoestratigráfica de diversas facies de calizas macrofósilíferas y dolomitas, correspondientes al Miembro Punceres de la Formación El Cantil en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela, con el propósito de establecer su origen, las condiciones paleoambientales presentes durante la depositación y su evolución diagenética durante el tiempo geológico. Para cumplir con los objetivos planteados, se colectaron un total de once (11) muestras de roca; de modo que, diez (10) correspondían al Miembro Punceres (Fm. El Cantil), y una (1) al posible Miembro Caripe (Fm. Chimana). A cada muestra de roca se les realizó una previa descripción macroscópica, un análisis instrumental por Fluorescencia de Rayos-X (FRX) para determinar la concentración elemental de Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O y V (ppm), y un posterior análisis químico por valoración complexométrica con EDTA (ácido etilendiamino-tetraacético) con el propósito de determinar la concentración elemental de MgO , CaO , MnO y Fe_2O_3 .

Por medio de la interpretación de los datos obtenidos a partir del levantamiento litoestratigráfico, se definieron tres (3) unidades informales, correspondientes al Miembro Punceres (Fm. El Cantil) (Unidad I y II) y al posible Miembro Caripe (Fm. Chimana) (Unidad III). Asimismo, se identificó la presencia de cuatro (4) facies de carbonatos dentro de las unidades informales I y II: 1) Mudstones diagenética o Cementstone; 2) Floatstone diagenética; 3) Rudstone diagenética; 4) Dolomicrosparstone; de las cuales, se estableció que el posible ambiente de depositación del Miembro Punceres se vincula a un evento de evolución progresiva de un complejo arrecifal rudístico, dentro de un margen de plataforma interna o semi-protegido por algún banco o montículo arrecifal, bajo condiciones ligeramente anóxicas, condicionado por eventos episódicos de transgresión y regresión marina; aunque también, se estableció la posible hipótesis de que algún evento tectónico posterior pudo haber afectado dicha secuencia carbonática, separando la misma en dos entes distintos (Unidad I y II). Por otra parte, en la Unidad III se identificó solo una facies de carbonato: 1)

Mudstone pelágica; estableciendo un entorno de depositación más anóxico y de mayor profundidad en esta unidad, posiblemente, dentro del margen de plataforma externa.

A través del análisis geoquímico se determinó que las dolomitas del Miembro Punceres, posiblemente, se originaron durante una diagénesis de soterramiento, a través de la filtración por reflujo de aguas de alta salinidad ricas en Mg y, quizás, por influencia de aguas de formación modificadas por la interacción agua-roca de origen sedimentario. Dichas dolomitas presentaron elevadas concentraciones de Fe_2O_3 , MnO y V, a comparación de las calizas, indicando la evidencia de posibles fluidos dolomíticos enriquecidos en Fe^{2+} , Mn^{2+} y VO^{2+} , bajo condiciones ligeramente anóxicas; estableciendo niveles más anóxicos en los fluidos diagenéticos que originaron la capa de dolomita M2 - M3 (Unidad I), a comparación de la capa de dolomita M7 (Unidad II). Asimismo, en bases a las relaciones elementales MgO/CaO y MnO/CaO, se estableció una posible dolomitización más avanzada y más completa en la capa de dolomita M7. La baja concentración de K_2O y CaO y el aumento de MgO, MnO y Fe_2O_3 en las capas de dolomitas, indica una posible sustitución iónica o reemplazo y recristalización durante el avance diagenético; sin embargo, las concentraciones de K_2O en las capas de dolomitas M2 - M3 y M7 y la capa de caliza M1 (Unidad I) se vinculan con mayor criterio a un aumento en la salinidad en la plataforma carbonática; aunque también, se estableció que las elevadas concentraciones de K_2O en las capas de calizas M4 a M11 (Unidad I, II y III) se debe, principalmente, a la presencia de minerales arcillosos, destacado por la contenido significativo de SiO_2 y Al_2O_3 en las mismas.

Palabras claves: *Calizas, Cantera El Vivero, Carbonatos, Diagénesis, Dolomitas, EDTA, Fluorescencia, Formación El Cantil, Miembro Punceres, Pertigalete.*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Contenido:	Página:
ACTA	I
AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	IV
ÍNDICE DE CONTENIDOS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XIV
1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- Objetivos	3
1.1.1.- Objetivo general	3
1.1.2.- Objetivos específicos	3
2.- MARCO TEÓRICO	4
2.1.- Generalidades	4
2.1.1.- Rocas carbonáticas	4
2.1.1.1.- Calizas	5
2.1.1.2.- Dolomías.....	5
2.1.1.3.- Geoquímica de los principales minerales de carbonato.....	6
2.1.1.4.- Origen de los carbonatos	8
2.1.1.5.- Componentes físicos de las rocas carbonáticas	11
2.1.1.5.1.- Componentes ortoquímicos.....	11
2.1.1.5.2.- Componentes aloquímicos o aloquemas.....	12
2.1.1.6.- Clasificación de rocas carbonáticas	16
2.1.1.6.1.- Clasificación de Dunham (1962).....	16
2.1.1.7.- Diagénesis de carbonatos.....	18
2.1.1.7.1.- Procesos diagenéticos.....	19
2.1.1.7.2.- Dolomitización y origen de las dolomitas.....	21
2.1.1.7.2.1.- Modelos de dolomitización	23
2.1.1.7.3.- Ambientes diagenéticos.....	26

2.1.2.- Métodos analíticos	28
2.1.2.1.- Análisis por Fluorescencia de Rayos-X (FRX)	28
2.1.2.2.- Análisis por Valoración Complexométrica con EDTA	29
2.2.- Marco geológico	31
2.2.1.- Ubicación y acceso de la zona de estudio	31
2.2.2.- Geología regional	32
2.2.2.1.- Formación El Cantil (Aptiense a Albiense).....	34
2.2.2.1.1.- Miembro García (Aptiense medio a tardío).....	34
2.2.2.1.2.- Miembro El Mapurite (Aptiense tardío)	34
2.2.2.1.3.- Miembro Guácharo (Aptiense tardío a Albiense temprano).....	36
2.2.2.1.4.- Miembro Punceres (Albiense temprano)	37
2.3.- Antecedentes	39
2.3.1.- Antecedentes nacionales	39
2.3.2.- Antecedentes internacionales	41
3.- MARCO METODOLÓGICO	44
3.1.- Etapa de campo	44
3.1.1.- Muestreo	44
3.2.- Etapa de laboratorio	45
3.2.1.- Tratamiento físico de las muestras.....	45
3.2.2.- Análisis instrumental por Fluorescencia de Rayos-X (FRX).....	46
3.2.3.- Análisis químico por Valoración Complexométrica con EDTA	48
3.2.3.1.- Tratamiento químico de las muestras	48
3.3.- Etapa de estudio petrológico.....	53
4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES	54
4.1.- Caracterización litoestratigráfica	54
4.1.1.- Descripción macroscópica de la sección estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero	55
4.1.1.1.- Unidad I.....	56
4.1.1.2.- Unidad II.....	64
4.1.1.3.- Unidad III.....	72
4.2.- Análisis geoquímico	74

4.2.1.- Distribución del contenido de CaO y MgO	78
4.2.2.- Distribución del contenido de Fe ₂ O ₃ , MnO y V	80
4.2.3.- Distribución del contenido de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ y K ₂ O	84
4.3.- Ambiente de formación del intervalo carbonático.....	87
4.4.- Evolución diagenética del intervalo carbonático.....	93
5.- CONCLUSIONES	97
6.- RECOMENDACIONES	99
7.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
APÉNDICE I. Preparación y estandarización de los reactivos químico utilizados en el análisis químico por valoración complexométrica con EDTA	114
APÉNDICE II. Tablas de resultados obtenidos por FRXDE y por valoración complexométrica con EDTA.....	119
APÉNDICE III. Ecuaciones y cálculos	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura:	Página:
Figura N°1. Clasificación de las rocas carbonáticas basado en el porcentaje relativo de calcita, dolomita e impurezas no carbonáticas. Tomado de Leighton y Pendexter (1962)..	4
Figura N°2. Sistema de equilibrio del carbonato en los océanos modernos. Modificado de la Universidad de Maryland (2010).....	9
Figura N°3. Ilustración de la posición de la PCC, PCA, y lisoclina, y sus relaciones con la batimetría oceánica, la tasa de acumulación de carbonato, y el contenido de CaCO ₃ . Modificado de Pälke, <i>et al.</i> (2012).	10
Figura N°4. Constituyentes aloquímicos en carbonatos: A. Pellets; B. Peletoides; C. Intraclastos; D. Extraclastos; E. Ooides; F. Oncoides; G. Pisoides; H. Grapestones. Tomado de Adams <i>et al.</i> (1997).	15
Figura N°5. Clasificación en base a la textura depositacional de Dunham (1962). Tomado de Rossi (2010).	17
Figura N°6. Clasificación textural de Dunham (1962), modificada por Embry y Klovan (1971) y Wright (1992). Tomado de Wright (1992).	17
Figura N°7. Estabilidad de los principales minerales de carbonato en función de la relación Mg ²⁺ /Ca ²⁺ y la salinidad en aguas naturales. Tomado de Warren (2000); b) Estabilidad relativa de calcita y dolomita en función de la relación Mg ²⁺ /Ca ²⁺ y la temperatura. Modificado de Rossi (2010).	22
Figura N°8. Principales modelos de dolomitización. Tomado de Warren (2000).	25
Figura N°9. Principales zonas diagenéticas en función del origen del agua intersticial y de la profundidad. Tomado de Rossi (2010).	27
Figura N°10. Instrumentación de la técnica de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía (FRXDE). Modificado de European Pharmacopoeia (2008).	28
Figura N°11. Distribución de las diferentes especies del EDTA en función del pH de la disolución. Tomado de Ringbom (1963).	30

Figura N°12. Mapa satelital de la zona de estudio. Sector Pertigalete, Municipio Guanta, Anzoátegui - Venezuela. Modificado de ArcGIS Earth. Noviembre 2019.....	31
Figura N°13. Mapa geológico de Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela. Modificado de Cemex Venezuela (2009).....	33
Figura N°14. Sección tipo de la Formación El Cantil en la ladera suroeste del Cerro El Jobal, río Punceres, Edo. Monagas (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual). Modificado de Yoris (1988).....	35
Figura N°15. Sección de referencia para los miembros El Mapurite y Guácharo (Formación El Cantil) al norte de La Cueva del Guácharo, Edo. Monagas (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual). Modificado de Yoris (1988)..	36
Figura N°16. Sección de referencia del Miembro Punceres (Formación El Cantil), Cerro La Plazeta, Caripe, Edo. Monagas (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual). Modificado de Yoris (1988).....	38
Figura N°17. Muestras de roca colectadas en campo. Noviembre 2019.....	45
Figura N°18. Equipo de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía modelo MiniPAL PW4025/00 marca Philips. Noviembre 2019.....	46
Figura N°19. Tamiz de 0,0098 pulgadas U.S.A Standard Test Sieve ASTM E-11 Specification N°60. Noviembre 2019.....	47
Figura N°20. Detalle del contenedor de muestra del equipo de fluorescencia de rayos-X modelo MiniPAL PW4025/00. Noviembre 2019.....	47
Figura N°21. Esquema del procedimiento experimental aplicado en cada muestra de roca, para la determinación de Ca^{2+} y Ca^{2+} más Mg^{2+} . Modificado de Bisque (1961)..	49
Figura N°22. Esquema del procedimiento experimental aplicado en cada muestra de roca, para la determinación de Fe y Fe más Mn. Modificado de Bisque (1961) y Hara (1961).....	51
Figura N°23. Mapa satelital de la zona de estudio con sus respectivos puntos de muestreo y la ruta de exploración correspondiente a la secuencia estratigráfica estudiada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. Modificado de ArcGIS Map. Marzo, 2020.....	56

Figura N°24. Columna estratigráfica de la sección estudiada del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la misma se ubican los puntos de muestreo con su altura estratigráfica correspondiente (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual).....	57
Figura N°25. Unidad I de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (primer ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa... ..	58
Figura N°26. Muestra de roca M1-AnzPerC2. Noviembre, 2019.	59
Figura N°27. Muestra de roca M2-AnzPerD2. Noviembre, 2019.	60
Figura N°28. Muestra de roca M3-AnzPerD1. Noviembre, 2019.	60
Figura N°29. Macrofósil de una posible rudista recristalizada en calcita blanquecina. Muestra de roca M3-AnzPerD1. Marzo, 2020.	61
Figura N°30. Unidad I de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (segundo ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa... ..	61
Figura N°31. Muestra de roca M4-AnzPerC1. Noviembre, 2019.	62
Figura N°32. Macrofósil de una rudista. Muestra de roca M4-AnzPerC1. Marzo, 2020.	62
Figura N°33. Muestra de roca M5-AnzPerCf. Noviembre, 2019	63
Figura N°34. Secciones transversales de bivalvos recristalizados en calcita (imagen de la izquierda); macrofósiles de posibles rudistas y ostreoides recristalizados en calcita (imagen de la derecha). Muestra de roca M5-AnzPerCf. Marzo, 2020.....	63
Figura N°35. Unidad II de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (primer ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.	65
Figura N°36. Muestra de roca M6-AnzPerC3. Noviembre, 2019.	66

Figura N°37. Unidad II de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (segundo ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.	66
Figura N°38. Muestra de roca M7-AnzPerD3. Noviembre, 2019.	67
Figura N°39. Unidad II de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (tercer ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.	68
Figura N°40. Muestra de roca M8-AnzPerC4. Noviembre, 2019.	68
Figura N°41. Muestra de roca M9-AnzPerC5. Noviembre, 2019.	69
Figura N°42. Macrofósil de posible bivalvo recristalizado en calcita. Muestra de roca M9-AnzPerC5. Marzo, 2020.	69
Figura N°43. Unidad II y Unidad III de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.	70
Figura N°44. Muestra de roca M10-AnzPerC6. Noviembre, 2019.	71
Figura N°45. Macrofósil de rudista (imagen superior); macrofósil de posible bivalvo recristalizado en calcita negra y blanquecina (imagen inferior). Muestra de roca M10-AnzPerC6. Marzo, 2020	71
Figura N°46. Muestra de roca M11-AnzPerCt. Noviembre, 2019.	73
Figura N°47. Filón o vena de calcita blanquecina. Muestra de roca M11-AnzPerCt. Marzo, 2020.....	73
Figura N°48. Distribución vertical de elementos mayoritarios, minoritarios y traza del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la misma se ubican los puntos de muestreo con su altura estratigráfica correspondiente (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual).	76
Figura N°49. Gráfico de dispersión del contenido de MgO (%) vs CaO (%) en las muestras de carbonato de la Formación El Cantil, Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En cada línea de tendencia se observa el coeficiente de determinación (R^2)..	79

Figura N°50. Gráfico de dispersión del contenido de Fe_2O_3 (%) vs MnO (%) en las muestras de carbonato de la Formación El Cantil, Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En cada línea de tendencia se observa el coeficiente de determinación (R^2)..... **82**

Figura N°51. Gráfico de dispersión del contenido de K_2O (%) vs CaO (%) en las muestras de carbonato de la Formación El Cantil, Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En cada línea de tendencia se observa el coeficiente de determinación (R^2)..... **85**

Figura N°52. Ilustración hipotética del posible ambiente de formación de las calizas del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) y la capa base de la Formación Chimana, localizada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui..... **90**

Figura N°53. Ilustración esquemática del posible modelo de dolomitización del intervalo dolomítico..... **96**

Figura N°54. Curva de calibración de tasa de conteo (s) vs concentración del elemento (%) resultante del Al_2O_3 . En el extremo inferior derecho de la figura se ilustra la correlación y la desviación estándar de la curva resultante. Diciembre, 2019..... **120**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla:	Página:
Tabla N°1. Clasificación de minerales de carbonatos comunes. Tomado de Klein y Hurlbut (1999).....	6
Tabla N°2. Composición mineralógica de los principales organismos esquelatales marinos. Tomado de Nichols (2009).....	13
Tabla N°3. Muestras de roca colectadas en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui, con sus respectivas coordenadas U.T.M.....	55
Tabla N°4. Resultados obtenidos de CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ y MnO por valoración complexométrica con EDTA, y SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O y V (ppm) por FRXDE en cada muestra de roca carbonática colectada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela. En la misma tabla se ilustran también las relaciones elementales de MgO/CaO y MnO/CaO, respectivamente.	75
Tabla N°5. Coeficiente de correlación de Pearson (<i>r</i>) de elementos mayoritarios, minoritarios y traza del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete.	77
Tabla N°6. Materiales de laboratorio y reactivos necesarios para realizar la valoración complexométrica con EDTA en las muestras carbonáticas.....	114
Tabla N°7. Datos obtenidos a través del equipo de FRXDE modelo MiniPAL PW4025/00 de cada muestra de carbonato colectado en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui.....	119
Tabla N°8. Patrones de referencias internacionales de la U.S.G.S (Servicio Geológico de los Estados Unidos) utilizados para la calibración estándar del equipo de FRXDE. Tomado de Flanagan (1986).....	120
Tabla N°9. Patrones de referencias utilizados para estimar la exactitud de los valores obtenidos de CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ y MnO en la fase carbonática de cada muestra por valoración con EDTA.....	121

Tabla N°10. Resultados obtenidos de CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ y MnO por valoración complexométrica con EDTA en la fase carbonática de cada muestra de carbonato colectado en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui.....	122
Tabla N°11. Preparación del Na ₂ CO ₃ para la estandarización del HCl 3,00 M.....	125
Tabla N°12. Preparación del CaCO ₃ 0,0250 M (1) y 0,0025 M (2).....	125
Tabla N°13. Preparación del EDTA 0,0260 M (1), 0,0026 M (2) y 0,0022 M (3).....	125
Tabla N°14. Preparación del Zn ²⁺ 0,0008 M (1) y 0,0010 M (2). Este último se utilizó para el patrón de pirolusita.....	125
Tabla N°15. Preparación del C ₇ H ₆ O ₃ 0,1449 M.....	125
Tabla N°16. Preparación del NH ₂ OH·HCl 1,44 M.....	126
Tabla N°17. Estandarización del EDTA 0,0260 M (1), 0,0026 M (2) y 0,0022 M (3)....	126
Tabla N°18. Estandarización del Zn ²⁺ 0,0008 M (1) y 0,0010 M (2). Este último se utilizó para el patrón de pirolusita.....	127
Tabla N°19. Estandarización del HCl 3,00 M.....	127
Tabla N°20. Determinación de CaO (%) en el Patrón Mar0403.....	128
Tabla N°21. Determinación de MgO (%) en el Patrón Mar0403.....	128
Tabla N°22. Determinación de Fe ₂ O ₃ (%) en el Patrón Mar0403.....	128
Tabla N°23. Determinación de MnO (%) en el Patrón Mar0403 aplicando la solución EDTA 0,0022 M.....	129
Tabla N°24. Determinación de MnO ₂ (%) en el Patrón de Pirolusita aplicando la solución madre de EDTA 0,0026 M.....	129
Tabla N°25. Determinación de MnO ₂ (M) en el Patrón Pirolusita aplicando la solución EDTA 0,0026 M.....	129
Tabla N°26. Determinación de CaO (%) de cada muestra colectada en campo.....	130
Tabla N°27. Determinación de MgO (%) de cada muestra colectada en campo.....	131
Tabla N°28. Determinación de Fe ₂ O ₃ (%) de cada muestra colectada en campo....	132
Tabla N°29. Determinación de MnO (%) de cada muestra colectada en campo.....	133

1. INTRODUCCIÓN

Las rocas carbonáticas o carbonatos son rocas sedimentarias no clásticas compuestas por más del 50% de minerales de carbonato (CO_3^{2-}). Estas rocas se forman cuando los sedimentos de carbonato son precipitados, ya sean por procesos bioquímicos y/o químicos, en ambientes subacuáticos o hipersalinos, donde luego mediante procesos diagenéticos, se convierten en rocas sedimentarias de carbonato, agrupándose en rocas calizas, si están compuesta, principalmente, por minerales de calcita y/o aragonito (CaCO_3), y en rocas dolomías, si están compuestas, principalmente, por dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Boggs, 2009; Sen, 2014).

Los factores que controlan las fuentes, la mineralogía y la diagénesis de los sedimentos de carbonato varían en una amplia variedad de entornos geológicos, indicando que la distribución de los minerales de carbonato se encuentra, relativamente, en equilibrio químico con el tipo de agua de su ambiente depositacional, donde los procesos cinéticos, biogeoquímicos y termodinámicos también juegan un papel importante en las condiciones ambientales bajo las cuales se originaron (Warren, 2000; Morse, 2003; Sen, 2014).

Al momento en el que los sedimentos de carbonato son soterrados a condiciones de presión y temperatura, comienzan a presentar cambios texturales y mineralógicos bajo diferentes procesos diagenéticos, algunos de estos procesos conducen a resultados fácilmente reconocibles, mientras que, otros procesos generan cambios a gran escala que no pueden ser inmediatamente reconocibles, como es el caso de la dolomitización, considerándose la base fundamental de muchos autores para interpretar la génesis de la dolomita. Sin embargo, el origen de la dolomita sigue siendo controvertido (Sellwood, 1994; Warren, 2000; Flügel, 2004), ya que, la misma es considerada un mineral de distribución inusual con respecto al tiempo geológico, pues mientras más antigua es la secuencia sedimentaria de carbonato, más común es el mineral (Folk, 1993), pero a medida que se analizan carbonatos más jóvenes, la presencia de la dolomita es cada vez menor hasta alcanzar periodos Cuaternarios, donde esta es escasa y el aragonito se encuentra como mineral predominante (Warren, 2000). Por ende, los cambios diagenéticos son el registro,

a veces imperfectamente preservado, de procesos que han ocurrido durante y después del soterramiento del sedimento a lo largo del tiempo, hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio entre el mismo y el ambiente post-depositacional. No obstante, existen ciertos datos que permiten comprender a mayor detalle la historia geológica de los carbonatos en un entorno, y reconocer la secuencia de efectos y procesos diagenéticos que han ocurrido en el tiempo; entre ellos: la abundancia relativa de componentes mineralógicos originales y finales en los ensambles fósiles, la textura depositacional de aloquemias, la presencia de cemento y/o micrita, el tipo de biota predominante, y la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas (Sellwood, 1994; Morse, 2003; Boggs, 2009; Nohl *et al.*, 2018).

Por tanto, los modelos que explican el origen de las dolomitas han sido temas de debates por parte de la comunidad científica en las últimas décadas (Warren, 2000), siendo pocos los avances que se han logrado en la comprensión de factores geoquímicos, temporales y geológicos, para explicar la formación de las mismas a nivel mundial. Actualmente, al norte del estado Anzoátegui en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, se encuentran varias secuencias sedimentarias de calizas fosilíferas y dolomitas, pertenecientes al Miembro Punceres de la Formación El Cantil del Cretácico temprano; no obstante, desde los reportes litoestratigráficos descritos por Yoris (1985, 1988, 1992), referentes a la Formación El Cantil hasta la actualidad, no se han registrados trabajos que se han centrado en entender a detalle las posibles fuentes y procesos diagenéticos en el tiempo de dichos cuerpos dolomíticos y calcíticos del Miembro Punceres en el Sector Pertigalete; así como también, los procesos de dolomitización que afectaron la roca original. En base a esta problemática, se plantea la siguiente incógnita:

¿Cuál fue el origen y cómo ocurrió la evolución diagenética de los cuerpos carbonáticos del Miembro Punceres de la Formación El Cantil en el Sector Pertigalete?

Para responder a esta interrogante, en este trabajo de investigación se plantean los siguientes objetivos:

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

➤ Caracterizar geoquímicamente las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela.

1.1.2. Objetivos específicos

➤ Clasificar, mediante descripción macroscópica, las muestras de rocas carbonáticas empleando la clasificación textural propuesto por Dunham (1962), modificada por Embry y Klovan (1971) y Wright (1992).

➤ Determinar en las muestras de rocas carbonáticas las concentraciones de MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, V (ppm), MnO y Fe₂O₃.

➤ Establecer, mediante análisis químico y petrológico, el origen del intervalo dolomítico del Miembro Punceres.

➤ Proponer un esquema de evolución diagenética de los carbonatos presentes en el Miembro Punceres.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Generalidades

A continuación, se muestran algunos fundamentos teóricos y aspectos importantes relacionados con la temática de rocas carbonáticas y los métodos analíticos aplicados en la presente metodología de trabajo, para apoyar el entendimiento y análisis de este trabajo de investigación.

2.1.1. Rocas carbonáticas

Las rocas carbonáticas, carbonatadas o, simplemente, carbonatos, son rocas sedimentarias compuestas, principalmente, por el anión carbonato (CO_3^{2-}) (Bogg, 2006). Estas constituyen entre el 20% al 25% de todas las rocas sedimentarias en el registro geológico, aproximadamente. Los carbonatos se dividen en **rocas calizas** (con más del 90% de calcita y/o aragonito (CaCO_3)) y **rocas dolomías** (con más del 90% de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)). Las composiciones intermedias se denominan **calizas dolomíticas** o **dolomías calcáreas** (Ronov, 1983) (Figura N°1).

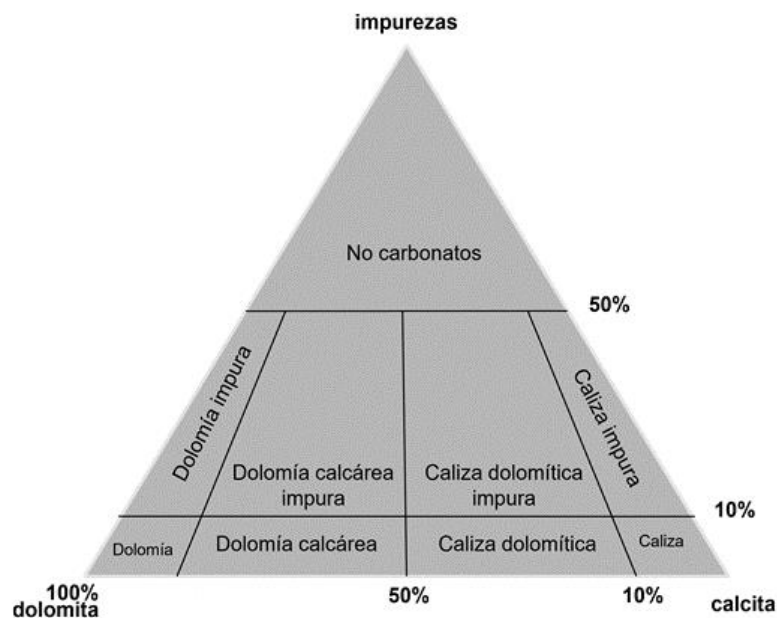


Figura N°1. Clasificación de rocas carbonáticas basado en el porcentaje relativo de calcita, dolomita e impurezas no carbonáticas. Tomado de Leighton y Pendexter (1962).

La dolomía es la roca carbonática dominante en las secuencias precámbricas y paleozoicas; mientras que, en secuencias de carbonatos de edades mesozoicas y cenozoicas, la caliza es predominante y la dolomía es escasa (Ronov, 1983; Morse, 2003). Los carbonatos generalmente son de origen sedimentario, aunque las excepciones a esto son el mármol, que es una roca carbonatada recristalizada en condiciones metamórficas, y la carbonatita, considerada una rara lava rica en carbonatos (Nichols, 2009).

2.1.1.1. Calizas

Las rocas calizas constituyen el 10% de las rocas sedimentarias en volumen, aproximadamente, siendo la roca química más abundante en la Tierra (Renton, 1994). Se consideran una roca sedimentaria consolidada que contiene más del 50% de los minerales calcita y/o aragonito y dolomita, siendo la calcita y/o aragonito los más abundante (Rodgers, 1954); incluso, pueden contener pequeñas cantidades de arcillas, entre otros minerales. La mayoría de las calizas se forman en aguas poco profundas a través de procesos bioquímicos, donde las condiciones de turbulencia o ambientes tranquilos se reflejan en el soporte de sus granos (Boggs, 2006).

2.1.1.2. Dolomías

Las rocas dolomías o dolomíticas son carbonatos ricos en calcio (Ca) y magnesio (Mg) formados, principalmente, por dolomita. Las rocas dolomíticas en secuencias caliza - dolomita pueden presentar relaciones irregulares o transversales con las calizas, indicando que, la roca dolomítica se formó reemplazando una caliza anterior por un proceso llamado "dolomitización" (Klein y Hurlbut, 1999). Las dolomías se forman por precipitación química directa del agua de mar; aunque, la mayoría se originan cuando el Mg disuelto en el agua de mar reemplaza parte del Ca de la calcita presente en las calizas marinas. La última hipótesis se ve reforzada por el hecho de que prácticamente no se encuentran dolomías recientes (Boggs, 2009), debido a que las relaciones Mg^{2+}/Ca^{2+} en una roca carbonática aumentan progresivamente con el paso del tiempo geológico de manera irregular. Por lo tanto, ha sido un principio comúnmente aceptado que las dolomías constituyen una alta

proporción de rocas carbonáticas precámbricas y paleozoicas, siendo su composición mineralógica promedio la dolomita (Garrels y Mackenzie, 1971).

Las dolomías o dolomitas pueden clasificarse en: **dolomitas singenéticas** o **dolomitas primarias**, formadas por precipitación química directa a partir de fluidos ricos en Mg durante la diagénesis temprana; y **dolomitas diagenéticas**, formadas por el reemplazamiento del carbonato de calcio (CaCO_3) durante la diagénesis tardía, pero antes de la litificación y la cementación (Asquit, 1979). Según Larsen y Chilingar (1979), describen una tercera dolomita conocida como **dolomitas epigenéticas**, originadas por el reemplazamiento del CaCO_3 en sedimentos ya litificados (rocas).

2.1.1.3. Geoquímica de los principales minerales de carbonato

Los sedimentos y las rocas sedimentarias contienen una gran variedad de minerales de carbonato (Morse, 2003). Los minerales comunes de carbonatos son anhídridos, los cuales, pertenecen a tres grupos isoestructurales: **grupo de la calcita**, **grupo del aragonito** y **grupo de la dolomita** (Tabla N°1).

Tabla N°1. Clasificación de minerales de carbonato comunes. Tomado de Klein y Hurlbut (1999).

Grupo de la calcita (Hexagonal; $R3c$)	Grupo del aragonito (Ortorrómico; $Pm\bar{c}n$)	Grupo de la dolomita (Hexagonal; $R3c$)
Calcita (CaCO_3)	Aragonito (CaCO_3)	Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
Magnesita (MgCO_3)	Witherita (BaCO_3)	Ankerita ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$)
Siderita (FeCO_3)	Estroncianita (SrCO_3)	-
Smithsonita (ZnCO_3)	Cerusita (PbCO_3)	-
Rodocrosita (MnCO_3)	-	-

Los minerales del grupo de la dolomita difieren de los minerales del grupo de la calcita en que son carbonatos dobles, es decir, contienen cationes de Mg^{2+} o Fe^{2+} además del ion Ca^{2+} , al poseer una estructura cristalina con sucesivos planos de cationes basales poblados por cada uno de los dos tipos de cationes (Boggs, 2009).

La calcita es la forma estable del CaCO_3 siendo polimorfo del aragonito, siendo este último un mineral poco estable que con el tiempo se transforma en calcita, o se disuelve en fluidos intersticiales durante la diagénesis (Klein y Hurlbut, 1999; Sen, 2014). Los minerales calcita y dolomita son predominante en las antiguas rocas carbonáticas sedimentarias, mientras que, el mineral aragonito es solamente predominante en rocas y/o sedimentos de carbonato de períodos modernos, que incluyen oolitas, depósitos de cuevas y manantiales, y restos esqueléticos de invertebrados (Graf, 1960). Otros minerales de carbonato poco comunes se limitan en gran medida a depósitos muy especiales o, simplemente, se encuentran como minerales traza (Morse, 2003); por ejemplo, la siderita, la ankerita y la rodocrosita son comunes en cementos y concreciones de rocas sedimentarias ricas en hierro (Fe) (Boggs, 2009), mientras que, la magnesita se asocia por lo general a facies evaporíticas (Flügel, 1982).

En la estructura de la calcita, puede ocurrir sustitución iónica del catión Ca^{2+} por otros cationes como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} y Sr^{2+} , al presentar cargas y radios iónicos similares. Cuando el Mg^{2+} sustituye al Ca^{2+} en la calcita, genera moles de carbonato de magnesio (MgCO_3) (Bogg, 2009). La calcita con más de aproximadamente 5% en moles de MgCO_3 se denomina **calcita magnesiana** o **calcita de alto contenido de Mg** ($(\text{CaMg})\text{CO}_3$), mientras que, la calcita con menos de aproximadamente 5% en moles de MgCO_3 se llama **calcita baja en Mg** o **calcita simple** (Veizer, 1983). Esta última, forma parte de las conchas de la mayoría de los organismos planctónicos, los cuales, presentan poco o nada de Mg en solución sólida (< 8-10% en moles de MgCO_3); aunque también, puede originarse por procesos diagenéticos. Por otro lado, la calcita magnesiana se origina a través de organismos bentónicos que pueden tener hasta aproximadamente un 30% en moles de MgCO_3 , o, incluso también, por precipitado químico durante la diagénesis como un mineral formador de cemento (Sen, 2014). La calcita magnesiana es metaestable con respecto a la calcita simple; por ende, con el tiempo puede perder cantidades de Mg^{2+} y Sr^{2+} a medida que se altera la calcita (Méndez, 1984; Boggs, 2009). El Mg^{2+} no reemplaza comúnmente al Ca^{2+} en el aragonito; aunque, como se describió anteriormente, algunos esqueletos aragoníticos de ciertos organismos contienen Mg durante el crecimiento. Por otro lado, cuando el Fe^{2+} sustituye al Ca^{2+} o al Mg^{2+} en la calcita se forma la **calcita ferrosa**

((CaFe)CO₃) (Boggs, 2009). El Fe²⁺ también puede sustituir al Mg²⁺ en la dolomita, el cual, si alcanza altas concentraciones la dolomita recristaliza a ankerita (Scoffin, 1987).

La concentración de elementos minoritarios y traza en carbonatos, tales como sodio (Na), potasio (K), vanadio (V), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), estroncio (Sr) y bario (Ba), varía en función de su concentración en minerales de carbonato poligénicos, minerales detríticos no-carbonatos y sus productos de alteración autigénica, otros minerales autigénicos, el aporte de materia orgánica, y las cantidades adsorbidas en todos estos minerales (Graf, 1960). El Sr, al igual que el Mg, presenta una alta movilidad en los océanos y en algunos minerales de carbonato; sin embargo, su concentración varía en relación al tipo de biota marina precursora, cuya mineralogía calcárea está constituida, principalmente, por aragonito y/o calcita magnesiana. Los valores más altos de Sr se encuentran en ooides, algas verdes y corales, a diferencia de organismos como los pelecípodos y gasterópodos que muestran bajas concentraciones de Sr (Méndez, 1984); incluso, algunas dolomitas formadas durante la diagénesis temprana contienen una alta concentración de Sr, a diferencia de aquellas formadas en etapas finales de la diagénesis. Durante el transcurso de la diagénesis por soterramiento, las concentraciones del Fe y Mn tienden a aumentar, respectivamente, en minerales de carbonato sedimentario, pues a pesar de encontrarse en bajas concentraciones en el agua de mar, alcanza altos valores en fluidos diagenéticos expulsados a medida que avanza el soterramiento (Warren, 2000); además, el Fe y el Mn aportan información acerca de las condiciones redox presentes durante el soterramiento, en adición al V, Ni, Cu y Zn, indicando que, altas concentraciones de estos elementos marcan condiciones ligeramente reductoras, e incluso alto aporte de materia orgánica (Graf, 1960; Nédélec *et al.*, 2005). Por otro lado, las concentraciones de Na y K en carbonatos, permiten reconstruir las condiciones de salinidad durante la diagénesis temprana (Sass y Katz, 1982).

2.1.1.4. Origen de los carbonatos

Cuando el dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera o del suelo reacciona con el agua de lluvia, el agua de escorrentía superficial o, incluso, con el agua de mar, genera

leves concentraciones de ácido carbónico (H_2CO_3). El ácido carbónico en las aguas se disocia fácilmente en iones hidrógeno (H^+) y bicarbonato (HCO_3^-), aumentando la acidez de las mismas. Este proceso genera una naturaleza ácida en las aguas de escorrentía superficial, permitiendo que reaccionen químicamente con sistemas de rocas ígneas, sedimentarias y/o metamórficas que contienen minerales ricos en Ca, originando la liberación de iones Ca^{2+} y HCO_3^- en el medio. La mayoría de estos iones se disuelven en estas aguas y son movilizados por sistemas de aguas subterráneas o superficiales, hasta terminar en los grandes océanos, donde permanecen disueltos durante períodos de cientos a millones de años; sin embargo, las concentraciones de iones CO_3^{2-} , HCO_3^- y Ca^{2+} han disminuido de forma preferencial en los océanos a lo largo del tiempo geológico, debido a la precipitación de carbonatos (Schlesinger 1997; Boggs, 2006; Universidad de Maryland, 2010; Griem, 2016) (**Figura N°2**).

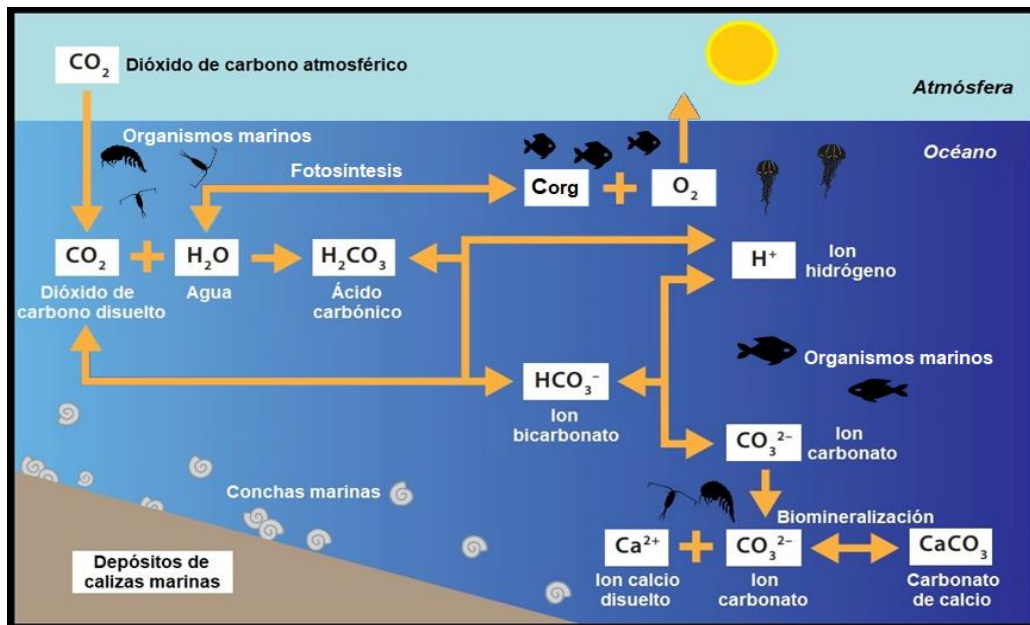


Figura N°2. Sistema de equilibrio del carbonato en los océanos modernos. Modificado de la Universidad de Maryland (2010).

Los minerales de carbonato precipitan en el agua de mar a través de procesos bioquímicos, donde el plancton y otros organismos marinos, utilizan los iones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} disueltos para construir caparazones de CaCO_3 ; al morir estos organismos, sus partes duras y resistentes se depositan en los sedimentos del fondo del mar. Este proceso se llama

"calcificación" o "biomineralización" (Figura N°2). Por otro lado, los minerales de carbonato también se forman por precipitación química directa, a partir de aguas que concentran altas cantidades del ion Ca^{2+} y HCO_3^- , o cuando hay cantidades iguales de estos iones y su producto sobrepasa el valor determinante para la saturación, asociado a ambientes evaporíticos (Méndez, 1984; Universidad de Maryland, 2010; Griem, 2016).

El ambiente de los carbonatos en el medio marino se puede caracterizar de baja hasta media profundidad; no obstante, en ambientes marinos muy profundos implica casi exclusivamente la disolución del CaCO_3 , donde solo se conserva el 20 al 30% en el fondo marino, debido a que su solubilidad aumenta con la disminución de la temperatura y con el incremento de la presión (Heath y Culberson, 1970; Archer, 1996). Según Berger (1968), aplicó el nombre "lisoclina" aquella región que aumenta rápidamente la velocidad de disolución de sedimentos superficiales de carbonato, como el nivel al que comienzan a desaparecer los pequeños foraminíferos o bioclastos de cáscara delgada (Figura N°3).

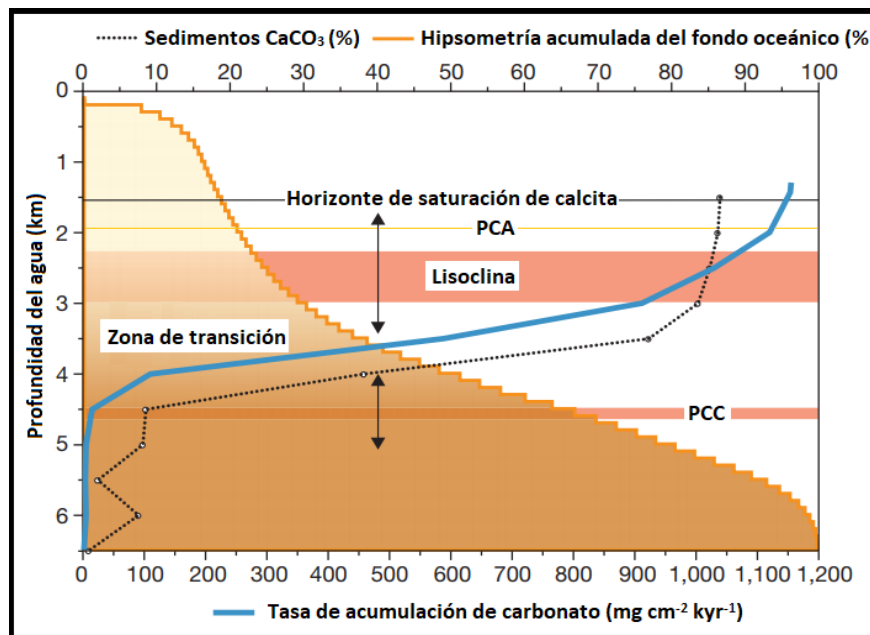


Figura N°3. Ilustración de la posición de la PCC, PCA, y lisoclina, y su relación con la batimetría oceánica, la tasa de acumulación de carbonato, y el contenido de CaCO_3 . Modificado de Pälke *et al.* (2012).

