

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



ESTUDIO QUIMIOESTRATIGRÁFICO DE LA FORMACIÓN AGUA CLARA (MIOCENO TEMPRANO), CUENCA DE FALCÓN, VENEZUELA

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por Br. Kris Mariana Nieves Rivas
para optar por el título de
Licenciada en Geoquímica.**

Caracas, Julio 2011

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **ESTUDIO QUIMIOESTRATIGRÁFICO DE LA FORMACIÓN AGUA CLARA**, presentado por la Br. Kris Mariana Nieves Rivas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Eduardo Carrillo

Jurado

Prof. Grony Garbán

Jurado

Prof. José V. Gutiérrez

Tutor

Prof. Manuel Martínez

Tutor

Agradecimiento

Quiero agradecerle primeramente a Dios, por darme la oportunidad de vivir cada experiencia y hacerme pasar por cara prueba que he tenido, porque me hace aprender y madurar en cada una de ellas.

A la Universidad Central de Venezuela, a la Facultad de ciencias y al Instituto de Ciencias de la Tierra, por ser mas que una institución que lucha por brindar las herramientas para aprender a desarrollarse profesional y personalmente. Profesores, empleados y personal obrero por estar ahí aportando su grano de arena cada día para hacerme una persona mejor.

A mis tutores por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo en el que aprendí mucho más que lo académico y a mi jurado por ayudarme en la búsqueda a la perfección.

A mis padres que día tras día se han dedicado en ser guías, amigos pero sobre todo a ser los “MEJORES PADRES” que pueda tener, llenándome de enseñanzas, valores y fe para andar por el camino de la vida, sirviéndome de base para ser cada día mejor. LOS AMO

A mi hermano, tíos, primos y amigos por aguantarme jajaja por dejarme ser quien soy ☺ pero sobre todas las cosas por estar presentes en los momentos que han sido importantes y determinantes en mi vida, y por dejarme estar en los de ellos!!

Para culminar a gracias a todas y cada una de las personas que han tocado mi vida porque de una u otra forma me han hecho aprender algo influenciando mi vida.

Gracias a todo esto, Soy quién Soy.

Nieves R., Kris M.

ESTUDIO QUIMIOESTRATIGRÁFICO DE LA FORMACIÓN AGUA CLARA (MIOCENO TEMPRANO), CUENCA DE FALCÓN, VENEZUELA

**Tutores académicos: José V. Gutiérrez y Manuel Martínez. Instituto de Ciencias de
la Tierra, Facultad de Ciencias, UCV.**

Palabras claves: Quimioestratigrafía, Geoquímica sedimentaria, Formación Agua Clara, Cuenca de Falcón, Quimiofacies.

Con la finalidad de establecer las condiciones de sedimentación que prevalecieron durante la depositación de la Formación Agua Clara (Mioceno Temprano), Cuenca de Falcón, Venezuela, y las variaciones que se presentaron, se realizó un estudio quimioestratigráfico y de geoquímica sedimentaria. Para ello, se determinó las concentraciones de los elementos químicos (Si, Al, Mg, Mn, Ca, Cr, La, Sc, Sr, V, Y, Zn y Zr) en un total de 83 muestras Recolectadas en la sección tipo del río Mitare. Determinándose, disolviendo las muestras por el método de fusión alcalina, y con la técnica de EEO-ICP.

A través del empleo de la estadística multivariada se identificaron 4 procesos que controlaron la sedimentación, identificados como: clastos tipo arcillas (Al, V, La, Y y Sc), carbonatos (Ca, Mn, LOI y Sr), clástico tipo limo (Si, Zr y Cr) y fuente mafica (Mg, Fe, Zn y Cr). En cada unos de éstos se detectaron tres quimiofacies, en respuesta a los cambios en los procesos sedimentarios que se llevaron a cabo durante la sedimentación.

A partir de los resultados obtenidos, se estableció que en la sección inferior de la secuencia estratigráfica presenta mayor concentración de oxígeno y hacia el tope, el ambiente va disminuyendo dicha concentración, estabilizándose a los 290 m de espesor. Por otra parte, los gráficos de dispersión evidenciaron que la fuente de sedimentos presenta una composición félsica - metamórfica a intermedia, permitiendo proponer a La Cordillera de la Costa y/o zonas emergidas de las Napas de Lara, como posibles fuentes de los sedimentos que conforman a la Formación Agua Clara.

ÍNDICE

1.-Introducción	1
1.1Objetivo general	3
1.2Objetivos específicos	3
2.-Revisión Bibliográfica	4
2.1.-La geoquímica del proceso sedimentario	4
2.1.1.- Potencial iónico	5
2.1.2.- Concentración de protones	6
2.1.3.- Potencial de óxido-reducción	6
2.2.- Quimioestratigrafía	7
2.3.- Quimiofacies	8
2.4.- Aplicaciones de la quimioestratigrafía	10
2.4.1.- Análisis de condiciones redox	10
2.4.2.- Análisis de paleosalinidad	10
2.4.3.- Análisis de proveniencia	11
2.4.4.- Análisis de cambios climáticos	11
2.5.- Atributos químicos	12
2.6.- Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual	14
2.6.1.- Perfiles quimioestratigráficos	14
2.6.2.- curvas de acumulación porcentual	15
2.7.- Antecedentes	17
2,7,1.- Antecedentes Internacionales	17
2.7.2.- Antecedentes Locales	22
2.8.- Marco geológico	29
2.8.1.- Marco geológico regional	29

2.8.1.1.- Estratigrafía y sedimentación de la cuenca	30
2.8.1.2.- Geodinámica de la Cuenca de Falcón	35
2.8.2.- Marco geológico local	37
2.8.2.1.- Generalidades	37
2.8.2.2.- Descripción litológica	38
3.- Metodología Experimental	41
3.1.- Etapa de campo	41
3.2.- Trabajo de laboratorio	44
3.2.1.- Tratamiento Físico	44
3.2.2.- Tratamiento químico para determinación elemental	44
3.2.3.- Determinación elemental	45
3.3.- Tratamiento de Datos	46
4.- Resultados y discusión	49
4.1.- Descripción general de la zona de estudio	49
4.2.- Comportamiento elemental	54
4.3.- Procedencia sedimentaria	59
4.4.- Condiciones redox	65
4.5.- Perfiles quimioestratigráficos	68
4.6.- Análisis estadístico de los datos	73
4.6.1.- Estadística descriptiva univariada	74
4.6.2.- Estadística multivariada	77
4.7.- Quimiofacies	80
4.8.- Interpretación global de los resultados	90

5.- Conclusiones	96
6.- Recomendaciones	98
7.- Bibliografía	99
Apéndice 1: Nociones estadísticas	114
Apéndice 2: Metodología de fusión alcalina	118
Apéndice 3: Límite de cuantificación para los elementos determinados por EEO-ICP	119
Apéndice 4: Tabla de precisión de los datos	120
Apéndice 5: Tabla final de resultados	121
Apéndice 6: Columna estratigráfica de la Formación Agua Clara	122
Apéndice 7: Histogramas y cajas gráficas	123
Apéndice 8: Valores críticos para la prueba Kolmogorov-Smirnov	126

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1: Gráfico de carga vs radio	6
Figura 2: Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual para la asociación de terrígenos pesados	9
Figura 3: Gráfica La/Cr vs. Th/Sc	14
Figura 4: a) Ejemplo de perfil quimioestratigráfico y b) Curva de acumulación porcentual de Ti	16
Figura 5: Concentración elemental en arcillas: diagramas de dispersión teórica de Evaluación del grado de movilidad del elemento	17
Fig. 6: Ubicación de la cuenca de Falcón	29
Fig. 7: Cuadro de correlación estratigráfica de la Cuenca de Falcón en la zona central y sus correspondientes paleoambientes asociados	33
Figura 8: Mapa geológico de la zona central de la Cuenca de Falcón	34
Figura 9: Ubicación de la zona de estudio	36
Figura 10: Columna estratigráfica de la Formación Agua Clara	40
Figura 11: Mapa de ubicación de la zona de recolección de las muestras	43
Figura 12: Esquema metodológico de la etapa de laboratorio	46
Figura 13: Esquema metodológico del tratamiento de los datos	48
Figura 14: Resumen de la columna estratigráfica de la Formación Agua Clara realizada de la información recolectada en campo	50
Figura 15: Croquis de la zona de estudio	51
Figura 16: Fotos de afloramientos de la Fm. Agua Clara	52

Figura 17: Fotos de la Fm. Agua Clara en el límite con la Fm. Pedregoso	53
Figura 18: Gráficos de dispersión que reflejan la correlación positiva con el Al_2O_3	57
Figura 19: gráficos de dispersión que reflejan correlación negativa con el Al_2O_3	58
Figura 20: relación interelemental Zr vs SiO_2	59
Figura 21: Diagrama Cr/V vs Y/Sc	60
Figura 22: Relación interelemental Sc vs Cr	61
Figura 23: Diagrama de discriminación tectónica	63
Figura 24: Mapa de isópacos de la Formación Agua Clara y equivalentes	64
Figura 25: Perfil quimioestratigráfico y curva de acumulación porcentual de la relación V/Cr como indicador de condiciones redox	67
Figura 26: Perfiles quimioestratigráficos para los elementos determinados en este estudio	69
Figura 27: Histogramas de frecuencia y diagrama de caja y bigotes Al_2O_3 , Sc y MnO	75
Figura 28: Dendrograma de agrupamiento de los datos de la Formación Agua Clara	77
Figura 29: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación de clásticos tamaño Arcillas	81
Figura 30: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Fm. Agua Clara para la asociación de clásticos tamaño arcilla y perfiles quimioestratigráficos de Al_2O_3 y La	82
Figura 31: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación elemental de los	

carbonatos	83
Figura 32: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación agua Clara para la asociación de carbonatos y perfiles quimioestratigráficos CaO y MnO	84
Figura 33: Dendrograma restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación de clásticos tamaño limo	85
Figura 34: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación agua Clara para la asociación de clásticos tamaño limo y perfiles para SiO ₂ y Zr	87
Figura 35: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para oxi-hidróxidos	88
Figura 36: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación agua Clara para la asociación de posibles máficos y perfiles quimioestratigráficos para MgO y Fe ₂ O ₃	89
Tabla 1: Utilidad de atributos químicos	13
Tabla 2: Prueba de normalidad de kolmogorov - Smirnov para un intervalo de confiabilidad de 95%, para 73 muestras	76
Tabla 3: Resultados del análisis de factores para los datos de la Formación Agua Clara	78
Tabla 4: Resumen de las asociaciones elementales a partir del análisis de factores para los datos de la Formación Agua Clara	79

1.- INTRODUCCIÓN

Venezuela cuenta con cuencas sedimentarias importantes que presentan grandes reservas de petróleo, gas, carbón y yacimientos minerales. La característica resaltante de éstas es que ocupan una extensión considerable del territorio venezolano. Una de ellas es la Cuenca de Falcón, que posee un área aproximada de 36000 Km² (González de Juana *et al.* 1980). Esta cuenca contiene reservas de carbón, petróleo, gas, fosfatos, calizas y sal común, por lo que es necesario un entendimiento integral de esta cuenca tectónicamente compleja (Audemard, 1995; Mendi y Rodríguez, 2005).

Debido a la mencionada complejidad, sumada al gran número de formaciones que la cuenca presenta, no es fácil llevar a cabo la caracterización y correlación tanto vertical como horizontal de las secciones que la conforman, basándose en el empleo de litoestratigrafía ó bioestratigrafía como herramientas (Ballesta y Velásquez, 1983; Borno y Ojeda, 2004; Gómez y Prieto, 2004). Un ejemplo de esta situación es que, por su similitud litológica, unidades muy parecidas en el campo, como las Formaciones Agua Clara y Pecaya puedan confundirse fácilmente; en otros casos, varias secciones de una misma unidad aparecen en la literatura asignadas como formaciones distintas (por ejemplo, secciones de la Formación Castillo aparecen cartografiadas como de la Formación Cerro Pelado) (PDVSA-Intevep, 2010).

La Formación Agua Clara en particular, que presenta un espesor de 1500 m en el río Mitare (Wozniak y Wozniak, 1987), ha sido propuesta como posible roca madre de los crudos de la zona, por presentar manifestaciones de hidrocarburos (Ballesta y Velásquez, 1983). Sin embargo, a pesar de los extensos estudios realizados por Díaz de Gamero (1977), Hambalek (1993), Gómez y Prieto (2004) y Romero y Salas (2004), la huella geoquímica y las posibles condiciones químicas que prevalecieron durante su formación, no han sido establecidas.

En función de lo anteriormente indicado, se propone el uso de la Quimioestratigrafía como herramienta para establecer con mayor detalle las condiciones paleoambientales y sus variaciones. La Quimioestratigrafía estudia las variaciones en una secuencia estratigráfica a partir de atributos químicos tales como: las variaciones en las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, y algunas relaciones interelementales (Pearce *et al.*, 1999). Cada elemento o la relación entre éstos suministran información de algún aspecto en particular sobre las condiciones de sedimentación como, condiciones redox (Fe, Mn, Ni, S, U, V, Co, entre otros) y cambios de condiciones climáticas (Al, K, Na y Si), así como las quimiofacies que puedan estar presentes en una secuencia estratigráfica.

Como un aporte a los trabajos que se han realizado de esta cuenca, se propone el estudio quimioestratigráfico de la Formación Agua Clara, en su sección tipo en el río Mitare, pretendiendo aportar datos que permitan una mejor visión de la unidad, estableciendo de las condiciones redox en el ambiente de sedimentación y

condiciones paleoclimáticas, así como la posible fuente de los sedimentos. Los resultados obtenidos ayudarán a completar la información que desde el 2001 se está recabando acerca de la Quimioestratigrafía de la Cuenca de Falcón. Para cumplir lo anteriormente mencionado se plantean los siguientes objetivos.

1.1.- Objetivo General

Determinar las condiciones paleoambientales y la procedencia de los sedimentos que dieron origen a la Formación Agua Clara (Mioceno Temprano), Cuenca de Falcón, Venezuela, a través de herramientas quimioestratigráficas.

1.2.- Objetivos Específicos

- Determinar la concentración, distribución y las variaciones estratigráficas que presentan los elementos mayoritarios, minoritarios y traza (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Zr, V, Cr, Zn, Sr, Sc, La, Y) en la Formación Agua Clara.

- Establecer las condiciones en el ambiente de sedimentación, por medio del estudio de la asociación y relación de los elementos químicos determinados.

Establecer la procedencia de los sedimentos, a partir de la asociación y relación de los elementos químicos determinados.

- Identificar las quimiofacies existentes en la Formación Agua Clara y sus límites a partir de la realización de perfiles quimioestratigráficos, curvas de acumulación porcentual y herramientas estadísticas univariadas y multivariadas.

2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presentará una serie de aspectos teóricos fundamentales, que ayudan a la comprensión de este trabajo de investigación. Así mismo, se presentarán los trabajos internacionales y nacionales más resaltantes de esta área, específicamente para la Cuenca de Falcón y por último con el marco geológico regional y local de la zona de estudio.

2.1.- La Geoquímica del proceso sedimentario

Las rocas sedimentarias clásticas son formadas a partir de la exposición de una roca preexistente al ambiente exógeno, donde se llevan a cabo los procesos de meteorización, erosión y transporte, ocasionando la desintegración y fraccionamiento de las partículas que conforman la roca. Cuando los sedimentos son depositados se produce la acumulación y en consecuencia el soterramiento de los mismos. En este proceso, se generan alteraciones en los sedimentos por el aumento de la presión y la temperatura, y en algunos casos modificaciones por aguas intersticiales, llevándose a cabo la diagénesis y litificación, donde los sedimentos son compactados y cementados.

Los factores que determinan el tipo de roca sedimentaria son fundamentalmente 1) la fuente de los sedimentos, 2) el agente que los erosiona y transporta, 3) el medio de depositación, y 4) la diagénesis y litificación (Méndez, 2006).

Desde el punto de vista geoquímico existe un conjunto de propiedades que juegan un papel fundamental dentro de los procesos sedimentarios para la distribución de los elementos frente al ambiente natural, entre los cuales se pueden mencionar:

2.1.1.- Potencial iónico: Corresponde en gran medida con la habilidad que presentan los elementos químicos para pasar o no al medio acuoso (Mason y Moore, 1984). Goldschmidt clasificó los elementos en tres grupos según su relación carga vs radio: *cationes solubles*: iones con potencial iónico <3 , que se mantienen en solución aún en pH elevado; *elementos hidrolizados*: iones con potencial iónico entre 3 y 10, se hidrolizan fácilmente y precipitan como oxihidróxidos y *oxoaniones solubles*: iones con potencial iónico >10 , forman con el oxígeno iones complejos muy solubles (Mason y Moore, 1984). En la figura 1 se muestra la distribución de los iones más comunes en el gráfico de carga vs radio.

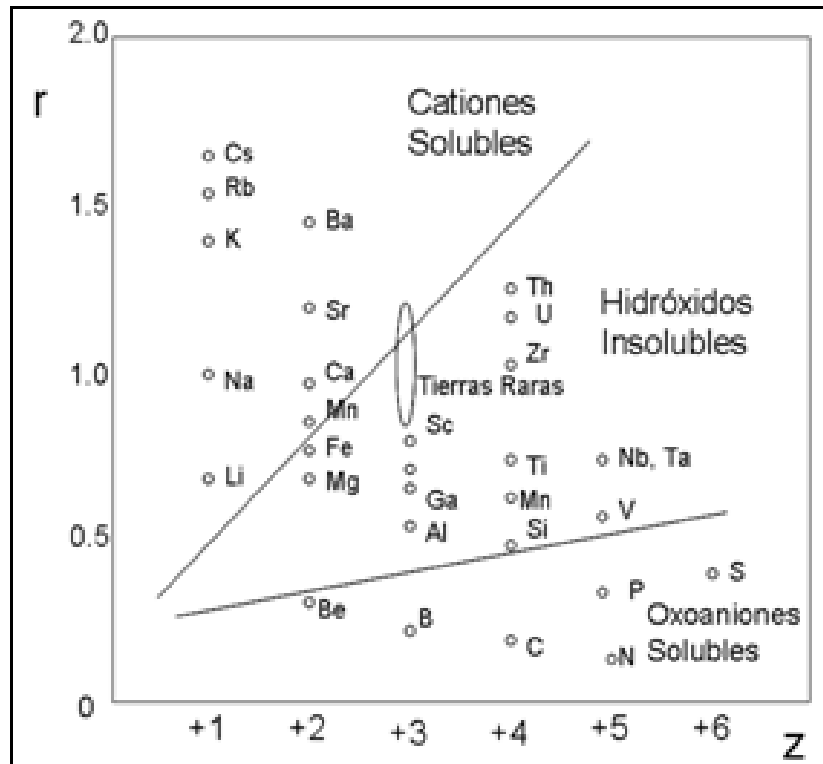


Figura 1: Gráfico de carga vs radio. (Tomado de Mason y Moore, 1984)

2.1.2.- Concentración de protones (pH): El grado de acidez o alcalinidad de las aguas es un factor primordial en la sedimentación. El pH es importante en la solubilidad de muchos cationes (Mason y Moore, 1984). Como es el caso del Ca^{2+} y el Mg^{2+} , que son insolubles en ambientes alcalinos, pero son acarreados con relativa facilidad en un ambiente ligeramente ácido, propios de las zonas de meteorización.

2.1.3.- Potencial de oxido-reducción (Eh): El potencial redox está referida a la energía necesaria para adicionar o remover un electrón en un ión, reflejándose en

la estabilidad de un elemento con un estado de oxidación en particular (Mason y Moore, 1984). La disolución de los elementos que presentan diversos estados de oxidación se encuentra altamente influenciada por el potencial de oxido-reducción. Un ejemplo de esta afirmación es el hierro, que en ambientes anóxicos es soluble en su estado reducido (Fe^{2+}) pero en presencia de oxígeno reacciona fácilmente pasando a su estado oxidado (Fe^{3+}), el cual es insoluble, precipitando como oxi-hidróxidos de hierro.

En el estudio de las rocas sedimentarias, determinar estas propiedades es de suma importancia ya que nos ayuda a definir las condiciones paleoambientales y las condiciones de sedimentación que prevalecieron durante las depositación de los sedimentos que dieron origen a una roca o una secuencia estratigráfica. En el caso específico de las variaciones temporales que puedan existir de las propiedades químicas dentro de una secuencia estratigráfica, se habla de la Quimioestratigrafía.

2.2.- Quimioestratigrafía

Esta rama de la Estratigrafía está enmarcada en el ámbito de la geoquímica de rocas sedimentarias en una secuencia estratigráfica, y por tanto implica evaluar las variaciones temporales de las concentraciones de especies químicas y relacionar estas variaciones con las condiciones que imperaban en el ambiente de depositación.

La Quimioestratigrafía es una herramienta que involucra la evolución de atributos químicos a lo largo de una secuencia estratigráfica para su caracterización y subdivisión en unidades geoquímicamente distinguibles (Das, 1997; Pearce *et al.*, 1999), denominadas quimiofacies, basándose en el estudio de la movilización y asociación de elementos químicos, de acuerdo con su afinidad química dentro del ambiente de meteorización (Das, 1997).

Cada atributo químico suministra información de algún proceso en particular sobre las condiciones de sedimentación como condiciones redox, cambios climáticos, entre otros.

2.3.- Quimiofacies

Las facies se definen a partir de características con aspectos distintivos de un cuerpo de roca, delimitándolo de las adyacentes por sus propiedades (Vera, 1994). Cuando alguna de las características o de un grupo de éstas cambian, ocurren un cambio de facies, lo que podría reflejar variaciones en el ambiente de formación dentro de las rocas de una unidad estratigráfica. Las características tomadas son principalmente las que se destacan por ser más útiles para una posterior interpretación genética (Vera, 1994).

La quimiofacies se define como el intervalo de la secuencia sedimentaria donde los cambios dentro de un conjunto de atributos químicos evaluados permanecen constantes (Pearce *et al.*, 1999). Los límites entre dos quimiofacies se encuentran donde ocurran cambios significativos del conjunto de dichos atributos (figura 2).

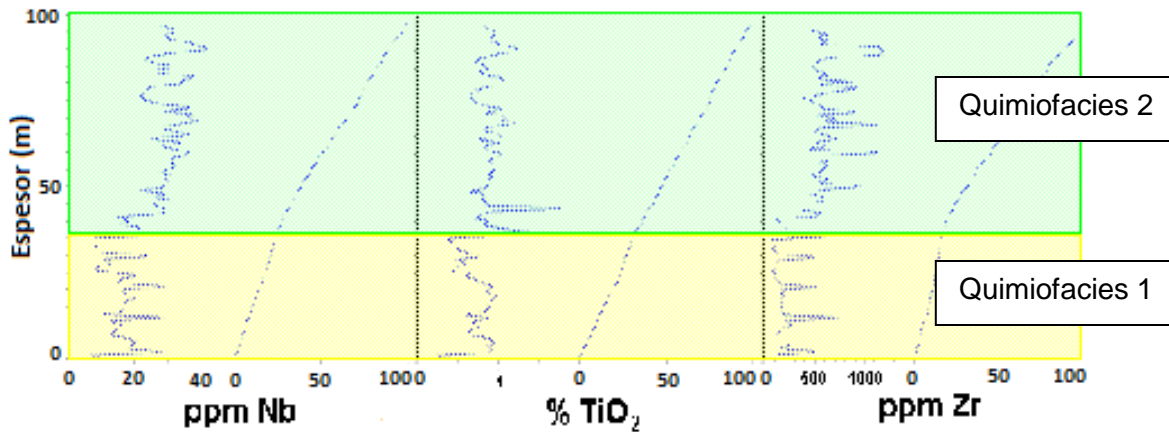


Figura 2: Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual para la asociación de terrigenos pesados (Modificado de Leal y Rivero, 2004).

Estos cambios se basan principalmente en la concentración absoluta de elementos mayoritarios y traza, relaciones interelementales y tendencias geoquímicas sistemáticas que pueden variar a lo largo de la columna estratigráfica y son representadas usando herramientas gráficas. Los atributos químicos mencionados son denominados *marcadores quimioestratigráficos*, ya que proporcionan información valiosa sobre los cambios notables en los controles geoquímicos, ya sean climáticos, de cambio de fuente de sedimentos, de condiciones redox, etc.

2.4.- Aplicaciones de la Quimioestratigrafía

En la Quimioestratigrafía se emplea la asociación de los elementos químicos para determinar las condiciones al momento de la sedimentación. A continuación se presentan algunos elementos útiles para algunas de las aplicaciones.

2.4.1.- Análisis de condiciones redox (óxicos, sub-óxicos y anóxicos): A partir del análisis de los elementos químicos cuya movilidad dependan del potencial óxico-reductor del ambiente de sedimentación, es posible la determinación de las condiciones redox que prevalecieron durante la depositación del sedimento (Mason y Moore, 1984). Estos cambios son señalados por la variación de la concentración de elementos que poseen diferentes estados de oxidación (ejemplo Fe, Mn, U, Re, Cu, Co y As), donde los estados reducidos existen en condiciones de nivel bajo de oxígeno (Jarvis *et al.*, 1998). Otros elementos son controlados por la especiación (por ejemplo Mo, V) y los elementos metálicos que presentan un estado de oxidación estable en soluciones acuosas (por ejemplo Cd, Zn, Sb, Cd, y Pb) pueden precipitar de igual forma, como sulfuros en ambientes sulfato-reductores (McKay *et al.*, 2007).

2.4.2.- Análisis de paleosalinidad: Se evalúan los elementos que permanezcan en solución durante el proceso de meteorización y transporte, y posteriormente son incorporados a la roca por precipitación a partir de las soluciones acuosas atrapadas en los poros de los sedimentos. La distribución de dichos elementos en

aguas dulces y saladas debe ser marcadamente distinta, de esta manera se puede registrar la salinidad del ambiente sedimentario (Montilla, 2006). Los elementos principalmente empleados son Li, Na, Ca, Mg, Sr, Ba, B, S y Br.

2.4.3.- Análisis de procedencia sedimentaria: Para la determinación de la fuente de una roca sedimentaria detrítica son utilizados los atributos químicos menos afectados por los procesos de meteorización, así como también los menos afectados por los procesos diagenéticos, representando la composición de la roca fuente. Tales elementos son denominados como “inmóviles” e incluyen a los patrones de los elementos de tierras raras. (Piovano *et al.*, 1999).

El uso de elementos trazas en lutitas ha proporcionado la información más genuina de la proveniencia de las rocas sedimentarias (Cullers, 2000). Algunos elementos que se pueden mencionar son Cr, Ni, Sc, y Zn que se asocian a componentes máficos; Zr, Y asociados a fases de minerales pesados; el Sr y Ca se asocian a carbonatos, mientras que Na, Pb, Rb, Al y Si se asocian a componentes félsicos (Cullers, 2000; Do campo y Ribeiro, 2005, Lee, 2009).

2.4.4.- Análisis de cambios climáticos: Los cambios climáticos durante la depositación, son determinados con el grado de alteración química porcentual en las rocas, denominado *Índice de Alteración Química* (CIA, siglas en inglés), el cual nos ayuda a inferir la intensidad en los procesos de meteorización (Nesbitt y Young 1982). Para ello, los elementos Al, K, Na y Ca son empleados. En

condiciones climáticas húmedas prevalece la meteorización química frente a la meteorización física, donde la lixiviación ocasiona la pérdida de K, Na y Ca, y se origina un enriquecimiento relativo de Al, representado por un valor más alto en el CIA.

La quimioestratigrafía de igual forma presenta una alta utilidad para realizar correlaciones laterales, en especial cuando la zona de estudio presenta una alta complejidad tectónica. Ésto es debido a que las variaciones significativas de los atributos químicos presentes en las secuencias estratigráficas, no se ven afectadas por los eventos de deformación que puedan ocurrir posterior a su formación.

2.5.- Atributos químicos

Los atributos químicos pueden ser utilizados para determinar las condiciones fisicoquímicas al momento de la depositación en una cuenca sedimentaria. De igual forma, se pueden emplear para realizar correlaciones entre secuencias estratigráficas.

Dentro de los atributos químicos que se pueden estudiar en la geoquímica sedimentaria se pueden mencionar a las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, relaciones interelementales, variaciones isotópicas, la concentración y relaciones de compuestos orgánicos, entre otros (Pearce, *et al.*, 1999; McKay, *et al.*, 2007; Brilli, *et al.*, 2010). En la tabla 1, se

muestran algunos atributos químicos que son empleados para inferir las condiciones que prevalecieron en el ambiente de sedimentación.

Tabla 1: Utilidad de atributos químicos (Modificado de Guerra, 2002).

Atributo	Utilidad	Referencia
B	Indicador de paleosalinidad	Couch, 1970 en Martínez, 2001
La, Ce, Y, P	Inmóvil, con correlación positiva con TiO ₂ , controlado por la fracción de minerales pesados	Dinelli, <i>et al.</i> , 1999
U, V, Mo, Cr, Co	Condiciones redox	Tribovillard <i>et al.</i> , 2006
Fe/Mn	Condiciones redox	Toyoda, 1993 en Martínez, 2001
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ , MnO/TiO ₂	Condiciones redox	Sugitani y Mimura, 1998
Ni/Co, V/Cr	Condiciones redox	Rimmer, 2004
Ca/Sr	Grado de aporte marino	Calanchi, 1996 en Martínez, 2001
Ce/La	Composición de la fuente	Dayong <i>et al.</i> , 1999
Th/Sc	Composición de la fuente	Piovano <i>et al.</i> , 1999
Cr/V, Y/Ni	Composición de la fuente	Dinelli <i>et al.</i> , 1999
Cr/Sc	Composición de la fuente	Pearce, 1999
Th/Cr, La/Co, Th/Co	Proveniencia o fuente	Cullers, 2000
K/Al	Condiciones climáticas	Yarincik & Murray, 2000
Ti/Zr, La/Sc, La/Th	Ambiente tectónico	Do Campo y Ribeiro, 2005

Al igual que el uso de estos atributos, se pueden graficar relaciones elementales que ayudan a determinar las condiciones de meteorización y la proveniencia de los sedimentos. Graficando La/Cr vs Th/Sc (figura 3) y Y/Sc vs Cr/V ayudan a inferir la posible proveniencia (Piovano *et al.*, 1999; Dinelli, *et al.*, 1999).

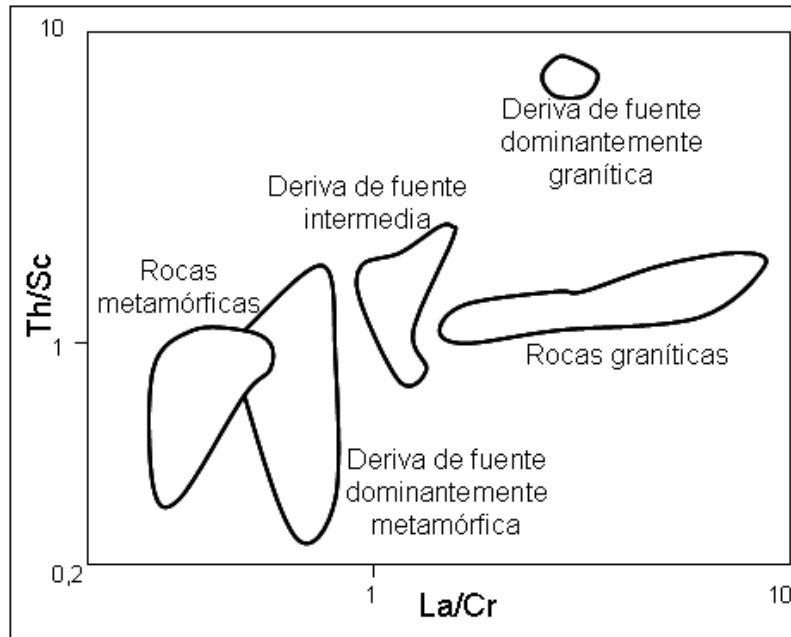


Figura 3: Gráfica La/Cr vs. Th/Sc (Tomado de Piovano *et al.*, 1999)

Para establecer de manera preliminar los puntos donde el atributo químico evaluado experimenta un cambio significativo en su concentración, se emplean herramientas gráficas como son los perfiles quimioestratigráficos y las curvas de acumulación porcentual.

2.6.- Perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual

Una de las formas para detectar el nivel o los niveles dentro de una secuencia estratigráfica en donde ocurren cambios significativos en la concentración de los atributos químicos estudiados son las herramientas gráficas tales como:

2.6.1.- Perfiles quimioestratigráficos: es la graficación de las concentraciones de los elementos o atributos químicos medidos en las muestras de rocas, en

función de la posición que la misma ocupa dentro de la secuencia estratigráfica (figura 4-a).

2.6.2.- Curvas de acumulación porcentual: en ellas se suman las concentraciones de atributo de todas las muestras de la columna estudiada y se considera el 100 %. Seguidamente se suma, de base a tope, el porcentaje acumulado del atributo y éste se grafica en función de la altura estratigráfica. Aquí se interpretan los cambios de pendiente como los posibles cambios de quimiofacies (Guerra, 2002) (figura 4-b).

Estos gráficos son utilizados para identificar los cambios geoquímicos asociados a variaciones en las condiciones de sedimentación, puesto que estos se reflejan como cambios en los patrones de distribución de los elementos químicos a través de la secuencia estratigráfica (Pearce *et al.*, 1999).

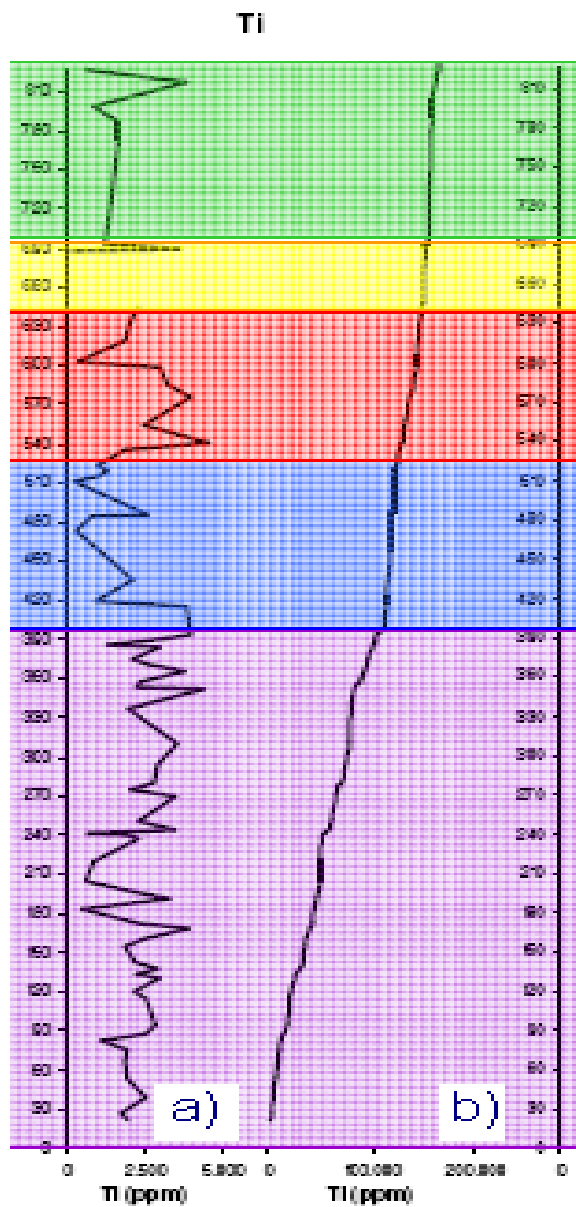


Figura 4: a) Ejemplo de perfil quimioestratigráfico y b) Curva de acumulación porcentual de Ti. (Tomado de Ávila, 2006)

2.7.- Antecedentes

2.7.1.- Antecedentes internacionales

Fralick y Kronberg (1997): Aplicaron una propuesta empírica para el análisis de proveniencia de muestras de rocas clásticas sedimentarias de la Provincia Superior de Canadá usando elementos mayoritarios y traza. Mediante una serie de gráficos llevaron a cabo la prueba de inmovilidad de los elementos químicos y determinan que Al_2O_3 , TiO_2 y Nb son inmóviles y se comportan similarmente al fraccionamiento hidráulico en la que es sometida la fase mineral que lo contiene. Luego trazaron estos elementos contra las concentraciones de SiO_2 y sugirieron que Al, Ti y Nb son concentrados en la fracción fina. Los autores concluyeron que la construcción de relaciones usando estos elementos químicos inmóviles sirve para determinar proveniencia, ya que debería ser los mismos valores reportados en los sedimentos como en el material fuente.

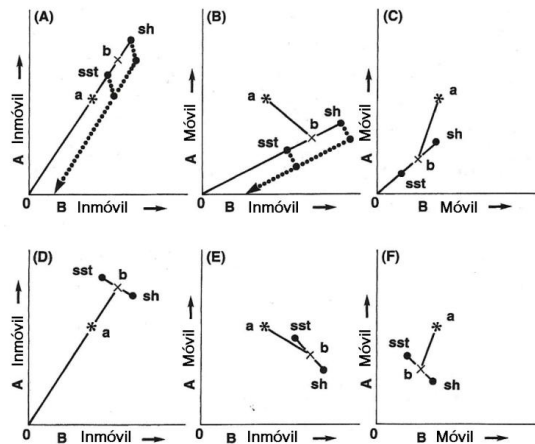


Figura 5: Concentración elemental en arcillas: diagramas de dispersión teórica de Evaluación del grado de movilidad del elemento (Tomado de Fralick y Kronberg, 1997).

Bellanca et al. (1997): Estudiaron la distribución de los elementos de tierras raras en la sección estratigráfica Cismon de la Formación Scaglia Variegata ubicado en Venecia, Italia, con el fin de interpretar la química de dichos elementos sujetos a una variación sistemática de superficies fértiles y condiciones redox del fondo marino en una secuencia compuesta por limolitas y margas. A partir de la variación en las concentraciones y de las relaciones interelementales, obtuvieron que las limolitas muestran los patrones normalizados de limos bajo el nivel del mar. Las margas y lutitas negras presentaron una disminución de las concentraciones de los elementos de tierras raras controlados por las fases detrítica y biogénica.

Sugitani y Mimura (1998): Llevaron a cabo un estudio quimioestratigráfico del cinturón de cherts del Triásico en el centro de Japón, empleando las concentraciones de Mn, Ti, Na, Fe y relaciones interelementales como MnO/TiO_2 , FeO/Fe_2O_{3total} y Fe_2O_{3total}/TiO_2 para establecer los posibles cambios en las condiciones redox durante la sedimentación de las capas. Lograron establecer variaciones relativas dentro de la secuencia sedimentaria cambiando de predominantemente reductoras a predominantemente oxidantes hacia el tope de la sección.

Pearce et al. (1999): Establecieron la correlación entre pozos de secuencias estériles, al oeste de la región central de Inglaterra. Analizaron 19 elementos entre mayoritarios y traza, y determinaron varias relaciones interelementales, entre ellas

Cr/Zr, Cr/Sc, Zr/La, Sc/Zr, Zn/Sc, TiO_2/K_2O y Na_2O/TiO_2 . Y mediante perfiles quimioestratigráficos establecieron distintas quimiofacies y posteriormente, correlacionaron las mismas, basándose en las tendencias persistentes de la concentración y distribución de los elementos químicos a lo largo de la secuencia sedimentaria que fue estudiada. En este trabajo concluyeron que las variaciones geoquímicas están relacionadas a los cambios de mineralogía, los límites de estas unidades quimioestratigráficas coinciden con los límites litoestratigráficos. Adicionalmente destacaron que las areniscas de grano grueso y conglomerados no aportan mucha información para estudios quimioestratigráficos debido a que su homogeneidad es relativamente baja en comparación con las lutitas.

Cullers (2000): Realizó un estudio petrográfico integrado a un análisis químico de elementos mayoritarios, traza y tierras raras en lutitas, limolitas y areniscas en Colorado Central, USA. Señaló que las relaciones Th/Sc, La/Sc, Th/Cr, La/Co, Th/Co son indicadores sensibles de la composición de la roca fuente. La variación en la composición elemental fue explicada por los cambios observados en la mineralogía de las rocas lo cual influye en la relación SiO_2/Al_2O_3 . El uso de elementos traza en lutitas proporcionó información útil de la proveniencia de las rocas sedimentarias, usando dichas relaciones interelementales entre especies inmóviles durante la meteorización y transporte.

Rimmer (2004): Aplicó indicadores geoquímicos para elucidar los posibles ambientes paleodepositacionales de tres unidades de las lutitas negras de la cuenca central de Los Apalaches, USA. En este estudio las relaciones de los elementos C, Fe y S permitieron determinar las condiciones redox que prevalecieron durante la acumulación de los sedimentos. Adicionalmente destacó otras relaciones geoquímicas como buenas indicadoras de condiciones redox como Ni/Co, V/Cr y V/(V+Ni).

Do Campo y Ribeiro (2005): Emplearon herramientas quimioestratigráficas para determinar la proveniencia y el ambiente tectónico de una sucesión metasedimentaria del oeste de Argentina. Para esto se basaron en las relaciones interelementales de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Emplearon relaciones como Th/Sc y Zr/Sc como indicadores entre fuentes máficas y félsicas; y relaciones interelementales Ti/Zr, La/Sc y La/Th son empleados para determinar el ambiente tectónico predominante durante la formación del cuerpo rocoso.