En la lisoclina el CaCO_3 en los sedimentos está sujeto a muy poca disolución, mientras que, por debajo de la **profundidad de compensación del carbonato (PCC)**, la

velocidad de entrada del material calcáreo que se hunde, equilibra la tasa de disolución del CaCO_3 o calcita en la parte superior del sedimento (Selley, 2000). La región entre la lisoclina y la PCC se denomina **zona de transición** (Bramlette, 1961). Por debajo de la PCC, no se encontrará nada de CaCO_3 , ya que, la insaturación aumenta con la profundidad por debajo de la lisoclina (Schlesinger, 1997). Un nivel de marcador similar en los sedimentos de aguas profundas es la **profundidad de compensación del aragonito (PCA)**, donde no se observa que se acumule aragonito en los sedimentos (Morse, 2003) (**Figura N°3**).

2.1.1.5. Componentes físicos de las rocas carbonáticas

Las rocas carbonáticas, al igual que las areniscas, presentan cuatro componentes principales: granos, matriz, cemento y poros; sin embargo, a diferencia de las areniscas, los granos de las rocas carbonáticas, a pesar de ser comúnmente rocas monominerálicas, son texturalmente diversos y poligénicos. Por lo tanto, es importante mencionar que la textura y la estructura de una roca carbonática está relacionada con los procesos que le dieron origen, constituyendo dos grandes tipos: **componentes ortoquímicos** y **componentes aloquímicos** o **aloquemas** (Selley, 2000).

2.1.1.5.1. Componentes ortoquímicos

Los componentes ortoquímicos no se transportan y depositan como clastos, sino que se precipitan directamente por la acción química en una cuenca, como resultado de los cambios ambientales (Dunham, 1962). Existen dos tipos de componentes ortoquímicos: el **lodo calcíticos microcristalino** y el **cemento de calcita esparítica**.

a) **Lodo calcíticos microcristalino, lodo calcáreo** o **micrita**: Es un precipitado carbonatado de grano muy fino ($<4 \mu\text{m}$) depositado en el fondo de una cuenca (Klein y Hurlbut, 1999). La micrita constituye la matriz de las rocas calizas portadora de aloquemas o, por sí misma, como lodo de roca, y se forma más comúnmente por la desintegración física de masas de algas verdes calcáreas. Está compuesta de limo y fragmentos de aragonito o calcita del tamaño de arcilla (Folk, 1974).

b) Cemento de calcita esparítica o esparita: Se considera “cemento” aquellos minerales cristalizados en los poros de las rocas durante la diagénesis, el cual, toma lugar particularmente donde hay presencia importante de un fluido intersticial, sobresaturado con respecto a la fase de cemento (Rossi, 2010). La esparita presenta tamaños más gruesos que la micrita y tiende a ser clara o traslucida (Klein y Hurlbut, 1999).

2.1.1.5.2. Componentes aloquímicos o aloquemias

Los componentes aloquímicos o aloquemias son componentes constituidos por granos o fragmentos de CaCO_3 que se han formado por precipitación química dentro de la cuenca de depositación, pero que en su mayor parte han sufrido algún transporte posterior; es decir, después de la formación, se transportan y se depositan como clastos. Son análogos a fragmentos de rocas y minerales en la fracción de arenisca terrígena y, a menudo, muestran texturas clásticas. Si no han sido transportados o movilizados, incluyen agregados organizados como fósiles sedentarios o gránulos fecales diferenciados de precipitados químicos "normales". Los aloquemias se subdividen en **granos esqueléticos** y **granos no-esqueléticos** (Folk, 1974).

a) Granos esqueléticos: Representan los restos esqueléticos descompuestos o desintegrados completo o parcialmente de los organismos existentes en el momento de la depositación del sedimento. Los materiales esqueléticos más viejos también pueden incorporarse en el sedimento debido a la erosión de rocas fosilíferas preexistentes, así como, con menor frecuencia, a materiales más jóvenes derivados posteriormente a la depositación (Morse y Mackenzie, 1990).

La forma del grano esquelético depende de la geometría esquelética de la especie en particular y, en el caso de los organismos coloniales, también del estilo de desarrollo colonial. Parte de este material esquelético está enterrado en su lugar; otros son transportados y pueden sufrir diversos grados de rotura y desgaste (Tucker y Wright, 2004). El tamaño de los cristales y/o minerales dentro del material esquelético varía desde nivel microscópico, hasta grandes cristales simples, los cuales, en ellos se encuentran el

aragonito y la calcita (Tucker y Wright, 2004) (**Tabla N°2**). Según Wilkinson (1979), señala que la composición esquelética de los organismos marinos en su conjunto ha cambiado a lo largo de la historia geológica, indicando que los organismos paleozoicos estaban compuestos inicialmente de calcita magnesiana y calcita simple, los organismos mesozoicos de calcita magnesiana, y los organismos cenozoicos predominantemente compuesto de aragonito

Tabla N°2. Composición mineralógica de los principales organismos esqueléticos marinos. Tomado de Nichols (2009).

Principales grupos fósiles	Aragonito	Calcita baja en magnesio	Calcita rica en magnesio	Aragonito + Calcita
<i>Bivalvos</i>				
<i>Gasterópodos</i>				
<i>Cefalópodos</i>				
<i>Braquiópodos</i>				
<i>Echinodermas</i>				
<i>Foraminíferos</i>				
<i>Corales</i>				
<i>Briozoarios</i>				
<i>Esponjas</i>				
<i>Algas rojas</i>				
<i>Algas verdes</i>				
<i>Cocolitos</i>				
Mineral dominante				
Mineral poco común				

b) Granos no-esqueléticos: Son aquellos que no derivan de materiales esqueléticos de microorganismos, invertebrados o el talo de plantas calcáreas (Tucker y Wright, 2004). Estos componentes están representados, principalmente, por: **peloides, granos agregados, litoclastos y granos cubiertos (Figura N°4).**

➤ **Peloides:** Son grano de carbonatos que se forman de muchas maneras diferentes: los **pellets** son peloides de origen fecal, excretados por invertebrados marinos, de tamaño de 0,03 a 0,2 mm (Klein y Hurlbut, 1999) (**Figura N°4.A**); los **peletoides** son peloides formados por la micritización de los granos esqueléticos a través de la acción de las algas endolíticas (**Figura N°4.B**). Estas últimas colonizan las superficies de los granos de carbonato, los perforan y transforman su tejido original en micrita sin estructura (Taylor y Illing, 1969). Los depósitos peloidales son característicos de las lagunas y otros entornos de estanterías interiores poco profundos y protegidos (Selley, 2000).

➤ **Litoclastos:** Son fragmentos erosionados de sedimentos litificados que han sido transportados y re-depositados (Adams *et al.*, 1997). Se clasifican en **intraclastos** y **extraclastos**. Los **intraclastos** son fragmentos de roca de carbonato re-elaborada que se originaron dentro de la misma cuenca. La cementación temprana, seguida por la erosión continua, generalmente, es responsable de la generación del intraclasto. Los intraclastos pueden variar desde el tamaño de la arena, a través de conglomerados de roca de playa cementada de manera continua, hasta posibles bloques de asentamientos en arrecifes. El más importante de todos los tipos de granos es el “**detritus esquelético**”, cuyos granos individuales se denominan “**bioclastos**”, compuesto de aragonito y/o calcita con cantidades variables de elementos traza (Selley, 2000) (**Figura N°4.C**). Por otro lado, los **extraclastos** son fragmentos de roca calcárea y no calcárea pre-existentes de origen extracuenal, es decir, son materiales de erosión de rocas más antiguas que fueron re-depositados de manera submarina o subaéreas (Tucker, 1981) (**Figura N°4.D**).

➤ **Granos cubiertos:** Son granos que muestran una disposición concéntrica o radial de cristales alrededor de un núcleo. Estos se dividen en **ooides**, **pisoides** y **oncoides**. Los **ooides** son granos redondeados de tamaño de 0,1 a 1,0 mm que, generalmente, se producen de forma gregaria en sedimentos denominados “**oolitas**”, desprovistos de otros tipos de grano o matriz (Klein y Hurlbut, 1999) (**Figura N°4.E**). Los ooides se forman por la unión de cristales de aragonito alrededor de núcleos, normalmente de cuarzo o granos esqueléticos, en un entorno de alta energía, donde el agua de mar diluida se mezcla con aguas cálidas concentradas de lagunas y estantes restringidos. Los **pisoides** son granos

redondeados de tamaño mayores a 2,0 mm producto de los “**pisolitos**” sedimentarios (**Figura N°4.F**). Los pisolitos se forman en las cortezas de caliche debajo de las zonas erosionadas de los suelos antiguos y modernos, a través de procesos inorgánicos en condiciones subaéreas. Los **oncoides** son de forma irregular y de tamaño mayores a 2,0 mm, presentando láminas discontinuas alrededor del grano (**Figura N°4.G**). Los oncoides están formados por algas verdes-azules primitivas que crecen en un grano y atraen lodo de carbonato a su superficie pegajosa. En contraste con los ooides, por tanto, los pisoides y los oncoides son indicadores de entornos de bajo consumo de energía. Una roca compuesta de oncoides se denomina “**oncolita**”, mientras que, una roca compuesta por pisoides se denomina “**pisolita**” (Adams et al., 1997; Selley, 2000; Tucker y Wright, 2004).

➤ **Granos agregados:** Estos se forman cuando grandes cantidades de partículas de carbonatos (ooides, peloides, etc.) comienzan a enlazarse y cementar juntas. Estas usualmente presentan un rango de tamaño de 0,5 a 3,0 mm y son de forma irregular (Tucker y Wright, 2004). Los **bultos** o **lumps** son granos botrioides que se componen de varios peloides mantenidos juntos; a veces se denominan “**grapestones**” (Selley, 2000) (**Figura N°4.H**). Granos como estos probablemente se formen por la re-elaboración de sedimentos peloidales que ya han sufrido alguna litificación (Illing, 1954).

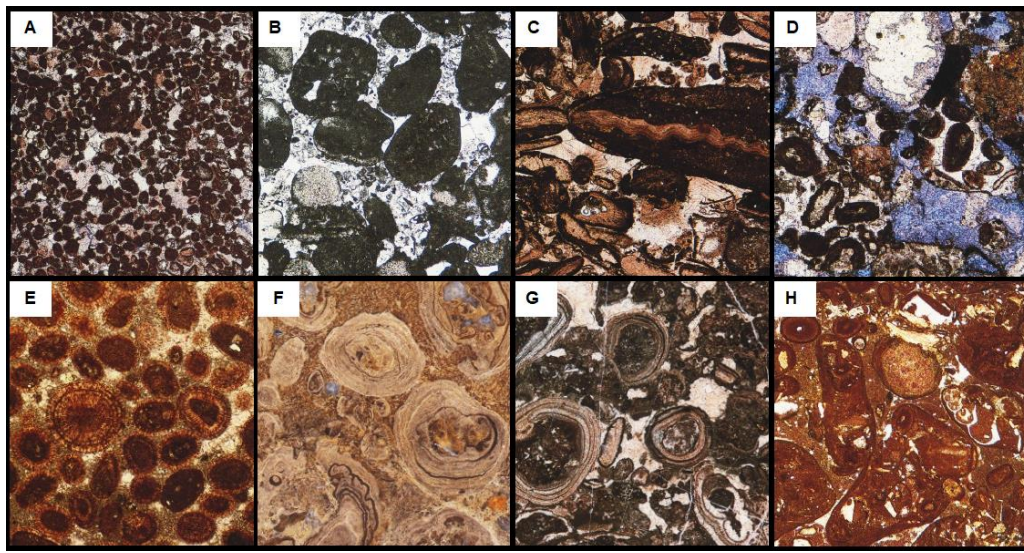


Figura N°4. Constituyentes aloquímicos en carbonatos: **A.** Pellets; **B.** Peletoides; **C.** Intraclastos; **D.** Extraclastos; **E.** Ooides; **F.** Oncoides; **G.** Pisoides; **H.** Grapestones. Tomado de Adams *et al.* (1997).

2.1.1.6. Clasificación de rocas carbonáticas

Los principales constituyentes o parámetros utilizados en la clasificación de carbonatos son los tipos de granos de carbonato o aloquemas, la relación grano y micrita (lodo calcáreo) y la naturaleza del tipo de tejido de grano en la roca carbonática (soportado por granos y/o soportado por lodo calcáreo) (Bogg, 2006). Existen tres clasificaciones principales para rocas carbonáticas: la **clasificación de Folk (1959, 1962)**, la **clasificación de Dunham (1962)** y la **clasificación de Sibley y Gregg (1987)**. En este trabajo de investigación, se dará énfasis únicamente a la clasificación de Dunham (1962).

2.1.1.6.1. Clasificación de Dunham (1962)

La clasificación de Dunham (1962) destaca la textura deposicional de las calizas, a diferencia de Folk (1962) que pone énfasis en el contenido micrítico o espático de la roca (Klein y Hurlbut, 1999) (**Figura N°5**). Esta clasificación, en base al tipo de tejido y el contenido de la matriz, proporciona un índice de la energía de depósito; por tanto, las calizas apoyadas en lodo calcáreo indican que la depositación ocurrió en un ambiente de baja energía, mientras que, las rocas con soporte de grano sin matriz sugieren la depositación en un entorno de alta energía en donde no se deposita ningún lodo.

Al igual que Folk (1962), Dunham (1962) colocó las rocas de carácter arrecifal y/o biohermal en una clasificación propia conocida como “**boundstone**” (equivalente a las biolitita), la cual, estas rocas representan una unidad que se forma durante la depositación con crecimiento de organismos componentes in-situ, fragmentos de fósiles que se mantienen dentro de un armazón general por organismos incrustantes, o a estructuras orgánicas desarrolladas in-situ como los estromatolitos. También, describió una segunda clase para las **calizas cristalinas**, cuyo tejido de depositación primaria no pudo determinarse al estar formado, por lo general, por agregados de cristales con disposición en mosaico crecidos in-situ a partir de transformaciones diagenéticas de alguna caliza, dolomía o evaporita pre-existente. El resto de los carbonatos los clasificó en cuatro grupos, según si su tejido era de grano o de lodo calcáreo. Las **grainstones** son calizas soportadas

por granos sin o poca matriz de micrita. Las **packstones** son calizas de soportadas por granos con pequeñas cantidades de matriz. Las **wackestones** son calizas con soporte de lodo calcáreo con un número significativo pero disperso de granos. Por último, las **mudstones** son lodos de carbonato (Klein y Hurlbut, 1999; Selley, 2000; Rossi, 2010).



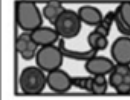
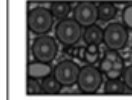
Los componentes originales no estaban unidos en la sedimentación		Los componentes originales estaban unidos en la sedimentación. Crecimiento de material esquelético, laminación contraria a la gravedad, o cavidades con sedimento en el fondo y techo de materiales orgánico que son demasiado grandes para ser intersticios.		Textura depositacional no reconocible Caliza cristalina
Contiene fango carbonático (partículas de tamaño arcilla y limo fino)		Sin fango carbonático		
Fango-soportada		Grano-soportada		
Menos del 10% de granos	Más del 10% de granos			
Mudstone 	Wackestone 	Packstone 	Grainstone 	

Figura N°5. Clasificación en base a la textura depositacional de Dunham (1962). Tomado de Rossi (2010).

Depositacionales				Biogénicos			Diagenéticos				
menos de 10% de partículas >2 mm							Diagénesis no obliterante		Diagénesis obliterante		
Con fango		Sin fango		Según organismos			Cemento componente principal	Contactos planos entre los granos	Contactos estiolíticos entre los granos	Calcita	Dolomita
Fango sosten		Grano sosten		Constructores	In crescutantes y ligantes	Entrampadores				Sparstone (>10 mm)	Dolosparstone (>10 mm)
Partículas >0,3 mm y <2 mm <10%	Partículas >0,3 mm y <2 mm >10%										
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Framestone	Bindstone	Bafflestone	Cemenstone	Grainstone e condensado	Grainstone e suturado	Micro-sparstone (<10 mm)	Dolomicro-sparstone (<10 mm)
	más de 10% de partículas >2 mm										
	Floatstone	Rudstone									

Figura N°6. Clasificación textural de Dunham (1962), modificada por Embry y Klovan (1971) y Wright (1992). Tomado de Wright (1992).

Por otro lado, las dolomías pueden clasificarse por medio de la **clasificación de Dunham (1962), modificada por Embry y Klovan (1971) y Wright (1992) (Figura N°6)**, complementando la clasificación simple de Dunham al definir de manera más específica la base textural de los carbonatos. Al igual que las calizas, las dolomías pueden agruparse de acuerdo a su composición mineralógica y a partir de criterios texturales (Wright, 1992).

2.1.1.7. Diagénesis de carbonatos

La **diagénesis** se define como todos los cambios que tienen lugar en un sedimento cerca de la superficie de la tierra a baja temperatura y presión, sin que el movimiento de la corteza esté directamente involucrado (Taylor, 1964), incluyendo, todos los procesos post-sedimentarios químicos, físicos y biológicos que sufren las rocas de origen sedimentario, excluyendo los que suceden en condiciones metamórficas.

La diagénesis es el principal proceso generador de las rocas sedimentarias, el cual, suele conllevar profundos cambios químicos y mineralógicos (Rossi, 2010); incluso, puede producir cambios texturales y composicionales tan profundos, que la roca resultante muy poco tiene que ver con el sedimento original (Dabrio y Hernando, 2003). Los carbonatos durante la etapa diagenética reducen su porosidad y permeabilidad más drásticamente que las rocas siliciclásticas, a causa de una serie de intensas transformaciones diagenéticas que suelen sufrir los carbonatos durante la diagénesis temprana y soterramiento somero; y, por otra parte, la alta facilidad que poseen los carbonatos en sufrir una compactación química y la consecuente cementación durante el soterramiento (Ehrenberg y Nadeau, 2005). A presiones y temperatura muy elevadas, la diagénesis se convierte en metamorfismo (Rossi, 2010).

La diagénesis se subdivide en tres etapas: **diagénesis temprana, diagénesis de enterramiento y diagénesis de emersión** (Choquette y Pray, 1970; Morad *et al.*, 2000). La diagénesis temprana incluye los procesos que suceden en superficie o, relativamente, a poca profundidad (Machel, 2005). La diagénesis de enterramiento puede dividirse en dos etapas: **enterramiento somero** (desde cientos de metros hasta ≈ 2 km, $< \approx 80^\circ\text{C}$) y

enterramiento profundo (más de ≈ 2 km, $> \approx 80^\circ\text{C}$). La diagénesis de emersión sucede a causa de la inversión tectónica de una cuenca, permitiendo la penetración de aguas meteóricas a profundidades desde unos cientos de metros hasta ≈ 1 a 2 km (Rossi, 2010).

2.1.1.7.1. Procesos diagenéticos

En la diagénesis de carbonatos interviene: la **cementación**, la **compactación**, la **disolución**, la **micritización microbiana**, la **recristalización** y el **reemplazamiento**.

a) La **cementación** es uno de los procesos más relevante en la diagénesis de los carbonatos (Rossi, 2010). La mineralogía del cemento carbonático depende de la química del agua, particularmente la concentración de dióxido de carbono (CO_2), la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ y la tasa de aporte de carbonato (Rossi, 2010; Tucker y Wright, 2004). Los cementos carbonáticos precipitados a partir de aguas meteóricas son típicamente de calcita simple y/o aragonito (Chafetz *et al.*, 1985), pues las aguas continentales suelen tener una baja relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (Morse *et al.*, 1997); aquellos cementos precipitados durante la diagénesis de enterramiento excluyen las fases metaestables, compuestos normalmente de calcita simple o dolomita espática (Choquette y James, 1987).

b) La **compactación** ocurre cuando los sedimentos de carbonato se entierran bajo una carga creciente, aumentando la presión efectiva y produciendo una fractura de grano, que reduce la porosidad mediante un empaque más cercano. La compactación puede ser mecánica o química. La **compactación mecánica** incluye tanto los procesos de reorganización de granos, como la deformación y fractura de granos individuales. La **compactación química** es una consecuencia del aumento de solubilidad mineral al aumentar la presión; es decir, consiste en la disolución preferencial en los puntos o zonas de la roca donde la presión es mayor, reflejados en contactos intergranulares y estilolíticos (Tucker y Wright, 2004; Rossi, 2010).

c) La **disolución** es una reacción común en la diagénesis de las rocas carbonáticas. Los cementos y las calizas previamente litificadas, pueden sufrir una disolución a pequeña

o gran escala, cuando los fluidos de poros no están saturados con respecto a la mineralogía de carbonato (Tucker, 1981; Tucker y Wright, 2004; Rossi, 2010). La disolución de carbonatos puede ser causada por una variedad de mecanismos fisicoquímicos, como son el descenso del pH, descenso de temperatura y aumento de presión, y la mezcla de aguas con distinto contenido en CO₂ y/o salinidad (Back et al., 1986; Langmuir, 1997).

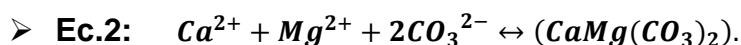
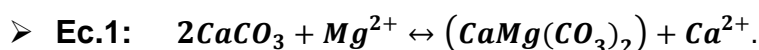
d) La micritización microbiana o bacteriana es un proceso donde los bioclastos son alterados sobre el fondo oceánico por algas endolíticas, hongos y/o bacterias, las cuales, estas perforan los granos esqueléticos generando huecos que son rellenados por sedimento de grano fino o cemento, formando las cubiertas micríticas (Tucker, 1981).

e) La recristalización, estrictamente, se refiere al conjunto de procesos que producen cambios en la cristalinidad, textura o composición química de los minerales (Goldstein y Rossi, 2002). En la etapa diagenética, estas transformaciones suceden invariablemente en presencia de flujos de agua y por disolución/re-precipitación. Por ende, la recristalización incluye transformaciones que no conllevan cambios de especie mineral y transformaciones entre especies minerales distintas, pero de composición química similar (polimorfos). Dado que muchos sedimentos carbonatados consisten originalmente de calcita y aragonito, el término “**recristalización**” no se puede aplicar adecuadamente a las texturas de reemplazo, aplicando el término definido por Folk (1965) “**neomorfismo**” en su lugar, para designar las transformaciones entre un mineral y él mismo o un polimorfo, dando lugar a cristales nuevos o de distinto tamaño (Tucker y Wright, 2004; Rossi, 2010).

f) El reemplazamiento es un proceso de disolución y re-precipitación simultáneo, que ocurre mediante la migración de un frente de reemplazamiento formado por una fina película de agua (Friedman, 1964; Folk, 1965). Un mineral reemplazante ocupa el espacio de un sólido precursor, excluyendo los cementos y los minerales desplazantes; es decir, aquellos que, al cristalizar, desplazan físicamente a otros componentes (Ward y Reeder, 1993).

2.1.1.7.2. Dolomitización y origen de las dolomitas

Aunque los cementos de dolomita son muy comunes en dolomías y calizas, la mayor parte de las dolomitas presentes en las rocas carbonáticas son productos de la **dolomitización**; es decir, del reemplazamiento o sustitución de la calcita y/o aragonito en las calizas por dolomita, durante o después de la depositación (Klein y Hurlbut, 1999; Rossi, 2010) (**Ec.1**). La dolomita también puede originarse por precipitación química directa a partir de soluciones ricas en Mg^{2+} con respecto al Ca^{2+} (**Ec.2**).



La dolomita es estable y relativamente ordenada desde un punto de vista termodinámico, indicando que, la misma debería formarse directamente en mares cálidos, cuyas aguas están más saturadas en dolomita que en calcita y/o aragonito; no obstante, debido a causas cinéticas, esto no ocurre. La dolomita cristaliza muy lentamente a bajas temperaturas, precipitando a partir de soluciones ricas en Mg; de lo contrario, la cristalización de la dolomita es poco probable (Arvidson y Mackenzie, 1999; Warren, 2000). Por ende, muchos factores controlan la precipitación de dolomita, entre ellos la temperatura y la velocidad de cristalización; aunque, las relaciones más importantes se explican relativamente mediante un diagrama de salinidad vs la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} (**Figura N°7.a**) y un diagrama de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} vs la temperatura (**Figura N°7.b**) (Folk, 1974).

En ambientes acuáticos que presentan altas concentraciones de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} , se originan soluciones altamente sobresaturadas que pueden perder energía fácilmente al formar la “dolomita improbable”, o pueden perder una cantidad de energía más pequeña, pero aún relevante, cristalizando como calcita simple o aragonito. Como consecuencia, la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} en la solución restante aumentará a valores extremos, donde el ion Mg^{2+} se verá obligado a precipitar como una “**protodolomita rica en Ca**”, presentando una estructura cristalina muy cerrada, poco ordenada y con una porosidad muy pobre, conservando la fábrica cristalina original (**dolomita microcristalina**); sin embargo,

con el transcurso de la diagénesis, la solución restante generan fluidos altamente ricos en Mg de forma más lenta, que conlleva a la recristalización de la fábrica cristalina original formando una estructura cristalina amplia y de gran porosidad intercrystalina (**dolomita mesocristalina**) (Folk, 1974; Warren, 2000; Rossi, 2010). En aguas superficiales con una relación Mg^{2+}/Ca^{2+} muy baja, los iones Mg^{2+} se eliminan de las rocas, a causa del reemplazo de la dolomita por calcita por un proceso llamado “**dedolomitización**”, o por la recristalización de micrita a microesparita o, incluso, pseudo-esparita (Folk, 1974).

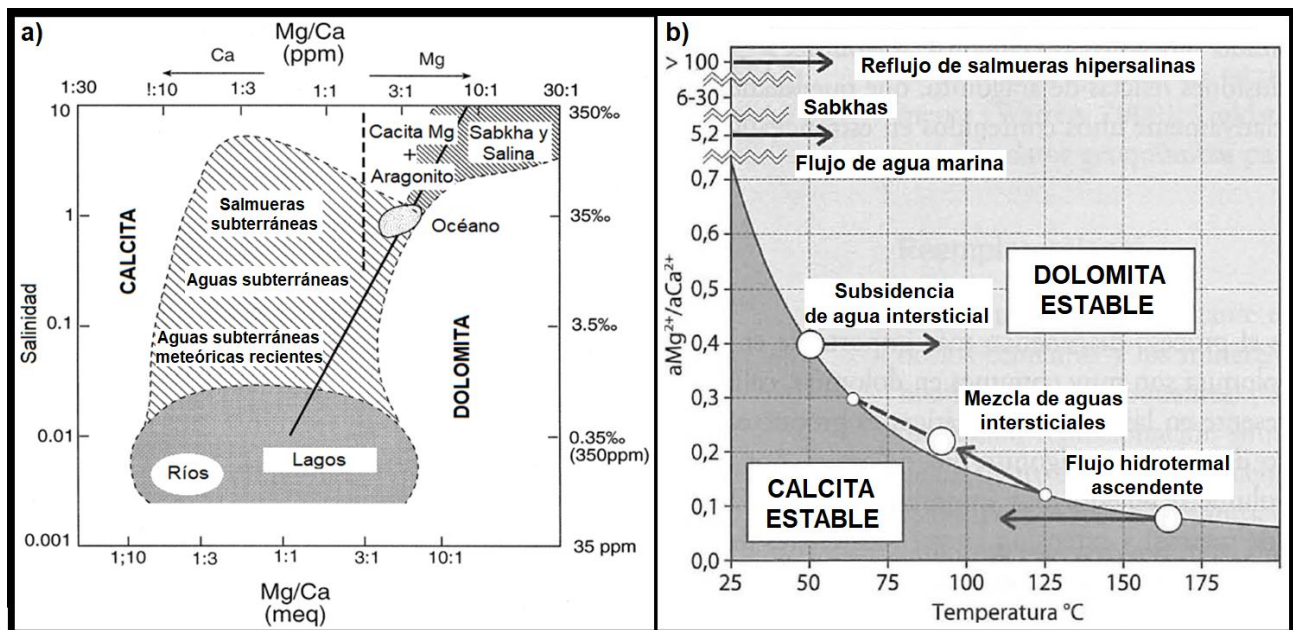


Figura N°7. a) Estabilidad de los principales minerales de carbonato en función de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} y la salinidad en aguas naturales. Tomado de Warren (2000); **b)** Estabilidad relativa de calcita y dolomita en función de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} y la temperatura. Modificado de Rossi (2010).

En resumen, la dolomita se forma, generalmente, en ambientes que presenten un aumento en las relaciones de Mg^{2+}/Ca^{2+} , una reducción de la salinidad, una disminución en la tasa de cristalización y un aumento de la temperatura, ya que, la dilución disminuye la salinidad radicalmente, pero mantiene una alta proporción en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} , produciendo un aumento exponencial en la velocidad de precipitación al reducir el grado de hidratación del Mg^{2+} por el mismo aumento de temperatura (**Figura N°7.a**) (**Figura N°7.b**). Por dichos motivos discutidos anteriormente, explica el por qué los carbonatos marinos tienden a reemplazarse por dolomita durante la diagénesis de enterramiento, y por qué los

sedimentos de carbonato marino están formados por aragonito y/o calcita en lugar de dolomita (Folk, 1974; Méndez, 1984; Warren, 2000; Rossi, 2010).

2.1.1.7.2.1. Modelos de dolomitización

La dolomitización se compone en realidad de complejos eventos tectono-hidráulicos, que provocan el flujo de fluidos de composición y evolución variable a través de poros o inhomogeneidades de la roca (bordes de grano, fracturas, etc.), permitiendo la interacción agua-roca y el re-equilibrio continuo de los minerales. Así, la porosidad y permeabilidad son características únicas de la roca que permiten o impiden la dolomitización (Warren, 2000). En zonas profundas de una cuenca sedimentaria, la porosidad y permeabilidad se reducen, considerablemente, por la compactación y cementación, limitando el flujo y el movimiento de grandes volúmenes de agua, donde la dolomitización a gran escala es poco probable (Bjørlykke, 1994). En zonas de poca profundidad al presentar alta porosidad y permeabilidad, permiten el flujo de grandes volúmenes de agua y, por tanto, el aporte del ion Mg^{2+} necesario para la dolomitización (Rossi, 2010); sin embargo, el proceso es ralentizado una vez que se pierde la permeabilidad de la matriz, a medida que los estratos alcanzan la zona del anchimetamorfismo (Warren, 2000). En base a lo anterior descrito, existen varios modelos que explican la dolomitización en diferentes entornos geológicos, siendo los más reconocidos según Warren (2000), aquellos clasificados según el tiempo de formación de la dolomita con respecto a la sedimentación:

a) Modelos sindepositacionales (singenéticos):

➤ **Modelo hipersalino o Sabkha:** En la zona capilar de los sabkhas costeros, donde el agua del mar fluye sobre sedimentos perimareales, la evaporación del agua marina provoca la retirada selectiva de Ca al precipitar minerales de aragonito ($CaCO_3$), yeso ($CaSO_4$) y/o anhidrita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), aumentando así la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} y la salinidad (Butler, 1969; Warren, 2000) (**Figura N°8.a**). Las temperaturas de estos cuerpos de agua varían de 20 a 34°C en zonas de mar abierto, alcanzando los 40°C en lagunas salinas, proporcionando altos índices de evaporación (**Figura N°7.b**). El incremento de la densidad de las salmueras

originadas por evaporación, provoca que estas percolen y dolomitizen los lodos calcáreos de aragonito que se encuentran a pocos metros de profundidad, por debajo de la superficie del sabkha (Warren, 2000).

➤ **Dolomitas lacustres de tipo “Coorong”:** Estas dolomitas se originan en “**lagos esquizoalinos**”, en donde las salmueras hipersalinas se mezclan periódicamente con agua dulce en un ambiente cercano a la superficie. Las dolomitas en este modelo precipitan bajo la forma de cuerpos laminares y masivos en el centro de cuencas lacustres, márgenes de playa y planicies de lodo (Warren, 2000) (**Figura N°8.b**).

b) Modelos epigenéticos o de enterramiento somero (diagenéticos):

➤ **Modelo de reflujo de salmueras residuales hipersalinas:** Corresponde al reflujo de aguas marinas en lagunas o cuencas hipersalinas evaporadas con una alta relación Mg^{2+}/Ca^{2+} (**Figura N°7.b**), causada por la retirada selectiva de Ca después de haber precipitado como yeso y/o anhidrita. La evaporación subsecuente origina la precipitación de halita (NaCl) y silvina (KCl), produciendo salmueras con densidades superiores a 1.30 g/cm³. Estas densas salmueras fluyen a través de calizas y empiezan a desplazar fluidos intersticiales menos densos conforme van percolando, dolomitizando las rocas infrayacentes (**Figura N°8.c**) (Warren, 2000; Rossi, 2010).

➤ **Modelo por mezcla de aguas marinas y meteóricas tipo “Doraq”:** Este modelo explica la mezcla de aguas meteóricas con aguas marinas, que producen un fluido saturado con respecto a calcita y/o aragonito, y sobresaturado con respecto a dolomita. El Mg^{2+} proviene del agua marina y el bombeo es de tipo gravitatorio, formados en sistemas abiertos (flujo sin restricción) (**Figura N°8.d**) o confinados (flujo entre capas impermeables) (**Figura N°8.e**) (Warren, 2000) (**Figura N°8.f**).

➤ **Modelo por flujo de aguas marinas:** Este modelo es problemático, pues para formarse la dolomita esta debe tomar el Mg^{2+} directamente del agua de mar (Warren, 2000), provocando un grave problema de flujo. Según Land (1985), se necesita cerca de 807 veces

el volumen de agua marina para dolomitizar un volumen de caliza simple; sin embargo, el Mg^{2+} puede ser bombeado por la acción de las mareas o por convección geotérmica de tipo “kohout” (Land, 1989) (Figura N°8.g).

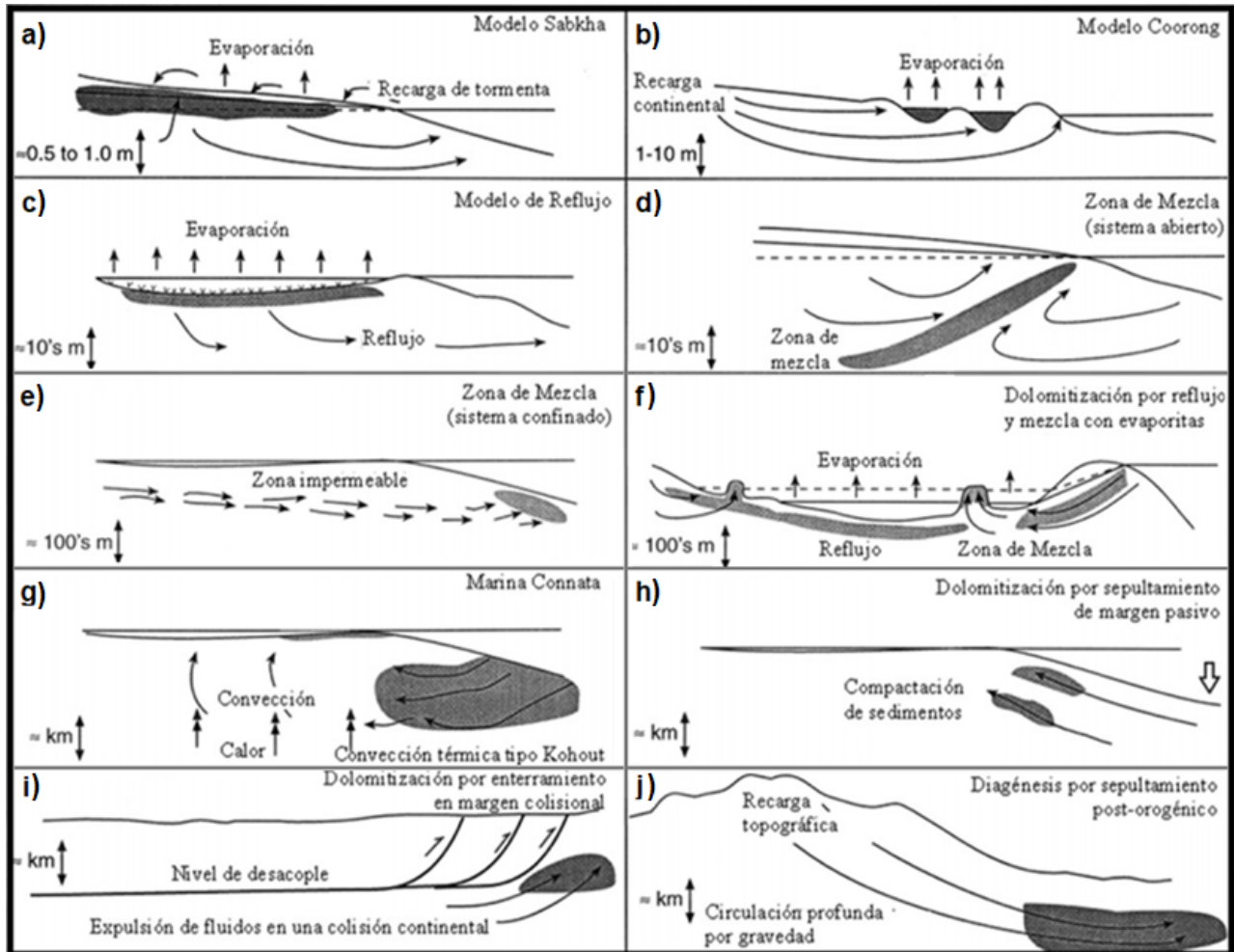


Figura N°8. Principales modelos de dolomitización. Tomado de Warren (2000).

c) Modelos de altas temperaturas o de enterramiento profundo (diagenéticos):

➤ **Modelo por enterramiento profundo:** Este modelo supera las limitaciones cinéticas que presentan los modelos de dolomitización en ambientes más someros. La subsidencia de las cuencas sedimentarias es el causante de este ambiente (Figura N°8.h), pues las temperaturas pueden ser elevadas durante el soterramiento, al igual que la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . Las fuentes de fluidos para la dolomitización por soterramiento son las salmueras

evaporíticas residuales ricas en Mg, las aguas de mar modificada y las aguas de compactación de lutitas (Warren, 2000).

➤ **Modelo de circulación de fluidos en zonas de colisión:** Este modelo es una desambiguación del “enterramiento profundo”, ya que, las mismas características de una dolomitización por subsidencia se presenta si un fluido con alta entalpía es desplazado a un ambiente somero. El flujo de los fluidos en el subsuelo puede ser lateral o vertical, haciendo que estos depósitos de dolomita presenten formas y tamaños variables (Esteban y Taberner, 2003) (**Figura N°8.i**) (**Figura N°8.j**).

➤ **Modelo Hidrotermal:** Los fluidos causantes del reemplazamiento, son aguas profundas, evolucionadas e inmovilizadas en reservorios restringidos en equilibrio geoquímico con la roca (Warren, 2000). Estos fluidos son movilizados y canalizados a zonas más frías por fallas o sistemas de fracturas, las cuales, controlan la dolomitización. Los fluidos pueden ser de origen magmático, metamórficos o sedimentarios de alta temperatura (Tritlla *et al.*, 2001).

2.1.1.7.3. Ambientes diagenéticos

Tal como se explicó anteriormente, los minerales de carbonato productos de la diagénesis están controlados por las condiciones físico-químicas y la composición química del medio ambiente. La diagénesis de los carbonatos se divide en tres ambientes o zonas diagenéticas, en función del origen del agua intersticial y de la profundidad: **diagénesis marina**, **diagénesis meteórica**, y **diagénesis de enterramiento** (Folk, 1974; Tucker y Wright, 1990; Rossi, 2010) (**Figura N°9**).

a) **Diagénesis marina:** En las **aguas salinas poco profundas** incluyen: la **roca de playa**, donde la cementación ocurre por evaporación del agua de mar en zona intermareal, presentando una salinidad marina a algo hipersalina con una relación Mg^{2+}/Ca^{2+} de aproximadamente 3:1, incluyendo cementos de aragonito y calcita magnesiana; los **sabkhas**, donde la salinidad es mayor que el agua de mar normal, presentando una relación Mg^{2+}/Ca^{2+} de 5:1 a 100:1, incluyendo aragonitas fibrosas a micríticas, calcitas magnesianas

y/o dolomitas; y el **cemento submareal cerca de la interfaz agua-sedimento del mar**, donde la salinidad y la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} son iguales a las del agua de mar normal, incluyendo, principalmente, calcitas magnesianas micríticas-fibrosas y aragonitos.

b) Diagénesis meteórica: En las **aguas meteóricas poco profundas** incluyen: la **superficie de aguas dulces**, donde la salinidad esta sobre el 1% del agua de mar, incluyendo calcitas; los **suelos poco profundos**, donde se puede formar calcitas con presencia de micrita e incluso dolomitas; la **zona vadosa en calcarenitas**, donde presenta muy baja relación Mg^{2+}/Ca^{2+} ; y la **zona freática de agua dulce**, donde la salinidad es muy baja, al igual que la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} , incluyendo calcita espática.

c) Diagénesis de enterramiento: En las **aguas subterráneas de gran profundidad** incluyen: las **aguas subterráneas profundas en gran parte de derivación meteórica**, donde la salinidad es baja, con relaciones de Mg^{2+}/Ca^{2+} típicamente 1:6 a 1:2; y las **aguas subterráneas profundas en gran parte de derivación marina**, donde la salinidad varía hasta varias veces el agua de mar, con relaciones de Mg^{2+}/Ca^{2+} usualmente bajo (Folk, 1974; Rossi, 2010).

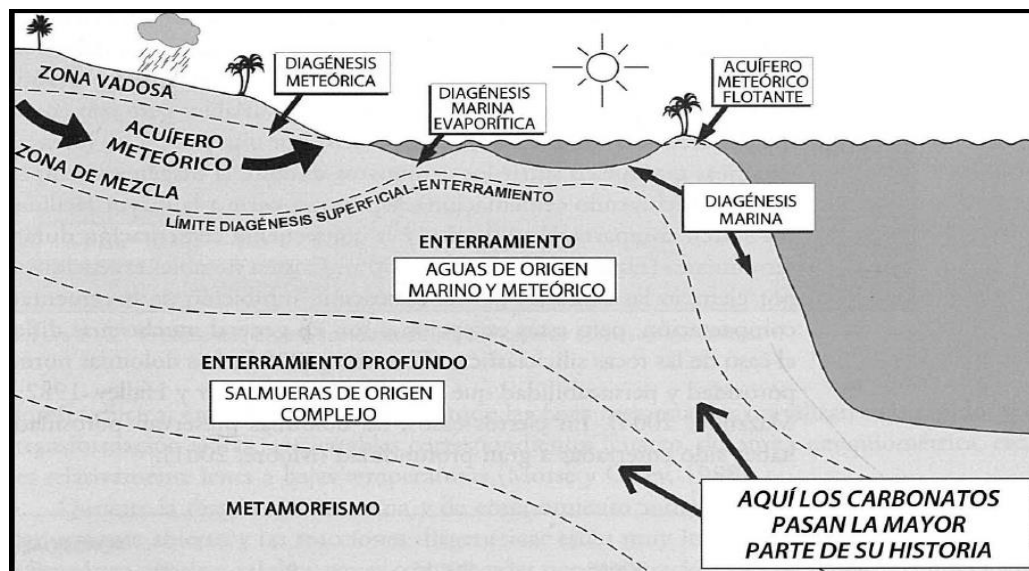


Figura N°9. Principales zonas diagenéticas en función del origen del agua intersticial y de la profundidad. Tomado de Rossi (2010).