Tribovillard *et al.* (2006): Realizaron una síntesis del comportamiento geoquímico de ciertos elementos traza y del uso que se le puede dar para las reconstrucciones paleoambientales. Aplicaron la normalización de las concentraciones de los elementos químicos con el contenido de aluminio, ya que lo considera como un indicador de la fracción de aluminosilicatos de los sedimentos y por su poca capacidad de moverse durante la diagénesis. Para ello, destaca el Factor de

Enriquecimiento (EF) para evaluar el grado de enriquecimiento o empobrecimiento de la concentración de elementos traza. Por último, señalaron algunos metales traza para ser usados como variables para condiciones paleoredox (U, V, Mo, y en menor extensión Cr, Co).

Lee (2009): Determinó la proveniencia y las condiciones climáticas durante la formación de las lutitas del grupo Hayang (Cretácico Superior) en un margen continental activo al sureste de Korea. Basó su estudio en la comparación con los valores del Patrón de Arcillas Australiana Post-Arqueanas (PAAS), proveniente de un basamento de post-arco de isla. Los resultados obtenidos de las muestras recolectadas indican que los valores de concentración en MgO, MnO, CaO y elementos de tierras raras como Y, Sc, Th, Eu, son diferentes respecto al PAAS. Los cambios determinados los relacionó con variaciones en la fuente de sedimentos. El autor determinó como fuente de sedimentos gneises graníticos, rocas volcánicas basálticas y granitos.

Singh (2010): Describió la proveniencia de los sedimentos del río Ganga y sus tributarios principales en la región del Himalaya, India. A partir de las concentraciones de Na₂O, K₂O, CaO y SiO₂ y relaciones interelementales como La/Sc, Th/Sc y Co/Th infirió que la fuente de sedimento es de composición félsica. Sin embargo, por la variación de la concentración de los elementos de tierras raras indicó una variación en la proveniencia, donde en los ríos Bhagirathi y Alahnanda

la fuente litológica dominante es sedimentaria, característicos de los altos Himalayas, y el afluente Mandakini es dominado por una litología granítica, trayendo como consecuencia una mezcla sedimentaria en el río Ganga.

2.7.2.- Antecedentes locales

Liddle (1928) Describió la Formación Agua Clara formada por lutitas ferruginosas, concrecionarias, arenosas y yesíferas de color gris negruzco, con intercalaciones delgadas de areniscas limosas y calcáreas, localmente glauconíticas y fosilíferas, de color verdoso a gris, modificado por manchones rojizos en superficies meteorizadas. **Wheeler (1960)** amplía esta descripción, mencionando que las lutitas son muy fosilíferas y se encuentran pobremente estratificadas a masivas.

Hambalek (1993): Realizó un estudio palinoestratigráfico de las zona ubicada entre las poblaciones de Urumaco y Sabaneta, estado Falcón. Reconoce en orden estratigráfico ascendente, las formaciones Agua Clara, Cerro Pelado, Querales, Socorro, Urumaco, el Miembro Chiguaje de la Formación Codore y el Miembro Cocuiza de la Formación San Gregorio. La formación Agua Clara se encuentra constituida casi en su totalidad por arcillitas pobremente laminadas, ligeramente calcáreas. Se le asigna a la sección superior de esta formación una edad Mioceno Temprano. La autora asigna un espesor de la sección superior de la Formación Agua Clara de 762 m medidos en la Qda. El Troncón.

Graterol y Orihuela (2004): Realizaron el análisis de facies y el análisis de secuencias estratigráficas miocénicas en las quebradas Agua Viva y El Paují, ubicados en la región centro-occidental de la cuenca de Falcón, dentro de un contexto de estratigrafía secuencial. Estudiaron en orden ascendente y de oeste a este las formaciones Agua Clara (surco de Urumaco) correlacionable con Patiecito (alto de Coro), Cerro Pelado correlacionable con Guarabal (alto de Coro), Querales, Socorro lateralmente continuas y Urumaco (surco de Urumaco) correlacionable con Caujarao (alto de Coro). A partir de la caracterización cualitativa de las rocas aflorantes se definieron 51 facies entre clásticas y carbonáticas. Los autores sugirieron que el paleoambiente es de delta con dominio fluvial, evidenciado por variaciones verticales de ambientes donde predominan barras de desembocadura de carácter agradacional y progradacional, bahías interdistributarias, barras playeras y plataforma marina de circulación restringida.

Figuroa y Pérez (2009): Realizaron el análisis geológico-estructural de la región donde afloran las formaciones Victoria, Paraíso, Pecaya, Castillo, Agua Clara, Cerro Pelado, Bariro y Tiguaje en Falcón Occidental. Describieron como principal control estructural el sistema de fallas de Oca-Ancón que atraviesa toda la zona de estudio. La evolución tectonoestratigráfica que propusieron se divide en 4 etapas: Eoceno Tardío, Oligoceno-Mioceno Temprano, Mioceno Medio-Plioceno y Plioceno-Cuaternario.

A continuación se presenta los antecedentes nacionales más resaltantes que se han realizado en el área de estudio de Quimioestratigrafía.

Noya (2001) y Rojas (2001): Estudiaron la distribución vertical de varios atributos químicos, de la Formación Pedregoso, estado Falcón, con el propósito de determinar la proveniencia, las variaciones en las condiciones redox y las condiciones del ambiente de sedimentación. Para ello se realizó un análisis estadístico descriptivo clásico, perfiles quimioestratigráficos y relaciones interelementales. Noya determinó que la fuente de los sedimentos que dieron origen a esta formación es principalmente félsica con aportes puntuales de minerales ferromagnesianos y las calizas provienen del arrecife de San Luis. Por otro lado obtuvo que la formación comenzó a depositarse en un ambiente marino profundo progradando a un ambiente somero restringido hacia el tope. Rojas por su parte, obtuvo que los elementos asociados a las condiciones redox son Mn, Ni, P, y Zn. Las condiciones redox a lo largo de la columna varían de óxicas en la base a subóxicas en la parte central y a óxicas hacia el tope de la columna. Logró establecer 2 quimiociclos con una periodicidad de 6 y 10 m respectivamente a partir de programas estadísticos para determinar ciclos.

Guerra (2002) y Castro (2002): Realizaron un estudio quimioestratigráfico de la Formación Cerro Pelado, estado Falcón. A través de la estadística descriptiva clásica, estadística multivariada, relaciones elementales y criterios geoquímicos se

identificaron y caracterizaron las quimiofacies presentes. Determinaron que la fuente de los sedimentos es metamórfica de composición principalmente félsica y que toda la sección se depositó bajo condiciones fisicoquímicas muy similares. En el ambiente de sedimentación prevaleció las condiciones óxicas con un leve control redox, sin permitir la acumulación y preservación de la materia orgánica para generar hidrocarburos. La influencia marina es escasa y el ambiente tectónico se mantuvo estable.

Bermúdez *et al.* (2003): Caracterizaron las rocas pertenecientes a la Formación Cerro Pelado con la finalidad de determinar litofacies, diagénesis, procedencia y quimioestratigrafía de dicha formación. Con el estudio petrográfico determinó las litofacies. Para el análisis quimioestratigráfico se analizaron 164 muestras. A partir del análisis estadístico descriptivo univariado y estadística multivariada se establecieron 5 quimiofacies que correspondieron a las litofacies establecidas con anterioridad. Los autores concluyeron que la procedencia de los sedimentos varía con el nivel estratigráfico, siendo la principal fuente de sedimentos los Andes Venezolanos, la Cordillera Oriental Colombiana, la Cadena del Caribe y la Península de Paraguaná.

Leal y Rivero (2004): Llevaron a cabo una caracterización química en la sección superior de la Formación el Paraíso en su localidad tipo (río El Paraíso) al sur del estado Falcón mediante la técnica de fluorescencia por difracción de rayos X y

determinación de carbono total. Definen 8 litofacies y sus asociaciones permiten determinar las condiciones en el ambiente de depositación de cada una de ellas. A partir de un análisis estadístico completo en los atributos químicos de interés se definieron 5 quimiofacies en la secuencia estratigráfica.

Montero et al. (2005): Aplicaron análisis quimioestratigráficos a tres secciones de la Formación Cerro Pelado, estado Falcón. La finalidad radica en probar una metodología estadística para identificar las posibles quimiofacies a través del método de conglomerados, análisis de correspondencia y análisis factorial (estadística multivariada). De esta forma determinaron dos asociaciones principales de especies químicas características de ambientes deltaicos: una asociación redox-materia orgánica y otra asociación clástica.

De Abreu (2005): Realizó el estudio quimioestratigráfico de las lutitas de la Formación El Paraíso que afloran en la quebrada Paraíso, estado Falcón. Se emplearon análisis estadístico multivariado, perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual de elementos mayoritarios y traza. Los resultados obtenidos permitieron establecer dos quimiofacies bien marcadas, así como precisar la posible composición del área fuente y el grado de alteración química que presentaron las lutitas.

Fragiel (2006) y Ávila (2006): Realizaron el estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano fino y grano grueso respectivamente de la Formación Socorro, cuenca central de Falcón. Donde se emplearon perfiles quimioestratigráficos, curvas de acumulación porcentual y el análisis descriptivo y multivariado de los atributos químicos para determinar las condiciones redox y climáticas, la fuente de los sedimentos y las variaciones en la energía del medio. Fragiel determinó la presencia de 3 quimiofacies entre ambientes óxicos y disódico – subódicos, depositados bajo un clima árido. Por su parte Ávila estableció como posible roca fuente a la Cordillera de los Andes.

Méndez (2006) y Salas (2006): Utilizaron herramientas quimioestratigráficas para evaluar la proveniencia de los sedimentos y condiciones redox que prevalecieron en la sedimentación de la Formación Pecaya, estado Falcón. Méndez utilizó gráficos propuestos por diversos autores en trabajos anteriores como Cr/V vs. Y/Ni y Th/Co vs. La/Sc, logrando inferir que la fuente de sedimentos presenta una afinidad con una composición metamórfica con aporte félsico. Este resultado le permitió sugerir a los Andes como una posible fuente de sedimentos. Salas por su parte, establece las condiciones redox y sus variaciones a lo largo de la secuencia, obteniendo un ambiente óxico para esta unidad litológica.

Valencia (2007) y Villarroel (2007): Realizaron un estudio quimioestratigráfico de la sección inferior y superior respectivamente de la Formación Urumaco (Mioceno

Tardío), cuenca central de Falcón con la finalidad de determinar la proveniencia de los sedimentos y las condiciones redox que prevalecieron durante la sedimentación de la unidad. Para ello emplearon perfiles quimioestratigráficos, curvas de acumulación porcentual y el análisis descriptivo y multivariado de los atributos químicos. Valencia estableció 5 quimiofacies asociados a cambios en la fuente de sedimentos, energía del medio y influencia marina. Las condiciones redox observadas son predominantemente óxicas. Villarroel estableció 2 asociaciones geoquímicas: La redox-carbonática y La clástica. Las condiciones redox son con predominancia óxica. La fuente de sedimentos es de origen félsico señalando como posible fuente la Cordillera de los Andes.

Romero (2007): Con la finalidad de determinar las condiciones químicas que prevalecieron en la individualización de la Cuenca de Falcón durante el Oligoceno, realizó un estudio de geoquímica sedimentaria en la Formación Paraíso. A partir del tratamiento estadístico univariado y multivariado, determinó 5 asociaciones geoquímicas: Clásticas-arcillosa, carbonatos, clástica-arenosa, sulfuros y diagenética; y distinguió 3 quimiofacies a lo largo de la secuencia estratigráfica. La procedencia de los sedimentos que dieron origen esta formación, son de carácter félsico-metamórfico-intermedio, por lo que propone como fuente tipo la Cordillera de la Costa y rocas sedimentarias previamente depositadas en el Cretáceo-Paleógeno.

Guerrero (2008): Realizó un estudio geoquímico en la sección de la Formación Querales (Mioceno Temprano a Medio) que aflora en la quebrada El Paují, estado Falcón. La aplicación de herramientas de estadística multivariada, permitió establecer 8 quimiofacies. Las relaciones interelementales indican que ésta se sedimentó bajo condiciones principalmente óxicas en un clima húmedo, siendo la fuente de sedimentos de composición eminentemente metamórfica de origen félsico con influencia de rocas sedimentarias pre-existentes, situadas cerca o dentro de la cuenca de Falcón.

2.8.- Marco geológico

2.8.1.- Marco geológico regional

La cuenca de Falcón fue originada durante el Oligoceno, y se encuentra ubicada en el noroccidente venezolano (Audemard, 1995). La cuenca esta limitada al oeste por la cuenca del Lago de Maracaibo y la línea de costa del Golfo de Venezuela, al norte por el Golfete de Coro y el Istmo de los Médanos y por la costa del Atlántico hasta el Golfo Triste y al sur por la Sierra de Churuguara (figura 6).



Figura 6: Ubicación de la cuenca de Falcón (modificado de Boesi y Goddard, 1988).

2.8.1.2.- Estratigrafía y sedimentación de la cuenca:

El relleno de la cuenca de Falcón durante Terciario Superior, representa la sedimentación para autóctona que se desarrolló en forma máxima durante el Oligoceno y Mioceno, sobre un alóctono emplazado en el borde septentrional de la plataforma epicontinental cercana al extremo noroeste de los Andes venezolanos (González de Juana et. al., 1980).

La sedimentación durante el Oligoceno Temprano se encuentra definida por un conjunto de facies bastante características que se depositaron durante la transgresión marina, las cuales se conocen con el nombre de Formación Paraíso. Durante el Oligoceno Medio, el centro de la cuenca representó una zona subsidente, donde se desarrollaron ambientes marinos profundos (Macellari, 1995; Borno y Ojeda, 2004). Los depósitos que componen a la unidad Oligocena, está

caracterizado por una secuencia lutítica calcárea interestratificada con areniscas y limolitas calcáreas definiendo a la Formación Pecaya (Gómez y Prieto, 2004). Por encima de la Formación El Paraíso se encuentra la Formación Pecaya en contacto concordante y transicional.

Este evento transgresivo fue interrumpido por una regresión que se produjo en el límite Oligoceno-Mioceno (Macellari, 1995), donde la sedimentación está caracterizada por una secuencia turbidítica calcárea proximal, definiendo a la Formación Pedregoso (Gómez y Prieto, 2004). El contacto Infrayacente de la Formación Pedregoso con la Formación Pecaya es concordante y transicional (Díaz de Gamero, 1977)

Durante el Mioceno Temprano, por una subsidencia regional, se produjo un solapamiento y un sobrecorrimiento de los márgenes previos de la cuenca. En el centro de la cuenca la sedimentación comenzó con las lutitas de la Formación Agua Clara. Díaz de Gamero (1989), encontrándose restringida al surco de Urumaco.

En el área tipo, el contacto inferior de la unidad es concordante con la Formación Pedregoso, pero cerca de los bordes sur y occidental, la Formación Agua Clara descansa sobre las Formaciones Churuguara y Castillo, respectivamente. En Falcón septentrional, el contacto superior es concordante con la Formación Cerro Pelado (Wheeler, 1960).

Díaz de Gamero (1977) establece que la base de la Formación Agua Clara, en su área tipo, es de edad Mioceno Temprano. A finales del Mioceno Temprano,

comienza la depositación de la Formación Cerro Pelado. El contacto inferior de esta formación es concordante con la Formación Agua Clara y el superior es igualmente concordante y transicional con la Formación Querales.

El ambiente interpretado para esta unidad, es de un delta progradante, con todo el complejo de facies asociadas. La formación Querales representa un evento transgresivo, consecuencia de una invasión marina discreta, dentro del marco general de sedimentación deltáica prevaleciente durante el Mioceno Temprano y Medio en el surco de Urumaco. El contacto superior con la Formación Socorro, es de carácter transicional (Díaz de Gamero, 1989).

Al final del Mioceno temprano, el modelo de sedimentación de la cuenca de Falcón cambió significativamente como resultado de la pendiente relativa del nivel del mar o levantamiento rápido asociado con las etapas tempranas de la deformación. Estas condiciones dieron origen a la depositación de las Formaciones Caujarao y La Vela. Después de este evento, se renovó la subsidencia iniciando un nuevo ciclo de sedimentación, el cual es el principio que cubrió por entero a la cuenca, incluyendo relieves topográficos como la Plataforma de Dabajuro y la Península de Paraguaná (Borno y Ojeda, 2004).

Nuevamente las áreas levantadas proveen considerable material sedimentario. Este ciclo sedimentario ocurre en un ambiente marino somero o restringido, excepto en el noreste de la cuenca y al norte de la Península de Paraguaná donde las facies de aguas profundas persistieron (Borno y Ojeda, 2004). La depositación

de facies costeras-continentales representadas por la Formación San Gregorio del Plioceno Tardío (González de Juana et al., 1980; Hambalek, 1993).

Edad	Falcón Central	Ambiente	Secuencia litológica	
Pleistoceno	Buchivacoa	Ambiente continental	Areniscas, conglomerados	
	Zazarida			
Plioceno	San Gregorio			
	Coro			
Mioceno	La Vela			
	Urumaco			
	Socorro			Ambiente transicional/ marino somero
	Querales			
	Cerro Pelado			
	Oligoceno			Agua Clara
Pedregoso				
Eoceno	Pecaya	Ambiente marino /costero	Lutitas Interestratificación de areniscas, carbón y conglomerado	
	El Paraiso			
Eoceno	?	Ambiente marino /costero	Lutitas	
	?			
Eoceno	Jarillal	Ambiente marino /costero	Lutitas	
	Santa Rita			

Figura 7: Cuadro de correlación estratigráfica de la Cuenca de Falcón en la zona central y sus correspondientes paleoambientes asociados (modificado de Díaz de Gamero, 1977) (Gil y Herrera, 1984; Borno y Ojeda, 2004; Leal y Rivero, 2004).

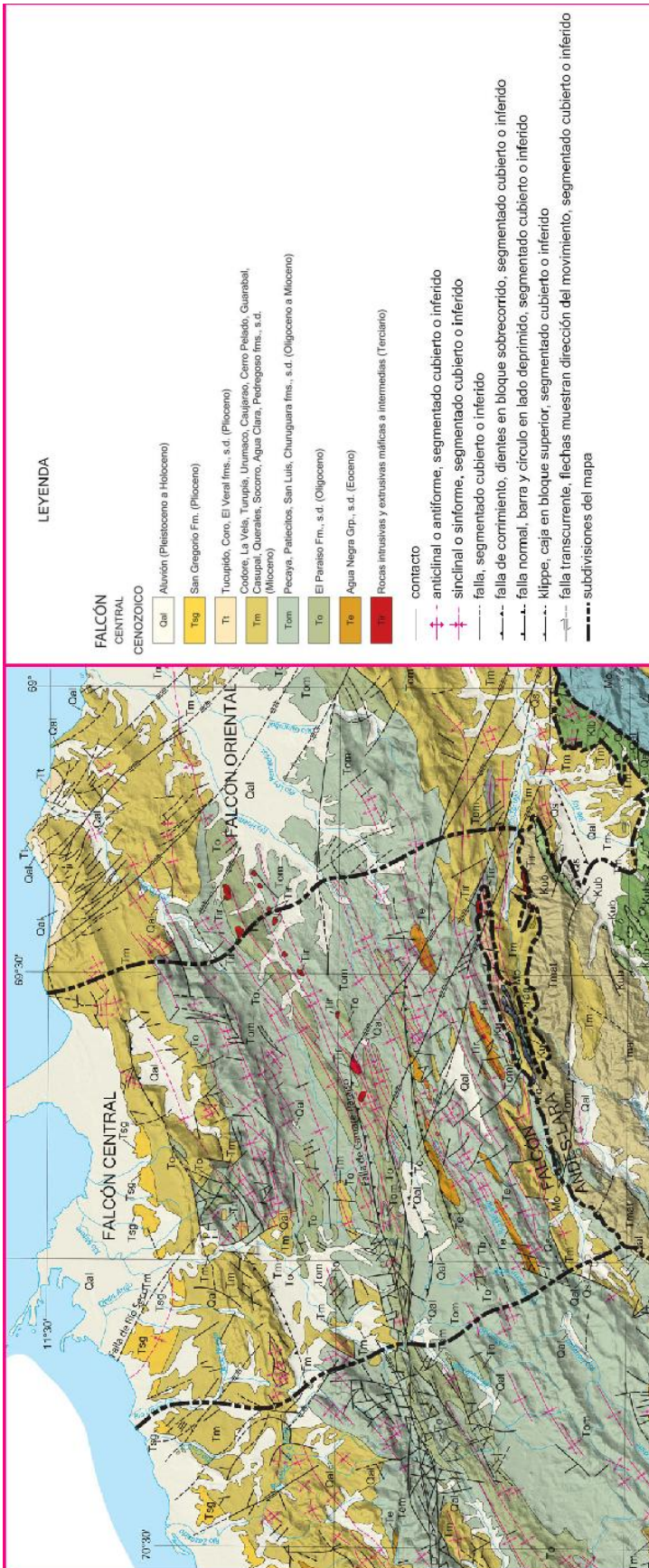


Figura 8: Mapa geológico de la zona central de la Cuenca de Falcón (Tomado de la compilación de FUNVISIS y UCV ,2006)

2.8.1.2.- Geodinámica de la cuenca de Falcón:

El origen de la cuenca de Falcón se encuentra enmarcado en un contexto tectónico regional (figura 8), siendo objeto de diferentes estudios y modelos relacionados con la reconstrucción de las placas del Caribe y Suramericana y la morfología que muestra actualmente esta cuenca. Diversos autores han tratado de explicar la formación de las diversas estructuras que se observan en la Cuenca de Falcón a partir de las siguientes teorías:

Modelo “pull apart”: Muessig (1978) propuso que la cuenca de Falcón se originó durante el Eoceno Tardío-Oligoceno en una zona transgresiva, específicamente donde el marco general muestra la parte de extensión por la disposición geométrica de las zonas de fallas principales “pull apart”, resultado del movimiento transcurrente entre la Placa del Caribe y la Placa Suramericana.

El movimiento transcurrente a lo largo de fallas normales provoca el adelgazamiento de la corteza y la intrusión de magmas basáltico alcalino. Las áreas de Paraguaná, Dabajuro, La Guajira y el sur de Siquisique constituyeron altos que suministraban sedimentos al “graben”, mientras que el Canal Falconiano, el Surco de Urumaco, La bahía de la Vela y la cuenca de Bonaire eran zonas subsidentes.

Las evidencias que soportan el modelo de Muessig (1978) son:

La estratificación de un complejo Oligoceno-Mioceno y la rápida subsidencia histórica de la cuenca.

Fallas transcurrentes sinsedimentarias este-oeste y fallas normales con dirección noroeste

Anomalías de gravedad positivas indicativas de una capa de corteza relativamente densa-

Vulcanismo basáltico alcalino e intrusiones ígneas en dirección noroeste.

Modelo de Rifting: Audemard (1995) propuso que la cuenca de Falcón se originó como resultado de un proceso de rifting consecuencia de un campo de esfuerzos regional distensivos, cuyo esfuerzo mínimo estuvo orientado N15W. La subsidencia tectónica de la cuenca terminó en el límite Oligoceno-Mioceno con las últimas intrusiones, coladas basálticas y la colmatación sedimentaria.

Modelo de colapsos extensionales en una cuenca retroarco: Porras (2000) propuso que la cuenca Falcón-Bonaire estuvo asociada a colapsos extensionales internos dentro de una cuenca de retroarco, en un orógeno de flotación que colisionó oblicuamente con el extremo noroccidental de la placa Suramericana suturándose diacrónicamente de oeste a este desde el Cretácico tardío hasta el comienzo del Mioceno Temprano.

Durante el Eoceno Tardío hasta mediados del Mioceno Temprano, comienza a desarrollarse la cuenca Falcón-Bonaire como resultado de un colapso tectónico detrás de la colisión entre la placa Caribe y Suramericana generándose estructuras extensionales tipo graben.

2.84.2.- Marco geológico local

La fracción estudiada de la Formación Agua Clara corresponde a la sección tipo del río Mitare, que se encuentra ubicada al norte del distrito Democracia, en la región norcentral del estado Falcón (figura 9). Esta formación esta representada por una secuencia con predominancia de arcillas generando una expresión geomorfológica de valles y bajos topográficos (Wheeler, 1960).



Figura 9: Ubicación de la zona de estudio

2.7.2.1.- Generalidades

El área de estudio se encuentra restringida al surco de Urumaco, teniendo su sedimentación durante el Mioceno Temprano, por una subsidencia regional, llevándose a cabo la sedimentación de la Formación Agua Clara en el centro de la cuenca (Díaz de Gamero, 1989).

Por las evidencias litológicas presentes, Graterol y Orihuela (2004) proponen que la sección superior de esta Formación es depositada bajo un ambiente deltaico en la zona de prodelta. Apoyando lo sugerido por Ballesta y Velásquez (1983), quienes se basan en el empobrecimiento de foraminíferos bentónicos, como respuesta a condiciones anómalas de salinidad y a la alta descarga de material detrítico; característicos de estos medios sedimentarios de transición.

2.7.2.2.- Descripción litológica

Hambalek (1993) describe a la Formación Agua Clara en su sección tipo del río Mitare, caracterizada por presentar lutitas ferruginosas de color fresco negruzco, concrecionarias y con alto contenido de yeso. Hacia el tope de la unidad, yacen intercalados unas limolitas arenosas calcáreas, en algunas localidades fosilíferas y glauconíticas, y dos horizontes de lutitas carbonosas (Ballesta y Velásquez, 1983).

Díaz de Gamero (1989) describe a las lutitas carbonosas, con muchos restos de plantas, algunos carbones de hasta 0,5 m de espesor y algunas capas delgadas de areniscas de grano fino, laminadas, micáceas, con muchos restos vegetales.

Las lutitas características de la unidad se encuentran expuestas con colores de meteorización pardo amarillento y pardo grisáceo. El color fresco varía entre gris azulado y gris oscuro. Incluyen aparte del aspecto masivo que las caracteriza, diversas estructuras definidas, no solo por acumulaciones de yeso autigénico en patrones de geometría reticular; sino por concentraciones locales de azufre en forma de jarosita y por manifestaciones de óxidos de hierro, en forma de nódulos y

concreciones y mas raramente como horizontes ferruginosos de apenas 2 cm de espesor (Ballesta y Velásquez, 1983).

El horizonte de limolita arenosa presenta un color fresco gris azulado, con meteorización a gris verdoso. Además presenta acumulaciones de óxido de hierro, expresadas como nódulos y concreciones; yeso secundario y estratificación tipo flaser hacia el tope del estrato, con lutita de color marrón (Ballesta y Velásquez, 1983).

Estudio quimioestratigráfico de la Formación Agua Clara (Mioceno Temprano), Cuenca de Falcón, Venezuela

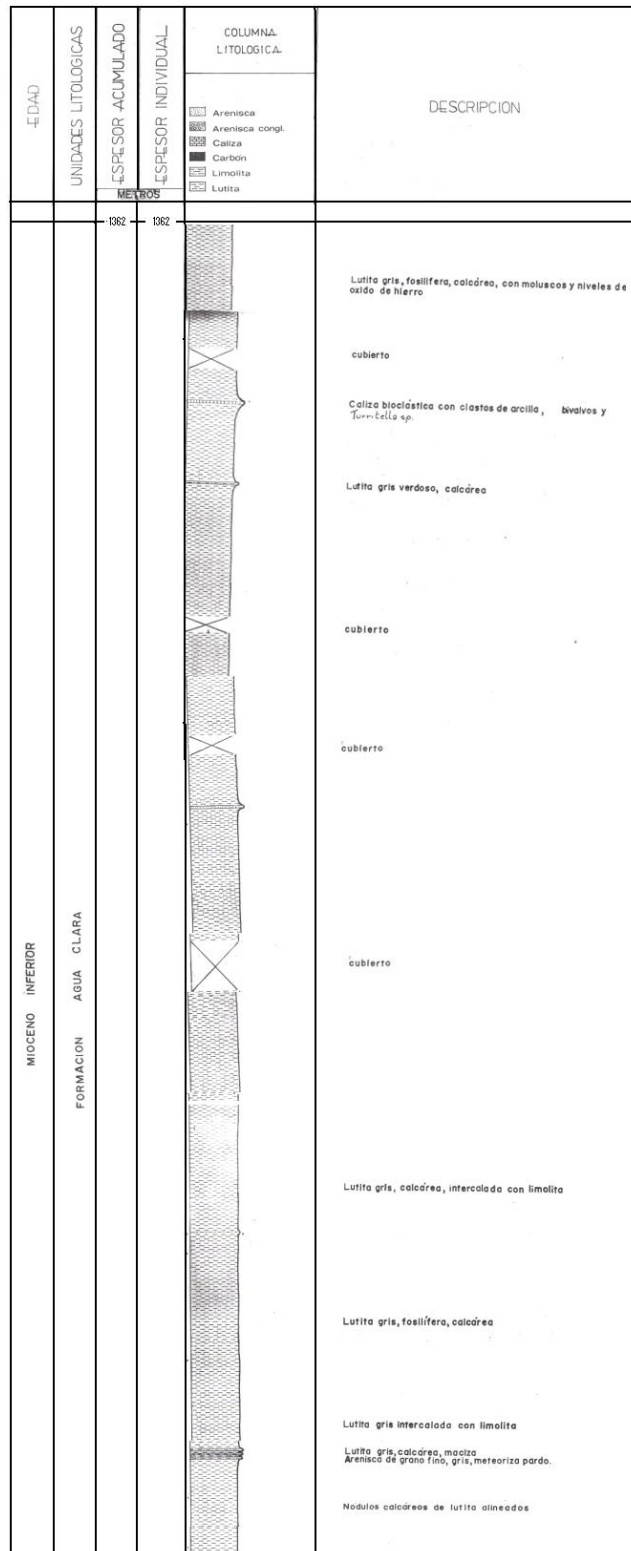


Figura 10: Columna estratigráfica de la Formación Agua Clara según Gil y Herrera (1984)

3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para cumplir con los objetivos planteados en este proyecto de investigación se propone como metodología experimental, tres etapas: una primera de campo, posteriormente una etapa de laboratorio y por último el tratamiento de los datos. La etapa de campo consiste en la recolección de las muestras, la del laboratorio consta de un tratamiento físico y químico de las mismas, y la determinación de la concentración de los elementos de interés.

Las muestras para este estudio fueron recolectadas en un trabajo de campo que fue realizado en marzo de 2005, por un equipo conformado por el personal del laboratorio de Geoquímica orgánica del instituto de Ciencias de la Tierra-UCV, dirigido por el Lic. Víctor Herrera. De igual forma, el tratamiento físico de las mismas se elaboró con anterioridad.

3.1 ETAPA DE CAMPO

La recolección de las muestras se realizó en la Formación Agua Clara, en su sección tipo ubicado en el río Mitare, Estado Falcón, entre las coordenadas 11°08'57"N, 69°58'22"W y 11°15'22"N, 69°59'26"W (figura 11).

El acceso a esta localidad se logró partiendo de la ciudad de Coro por la carretera Falcón-Zulia, en dirección oeste, hasta llegar al caserío de Sabaneta, ubicado a 36,37 Km de Coro. Allí se tomó una vía de tierra, hacia el sur, que comunica con el

caserío de Agua Clara, a 10,64 Km como se muestra en la figura 11. Una vez en el caserío se accedió al cruce con el río Mitare.

La recolección de las muestras se realizó de forma sistemática, tomando 72 muestras de roca fresca, donde la secuencia estratigráfica lo permitía por presentar cubiertos de hasta varios decenas de metros (apéndice 6), a una distancia estratigráfica de tres metros, obteniendo un total de 1400 m aproximadamente de la secuencia estratigráfica. La ubicación estratigráfica de las muestras recolectadas se presenta en la columna estratigráfica del apéndice 8. Las muestras recolectadas fueron colocadas en bolsas plásticas y debidamente rotuladas para el traslado y el posterior tratamiento en el laboratorio.

Simultáneamente, se realizó el levantamiento de la columna estratigráfica, a partir de la descripción del afloramiento y de las muestras de mano. La columna fue levantada por paquetes donde la roca presentaba la misma característica. Las propiedades que fueron tomadas en cuenta para la descripción son el color de la roca fresca y meteorizada, la textura, la presencia de estructuras sedimentarias, presencia de fósiles y cambios mineralógicos importantes que pueda presentar la roca.

Para complementar el estudio, se incorporaron al conjunto de muestras de la Formación Agua Clara en la localidad indicada anteriormente, otros dos conjuntos de muestras, a saber: 6 muestras correspondientes al tope de la Fm. Pedregoso (Infrayacente), colectadas por Noya (2001) y 5 muestras provenientes de la base

de la Fm. Cerro Pelado, inmediatamente suprayacentes al contacto con la Fm. Agua Clara, y colectadas por Guerra (2002).

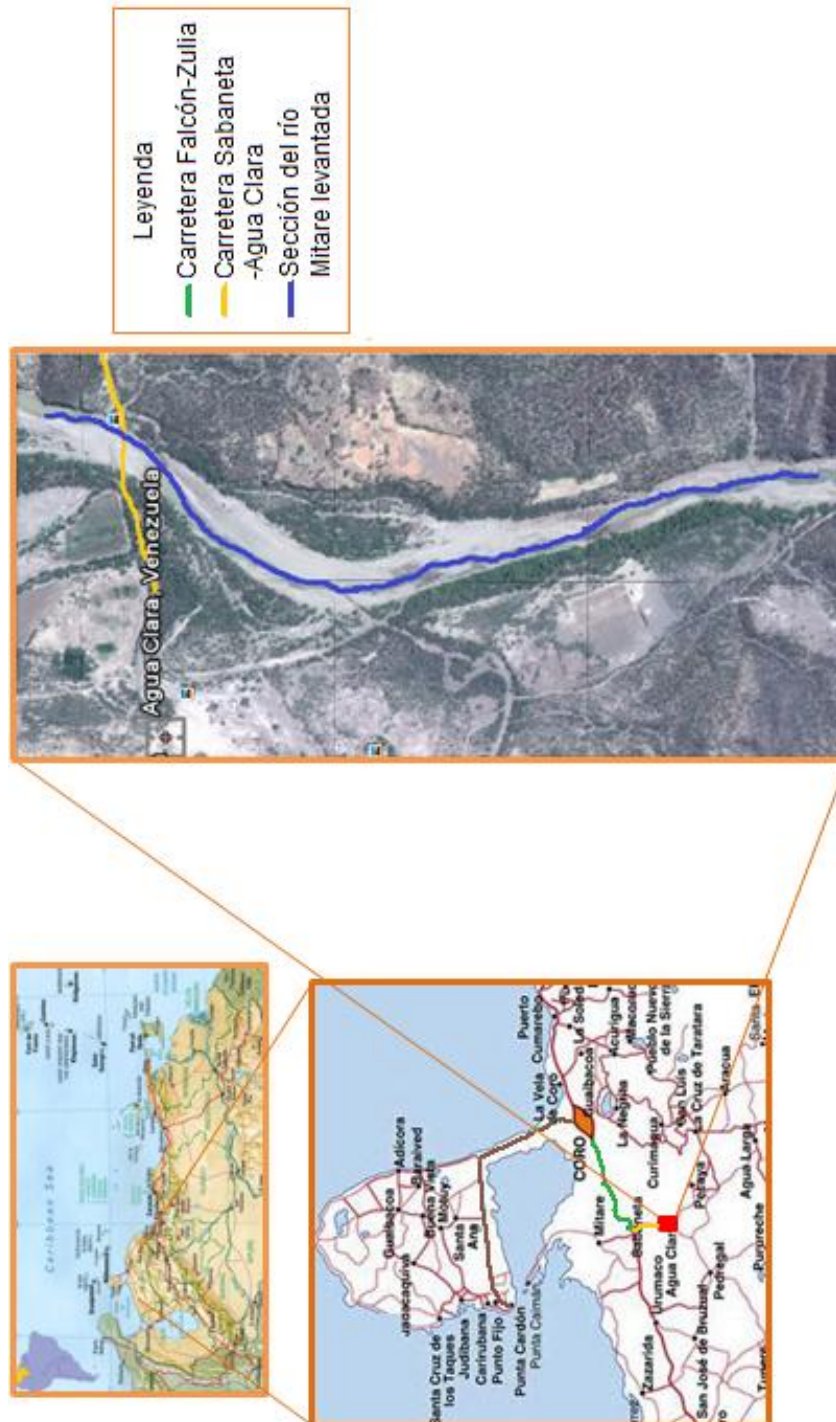


Figura 11: Ubicación de la zona de recolección de las muestras.

3.2.- ETAPA DE LABORATORIO

En esta etapa se realizó un tratamiento físico a las muestras, que consta de la fragmentación y pulverización de las mismas, donde el producto resultante fue empleado para el posterior tratamiento químico y llevar las muestras a solución y culminado con el análisis químico de las soluciones generadas.

3.2.1.- Tratamiento físico

Antes de realizar la pulverización de las muestras, éstas se fragmentaron con una mandarina con la finalidad de facilitar el trabajo. Las muestras fragmentadas presentan un tamaño alrededor de 2 cm.

Posterior a la disgregación, se realizó la pulverización de las muestras. Para ello se tomó una porción de éstas, y se colocó en el equipo de molienda Shatterbox. Las muestras pulverizadas se almacenaron en envases plásticos con tapas, debidamente rotulados.

3.2.2.- Tratamiento químico para determinación elemental

Para determinar los elementos mayoritarios, minoritarios y traza es necesario llevar las muestras a solución. Para esto, se empleó el método de fusión alcalina propuesto por Liberatore (1993, 1994). Este método requiere de la preparación de un fundente, el cual consiste de una mezcla de metaborato de litio (LiBO_2) y tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) en una relación 1:1. Se mezcló la fracción de la muestra a analizar con el fundente en una relación 5:1 y fué colocado en una

mufla a 900°C, generándose una perla que se disolvió en 50 ml de ácido nítrico (HNO₃) al 10 % con agitación constante a una temperatura alrededor de 50 °C. Una vez disuelta la muestra se filtró por gravedad la solución resultante.

La solución filtrada se trasvasó a balones aforados de 100 ml y se enrasó con agua destilada. Estas soluciones fueron finalmente guardadas en envases de plástico y debidamente rotuladas, para medir posteriormente sus atributos químicos.

3.2.3.- Determinación elemental

Para determinar los elementos mayoritarios Si, Al, Fe, Ca y Mg, y los elementos minoritarios y traza Mn, Zr, V, Cr, Zn, Sr, Sc, La, e Y, se realizó por la técnica de espectrometría de emisión óptica de plasma inductiblemente acoplado (EEO-ICP), empleando un espectrómetro marca Horiba Jobin-Ybon, modelo Última 2. Fueron tomadas las concentraciones de los elementos químicos que estuvieron por encima del límite de cuantificación (apéndice 3).

Para validar los datos obtenidos se realizaron curvas de calibración a partir de patrones multielementales. De igual forma se determinó la exactitud a partir de la comparación con patrones certificados nacionales e internacionales, los cuales están disponibles en el laboratorio de plasma del instituto de Ciencias de la Tierra-UCV. Por último se determinó la precisión de los datos, pasando 2 réplicas de 5 muestras repartidas a lo largo de la columna estratigráfica (apéndice 4). La

obtención de estos parámetros estadísticamente es explicado en el apéndice 1. La tabla de datos resultante es observada en el apéndice 5.

En la figura 12 se muestra el diagrama de flujo que explica en forma simplificada el procedimiento a realizar durante la metodología experimental.

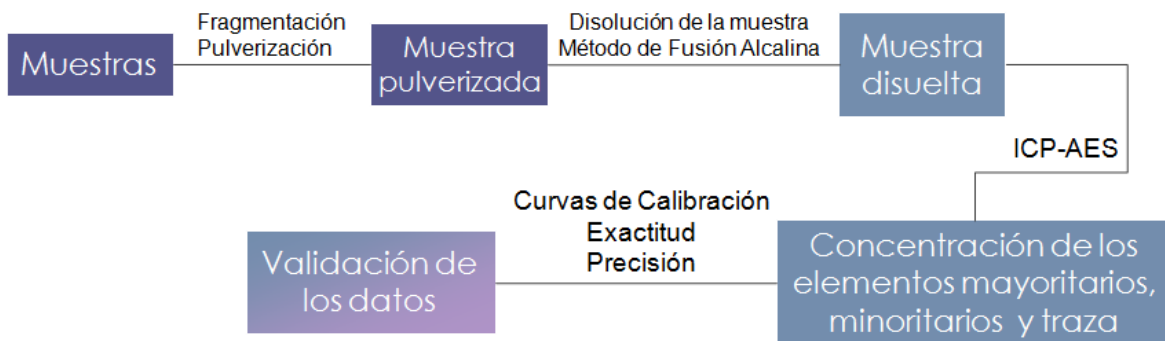


Figura 12: Esquema metodológico para la etapa de laboratorio

3.3 TRATAMIENTO DE DATOS

Una vez obtenidas las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza, fue realizado el tratamiento de los datos. Para ello, como primer paso, en los casos donde la concentración de los elementos fue menor al límite de cuantificación, se colocó la mitad de mencionado valor. A continuación se elaboraron perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual, determinando las variaciones que puedan existir a lo largo de la secuencia estratigráfica en las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza determinados. Seguidamente se realizó un análisis exploratorio de datos, el cual consistió en la elaboración de histogramas y cajas gráficas, empleando el programa Statistica 8, que ayudaron al entendimiento del patrón de distribución y las anomalías de cada

una de las variables, así como a observar las relaciones que puedan existir entre las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza determinados anteriormente.