2.1.2. Métodos analíticos

En esta sección se describe un breve resumen de los fundamentos teóricos básicos de cada uno de los métodos analíticos aplicados en la presente metodología de trabajo.

2.1.2.1. Análisis por Fluorescencia de Rayos-X (FRX)

El análisis por fluorescencia de rayos-X (FRX) es un método espectroscópico atómico (no molecular) ampliamente utilizado para el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos, que van desde el berilio (Be) al uranio (U) por dispersión de longitud de onda, y desde el sodio (Na) al uranio (U) por dispersión de energía. Esta técnica es rápida y no destructiva, la cual, proporciona al analista un método exacto y preciso, siempre que las técnicas analíticas se aborden adecuadamente y sean consistentes de una muestra a otra. Existen dos tipos de sistemas de FRX: fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía (FRXDE) y fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitud de onda (FRXDLO) (Wheeler, 1999; SISIUS, 2010). En este trabajo de investigación, se hará sólo referencia a la técnica de **fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía (FRXDE) (Figura N°10)**.

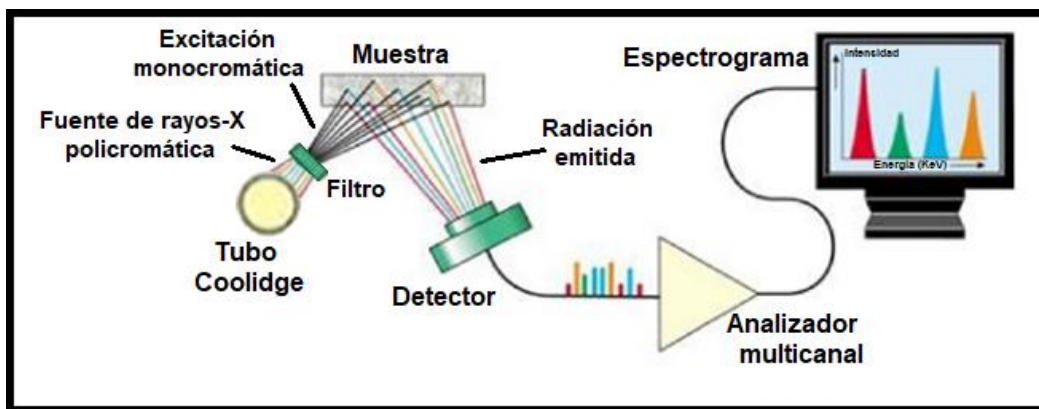


Figura N°10. Instrumentación de la técnica de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía (FRXDE). Modificado de European Pharmacopoeia (2008).

La técnica de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía (FRXDE) se utiliza para aplicaciones de análisis elemental. En los espectrómetros FRXDE, todos los elementos de la muestra se excitan simultáneamente por medio de un espectro continuo de rayos-X

proveniente de un tubo Coolidge. La radiación policromática emitida es desplazada hacia un filtro, el cual, genera un haz colimado de rayos-X (excitación monocromática) desplazado hacia la muestra. Se utiliza un detector semiconductor de silicio (Si) dopado por litio (Li) en combinación con un analizador multicanal, con la función de recoger simultáneamente la radiación de fluorescencia emitida por la muestra y, posteriormente, separar las diferentes energías de la radiación característica de cada uno de los diferentes elementos detectados. La resolución de la técnica por FRXDE depende del detector y, por lo general, oscila entre 150 a 600 eV. Las principales ventajas del sistema de FRXDE son su simplicidad, operación rápida, y alta eficiencia de fuente (Skoog *et al.*, 1992; Wheeler, 1999).

El análisis de cualquier material por FRX se aplica mejor a materiales donde el rango de composición es razonablemente pequeño. Las rocas carbonáticas entran en esta categoría, a pesar de que las relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ más las fracciones arcillosas son bastante variables. Las variables que pueden causar errores en el análisis por FRX son: las desviaciones en el tamaño de partícula que influyen en las intensidades de las líneas analíticas, las diferencias mineralógicas entre muestras, y los efectos de absorción entre elementos debido a la composición química variable. Por lo tanto, para proporcionar un procedimiento viable por FRX, se aplica el uso de patrones internos, la fusión y dilución con materiales transparentes como el tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), la reducción del tamaño de partícula mediante molienda fina y/o las correcciones matemáticas (Wheeler, 1999).

2.1.2.2. Análisis por Valoración Complexométrica con EDTA

Las reacciones de formación de complejos químicos, pueden utilizarse en las técnicas volumétricas para la determinación de casi todos los iones metálicos. Como agentes complejantes, por lo general se usan algunas aminas ($-\text{NH}_2$) con grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$). El **ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA)** es el más ampliamente utilizado de esta clase de compuestos, considerándose un ácido débil que presenta un sistema hexaprótico (Skoog *et al.*, 1997). La abreviatura habitual para referirse a las especies iónicas del EDTA con distinto grado de disociación, se describe como $(\text{H}_{4-m}\text{Y})^{m-}$. La desprotonación de los grupos carboxílicos y aminos en disolución, hace posible la

formación de complejos estables 1:1 entre el EDTA y una gran variedad de iones metálicos multivalentes. La formación de estos complejos estará condicionada por la concentración relativa de los distintos iones del EDTA y, por tanto, por el pH (**Figura N°11**). Normalmente, el control del pH de la disolución y/o la adición de agentes enmascarantes (compuestos que impiden la interacción del EDTA con algunos cationes), permite controlar las interferencias y aumentar la selectividad. El punto de equivalencia en una valoración complexométrica, se determina mediante la adición de un indicador a la muestra que se compleje más débilmente que el EDTA con los cationes a valorar, y que presente un cambio de color al romperse dicho complejo en presencia del EDTA (Harris, 2001).

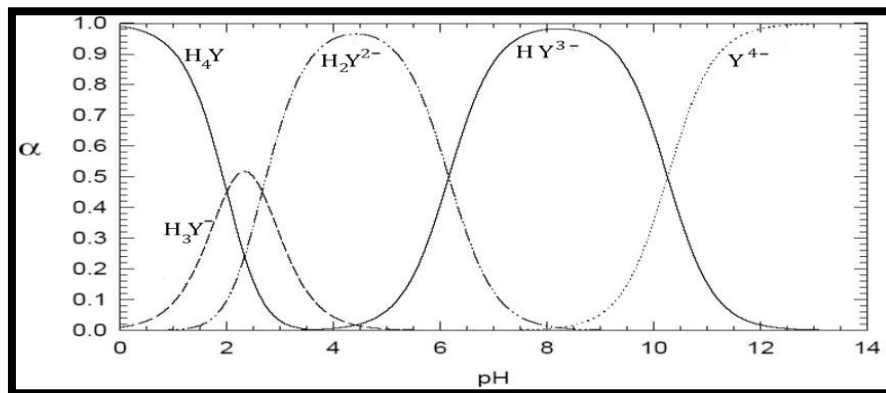


Figura N°11. Distribución de las diferentes especies del EDTA en función del pH de la disolución. Tomado de Ringbom (1963).

2.2. Marco geológico

A continuación, se plantea una descripción detallada de la zona de estudio, incluyendo su ubicación geográfica y su ruta de acceso; así como también, un breve resumen de la geología presente en base a los estudios previos realizado por otros autores, para sustentar el desarrollo de este trabajo de investigación.

2.2.1. Ubicación y acceso de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra en La Cantera El Vivero ubicada en el Municipio Guanta, Parroquia Guanta, Edo. Anzoátegui - Venezuela. El área se localiza específicamente en el valle del Sector Pertigalete, en el kilómetro 6 de la carretera Nacional Guanta-Cumaná, localizado entre las coordenadas geográficas $10^{\circ}13'49''N - 64^{\circ}33'4''W$ y $10^{\circ}13'45''N - 64^{\circ}33'17''W$, respectivamente (**Figura N°12**). Para acceder a las instalaciones de la cantera, se usó como vía principal la carretera Guanta-Cumaná - Troncal 009 de la Carretera de la Costa, hasta llegar al cruce con la vía de acceso privado de la planta cementera Pertigalete.



Figura N°12. Mapa satelital de la zona de estudio y ruta de acceso. Sector Pertigalete, Municipio Guanta, Anzoátegui - Venezuela. Modificado de ArcGIS Earth. Noviembre, 2019.

2.2.2. Geología regional

Las unidades litológicas que afloran en la Sierra Oriental de Venezuela corresponden al periodo Cretácico, las cuales, van distribuidas desde la época del *Barremiense* (Cretácico inferior) hasta la época *Maestrichense* (Cretácico Superior). Durante este periodo, ocurrió un gran aumento del nivel del mar, por consecuencia del hundimiento registrado en el borde septentrional del Cratón de Guayana, cuya lenta subsidencia continuó hasta el Santoniense. El mar avanzó contra el borde del Cratón de Guayana, desarrollando ambientes neríticos-costeros y litorales, donde la sedimentación estuvo controlada por avances y retiradas del mar a consecuencias de movimientos verticales del cratón (González *et al.*, 1980).

Entre la época *Barremiense* a *Aptiense*, el período transgresivo inicial en la Sierra Oriental de Venezuela se caracteriza por secuencias de arenas, calizas marinas someras, y ambientes paludales pertenecientes a la **Formación Barranquín**, reflejados por una compleja interdigitación de ambientes marinos y continentales, debido a fluctuaciones transgresivas y regresiva. Entre la época *Aptiense* a *Albiense*, las condiciones ambientales se tornan más marinas en la Sierra Oriental, con desarrollo de calizas bioclásticas y facies asociadas que incluyen la **Formación Borracha** en el flanco norte con presencia de facies arrecifales, y la **Formación el Cantil** en el flanco sur caracterizadas por intercalaciones de calizas fosilíferas y areniscas, ambas suprayacentes a la Formación Barranquín e infrayacente al Grupo Guayuta; entre ambas formaciones se encuentra el Miembro García, siendo un intervalo de lutitas y margas fosilíferas en la parte inferior. Por consiguiente, sobre las facies de calizas bioclásticas se acumula la **Formación Chimana**, con predominancia de lutitas en forma de cuña transgresiva, marcando un avance pronunciado del mar. Entre la época *Cenomaniense* a *Campaniense* se inicia un periodo de sedimentación, marcando un notable avance marino en la Sierra Oriental de Venezuela, siendo el **Grupo Guayuta** la unidad litológica que caracteriza este lapso de sedimentación, el cual, incluye la **Formación Querecual** y la **Formación San Antonio**, donde las condiciones iniciales de depósito en este período fueron euxínicas. Por último, entre la época *Campaniense* a *Maestrichtiense* se produce un renovado aporte de arenas caracterizadas por la **Formación San Juan**, recubriendo gran parte de la Formación San Antonio (Hedberg, 1950; González *et al.*, 1980).

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

En el Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui, afloran cada una de las secciones geológicas del Cretácico Inferior pertenecientes al Flanco Sur de la Sierra Oriental de Venezuela (**Grupo Sucre**), así como también, la Formación Querecual asociada al Cretácico Superior (**Figura N°13**). En enfoque al área de estudio de este trabajo de investigación, se dará énfasis únicamente a la **Formación El Cantil**.

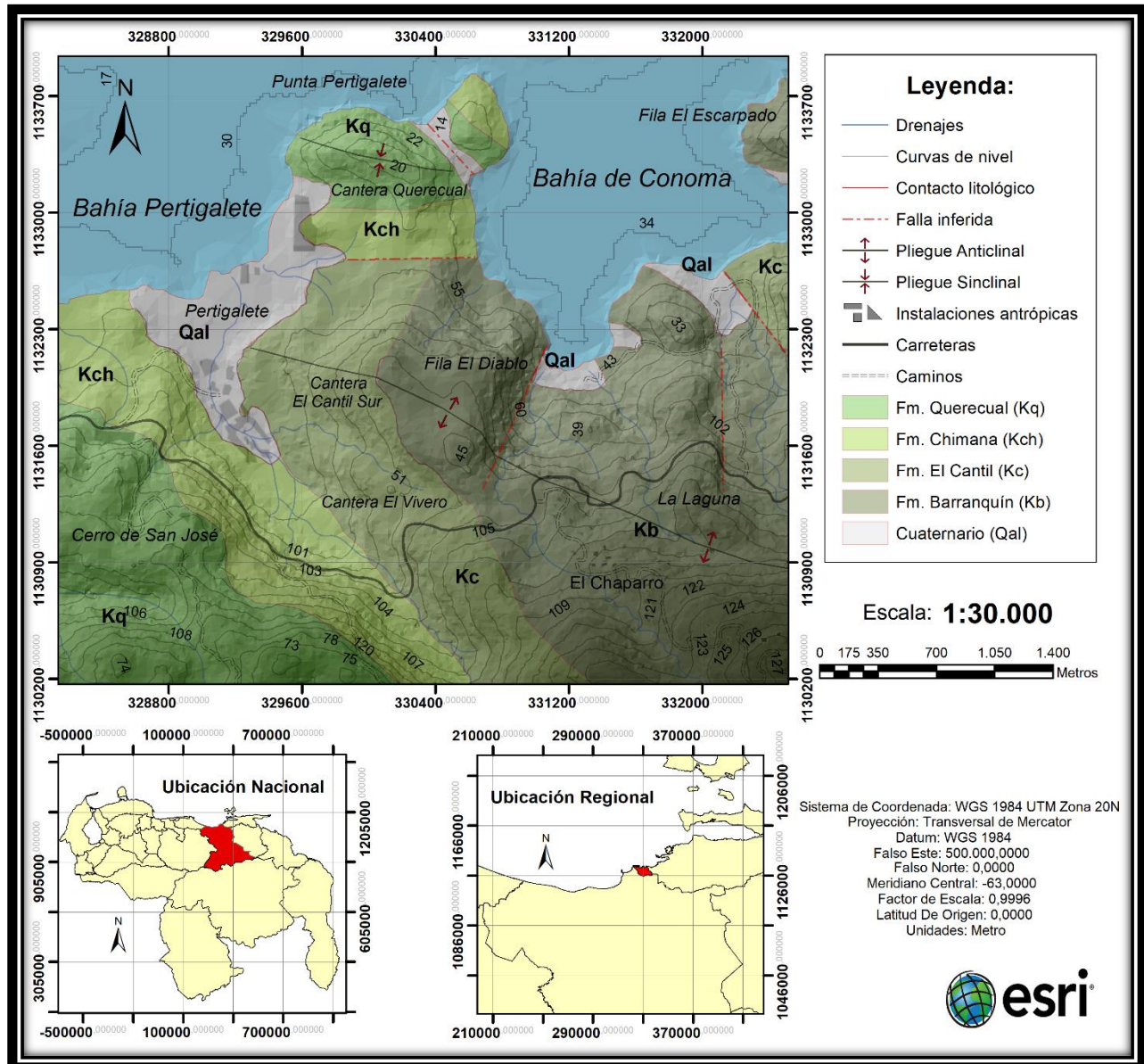


Figura N°13. Mapa geológico de Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela. Modificado de Cemex Venezuela (2009).

2.2.2.1. Formación El Cantil (Aptiense a Albiense)

La Formación El Cantil forma parte del Grupo Sucre (Hedberg, 1950), y se caracteriza por calizas fosilíferas masivas con cuerpos arrecifales en mayor volumen intercaladas con capas de lutitas, y dolomitas de color gris claro interestratificadas con lutitas grises oscuras (Hedberg y Pyre, 1944; González *et al.*, 1980). Esta formación se encuentra delimitada por los ambientes pelágicos de la Formación Chimana y los marginales deltaicos del Miembro Taguarumo (Fm. Barranquín) (Yoris, 1988) (**Figura N°14**). La Formación El Cantil se encuentra dividida por cuatro miembros: **Miembro García, Miembro El Mapurite, Miembro Guácharo y Miembro Punceres.**

2.2.2.1.1. Miembro García (Aptiense medio a tardío)

La sección de referencia del Miembro García aflora en la ladera suroeste del cerro El Jobal, Edo. Monagas, con aproximadamente 142 m de espesor (Yoris, 1992), donde presenta un intervalo de 121 m de lutita calcárea, con horizontes ricos en “**amonites**” y “**bivalvos**” en su parte basal. En el intervalo lutítico la suprayacen aproximadamente 21 m de calizas conchíferas grises, entre los que sobresalen una caliza dolomítica marrón, densa, y de aspecto arenoso (**Figura N°14**). El tope carbonático del Miembro García es una característica regional del ciclo de sedimentación, pues el mismo se considera un equivalente lateral de los ambientes rítmicos de frente deltaico que caracterizan el Miembro Taguarumo de la Formación Barranquín. Los intervalos fosilíferos indican la carencia de cuerpos clásticos por barreras del fondo marino a profundidades mayores de 200m (Yoris, 1988).

2.2.2.1.2. Miembro El Mapurite (Aptiense tardío)

La sección de referencia del Miembro El Mapurite aflora cerca de la carretera La Cueva-San Agustín, Edo. Monagas, con aproximadamente 34 m de espesor (Yoris, 1992) (**Figura N°14**). Este miembro presenta esencialmente areniscas de granos muy variados, raramente bioturbadas, y con frecuente estratificación cruzada marcando una tendencia de

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

grano grueso hacia los últimos 10 m del tope; las mismas se encuentran intercaladas con lutitas negras a unos 4 m del tope, y areniscas muy limosas de aspecto carbonoso a partir de los 7,5 m de la base intercalas con areniscas más limpias de grano fino a medio, y algo conglomeráticas hacia el tope. El tope del Miembro El Mapurite marca un nivel transgresivo compuesto de calcarenitas arenosas de 2 m de espesor. Según los registros de Yoris (1985), este miembro se asocia a un ambiente somero de plataforma interna.

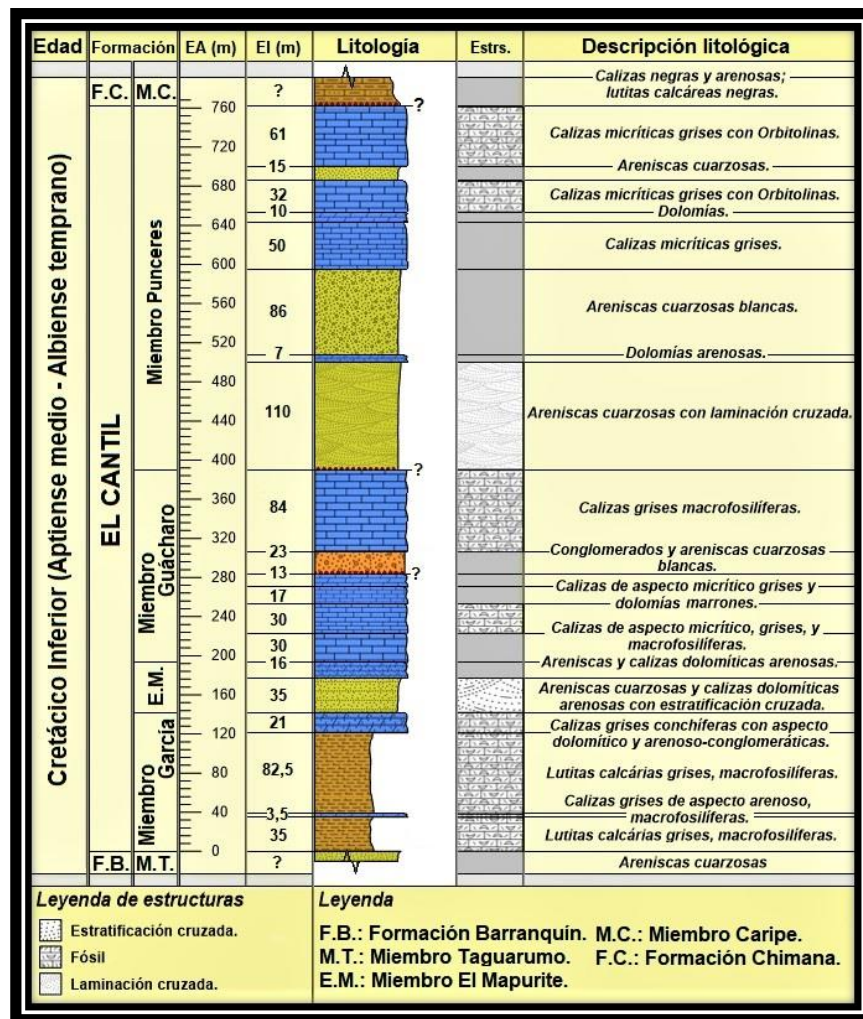


Figura N°14. Sección tipo de la Formación El Cantil en la ladera suroeste del Cerro El Jobal, río Punceres, Edo. Monagas (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual). Modificado de Yoris (1988).

2.2.2.1.3. Miembro Guácharo (Aptiense tardío a Albiense temprano)

El Miembro Guácharo aflora en la cercanía de La Cueva del Guácharo, Edo. Monagas, (Rod y Maync, 1954) con un espesor de aproximadamente 253 metros en su sección de referencia (Yoris, 1992). El Miembro Guácharo descansa concordantemente sobre la última capa (calcarenitas) del Miembro El Mapurite, y en contacto superior con el Miembro Caripe de la Formación Chimana; según Yoris (1988), describe que las facies arenosas del Miembro Punceres, no se llegaron a desarrollar o han sido perdidas por deslizamientos intraformacionales del talud Albiense (**Figura N°15**).

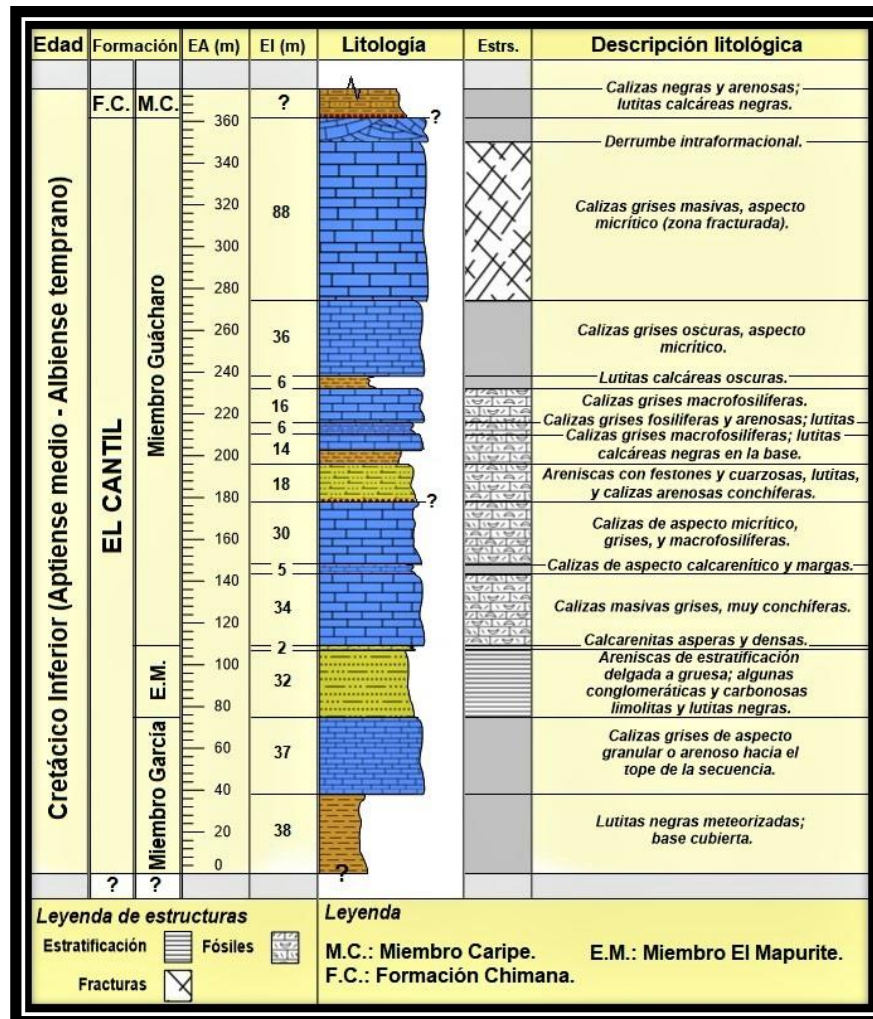


Figura N°15. Sección de referencia para los miembros El Mapurite y Guácharo (Formación El Cantil) al norte de La Cueva del Guácharo, Edo. Monagas (EA = Espesor acumulado; El= Espesor Individual). Modificado de Yoris (1988).

El Miembro Guácharo consta de un intervalo clástico central de aproximadamente 19 m de espesor, constituido por: areniscas cuarzosas deleznable y limosas; lutitas negras calcáreas y blandas infrayacente de areniscas cuarzosas y conglomeráticas con estratificación cruzada festoneada al este, y algo limosas y bioturbadas hacia el oeste; una capa suprayacente de calizas grises macrofósilíferas, seguidas de lutitas negras y blandas; y calizas grises macrofósilíferas muy arenosas hacia el tope; sin embargo, el mayor volumen del Miembro Guácharo está constituido, esencialmente, por calizas grises ricas en macrofósiles (presencia de Bivalvos y Corales) y de estratificación potente (Rod y Maync, 1954; Yoris, 1988) (**Figura N°15**). El ambiente de sedimentación de esta unidad es de plataforma media a interna en la parte sur y este de la Serranía del Interior (Yoris, 1985); sin embargo, el desarrollo clástico central marca una disminución regional de los mares, sin indicar una exposición subaérea de la secuencia carbonática infrayacente, marcando una posible erosión submarina en la base de esta unidad (Yoris, 1988).

2.2.2.1.4. Miembro Punceres (Albiense temprano)

El Miembro Punceres aflora en el Cerro El Jobal, Edo. Monagas, en la que presenta el máximo desarrollo al sur de la Serranía del Interior con aproximadamente 371 m de espesor (**Figura N°14**). La sección de referencia del Miembro Punceres constituye un espesor promedio de aproximadamente 139 m en la región Caripe, Edo. Monagas (Yoris, 1985), caracterizado por un desarrollo basal, predominantemente, arenoso, que descansa en forma concordante entre la base del Miembro Caripe (Formación Chimana) y el tope del Miembro Guácharo (Yoris, 1988) (**Figura N°16**).

Esta unidad representa claramente una zona de transición hacia los ambientes de la Formación Chimana, y puede definirse litológicamente como areniscas cuarzosas y calizas grises masivas y conchíferas, a veces conglomeráticas, con leves intercalaciones de dolomías arenosas. Se diferencia del Miembro Guácharo infrayacente por el desarrollo arenoso basal, y del Miembro Caripe (Formación Chimana) suprayacente por los espesos paquetes de calizas grises masivas y conchíferas (característica fundamental del Miembro Punceres); además, el contenido lutítico-margoso del Miembro Caripe es mucho mayor que

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

el del Miembro Punceres, y su espesor y proporción de calizas grises masivas conchíferas es minoritaria. Por lo tanto, el límite superior del Miembro Punceres se coloca siempre en el tope del último desarrollo espeso de calizas masivas grises, ricas en macrofósiles, y de fractura subconcoidea; estas calizas son particularmente ricas en “**Orbitolinas**”, representando un importante marcador local (Yoris, 1988). El ambiente de sedimentación del Miembro Punceres es el de plataforma interna a media, con profundización hacia el tope. Los ambientes arenosos pueden corresponder a bancos alejados de la línea de costa y controlados por las corrientes plataformales, el oleaje, y el flujo de sedimento (Yoris, 1985).

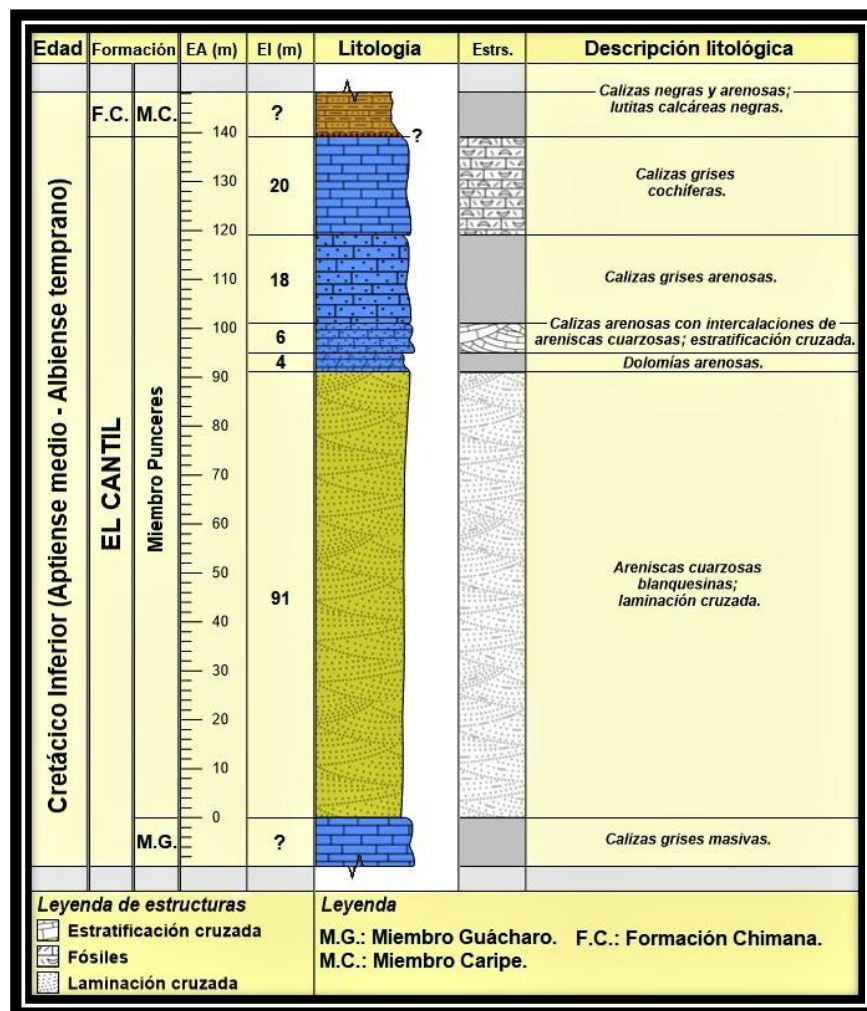


Figura N°16. Sección de referencia del Miembro Punceres (Formación El Cantil), Cerro La Placeta, Caripe, Edo. Monagas (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual). Modificado de Yoris (1988).

2.3. Antecedentes

Este segmento incluye una previa revisión de algunos estudios recientes, tanto nacionales como internacionales, que guardan relación con el estudio diagenético de calizas y dolomitas en el punto de vista geoquímico y geológico, los cuales, servirán de apoyo en este trabajo de investigación para una mayor comprensión y justificación.

2.3.1. Antecedentes nacionales

Fajardo (2008) realizó una caracterización geológica y geoquímica de las dolomías en el núcleo BOR-12X perteneciente al Miembro O de la Formación Escandalosa en la Cuenca de Barinas - Apure, con el fin de determinar el origen de formación de estas rocas. Se seleccionaron un total de veintiún (21) muestras de dolomías, las cuales, se les llevó a cabo una descripción macroscópica de algunas secciones del núcleo, un análisis mineralógico por difracción de rayos-X (DRX), y un análisis químico por espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplado a plasma (ICP) para determinar la concentración de los elementos Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr y Ba. Los resultados demostraron que las dolomías del Miembro O son del tipo magnesianas, originadas, posiblemente, durante la diagénesis temprana, donde luego, los eventos durante el soterramiento profundo causaron una disminución en las concentraciones originales de K, Na, Sr y Ba, y un aumento de Fe y Mn; además, se concluyeron en dichas dolomías seis (6) posibles modelos de dolomitización que pudieron haber interactuado durante la diagénesis temprana y la diagénesis tardía.

Rodríguez (2008) realizó una caracterización geológica y geoquímica de las dolomías en los núcleos OBI-3X y MPN-1X pertenecientes al Miembro O de la Formación Escandalosa en la Cuenca de Barinas - Apure, con el fin de determinar el posible ambiente de dolomitización y los posibles cambios de facies laterales y verticales entre los dos núcleos. Se recopilaron seis (6) muestras por cada núcleo, las cuales, se les determinó la mineralogía por difracción de rayos-X (DRX), y la concentración de los elementos Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr y Ba por espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplado a plasma (ICP). Los resultados demostraron la presencia de minerales dolomita y cuarzo en todas las

muestras, y calcita en zonas intermedias de ambos núcleos; además, el análisis químico evidenció la influencia de fluidos ricos en Fe y Mn durante el soterramiento en una etapa de diagénesis tardía, causando la posible pérdida de los elementos Ba, K, Na, Sr y Zn en la zona. Se concluyó que el proceso de dolomitización fue más avanzado en la zona del núcleo OBI-3X, en comparación a la zona del núcleo MPN-1X que marca un posible régimen poco árido, evidenciado por la presencia de alto contenido de clásticos terrígenos.

González (2011) realizó un estudio quimioestratigráfico de la Formación Querecual en la sección carbonática de Chimana Grande, con el fin de interpretar los cambios ocurridos desde la depositación del sedimento, así como también, realizó correlaciones bioestratigráficas en dos secciones adicionales de la misma formación en el oriente venezolano. Se recopilaron un total de cuatrocientos treinta y cinco (435) muestras, las cuales, se les determinó la concentración de los elementos Al, Si, K, Ca, Ti, V y Fe por fluorescencia de rayos-X (FRX). Los resultados indicaron un aporte siliciclástico limitado en las tres secciones estudiadas, marcando altas concentraciones de Si, Ti, Al y Fe en la sección río Querecual y bajas en la sección Chimana Grande, indicando en esta última mayor retirada en la plataforma donde se sedimentó Querecual; además, por el aumento de Ca, V, Zn y Sr, se evidenció que durante el Albiense y Cenomaniense al Turoniense ocurrieron múltiples transgresiones marinas que, posteriormente, van disminuyendo hasta el Santoniense y aumentan ligeramente al Campaniense. Las altas concentraciones de V evidenciaron alta preservación de materia orgánica, definiendo posibles ambientes disódicos-subódicos en dichas secciones, a causa de las mismas transgresiones marinas.

López (2011) realizó una caracterización diagenética de rocas carbonáticas de mezcla en la región de Sabaneta y Urumaco en la parte noroccidental del estado Falcón, con el fin de elaborar un modelo paleoambiental de las mismas, y clasificarlas petrográficamente. Se recopilaron setenta y tres (73) muestras, las cuales, se les realizó un estudio petrográfico por microscopía óptica bajo luz polarizada. Los resultados demostraron la presencia de dolomitas primarias en un cinturón evaporítico, y dolomitas diagenéticas en tres cinturones evaporíticos; además, se definieron siete (7) litotipos: arenisca micrítica, arenisca aloquímica, caliza aloquímica arenosa, caliza aloquímica lodosa, micrita arenosa, micrita

lodosa y lodolitas micrítica. Se concluyó que las formaciones Socorro, Caujarao y Urumaco presentan una diagénesis intermedia (enterramiento somero), y los ambientes depositacionales de estas facies carbonáticas de mezclas marcan ambientes deltaicos progradantes con influencia fluvial y aporte continental, barras de desembocadura y barras progradantes, lagunas marinas restringidas, y barras arrecifales distales.

Méndez (2011) realizó un modelo de formación para las dolomitas singenéticas del Holoceno en ambientes hipersalinos y sabkhas presentes en los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo y Pirata en el Archipiélago Los Roques, y facies de dolomitas presentes en los miembros Machiques y Piche de la Formación Apón (Grupo Cogollo). A las muestras recolectadas se les determinó la mineralogía por difracción de rayos-X (DRX), la concentración de los elementos Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr y Ba por espectrometría de emisión atómica inductivamente acoplado a plasma (ICP), y un estudio petrográfico de los organismos calcáreos y facies de estromatolito intramareal presentes. Los resultados demostraron que en estos ambientes de sabkha supramareales ocurren procesos diagenéticos a causa de las altas tasas de evaporación, la actividad de colonias de microorganismos, y de los mecanismos hidrológicos de flujo y reflujo y ascenso evaporítico, favoreciendo la recristalización y formación de la protodolomita en esta área; también, concluyó que las dolomitas del Miembro Machiques se formaron por procesos diagenéticos iniciados en superficie, y las dolomitas del Miembro Piche se generaron por procesos de dolomitización en ambientes de sabkha superficiales más localizados y de menor alcance.

2.3.2. Antecedentes internacionales

Adenan et al. (2013) estudiaron la historia diagenética de las calizas de la Formación Chuping (Pérmico temprano - Triásico tardío) presentes en Bukit Tungku Lembu, Perlis - Malasia, con el fin de determinar los diferentes procesos diagenéticos ocurridos en dichas calizas y establecer su secuencia paradiagenética. Se recolectaron un total de ochenta y nueve (89) muestras de calizas, las cuales, se les llevó a cabo un estudio petrográfico y un análisis químico por fluorescencia de rayos-X (FRX) para determinar las concentraciones de Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe y Ti. Los resultados identificaron seis (6) microfacies:

calizas brechadas, dolomitas, lutitas, wackestones, packstones y calizas granulosas. También, identificaron cuatro (4) procesos diagenéticos: la micritización, siendo la primera fase diagenética después de que los sedimentos se depositaron en el fondo del mar; la cementación producida en medio marino y en entornos meteóricos cuando el carbonato marino poco profundo sufrió una exposición subaerial; la compactación durante el soterramiento temprano evidenciado por fracturas, deformaciones y destrucción completa de algunos granos; y la dolomitización, ocurrida en entornos más profundos.

Mahmoudi et al. (2015) estudiaron el ambiente sedimentario, la diagénesis y la geoquímica de los carbonatos de la Formación Bahram (Devónico medio a tardío) en la sección Qaleh-bala, Ozbak-kuh - Irán, con el fin de determinar su posible origen y evolución diagenética en el tiempo. Se recolectaron un total de once (11) muestras, las cuales, se les llevó a cabo un estudio petrográfico macroscópico y microscópico, y un análisis químico por espectrometría de absorción atómica para determinar las concentraciones de Na, Mg, Ca, Mn, Fe y Sr. Los resultados identificaron once (11) microfacies de carbonatos diferentes, depositados en cinco (5) cinturones de facies variables dentro de una plataforma tipo rampa. Entre los procesos diagenéticos más importantes afectados en dicha formación se indicó la compactación, la cementación, la dolomitización, la disolución, y el relleno de cavidades, bioturbación y fractura. La secuencia paragenética de estas calizas revelaron los efectos y procesos diagenéticos en ambientes marinos, meteóricos y de soterramiento; además, el análisis elemental indicó que el aragonito fue la mineralogía primaria en estas calizas, formadas en condiciones paleoambientales similares a las regiones templadas recientes.

Ren et al. (2017) estudiaron la geoquímica de las dolomitas de la Formación Longwangmiao (Cámbrico) en la Cuenca Oriental de Sichuan - China, con el fin de determinar su génesis a través del entorno geológico regional y su evolución diagenética. Se recolectaron cuarenta (40) muestras de dolomitas, las cuales, se les aplicó un análisis por cátodoluminiscencia (CL), un análisis por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC), y un análisis por difracción de rayos-X (DRX). Los resultados mostraron que las dolomitas se originaron, principalmente, en la zona media y superior de la Formación Longwangmiao, presentes en mayor frecuencia como dolomías cristalinas y menos comúnmente como

dolomías tipo grainstone; los minerales de dolomitas en dichas dolomías presentan un porcentaje de 48,6% a 75% con relaciones Mg^{2+}/Ca^{2+} bajas; también, evidenciaron altas concentraciones de Fe y Na, y bajas concentraciones de Sr y Mn. Al final concluyeron que dichas dolomías se originaron por un modelo de dolomitización del tipo reflujó por filtración, marcando en adición a esta una dolomitización incompleta.

Xi et al. (2018) estudiaron la geoquímica de las dolomitas de la Formación Majiagou (Ordovícico) en el noroeste de la Cuenca de Ordos - China, con el fin de determinar su posible génesis. El estudio se realizó en muestras de núcleos, a través de un estudio petrográfico en secciones finas, un análisis por cátodoluminiscencia (CL), un análisis por difracción de rayos-X (DRX), un muestreo microscópico de oligoelementos (Mn, Fe, Sr, Na, Mg y Ca), y un muestreo con láser $\delta_{18}O$ y $\delta_{13}C$. Los resultados evidenciaron presencias de pseudocristales residuales de yeso y halita, características $\delta_{18}O$ y $\delta_{13}C$ similares a una dolomita micrítica, y una relación Mn/Sr alta, concluyendo que estas dolomitas son producto de la recristalización de una dolomita micrítica, indicando además que la dolomita experimentó una fuerte diagénesis. Concluyen que estas dolomitas experimentaron una diagénesis de enterramiento y un desplazamiento negativo de $\delta_{18}O$ y $\delta_{13}C$.

Jamshidipour et al. (2019) realizaron un estudio petrográfico y geoquímico de las dolomitas presentes en la Formación Sibzar (Devónico Medio) al este de Neyshabur - Irán, con el fin de determinar su origen y evolución diagenética en el tiempo. Se recopilaron un total de catorce (14) muestras. Se realizó un estudio petrográfico microscópico, y un análisis químico para determinar las concentraciones de Na, Mg, Ca, Mn, Fe y Sr. Los resultados identificaron tres (3) tipos de dolomitas (D1, D2, Vd) clasificadas según Sibley y Gregg (1987), siendo la mayoría de estas no-planares (D1), planares-S (D2) y planares-E (Vd). El análisis químico evidenció: un promedio de 21,36% Ca y 10,9% Mg; altas concentraciones de Fe y Mn, indicando condiciones reductoras durante la diagénesis de enterramiento profundo; altas concentraciones de Na, indicando la posible entrada de fluidos hipersalinos; y bajas concentraciones de Sr. Se concluyó que las dolomitas D1 se formaron en ambientes mareales, las dolomitas D2 a causa de agravamiento del neomorfismo de las dolomitas D1, y las dolomitas Vd durante el avance de los procesos diagenéticos.

3. MARCO METODOLÓGICO

A continuación, se describe la metodología aplicada en el desarrollo del presente trabajo de investigación, con el fin de alcanzar los objetivos planteados. Esta se divide en tres (3) etapas, la primera etapa corresponde al trabajo realizado en campo, la segunda etapa al trabajo realizado en laboratorio, y la tercera etapa corresponde al estudio petrológico macroscópico en mano y microscópico en secciones finas.