Para los análisis estadísticos multivariados es importante que el comportamiento de los elementos presente una distribución normal. La falta de dicha distribución en las variables puede ocasionar que estos análisis estadísticos-inferenciales no sean válidos (Salvador y Gargallo, 2003). Sin embargo, durante los procesos sedimentarios puede ocurrir una superposición de condiciones que controlan la distribución de los elementos químicos en las rocas sedimentarias, trayendo como consecuencia que el comportamiento de los elementos se aleje de la normalidad. Para comprobar la distribución normal que puedan presentar cada elemento, se realizó la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov.

Por último, se emplearon herramientas de estadística multivariada, como análisis de factores y análisis de conglomerados, empleando los programas Statistic 8 y MVSP respectivamente, para determinar la relación entre las variables con la finalidad de determinar las posibles quimiofacies que puedan estar presentes.

Las herramientas empleadas para el tratamiento de los datos son explicados más explícitamente en el apéndice 4. En la figura 13 se muestra el diagrama de flujo que explica de forma simplificada el procedimiento realizado en el tratamiento de los datos.

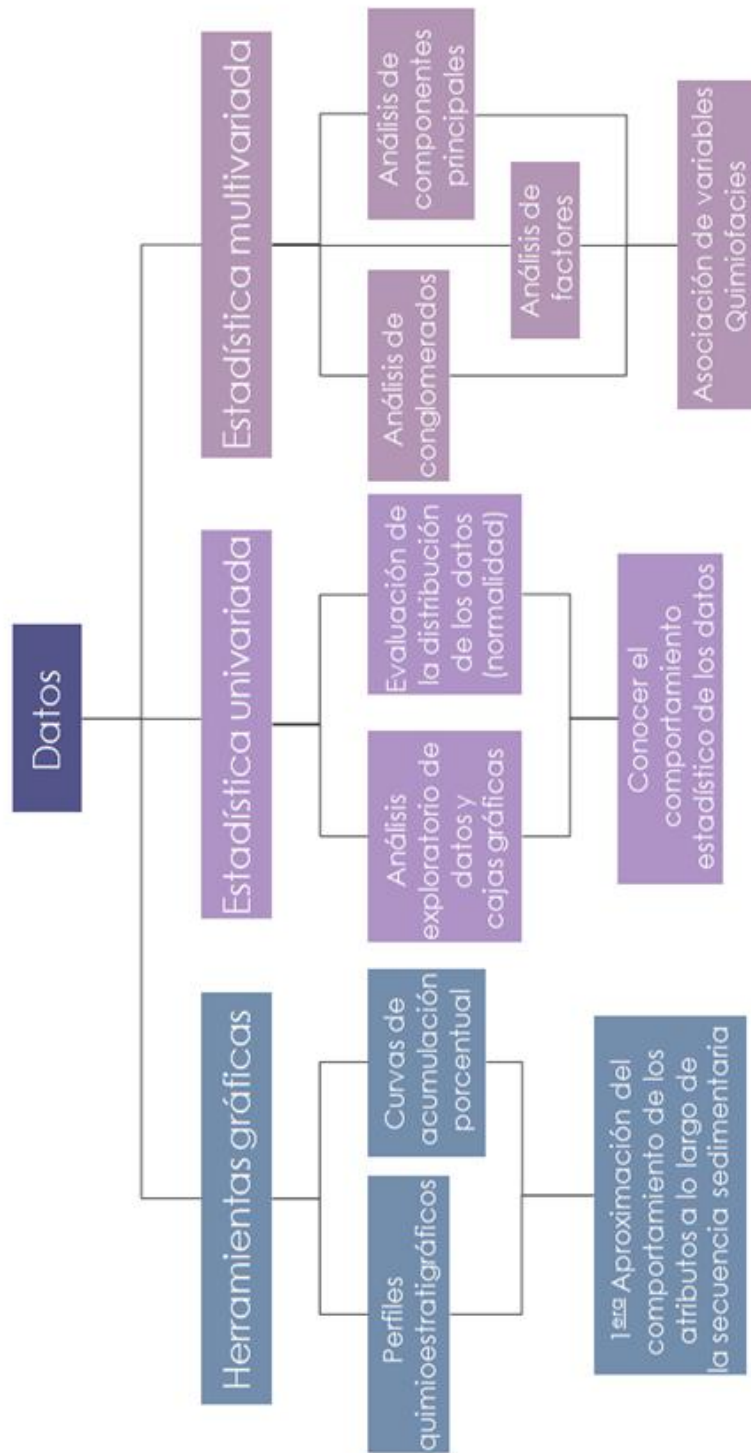


Figura 13: Esquema metodológico del tratamiento de datos.

4.- Resultados y Discusión

A continuación son presentados los resultados obtenidos a partir de la metodología experimental y su respectiva discusión.

4.1.- Descripción general del trabajo de campo

Primero se presenta una descripción general de los afloramientos seguido de la columna estratigráfica.

En la Formación Agua Clara en su sección tipo del río Mitare, se observó una secuencia caracterizada por cuerpos lutíticos. En la región levantada, la columna estratigráfica presentó un espesor de 1412m (apéndice 6, Figura 14). A partir de las características litológicas y las variaciones determinadas dentro de la secuencia estratigráfica entre las lutitas, lutitas-limosas y lutitas calcáreas, se puede mencionar que la Formación Agua Clara fue subdividida en 23 paquetes (figura 14). Con la información litológica recolectada en campo y en imagen satelital (Google Earth) se realizó un croquis de la zona de estudio (figura 15), ubicándose geográficamente los datos obtenidos.

Estudio quimioestratigráfico de la Formación Agua Clara (Mioceno Temprano), Cuenca de Falcón, Venezuela

Periodo	Época	Localidad	Formación	Paquete	espesor ind (m)	espesor acu (m)	Columna Litológica	Estruc. Sed.	Textura
Neógeno	Mioceno Temprano	Río Mitare	Agua Clara			1412			
				23	4	1408			
				22	5	1403			
					871				
				21	4	532			Fisil
				20	6	528			
						522			
				19	21				Fisil
						504			
					57,5				
				18	9	446,5			
						437,5			
				17	4				
				16		423,5			
						422,5			
				15	21				
						401,5			
				14	14				Masiva
						387,5			
				13	12				
				12	3	375,5			
						372,5			
				11	22				
				10	3	350,5			
		347,5							
9	6								
		341,5							
		317,5							
8	18								
		299,5							
7	12				Fisil				
		287,5							
6	24				Fisil				
		263,5							
		185							
		78,5							
5	15								
4	3	63,5							
		60,5							
3	15				Masiva				
		45,5							
2	9				Masiva				
		36,5							
1	9				Masiva				
		27,5							
			Pedregoso						

Figura 14: Resumen de la columna estratigráfica de la Formación Agua Clara realizada de la información recolectada en el trabajo de campo

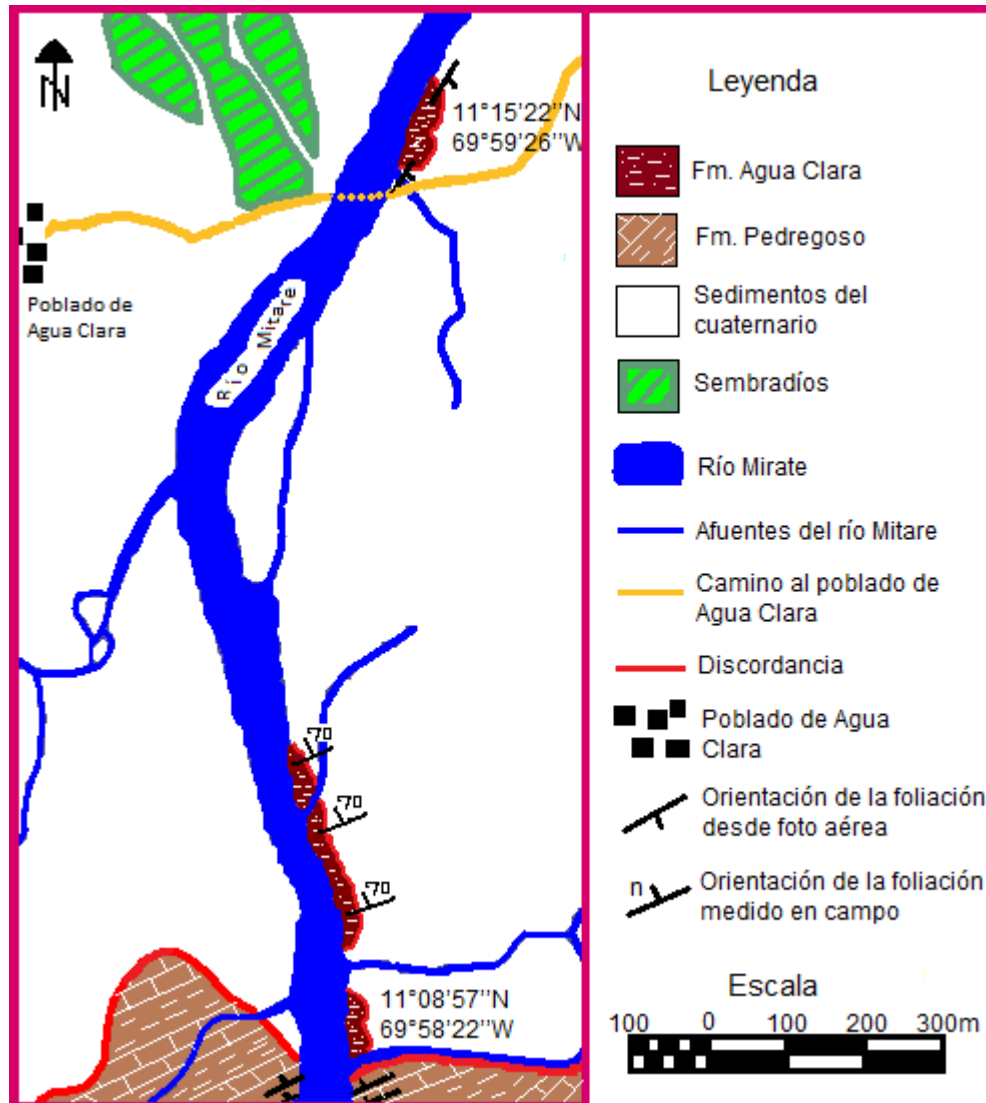


Figura 15: Croquis de la zona de estudio, realizado de los datos obtenidos en campo y de lo observado a partir de la imagen satelital empleando el programa Google Earth (2011) como herramienta.

Los afloramientos se encontraban en la región oriental del río, éstos presentan una altura máxima de alrededor de 6 metros. En sentido sur-norte recorriendo el afloramiento se observa una erosión importante en las lutitas. Los afloramientos

con mayores alturas, presentaron en forma discordantes sedimentos del cuaternario (figura 16).

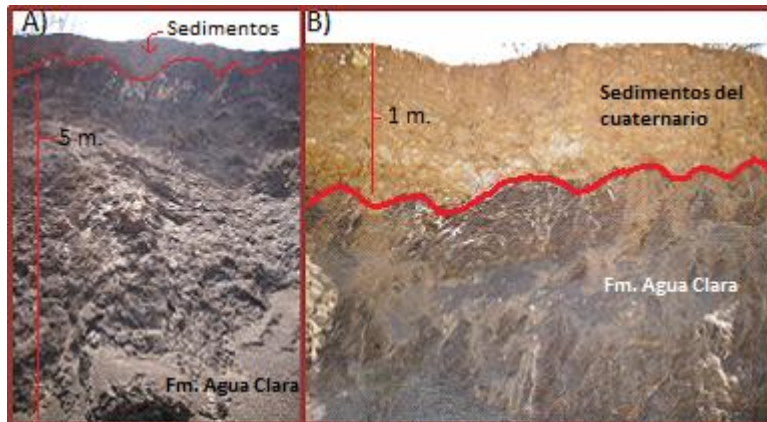


Figura 16: Fotos de afloramientos de la Fm. Agua Clara. A) foto del afloramiento 1 al límite con la Fm. Pedregoso. B) foto de de la discordancia de los sedimentos del Cuaternario con la Fm. Agua Clara. La línea ondulada representa la discordancia que separa a la Formación Agua Clara y los sedimentos del Cuaternario.

Se observa un alto grado de alteración en los afloramientos, principalmente en 5 regiones donde pasan los drenajes afluentes al río Mitare erosionando y cubriendo a los afloramientos con los sedimentos que estos transportan. El límite entre las Formaciones Pedregoso y Agua Clara se observó cubierto por sedimentos del cuaternario (figura 16). El límite de la Formación Agua Clara con la Formación Cerro Pelado no es observada en la sección tipo del río Mitare.



Figura 17: Fotos de la Fm. Agua Clara en el límite con la Fm. Pedregoso. A) imagen de la región cubierta. B) sección suprayacente de la Fm. Pedregoso.

En cuanto a la columna estratigráfica (descrita detalladamente en el apéndice 6), se puede mencionar que la Formación Agua Clara se pueden diferenciar litologías que varían entre lutitas, lutitas-limosas y lutitas calcáreas. Las lutitas presentan una pequeña proporción de material tamaño limo, siendo este aporte de mayor importancia hacia la sección inferior de la columna, estas poseen una fábrica soportada por granos. Los granos tamaño limo son pocos redondeados y presentan una baja esfericidad. La cementación es observada hacia el tope de la Formación, donde los sedimentos se encuentran cementados por el carbonato. En esta misma sección se observa una alta acumulación de materia orgánica y de conchas de organismos marinos (figura 14). El color de las lutitas varía de gris oscuro a gris verdoso, donde este último fue observado hacia la zona central de la columna (apéndice 6).

Las estructuras sedimentarias determinadas en la sección estudiada son laminación paralela, nódulos y concreciones (figura 14).

En la secuencia levantada se distingue sin ninguna tendencia aparente yeso, calcita y otras sales secundarias que no tienen un desarrollo cristalino claro. De igual forma hacia el tope de la Formación fueron descritas algunas vetillas de azufre (apéndice 6). Lo anteriormente expuesto indica una removilización de los elementos químicos por procesos secundarios, ya que en un ambiente sedimentario, el agua percola a través de la roca sin un patrón específico movilizándolo a los elementos químicos. Cuando las condiciones fisicoquímicas fueron favorables se produjo la sedimentación de mencionados minerales.

A las muestras recolectadas en campo se les determinó las concentraciones de los elementos con los cuales se logró inferir las condiciones de sedimentación y la fuente de los sedimentos a partir del conocimiento del comportamiento elemental. A continuación son presentadas las interpretaciones alcanzadas.

4.2.- Comportamiento elemental

En esta sección se va a discutir la respuesta que presentan los elementos químicos estudiados frente a las condiciones fisicoquímicas durante la meteorización, erosión, sedimentación, litificación y diagénesis de los sedimentos que conforman la Formación Agua Clara.

Cuando una roca está en superficie, los agentes de meteorización reaccionan con los minerales. Por otra parte, dependiendo de la estabilidad que presenten dichos minerales junto con la intensidad de la meteorización, se van a disgregar de forma total o parcial (Mason y Moore, 1984), liberando a elementos químicos al medio. El

comportamiento de los elementos va a depender en gran medida de su potencial iónico, y de las condiciones de pH y Eh del medio.

El Al durante los procesos sedimentarios es estable dentro de una estructura mineral, bien sea arcilla cuando la meteorización es de incipiente a elevada o formando oxi-hidróxidos de Al en los casos que la meteorización es extrema, por presentar un potencial iónico alto (6), trayendo como resultado que éste sea denominado elemento inmóvil (Fralick y Kronberg, 1997).

Cuando un elemento químico presenta una tendencia positiva con el aluminio, significa que éste se encuentra asociado a las fases de las arcillas, debido que aumenta su concentración al incrementar la proporción de las arcillas. Éstos pueden tener una procedencia común ó ser aportados por fuentes diferentes durante los procesos sedimentarios. Para diferenciar entre estos dos comportamientos, Fralick y Kronberg (1997) sugieren que los elementos que presentan una tendencia positiva cercana al origen, provienen de una misma fuente, denominándolos elementos inmóviles, siendo estables dentro de la estructura mineral, como el caso del Al. Los elementos que no cumplan con esta tendencia, son aquellos que son sorbidos en las arcillas, éstos pueden ser intercambiados por otros que se encuentren en el medio.

En las gráficas de los elementos químicos versus el aluminio (figura 18), se puede observar una dispersión importante de los datos. Ésto podría ser consecuencia de la respuesta de los mismos ante los procesos sedimentarios. Sin embargo al ser tan marcada puede ser indicativo de errores analíticos durante el tratamiento de

las muestras o la determinación de las concentraciones elementales en el ICP-AES. No obstante, con estas gráficas se logró inferir que los elementos asociados a las fases de las arcillas son V, Y, La, Cr y Sc, por presentar una tendencia positiva con el Al, a pesar de observarse una dispersión alta (figura 18). Esta relación es corroborada a partir del análisis de conglomerados y del análisis de factores, que agrupan a estos elementos basados en el comportamiento que estos presentan a lo largo de la secuencia estratigráfica. La información que arrojan los métodos de análisis mencionados se discuten en el apartado de estadística multivariada.

A apoyados en las observaciones de Fralick y Kronberg (1997), se puede indicar que de los elementos asociados a las arcillas mencionados anteriormente, se consideran como inmóviles al Sc y La, debido que su tendencia positiva intercepta al eje cerca a cero. En el caso del V la tendencia no se acerca al origen, por ende se podría interpretar que están asociados con Al como fase sorbida en la superficie en minerales de arcilla, pero no necesariamente inmóviles. La dispersión del Y puede estar asociada a su movilización por posible presencia de fosfatos, no estudiados en este trabajo.

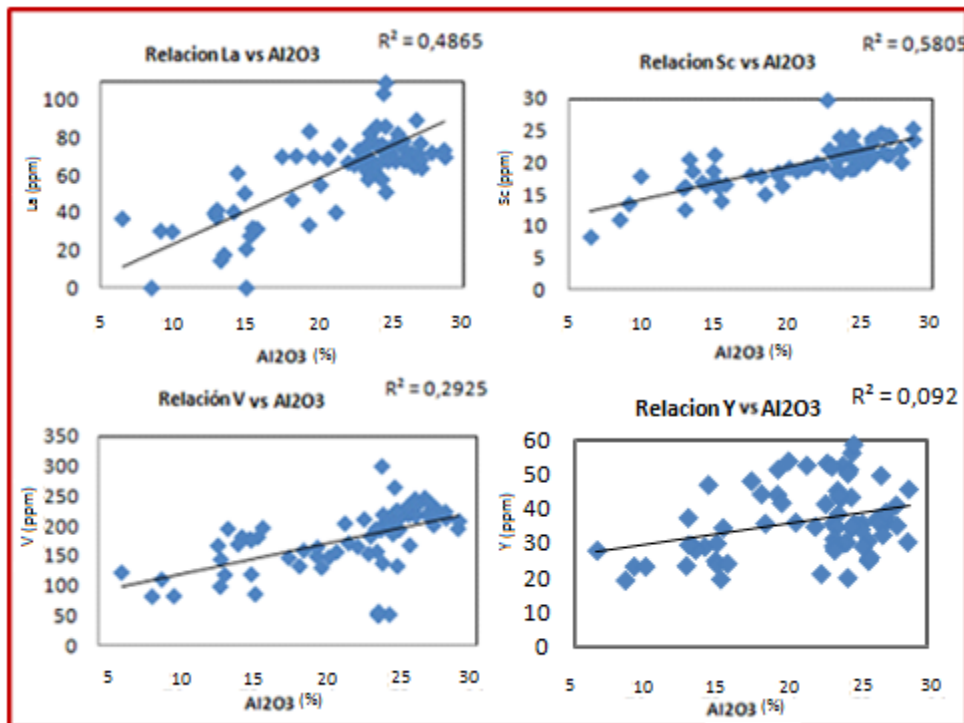


Figura 18: Gráficos de dispersión que reflejan la correlación positiva con el Al₂O₃.

Los elementos Ca y Zr respecto al Al presentan una correlación negativa (figura 19). El Ca se puede relacionar con carbonatos y yeso, minerales que están presentes a lo largo de la secuencia estratigráfica. Esta relación inversa se encuentra apoyada en el análisis de factores, en el cual señala que los elementos interpretados como fracción arcillas y el Ca cambian al unísono pero en forma contraria. La tendencia es producto de la disminución del aporte de material clástico a medida que va ocurriendo la sedimentación en ambientes más carbonáticos. En el caso del Zr se puede interpretar que se encuentra asociado a un material tamaño limo disminuyendo su concentración a medida que aumenta la proporción de arcillas, controlado por la energía del medio.

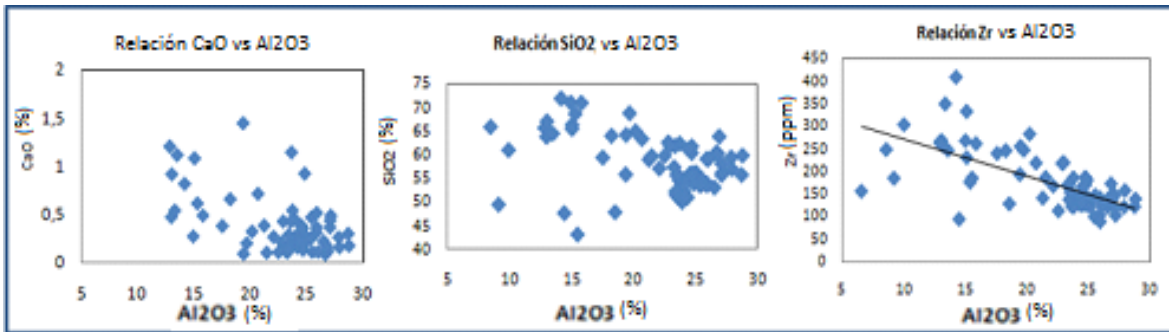


Figura 19: Gráficos de dispersión que reflejan correlación negativa con el Al₂O₃.

El Zr presenta una correlación positiva con el Si (figura 20), condición que es apoyada por la relación elemental determinada en el análisis estadístico multivariado. Mencionado comportamiento ayuda a asociar al Zr con un material tamaño limo (en su fase mineralógica, circón) y no formando parte de la fracción pesada.

La alta dispersión que se observa entre Si y Al (figura 19), demuestra que la separación entre estos no ocurre por una variación hidrodinámica, también puede estar involucrado un control químico que condiciona el comportamiento del mismo. El Si puede estar formando parte de la estructura cristalina de aluminosilicatos que puedan estar presentes como consecuencia de una meteorización insipiente.

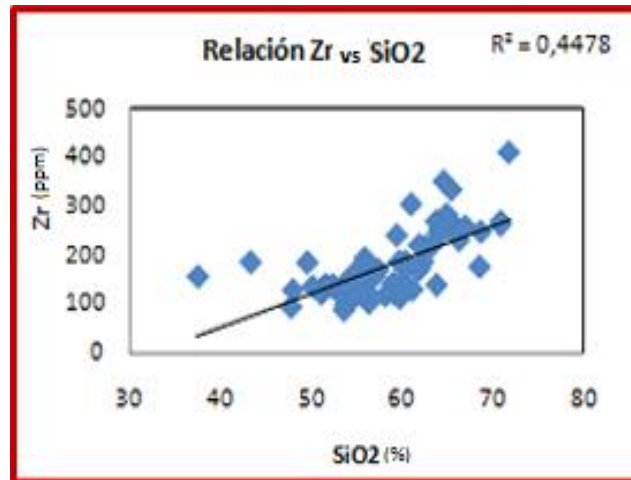


Figura 20: relación interelemental Zr vs SiO₂.

4.3.- Procedencia sedimentaria

Para determinar la posible fuente de sedimentos que dieron origen a las rocas características de Formación Agua Clara, se aplicaron gráficos de dispersión empleando relaciones interelementales que ayuden a discriminar entre los diferentes aportes litológicos. La generación de estos gráficos está basada en el empleo de elementos que presenten un comportamiento geoquímico inmóvil frente a los procesos de sedimentación, ya que estos no son alterados por meteorización, transporte y diagénesis durante la formación de la roca. Dinelli *et al.* (2002) sugiere el empleo de las relaciones interelementales Cr/V y Y/Ni para determinar la composición de la fuente de los sedimentos, ya que estos elementos presentan buena tendencia a la inmovilidad.

Para este estudio se sustituyen los valores de Ni por la concentración de Sc, ya que estos no fueron determinados. El Sc presenta una afinidad con las rocas

máficas y a su vez presenta un comportamiento inmóvil en este estudio, teniendo el mismo comportamiento que el Ni. En el gráfico Cr/V vs Y/Sc (figura 21) se puede observar, con una baja dispersión de los datos, que el material parental cae dentro del campo propuesto por Dinelli *et al.*, para sedimentos provenientes de fuentes metamórficas félsicas. Para corroborar que la modificación del gráfico sugerido por Dinelli *et al.* (2002) se puede aplicar correctamente, se tomaron en cuenta los patrones de roca granítica MA-N y Ga, el patrón de un esquisto (NASC) (Condie, 1993) y el patrón de una granulita félsica (FEGR) (Gao *et al.*, 1998)

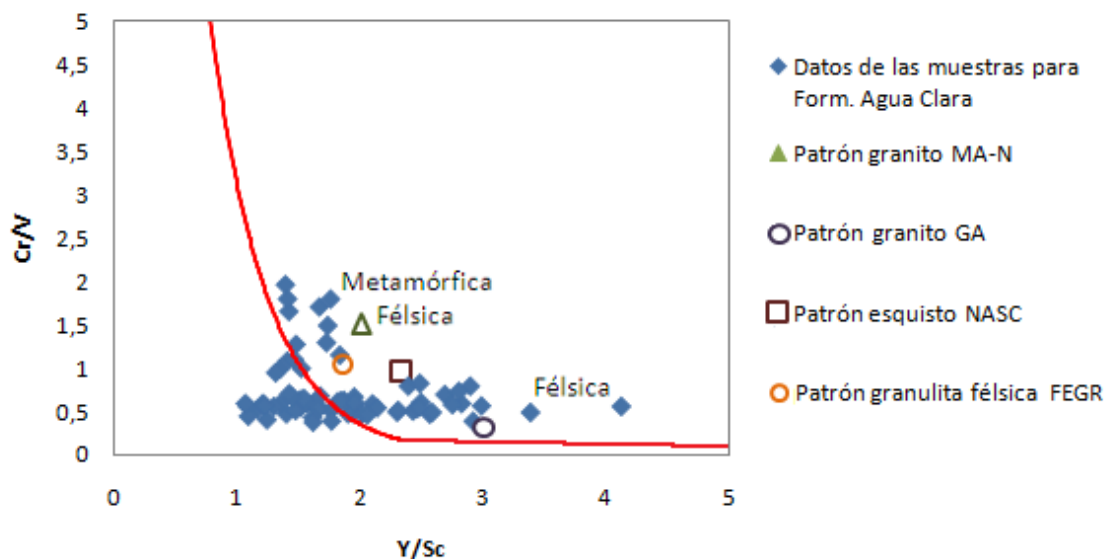


Figura 21: Diagrama Cr/V vs Y/Sc utilizados para determinar la procedencia sedimentaria. La línea roja es la línea de tendencia se propuesta por Dinelli *et al.* (Modificado de Dinelli *et al.*, 1999).

De igual forma, la gráfica que muestra la relación entre el Sc y Cr (figura 22) ayuda a determinar la fuente de sedimentos. Relaciones altas entre Sc y Cr representan

una composición máfica. Para definir el campo máfico se tomaron los valores reportados de Cr (360 μ g/g) y Sc (22 μ g/g) de un basalto geostándar (BE-N) (círculo rojo), mientras que para el campo félsico se tomaron valores de Cr (3 μ g/g) y Sc (0,2 μ g/g) de un granito geostándar (MA-N) (triángulo rojo). De la gráfica generada en este estudio (figura 22) se puede inferir una composición intermedia-félsica, ya que los datos se encuentran entre los campos señalados, pero con una tendencia hacia la composición félsica.

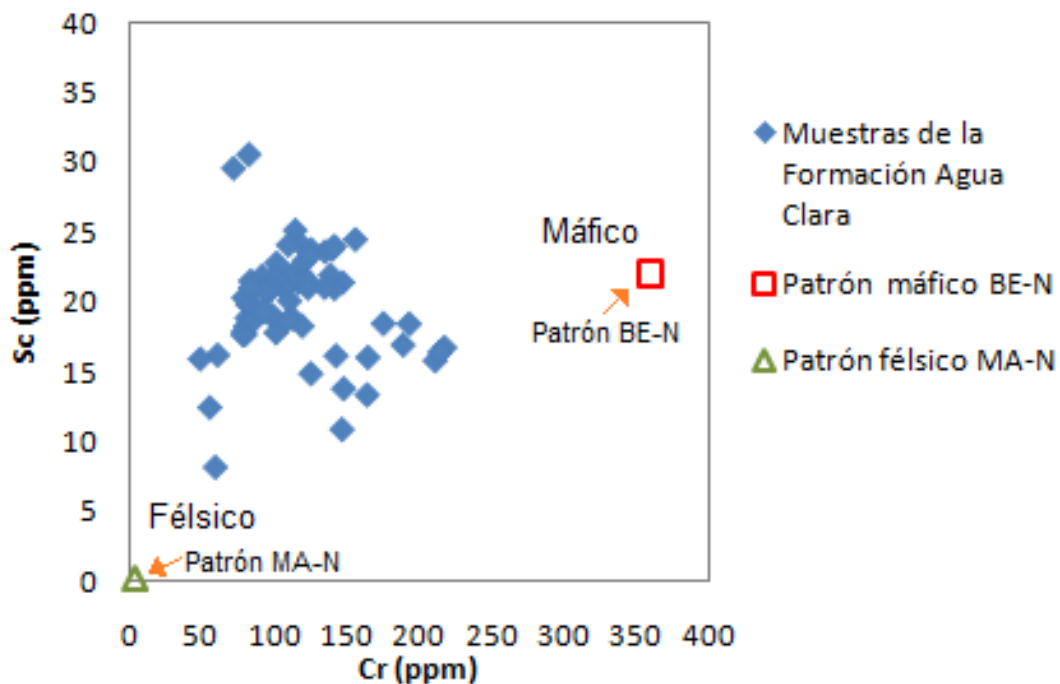


Figura 22: Relación interelemental Sc vs Cr, para discriminar fuente de sedimentos.

Se puede resumir entonces, que los sedimentos que conforman la Formación Agua Clara presentan una composición félsico-metamórfica a intermedio, siendo esto concordante con la información suministrada de los estudios anteriores en la

Cuenca de Falcón (Noya, 2001; De Abreu, 2005; Avila, 2006; Méndez, 2006; Valencia, 2007; Romero, 2007 y Guerrero, 2008).

Al igual que la composición de los sedimentos que conforman a la Formación Agua Clara, es importante determinar el ambiente tectónico. Para ello, se basó en el análisis de las tendencias elementales asociadas a las diferentes condiciones tectónicas. Bathia y Crook (1986) emplearon parámetros de discriminación de elementos traza en la graficación de La/Y vs Sc/Cr para la diferenciación entre los diversos ambientes tectónicos. Los datos obtenidos de la Formación Agua Clara (figura 23) caen dispersos entre los campos arco de isla continental, margen continental pasivo y margen continental activo; una sección importante del set de datos queda por encima de los dos últimos casos. Los resultados obtenidos son similares a los señalados por Holail y Moghazi (1998) empleando esta gráfica como herramienta. Los autores argumentaron que este diagrama tectónico, propuesto por Bhatia y Crook (1986) para areniscas, no necesariamente es aplicable a otras litologías, como es el caso de la Formación Agua Clara. Por otra parte, el comportamiento elemental podría ser indicativo que el material parental corresponde a un orógeno reciclado, consecuencia del levantamiento generado por la interacción de la Placa Caribe con la Placa Suramericana.

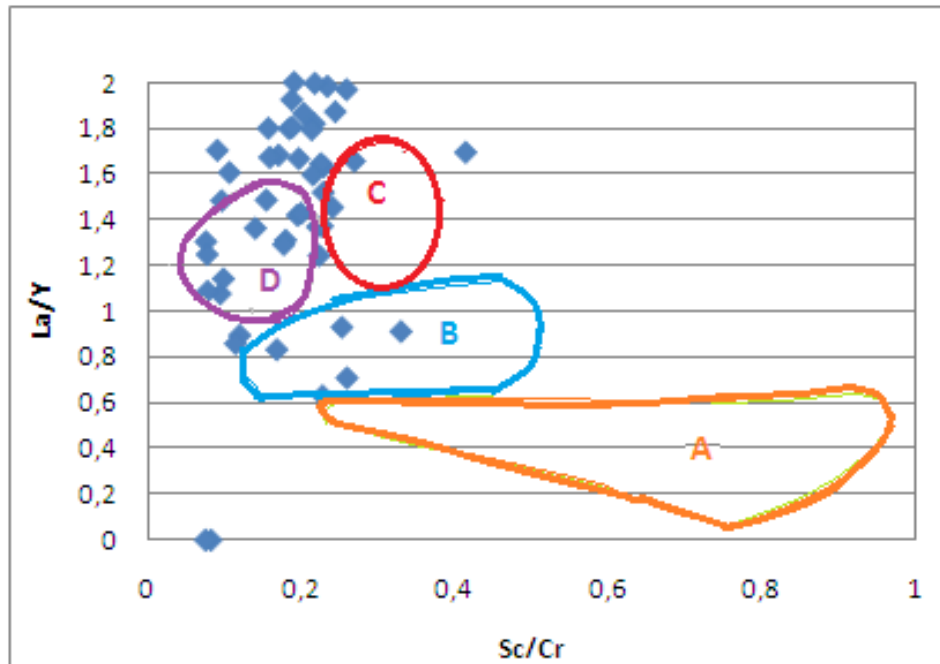


Figura 23: Diagrama de discriminación tectónica (Bhatia y Crook, 1986). A: Arco de Isla oceánico; B: arco de isla continental; C: margen continental activo; D: margen continental pasivo.

Parte del material parental podría estar asociado a un reciclaje sedimentario producto del levantamiento isostático de las regiones adyacentes a la zona de sedimentación, principalmente las ubicadas hacia el noreste y al sur de la misma (Baquero *et al.*, 2009). Esta aseveración se encuentra apoyada en el mapa de isópacos de la Formación Agua Clara (Figura 24), la cual muestra los sectores que se encontraban levantados en el momento de la sedimentación de la Formación Agua Clara, pudiendo ser estas zonas de aporte sedimentario. De igual forma, no hay que dejar a un lado el aporte que pueda generar Paraguaná que en ese momento ya se encontraba como un alto topográfico (figura 24), aunque dicha

contribución no sea significativa frente al aporte félsico determinado para la Formación Agua Clara.

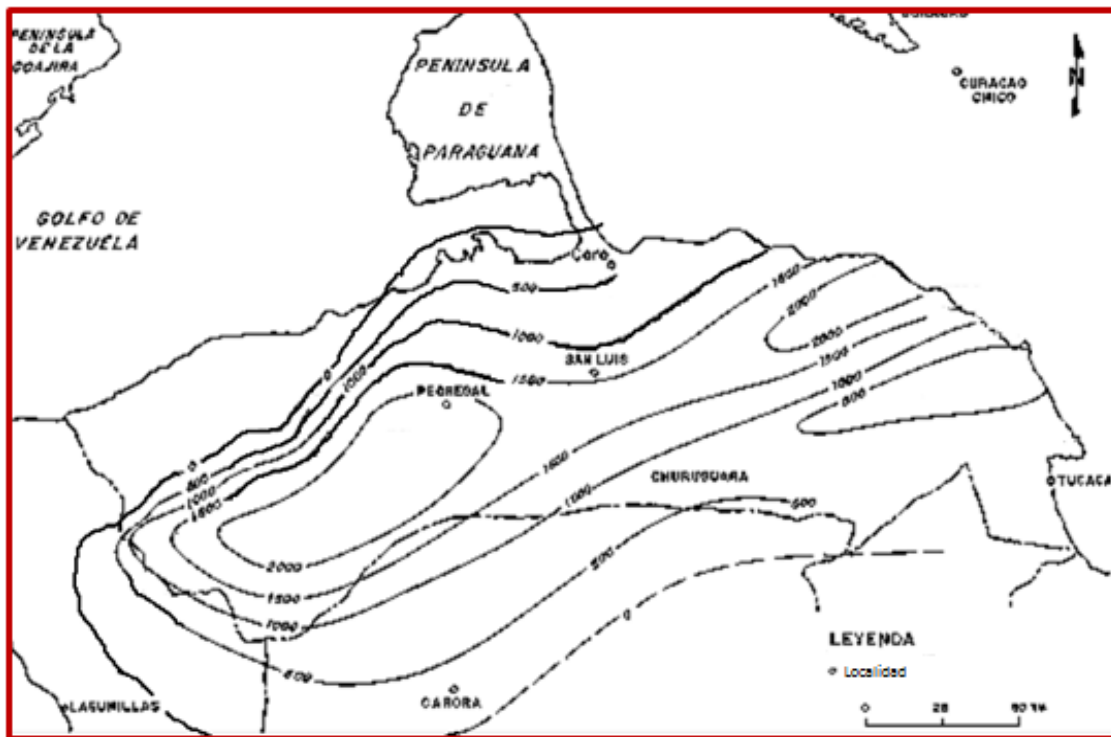


Figura 24: Mapa de isópacos de la Formación Agua Clara y equivalentes (modificado de Wheeler, 1959)

Se propone como posible fuente de sedimentos la Cordillera de la Costa, conformada por rocas metamórficas cretácicas, rocas sedimentarias y algunas rocas ígneas máficas y félsicas, ya que constituía un alto topográfico importante en esa época. Aseveración apoyada en trabajos como Méndez (2006) y Romero (2007). Otro posible aporte sedimentario podrían ser Las Napas de Lara, que surgen de la colisión de la Placa Caribe con la Placa Suramericana durante el

Eoceno Medio (Baquero *et al.*, 2009). El aporte sedimentario proveniente de los Andes venezolanos es descartado ya que su levantamiento ocurre a partir del Mioceno Medio.

4.4.- Condiciones redox

Los elementos traza que son empleados como buenos indicadores de condiciones redox, son aquellos que presentan cambios en su estado de oxidación, los que están controlados por la especiación y los que pueden precipitar como sulfuros en ambientes sulfato-reductores. Diversos autores (Algeo y Maynard, 2004; Rimmer, 2004; Eusterhues *et al.*, 2005; McKay *et al.*, 2007 y Zhou y Jiang, 2009) utilizan relaciones interelementales con los elementos Ni, V, Cr, Cu, Co, Mo, U, S y Pb con este fin.

Por los elementos determinados en este trabajo resulta complicada la determinación de las condiciones redox. Los elementos Mo, Cu, Ni, Co y U no fueron reportados, debido a que las concentraciones obtenidas para estos se encontraban por debajo del límite de cuantificación, siendo éstos fundamentales para tal fin.

En este estudio se empleó la relación V/Cr para determinar las condiciones redox, que ha sido propuesto por Jones y Manning (1994), donde sugieren que valores de la relación V/Cr menores a 2 pueden inferirse como condiciones óxicas, valores entre 2 y 4,25 son asociadas a condiciones disóxicas, mientras que valores mayores a 4,25 están relacionadas a condiciones subóxicas a anóxicas. En este

caso, no se puede inferir el estado oxido-reductor predominante con solo este parámetro, ya que el perfil quimioestratigráfico de la relación V/Cr (figura 25) no arroja cambios importantes en las condiciones de sedimentación durante la depositación, bajo un ambiente predominantemente óxico. Por otra parte, los elementos químicos utilizados en esta sección pueden estar controlados por una superposición de eventos sedimentarios.

La presencia de colores oscuros y verdosos determinados a lo largo de la secuencia estratigráfica son indicativos que las condiciones de sedimentación presentan bajas concentraciones de oxígeno prevaleciendo una condición al menos disóxica. Esta característica se observó mucho más marcada hacia el tope de la formación, encontrándose altas proporciones de materia orgánica y olor a hidrocarburo.

Las variaciones que han sido determinadas en las condiciones redox que prevalecieron durante la sedimentación de la Formación Agua Clara, no fueron determinantes para la distribución elemental encontrado. La mencionada aseveración es apoyada por el análisis estadístico multivariado, los cuales no agrupa a los elementos característicos de un control redox en el ambiente de sedimentación.