3.1. Etapa de campo

Esta etapa corresponde a todas las actividades concernientes realizadas en la zona de estudio, con el propósito de recolectar las muestras de rocas carbonáticas a estudiar. Los equipos y materiales utilizados durante el muestreo fue una piqueta, un cincel con martillo, una brújula geológica, bolsas tipo ziploc medianas, un GPS y una libreta de campo.

3.1.1. Muestreo

La captación de las muestras fue realizada en un (1) solo día, aplicando un método de muestreo no probabilístico del tipo intencional o por conveniencia, el cual, consistió en coleccionar muestras de roca dentro de un intervalo calcítico dolomítico de fácil acceso, ubicado en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui. Las mismas fueron extraídas lo más fresca posible con el fin de obtener la mayor representatividad, coleccionando entre uno (1) a tres (3) fragmentos de roca de 0,5 a 1 Kg, aproximadamente, por cada punto de muestreo. Al final se coleccionó un total de once (11) muestras de carbonato, de modo que, diez (10) corresponden al Miembro Punceres de la Formación El Cantil, y una (1) corresponde, posiblemente, al Miembro Caripe de la Formación Chimana, marcando este último el tope del intervalo carbonático. Posteriormente, las muestras fueron introducidas en bolsas secas de polietileno tipos ziploc medianas previamente rotuladas, donde luego se almacenaron en una cesta plástica; en adición, se realizó una descripción detallada del afloramiento carbonático.

3.2. Etapa de laboratorio

Esta etapa corresponde al trabajo y posterior análisis de las muestras recolectadas, donde se describe el procedimiento experimental realizado para determinar las concentraciones de MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, V (ppm), MnO y Fe₂O₃ en cada una de las once (11) muestras de roca colectados en campo.

3.2.1. Tratamiento físico de las muestras

Para cada una de las once (11) muestras de roca, se llevó a cabo un lavado con agua de chorro con el fin de eliminar la tierra, el polvo y cualquier otra impureza adherida a las mismas, donde luego se lavaron con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente por un (1) día sobre un mesón previamente curado con alcohol (**Figura N°17**). Este paso se llevó a cabo en el **Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V)**.



Figura N°17. Muestras de roca colectadas en campo. Noviembre, 2019.

Una vez secas las muestras de roca, se seleccionó un fragmento de cada una de las mismas, para ser triturados y pulverizados bajo un método mecánico. Este método se llevó a cabo en el **Taller de Procesamiento de Muestras Sólidas del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la U.C.V**, el cual, consistió en triturar los once (11) fragmentos de carbonato individualmente utilizando una mandarina, con el fin de obtener fragmentos más pequeños. Estos

fragmentos de menor tamaño fueron introducidos, posteriormente, en el **molino vibrante pulverizador (Shatter Box)**. El procedimiento aplicado para cada muestra de roca en el Shatter box fue el siguiente:

- El recipiente de carburo de tungsteno del Shatter box se limpió, cautelosamente, con papel absorbente humedecido en alcohol.
- Se agregó en el recipiente del Shatter box una pequeña cantidad de cuarzo cristalino triturado, donde luego se procedió a pulverizar el mismo por 30 s con el fin de remover cualquier impureza de muestras anteriores gracias a sus propiedades abrasivas.
- Se retiró cualquier partícula del cuarzo dentro del recipiente, donde luego se procedió a limpiar, nuevamente, el mismo con papel absorbente humedecido en alcohol.
- Se agregó una pequeña cantidad de la muestra de roca y se pulverizó por 30 s con el fin de curar el recipiente; posteriormente, es extraído del Shatter box, donde luego se limpió, nuevamente, el recipiente con papel absorbente humedecido en alcohol.
- Por último, se agregaron entre 80 a 150 g de la muestra de roca triturada en el recipiente, donde luego se procede a pulverizar entre 10 a 15 min, aproximadamente.

Una vez llevado a cabo el procedimiento de trituración y pulverización de cada muestra de roca, el material resultante fue almacenado en bolsas de polietileno tipo ziploc previamente rotuladas, las cuales, fueron preservadas en el laboratorio de Geoquímica Ambiental hasta su posterior análisis.

3.2.2. Análisis instrumental por Fluorescencia de Rayos-X (FRX)



Figura N°18. Equipo de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía modelo MiniPAL PW4025/00 marca Philips. Noviembre, 2019.

Este análisis fue realizado en el **Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X de la Escuela de Geología, Minas y Geofísica de la U.C.V** a través de un equipo de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía (FRXDE) modelo MiniPAL PW4025/00 marca Philips (**Figura N°18**), con el fin de determinar las concentraciones de MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, V (ppm), MnO y Fe₂O₃ en cada muestra.

En este análisis se aplicó el método del polvo, el cual, consistió en tomar una pequeña porción de cada una de las muestras previamente pulverizadas, para luego ser tamizadas a través de un tamiz de 0,0098 pulgada (0,250 mm - 60 U.S. malla) (**Figura N°19**), con el fin de minimizar las fluctuaciones de intensidad en función de las variaciones de tamaño y la distribución de las partículas de la roca. Posteriormente, una vez tamizadas, se añadieron un aproximado de 15 g de las mismas en pequeños envases plásticos (recipientes) de manera individual, forrados en un extremo con un soporte de polipropileno tipo Polypro-Econo 6,3 μm , creando una superficie totalmente lisa (los recipientes se rellenaron con las muestras pulverizadas hasta $\frac{3}{4}$ de su capacidad).



Figura N°19. Tamiz de 0,0098 pulgadas U.S.A Standard Test Sieve ASTM E-11 Specification N°60. Noviembre, 2019.



Figura N°20. Detalle del contenedor de muestra del equipo de fluorescencia de rayos-X modelo MiniPAL PW4025/00. Noviembre, 2019.

Luego, se abrió la ventana de medición del equipo MiniPAL y se colocaron, cuidadosamente, los recipientes en los portamuestra del equipo (**Figura N°20**). Por último, se registró en la computadora del equipo la identificación de cada muestra de roca y se procedió con la medición (el software del equipo se ejecutó bajo un sistema operativo de Windows 95®). Las mediciones aplicadas en cada muestra se realizaron bajo una tasa de conteo de 300s, bajo una intensidad de 30 μA y un

voltaje de 13,00 kV. Al finalizar la medición, las muestras en cada envase de plástico fueron transvasadas a pequeños frascos curados con alcohol previamente rotulados.

3.2.3. Análisis químico por Valoración Complejométrica con EDTA

Este análisis fue realizado en el **Laboratorio de Geología Ambiental del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la U.C.V**, con el fin de determinar las concentraciones de MgO, CaO, MnO y Fe₂O₃ en cada muestra y comparar las mismas con los resultados obtenidos por el equipo de fluorescencia modelo MiniPAL PW4025/00, de modo que, se lograra obtener un mejor rendimiento de los resultados. Cabe destacar que, para este análisis se seleccionó los 15 g aproximados de cada muestra pulverizada y previamente utilizada en el análisis instrumental de FRXDE, recordando que esta técnica aplicada no es destructiva del analito.

3.2.3.1. Tratamiento químico de las muestras

Para determinar las concentraciones de CaO, MgO y Fe₂O₃ en cada muestra por valoración con EDTA, se basó en la metodología propuesta por Bisque (1961); no obstante, para la determinación de MnO en carbonatos por valoración con EDTA, no se encontró algún trabajo de investigación o artículo conocido bajo este método; por lo tanto, se aplicó una metodología alternativa basada en los estudios de Hara (1961):

a) Determinación de CaO y MgO: Las muestras previamente pulverizadas fueron transvasadas individualmente a un crisol de porcelana, donde se procedió el secado de las mismas en una estufa a una temperatura de 100°C durante ½ hora; luego, se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Posteriormente, se pesaron aproximadamente 0,500 g de la muestra en un beaker de 150 ml, sobre una balanza analítica marca Explorer OHAUS. En el mismo beaker se añadieron, cautelosamente, 75 ml de HCl estandarizado en 2,92 M (**Apéndice I**), donde se procedió a calentar la solución a una temperatura de 50 a 60°C sobre una plancha de calentamiento eléctrica, por un tiempo aproximado de 20 min con agitación constante. La solución resultante fue filtrada por gravedad y transvasada a un balón aforado de 250 ml; los residuos en el papel de filtro fueron lavados, constantemente, con agua destilada y HCl 2,92 M, con el fin de garantizar la mayor lixiviación de cationes del sólido a la solución. A continuación, en la **Figura N°21** se ilustra un esquema simplificado

del procedimiento experimental aplicado en cada muestra para la determinación de Ca^{2+} y Ca^{2+} más Mg^{2+} en la solución carbonática obtenida anteriormente (*este procedimiento se realizó por triplicado en cada muestra*).

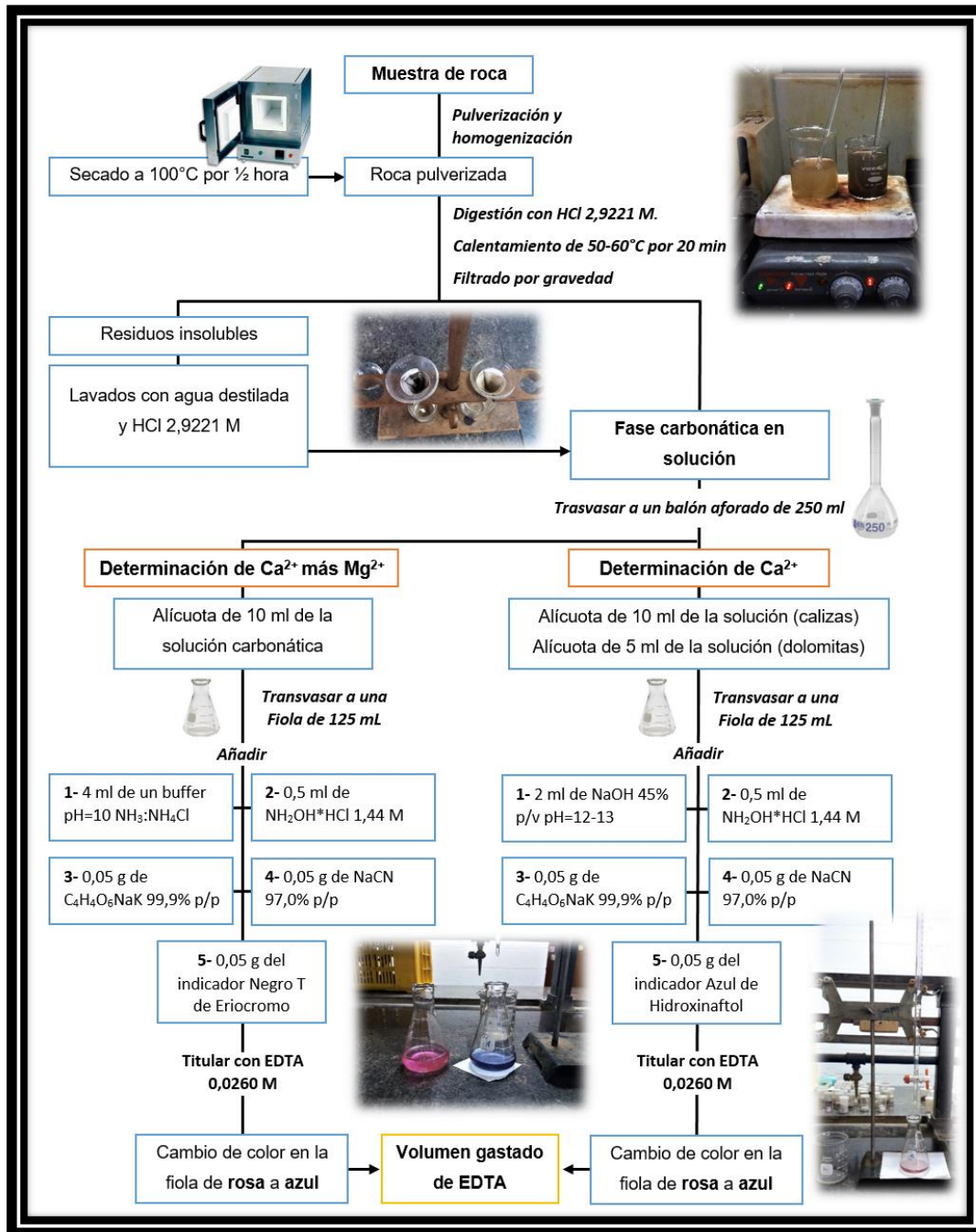


Figura N°21. Esquema del procedimiento experimental aplicado en cada muestra de roca, para la determinación de Ca^{2+} y Ca^{2+} más Mg^{2+} . Modificado de Bisque (1961).

Cabe destacar que, el indicador negro T de eriocromo en la solución carbonática reacciona con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en solución (**Ec.3** y **Ec.4**), siendo el más estable el que se origina con Mg^{2+} tornándose la solución de color rosa o rojo pálido; posteriormente, al valorar con EDTA el mismo reacciona antes con el Ca^{2+} , destruyendo el complejo CaIn^- ; luego se asocia el EDTA con el Mg^{2+} (**Ec.5** y **Ec.6**); no obstante, a pH mayores a 12 el Mg precipita como hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (**Ec.7**), adicionando azul de hidroxinaftol en la solución como nuevo indicador en la determinación del Ca (**Ec.8**) (Harris, 2001).

- **Ec.3:** $\text{Mg}^{2+} + \text{HIn}^{2-} \leftrightarrow \text{MgIn}^- + \text{H}^+$; $K_{\text{pH}=10} = 1,0 * 10^7$
- **Ec.4:** $\text{Ca}^{2+} + \text{HIn}^{2-} \leftrightarrow \text{CaIn}^- + \text{H}^+$; $K_{\text{pH}=10} = 2,5 * 10^5$
- **Ec.5:** $\text{MgIn}^-_{(\text{rosa})} + \text{HY}^{3-}_{(\text{incoloro})} \leftrightarrow \text{MgY}^{2-}_{(\text{incoloro})} + \text{HIn}^{2-}_{(\text{azul})}$
- **Ec.6:** $\text{CaIn}^-_{(\text{rosa})} + \text{HY}^{3-}_{(\text{incoloro})} \leftrightarrow \text{CaY}^{2-}_{(\text{incoloro})} + \text{HIn}^{2-}_{(\text{azul})}$
- **Ec.7:** $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$; $K_{\text{ps}} = 1,5 * 10^{-11}$
- **Ec.8:** $\text{CaH}_2\text{In}^-_{(\text{rosa})} + \text{Y}^{4-}_{(\text{incoloro})} \leftrightarrow \text{CaY}^{2-}_{(\text{incoloro})} + \text{H}_2\text{In}^{3-}_{(\text{azul})}$

En base al procedimiento ilustrado en la figura anterior, se determinó el consumo de una solución de EDTA estandarizada en $0,0263 \pm 0,0002$ M (**Apéndice I**), correspondiente a la cantidad de moles de Ca^{2+} y Ca^{2+} más Mg^{2+} en cada muestra, sin presencia de interferencias de otros elementos. A través de dicha cantidad de moles, se estimaron las concentraciones en porcentajes de CaO y MgO en cada una de las once (11) muestras de roca, mediante las ecuaciones ilustradas en la sección de **Apéndice III**.

b) Determinación de Fe_2O_3 y MnO: Para este caso, se pesaron aproximadamente 0,200 g de la muestra previamente seca en un beaker de 100 ml sobre una balanza analítica marca Explorer OHAUS. Posteriormente, en el beaker se añadieron con cautela 30 ml de HCl estandarizado en 2,92 M (**Apéndice I**), donde se procedió a calentar la solución a una temperatura de 50 a 60°C sobre una plancha de calentamiento eléctrica por un tiempo aproximado de 20 min con agitación constante. La solución de carbonato resultante fue filtrada por gravedad y transvasada a un balón aforado de 100 ml; los residuos en el papel de filtro fueron lavados, constantemente, con agua destilada y con una solución de 1,44 M de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, con el fin de garantizar la mayor lixiviación de cationes del sólido a la

solución. A continuación, en la **Figura N°22** se ilustra un esquema simplificado del procedimiento experimental aplicado en cada muestra para la determinación de Fe y Fe más Mn en la solución carbonática obtenida anteriormente (*este procedimiento se realizó por triplicado en cada muestra*).

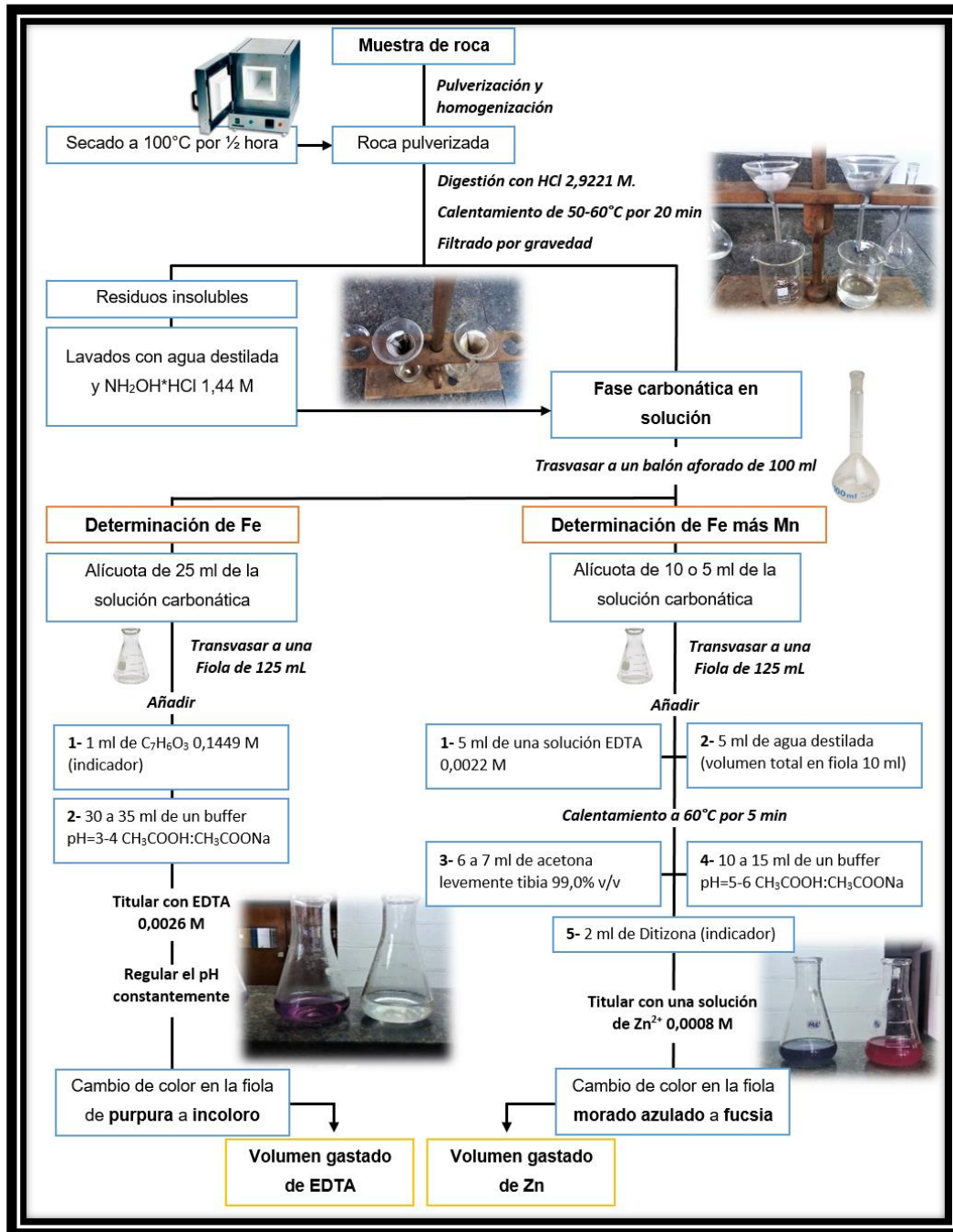
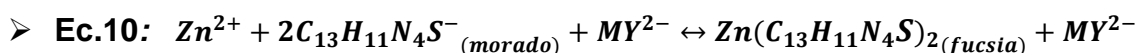
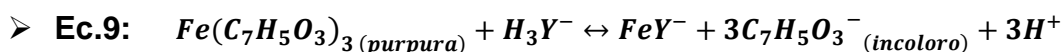


Figura N°22. Esquema del procedimiento experimental aplicado en cada muestra de roca, para la determinación de Fe y Fe más Mn. Modificado de Bisque (1961) y Hara (1961).

En base al procedimiento ilustrado en la figura anterior, en cada solución carbonática regulado a un pH = 3 a 4 en presencia de ácido salicílico, se logró determinar el consumo de una primera solución de EDTA estandarizada en $0,0026 \pm 1,24 \cdot 10^{-5}$ M (**Apéndice I**), correspondiente a la cantidad de moles de Fe en cada muestra (**Ec.9**); no obstante, para la determinación de Mn en la solución de carbonato, se aplicó una titulación por retroceso basado en la teoría de titulación con EDTA de Hara (1961), utilizando ditizona como indicador y una solución de Zn^{2+} . Hara (1961), define este método válido para la determinación de diferentes metales en solución a diferentes rangos de pH; entre algunos se menciona el manganeso (Mn) a pH de 5 a 6, el hierro (Fe) a pH de 2 a 3, el cerio (Ce) y el lantano (La) a pH de 4,5, y el aluminio (Al) a pH de 4 a 4,5. Por lo tanto, existen varios metales (**M**) que reaccionan rápida y cuantitativamente con el EDTA a rangos de pH menor al manganeso, de modo que, los mismos son valorados directamente en conjuntos (caso similar al valorar Ca^{2+} más Mg^{2+} con Negro T de Eriocromo) (**Ec.10**).



Así pues, a través de dicho procedimiento experimental, se determinó el exceso de una segunda solución de EDTA estandarizada en $0,0022 \pm 1,96 \cdot 10^{-5}$ M (**Apéndice I**) al valorar con una solución de Zn^{2+} estandarizada en $0,0008 \pm 7,22 \cdot 10^{-6}$ M (**Apéndice I**), necesarios para cuantificar la cantidad de moles correspondiente a la suma de Fe más Mn en cada muestra, considerando la presencia de los demás metales (**M**) en solución despreciable, al encontrarse los mismos como elementos traza. A través de dicha cantidad de moles, se estimaron las concentraciones en porcentajes de Fe_2O_3 y MnO en cada muestra, mediante las ecuaciones ilustradas en la sección de **Apéndice III**.

3.3. Etapa de estudio petrológico

En esta etapa, a cada muestra de las once (11) muestras de roca colectada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, se les realizó un análisis macroscópico en mano, con el fin de obtener información clave con respecto al origen de estos carbonatos y los procesos diagenéticos que afectaron en su evolución. Para ello, se dio uso de una lupa geológica, una navaja de acero y una solución de HCl 2,92 M (**Apéndice I**).

En una libreta se anotó con mucho detalle las características de cada muestra de roca, en base a un reconocimiento macroscópico, así como también, la identificación de algunos microfósiles presentes en ciertas muestras; en adición, se designó el posible tipo de roca carbonática aplicando la clasificación de Dunham (1962) modificada por Embry y Klovan (1971) y Wright (1992) (**Figura N°6**). Este paso se realizó en el **Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la U.C.V.**

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la etapa experimental del presente trabajo de investigación, basado en el análisis geológico y químico aplicado a las once (11) muestras de roca colectadas en campo. Las discusiones de los respectivos resultados, se encuentran divididos en cuatro (4) secciones: 1) **Caracterización litoestratigráfica**; 2) **Análisis geoquímico**; 3) **Ambiente de formación del intervalo carbonático**; 4) **Evolución diagenética del intervalo carbonático**. Cada sección se encuentra argumentada en base a gráficos, tablas y/o figuras, respectivamente.

4.1. Caracterización litoestratigráfica

La Formación El Cantil (Aptiense - Albiense temprano) es considerada la segunda unidad estratigráfica del Grupo Sucre en el Municipio Guanta, Edo. Anzoátegui (**Figura N°13**). En este trabajo de investigación se ha medido, muestreado y estudiado una sección estratigráfica de base a tope en dirección noreste a suroeste, perteneciente al Miembro Punceres de dicha formación, de modo que, la misma se evidencia con buena calidad de observación y fácil acceso en La Cantera El Vivero, marcando un espesor de aproximadamente 130 m. En la misma se estudiaron nueve (9) capas de carbonato, correspondientes al Miembro Punceres (Fm. El Cantil), y una (1) capa de carbonato, posiblemente, asociada al Miembro Caripe (Fm. Chimana), descritas cada una con las siglas “**M(N°)**”, respectivamente.

Para cada capa de carbonato, se colectó una muestra correspondiente a cada una de las mismas, identificada con las siglas “**M(N°) - AnzPerC (N° o letra)**” en caso de ser calizas, y “**M(N°) - AnzPerD (N° o letra)**” en el caso de ser dolomitas. El primer número descrito en cada sigla de la muestra, marca a su vez el número de la capa de carbonato correspondiente al afloramiento. Cabe destacar que, solamente en una de las capas se colectaron dos muestras de roca (M2 - M3). En la **Tabla N°3** se describen las coordenadas U.T.M de los distintos puntos de muestreo ordenados de base a tope; por otro lado, en la **Figura N°23** se ilustra la ubicación, en vista satelital, de cada punto de muestreo.

Tabla N°3. Muestras de roca colectadas en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui, con sus respectivas coordenadas U.T.M.

Muestras de roca	Coordenadas U.T.M WGS 84	Formación geológica
M1-AnzPerC2	20P 330091m E – 1131274m N	El Cantil (Cretácico temprano)
M2-AnzPerD2	20P 330088m E – 1131267n N	
M3-AnzPerD1	20P 330084m E – 1131264m N	
M4-AnzPerC1	20P 330082m E – 1131259m N	
M5-AnzPerCf	20P 330077m E – 1131257m N	
M6-AnzPerC3	20P 329951m E – 1131178m N	
M7-AnzPerD3	20P 329930m E – 1131186m N	
M8-AnzPerC4	20P 329923m E – 1131138m N	
M9-AnzPerC5	20P 329942m E – 1131089m N	
M10-AnzPerC6	20P 329859m E – 1131053m N	
M11-AnzPerCt	20P 329776m E – 1131131m N	Chimana (Cretácico temprano)

4.1.1. Descripción macroscópica de la sección estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero

Tal como se ilustra en la **Figura N°23**, el desarrollo del levantamiento litoestratigráfico del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, se inició de base a tope en dirección noreste a suroeste en la sección estratigráfica estudiada, siguiendo el frente de explotación de la cantera. En base a ciertos cambios litológicos y/o estructurales, la secuencia levantada fue dividida en tres (3) unidades informales: 1) **Unidad I**; 2) **Unidad II**; 3) **Unidad III**. Las muestras de roca carbonáticas colectadas en cada unidad se identificaron de manera macroscópica, de acuerdo al sistema de clasificación textural propuesto por Dunham (1962) modificada por Embry y Klovan (1971) y Wright (1992) (**Figura N°6**). En la **Figura N°24** se ilustra una columna estratigráfica general de la sección estudiada, correspondiente al Miembro Punceres en La Cantera El Vivero.

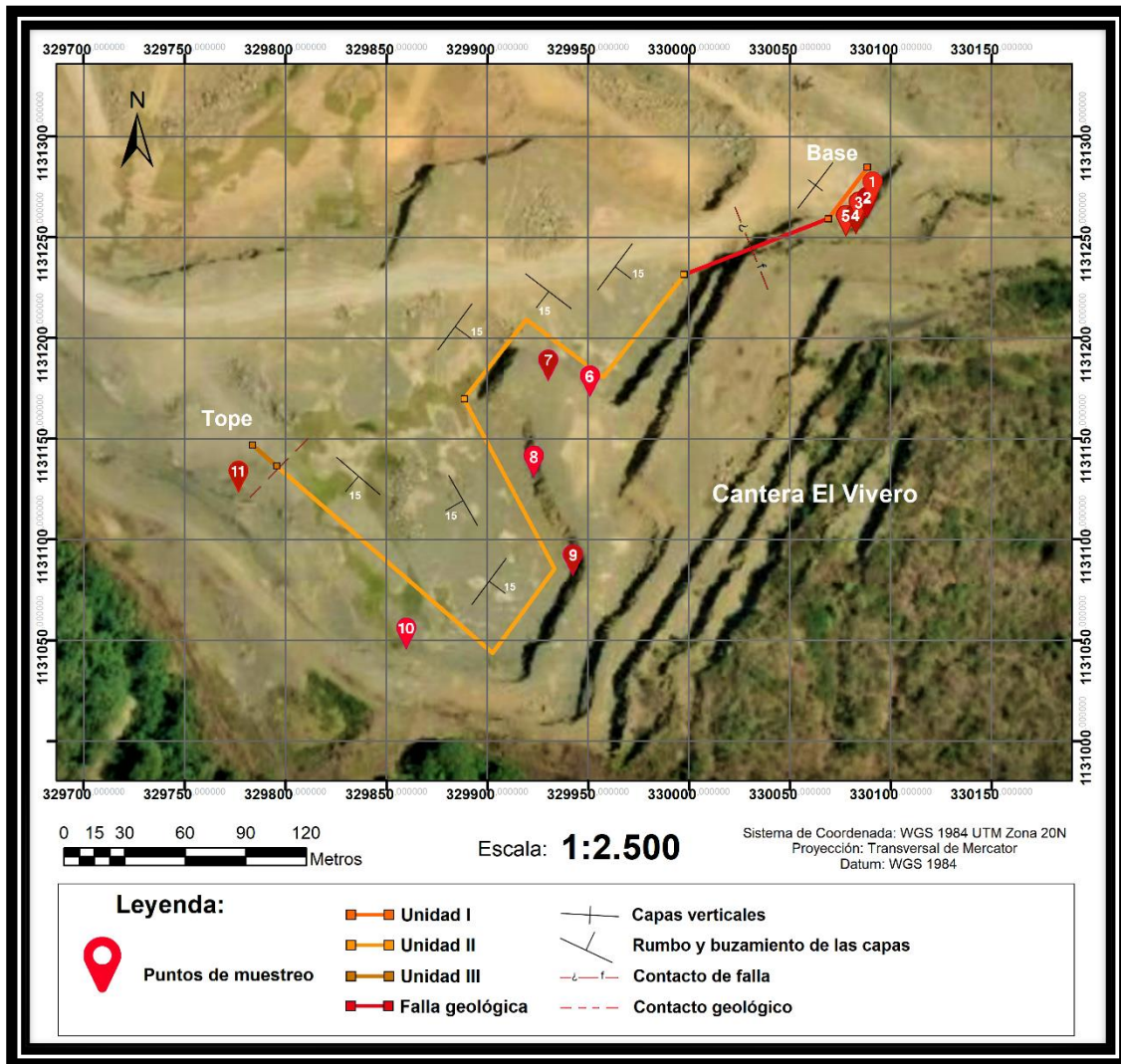


Figura N°23. Mapa satelital de la zona de estudio con sus respectivos puntos de muestreo y la ruta de exploración correspondiente a la secuencia estratigráfica estudiada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. Modificado de ArcGIS Map. Marzo, 2020.

4.1.1.1. Unidad I

La Unidad I abarca desde el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 330088m E - 1131285m N hasta el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 330069m E - 1131259m N, levantada de base a tope a lo largo de 38 m de distancia, aproximadamente, con rumbo en dirección N35E (**Figura N°23**). Presenta una litología típica de la Formación El Cantil, caracterizada por la presencia de calizas masivas oscuras macrofossilíferas y dolomitas de tono gris azulado, orientadas en forma vertical a lo largo del afloramiento. La Unidad I marca

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

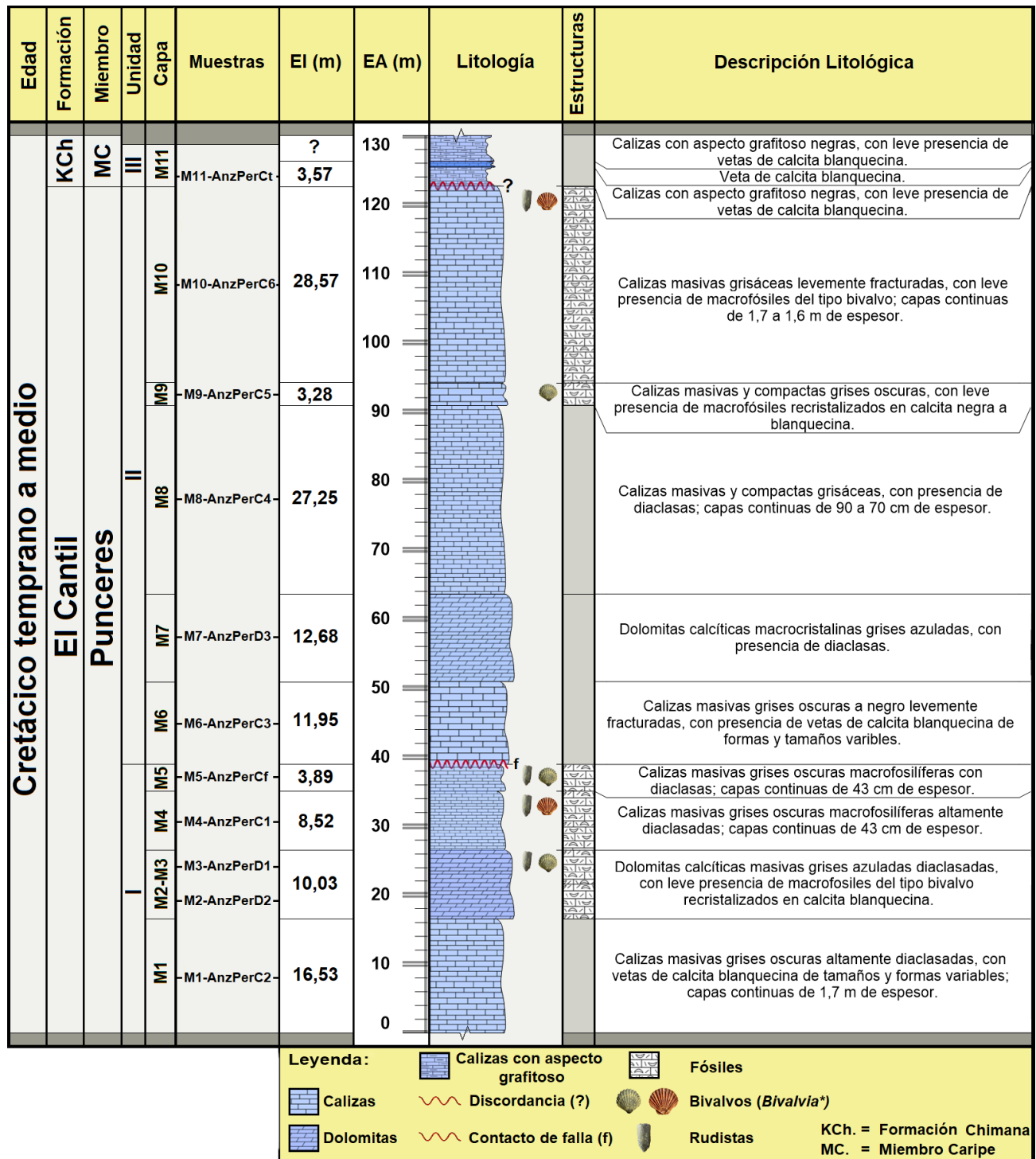


Figura N°24. Columna estratigráfica de la sección estudiada del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la misma se ubican los puntos de muestreo con su altura estratigráfica correspondiente (EA = Espesor acumulado; EI= Espesor Individual).

un intervalo que abarca unos 38 m de espesor estratigráfico, aproximadamente (**Figura N°24**), indicando cuatro (4) capas de carbonato ordenadas de base a tope con respecto a la secuencia estudiada: 1) **Capa M1**; 2) **Capa M2 - M3**; 3) **Capa M4**; 4) **Capa M5**.

a) Capa M1:

Esta capa corresponde a la base de la Unidad I y consta de varias capas de calizas masivas grisáceas oscuras, de orientación vertical, con tonalidades amarillo pardoso y naranja en la sección meteorizada de la misma, que presentan espesores de 1,7 m, aproximadamente, llegándose a formar una capa de 16 m de espesor, aproximadamente. En la misma se logran identificar diaclasas y leves vetas blanquecinas de posible calcita, con formas y tamaños variables (**Figura N°25**).

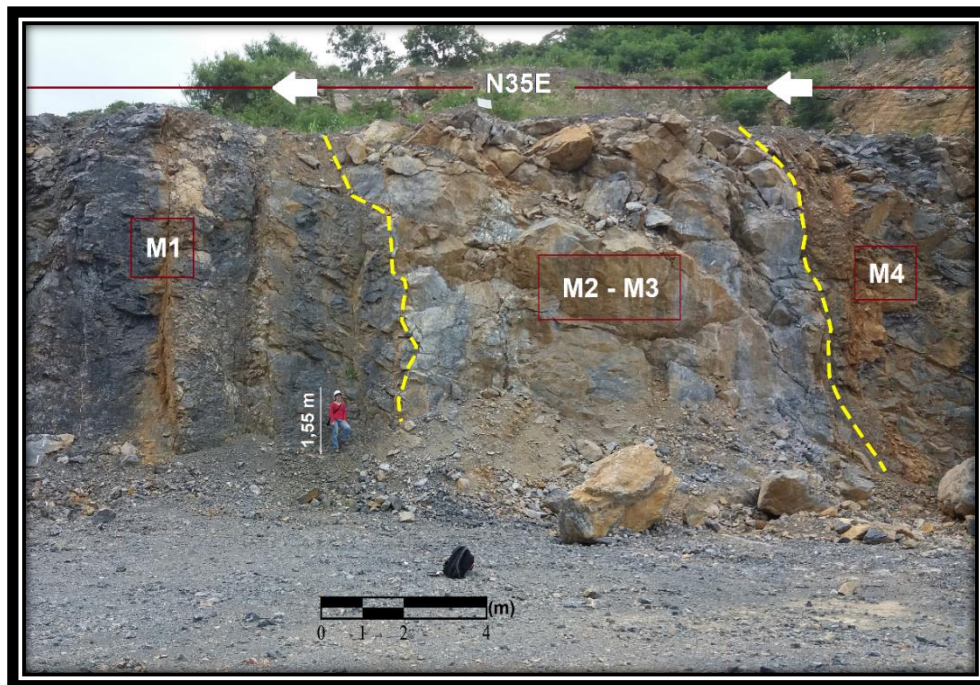


Figura N°25. Unidad I de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (primer ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.

La muestra de roca colectada en la capa M1 se identifica con la sigla “**M1-AnzPerC2**”. En base al estudio macroscópico, la misma presenta una textura compacta y masiva con

brillo mate de color gris oscuro a gris pardo, con tonalidades de naranja, pardo y amarillo en ciertas secciones meteorizada, sin presencia de microfósiles. En esta se evidencia algunos filones o venas blanquecinas de calcita cristalina y algunas formas irregulares de calcita blanquecina precipitada mayores a 2 mm; así como también, se destaca la presencia de varios cristales oscuros menores a 2 mm, con un brillo vítreo diferentes al resto de la roca (**Figura N°26**). Cada



Figura N°26. Muestra de roca M1-AnzPerC2. Noviembre, 2019.

característica descrita efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, esta roca se podría clasificar como una Caliza del tipo **Mudstone diagenética** o **Cementstone**.

b) Capa M2 - M3:

Esta capa suprayace la capa M1, y se encuentra, al igual que la anterior, dispuesta en forma vertical, con respecto a la sección estudiada. La misma consta de dolomitas masivas y compactas de color gris azulado a gris plomo levemente fracturadas, destacando tonalidades pardosas y amarillentas en la sección meteorizada; en otras secciones presentan tonos ligeramente verdosos. En la misma se evidencia tonos blanquecinos de posible calcita (**Figura N°25**). Esta capa de dolomita presenta un espesor de 10 m, aproximadamente, colectando en ella dos muestras; la primera de ellas colectada en lo que destaca ser la base de la capa, identificada como “**M2-AnzPerD2**”, y la segunda en el tope de la misma, identificada como “**M3-AnzPerD1**”.

En base al estudio macroscópico, la muestra **M2-AnzPerD2** destaca una textura masiva y granular, de color gris azulado a gris plomo, con tonalidades de pardosas y rojizas en ciertas secciones meteorizada de la roca (**Figura N°27**). Aproximadamente, el 85% del volumen total de la roca lo constituye una alta gama de cristales visibles de tono gris azulado

menores a 2 mm, destacando un brillo vítreo a perlado (posiblemente dolomita); así como también, se destacan algunas formas irregulares de posibles cristales de calcita blanquecina mayores a 2 mm con brillo vítreo a terroso y clivaje romboédrico (posibles microfósiles de clase bivalvo). En algunas secciones de la roca presentan pequeñas matrices de formas irregulares y compactas de tonos gris oscuro, donde destaca la presencia de cristales oscuros menores a 2 mm con brillo vítreo, similares a las descritas en la muestra M1-AnzPerC2.

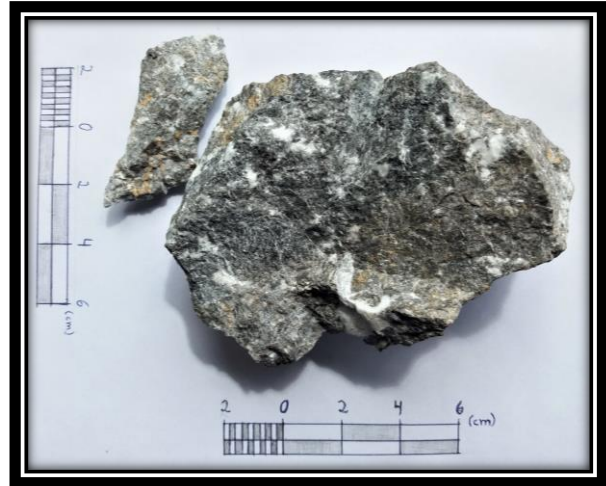


Figura N°27. Muestra de roca M2-AnzPerD2. Noviembre, 2019.

Por otra parte, la muestra **M3-AnzPerD1** destaca las mismas características descrita en la muestra anterior (**Figura N°28**); sin embargo, la presencia de cristales de tono gris azulado (posible dolomita) son de tamaños más variables, algunos de 1 a 2 mm con brillo vítreo a perlado y otros mayores a 2 mm con el mismo brillo, pero con tonos más claros; en adición, las matrices de formas irregulares y compactas de tonos gris oscuro son más notorias en esta roca que la anterior descrita; aunque los cristales visibles en la misma son poco abundante, destacando tamaños menores a 1 mm. En la muestra M3-AnzPerD1 se destaca la evidencia de formas particulares de microfósiles de posibles *bivalvos* del orden *rudista* recristalizados en calcita blanquecina (**Figura N°29**). Cada característica descrita en ambas muestras



Figura N°28. Muestra de roca M3-AnzPerD1. Noviembre, 2019.