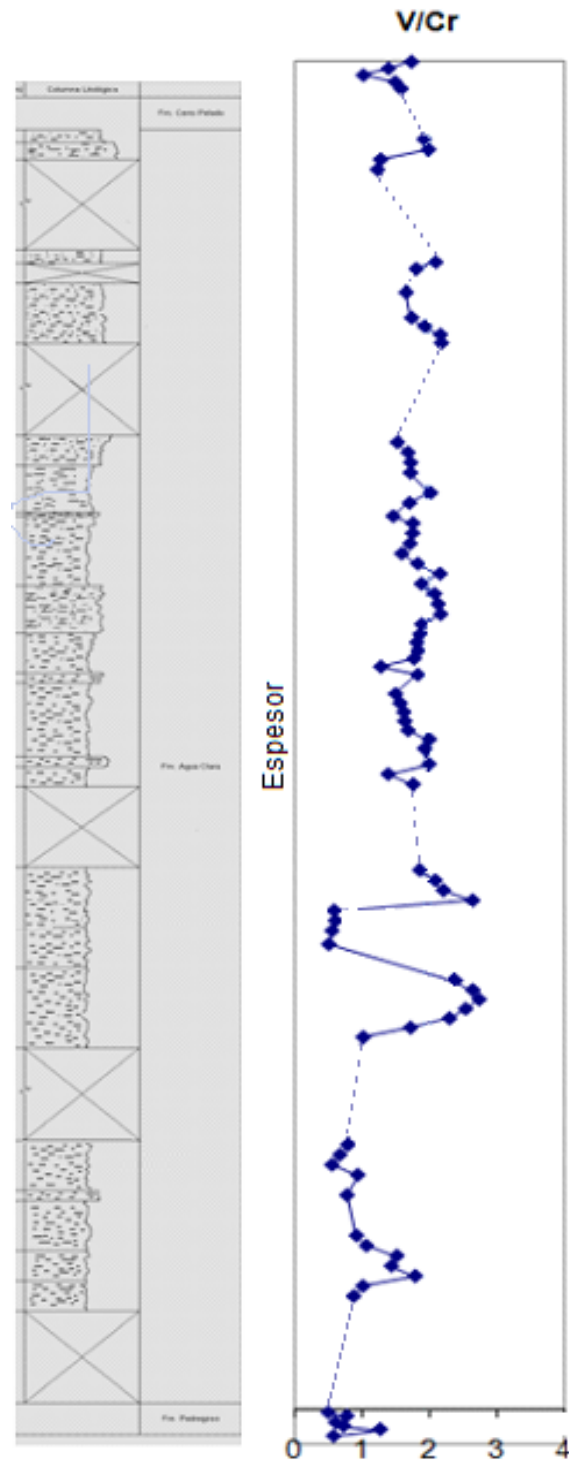


Figura 25: Perfil quimioestratigráfico y curva de acumulación porcentual de la relación V/Cr como indicador de condiciones redox. Las líneas pespunteadas son los límites entre las diferentes condiciones redox durante la sedimentación de la Formación Agua Clara.

4.5.- Perfiles quimioestratigráficos

En esta sección se discute el comportamiento de los elementos químicos a lo largo de las secuencias estratigráficas. Basados en las inflexiones importantes en los perfiles quimioestratigráficos y en las curvas de acumulación porcentual, se establecieron de forma preliminar, los sectores donde ocurrieron cambios significativos en las condiciones de sedimentación. En la figura 26 se presentan los perfiles quimioestratigráficos de las variables determinadas que muestran de forma clara las inflexiones antes mencionadas.

Correlacionando los perfiles quimioestratigráficos entre los elementos, se puede mencionar que algunos de estos presentan tendencias similares en cuanto a las variaciones relativas de las concentraciones, relacionándose a respuestas similares frente a los procesos de sedimentación. En base a esto se asociaron los elementos de la siguiente forma: Asociación 1: Al_2O_3 , Sc, Y, La, y V; Asociación 2: SiO_2 , Cr y Zr; Asociación 3: CaO, Mn, Sr; y Asociación 4: Fe_2O_3 , MgO y Zn (Figura 24).

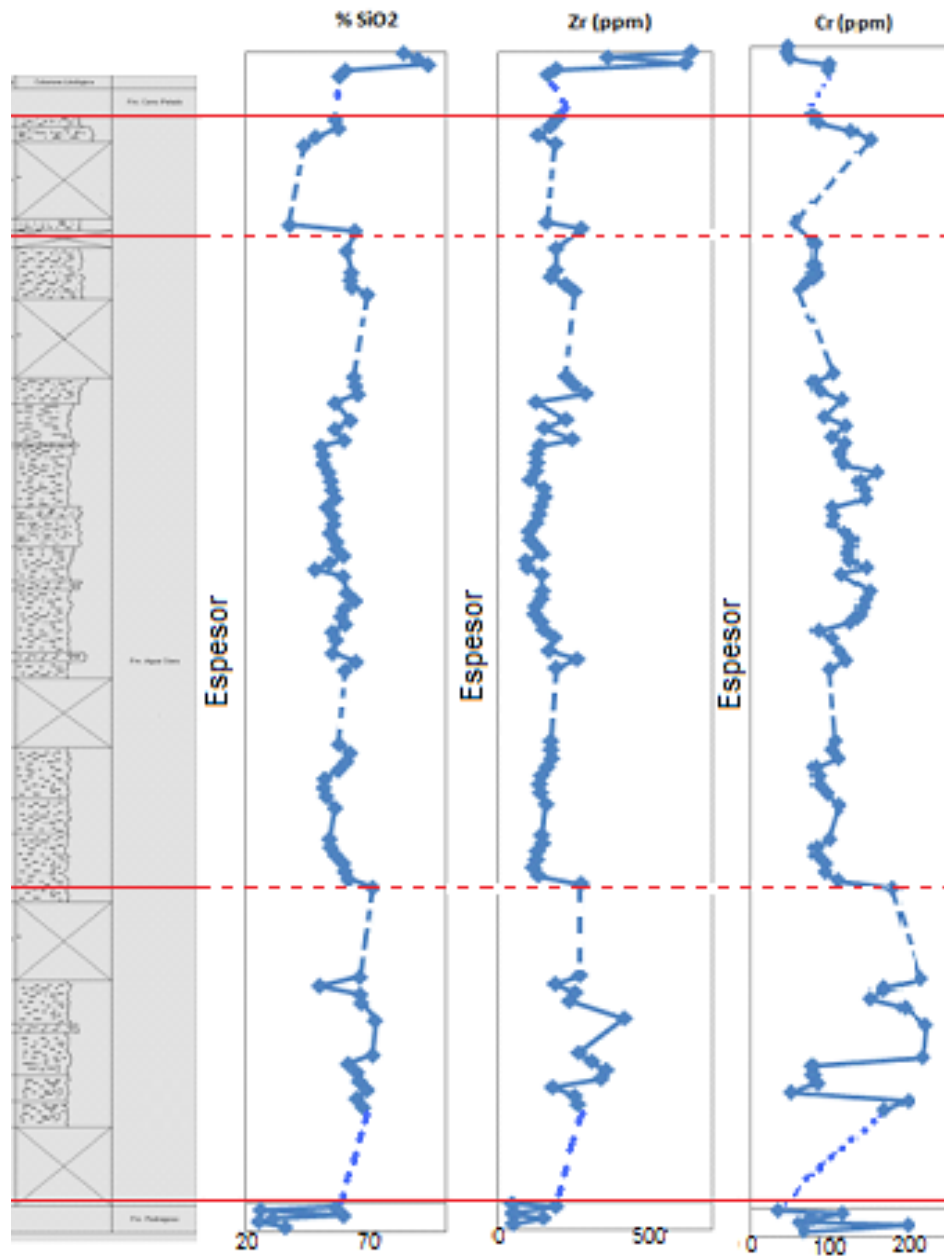
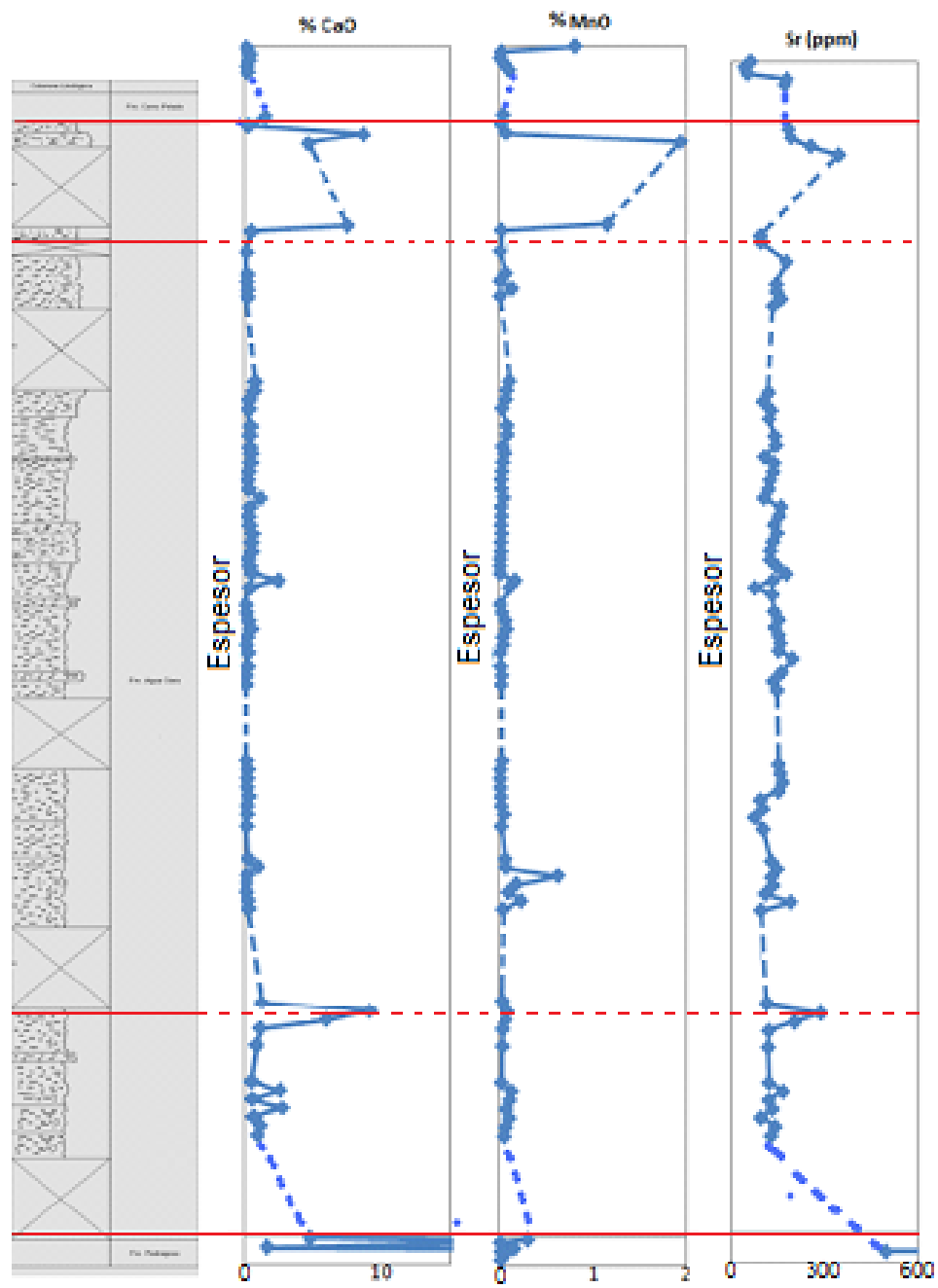
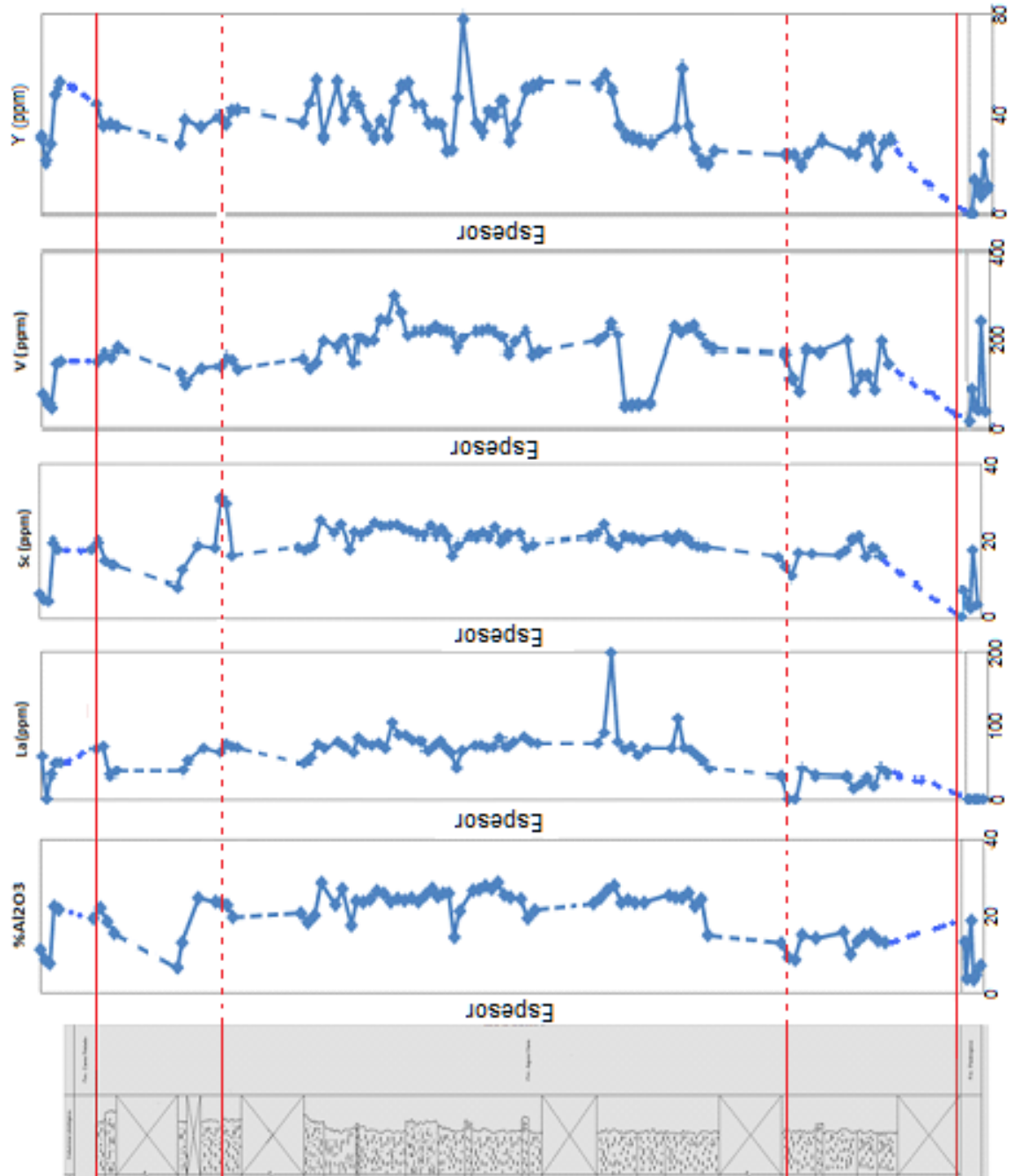


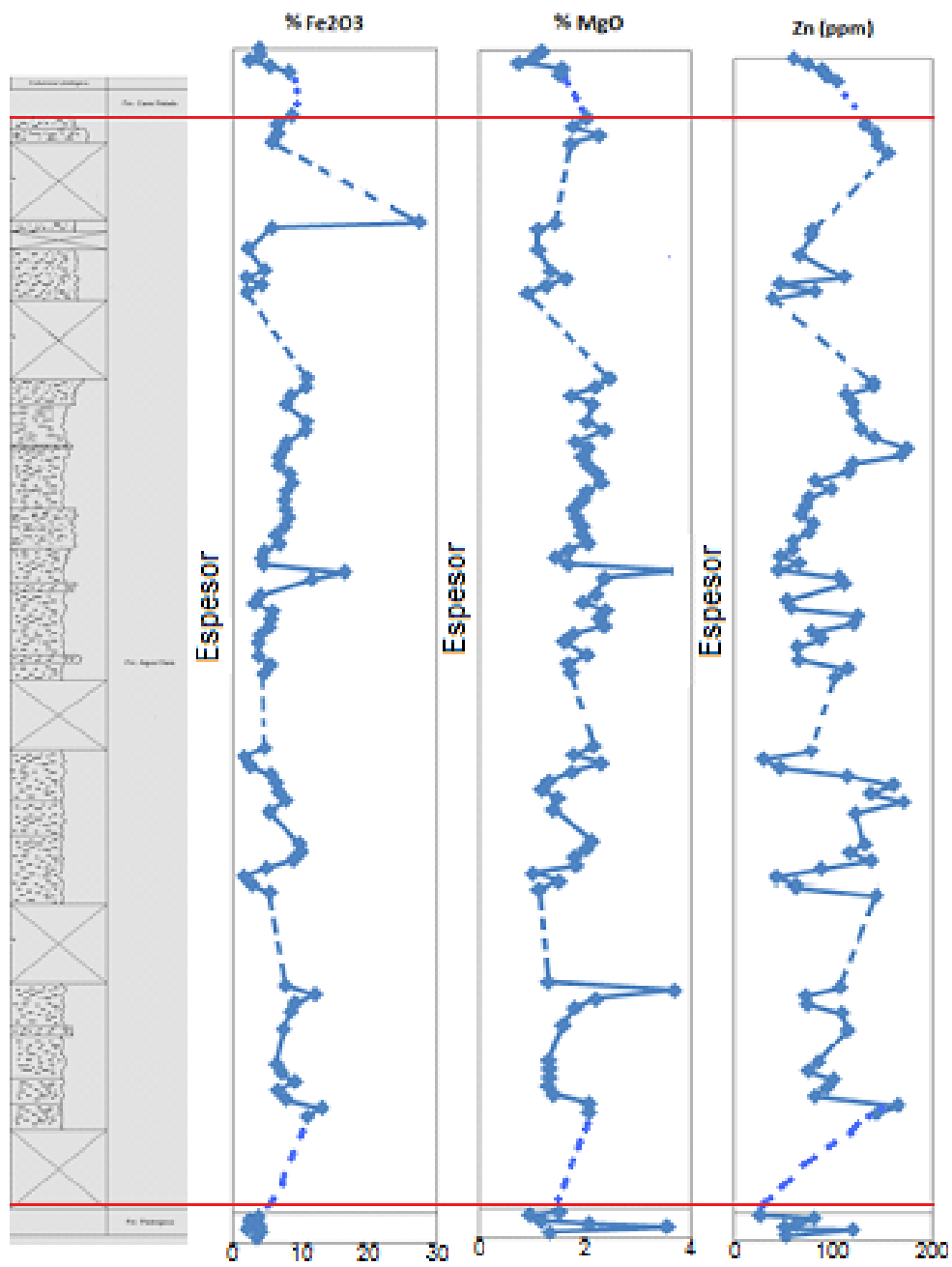
Figura 26: Perfiles quimioestratigráficos para los elementos determinados en este estudio, colocadas por asociación según su comportamiento. Las líneas continuas corresponden a los límites entre las Formaciones infra y suprayacentes (Formación Pedregoso y Cerro Pelado respectivamente). Las líneas pespunteadas corresponden a los cambios significativos en las condiciones de sedimentación de la Formación Agua Clara, señaladas por cambios en las tendencias elementales en cada uno de las asociaciones.



...Continuación de la figura 26.



...Continuación de la figura 26.



...Continuación de la figura 26.

De igual forma, a partir de la correlación visual de las gráficas se logró inferir dos cambios importantes de las condiciones de sedimentación, señaladas con las líneas continuas (figura 26). Estas líneas continuas nos indican la diferenciación con las Formaciones Cerro Pelado y Pedregoso como Formaciones supra e infrayacentes respectivamente, siendo observado este comportamiento en todas las asociaciones elementales. Por otro lado, las líneas respunteadas señalan cambios importantes dentro de los procesos sedimentarios durante la depositación de la Formación Agua Clara, inferidas a partir de la observación de cambios importantes en las tendencias elementales. En la asociación elemental 4 no se observa las variaciones significativas mencionadas anteriormente, por lo tanto no se puede inferir cambios en la condiciones de sedimentación con el empleo de los perfiles quimioestratigráficos de los elementos Fe, Mg y Zn.

Las posibles quimiofacies que se encuentran en la Formación Agua Clara serán determinadas y discutidas a partir de la relación entre las estadística multivariada por medio del análisis de agrupamiento restringido y los perfiles quimioestratigráficos en el apartado de quimiofacies, para que la interpretación esté más acorde a los procesos que se llevaron a cabo durante la sedimentación de la Formación.

4.6.- Análisis estadístico de los datos

Para el análisis estadístico solo se tomaron en cuenta las concentraciones en las muestras correspondientes a la formación Agua Clara, ya que las concentraciones

elementales de las formaciones Pedregoso y Cerro Pelado son significativamente diferentes (apéndice 7). Las diferencias en su comportamiento y por ende en las quimiofacies son inferidos a partir de los perfiles quimioestratigráficos.

4.6.1.- Estadística descriptiva univariada

Para cada una de los elementos estudiados en este trabajo, se emplearon herramientas gráficas para apreciar de forma clara el comportamiento que éstas presentan. Con los histogramas y cajas gráficas se observó la distribución y los datos anómalos en los casos. La figura 27 muestra los histogramas y cajas gráficas de Al_2O_3 , Sc y MnO que presentan diferencias significativas en su comportamiento; las gráficas del resto de los elementos son mostrados en el apéndice 7.