Figura N°29. Macrofósil de una posible rudista recristalizada en calcita blanquecina. Muestra de roca M3-AnzPerD1. Marzo, 2020.

efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, ambas rocas se podrían clasificar como Dolomitas del tipo *Dolomicrosparstone*.

c) Capa M4:

Suprayacente a la capa M2 - M3 se evidencia la capa M4, la cual, consta de una sucesión rítmica de capas verticales de calizas macrofossilíferas grisáceas monótonas de 43 cm de espesor, aproximadamente. Las mismas presentan

tonos pardosos en la sección meteorizada, mayormente reflejado en diaclasas y/o fracturas de la capa. El espesor total de la capa M4 es de 8 m, aproximadamente (**Figura N°30**).

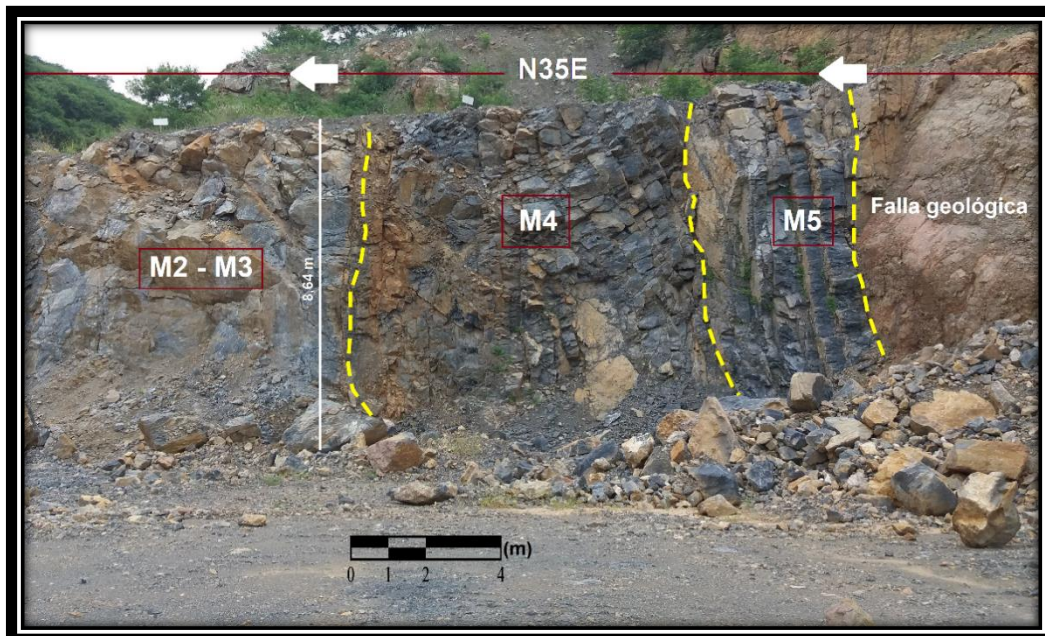


Figura N°30. Unidad I de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (segundo ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.

La muestra de roca colectada en la capa M4 se identifica con la sigla “M4-AnzPerC1”. En base al estudio macroscópico, la misma presenta una textura masiva con brillo mate de color gris oscuro a gris pardo y tonalidades de naranja, pardo y amarillo en la sección meteorizada, con presencia de macrofósiles de formas variables y tamaños de 2 a 30 mm, aproximadamente, de posibles *bivalvos* del orden *rudista*, ocupando los mismos menos del 30% del volumen total de la roca (**Figura N°31**).

Estos macrofósiles están recristalizados en lo que parece ser calcita blanquecina, de tamaños que varían de 1 a 2 mm, con tonos naranja a pardo en la sección meteorizada, destacando un brillo vítreo a terroso. Al igual que las muestras anteriormente descritas, se evidencia cristales oscuros menores a 2 mm, pero con menor abundancia en comparación a los anteriores; en adición, se destaca la evidencia de cristales de tonos verde mayores a 2 mm dentro de los macrofósiles, con un brillo vítreo y una coloración de polvo blanquecino al ser rayado con una navaja de acero (**Figura N°32**).

Cada característica descrita efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo **Floatstone diagenética**.



Figura N°31. Muestra de roca M4-AnzPerC1. Noviembre, 2019.



Figura N°32. Macrofósil de una rudista. Muestra de roca M4-AnzPerC1. Marzo, 2020.

d) Capa M5:

La capa M5 suprayace la capa M4, marcando el tope de la Unidad I. La capa M5 continúa con una misma sucesión rítmica de capas de calizas masivas macrofosilíferas grisáceas de 43 cm de espesor individual. Esta capa se encuentra algo fracturada, continuando desde el punto de contacto con la capa M4, respectivamente, hasta un intervalo interrumpido por efecto de alguna falla geológica, marcando un espesor total de 4 m, aproximadamente (**Figura N°30**). Este intervalo interrumpido se identifica como un contacto de falla entre la Unidad I y la Unidad II, correspondiente a la secuencia estudiada.

La muestra de roca colectada en la capa M5 se identifica con la sigla “**M5-AnzPerCf**”. En base al estudio macroscópico, la misma presenta una textura compacta y masiva con brillo mate de color gris oscuro a negro, con tonalidades pardosas en la sección meteorizada. Destaca una alta gama de macrofósiles dispersos de forma aleatoria en toda la roca, ocupando más del 30% del volumen total (**Figura N°33**); los mismos destacan formas muy variables y tamaños que varían de 1 a 20 mm y algunos mayores a 20 mm de posibles *bivalvos* del orden *rudista* y *ostreoides*; así como también, se evidencian posibles *braquiópodos* y *corales* recristalizados en lo que parece ser calcita blanquecina de



Figura N°33. Muestra de roca M5-AnzPerCf. Noviembre, 2019.



Figura N°34. Secciones transversales de bivalvos recristalizados en calcita (imagen de la izquierda); macrofósiles de posibles rudistas y ostreoides recristalizados en calcita (imagen de la derecha). Muestra de roca M5-AnzPerCf. Marzo, 2020.

tamaños que varían de 1 a 2 mm, con tonos de naranja a pardo en la sección meteorizada, destacando un brillo vítreo a terroso (**Figura N°34**). En la matriz compacta de la roca, no se logró evidenciar algún tipo de cristal visible; sin embargo, presenta precipitaciones blanquecinas translucidas en algunas secciones de la roca, las cuales, no efervescen al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo ***Rudstone diagenética***.

4.1.1.2. Unidad II

A 79 m de distancia desde el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 330069m E - 1131259m N, la secuencia se denotó totalmente interrumpida por efecto de una falla geológica. La aparición de la capa suprayacente de las calizas oscuras macrofósilíferas descritas en la capa M5, se observó desde el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 329997m E - 1131231m N, caracterizada por la presencia de calizas masivas grises a negra orientadas en dirección N35E15S, siendo suprayacente a las misma una capa de dolomita orientada en dirección N35W15S. La Unidad II abarca desde el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 329997m E - 1131231m N hasta el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 329795m E - 1131136m N, respectivamente, levantada de base a tope a lo largo de 444 m de distancia, aproximadamente, con respecto a la ruta de exploración (**Figura N°23**). La misma comprende un intervalo que abarca entre los 39 a 123 m de espesor estratigráfico, aproximadamente (**Figura N°24**), destacando en los primeros 63 m una (1) capa de caliza masiva oscura y una (1) capa suprayacente de dolomitas de tonos gris azulado. Suprayacente a dichas dolomitas, la secuencia estratigráfica presenta tres (3) capas de calizas masivas grisáceas, las cuales, destacan un aumento progresivo en el contenido de macrofósiles de base a tope. La Unidad II comprende cinco (5) capas de carbonato ordenadas de base a tope con respecto a la secuencia estudiada: 1) **Capa M6**; 2) **Capa M7**; 3) **Capa M8**; 4) **Capa M9**; 5) **Capa M10**.

a) Capa M6:

Tal como se describió anteriormente, la base de esta capa se ve interrumpido por la presencia de una falla geológica; sin embargo, el intervalo estudiado de la misma abarca 12 m de espesor, aproximadamente, denotando una litología de calizas masivas y compactas de tonos más oscuros que las capas de calizas descritas anteriormente (**Figura N°35**). Dentro del intervalo de esta capa, desaparecen, significativamente, la presencia de macrofósiles, denotando en su lugar, vetas o filones de tonalidades blanquecinas de posible calcita de tamaños y formas variables en toda la sección.



Figura N°35. Unidad II de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (primer ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.

La muestra de roca colectada en la capa M6 se identifica con la sigla “**M6-AnzPerC3**”. En base al estudio macroscópico, la misma se identifica como una roca estéril de textura compacta y masiva, con brillo mate de color negro a gris oscuro y tonalidades de pardosas en la sección meteorizada. Destaca una alta presencia de filones o venas blanquecinas de calcita cristalina menores a 1 mm, con brillo vítreo a satinado (**Figura N°36**). En la roca se evidencia muy poca abundancia de cristales oscuros menores a 2 mm con brillo vítreo, similares a la muestra M1-AnzPerC2. Cada característica descrita efervesce al contacto con

HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo *Mudstone diagenética* o *Cementstone*.

b) Capa M7:

Esta capa suprayace la capa de calizas oscuras anteriormente descrita. La misma consta de dolomitas masivas de tonos gris azulado y formas variables blanquecinas de posible calcita, similares a la capa M2 - M3. El intervalo de esta capa

se encontró altamente meteorizado y fracturado, quizás en parte por efecto de las actividades antrópicas que se realizan en la cantera. Esta capa presenta un espesor total de 13 m, aproximadamente, siendo infrayacente de la capa M8 (Unidad III) (**Figura N°37**).

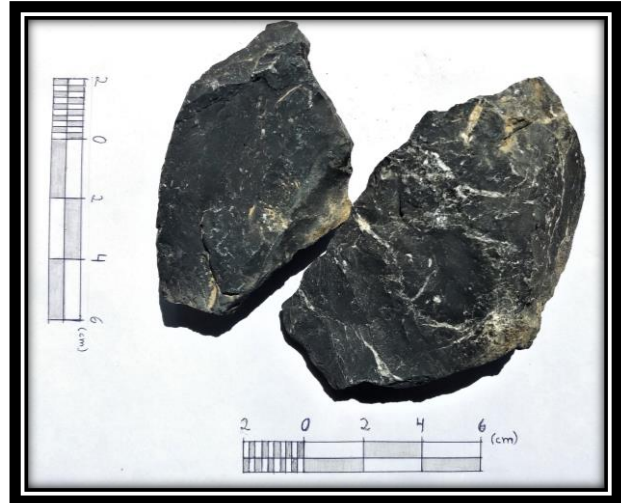


Figura N°36. Muestra de roca M6-AnzPerC3. Noviembre, 2019.

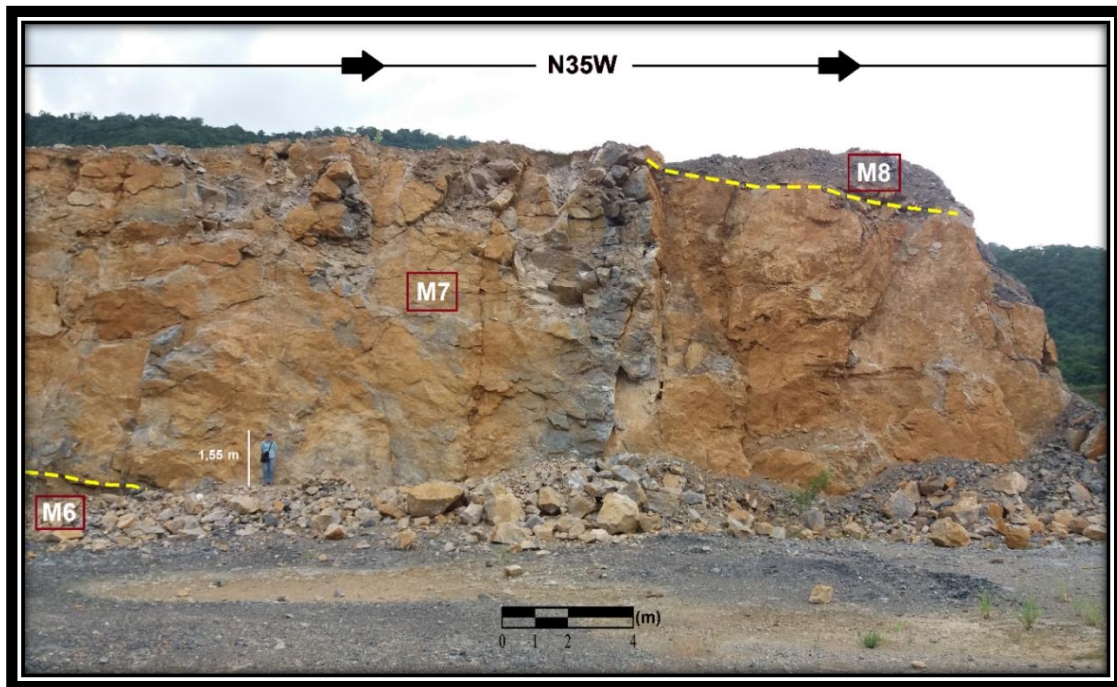


Figura N°37. Unidad II de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (segundo ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.

La muestra de roca colectada en la capa M7 se identifica con la sigla “**M7-AnzPerD3**”. En base al estudio macroscópico, la misma presenta un color gris claro azulado a oscuro con textura masiva y granular, y tonalidades pardosas y rojizas en la sección meteorizada.



Figura N°38. Muestra de roca M7-AnzPerD3. Noviembre, 2019.

Al igual que las muestras M2-AnzPerD2 y M3-AnzPerD1, el mayor volumen de la roca lo constituyen cristales de posible dolomita con brillo vítreo a perlado; sin embargo, la mayoría de los mismos presentan tamaños menores a 2 mm; en adición, se evidencia formas irregulares de cristales de posible calcita blanquecina entre 1 a 5 mm con brillo vítreo a terroso y clivaje romboédrico (**Figura N°38**). Cada característica descrita efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Dolomita del tipo **Dolomicrosparstone**.

a) Capa M8:

Esta capa suprayace la capa de dolomita M7. La capa M8 consta de una continua sucesión rítmica de capas de calizas masivas grisáceas que varían entre 90 a 70 cm de espesor individual, aproximadamente, con un rumbo y buzamiento de N30W15S. En la misma no se evidenció vetas de calcitas o presencia de microfósiles, marcando un espesor total de 27 m, aproximadamente (**Figura N°39**).



Figura N°39. Unidad II de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete (tercer ángulo). En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.

La muestra de roca colectada en la capa M8 se identifica con la sigla “**M8-AnzPerC4**”. En base al estudio macroscópico, la misma se define como una roca estéril de textura compacta y masiva con brillo mate de color gris pardo a gris plomo, con alta presencia de meteorización con tonalidades de naranja, pardo y rojizo. La misma se encuentra altamente fracturada, denotando un precipitado rojizo en las mismas fracturas (posiblemente minerales de hierro). La



Figura N°40. Muestra de roca M8-AnzPerC4. Noviembre, 2019.

La roca presenta poca abundancia de cristales con brillo vítreo a satinado menores a 1 mm; en adición, presenta algunas precipitaciones de calcita blanquecina de tamaños menores a 3 mm, totalmente de formas irregulares (**Figura N°40**). Cada característica descrita efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo **Mudstone diagenética** o **Cementstone**.

b) Capa M9:

Suprayaciendo la capa M8, continúa una capa de caliza masiva grisácea de tonos más oscuros, correspondiente a la capa M9. Dentro de este intervalo, comienzan aparecer de manera significativa una pequeña abundancia de macrofósiles. La misma presenta fracturas y filones o vetas blanquecinas de posible calcita en la sección estudiada. La capa M9 marca un espesor total de 3 m, aproximadamente (**Figura N°39**).

La muestra de roca colectada en la capa M9 se identifica con la sigla “**M9-AnzPerC5**”. En base al estudio macroscópico, la misma presenta una textura compacta y masiva con brillo mate de color gris pardo a gris plomo y gris oscuro, con tonalidades de naranja y pardo en la sección meteorizada (**Figura N°41**). Esta roca presenta características semejantes a la muestra de roca M8-AnzPerC4; sin embargo, en esta roca se evidencia la presencia de un posible macrofósil de clase *bivalvo*, con un tamaño de 1 a 2 cm, aproximadamente, el cual, se encuentra constituido por cristales de tonalidades de gris oscuro a gris plomo y blanquecino menores a 1 mm, destacando un brillo vítreo a perlado (posibles calcitas) (**Figura N°42**); en adición, se presenta algunas precipitaciones de calcita blanquecina de tamaños menores a 2 mm, totalmente de formas irregulares y aleatorias. Cada



Figura N°41. Muestra de roca M9-AnzPerC5. Noviembre, 2019.



Figura N°42. Macrofósil de posible bivalvo recristalizado en calcita. Muestra de roca M9-AnzPerC5. Noviembre, 2019.

característica descrita efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo *Mudstone diagenética* o *Cementstone*.

c) Capa M10:

Suprayacente a la capa M9, se destaca una continua sucesión rítmica de capas de calizas masivas grisáceas que varían entre 1,7 a 1,6 m de espesor, aproximadamente. Las capas se encontraron bien definidas, denotando un aumento progresivo de macrofósiles desde la base al tope en todo el intervalo (**Figura N°43**). Esta secuencia define el tope de la Formación El Cantil (Miembro Punceres), marcando un espesor total de 29 m, aproximadamente. La capa M10 se encuentra interrumpida por un cambio brusco en la litología presente en la capa M11.



Figura N°43. Unidad II y Unidad III de la secuencia estudiada del Miembro Punceres en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la misma se observa la dirección del rumbo geográfico y los contactos geológicos ilustrados en líneas amarillas discontinuas, correspondiente a cada capa.

La muestra de roca colectada en la capa M10 se identifica con la sigla “**M10-AnzPerC6**”. En base al estudio macroscópico, la misma presenta una textura compacta y

masiva con brillo mate de color gris pardo a gris plomo, con tonalidades de naranja y pardo en la sección meteorizada. Presenta una alta gama de macrofósiles a comparación de la muestra de roca M9-AnzPerC5, destacando un volumen total en la roca menor al 30%; los mismos presentan formas y tamaños similares a los presentes en la muestra de roca M5-AnzPerCf, asociados a posibles *rudista* y *ostreoides*, clase *bivalvo* (*bivalvia*), recristalizados en calcita de tamaños que varían de 1 a 2 mm altamente meteorizada, destacando tonos de naranja a pardo (**Figura N°44**); en adición, en la matriz de la roca presentan algunas formas ovaladas y alargadas constituidas de calcita negra que varían de tamaños de aproximadamente 1 a 10 mm (posiblemente macrofósiles) (**Figura N°45**); así como también, se destaca la presencia de cristales oscuros menores a 2 mm, similares a la muestra de roca M1-AnzPerC2, pero con menor abundancia, respectivamente. Cada característica descrita efervesce al contacto con HCl diluido. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo ***Floatstone diagenética***.



Figura N°44. Muestra de roca M10-AnzPerC6. Noviembre, 2019.



Figura N°45. Macrofósil de rudista (imagen superior); macrofósil de posible bivalvo recristalizado en calcita negra y blanquecina (imagen inferior). Muestra de roca M10-AnzPerC6. Marzo, 2020.

4.1.1.3. Unidad III

La Unidad III abarca desde el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 329795m E - 1131136m N hasta el punto de coordenada U.T.M (Zona 20P) 329783m E - 1131146m N, respectivamente, levantada de base a tope a lo largo de 16 m de distancia, aproximadamente, con rumbo en dirección N40W (**Figura N°23**). Este intervalo abarca entre los 123 a 127 m de espesor estratigráfico, aproximadamente (**Figura N°24**), destacando una litología típica de la Formación Chimana, caracterizada por la presencia de una (1) capa de caliza negra con aspectos grafitoso. La Unidad III comprende una (1) única capa de carbonato: 1) **Capa M11**.

a) **Capa M11:**

Tal como se describió anteriormente, la capa M10 marca el tope de la Formación El Cantil (Miembro Punceres), evidenciado por efecto de un cambio brusco en la litología presente en la capa M11, la cual, esta última consta de calizas negras con aspecto grafitoso y terroso sin presencia de microfósiles, característica típica de la base del Miembro Caripe (Fm. Chimana) (Yoris, 1985) (**Figura N°43**). En base a los estudios de Yoris (1985, 1988, 1992), el tope del Miembro Punceres se encuentra interrumpido por efecto de alguna posible erosión ocurrida durante el Cretácico temprano, indicando una posible discordancia en la secuencia litoestratigráfica estudiada (**Figura N°24**). La capa M11 presenta poca evidencia de meteorización, caracterizada por la intercalación de una veta continua blanquecina de posible calcita en todo el intervalo de 85 cm de espesor, aproximadamente, orientada bajo un mismo rumbo y buzamiento. Esta capa marca el tope de toda la secuencia estratigráfica estudiada en la cantera, levantando un intervalo de tan solo 4 m de espesor de la misma.

La muestra de roca colectada en la capa M11 se identifica con la sigla “**M11-AnzPerCt**”. En base al estudio macroscópico, se define como una roca con aspecto grafitoso y terroso con brillo terroso opaco a satinado de color negro a gris oscuro, con tonos pardo en la sección meteorizada. La misma presenta una mayor fragilidad que las muestras anteriores; tiende a disgregarse fácilmente al contacto con agua y HCl diluido, destacando en este último una alta efervescencia; así como también, tiende a manchar cualquier superficie cuando la misma se encuentra humedecida. Estas cualidades pueden estar relacionadas posiblemente a la alta presencia de materia orgánica en la roca carbonática (**Figura N°46**). Destaca una alta presencia de filones o venas blanquecinas de posible calcita cristalina de tamaños que varían de 1 a 2 mm, con brillo vítreo a perlado; así como también, presenta calcitas blanquecinas recristalizadas de formas irregulares (**Figura N°47**). La roca en general presenta muy poca abundancia de cristales oscuros menores a 2 mm. Macroscópicamente, se podría clasificar como una Caliza del tipo ***Mudstone pelágica***.



Figura N°46. Muestra de roca M11-AnzPerCt. Noviembre, 2019.



Figura N°47. Filón o vena de calcita blanquecina. Muestra de roca M11-AnzPerCt. Marzo, 2020.

4.2. Análisis geoquímico

En la **Tabla N°4** se muestran los datos elementales de CaO (%), MgO (%), Fe₂O₃ (%) y MnO (%) obtenidos por valoración complexométrica con EDTA, en conjunto de las relaciones de MgO/CaO y MnO/CaO, y los valores de Al₂O₃ (%), K₂O (%), SiO₂ (%) y V (ppm) obtenidos por FRXDE de cada una de las once (11) muestras de roca previamente analizadas. Estos representan los valores finales aplicados en el análisis geoquímico de este trabajo de investigación (en el **Apéndice II** se describe a detalle los patrones de referencias utilizados por cada método para certificar la validez y la exactitud de estos resultados). Estos valores numéricos se plasmaron en la secuencia litoestratigráfica construida a partir del levantamiento de campo, representando la evolución o distribución vertical del contenido de los elementos cuantificados en dichas metodologías (**Figura N°48**). Las concentraciones de V, a pesar de haber presentado pocos valores estadísticos a causa del bajo límite de detección del equipo de FRXDE MiniPal para este elemento (**Tabla N°4**), se lograron interpretar en la distribución aplicando una estadística incierta en los valores por debajo del límite de detección.

Adicionalmente, para evaluar la correlación existente entre las variables determinadas (elementos mayoritarios, minoritarios y traza) dentro de la secuencia estratigráfica de la zona de estudio, se aplicó como parámetro inicial de referencia el coeficiente de correlación de Pearson (r). En la **Tabla N°5** se presentan los coeficientes de correlación de Pearson para la totalidad de las muestras analizadas.

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°4. Resultados obtenidos de CaO, MgO, Fe₂O₃ y MnO por valoración complexométrica con EDTA, y SiO₂, Al₂O₃, K₂O y V (ppm) por FRXDE en cada muestra de roca carbonática colectada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela. En la misma tabla se ilustran también las relaciones elementales de MgO/CaO y MnO/CaO, respectivamente.

Muestras de roca	Resultados obtenidos por valoración complexométrica con EDTA								Resultados obtenidos por FRXDE					
	CaO (%)		MgO (%)		Fe ₂ O ₃ (%)		MnO (%)		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	V (ppm)	MgO/CaO	MnO/CaO
M1-AnzPerC2	48,543	± 0,423	7,539	± 0,304	0,266	± 0,030	0,316	± 0,055	0,452	0,504	0,626	<20,00	0,155	0,007
M2-AnzPerD2	36,339	± 0,422	16,301	± 0,001	1,041	± 0,023	0,542	± 0,045	0,183	0,281	0,531	56,933	0,449	0,015
M3-AnzPerD1	32,652	± 0,726	18,600	± 0,398	1,790	± 0,023	0,856	± 0,085	0,387	0,100	0,503	147,503	0,570	0,026
M4-AnzPerC1	49,726	± 0,212	4,225	± 0,001	1,114	± 0,023	0,239	± 0,037	0,803	0,606	0,730	<20,00	0,085	0,005
M5-AnzPerCf	54,038	± 0,212	0,615	± 0,152	0,163	± 0,030	0,235	± 0,060	0,891	1,093	0,648	<20,00	0,011	0,004
M6-AnzPerC3	51,236	± 0,211	2,449	± 0,151	0,170	± 0,012	0,437	± 0,038	0,203	0,583	0,686	<20,00	0,048	0,009
M7-AnzPerD3	31,023	± 0,423	20,453	± 0,402	0,268	± 0,011	0,597	± 0,022	0,188	0,342	0,533	111,076	0,659	0,019
M8-AnzPerC4	48,725	± 0,842	1,921	± 0,842	0,443	± 0,011	0,789	± 0,029	1,419	1,006	0,732	<20,00	0,039	0,016
M9-AnzPerC5	52,140	± 0,211	1,313	± 0,263	0,191	± 0,011	0,428	± 0,029	0,797	0,584	0,728	<20,00	0,025	0,008
M10-AnzPerC6	50,851	± 0,760	1,049	± 0,525	0,590	± 0,030	0,472	± 0,076	0,870	0,870	0,747	<20,00	0,021	0,009
M11-AnzPerCt	44,205	± 0,423	2,457	± 0,402	1,016	± 0,031	0,510	± 0,144	4,123	2,226	0,941	<20,00	0,056	0,012

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

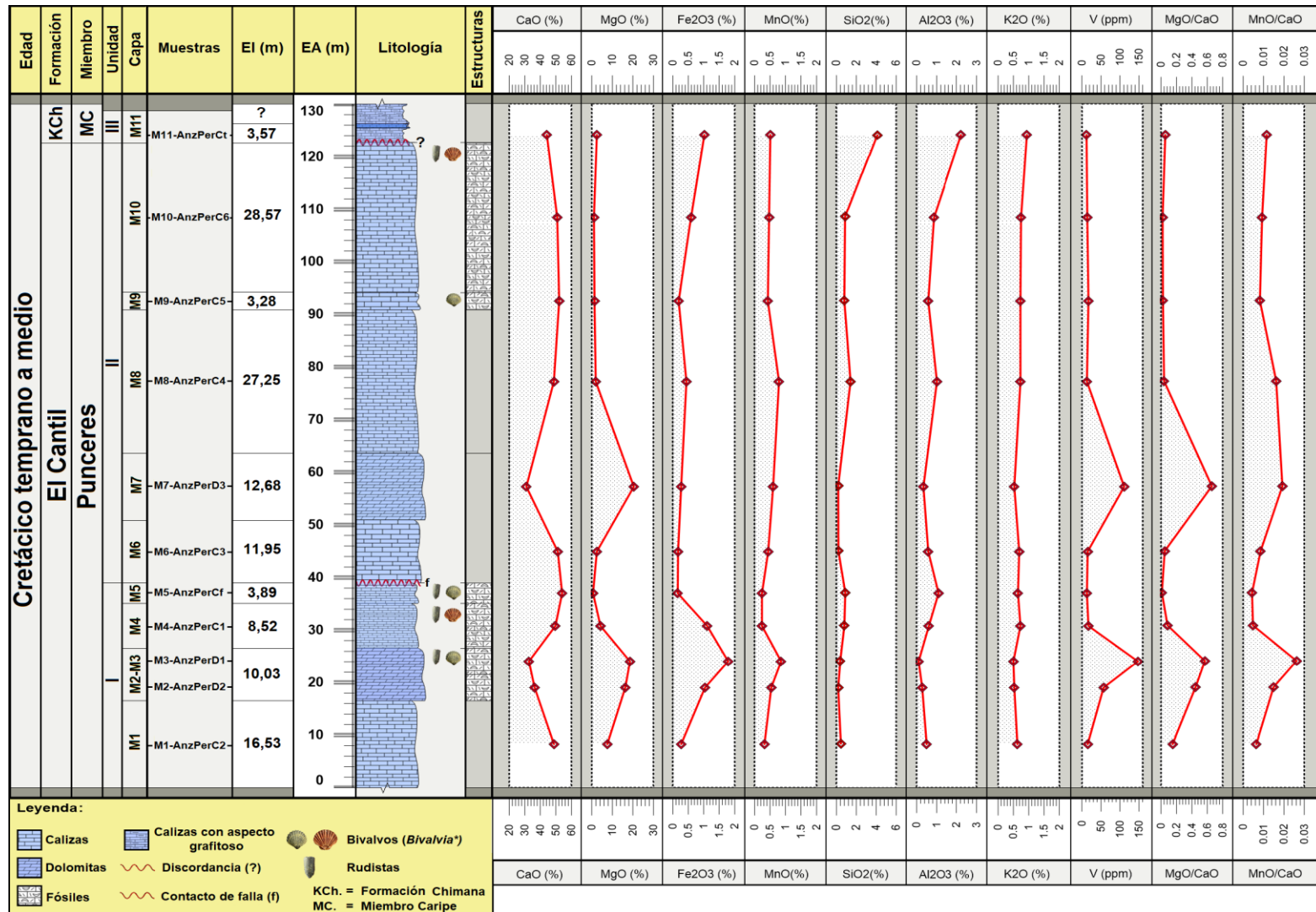


Figura N°48. Distribución vertical de elementos mayoritarios, minoritarios y traza del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la misma se ubican los puntos de muestreo con su altura estratigráfica correspondiente (EA = Espesor acumulado; EI = Espesor Individual).

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°5. Coeficiente de correlación de Pearson (r) de elementos mayoritarios, minoritarios y traza del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete.

	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	V	MnO	Fe₂O₃
MgO	1,00	-0,60	-0,41	-0,78	-0,95	0,90	0,49	0,44
Al₂O₃		1,00	0,94	0,88	0,37	-0,55	-0,17	-0,09
SiO₂			1,00	0,83	0,15	-0,35	0,03	0,17
K₂O				1,00	0,59	-0,72	-0,26	-0,13
CaO					1,00	-0,89	-0,63	-0,53
V						1,00	0,63	0,53
MnO							1,00	0,44
Fe₂O₃								1,00

4.2.1. Distribución del contenido de CaO y MgO

Tal como se muestra en la distribución vertical (**Figura N°48**), el contenido de CaO presenta un comportamiento inverso al contenido de MgO en el afloramiento carbonático; no obstante, en base a la poca cantidad de muestras analizadas en el intervalo carbonático, se identificaron calizas y dolomías de alta pureza, presentando contenidos de CaO y MgO muy variables. La muestra de caliza de la capa M1 indica un contenido de MgO superior al 5% (7,539%), identificándose la misma como una caliza compuesta, principalmente, de calcita magnesiana o rica en magnesio, en base a la clasificación propuesta por Veizer (1983), mientras que, las muestras de las capas M4, M5, M6, M8, M9 y M10 son clasificadas como calizas compuesta, principalmente, de calcita simple, al presentar un contenido de MgO inferior al 5% (0,615 a 4,225%) y un contenido de CaO relativamente variable (48,725 a 54,038%). Por otra parte, la muestra de caliza de la capa M11 indicó un contenido de CaO por debajo del 45% (44,204%) y un contenido de MgO relativamente bajo (2,457%), marcando un cambio en las condiciones de formación del carbonato. El contenido de MgO y de CaO en las muestras de carbonatos de las capas M2 - M3 y M7, se encontraron dentro de un rango de 15 a 21% de MgO, y de 30 a 37% de CaO (**Tabla N°4**), confirmando que ambas están constituidas, principalmente, de dolomita y/o dolomita calcítica, de modo que, la variación del contenido de CaO y MgO en el afloramiento refleja el grado de reemplazo de calcita por dolomita (Nédélec *et al.*, 2005).

En la sección estratigráfica estudiada del Miembro Punceres, los valores de CaO muestran un coeficiente de correlación de Pearson (r) de -0,95 con el MgO, tal como se aprecia en la **Tabla N°5**, denotando una alta correlación negativa casi perfecta entre ambos elementos. Cabe destacar que, una correlación lineal positiva entre el contenido de MgO y CaO refleja el origen sedimentario de la dolomita, a diferencia de una correlación lineal negativa que refleja el origen por reemplazo o recristalización (Zheng *et al.*, 2012). En la **Figura N°49** se ilustra un gráfico de dispersión de MgO vs CaO de cada capa de carbonato estudiada en dicha sección estratigráfica, donde es posible apreciar dos eventos diagenéticos diferentes.

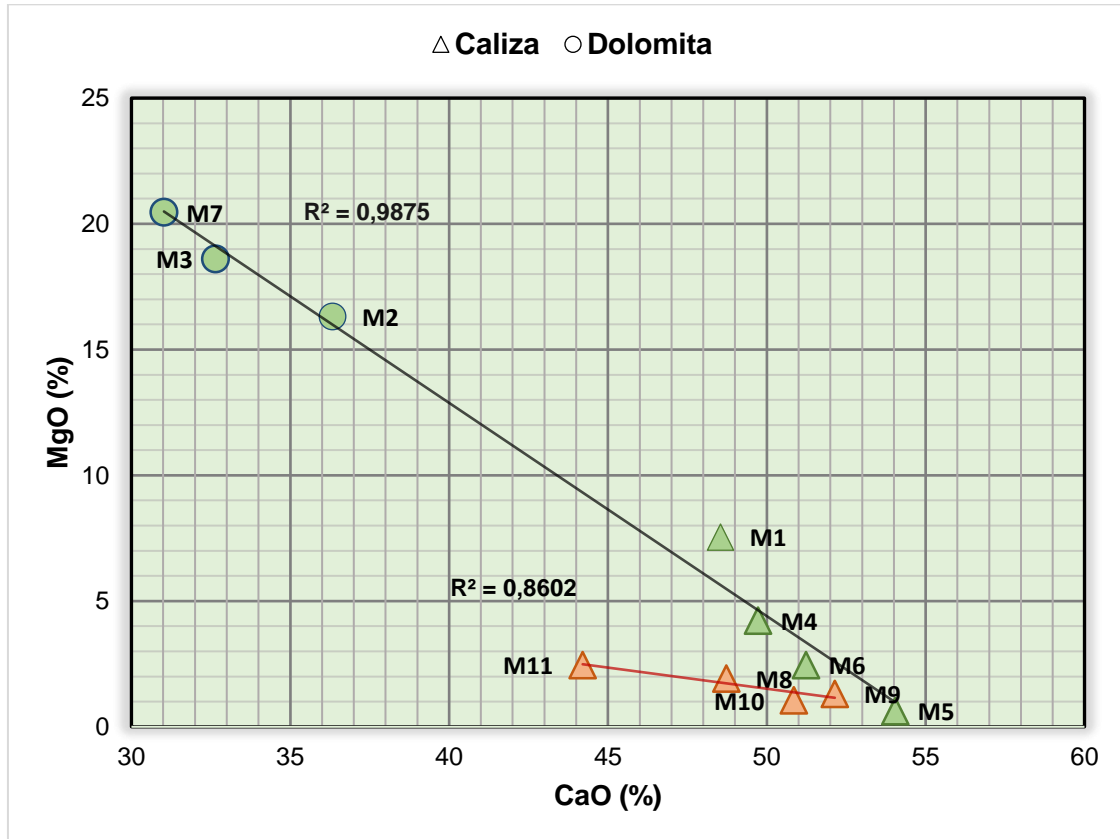


Figura N°49. Gráfico de dispersión del contenido de MgO (%) vs CaO (%) en las muestras de carbonato de la Formación El Cantil, Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En cada línea de tendencia se observa el coeficiente de determinación (R^2).

La línea negra representa la correlación lineal desde las capas de carbonato M1 a M7, la cual, destaca una alta correlación negativa, destacando, nuevamente, un posible origen por reemplazo o recristalización en las dolomitas presentes a través de un flujo diagenético, descartando a su vez, cualquier tipo de origen sin-depositacional o singenético en las mismas (Zheng *et al.*, 2012). Por otra parte, la correlación lineal desde las capas más jóvenes de carbonato M8 a M11, representada en línea roja, presenta una baja correlación lineal negativa, indicando la posible existencia de algún otro fluido o proceso diagenético que afectó, significativamente, la sección suprayacente del Miembro Punceres (Zhang *et al.*, 2017). Sin embargo, la disminución significativa del % de CaO en las capas M8, M9, M10 y M11 destacan un aumento significativo del % de Al_2O_3 , SiO_2 y K_2O (Figura N°48), sin mencionar que, los valores de CaO vs Al_2O_3 , SiO_2 y K_2O presentan coeficientes de Pearson moderadamente positivo (Tabla N°5), indicando que quizás la misma sección suprayacente

fue afectada por el mismo fluido diagenético de la capa inferior, pero controlado por medio de algún aporte detrítico y/o arcilloso tipo illita y/o esmectita, posiblemente, proveniente de los ambientes plataformales lutíticos de la Formación Chimana (Yoris, 1988).

Con respecto a las muestras de dolomitas, en particular, se observa que la capa M2 - M3 presenta un contenido de MgO relativamente bajo (16,301 a 18,600%) y un contenido de CaO relativamente alto (32,652 a 36,339%) (baja relación MgO/CaO), a comparación de la muestra de dolomita en la capa M7 (20,453% MgO - 31,023% CaO) (**Tabla N°4**), indicando un proceso de dolomitización más exhaustivo y/o completo en esta última, influenciada por un tipo de fluido dolomítico bajo un mayor grado de sobresaturación en Mg^{2+} , a comparación del fluido que pudo haber afectado la capa M2 - M3 (Zhang et al., 2009; He et al., 2014). Adicionalmente, las relaciones elementales Mg/CaO y MnO/CaO en la secuencia estratigráfica estudiada presentaron tendencias similares (**Figura N°48**), reflejando un posible grado de aislamiento del sistema diagenético del agua de mar suprayacente, destacado bajo la adsorción del ion Mg^{2+} en el fluido dolomítico y la liberación del ion Ca^{2+} durante la dolomitización (Sass y Katz, 1982), sin mencionar que, los fluidos diagenéticos de aporte no-marino se enriquecen comúnmente en Mn (Sharma, 1979; Nédélec *et al.*, 2005). Esto último indica que, quizás la capa de dolomita M7 marcó un grado de dolomitización bajo aislamiento más avanzado, a comparación de la capa de dolomita M2 - M3, ambas asociadas a fluidos ricos en Mn en condiciones reductoras (Kirmaci y Akdag, 2005).

4.2.2. Distribución del contenido de Fe_2O_3 , MnO y V

La **Tabla N°5** destaca una correlación positiva moderada entre los valores de V con Fe_2O_3 y MnO, con valores de coeficientes de Pearson de $r = 0,53$ y $r = 0,63$, respectivamente; también, se puede apreciar una correlación positiva moderada entre los valores de Fe_2O_3 y MnO ($r = 0,44$). Esta primera exposición de los datos indica que dichos elementos podrían tener una relación geoquímica entre sí.

Por otra parte, se observa una alta correlación positiva entre los valores de V y MgO ($r = 0,90$), donde a su vez, el MgO marca una correlación positiva moderada con los valores de Fe_2O_3 ($r = 0,44$) y MnO ($r = 0,49$); adicionalmente, las distribuciones del contenido de Fe_2O_3 y MnO en la columna estratigráfica (**Figura N°48**) reflejan un comportamiento relativamente parecido. En base a lo anterior, se indica de una manera consistente que, posiblemente, estos elementos descritos pueden tener una relación geoquímica similar en la precipitación y evolución de las dolomitas (Zhang *et al.*, 2009), destacando a su vez que, en las capas de dolomitas, los contenidos de Fe_2O_3 y MnO aumentaron con mayor proporción en la Unidad I (base de la sección estratigráfica).

Tal como se observa en la **Figura N°50**, las capas de carbonato M1, M2 - M3, M5, M10 y M11 presentan una tendencia lineal altamente positiva (línea negra), a diferencia de las capas de carbonato de M6 a M9 que destacan una baja correlación lineal positiva (línea roja), indicando la posible evidencia de que eventos geoquímicos diferentes afectaron las condiciones oxidantes y/o reductoras de los intervalos carbonáticos, Unidad I (M1 - M5), Unidad II infrayacente (M6 - M9), y Unidad II suprayacente y Unidad III (M10 - M11). Las capas de carbonato suprayacente M10 y M11 indican que, posiblemente, las condiciones del medio regresaron a los estándares iniciales (las de la Unidad I); sin embargo, el incremento de Fe_2O_3 en estas últimas capas se relaciona más a un posible aporte detrítico, debido a los altos valores de SiO_2 y K_2O presentes (**Tabla N°4**). Por otra parte, el valor de la capa M4 se registró como un dato anómalo en la gráfica.

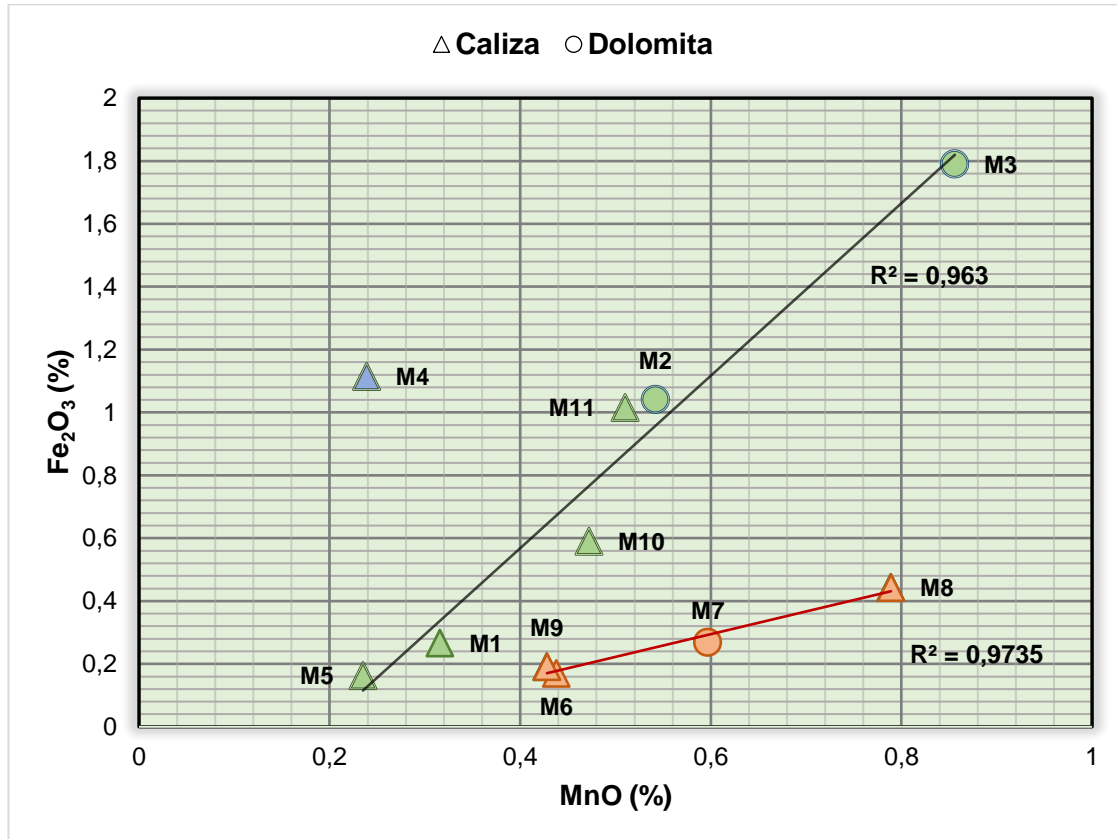


Figura N°50. Gráfico de dispersión del contenido de Fe_2O_3 (%) vs MnO (%) en las muestras de carbonato de la Formación El Cantil, Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En cada línea de tendencia se observa el coeficiente de determinación (R^2).

Las muestras de las capas de dolomita de la sección estratigráfica estudiada, marcan concentraciones de Fe_2O_3 y MnO que abarcan de 0,268 a 1,790 % (2680 a 17900 ppm) y de 0,542 a 0,856 % (5420 a 8560 ppm), respectivamente (**Tabla N°4**). El alto contenido de estos elementos en las dolomitas del Miembro Punceres, indica que, posiblemente, las capas de dolomita M2 - M3 y M7 fueron originadas a través de fluidos enriquecidos en Fe y/o Mn bajo condiciones reductoras (Kirmaci y Akdag, 2005), debido a que dichos metales tienden a moverse libremente como iones divalentes en aguas intersticiales o fluidos diagenéticos bajo condiciones anóxicas, a comparación de ambientes disódicos u óxicos, donde los mismos se encuentran menos móviles, presentando dificultades para incorporarse en la red cristalina de la dolomita y/o calcita (Pierson, 2010; Zhao y Wang, 2011); en adición, el contenido elevado de Fe_2O_3 y MnO de estas dolomitas, posiblemente, se relacionan a fluidos diagenéticos ricos en Mn^{2+} (Kirmaci y Akdag, 2005), ya que, el

promedio de las dolomitas de origen marino presentan un rango de 3 a 50 ppm de Fe y menos de 1 ppm de Mn (Veizer, 1983).

Cabe destacar que, los altos contenidos de Fe_2O_3 y MnO en las capas de la Unidad I, podrían estar reflejando las posibles intensidades de la diagénesis y las profundidades del soterramiento, pues con el aumento de las profundidades, las condiciones en el entorno o ambiente geoquímico tienden a ser ligeramente más anóxicas, permitiendo un aumento relativo en el contenido de Fe y Mn en los fluidos diagenéticos precursores; sin embargo, las capas de la Unidad II y Unidad III reflejan condiciones, posiblemente, más oxidantes que la Unidad I durante la diagénesis temprana, impidiendo la elevada incorporación de dichos elementos en la red cristalina de la dolomita y/o calcita diagenética (Reinhold, 1998; Warren, 2000; Franzolin *et al.*, 2012). El incremento relativo en los valores de Fe_2O_3 en las capas de carbonato más jóvenes M10 y M11, posiblemente, esta correlacionado con el ligero aporte detrítico de la Formación Chimana (Yoris, 1988). Por otra parte, Crerar y Barnes (1974), mencionan que durante la diagénesis temprana el Mn^{2+} se moviliza fuera del sistema, resultando un bajo contenido de este metal en las calizas primarias, sin mencionar que, el contenido de Fe y Mn es muy bajo en el agua de mar (Veizer, 1983), pero alto en aguas de poros diagenética de alta profundidad y temperatura (He *et al.*, 2014).

Las altas predominancia de Fe_2O_3 con respecto al MnO entre las capas M2 a M5, marca condiciones ligeramente más anóxicas en los fluidos diagenéticos precursores que en las capas de calizas más jóvenes. Esto se explica debido a que, al aumentar ligeramente las condiciones oxidantes del medio, el mayor contenido de Fe presente en el fluido comienza a precipitar químicamente como hierro férrico (Fe^{3+}); mientras que, el Mn se mantiene como ion divalente en dicho fluido elevando su concentración (Krauskopf, 1967; Sharma, 1979). Esto sugiere que quizás la dolomitización de la capa M2 - M3 sucedió bajo la circulación de algún tipo de fluido diagenético diferente al que pudo haber afectado la capa M7.

El contenido de V, por su parte, predomina con mayor abundancia en las capas de dolomita, relacionándose de manera positiva con el MgO; así como también, con el

contenido de Fe_2O_3 y MnO (**Tabla N°5**). Esto es posible, ya que, al igual que el Fe y el Mn, el V en fluidos ligeramente anóxicos o subóxicos aumenta su concentración, al igual que durante el avance de la diagénesis por soterramiento. A dichas condiciones es muy probable que el V existiera como ion vanadilo (IV) (VO^{2+}), en lugar como V^{3+} , siendo este último menos soluble (Sharma, 1979). Las calizas estudiadas denotaron bajas concentraciones de V (menor a 20 ppm) (**Tabla N°4**), sin mostrar alguna correlación positiva con el contenido de CaO (**Tabla N°5**). Krauskopf (1967) y Emerson y Husted (1991), mencionan que el V se elimina de aguas o fluidos diagenéticos ligeramente anóxicos por la posible adsorción superficial de sus especies reducidas (VO^{2+} o $\text{VO}(\text{OH})_3$) con materia orgánica y/o hierro férrico, o por la precipitación de V_2O_3 o $\text{V}(\text{OH})_3$ durante la diagénesis; por lo tanto, es posible que durante el avance diagenético, gran parte del V presente en el fluido quedara totalmente adsorbido por el mismo Fe recién precipitado químicamente como hierro férrico, disminuyendo las posibilidades de incorporación del V en las calizas de este intervalo carbonático. Por su parte, la alta predominancia de V en las capas de dolomita M2 - M3 y M7, marca el origen de fluidos diagenéticos relativamente anóxicos (Emerson y Husted, 1991). Como dato adicional, Boni *et al.* (2007), menciona que la alta presencia de V en dolomitas se debe a la interacción de aguas de origen meteórica modificadas con temperaturas de 40 a 50°C que interactúan con carbonatos primarios.

4.2.3. Distribución del contenido de SiO_2 , Al_2O_3 y K_2O

Este grupo de elementos presentan entre ellos un alto coeficiente de correlación de Pearson positivo (valores de $r > 0,80$) (**Tabla N°5**), indicando de manera consistente que los mismos se encuentran controlados por procesos geoquímicos comunes. Generalmente, estos elementos se asocian a facies detríticas de aluminosilicatos, que pueden incluir facies de resistatos y minerales autigénicos como las arcillas (Hem, 1964). Por su parte, la distribución vertical de Al_2O_3 y K_2O destacan una tendencia relativamente similar (**Figura N°48**); considerando de esta manera que el contenido de K_2O puede estar, relativamente, asociado a minerales micáceos o arcillosos. Sin embargo, la distribución vertical de K_2O en las dolomitas M2 - M3 y M7 indica bajo aporte de minerales arcillosos, al presentar un contenido de Al_2O_3 más bajo a comparación de las calizas.

Por otra parte, la relación K_2O vs CaO marca un coeficiente de correlación de Pearson moderadamente positivo ($r = 0,59$) (Tabla N°5), indicando que la mayor concentración de K_2O presente en las capas de calizas y dolomitas se asocia en criterio con el ambiente de formación de los carbonatos primarios durante la diagénesis temprana (Nédélec *et al.*, 2005).

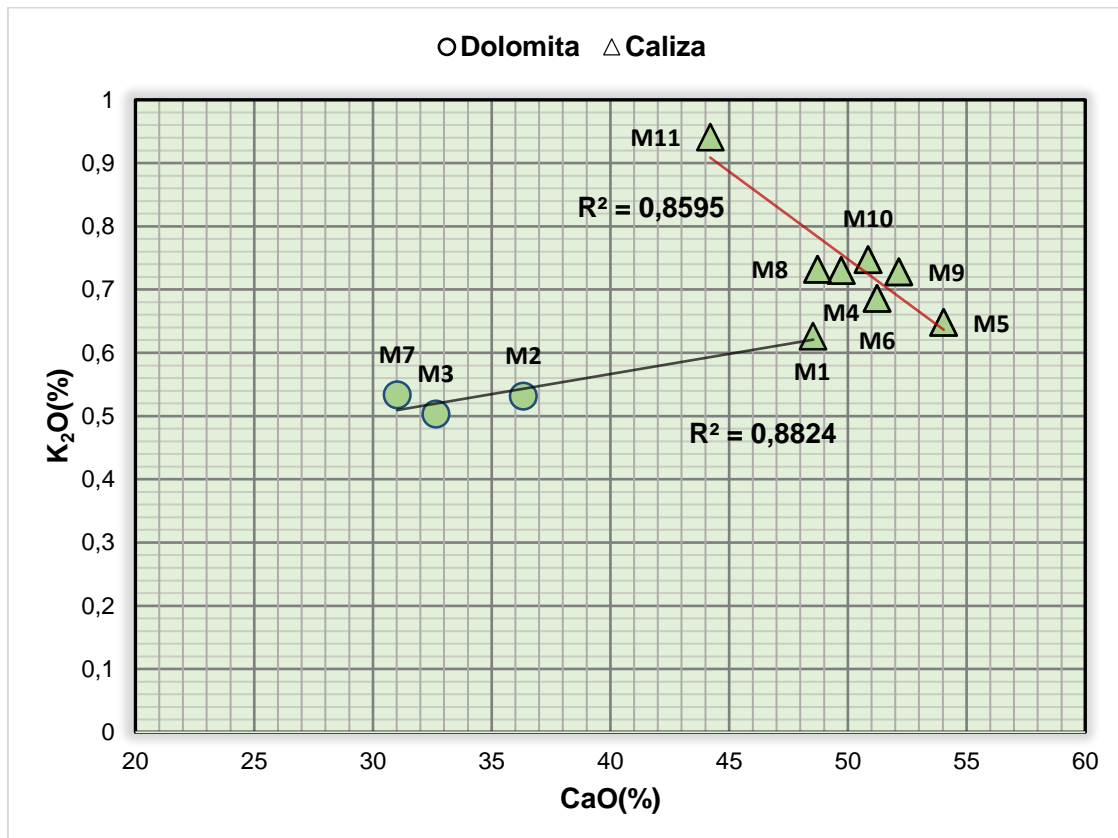


Figura N°51. Gráfico de dispersión del contenido de K_2O (%) vs CaO (%) en las muestras de carbonato de la Formación El Cantil, Cantera El Vivero, Sector Pertigalete. En la línea de tendencia se observa el coeficiente de determinación (R^2).

Tal como se observa en la **Figura N°51**, el contenido de K_2O vs CaO en las capas de carbonato M1 a M3 y M7 presentan una baja correlación lineal positiva (línea negra), indicando que quizás el contenido significativo del K_2O en las mismas, este asociado a un ligero aumento en la salinidad, vinculado a un entorno de alta evaporación (Sass y Katz, 1982; Méndez, 1984). Por su parte, las capas de carbonato de M4 a M11 marcan una tendencia lineal altamente negativa (línea roja) (**Figura N°51**), indicando que quizás este

aumento de K_2O se deba, principalmente, a la alta presencia de minerales arcillosos tipo illita y/o esmectita. La baja presencia de SiO_2 en comparación al Al_2O_3 (**Tabla N°4**), evidencia también la posible presencia de oxi-hidróxidos ricos en aluminio como la gibbsita (Arche, 2010).

Por otra parte, se observa a su vez un decrecimiento relativo del contenido de K_2O con el aumento progresivo en la relación MgO/CaO (**Figura N°48**), indicando que quizás los fluidos diagenéticos enriquecidos en Mg, ocasionaron una mayor incorporación de ion Mg^{2+} en la estructura cristalina del intervalo carbonático, principalmente, en las capas M2 - M3 y M7, causando una disminución progresiva del contenido de K en la red cristalina por efecto de disolución, reemplazo y recristalización (Suzuki *et al.*, 2005). Esto se correlaciona a su vez con el aumento exponencial en los contenidos de Fe_2O_3 y MnO en las dolomitas M2 - M3 y M7 anteriormente descrito.

4.3. Ambiente de formación del intervalo carbonático

Diversos autores consideran que la Formación El Cantil corresponde a depósitos marinos con desarrollo significativo de facies arrecifales en los miembros suprayacentes, a consecuencia de una transgresión marina progresiva, condicionada por el hundimiento del borde septentrional del Cratón de Guayana durante el Cretácico Temprano a Tardío en la Serranía Oriental de Venezuela (Hedberg, 1950; Rod y Maync, 1954; Rosales, 1959; González *et al.*, 1980; Yoris, 1985; Yoris 1988). Asimismo, Yoris (1985; 1988) ha establecido que el posible ambiente de sedimentación para la localidad tipo del Miembro Punceres en el Cerro La Placeta, Edo Monagas (**Figura N°16**) es, definitivamente, de plataforma interna a media, con profundizaciones hacia el tope.

En base a la descripción litológica del intervalo carbonático, la sección infrayacente descrita como “**Unidad I**”, corresponde a cuatro (4) facies de carbonato: **1**) (capa M1) *Mudstone diagenética* o *Cementstone*; **2**) (capa M2 - M3) *Dolomicrosparstone*; **3**) (capa M4) *Floatstone diagenética*; **4**) (capa M5) *Rudstone diagenética*. De acuerdo a la información litológica, es posible que la Unidad I inicio su depositación en aguas tranquilas bajo condiciones de energía y oleaje mínimas, favoreciendo la acumulación y sedimentación del posible lodo calcáreo rico en materia orgánica que dio origen a las calizas del tipo Mudstone presentes en la capa M1 de dicho intervalo. La capa suprayacente M2 - M3 de dolomita, da la posible evidencia de entornos de alta evaporación asociadas a salmuera rica en Mg, quizás vinculado a un evento de regresión marina local. Por su parte, el incremento de pequeños componentes esqueletales (alquemias) de posibles bivalvos del orden rudista hacia el tope de la capa M2 - M3 y la capa de caliza suprayacente M4 y M5 (Unidad I), indica un cambio en las condiciones ambientales, posiblemente, un ligero aumento de energía y oleaje (**Figura N°24**); sin embargo, los fragmentos y organismos esqueletales en las calizas se encuentran aglutinados en lo que podría ser lodo calcáreo recristalizado, sin evidencia de crecimiento in-situ de organismo sésiles o incrustantes (Boundstone), estableciendo un posible entorno de sedimentación por debajo del nivel de energía del oleaje (Wilson, 1975; Sibley y Gregg, 1987).

Las rudistas presentes, atribuidas a una cierta variedad de biota acompañante de pequeños restos esqueléticos de braquiópodos, corales y/o bivalvos del orden ostreoida, se consideran una evidencia indicativa de posibles entornos, relativamente, tranquilos y someros con buena circulación de agua, aunados por un ligero aporte de material detrítico y esquelético durante la sedimentación (Skelton *et al.*, 1995; Gili y Götz, 2018). Por su parte, Scott (1988), menciona que la mayoría de los bivalvos del orden rudistas eran muy gregarios y formaban vastas congregaciones, principalmente, en las crestas arrecifales y en los flancos de plataformas de inclinación suave de poca profundidad; no obstante, a pesar de que el gran desarrollo de estos bivalvos rudísticos han sido relacionados por varios autores al crecimiento y expansión de las plataformas arrecifales cretácicas (Kauffman y Johnson, 2001), también se han considerado importantes en montículos lodosos edificados en aguas tranquilas o zonas semi-protegidas de plataforma (James y Bourque, 1992; Kauffman y Johnson, 2001). Por lo tanto, la Unidad I describe la posible hipótesis de un evento de evolución progresiva de un complejo carbonático dentro de un margen de plataforma interna o semi-protegido, quizás por algún banco arrecifal; caracterizado por eventos de regresión y trasgresión marina en las facies internas, posiblemente, atribuido por la evolución de un montículo arrecifal cercano por debajo del nivel de oleaje, o el crecimiento y desarrollo del plano arrecifal (**Figura N°52**) (Scott, 1988; Kauffman y Johnson, 2001).

Por su parte, la sección estratigráfica suprayacente del mismo intervalo carbonático, en este caso descrita como “**Unidad II**”, presenta tres (3) facies de carbonato: **1)** (capa M6, M8 y M9) *Mudstone diagenética* o *Cementstone*; **2)** (capa M7) *Dolomicrosparstone*; **3)** (capa M10) *Floatstone diagenética*. La base de la Unidad II (capa M6), al igual que en la Unidad I, está caracterizado por un entorno de muy baja energía y oleaje con carencia de restos esqueléticos de carácter macroscópico, indicando que la formación de la misma se dio en una zona de alta profundidad o semi-protegida en la plataforma. La capa de dolomita M7, al igual que la capa M2 - M3 de la Unidad I, indica un entorno de alta evaporación, marcando un evento de regresión marina local; sin embargo, esta capa no presenta restos macroscópicos de fragmentos o componentes esqueléticos recristalizados. Por su parte, el conjunto de capas suprayacente M8, M9 y M10, definen un ligero incremento de energía del entorno marino y, por tanto, del oleaje, caracterizado por un ligero aumento del componente

esqueletal hacia el tope de la sección estratigráfica, quizás condicionado por el desarrollo de algún montículo arrecifal cercano, o quizás por el crecimiento progresivo del plano arrecifal durante el periodo de sedimentación (**Figura N°52**) (Wilson, 1975; Kauffman y Johnson, 2001).

Adicionalmente, algunos autores han considerado que el crecimiento y abundancia de los bivalvos rudísticos en las plataformas fue episódico, y coinciden con importantes eventos anóxicos oceánicos ocurridos durante el Cretácico (Simo *et al.*, 1993; Kauffman y Johnson, 2001; Skelton, 2003; Skelton y Gili, 2012), estableciendo que, posiblemente, el entorno marino de sedimentación de la Unidad I y Unidad II era ligeramente anóxico. El color oscuro en la matriz de las calizas del intervalo carbonático, atribuido, posiblemente, al contenido de materia orgánica preservada (Tucker, 1981; Aceñolaza y Esteban, 2007), consolida dicha hipótesis.

Por otra parte, la unidad tope de la sección estratigráfica perteneciente a la Formación Chimana (capa M11), descrita como “**Unidad III**”, presenta una naturaleza pelágica de carácter arcilloso, atribuido por el aumento de SiO_2 y Al_2O_3 descrito anteriormente (**Figura N°48**), una textura depositacional de muy baja energía (tipo *Mudstone*), y un color negro de aspecto grafitoso que marca la posible evidencia de materia orgánica significativa, estableciendo de cierta forma un incremento y transgresión rápida del nivel del mar sobre la plataforma carbonática durante la etapa final de sedimentación del intervalo carbonático estudiado, caracterizado por un incremento en la profundidad y, posiblemente, un aumento del nivel anóxico en el margen de plataforma (Arthur y Schlanger, 1979; Jenkins, 1980; Méndez, 1989). Asimismo, Yoris (1990), interpreta el intervalo basal de la Formación Chimana como plataformal, en que los ambiente variaron de plataforma media a externa, representadas por una sucesión de ritmitas de talud, abordando con mayor criterio la posible sedimentación de la capa M11 en un entorno de mayor profundidad, quizás sobre la plataforma externa delante del margen arrecifal (**Figura N°52**).

Cabe destacar que, en base a los cambios verticales observados en cada capa de carbonato M1 a M10, no se evidenció algún tipo de estructura de arrecifes persistentes o de

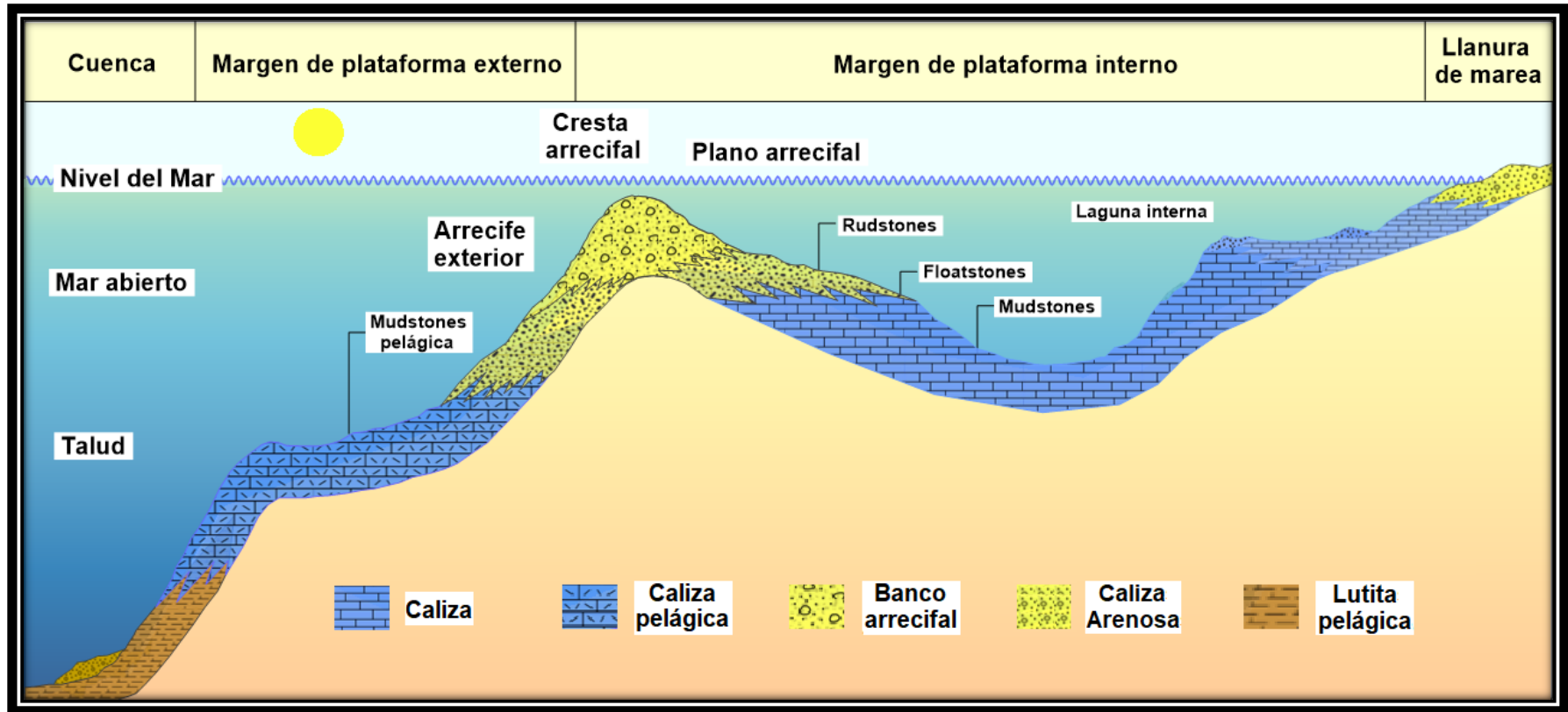


Figura N°52. Ilustración hipotética del posible ambiente de formación de las calizas del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) y la capa base de la Formación Chimana, localizada en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui.

carácter biohermal (Boundstone), descartando su posible depositación en el frente arrecifal o sobre la posible cresta arrecifal de la plataforma (Wilson, 1975; Mahmoudi *et al.*, 2015); sin embargo, la ausencia de dichos cuerpos arrecifales y la evidencia de cambios drásticos en el ambiente de sedimentación, descritos entre las capas M5 a M6 y M10 a M11, indican que, posiblemente, varios períodos cortos de exposición de las crestas arrecifales interrumpieran la sedimentación en la plataforma carbonática en las capas M5 y M10, atribuido al mismo descenso del nivel del mar; donde, posteriormente, quizás sucedió alguna transgresión marina local, aunado bajo una rápida tasa de depositación de lodo micrítico, formando nuevas capas de mudstones (capa M6 y M11); o quizás, en base a similitudes geoquímicas y litoestratigráficas, la Unidad I y II presentaban una misma secuencia estratigráfica que, posiblemente, debido a algún evento tectónico posterior, fueron separadas como dos entes distintos.

En consideración a la ubicación paleogeográfica de la Formación El Cantil durante el período Cretácico, varios autores han considerado tres (3) etapas evolutivas en el desarrollo de las plataformas arrecifales y/o carbonáticas que predominaron en el Caribe-Tetis durante la Era Mesozoica, después de la destrucción, ruptura y rápido colapso de los corales Escleractinios y los arrecifes de Tetis dominados por calciesponjas durante el final del Triásico Tardío (entre los 235 a 199 Ma), a consecuencia de un evento de extinción masiva de primer orden que afectó el ecosistema marino y terrestres, y la posterior recuperación y crecimiento discreto y lento de los arrecifes coralinos y/o Estromatoporoideos durante el Jurásico Temprano a Tardío (entre los 199 a 155 Ma): **1)** Etapa del Jurásico Tardío - Cretácico Temprano (Oxfordiense - Hauteriviense: entre los 155 a 124 Ma); **2)** Etapa del Cretácico Temprano a Medio (Barremiense - Albiense: entre los 124 a 97,2 Ma); **3)** Etapa del Cretácico Tardío (Cenomaniense - Maastrichtiense: entre los 97,2 a 67 Ma) (Beauvais, 1984; Stanley, 1988; Hallam, 1990; Kauffman y Johnson, 1988; Hallam y Goodfellow, 1990; Hallam, 1996). De tal manera, es posible establecer que quizás las facies carbonáticas del Miembro Punceres se asocian a la segunda etapa de expansión de los ecosistemas de arrecifes dentro de las aguas tropicales y cálidas de lo que fue el Mar de Tetis, descrita como la etapa más importante en el desarrollo de las plataformas carbonáticas en la historia de la región del Caribe-Tetis (Kauffman y Johnson, 1988; Yoris, 1988). La alta

predominancia de restos esqueléticos de bivalvos del orden rudista en las capas de carbonato M2 - M3, M4, M5 y M10, consolidan dicha posibilidad, al ser considerada la biota marina dominante en la comunidad arrecifal para aquella época (Gili y Götz, 2018).

4.4. Evolución diagenética del intervalo carbonático

La sedimentación inicial del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) comenzó, posiblemente, a principios del Albiense (Yoris, 1985; 1988; 1990). Durante esa época, proliferaban y evolucionaban los sistemas arrecifales rudísticos a lo largo de los márgenes de plataforma en la región del Caribe-Tetis (Kauffman y Johnson, 2001), que pudieron haber desarrollado un sistema tropical de aguas muy cálidas, de alta salinidad y de poca profundidad en las facies internas de la plataforma, atribuidas por eventos episódicos de transgresión y regresión marina local que afectaron, en cierto criterio, la sedimentación inicial (**Figura N°53.a**). Estos cortos períodos de exposición, posiblemente, ocasionaron que la rudistas y la biota acompañante de braquiópodos, corales y/o bivalvos del orden ostreoida, depositados en las crestas arrecifales del margen de plataforma, fuesen afectados por episodios de mayor energía y, por tanto, de fuerte oleaje, atribuyendo la destrucción y el desgaste de los cuerpos esqueléticos previamente depositados, siendo posible que, los pequeños fragmentos y escombros esqueléticos resultantes con una predominante derivación de sedimentos, fueran posteriormente barridos por corrientes marinas a áreas vecinas de menor energía, aunados por un ligero aporte de material detrítico, atribuido por el aumento de SiO_2 y Al_2O_3 descrito anteriormente (**Figura N°48**) (Skelton *et al.*, 1995; Gili y Götz, 2018).

Por otra parte, las dolomitas presentes en las capas M2 - M3 y M7 del intervalo carbonático, se caracterizan por agregados de posibles cristales de dolomitas macrocristalina muy gruesas de tonos blanquecinos a gris azulado, y de formas cristalinas anhedrales a subhedrales (**Figura N°27; N°28; N°38**), características, comúnmente, asociadas a dolomitas formadas en condiciones de alta temperatura (Sibley y Gregg, 1987; Zhang *et al.*, 2009; Jiao *et al.*, 2011). La baja concentración de K_2O y CaO y el aumento progresivo en las concentraciones de MgO , MnO y Fe_2O_3 en las capas de dolomitas, a comparación de las calizas, atribuyen una posible sustitución iónica o reemplazo y recristalización en las mismas, a causa de fluidos diagenéticos enriquecido en Mg^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} (Suzuki *et al.*, 2005); además, la correlación lineal positiva de K_2O vs CaO en las capas de dolomitas M2 - M3 y M7 (**Figura N°51**) indica un ligero aumento de salinidad,

posiblemente, asociado a los cambios drástico de temperatura presente en las plataformas arrecifales en los mares cálidos del Caribe-Tetis durante el Cretácico (Sánchez *et al.*, 2016).

En base a lo anterior descrito, se da la posible hipótesis que durante los cortos periodos de exposición de las crestas arrecifales rudísticos dentro del margen de plataforma, el agua de mar comenzó a retroceder hacia mar abierto, causando que los sedimentos de carbonatos iniciales estuvieran expuestos a un entorno marino de aguas muy cálidas de poca profundidad, ricas en Mg, Fe y Mn bajo condiciones ligeramente anóxicas y de alta salinidad, como resultado de la fuerte evaporación y la baja circulación del oleaje (Rhodes, 1960; Zhang *et al.*, 2017). Posteriormente, la infiltración de estas aguas o fluidos ricos en Mg de alta salinidad a lo largo de la plataforma, quizás desplazó los fluidos intersticiales menos densos presente en las calizas de poca profundidad, causando un desequilibrio termodinámico entre el sistema agua-roca y, por tanto, una recristalización selectiva en el intervalo carbonatico, tanto lateral como horizontalmente (Warren, 2000; Rossi, 2010). Dicho proceso, quizás causó la dolomitización de las calizas en el intervalo carbonático a poca profundidad, a consecuencia del cambio de temperatura, presión y grado de sobresaturación del fluido (Wallace *et al.*, 1994; Boni *et al.*, 2000), a través de la filtración por reflujo (**Figura N°53.b**).

La elevada concentración de Fe₂O₃, MnO y V en las capas de dolomitas (**Figura N°48**), a su vez reflejan un avance de la intensidad diagenética y las profundidades del soterramiento, posiblemente, a causa de la acumulación continua de sedimentos suprayacentes dentro del margen de plataforma con el paso del tiempo geológico (Zhang *et al.*, 2017). Durante este período, posiblemente, el fluido intersticial inicial de alta salinidad rico en Mg, dio origen a un fluido dolomitizante de elevada temperatura, a causa de la misma alteración diagenética (Hardie, 1987; Zhang *et al.*, 2017); sin mencionar que, estos fluidos dolomíticos se enriquecían, relativamente, en Fe²⁺, Mn²⁺ y VO²⁺ bajo el aumento de la misma intensidad diagenética y las condiciones reductoras, marcando fluidos más anóxicos en la capa de dolomita M2 - M3, a comparación de la capa de dolomita M7 (Sharma, 1979; Emerson y Husted, 1991; Kirmaci y Akdag, 2005). Esto último sugiere que, posiblemente, los cristales de dolomitas pre-existentes, formados durante la diagénesis temprana, fueron

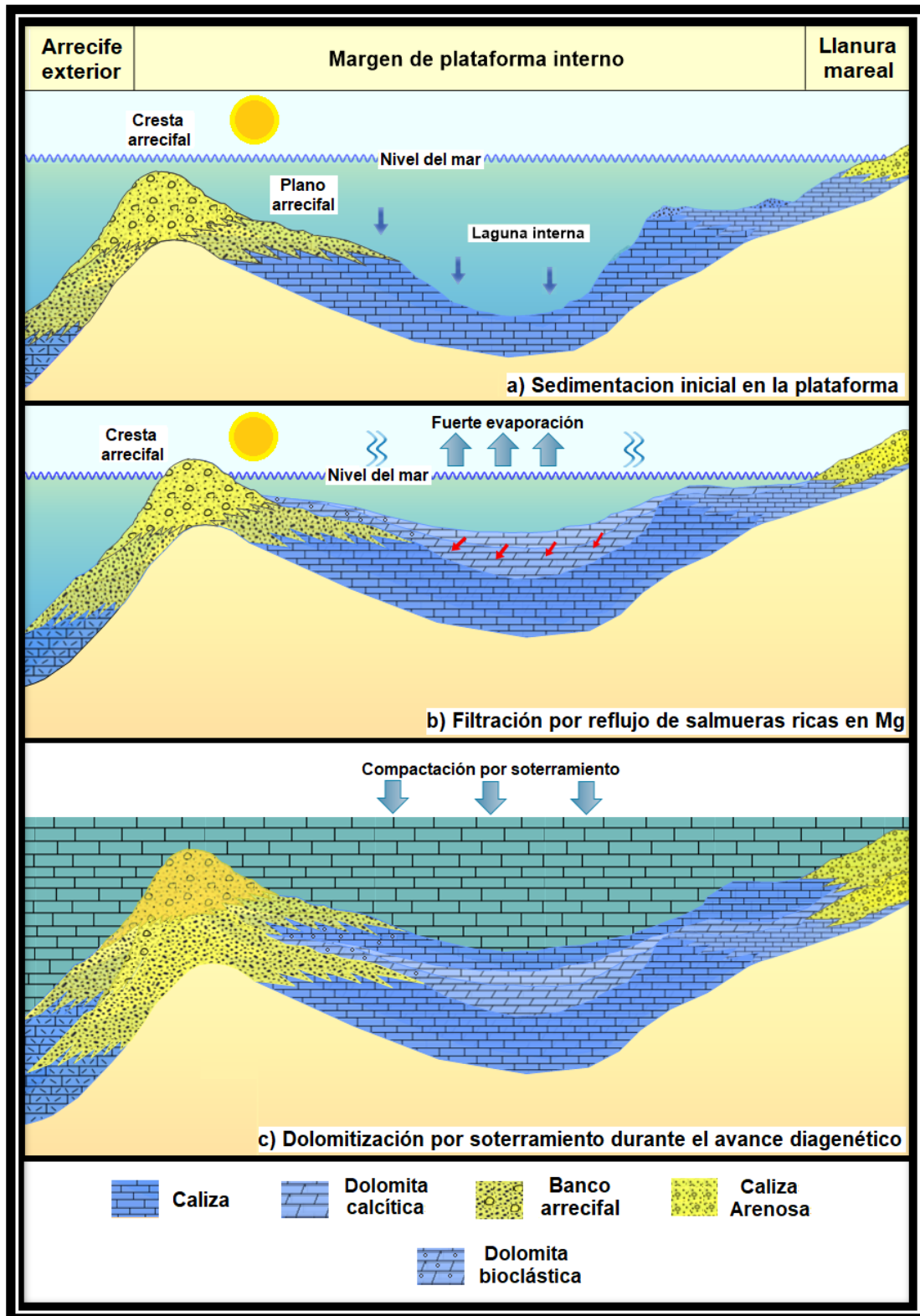


Figura N°53. Ilustración esquemática del posible modelo de dolomitización del intervalo dolomítico.

reemplazados, promoviendo una precipitación progresiva hasta alcanzar un nuevo equilibrio termodinámico entre el sistema fluido-roca (Leach *et al.*, 1991), formando dolomitas macrocristalinas (**Figura N°53.c**). Adicionalmente, el alto aumento en la relación MgO/CaO en la capa de dolomita M7 indica una posible dolomitización más avanzada, a comparación de la capa de dolomita M2 - M3, que podría estar relacionada a un proceso de dolomitización no - exhaustivo y/o incompleto (Liu *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2017).

Por lo tanto, es posible mencionar que las dolomitas del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) se originaron durante una diagénesis de soterramiento, a través de la filtración por reflujo de aguas de alta salinidad o salmueras residuales ricas en Mg, y, quizás, por influencia de aguas de formación modificadas por la interacción agua-roca de origen sedimentario (Zhang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2017). Dicha hipótesis, establece la posibilidad de que la fuente principal del Mg requerido para la dolomitización, se relacione a la transformación del agua intersticial o de poro durante el soterramiento (Zhang *et al.*, 2017); sin embargo, en base a las concentraciones denotables de SiO₂ y Al₂O₃ presentes en el intervalo carbonático (**Tabla N°4**), es posible que la transformación de algunos minerales arcillosos durante el avance diagenético, condicionara una ligera fracción de Mg a los fluidos de poros (Kirmaci y Akdag, 2005).

5. CONCLUSIONES

- Se identificó la presencia de cuatro (4) facies de carbonatos dentro de la secuencia litoestratigráfica del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) (Unidad I y II): 1) Mudstones diagenética o Cementstone; 2) Floatstone diagenética; 3) Rudstone diagenética; 4) Dolomicrosparstone; mientras que, en la Unidad III correspondiente a la Formación Chimana, solo se identificó una (1) facies de carbonato: 1) Mudstone pelágica.
- La secuencia carbonática correspondiente al Miembro Punceres, posiblemente, fue depositada dentro de un margen de plataforma interna o semi-protegido por algún banco o montículo arrecifal, bajo condiciones ligeramente anóxicas; quizás durante la segunda etapa de expansión de los grandes ecosistemas arrecifales de rudistas del período Cretácico, dentro de las aguas tropicales y cálidas del Caribe-Tetis.
- El límite litoestratigráfico entre la Unidad I y Unidad II, establece que, posiblemente, varios períodos cortos de exposición de las crestas arrecifales interrumpieran la sedimentación en la plataforma carbonática, atribuido al mismo descenso del nivel del mar; o quizás, en base a similitudes geoquímicas y litoestratigráficas, ambas unidades informales, presentaban una misma secuencia estratigráfica que, posiblemente, debido a algún evento tectónico posterior, fueron separadas como dos entes distintos.
- El aumento en las relaciones elementales MgO/CaO y MnO/CaO en la capa de dolomita M7, indica una posible dolomitización más avanzada, a comparación de la capa de dolomita M2 - M3, que podría estar relacionada a un proceso de dolomitización no - exhaustivo y/o incompleto.
- La alta predominancia de Fe₂O₃, MnO y V en las capas de dolomita M2 - M3 y M7, establece la posible evidencia de fluidos de alta salinidad ricos en Mg, Fe y Mn bajo condiciones ligeramente anóxicas, como resultado de la fuerte evaporación y la baja circulación del oleaje durante la sedimentación, reflejando un fuerte avance de la

intensidad diagenética y las profundidades del soterramiento con el paso del tiempo geológico.

- Las elevadas concentraciones de Fe_2O_3 con respecto al MnO entre las capas M2 a M5 (Unidad I), establece condiciones ligeramente más anóxicas en los fluidos diagenéticos precursores, a comparación de las capas de carbonatos más jóvenes (Unidad II), atribuyendo que quizás la dolomitización de la capa M2 - M3 (Unidad I) sucedió bajo la circulación de algún tipo de fluido diagenético diferente al que pudo haber afectado la capa M7 (Unidad II).
- La formación de las dolomitas del Miembro Punceres (Fm. El Cantil), implica un modelo de dolomitización de soterramiento, a través de la filtración por reflujo de aguas de alta salinidad o salmueras residuales ricas en Mg, y, quizás, por influencia de aguas de formación modificadas por la interacción agua-roca de origen sedimentario.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar una segunda etapa de muestreo más detallado de la zona de estudio, con el fin de coleccionar una mayor cantidad de muestra por cada capa de carbonato de la sección estratigráfica en estudio y, a su vez, abarcar una mayor área estratigráfica de toda la sección carbonática aflorante en La Cantera El Vivero, con el fin de obtener datos más específicos y concretos de cada facies de carbonato presente al realizar el estudio químico y petrológico.
- Realizar un análisis petrológico microscópico en secciones finas o un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en cada muestra de carbonato, con el fin de estimar la composición mineralógica presente, las características ópticas de los minerales, principalmente, calcita y dolomita, la morfología de los cementos asociados en la matriz, la predominancia de micrita y/o pseudo-esparita, el tipo de microfauna y, por tanto, el tipo de aloquema predominante, y la evidencia notable de materia orgánica, que permita comprender a mayor detalle la historia geológica de los carbonatos del Miembro Punceres (Fm. El Cantil) y reconocer la secuencia de efectos y procesos ocurridos durante el avance diagenético.
- Realizar el estudio de otras especies químicas tales como sodio (Na), níquel (Ni), cobre (Cu), cinc (Zn), estroncio (Sr) y bario (Ba), que permitan describir con mayor detalle y criterio las condiciones paleoambientales (condiciones redox, salinidad, etc.) y el avance diagenético de los carbonatos de la sección estratigráfica, previamente, estudiada en el presente trabajo de investigación.
- Realizar un estudio isotópico para establecer las relaciones elementales entre $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, necesarias para estimar con mayor detalle las temperaturas de los organismos calcáreos en las aguas oceánicas durante la sedimentación, el origen de los cementos en la matriz, la fuente principal de CO_2 precursor de los carbonatos, el aporte de materia orgánica, y las fuentes de los fluidos

diagenéticos y/o dolomíticos durante el soterramiento; así como también, reconocer con mayor criterio la evidencia de dos o más diferentes tipos de fluidos diagenéticos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aceñolaza, F. G., y Esteban, S. B. (2007). ***Black carbonates in the Ediacaran-Lower Cambrian outcrops in Northwest Argentina***. European Geosciences Union 2007, Geophysical Research Abstracts, (9).
2. Adams, A. E., Mackenzie, W. S., y Guilford, C. (1997). ***Atlas de rocas sedimentarias***. Masson, S.A. Madrid.
3. Adenan, N., Ali, C. A., y Mohamed, K. (2013). ***Diagenetic History of the Chuping Limestone at Bukit Tungku Lembu, Perlis, Malaysia***. Faculty of Science and Technology, Kebangsaan University, Malaysia.
4. Arche, M. (2010). ***Sedimentología: del proceso físico a la cuenca sedimentaria***. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 841p.
5. Archer, D. (1996). ***An atlas of the distribution of calcium carbonate in sediments of the deep sea***. Glob. Biogeochemist. Cycles 10.
6. Arthur, M. A., y Schlanger, S. O. (1979). ***Cretaceous "oceanic anoxic events" as causal factors in development of reef-reservoired giant oil fields***. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. (63). 870-885p.
7. Arvidson, R. S., y Mackenzie, F. T. (1999). ***The dolomite problem: control of precipitation kinetics by temperature and saturation state***. American Journal of Science 299. 257-288p.
8. Back, W., Hanshaw, B. B., Herman, J. S., y Van Driel, J. N. (1986). ***Differential dissolution of a Pleistocene reef in the groundwater-mixing zone of coastal Yucatan, Mexico***. Geology, 14. 137-140p.
9. Beauvais, L. (1984). ***Evolution and diversification of Jurassic Scleractinia, Palaeontogr. Am.*** 54. 219-224p.
10. Berger, W. H. (1968). ***Planktonic foraminifera: selective solution and paleoclimatic interpretation***. Deep-Sea Res. 31-43p.
11. Bisque, R. E. (1961). ***Analysis of Carbonate Rocks for Calcium, Magnesium, Iron, and Aluminum with EDTA***. Department of Chemistry Colorado. School of Mines, Golden, Colorado. Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 31. 113-122p.

12. Bjørlykke, K. (1994). ***Fluid-Bow processes and diagenesis in sedimentary basins.*** En J. Parnell (ed.), *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins.* Geological Society Special Publication, 78. 127-140p.
13. Boggs, S. (2006). ***Principles of Sedimentology and Stratigraphy. Fourth Edition.*** Pearson Prentice Hall. University of Oregon, United States. 159-188p.
14. Boggs, S. (2009). ***Petrology of Sedimentary Rocks. Second Edition.*** University of Oregon. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York. 313-407p.
15. Boni, M., Parente, G., Bechstaedt, T., Vivo, B.D., y Iannace, A. (2000). ***Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event (in Paleofluid flow and diagenesis during basin evolution).*** *Sedimentary Geology* 131. 181-200p.
16. Boni, M., Rosario, T., Noreen, E., Carsten, L., Jens, S., y Thilo, B. (2007). ***Genesis of Vanadium Ores in the Otavi Mountainland, Namibia.*** *Economic Geology.* Volume, 102 (3). 441-469p.
17. Bramlette M. N. (1961). ***Pelagic sediments.*** In *Oceanography* (ed. M. Sears). Amer. Assoc. Adv. Sci. Publ. 67. 345-366p.
18. Butler, G. P. (1969). ***Modern evaporite deposition and geochemistry of coexisting brines, the Sabkha, Trucial coast, Arabian Gulf.*** *Journal of Sedimentary Petrology,* 39. 70-89p.
19. Cemex Venezuela. (2009). ***Plan de explotación: Canteras El Cantil, Vivero, Querecual y San Jose.*** Planta Pertigalete. Coordinación de canteras. S.A.
20. Chafetz, H. S., Wilkinson, B. H., y Love, K. M. (1985). ***Morphology and composition of non-marine carbonate cements in near surface settings.*** En N. Schneidermann y P. M. Harris (eds.), *Carbonate Cements.* SEPM, Special Publication, 36. 337-347p.
21. Choquette, P. W., y Pray, L. C. (1970). ***Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates.*** AAPG, Bulletin, 54. 207-250p.
22. Choquette, P. W., y James, N. P. (1987). ***Diagenesis in Limestones - 3. The Deep Burial Environment.*** *Geoscience Canada,* Vol. 14. 3-35p.
23. Crerar, D. A., y Barnes, H. L. (1974). ***Geochim. Cosmochim.*** Acta 38 (279).

24. Dabrio, C., y Hernando, S. (2003). ***Estratigrafía. Colección Geociencias***. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. 240-242p.
25. Dunham, R. J. (1962). ***Classification of carbonate rocks according to depositional texture: Classification of Carbonate Rocks***. Memoir 1. AAPG. 108-121p.
26. Ehrenberg, S. N., y Nadeau, P. H. (2005). ***Sandstone vs. carbonate petroleum reservoirs: A global perspective on porosity-depth and porosity-permeability relationships***. AAPG, Bulletin 89. 435-445p.
27. Embry, A. F., y Klovan, J. E. (1971). ***A Late Devonian reef tract on the northeastern Banks Island***. N. W. T.: Canadian Petroleum Geology Bull. 781p.
28. Emerson, S. R., y Husted, S. S. (1991). ***Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater***. Marine Chemistry, Volume 34. 177-196p.
29. Esteban, M., y Taberner, C. (2003). ***Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines***. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 78. 355-359p.
30. European Pharmacopoeia. (2008). ***X-Ray Fluorescence Spectrometry***. Section 2.2.37.
31. Fajardo, L. (2008). ***Geología y geoquímica de las dolomías del Miembro O de la Formación Escandalosa de la cuenca de Barinas, Venezuela. Núcleo del pozo BOR-12X***. Trabajo Especial de Grado (TEG). Escuela de Química, Departamento de geoquímica, Facultad de Ciencias, UCV.
32. Fernández, M. C. (2006). ***Estudio de la distribución de Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K, en rocas frescas y meteorizadas del mármol dolomítico de Guacuripia, Upata, Estado Bolívar***. Trabajo Especial de Grado (TEG). Escuela de Química, Departamento de geoquímica, Facultad de Ciencias, UCV.
33. Flanagan, F. J. (1986). ***Reference Samples in Geology and Geochemistry***. U.S. Geological Survey Bulletin 1582.
34. Flügel, L. E. (1982). ***Microfacies Analysis of Limestones***. Springer Verlag. 633p.
35. Flügel, L. E. (2004). ***Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application***. Springer, Berlin. 142-151p.
36. Folk, R. L. (1959). ***Practical petrographic classification of limestones***. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 43. 1-38p.

37. Folk, R. L. (1962). ***Spectral subdivision of limestone types***. En: Ham, W. E. (ed.) ***Classification of carbonate rocks***. A Symposium. American Association of Petroleum Geologists Memoir. 62-84p.
38. Folk, R. L. (1965): ***Some aspects of recrystallization in ancient limestones***. SEPM, Special Publication, 13. 14-48p.
39. Folk, R. L. (1974). ***Petrology of Sedimentary Rocks***. Hemphill Publishing Co. Austin, Texas. 156-179p.
40. Folk, R. L. (1993). ***SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonate sediments and rocks***. Journal of Sedimentary Research, Vol. 63 (5).990-999p.
41. Franzolin, E., Merlini, M., Poli, S., et al. (2012). ***The temperature and compositional dependence of disordering in Fe-bearing dolomites***. Am Miner. 97. 1676-1684p.
42. Friedman, G. M. (1964). ***Early diagenesis and lithification in carbonate sediments***. Journal of Sedimentary Petrology, 34. 777-813p.
43. Garrels, R. M., y Mackenzie, F. T. (1971). ***Evolution of Sedimentary Rocks***. W. W. Norton, New York, USA. 271p.
44. Gili, E., y Götz, S. (2018). ***Treatise Online no. 103: Part N, Volume 1. Chapter 26B: Paleocology of rudists***. Treatise Online.
45. Goldstein R. H., y Rossi, C. (2002). ***Recrystallization in Quartz Overgrowths***. Journal of Sedimentary Research, Vol. 72. 432-440p.
46. González, J. C., Cadillat, X., y Iturralde, J. (1980). ***Geología de Venezuela y de su Cuencas Petrolíferas***. Departamento de Minas, Universidad Central de Venezuela, Caracas. Ediciones FONINVES. 272-286p.
47. González, L. (2011). ***Estudio quimioestratigráfico y análisis secuencial de la Formación Querecual en el oriente venezolano***. Trabajo Especial de Maestría (TEM). Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Facultad de Ingeniería. UCV.
48. Graf, D. (1960). ***Geochemistry of Carbonate Sediments and Sedimentary Carbonate Rocks***. Division of the Illinois State Geological Survey. John C. Frye, Chief. Circular 297.
49. Griem, W. (2016). ***Apuntes Geología General: Ambiente sedimentario marino. Calizas, carbonatos***. Citado el 18 de junio del 2019. Disponible en: <https://www.geovirtual2.cl/geologiageneral/ggcap05c-3.htm>.

50. Hallam, A. (1990). ***The end-Triassic mass extinction event***. Geol. Soc. Am. Spec. Papers 247. 577- 583p.
51. Hallam, A., y Goodfellow, W. D. (1990). ***Facies and geochemical evidence bearing on the end-Triassic disappearance of the Alpine reef ecosystem***. Hist. Biol. (4). 131-138p.
52. Hallam, A. (1996). ***Recovery of the marine fauna in Europe after the end-Triassic and early Toarcian mass extinctions, in: Biotic Recovery from Mass Extinction Events (M. B. Hart, ed.)***. Geological Society Special Publication, London. 231-236p.
53. Hara, S. (1961). ***EDTA titration using dithizone and zinc-dithizone complex as indicators***. Analytical Chemistry. Vol. 10 (6). 629-633p.
54. Hardie, L. A. (1987). ***Dolomitization: A critical view of some current views***. J. Sediment. Res. 57. 166-183p.
55. Harris, D. C. (2001). ***Análisis Químico Cuantitativo. Segunda Edición***. Editorial Reverté S.A. Michelson Laboratory China Lake, California. Capítulo 13. 258-275p.
56. He, X., Shou, J., Shen, A., Wu, X., Wang, Y., Hu, Y., Zhu, Y., y Wei, D. (2014). ***Geochemical characteristics and origin of dolomite: A case study from the middle assemblage of Ordovician Majiagou Formation Member 5 of the west of Jingbian Gas Field, Ordos Basin, North China***. Petroleum Exploration and Development. Volume 41 (3).
57. Heath, G. R., y Culberson, C. (1970). ***Calcite: Degree of Saturation, Rate of Dissolution, and the Compensation Depth in the Deep Oceans***. Geological Society of America Bulletin, USA.
58. Hedberg, H. D., y Pyre, A. (1944). ***Stratigraphy of northeastern Anzoátegui, Venezuela***. Ministerio de Energía y Minas (1997). Léxico Estratigráfico de Venezuela. Dirección de Geología, Tercera Edición, Caracas.
59. Hedberg, H. D. (1950). ***Geology of the Eastern Venezuela Basin (Anzoátegui-Monagas-Sucre-Eastern Guárico portion)***. Geological Society of America Bulletin, USA. Volume 61 (11). 1173-1216p.
60. Hem, J. D. (1964). ***U.S. Geological Survey***. Water-Supply Paper 1667 (B).
61. Illing, L. V. (1954). ***Bahaman calcareous sands***. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 38.

62. James, N. P., y Bourque, P. A. (1992). **Reefs and mounds, in: Facies Models: Response to Sea Level Change (R. G. Walker and N. P. James, Eds)**. Geological Association of Canada, St. John's, Newfoundland. 323-347p.
63. Jamshidipour, A., Khanehbad, M., Moussavi, S., y Mahboubi, A. (2019). **Petrography and element geochemistry of dolomites of Sibzar Formation, east of Neyshabur**. Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.
64. Jenkins, H.C. (1980). **Cretaceous anoxic events from continents to oceans**. Geol. Soc. Lond. 137. 171-188p.
65. Jiao, C. L., Zhiliang, H. E., Xing, X. J., y Qing, H. R. (2011). **Tectonic hydrothermal dolomite and its significance of reservoirs in Tarim basin**. Acta Pet. Sin. 27. 277-284p.
66. Kauffman, E. G., y Johnson, C. C. (1988). **The morphological and ecological evolution of Middle and Upper Cretaceous reef-building rudistids**. Palaios (3). 194-216p.
67. Kauffman, E. G. y Johnson, C. C. (2001). **Cretaceous Evolution of Reef Ecosystems. In The history and sedimentology of ancient reef systems**, Springer, Boston, MA. 311-349p.
68. Klein, C., y Hurlbut, C. Jr. (1999). **Manual de Mineralogía. Vol. 2. Cuarta Edición. Basado en las obras de J.D. Dana**. Editorial Reverté S.A, a John Wiley & Sons, Inc., New York, USA. 448-461p; 638-641p.
69. Krauskopf, K. (1967). **Introduction to geochemistry**. (New York: McGraw-Hill).
70. Kirmaci, M. Z., y Akdag, K. (2005). **Origin of dolomite in the Late Cretaceous-Paleocene limestone turbidites, Eastern Pontides, Turkey**. Department of Geology, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey. Sedimentary Geology (181). 39-57p.
71. Land, L. S. (1985). **The origin of massive dolomite**. J. Geol. Educ 33. 112-125p.
72. Land, L. S. (1989). **The carbon and oxygen isotopic chemistry of surficial Holocene shallow marine carbonate sediment and Quaternary limestone and dolomite**. Handbook of environmental isotope geochemistry 3. 191-217p.
73. Langmuir, D. (1997). **Aqueous environmental geochemistry**. Prentice Hall.
74. Larsen, G., y Chilingar, G. V. (1979). **Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks**. Elsevier. 579p.

75. Leach, D. L., Plumlee, G. S., Hofstra, A. H., Landis, G. P., Rowan, E. L., y Viets, J. G. (1991). ***Origin of late dolomite cement by CO₂ saturated deep basin brines: evidence from the Ozark region, central United States***. *Geology* 19. 348-351p.
76. Leighton, M. W., y Pendexter, C. (1962). ***Carbonate rock types***. Mem. Amer. Ass. Petrol. Geol. 1.
77. Liu, Y., Fu, J. H., y Li, J. M. (2011). ***Dolomite genetic analysis on Ordovician Majiagou Formation in eastern Ordos Basin***. China. *J Oil Gas Technol* (33). 46-50p.
78. López, E. (2011). ***Clasificación y caracterización diagenética de rocas carbonáticas de mezcla en Falcón noroccidental a través de un estudio petrográfico***. Trabajo Especial de Grado (TEG). Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Facultad de Ingeniería. UCV.
79. Mahmoudi, F., Mirab, Gh., y Khazaei, A. R. (2015). ***Sedimentary environment, diagenesis and geochemistry of carbonate rocks of Bahram Formation (Middle-Late Devonian) in Qaleh-bala section (Ozbak-kuh, east of Iran)***. Department of Geology, Faculty of Sciences, University of Birjand, Iran.
80. Méndez B, J. (1984). ***Los Roques: Un ejemplo de sedimentación de carbonatos, morfología, sedimentología, organismos, mineralogía y geoquímica. Relación con Las Aves y La Blanquilla***. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela.
81. Méndez, B., J. (1989). ***Modelo depositacional del Grupo Cogollo. Talud externo, márgenes y plataforma***. VII Congreso Geológico Venezolano. Tomo II. Barquisimeto. Venezuela. 828-850p.
82. Méndez, B., J. (2011). ***Modelos del Holoceno en Venezuela para la formación de dolomita singenéticas en ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas del Archipiélago Los Roques y su utilidad para interpretar facies de dolomita del pasado geológico***. Trabajo Especial de Maestría (TEM). Escuela de Química, Departamento de geoquímica, Facultad de Ciencias, UCV.
83. Morad, S., Ketzer, J. M., y De Ros, L. F. (2000). ***Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins***. *Sedimentology*, 47, Supplement 1. 95-120p.

84. Morse, J. W., y Mackenzie, F. T. (1990). ***Geochemistry of Sedimentary Carbonates***. Department of Oceanography, Texas A&M University, College Station, USA. 181p.
85. Morse, J. W., Wang, Q., y Tsio, M. Y. (1997). ***Influences of temperature and Mg/Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater***. *Geology*, 25. 85-87p.
86. Morse, J. W. (2003). ***Formation and Diagenesis of Carbonate Sediments***. Treatise on Geochemistry, Volume 7. Elsevier. 67-85p.
87. Nédélec, A., Affaton, P., France-Lanord, C., Charrière, A., y Alvaro, J. (2005). ***Sedimentology and chemostratigraphy of the Bwipe Neoproterozoic cap dolostones (Ghana, Volta Basin): A record of microbial activity in a peritidal environment***. *C. R. Geoscience*, Vol. 339. 223-239p.
88. Nichols, G. (2009). ***Sedimentology and Stratigraphy. Second Edition***. Wiley-Blackwell Editorial, a John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
89. Nohl, T., Jarochowska, E., y Munnecke, A. (2018). ***Revealing the genesis of limestone-marl alternations: A taphonomic approach***. Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuremberg, GeoZentrum Nordbayern, Germany. *Palaios*, Vol. 34. 15-31p.
90. Pälike, H. et al. (2012). ***A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth***. *Nature*. Volume 488. Macmillan Publishers Limited. 609p.
91. Pierson, B. J. (2010). ***The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese***. *Sedimentology* (28). 601-610p.
92. Reinhold, C. (1998). ***Multiple episodes of dolomitization and dolomite recrystallization during shallow burial in Upper Jurassic shelf carbonates: Eastern Swabian Alb, southern Germany***. *Sediment. Geol.* (121). 71-95p.
93. Ren, Y., Zhong, D., Gao, C., Yang, Q., Xie, R., Langbo, J., Jiang, Y., Zhong, N. (2017). ***Dolomite geochemistry of the Cambrian Longwangmiao Formation, Eastern Sichuan Basin: implication for dolomitization and reservoir prediction***. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing, China.
94. Renton, J. J. (1994). ***Physical Geology***. West Publishing Company, College & School Division, USA. Chapter 9. 198p.
95. Rhodes, J. (1960). ***Dolomitization by seepage refluxion***. *AAPG Bull.* 44. 1912-1920p.
96. Ringbom, A. (1963). ***Complexation in Analytical Chemistry***. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London.

97. Rod, E. y Maync, W. (1954). **Revision of Lower Cretaceous stratigraphic of Venezuela**. Am. Assoc. Petro. Geol. Bull., Vol 38 (2). 193-283p.
98. Rodgers, J. (1954). **Terminology of limestone and related rocks: An interim report**. Yale University, New Haven, Conn. Journal of Sedimentary Petrology, Volume 24 (4). 225-234p.
99. Rodríguez, I. (2008). **Características geológicas y geoquímicas de las dolomías presentes en los núcleos MPN-1X y OBI-3X del Miembro O de la Formación Escandalosa, Cuenca Barinas - Apure, Venezuela**. Trabajo Especial de Grado (TEG). Escuela de Química, Departamento de geoquímica, Facultad de Ciencias, UCV.
100. Ronov, A. B. (1983). **The Earth's Sedimentary Shell: quantitative patterns of its structure, composition, and evolution**. American Geological Institute (AGI), Reprint Series 5.
101. Rosales, H. (1959). **Discusión sobre la Formación El Cantil del noreste de Venezuela**. Bol. Geol. 99-105p.
102. Rossi, C. (2010). **Introducción a la diagénesis de rocas carbonáticas**. En Arche, Sedimentología. Del proceso físico a la cuenca sedimentaria. Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid-España. 1105-1183p.
103. Sánchez, B. F., García B. P., y Calvillo C. L. (2016). **Mares calcínicos y aragoníticos: efectos en organismos formadores de arrecifes a través del tiempo. TIP**. Revista especializada en ciencias químico-biológicas, 19(1)- 45-53p.
104. Sass, E., y Katz, A. (1982). **The origin of platform dolomite: new evidence**. Department of Geology, Hebrew University, Jerusalem, Israel. American Journal of Science, Vol. 282. 1184-1213p.
105. Schlesinger, W. H. (1997). **Biogeochemistry. An Analysis of Global Change. Second Edition**. Academic Press, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto. 307-312p.
106. Scoffin, T. P. (1987). **An Introduction to Carbonate Sediments and Rocks**. Blackie, Glasgow and London. Chapman and Hall. New York, USA. 274-275p.
107. Scott, R. W. (1988). **Evolution of Late Jurassic and Early Cretaceous reef biotas**. Palaios 3. 184-193p.

108. Selley, R. (2000). ***Applied Sedimentology. Second Edition.*** Academic Press, San Diego, USA. 397-404p.
109. Sellwood, B. W. (1994). ***Principles of Carbonate Diagenesis.*** Quantitative Diagenesis: Recent Developments and Applications to Reservoir Geology, Vol. 453. 1-32p.
110. Sen, G. (2014). ***Petrology: Principles and Practice.*** American University of Sharjah, Sharjah, UAB. Journal of the Geological Society of India, Vol. 84. 304-308p.
111. Sharma, R. P. (1979). **Vanadium, manganese and iron in the carbonate rocks of the Rohtas formation.** Department of Geology, Lucknow University. Proc. Indian Acad. Sci., Vol. 88. 19-28p.
112. Sibley, D., y Gregg, J. (1987). ***Classification of dolomite rock textures.*** Michigan State University from Texaco. JMG Publication.
113. Simo, J. A., Scott, R. W., y Masse, J. P. (1993). ***Cretaceous Carbonate Platforms.*** American Association of Petroleum Geologists Memoir (56). 1-14p.
114. Sistema de Información sobre Investigación en la Universidad de Sevilla (SISIUS) (2010). ***Espectrómetros de Fluorescencia de Rayos-X (FRX).*** Citado el 21 de agosto del 2019. Disponible en: <https://investigacion.us.es/docs/web/files/parteiixrf.pdf>.
115. Skelton, P. W., Gili, E., Vicens, E., y Obrador, A. (1995). ***The growth fabric of gregarious rudist elevators (hippuritids) in a Santonian carbonate platform in the southern Central Pyrenees.*** Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 119 (1-2). 107-126p.
116. Skelton, P. W. (2003). ***Changing climate and biota: The marine record. In Skelton, P. W., Eds. The Cretaceous World.*** The Open University & Cambridge University Press. Cambridge. 163-184p.
117. Skelton, P. W., y Gili, E. (2012). ***Rudists and carbonate platforms in the Aptian: A case study on biotic interactions with ocean chemistry and climate.*** Sedimentology (59). 81-117p.
118. Skoog, D. A., y Leary, J. J. (1992). ***Principles of instrumental analysis. Fourth Edition.*** New York. Saunders College Publishing.
119. Skoog, D. A., West, D. M., y Holler J. F. (1997). ***Fundamentos de Química Analítica, Volumen 2.*** Editorial Reverté S.A. Barcelona, España.

120. Stanley, G. D., Jr. (1988). ***The history of Early Mesozoic reef communities: A three-step process.*** *Palaios* (3). 170-183p.
121. Suzuki, Y., Iryu, Y., Inagaki, S., Yamada, T., Aizawa, S. y Budd, D. (2006). ***Origin of atoll dolomites distinguished by geochemistry and crystal chemistry: Kita-daito-jima, northern Philippine Sea.*** *Sedimentary Geology*, Volume 183. 181-202p.
122. Taylor, J. H. (1964). ***Some aspects of diagenesis.*** *Adv. Sci.*, v. 20. 417p.
123. Taylor, J., y Illing, L. V. (1969). ***Holocene intertidal calcium carbonate cementation, Qatar, Persian Gulf.*** En *Sedimentology: The journal of the International Association of Sedimentologists, IAS.* USA. Volume 12, Issue 1-2.
124. Tritlla, J., Cardellach, E., y Sharp, Z. D. (2001). ***Origin of vein hydrothermal carbonates in Triassic limestones of the Espadán Ranges (Iberian Chain, E Spain).*** *Chemical Geology*, 172 (3-4). 291-305p.
125. Tucker, M. E. (1981). ***Sedimentary Petrology.*** Blackwell Scientific Publications. Oxford.
126. Tucker, M. E., y Wright, V. P. (1990). ***Carbonate Sedimentology.*** Blackwell Scientific Publications. Oxford. London.
127. Tucker, M. E., y Wright, V. P. (2004). ***Carbonate Sedimentology.*** Blackwell Scientific Publications. Oxford. London. 1-14p.
128. Universidad de Maryland (2010). ***Coral, Carbon Dioxide y Calcification.*** Around The Americas. K-8 Teacher's Guide. 5-9p.
129. Veizer, J. (1983). ***Trace elements and isotopes in sedimentary rocks.*** In Reeder, R. J. (ed.), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry: Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 11. 265-299p.
130. Wallace, C. A., Spencer, R. J., Henderson, C. M., y Beauchamp, B. (1994). ***The Lower Permian Mount Bayley Formation, Canadian Arctic; an example of a deep subaqueous evaporite.*** *Canadian Society of Petroleum Geologists* 17. 731-742p.
131. Ward, W. B., y Reeder, R. J. (1993). ***The use of growth microfabrics and transmission electron microscopy in understanding replacement processes in carbonates.*** En R. Rezak y D. Lavoie (eds.), *Carbonate Microfabrics.* Springer-Verlag, New York. 253-264p.

132. Warren, J. (2000). ***Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations***. Department Petroleum Geosciences, University Brunei Darussalam, Tungku Link, Bandar Seri Begawan, Brunei. Earth-Science Reviews 52. 1-81p.
133. Wei, G. Q. (2004). ***Sedimentary system of plataformal trough of Feixianguan Formation of Lower Triassic in Northern Sichuan Basin and its evolution***. Acta Sediment. Sin. 13. 573-574p.
134. Wheeler, B. D. (1999). ***Analysis of limestones and dolomites by x-ray fluorescence***. The Rigaku Journal, USA, Vol. 16 (1). 16-24p.
135. Wilkinson, B. H. (1979). ***Biomineralization, paleoceanography, and the evolution of calcareous marine organisms***. Geology, Vol. 7. 524-527p.
136. Wilson, J. L. (1975). ***Carbonate Facies in Geologic History***. Springer-Verlag. 471p.
137. Wright, V. P. (1992). ***A revised Classification of Limestones. Sedimentary Geology***. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. 177-185p.
138. Xi, Z., Tingshan, Z., Bianjun, L., Jingxuan, Z., Ji, Z., Zhongjun, Z., y Jinjie, Y. (2019). ***Origin and characteristics of grain dolomite of Ordovician Majiagou Formation in the northwest of Ordos Basin, China***. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, China.
139. Yoris, F. G. (1985). ***Revisión de la Estratigrafía del Cretáceo Inferior al sur y este de la Serranía del Interior, Venezuela nororiental***. En: Espejo, A.; Ríos, J. H. y Bellizzia, N. P. de (Eds.): VI Congreso Geológico Venezolano. Sociedad Venezolana de Geólogos (Caracas); Memoria 2. 1343-1393p.
140. Yoris, F. G. (1988). ***Localidades tipo y secciones de referencia para los miembros de la Formación El Cantil en la Serranía del Interior, Venezuela nororiental***. Bol. Soc. Ven. Geol., Caracas; Volumen 34. 52-69p.
141. Yoris, V. F. (1990). ***Localidades tipo para los miembros de la Formación Chimana en la Serranía del Interior Venezuela Nororiental***. GEOS, 30. 295-324p.
142. Yoris, F. G. (1992). ***Análisis de secuencias clásticas por métodos petrográficos y estadísticos***. Tesis Doctoral (Ciencias geológicas). Dept. Geol., UCV.
143. Zhang, J., Hua, W., Qian, Y., Wang, X., Cao, J., Zhu, J., Li, Q., y Xie, X. (2009). ***Formation of saddle dolomites in Upper Cambrian carbonates, western Tarim***

Basin (northwest China): Implications for fault-related fluid flow. China. Marine and Petroleum Geology 26. 1428-1440p.

144. Zhang, L., Jiao, Y., Rong, H., Li, R., & Wang, R. (2017). **Origins and Geochemistry of Oolitic Dolomite of the Feixianguan Formation from the Yudongzi Outcrop, Northwest Sichuan Basin, China.** Minerals, 7(7), 120.
145. Zhao, W. y Wang, B. (2011). **Geochemical characteristics of dolomite from fifth member of the Ordovician Majiagou Formation in Sulige Area, Ordos Basin.** Acta Geoscientica Sinica, Volume 32 (6). 681-690p.
146. Zheng, J., Shen, A., Liu, Y., et al. (2012). **Multi-parameter comprehensive identification of the genesis of Lower Paleozoic dolomite in Tarim Basin, China.** Acta Petrolei Sinica. Volume 33 (2). 145-153p.

APÉNDICE I. Preparación y estandarización de los reactivos químico utilizados en el análisis químico por valoración complexométrica con EDTA

A continuación, se describe a detalle la preparación y estandarización de cada uno de los reactivos químico utilizados en el laboratorio. En la **Tabla N°6** se muestra la lista de los materiales de laboratorio y reactivos químicos utilizados durante el análisis químico por valoración complexométrica con EDTA.

Tabla N°6. Materiales de laboratorio y reactivos necesarios para realizar la valoración complexométrica con EDTA en las muestras carbonáticas.

Materiales y equipos	Reactivos químicos
Balanza analítica ($\pm 0,0001$ g)	Acetato de sodio anhídrido (NaCH_3COO)
Balones aforados de 1 L, 250 ml, 100 ml y 50 ml	Acetato de zinc dihidratado ($\text{ZnCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Beakers de 250 ml, 150 ml y 100 ml	Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
Botellas de reactivos	Ácido clorhídrico (HCl)
Bureta de 25 ml y 10 ml	Ácido acético (CH_3COOH)
Crisol de porcelana	Amoniaco (NH_3)
Estufa o Mufla	Azul de hidroxinaftol ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot \text{Na}_3$)
Fiolas de 125 ml	Carbonato de calcio (CaCO_3)
Mortero de ágata con pistilo	Carbonato de sodio (Na_2CO_3)
Nuez con pinza	Cianuro de sodio (NaCN)
Papel de filtro	Clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)
Papel de pH	Cloruro de amonio (NH_4Cl)
Pipetas graduada de 25 ml	Ditizona ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}^-$)
Pipetas volumétricas de 25 ml y 10 ml	Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
Pipetas volumétricas de 5 ml, 2 ml y 1 ml	Hidróxido de sodio (NaOH)
Plancha calefactora eléctrica	Naranja de metilo ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} \cdot \text{Na}$)
Piseta o Matraz de lavado	Negro T de eriocromo ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{S} \cdot \text{Na}^+$)
Soporte universal	Salicilato de sodio ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)
Varilla de vidrio	Sal disódica de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Vidrio de reloj	Tartrato de sodio-potasio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$)

Algunos de estos reactivos fueron utilizados para el enmascaramiento de iones interferentes que podrían haber estado presentes en la solución carbonática durante la determinación de Ca y Mg; entre ellos los iones Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . La adición de NaCN 97,00% p/p en sólido ocasionó que los iones de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} formaran complejos con el ion CN^- , para evitar que reaccionaran con la solución de EDTA. Los iones Al^{3+} y Mn^{2+} son acomplejados por la adición de $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$. Por otro lado, el Fe y el Mn se redujeron a sus estados de valencia más bajos por la presencia de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, evitando que interfirieran en la valoración de Ca y Mg en presencia de los iones CN^- y $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ en el medio (Bisque, 1961):

➤ **Estandarización del HCl 3,00 M:** Se pesó en un beaker exactamente $7,9957 \pm 0,0001$ g de Na_2CO_3 99,45% p/p, previamente secado en la mufla durante 2 hora a 260°C , dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con una pequeña cantidad de agua destilada, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 200 ml. Se añadió en una fiola de 125 ml una alícuota de 20 ml de la solución de Na_2CO_3 y tres (3) gotas de naranja de metilo. Se procedió a valorar la solución con un HCl 3 M preparado a partir de un HCl comercial ($1,19 \text{ g/cm}^3 - 37\% \text{ p/p}$), hasta que la solución cambió de color amarillo a rosa (*procedimiento realizado por triplicado*). La concentración real estimada del HCl fue de **$2,92 \pm 0,02 \text{ M}$** (Apéndice III.).

➤ **Solución buffer a pH=10 para la valoración de Ca más Mg:** Se diluyó en un beaker $17,5368 \pm 0,0001$ g de NH_4Cl 99,80% p/p en 10 ml de agua destilada, y se añadió 142 ml de NH_3 concentrado ($0,91 \text{ g/cm}^3 - 25\% \text{ p/p}$). Posteriormente, se aforó la solución a 250 ml. Una vez diluida completamente la solución, se transvasó a una botella de reactivo de tamaño adecuado.

➤ **Solución buffer a pH=3-4 para la valoración de Fe:** Se diluyó en un beaker $0,6190 \pm 0,0001$ g de NaCH_3COO 99,90% p/p (secar por 1 hora a 80°C en la estufa) en 75 ml de agua destilada, y se añadió 5,40 ml de CH_3COOH concentrado ($1,05 \text{ g/cm}^3 - 99,50\% \text{ p/p}$). Posteriormente, se aforó la solución a 1 l. Una vez diluida completamente la solución, se transvasó a una botella de reactivo de tamaño adecuado.

➤ **Solución buffer a pH=5-6 para la valoración de Mn más Fe:** Se diluyó en un beaker 8,3050 ± 0,0001 g de NaCH₃COO 99,90% p/p (secar por 1 hora a 80°C en la estufa) en 175 ml de agua destilada, y se añadió 3,00 ml de CH₃COOH concentrado (1,05 g/cm³ – 99,50% p/p). Posteriormente, se aforó la solución a 1 l. Una vez diluida completamente la solución, se transvasó a una botella de reactivo de tamaño adecuado.

➤ **Solución de NaOH 45% p/v (pH=12-13) para la valoración de Ca en presencia de Mg:** Se diluyó 45,1996 ± 0,0001 g de NaOH 97,80% p/p por cada 100 ml de solución. Posteriormente, se transvasó a una botella de reactivo de tamaño adecuado.

➤ **Solución de ácido salicílico (C₇H₆O₃) 0,1449 M:** Se diluyó en un beaker 2,0005 ± 0,0001 g de C₇H₅O₃Na 99,50% p/p en 80 ml de HCl 2,92 M con el fin de preparar 0,1550 M de ácido salicílico (C₇H₆O₃). Posteriormente, se filtró por gravedad la solución debido al ser el C₇H₆O₃ totalmente insoluble en medio polar. Se secó en la estufa a 100°C el sólido obtenido por 1 hora. Una vez seco el sólido de C₇H₆O₃, se diluyó en un beaker 0,5004 ± 0,0001 g de C₇H₆O₃ en 25 ml de etanol 99,50% v/v. Una vez diluida completamente la solución, se transvasó a una botella de reactivo de tamaño adecuado.

➤ **Solución del indicador ditizona (C₁₃H₁₂N₄S):** Se diluyó 0,0125 ± 0,0001 g de ditizona por cada 50 ml de etanol 99,50% v/v. Posteriormente, se transvasó a una botella de ámbar de tamaño adecuado.

➤ **Solución de NH₂OH·HCl 1,44 M:** Se diluyó 10,2105 ± 0,0001 g de NH₂OH·HCl 98% p/p en 100 ml de solución. Posteriormente, se transvasó a una botella de reactivo de tamaño adecuado. Esta solución permitió que Fe y Mn presentes en la solución carbonática, se reduzcan a sus estados de valencia más bajos y, por lo tanto, se evita que interfieran en los resultados.

➤ **Solución de CaCO₃ estándar 0,0250 M:** Se pesó exactamente 0,6419 ± 0,0001 g de CaCO₃ 99,00% p/p en una balanza analítica, previamente secado en la mufla durante 1 hora a 100°C, dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con 2 ml

de HCl 2,92 M, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 250 ml. La concentración real estimada del CaCO_3 fue de $0,0256 \pm 2,52 \cdot 10^{-5}$ M (Apéndice III.).

➤ **Solución de CaCO_3 estándar 0,0025 M:** Se pesó exactamente $0,0629 \pm 0,0001$ g de CaCO_3 99,00% p/p en una balanza analítica, previamente secado en la mufla durante 1 hora a 100°C , dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con 1 ml de HCl 2,92 M, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 250 ml. La concentración real estimada del CaCO_3 fue de $0,0025 \pm 6,14 \cdot 10^{-6}$ M (Apéndice III.).

➤ **Estandarización de la solución madre de EDTA 0,0260 M:** Se pesó $9,5050 \pm 0,0001$ g de la sal disódica de EDTA 99,70% p/p, previamente secado en la mufla durante 1 hora a 100°C , dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con una pequeña cantidad de agua destilada, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 1 l; luego, se transvasó la solución a una botella de polietileno de tamaño adecuado. Posteriormente, se añadió en una fiola de 125 ml una alícuota de 10 ml de la solución de CaCO_3 0,0256 M, 4 ml de la solución buffer a $\text{pH}=10$ de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$, y una pequeña cantidad del indicador negro T de eriocromo. Se procedió a valorar la solución de CaCO_3 con la solución de EDTA previamente preparada hasta que la solución cambió de color rosa a azul (*procedimiento realizado por triplicado*). La concentración real estimada del EDTA fue de $0,0263 \pm 0,0002$ M (Apéndice III.).

➤ **Estandarización de la solución madre de EDTA 0,0026 M:** Se pesó $0,9515 \pm 0,0001$ g de la sal disódica de EDTA 99,70% p/p, previamente secado en la mufla durante 1 hora a 100°C , dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con una pequeña cantidad de agua destilada, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 1 l; luego, se transvasó la solución a una botella de polietileno de tamaño adecuado. Posteriormente, se añadió en una fiola de 125 ml una alícuota de 10 ml de la solución de CaCO_3 0,0025 M, 4,00 ml de la solución buffer a $\text{pH}=10$ de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$, y una pequeña cantidad del indicador negro T de eriocromo. Se procedió a valorar la solución de CaCO_3 con la solución de EDTA previamente preparada hasta que la solución cambió de color rosa a azul (*procedimiento realizado por triplicado*). La concentración real estimada del EDTA fue de $0,0026 \pm 1,24 \cdot 10^{-5}$ M (Apéndice III.).

➤ **Estandarización de la solución madre de EDTA 0,0022 M:** Se pesó $0,9503 \pm 0,0001$ g de la sal disódica de EDTA 99,70% p/p, previamente secado en la mufla durante 1 hora a 100°C , dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con una pequeña cantidad de agua destilada, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 1 litro; luego, se transvasó la solución a una botella de polietileno de tamaño adecuado. Posteriormente, se añadió en una fiola de 125 ml una alícuota de 10 ml de la solución de CaCO_3 0,0025 M, 4 ml de la solución buffer a $\text{pH}=10$ de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$, y una pequeña cantidad del indicador negro T de eriocromo. Se procedió a valorar la solución de CaCO_3 con la solución de EDTA previamente preparada hasta que la solución cambió de color rosa a azul (*procedimiento realizado por triplicado*). La concentración real estimada del EDTA fue de $0,0022 \pm 1,96 \cdot 10^{-5}$ M (Apéndice III.).

➤ **Estandarización de la solución de Zn^{2+} 0,0008 M:** Se pesó $0,1846 \pm 0,0001$ g de la $\text{ZnCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99,90% p/p, previamente secado en la mufla durante 1 hora a 100°C , dejado enfriar en un desecador. Posteriormente, se diluyó el mismo con una pequeña cantidad de agua destilada, donde luego, se aforó la solución en un balón aforado de 1 litro; luego, se transvasó la solución a una botella de polietileno de tamaño adecuado. Posteriormente, se añadió en una fiola de 125 ml una alícuota de 5 ml de EDTA 0,0022 M y 5 ml de agua destilada; se procedió a calentar la solución en una plancha eléctrica por 3 min a 60°C , donde luego se añadió 6 a 7 ml de acetona 99,00% v/v levemente tibia, 10 a 15 del buffer $\text{NaCH}_3\text{COO}:\text{CH}_3\text{COOH}$ y 2 ml de ditizona. Se procedió a valorar con la solución de Zn^{2+} previamente preparada hasta que la solución cambió de color amarillo verdoso a fucsia (*procedimiento realizado por triplicado*). La concentración real estimada del Zn^{2+} fue de $0,0008 \pm 7,22 \cdot 10^{-6}$ M (Apéndice III.).

Nota: El cianuro de sodio (NaCN) 97,00% p/p, el tartrato de sodio-potasio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK}$) 99,90% p/p, el indicador negro T de eriocromo y el indicador azul de hidroxinaftol se utilizaron en estado sólido durante el análisis complexométrico.

APÉNDICE II. Tablas de resultados obtenidos por FRXDE y por valoración complexométrica con EDTA

En la **Tabla N°7** se muestran los datos elementales del análisis realizado por FRXDE en las once (11) muestras de carbonato. Los datos elementales incluyen CaO, MgO, Fe₂O₃, MnO, K₂O, Al₂O₃, SiO₂ y V (ppm), los cuales, solo se utilizaron los datos de K₂O, Al₂O₃, SiO₂ y V (ppm) obtenidos por FRXDE para el análisis geoquímico de este trabajo de investigación; sin embargo, para cuantificar estas concentraciones bajo un alto intervalo de confianza, se realizó una calibración estándar a través del uso de valores certificados de 10 patrones de referencias internacionales (**Tabla N°8**), previamente introducidos en las tablas de aplicación del equipo.

Tabla N°7. Datos obtenidos a través del equipo de FRXDE modelo MiniPAL PW4025/00 de cada muestra de carbonato colectado en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui.

Muestra de carbonato	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	K ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	V (ppm)
M1-AnzPerC2	49,813	1,488	<0,010	0,021	0,626	0,504	0,452	<20,00
M2-AnzPerD2	38,757	6,690	0,793	0,075	0,531	0,281	0,183	56,933
M3-AnzPerD1	34,488	7,239	1,869	0,109	0,503	0,100	0,387	147,503
M4-AnzPerC1	51,884	0,002	0,910	<0,010	0,730	0,606	0,803	<20,00
M5-AnzPerCf	56,580	<1,000	<0,010	<0,010	0,648	1,093	0,891	<20,00
M6-AnzPerC3	52,575	<1,000	<0,010	<0,010	0,686	0,583	0,203	<20,00
M7-AnzPerD3	37,045	10,008	<0,010	0,056	0,533	0,342	0,188	111,076
M8-AnzPerC4	50,591	<1,000	0,180	0,002	0,732	1,006	1,419	<20,00
M9-AnzPerC5	55,335	<1,000	<0,010	<0,010	0,728	0,584	0,797	<20,00
M10-AnzPerC6	51,668	<1,000	0,277	<0,010	0,747	0,870	0,870	<20,00
M11-AnzPerCt	47,040	<1,000	0,669	0,007	0,941	2,226	4,123	<20,00

En base a los datos obtenidos de cada muestra, el software del equipo ilustra curvas de calibración de tasas de conteo en segundos (s) vs concentración del elemento en porcentaje (%) para cada elemento cuantificado, de modo que, a través de las mismas el equipo cuantificó las concentraciones elementales de cada muestra. Como referencia de la

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

calibración, en la **Figura N°54** se ilustra la curva de calibración resultante del Al_2O_3 utilizada para determinar las concentraciones del mismo en cada muestra de carbonato.

Tabla N°8. Patrones de referencias internacionales de la U.S.G.S (Servicio Geológico de los Estados Unidos) utilizados para la calibración estándar del equipo de FRXDE. Tomado de Flanagan (1986).

N°	Tipo de muestra	Referencias	N°	Tipo de muestra	Referencias
1	Residuos	BAM - 01	6	Lutita	USGS SDO - 1
2	Basalto	USGS BCR - 1	7	Lutita	USGS SGR - 1
3	Granito	USGS G - 2	8	Sillimanita	BCS - 309
4	Flogopita	CRPG Mica - Mg	9	Cuarzo	BCS - 313
5	Lutita	USGS SCo - 1	10	Wollastonita	Wollastonite - 20

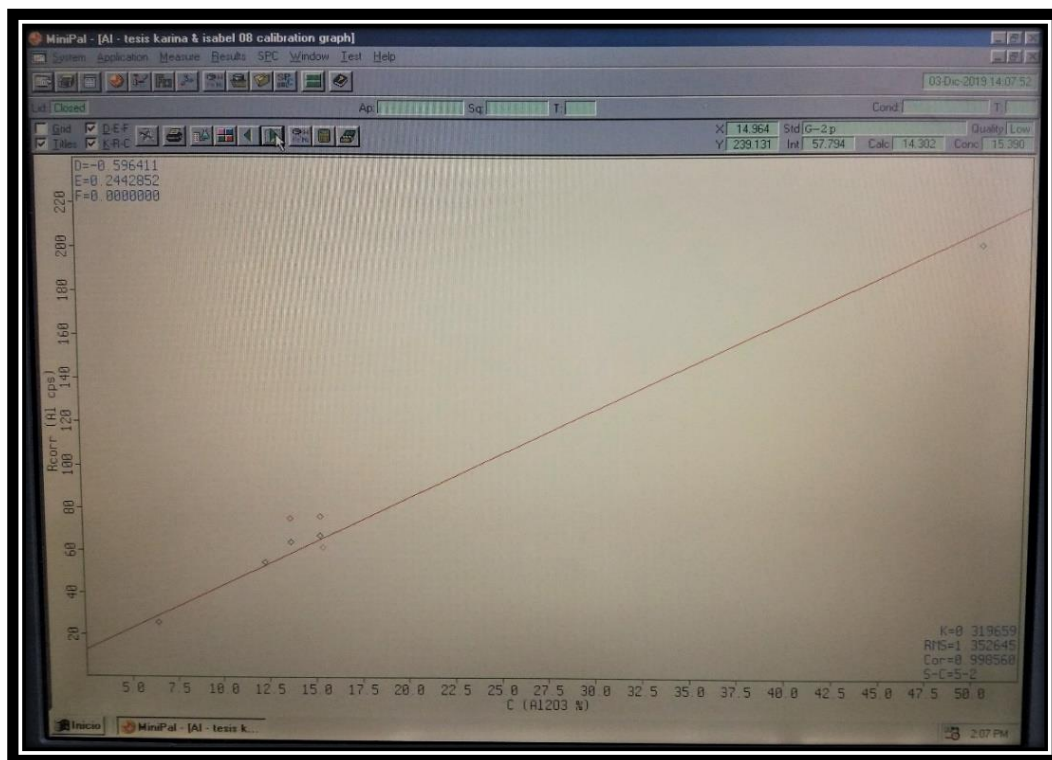


Figura N°54. Curva de calibración de tasa de conteo (s) vs concentración del elemento (%) resultante del Al_2O_3 . En el extremo inferior derecho de la figura se ilustra la correlación y la desviación estándar de la curva resultante. Diciembre, 2019.

Las concentraciones detectadas de MgO bajo el método por FRXDE a través del equipo MiniPAL fueron poco confiables, debido al no haber incorporado un sistema de

descarga de helio (He) o de hidrogeno (H₂) en el equipo, pues al ser considerado el Mg un elemento ligero y de bajo número atómico, es necesario aumentar el vacío de la atmosfera para disminuir sensiblemente la absorción de la radiación fluorescente característica emitida; en adición, las concentraciones detectadas de MnO también resultaron ser poco confiables al presentar valores muy despreciables y, en casos, por debajo del límite de detección del equipo. Por lo tanto, para alcanzar un mejor rendimiento de los resultados, se determinó por valoración complexométrica con EDTA las concentraciones de MgO y MnO; así como también, se estimó las concentraciones de CaO y Fe₂O₃ bajo dicha metodología. Para certificar la confiabilidad de los resultados obtenidos por valoración con EDTA se analizaron dos patrones; en este caso, un patrón de pirolusita pulverizada (85 a 90%) para validar la metodología aplicada para determinar MnO, y una muestra del mármol dolomítico de la región de Guacuripia, Edo. Bolívar, identificada bajo las siglas “**Mar0403**”, previamente analizada por Fernández (2006) (**Tabla N°9**). Para el patrón Mar0403 se realizó el mismo método de digestión aplicado en las once (11) muestras de carbonato previamente descritos; no obstante, para el patrón de pirolusita se realizó una digestión total con HCl concentrado y NH₂OH·HCl.

Tabla N°9. Patrones de referencias utilizados para estimar la exactitud de los valores obtenidos de CaO, MgO, Fe₂O₃ y MnO en la fase carbonática de cada muestra por valoración con EDTA.

Patrón	Referencia	Técnica	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)
Mar0403	Fernández (2006)	Absorción atómica	30,50	21,56	0,89	1,28
	Alvarez (2021)	Valoración con EDTA	28,60	20,47	0,84	1,71
	Error (Fernández, 2006)		± 0,56	± 0,66	± 0,09	± 0,04
	Error (Alvarez, 2021)		± 0,84	± 0,40	± 0,05	± 0,16
	Exactitud estimada		1,90	1,09	0,05	0,43
Patrón	Referencia	Técnica	MnO ₂ teórico (mol/l)	MnO ₂ real (mol/l)	MnO ₂ teórico (%)	MnO ₂ real (%)
Pirolusita	Alvarez (2021)	Valoración con EDTA	0,0100	0,0100	85 - 90	86,42
	Error estimado		-	± 5,80*10 ⁻⁶	-	± 0,50
	Exactitud estimada		0,00			

Tal como se observa en la tabla anterior, los valores obtenidos de CaO, MgO y Fe₂O₃ en la muestra Mar0403 resultaron presentar cierta similitud a los valores obtenidos bajo la técnica de espectroscopia de absorción atómica por Fernández (2006). Las concentraciones de MnO en la muestra Mar0403 presentó una dispersión de 0,43 %; sin embargo, el patrón de pirolusita demostró valores de MnO₂ con alta exactitud con respecto al valor tabulado. En base a esto, se certifica la validez y la exactitud de los resultados obtenidos por valoración complexométrica con EDTA. En la **Tabla N°10** se muestra los datos elementales de CaO, MgO, Fe₂O₃ y MnO con sus respectivas desviaciones, obtenidos por valoración complexométrica con EDTA. Estos datos fueron utilizados para el previo análisis geoquímico de este trabajo de investigación, reemplazando los valores obtenidos por FRXDE de estos elementos.

Tabla N°10. Resultados obtenidos de CaO, MgO, Fe₂O₃ y MnO por valoración complexométrica con EDTA en la fase carbonática de cada muestra de carbonato colectado en La Cantera El Vivero, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui.

Muestra de carbonato	CaO (%)		MgO (%)		Fe ₂ O ₃ (%)		MnO (%)	
	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación
M1-AnzPerC2	48,543	± 0,423	7,539	± 0,304	0,266	± 0,030	0,316	± 0,055
M2-AnzPerD2	36,339	± 0,422	16,301	± 0,001	1,041	± 0,023	0,542	± 0,045
M3-AnzPerD1	32,652	± 0,726	18,600	± 0,398	1,790	± 0,023	0,856	± 0,085
M4-AnzPerC1	49,726	± 0,212	4,225	± 0,001	1,114	± 0,023	0,239	± 0,037
M5-AnzPerCf	54,038	± 0,212	0,615	± 0,152	0,163	± 0,030	0,235	± 0,060
M6-AnzPerC3	51,236	± 0,211	2,449	± 0,151	0,170	± 0,012	0,437	± 0,038
M7-AnzPerD3	31,023	± 0,423	20,453	± 0,402	0,268	± 0,011	0,597	± 0,022
M8-AnzPerC4	48,725	± 0,842	1,921	± 0,842	0,443	± 0,011	0,789	± 0,029
M9-AnzPerC5	52,140	± 0,211	1,313	± 0,263	0,191	± 0,011	0,428	± 0,029
M10-AnzPerC6	50,851	± 0,760	1,049	± 0,525	0,590	± 0,030	0,472	± 0,076
M11-AnzPerCt	44,205	± 0,423	2,457	± 0,402	1,016	± 0,031	0,510	± 0,144

APÉNDICE III. Ecuaciones y cálculos

Ecuaciones

1) Ecuaciones aplicadas en la determinación de Ca y Mg por valoración con EDTA:

- **Ec.11:** $C_{M EDTA} * V_1 = \text{moles de EDTA} = \text{moles de Ca}^{2+} \text{ más Mg}^{2+}$
- **Ec.12:** $C_{M EDTA} * V_2 = \text{moles de EDTA} = \text{moles de Ca}^{2+}$
- **Ec.13:** $\text{moles de Mg}^{2+} = \text{moles de Ca}^{2+} \text{ más Mg}^{2+} - \text{moles de Ca}^{2+}$
- **Ec.14:** $\% MgO = \text{moles de Mg}^{2+} \times \frac{1 \text{ mol MgO}}{1 \text{ mol Mg}^{2+}} \times \frac{\text{Peso molecular MgO}_{(g)}}{1 \text{ mol MgO}} \times \frac{100 \%}{\text{Peso muestra}_{(g)}}$
- **Ec.15:** $\% CaO = \text{moles de Ca}^{2+} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \times \frac{\text{Peso molecular CaO}_{(g)}}{1 \text{ mol CaO}} \times \frac{100 \%}{\text{Peso muestra}_{(g)}}$

donde:

- **$C_{M EDTA}$** = Concentración molar de la solución madre de EDTA estandarizada.
- **V_1** = Volumen en litro (l) de la solución de EDTA gastada en la valoración a pH=10.
- **V_2** = Volumen en litro (l) de la solución de EDTA gastada en la valoración a pH=12-13, en presencia de NaOH.
- **Peso muestra** = Peso en gramos de la cantidad de muestra inicial.

2) Ecuaciones aplicadas en la determinación de Fe y Mn por valoración con EDTA:

- **Ec.16:** $C_{M Zn^{2+}} * V_{Zn} = \text{moles de Zn}^{2+} = \text{moles EDTA en exceso}$
- **Ec.17:** $\text{moles EDTA exceso} - \text{moles EDTA añadidos} = \text{moles EDTA reaccionados}$
- **Ec.18:** $\text{moles EDTA reaccionados} = \text{moles de Fe más Mn}$
- **Ec.19:** $C_{M EDTA} * V_{EDTA} = \text{moles de EDTA} = \text{moles de Fe}$
- **Ec.20:** $\text{moles de Mn} = \text{moles de Fe más Mn} - \text{moles de Fe}$
- **Ec.21:** $\% Fe_2O_3 = \text{moles de Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}_2O_3}{2 \text{ mol Fe}} \times \frac{\text{Peso molecular Fe}_2O_{3(g)}}{1 \text{ mol Fe}_2O_3} \times \frac{100 \%}{\text{Peso muestra}_{(g)}}$
- **Ec.22:** $\% MnO = \text{moles de Mn} \times \frac{1 \text{ mol MnO}}{1 \text{ mol Mn}} \times \frac{\text{Peso molecular MnO}_{(g)}}{1 \text{ mol MnO}} \times \frac{100 \%}{\text{Peso muestra}_{(g)}}$

donde:

- **$C_{M Zn^{2+}}$** = Concentración molar de la solución de Zn^{2+} estandarizada.

- $C_M EDTA$ = Concentración molar de EDTA estandarizada en 0,0026 M.
- V_{Zn} = Volumen en litro (l) de la solución de Zn^{2+} gastada en la valoración del analito a pH=5-6, en presencia de 5 ml de EDTA estandarizada en 0,0022 M (EDTA añadido).
- V_{EDTA} = Volumen en litro (l) de la solución madre de EDTA gastado en la valoración del analito a pH=3-4, en presencia de ácido salicílico.
- **Peso muestra** = Peso en gramos de la cantidad de muestra inicial.

3) Ecuaciones para la determinación de errores y tolerancia de los resultados:

- **Ec.23:** Media o promedio: $\hat{x} = 1/n \sum_{i=1}^n a_i = a_1 + a_2 \dots + a_n$
- **Ec.24:** Varianza: $s^2 = \pm \frac{\sum(x_i - \hat{x})^2}{n-1}$
- **Ec.25:** Desviación estándar: $s = \pm \sqrt{\frac{\sum(x_i - \hat{x})^2}{n-1}}$
- **Ec.26:** Exactitud o rango estimado: $E = Valor\ real - Valor\ experimental$
- **Ec.27:** % Coeficiente de varianza: $\% Cv = \frac{s}{\hat{x}} * 100 \%$
- **Ec.28:** Tolerancia del material de vidrio (1): $Sx = \pm \sqrt{(Sa)^2 + (Sb)^2}$
- **Ec.29:** Tolerancia del material de vidrio (2): $\frac{Sx}{x} = \pm \sqrt{\frac{(Sa)^2}{(a)^2} + \frac{(Sb)^2}{(b)^2}}$

4) Ecuaciones para la determinación del coeficiente de correlación de Pearson:

➤ **Ec.30:**
$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx} * \sigma_{yy}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)(y_i - y)}{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2 * \sum_{i=1}^n (y_i - y)^2}$$

donde:

- r = Coeficiente de correlación de Pearson o correlación lineal.
- σ_{xx} = Desviación estándar de la variable x.
- σ_{yy} = Desviación estándar de la variable y.
- σ_{xy} = Covarianza de (x, y).

Tablas de cálculos

Tabla N°11. Preparación del Na₂CO₃ para la estandarización del HCl 3,00 M.

N°	Peso de Na ₂ CO ₃ 99,45 % (g) (± 0,0001)	Concentración de Na ⁺ en balón aforado 200 ± 0,22 ml (mol/l)	Tolerancia
1	7,9957	0,7502	± 0,0008

Tabla N°12. Preparación del CaCO₃ 0,0250 M (1) y 0,0025 M (2).

N°	Peso de CaCO ₃ 99,90 % (g) (± 0,0001)	Concentración de Ca ²⁺ en balón aforado 250 ± 0,24 ml (mol/l)	Tolerancia
1	0,6414	0,0256	± 2,52*10 ⁻⁵
2	0,0629	0,0025	± 6,14*10 ⁻⁶

Tabla N°13. Preparación del EDTA 0,0260 M (1), 0,0026 M (2) y 0,0022 M (3).

N°	Peso de la sal EDTA 99,70 % (g) (± 0,0001)	Concentración de la sal en balón aforado 1 ± 0,60 l (mol/l)	Tolerancia
1	9,505	0,0263	± 1,58*10 ⁻⁵
2	0,9515	0,0026	± 1,61*10 ⁻⁶
3	0,9503	0,0022	± 1,36*10 ⁻⁶

Tabla N°14. Preparación del Zn²⁺ 0,0008 M (1) y 0,0010 M (2). Este último se utilizó para el patrón de pirolusita.

N°	Peso de ZnCH ₃ COO 99,90 % (g) (± 0,0001)	Concentración de Zn ²⁺ en balón aforado 1 ± 0,60 l (mol/l)	Tolerancia
1	0,1846	0,0008	± 7,78*10 ⁻⁷
2	0,1847	0,0010	± 9,73*10 ⁻⁷

Tabla N°15. Preparación del C₇H₆O₃ 0,1449 M.

N°	Peso de C ₇ H ₆ O ₃ (g) (± 0,0001)	Concentración del C ₇ H ₆ O ₃ en 25 ml de etanol 99,50 % (mol/l) (± 0,03)	Tolerancia
1	0,5004	0,1449	± 0,0002

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°16. Preparación del $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 1,44 M.

N°	Peso de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 98,00 % (g) ($\pm 0,0001$)	Concentración del $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100 $\pm 0,16$ ml (mol/l)	Tolerancia
1	10,2105	1,4400	$\pm 0,0023$

Tabla N°17. Estandarización del EDTA 0,0260 M (1), 0,0026 M (2) y 0,0022 M (3).

N°	Peso de la sal en 1 L de solución (g) ($\pm 0,0001$)	Alícuota de la solución EDTA 0,0256 M (ml) ($\pm 0,02$)	Volumen de EDTA gastado (ml) ($\pm 0,03$) (Blanco = 0,1 ml)	Moles Ca^{2+} en 10 ml (mol)	Concentración de EDTA obtenida (M)
1	9,505	10	9,80	$2,56 \cdot 10^{-4}$	0,0264
		10	9,90		0,0261
		10	9,80		0,0264
	Media o promedio (\hat{x})		0,0263		
	Varianza (s^2)		$\pm 2,42 \cdot 10^{-8}$		
Desviación estándar (s)		$\pm 0,0002$			
Coficiente de varianza (% Cv)		$\pm 0,5911$			
N°	Peso de la sal en 1 L de solución (g) ($\pm 0,0001$)	Alícuota de la solución Ca^{2+} 0,0025 M (ml) ($\pm 0,03$)	Volumen de EDTA gastado (ml) ($\pm 0,03$) (Blanco = 0,1 ml)	Moles Ca^{2+} en 10 ml (mol)	Concentración de EDTA obtenida (M)
2	0,9515	25	24,1	$6,25 \cdot 10^{-5}$	0,0026
		25	24,1		0,0026
		25	24,3		0,0026
	Media o promedio (\hat{x})		0,0026		
	Varianza (s^2)		$\pm 1,54 \cdot 10^{-10}$		
Desviación estándar (s)		$\pm 1,24 \cdot 10^{-5}$			
Coficiente de varianza (% Cv)		$\pm 0,4785$			
N°	Peso de la sal en 1 L de solución (g) ($\pm 0,0001$)	Alícuota de la solución Ca^{2+} 0,0025 M (ml) ($\pm 0,01$)	Volumen de EDTA gastado (ml) ($\pm 0,03$) (Blanco = 0,1 ml)	Moles Ca^{2+} en 10 ml (mol)	Concentración de EDTA obtenida (M)
3	0,9503	5	5,70	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,0022
		5	5,75		0,0022
		5	5,80		0,0022
	Media o promedio (\hat{x})		0,0022		
	Varianza (s^2)		$\pm 3,83 \cdot 10^{-10}$		
Desviación estándar (s)		$\pm 1,96 \cdot 10^{-5}$			
Coficiente de varianza (% Cv)		$\pm 0,8850$			

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°18. Estandarización del Zn²⁺ 0,0008 M (1) y 0,0010 M (2). Este último se utilizó para el patrón de pirolusita.

N°	Peso de ZnCH ₃ COO en 1 L de solución (g) (± 0,0001)	Alícuota de la solución EDTA 0,0022 M (ml) (± 0,01)	Volumen de Zn ²⁺ gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,05 ml)	Moles EDTA en 5 ml (mol)	Concentración de Zn ²⁺ obtenida (M)
1	0,1846	5	13,25	1,11*10 ⁻⁵	0,0008
		5	13,45		0,0008
		5	13,45		0,0008
	Media o promedio (\hat{x})		0,0008		
	Varianza (s^2)		± 5,22*10⁻¹¹		
	Desviación estándar (s)		± 7,22*10⁻⁶		
Coefficiente de varianza (% Cv)		± 0,8704			
N°	Peso de la sal en 1 L de solución (g) (± 0,0001)	Alícuota de la solución EDTA 0,0026 M (ml) (± 0,01)	Volumen de Zn ²⁺ gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,05 ml)	Moles EDTA en 5 ml (mol)	Concentración de Zn ²⁺ obtenida (M)
2	0,1847	5	12,90	1,30*10 ⁻⁵	0,0010
		5	13,10		0,0010
		5	12,95		0,0010
	Media o promedio (\hat{x})		0,0010		
	Varianza (s^2)		± 6,48*10⁻¹¹		
	Desviación estándar (s)		± 8,05*10⁻⁶		
Coefficiente de varianza (% Cv)		± 0,8020			

Tabla N°19. Estandarización del HCl 3,00 M.

N°	Peso del Na ₂ CO ₃ en 200 ml de solución (g) (± 0,0001)	Alícuota de la solución Na ⁺ 0,7502 M (ml) (± 0,03)	Volumen de HCl gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,15 ml)	Moles Na ⁺ en 20 ml (mol)	Concentración de EDTA obtenida (M)
1	7,9957	20	5,30	0,0150	2,9126
		20	5,30		2,9126
		20	5,25		2,9412
	Media o promedio (\hat{x})		2,9221		
	Varianza (s^2)		± 0,0003		
	Desviación estándar (s)		± 0,0165		
Coefficiente de varianza (% Cv)		± 0,5651			

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°20. Determinación de CaO (%) en el Patrón Mar0403.

Peso de muestra en 250 ± 0,24 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 5 (ml) (± 0,01)	Volumen de EDTA 0,0263 M gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,10 ml)	Moles de Ca ²⁺ en 5 ml de solución (mol)	Moles de Ca ²⁺ en 250 ml de solución (mol)	CaO (%)
0,5071	5	2,00	5,00*10 ⁻⁵	2,50*10 ⁻³	27,633
	5	2,10	5,26*10 ⁻⁵	2,63*10 ⁻³	29,087
	5	2,10	5,26*10 ⁻⁵	2,63*10 ⁻³	29,087
Media o promedio (\bar{x})			28,602		
Varianza (s^2)			± 0,705		
Desviación estándar (s)			± 0,840		
Coefficiente de varianza (% Cv)			± 2,936		

Tabla N°21. Determinación de MgO (%) en el Patrón Mar0403.

Peso de muestra en 250 ± 0,24 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 10 (ml) (± 0,02)	Volumen de EDTA 0,0263 M gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,10 ml)	Moles de Ca ²⁺ + Mg ²⁺ en 5 ml de solución (mol)	Moles de Ca ²⁺ + Mg ²⁺ en 250 ml de solución (mol)	MgO (%)
0,5071	10	7,90	2,05*10 ⁻⁴	5,13*10 ⁻³	20,905
	10	8,00	2,08*10 ⁻⁴	5,20*10 ⁻³	20,383
	10	7,95	2,06*10 ⁻⁴	5,16*10 ⁻³	20,121
Media o promedio (\bar{x})			20,470		
Varianza (s^2)			± 0,159		
Desviación estándar (s)			± 0,399		
Coefficiente de varianza (% Cv)			± 1,950		

Tabla N°22. Determinación de Fe₂O₃ (%) en el Patrón Mar0403.

Peso de muestra en 100 ± 0,16 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 5 (ml) (± 0,01)	Volumen de EDTA 0,0022 M gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,05 ml)	Moles de Fe en 5 ml de solución (mol)	Moles de Fe en 100 ml de solución (mol)	Fe ₂ O ₃ (%)
0,5071	5	0,55	1,11*10 ⁻⁶	2,21*10 ⁻⁵	0,872
	5	0,50	9,96*10 ⁻⁷	1,99*10 ⁻⁵	0,785
	5	0,55	1,11*10 ⁻⁶	2,21*10 ⁻⁵	0,872
Media o promedio (\bar{x})			0,843		
Varianza (s^2)			± 0,003		
Desviación estándar (s)			± 0,050		
Coefficiente de varianza (% Cv)			± 5,973		

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°23. Determinación de MnO (%) en el Patrón Mar0403 aplicando la solución EDTA 0,0022 M.

Peso de muestra en 100 ± 0,16 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 5 (± 0,01) 10 (± 0,02) (ml)	Volumen de Zn ²⁺ 0,0008 M gastado (± 0,03) (ml) (Blanco = 0,05 ml)	Moles de Fe + Mn en 5 ml de solución (mol)	Moles de Fe + Mn en 100 ml de solución (mol)	MnO (%)
0,2025	5	9,15	3,51*10 ⁻⁶	7,02*10 ⁻⁵	1,686
	5	8,95	3,68*10 ⁻⁶	7,36*10 ⁻⁵	1,879
	5	9,35	3,35*10 ⁻⁶	6,69*10 ⁻⁵	1,569
Media o promedio (\bar{x})			1,711		
Varianza (s^2)			± 0,024		
Desviación estándar (s)			± 0,157		
Coefficiente de varianza (% Cv)			± 9,152		

Tabla N°24. Determinación de MnO₂ (%) en el Patrón de Pirolusita aplicando la solución madre de EDTA 0,0026 M.

Peso de muestra en 200 ± 0,22 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 1 (± 0,006) (ml)	Volumen de Zn ²⁺ 0,0010 M gastado (± 0,03) (ml) (Blanco = 0,05 ml)	Moles de Mn en 1 ml de solución (mol)	Moles de Mn en 200 ml de solución (mol)	MnO ₂ (%)
0,2020	1	2,95	1,01*10 ⁻⁵	2,02*10 ⁻³	86,710
	1	3,05	9,97*10 ⁻⁶	2,00*10 ⁻³	85,846
	1	2,95	1,01*10 ⁻⁵	2,02*10 ⁻³	86,710
Media o promedio (\bar{x})			84,422		
Varianza (s^2)			± 0,249		
Desviación estándar (s)			± 0,499		
Coefficiente de varianza (% Cv)			± 0,577		

Tabla N°25. Determinación de MnO₂ (M) en el Patrón Pirolusita aplicando la solución EDTA 0,0026 M.

Peso de muestra en 200 ± 0,22 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 1 (± 0,006) (ml)	Volumen de Zn ²⁺ 0,0010 M gastado (± 0,03) (ml) (Blanco = 0,05 ml)	Moles de Mn en 1 ml de solución (mol)	Moles de Mn en 200 ml de solución (mol)	MnO ₂ (mol/l)
0,2020	1	2,95	1,01*10 ⁻⁵	2,02*10 ⁻³	0,010
	1	3,05	9,97*10 ⁻⁶	2,00*10 ⁻³	0,010
	1	2,95	1,01*10 ⁻⁵	2,02*10 ⁻³	0,010
Media o promedio (\bar{x})			0,010		
Varianza (s^2)			± 3,36*10⁻⁹		
Desviación estándar (s)			± 5,80*10⁻⁵		
Coefficiente de varianza (% Cv)			± 0,577		

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°26. Determinación de CaO (%) de cada muestra colectada en campo.

M°	Peso de muestra en 250 ± 0,24 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 10 (± 0,02) 5 (± 0,01) (ml)	Volumen de EDTA 0,0263 M gastado (ml) (± 0,03) Blanco = 0,10 ml	Moles de Ca ²⁺ en 5-10 ml de solución (mol)	Moles de Ca ²⁺ en 250 ml de solución (mol)	CaO (%)	Media (\bar{x})	DE (s) ±
M1	0,5039	10	6,70	1,74*10 ⁻⁴	4,34*10 ⁻³	48,299	48,543	0,423
		10	6,80	1,76*10 ⁻⁴	4,41*10 ⁻³	48,299		
		10	6,80	1,76*10 ⁻⁴	4,41*10 ⁻³	49,031		
M2	0,5040	5	2,60	6,58*10 ⁻⁵	3,29*10 ⁻³	36,583	36,339	0,422
		5	2,55	6,44*10 ⁻⁵	3,22*10 ⁻³	35,851		
		5	2,60	6,58*10 ⁻⁵	3,29*10 ⁻³	36,583		
M3	0,5082	5	2,30	5,79*10 ⁻⁵	2,89*10 ⁻³	31,927	32,652	0,726
		5	2,35	5,92*10 ⁻⁵	2,96*10 ⁻³	32,652		
		5	2,40	6,05*10 ⁻⁵	3,02*10 ⁻³	33,378		
M4	0,5018	10	6,85	1,78*10 ⁻⁴	4,44*10 ⁻³	49,603	49,726	0,212
		10	6,90	1,79*10 ⁻⁴	4,47*10 ⁻³	49,971		
		10	6,85	1,78*10 ⁻⁴	4,44*10 ⁻³	49,603		
M5	0,5027	10	7,45	1,93*10 ⁻⁴	4,83*10 ⁻³	53,916	54,038	0,212
		10	7,50	1,95*10 ⁻⁴	4,87*10 ⁻³	54,282		
		10	7,45	1,93*10 ⁻⁴	4,83*10 ⁻³	53,916		
M6	0,5050	10	7,10	1,84*10 ⁻⁴	4,60*10 ⁻³	51,114	51,236	0,211
		10	7,15	1,85*10 ⁻⁴	4,64*10 ⁻³	51,479		
		10	7,10	1,84*10 ⁻⁴	4,60*10 ⁻³	51,114		
M7	0,5032	5	2,20	5,52*10 ⁻⁵	2,76*10 ⁻³	30,778	31,023	0,423
		5	2,20	5,52*10 ⁻⁵	2,76*10 ⁻³	30,778		
		5	2,25	5,66*10 ⁻⁵	2,83*10 ⁻³	31,511		
M8	0,5058	10	6,85	1,78*10 ⁻⁴	4,44*10 ⁻³	49,211	48,725	0,842
		10	6,85	1,78*10 ⁻⁴	4,44*10 ⁻³	49,211		
		10	6,65	1,72*10 ⁻⁴	4,31*10 ⁻³	47,753		
M9	0,5045	10	7,20	1,87*10 ⁻⁴	4,67*10 ⁻³	51,896	52,140	0,211
		10	7,25	1,88*10 ⁻⁴	4,70*10 ⁻³	52,261		
		10	7,25	1,88*10 ⁻⁴	4,70*10 ⁻³	52,261		
M10	0,5052	10	6,95	1,80*10 ⁻⁴	4,50*10 ⁻³	49,999	50,851	0,760
		10	7,10	1,84*10 ⁻⁴	4,60*10 ⁻³	51,094		
		10	7,15	1,85*10 ⁻⁴	4,64*10 ⁻³	51,459		
M11	0,5033	10	6,10	1,58*10 ⁻⁴	3,94*10 ⁻³	43,960	44,205	0,423
		10	6,10	1,58*10 ⁻⁴	3,94*10 ⁻³	43,960		
		10	6,20	1,60*10 ⁻⁴	4,01*10 ⁻³	44,693		

DE (s) = Desviación estándar; M° = Número de muestra de carbonato.

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°27. Determinación de MgO (%) de cada muestra colectada en campo.

M°	Peso de muestra en 250 ± 0,24 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 10 (± 0,02) (ml)	Volumen de EDTA 0,0263 M gastado (ml) (± 0,03) Blanco = 0,10 ml	Moles de Ca ²⁺ + Mg ²⁺ en 10 ml de solución (mol)	Moles de Ca ²⁺ + Mg ²⁺ en 250 ml de solución (mol)	MgO (%)	Media (\bar{x})	DE (s) ±
M1	0,5039	10	8,00	2,10*10 ⁻⁴	5,26*10 ⁻³	7,363	7,539	0,304
		10	8,20	2,16*10 ⁻⁴	5,39*10 ⁻³	7,889		
		10	8,10	2,13*10 ⁻⁴	5,33*10 ⁻³	7,363		
M2	0,5040	10	8,10	2,13*10 ⁻⁴	5,33*10 ⁻³	16,301	16,301	0,001
		10	8,00	2,10*10 ⁻⁴	5,26*10 ⁻³	16,301		
		10	8,10	2,13*10 ⁻⁴	5,33*10 ⁻³	16,301		
M3	0,5082	10	8,05	2,12*10 ⁻⁴	5,29*10 ⁻³	19,035	18,600	0,398
		10	8,05	2,12*10 ⁻⁴	5,29*10 ⁻³	18,513		
		10	8,10	2,13*10 ⁻⁴	5,33*10 ⁻³	18,252		
M4	0,5018	10	7,55	1,99*10 ⁻⁴	4,96*10 ⁻³	4,225	4,225	0,001
		10	7,60	2,00*10 ⁻⁴	5,00*10 ⁻³	4,225		
		10	7,55	1,99*10 ⁻⁴	4,96*10 ⁻³	4,225		
M5	0,5027	10	7,45	1,96*10 ⁻⁴	4,90*10 ⁻³	0,527	0,615	0,152
		10	7,50	1,97*10 ⁻⁴	4,93*10 ⁻³	0,527		
		10	7,50	1,97*10 ⁻⁴	4,93*10 ⁻³	0,791		
M6	0,5050	10	7,45	1,96*10 ⁻⁴	4,90*10 ⁻³	2,362	2,449	0,151
		10	7,50	1,97*10 ⁻⁴	4,93*10 ⁻³	2,362		
		10	7,50	1,97*10 ⁻⁴	4,93*10 ⁻³	2,624		
M7	0,5032	10	8,10	2,13*10 ⁻⁴	5,33*10 ⁻³	20,541	20,453	0,402
		10	8,15	2,14*10 ⁻⁴	5,36*10 ⁻³	20,804		
		10	8,10	2,13*10 ⁻⁴	5,33*10 ⁻³	20,014		
M8	0,5058	10	7,05	1,85*10 ⁻⁴	4,64*10 ⁻³	1,572	1,921	0,842
		10	7,00	1,84*10 ⁻⁴	4,60*10 ⁻³	1,310		
		10	7,10	1,87*10 ⁻⁴	4,67*10 ⁻³	2,882		
M9	0,5045	10	7,30	1,92*10 ⁻⁴	4,80*10 ⁻³	1,051	1,313	0,263
		10	7,40	1,95*10 ⁻⁴	4,87*10 ⁻³	1,313		
		10	7,45	1,96*10 ⁻⁴	4,90*10 ⁻³	1,576		
M10	0,5052	10	7,15	1,88*10 ⁻⁴	4,70*10 ⁻³	1,574	1,049	0,525
		10	7,20	1,89*10 ⁻⁴	4,73*10 ⁻³	1,049		
		10	7,15	1,88*10 ⁻⁴	4,70*10 ⁻³	0,525		
M11	0,5033	10	6,45	1,70*10 ⁻⁴	4,24*10 ⁻³	2,370	2,457	0,402
		10	6,55	1,72*10 ⁻⁴	4,31*10 ⁻³	2,896		
		10	6,50	1,71*10 ⁻⁴	4,27*10 ⁻³	2,106		

DE (s) = Desviación estándar; M° = Número de muestra de carbonato.

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°28. Determinación de Fe₂O₃ (%) de cada muestra colectada en campo.

M°	Peso de muestra en 100 ± 0,16 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 25 (± 0,03) (ml)	Volumen de EDTA 0,0026 M gastado (ml) (± 0,03) Blanco = 0,05 ml	Moles de Fe en 25 ml de solución (mol)	Moles de Fe en 100 ml de solución (mol)	Fe ₂ O ₃ (%)	Media (\bar{x})	DE (s) ±
M1	0,2128	25	0,80	1,95*10 ⁻⁶	7,79*10 ⁻⁶	0,292	0,266	0,030
		25	0,65	1,56*10 ⁻⁶	6,23*10 ⁻⁶	0,234		
		25	0,75	1,82*10 ⁻⁶	7,27*10 ⁻⁶	0,273		
M2	0,2046	25	2,55	6,49*10 ⁻⁶	2,60*10 ⁻⁵	1,014	1,041	0,023
		25	2,65	6,75*10 ⁻⁶	2,70*10 ⁻⁵	1,054		
		25	2,65	6,75*10 ⁻⁶	2,70*10 ⁻⁵	1,054		
M3	0,2101	25	4,55	1,17*10 ⁻⁵	4,67*10 ⁻⁵	1,777	1,790	0,023
		25	4,55	1,17*10 ⁻⁵	4,67*10 ⁻⁵	1,777		
		25	4,65	1,19*10 ⁻⁵	4,78*10 ⁻⁵	1,816		
M4	0,206	25	2,75	7,01*10 ⁻⁶	2,80*10 ⁻⁵	1,087	1,114	0,023
		25	2,85	7,27*10 ⁻⁶	2,91*10 ⁻⁵	1,127		
		25	2,85	7,27*10 ⁻⁶	2,91*10 ⁻⁵	1,127		
M5	0,2114	25	0,55	1,30*10 ⁻⁶	5,19*10 ⁻⁶	0,196	0,163	0,030
		25	0,45	1,04*10 ⁻⁶	4,16*10 ⁻⁶	0,157		
		25	0,40	9,09*10 ⁻⁷	3,64*10 ⁻⁶	0,137		
M6	0,2033	25	0,45	1,04*10 ⁻⁶	4,16*10 ⁻⁶	0,163	0,170	0,012
		25	0,50	1,17*10 ⁻⁶	4,67*10 ⁻⁶	0,184		
		25	0,45	1,04*10 ⁻⁶	4,16*10 ⁻⁶	0,163		
M7	0,2114	25	0,75	1,82*10 ⁻⁶	7,27*10 ⁻⁶	0,275	0,268	0,011
		25	0,70	1,69*10 ⁻⁶	6,75*10 ⁻⁶	0,255		
		25	0,75	1,82*10 ⁻⁶	7,27*10 ⁻⁶	0,275		
M8	0,209	25	1,20	2,99*10 ⁻⁶	1,19*10 ⁻⁵	0,456	0,443	0,011
		25	1,15	2,86*10 ⁻⁶	1,14*10 ⁻⁵	0,437		
		25	1,15	2,86*10 ⁻⁶	1,14*10 ⁻⁵	0,437		
M9	0,2102	25	0,55	1,30*10 ⁻⁶	5,19*10 ⁻⁶	0,197	0,191	0,011
		25	0,50	1,17*10 ⁻⁶	4,67*10 ⁻⁶	0,178		
		25	0,55	1,30*10 ⁻⁶	5,19*10 ⁻⁶	0,197		
M10	0,2087	25	1,55	3,90*10 ⁻⁶	1,56*10 ⁻⁵	0,596	0,590	0,030
		25	1,45	3,64*10 ⁻⁶	1,45*10 ⁻⁵	0,556		
		25	1,60	4,03*10 ⁻⁶	1,61*10 ⁻⁵	0,616		
M11	0,2027	25	2,60	6,62*10 ⁻⁶	2,65*10 ⁻⁵	1,043	1,016	0,031
		25	2,45	6,23*10 ⁻⁶	2,49*10 ⁻⁵	0,982		
		25	2,55	6,49*10 ⁻⁶	2,60*10 ⁻⁵	1,023		

DE (s) = Desviación estándar; M° = Número de muestra de carbonato.

Caracterización geoquímica de las calizas y dolomitas del Miembro Punceres de la Formación El Cantil, Sector Pertigalete, Edo. Anzoátegui - Venezuela

Tabla N°29. Determinación de MnO (%) de cada muestra colectada en campo.

M°	Peso de muestra en 100 ± 0,16 ml (g) (± 0,0001)	Alícuota de la muestra 5 (±0,01) 10 (± 0,02) (ml)	Volumen de Zn ²⁺ 0,0008 M gastado (ml) (± 0,03) (Blanco = 0,05 ml)	Moles de Fe + Mn en 5-10 ml de solución (mol)	Moles de Fe + Mn en 100 ml de solución (mol)	MnO (%)	Media (\bar{x})	DE (s) ±
M1	0,2128	5	12,45	7,74*10 ⁻⁷	1,55*10 ⁻⁵	0,256	0,316	0,055
		5	12,35	8,57*10 ⁻⁷	1,71*10 ⁻⁵	0,363		
		5	12,35	8,57*10 ⁻⁷	1,71*10 ⁻⁵	0,329		
M2	0,2046	5	10,85	2,10*10 ⁻⁶	4,20*10 ⁻⁵	0,557	0,542	0,045
		5	10,75	2,18*10 ⁻⁶	4,37*10 ⁻⁵	0,578		
		5	10,90	2,06*10 ⁻⁶	4,12*10 ⁻⁵	0,492		
M3	0,2101	5	8,95	3,68*10 ⁻⁶	7,36*10 ⁻⁵	0,905	0,856	0,085
		5	8,95	3,68*10 ⁻⁶	7,36*10 ⁻⁵	0,905		
		5	9,15	3,51*10 ⁻⁶	7,02*10 ⁻⁵	0,758		
M4	0,206	5	11,20	1,81*10 ⁻⁶	3,62*10 ⁻⁵	0,281	0,239	0,037
		5	11,25	1,77*10 ⁻⁶	3,54*10 ⁻⁵	0,217		
		5	11,25	1,77*10 ⁻⁶	3,54*10 ⁻⁵	0,217		
M5	0,2114	10	12,05	1,11*10 ⁻⁶	1,11*10 ⁻⁵	0,197	0,235	0,060
		10	12,15	1,02*10 ⁻⁶	1,02*10 ⁻⁵	0,204		
		10	11,85	1,27*10 ⁻⁶	1,27*10 ⁻⁵	0,305		
M6	0,2033	10	11,35	1,69*10 ⁻⁶	1,69*10 ⁻⁵	0,444	0,437	0,038
		10	11,45	1,60*10 ⁻⁶	1,60*10 ⁻⁵	0,396		
		10	11,25	1,77*10 ⁻⁶	1,77*10 ⁻⁵	0,472		
M7	0,2114	5	11,85	1,27*10 ⁻⁶	2,54*10 ⁻⁵	0,609	0,597	0,022
		5	11,95	1,19*10 ⁻⁶	2,38*10 ⁻⁵	0,571		
		5	11,85	1,27*10 ⁻⁶	2,54*10 ⁻⁵	0,609		
M8	0,209	5	11,25	1,77*10 ⁻⁶	3,54*10 ⁻⁵	0,796	0,789	0,029
		5	11,35	1,69*10 ⁻⁶	3,37*10 ⁻⁵	0,757		
		5	11,25	1,77*10 ⁻⁶	3,54*10 ⁻⁵	0,813		
M9	0,2102	5	12,25	9,40*10 ⁻⁷	1,88*10 ⁻⁵	0,459	0,428	0,029
		5	12,35	8,57*10 ⁻⁷	1,71*10 ⁻⁵	0,421		
		5	12,35	8,57*10 ⁻⁷	1,71*10 ⁻⁵	0,403		
M10	0,2087	5	11,75	1,35*10 ⁻⁶	2,71*10 ⁻⁵	0,391	0,472	0,076
		5	11,65	1,44*10 ⁻⁶	2,88*10 ⁻⁵	0,483		
		5	11,45	1,60*10 ⁻⁶	3,21*10 ⁻⁵	0,543		
M11	0,2027	5	11,15	1,85*10 ⁻⁶	3,71*10 ⁻⁵	0,370	0,510	0,144
		5	10,75	2,18*10 ⁻⁶	4,37*10 ⁻⁵	0,656		
		5	10,95	2,02*10 ⁻⁶	4,04*10 ⁻⁵	0,504		

DE (s) = Desviación estándar; M° = Número de muestra de carbonato.