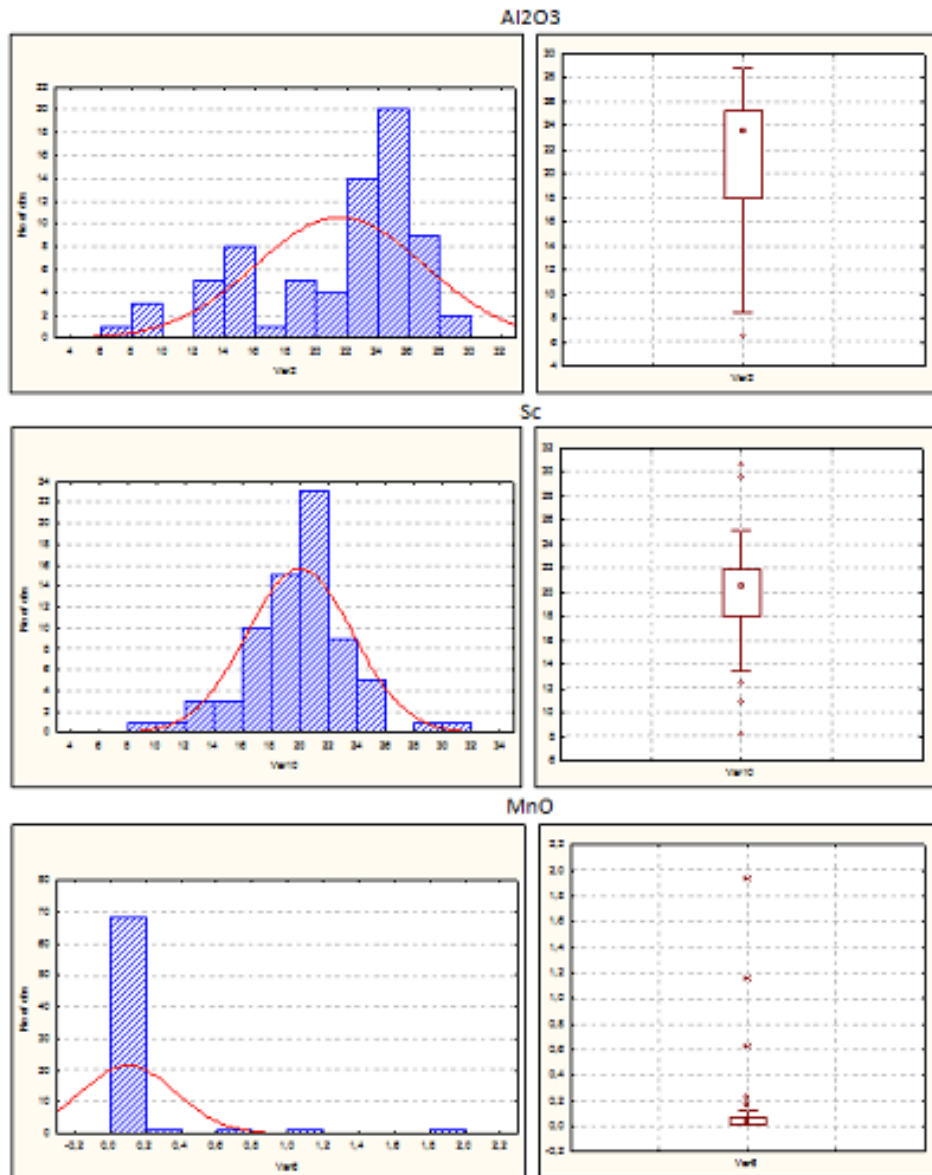


Figura 27: Histogramas de frecuencia y diagrama de caja y bigotes Al₂O₃, Sc y MnO.

Se puede acotar que el comportamiento normal de los datos se encuentra altamente afectado por la presencia de datos anómalos y para corroborar de una forma robusta la tendencia hacia la normalidad se realizó la prueba de Kolmogorov – Smirnov, los cuales se presentan en la tabla 2. En el apéndice 8 se encuentra la

tabla comparativa para seleccionar el valor de la mencionada prueba con un 95% de confianza, para 73 muestras.

De la tabla realizada se obtuvo que los datos que no presentan una distribución normal son Al_2O_3 , CaO, MnO y Sr. Sin embargo, se determinó que los mismos presentan el mismo comportamiento en el análisis estadístico multivariado, que los datos que han sido ajustados a la normalidad, tomándose así la decisión de trabajar con las variables no normalizadas con la finalidad de mantener su distribución lo mas cercano a la realidad posible.

Tabla 2: Prueba de normalidad de Kolmogorov - Smirnov para un intervalo de confiabilidad de 95%, para 73 muestras.

	D Experimental	D Teórico	Distribución		D Experimental	D Teórico	Distribución
SiO ₂	0,0654	0,1592	Normal	La	0,1568	0,1592	Normal
Al ₂ O ₃	0,2018	0,1592	No normal	Sc	0,0853	0,1592	Normal
MgO	0,0954	0,1592	Normal	Sr	0,1686	0,1592	No normal
CaO	0,3285	0,1592	No normal	V	0,1169	0,1592	Normal
Fe ₂ O ₃	0,1262	0,1592	Normal	Y	0,1233	0,1592	Normal
MnO	0,3765	0,1592	No normal	Zn	0,1135	0,1592	Normal
Cr	0,1161	0,1592	Normal	Zr	0,1526	0,1592	Normal

4.6.2.- Estadística multivariada

Las herramientas de estadística multivariada indicaron el comportamiento de los elementos a partir de la asociación de los datos. Una de estas herramientas es el análisis de agrupamiento el cual asocia un conjunto de datos de atributos o variables con la finalidad de explicar un fenómeno complejo. En la figura 28 se muestra el dendrograma que sirve para determinar las asociaciones elementales.

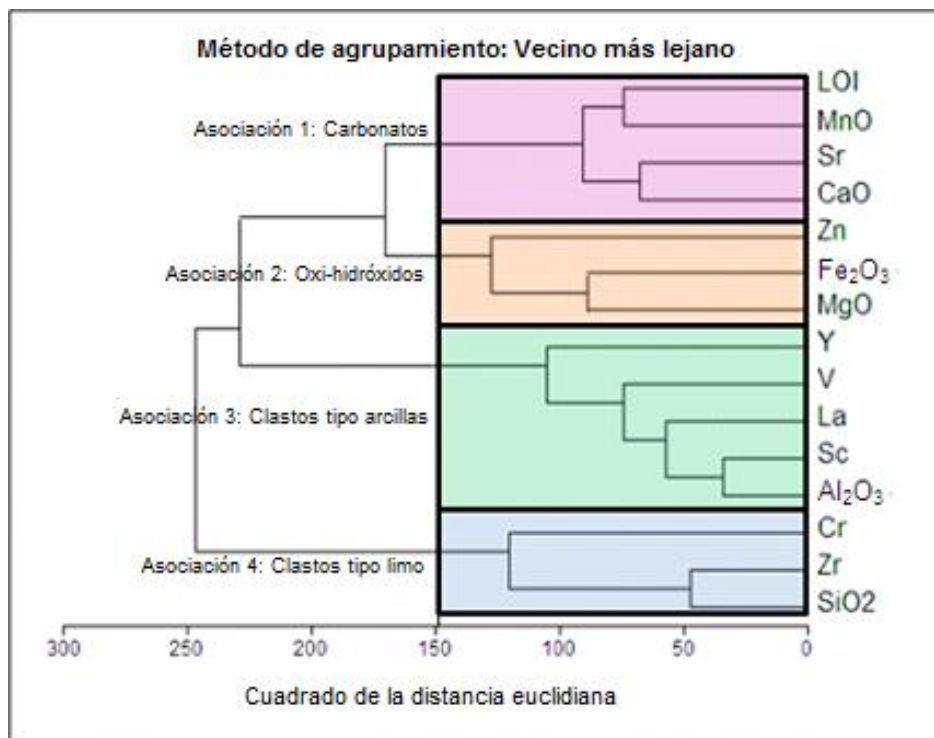


Figura 28: Dendrograma de agrupamiento de los datos de la Formación Agua Clara.

El comportamiento de los elementos químicos determinados en la Formación Agua Clara se pueden relacionar en 4 grupos: carbonatos controlado por CaO, MnO,

LOI y Sr; clastos tipo arcillas caracterizado por el Al_2O_3 , V, La, Y y Sc; el SiO_2 , Zr y Cr son interpretados como fuente clástica tipo limo; mientras que la presencia de oxi-hidróxidos está asociada a los elementos MgO, Fe_2O_3 , Zn y Cr.

Con la finalidad de confirmar la información obtenida a partir de los dendrogramas en el análisis de agrupamiento, se realizó el análisis de factores. Este método agrupa un conjunto de datos de atributos o variables con la finalidad de explicar un fenómeno complejo. La tabla 4 presenta la respuesta de los datos de la Formación Agua Clara ante el análisis de factores.

Tabla 3: Resultados del análisis de factores para los datos de la Formación Agua Clara.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3
SiO_2	-0,244	-0,863	-0,058
Al_2O_3	0,866	0,009	-0,358
MgO	0,375	0,269	0,750
CaO	-0,515	0,603	0,403
Fe_2O_3	-0,298	0,332	0,589
MnO	-0,317	0,662	0,040
LOI	0,160	0,879	-0,206
Cr	0,011	-0,225	0,672
La	0,801	0,016	-0,275
Sc	0,764	-0,211	-0,269
Sr	-0,054	0,504	0,094
V	0,766	0,024	0,242
Y	0,535	-0,014	0,129
Zn	-0,197	-0,005	0,354
Zr	-0,652	-0,537	0,114

Tabla 4: Resumen de las asociaciones elementales a partir del análisis de factores para los datos de la Formación Agua Clara

Factor	Asociaciones	Posible interpretación
1	Al ₂ O ₃ – La – V – Sc – Y / CaO	Arcillas opuesto a carbonatos
2	LOI – MnO – CaO – Sr / SiO ₂ – Zr	Carbonatos y materia orgánica opuesto a limos
3	MgO – Cr – Fe ₂ O ₃ – Zn	Oxi-hidróxidos? Máficos?

De la información obtenida con un 62% de la varianza total, se determinó que el conjunto de datos estudiados en este trabajo se agrupó en 3 factores (tabla 4). Las asociaciones elementales observadas en el factor 1 pueden ser relacionadas a los clastos tipo arcilla; en contra parte con los carbonatos. Por otro lado, el conjunto de elementos característicos en el factor 2 se encuentran asociados a la facies de los carbonatos, presentando una tendencia inversa en este mismo factor con la asociación elemental característica de fuente clástica tipo limo. Mientras que el factor 3 presenta una asociación elemental posiblemente relacionada a la presencia de oxi-hidróxidos dentro de la secuencia. Esta última interpretación requiere ser confirmada.

De ambos métodos de análisis se puede resumir que los elementos presentan cuatro asociaciones en función de su comportamiento, caracterizados por la asociación de carbonatos, clastos tipo arcillas, clastos tipo limo y la presencia de oxi-hidróxidos. La diferencia presente en el análisis de factores y el análisis de agrupamiento, es que en el primero los carbonatos y los clastos tamaño limo son asociados en el mismo factor. Sin embargo se señala que el comportamiento entre estas dos asociaciones es inverso, por lo que en este trabajo serán interpretados como asociaciones químicas diferente.

4.7.- Quimiofacies

De cada una de las asociaciones elementales determinadas por los dos análisis, se elaboraron dendrogramas de agrupamiento restringido con la finalidad de visualizar las quimiofacies presentes en la Formación Agua Clara. Para una mejor visualización del comportamiento elemental se cortaron las secciones cubiertos. Para éstas son empleadas en las gráficas, la simbología de QF.AC con la enumeración de la quimiofacies que representa.

En el caso de la asociación de clásticos tipo arcillas se definieron tres quimiofacies para la Formación Agua Clara, a un corte a una distancia de 64 en la escala del cuadrado euclidiana (figura 29). La discusión del comportamiento de la fracción arcilla es apoyado en las variaciones existes en los perfiles quimioestratigráficos del Al_2O_3 y La como elementos índices en esta asociación (figura 30).

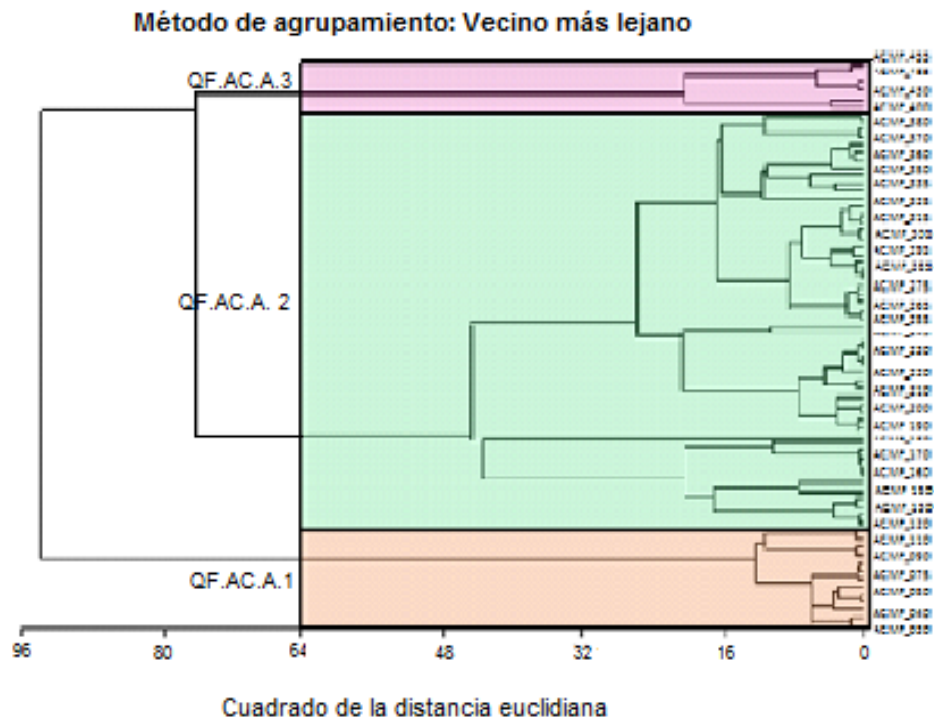


Figura 29: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación de clásticos tamaño arcillas.

La quimiofacies QF.AC.A.1 se encuentra ubicada desde la base de la Formación Agua Clara hasta una altura de 79m. En este intervalo prevalecen bajas proporciones en el material arcilloso caracterizado por bajas concentraciones relativas en Al_2O_3 y La. A partir de esta altura estratigráfica se observó un incremento importante en proporción del material más fino dentro de la secuencia, inferidas del aumento relativo y posteriormente constantes concentraciones de Al_2O_3 y La; esta sección esta denominada como QF.AC.A.2 (79 – 518m). Posteriormente, las condiciones de sedimentación varían siendo reflejado en la

disminución en el aporte de arcillas (quimiofacies QF.AC.A.3), estas condiciones se mantienen desde los 518 m hasta el tope de la formación.

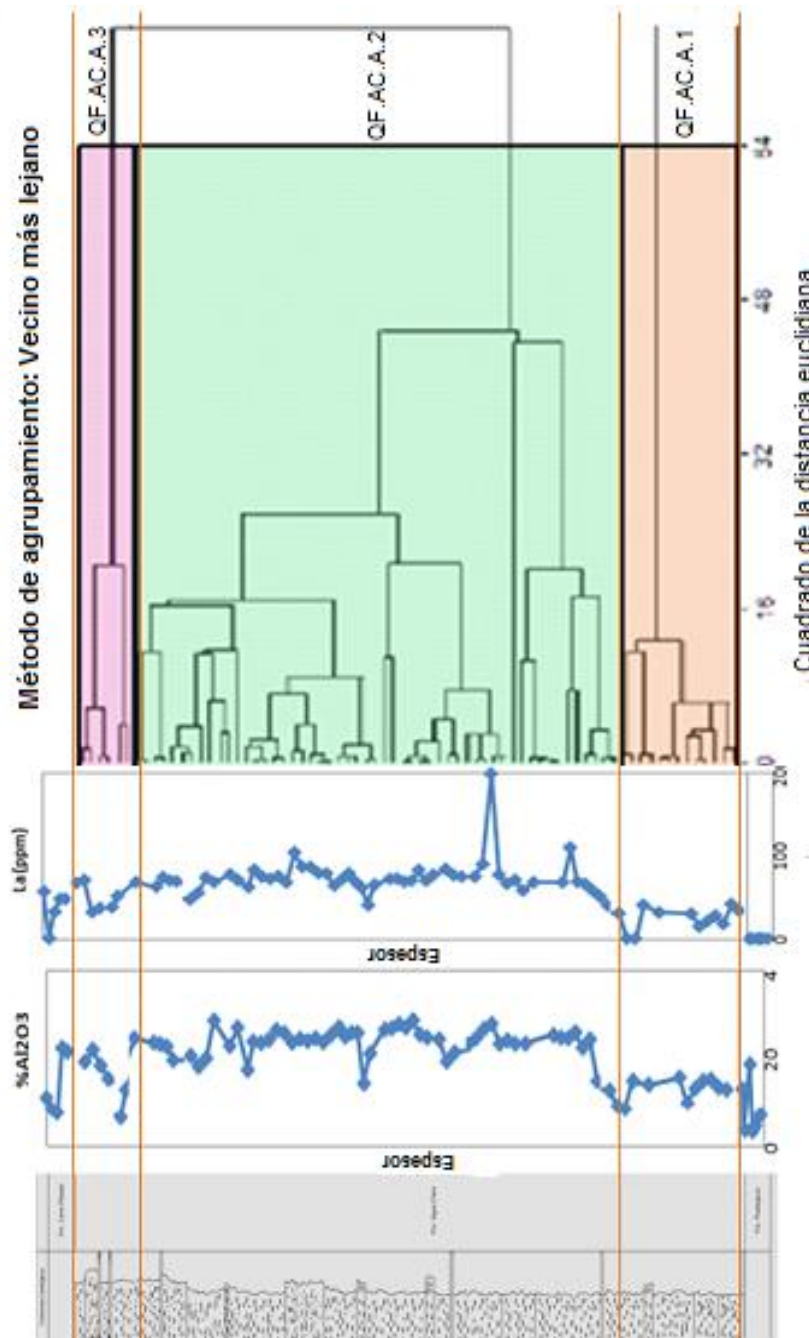


Figura 30: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Fm. Agua Clara para la asociación de clásticos tipo arcilla y perfiles quimioestratigráficos de Al_2O_3 y La.

Para la asociación elemental de los carbonatos se determinó la existencia de tres quimiofacies para la Formación Agua Clara a una distancia aproximada de 126 a una escala del cuadrado euclidiana (figura 31). Los cambios determinados son comparados con los perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual del CaO y MnO con la finalidad de determinar las condiciones de sedimentación y sus variaciones (figura 32).

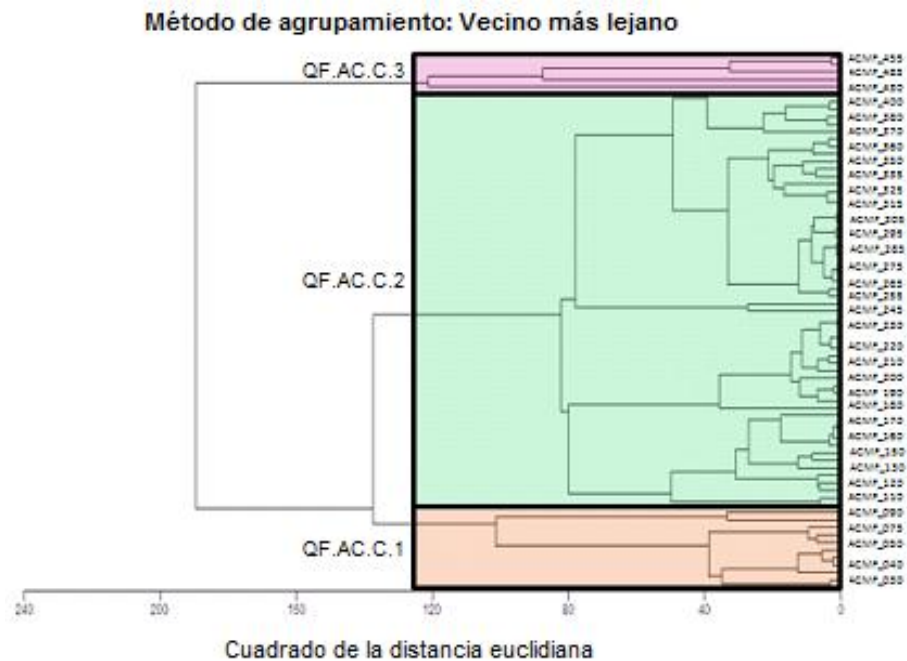


Figura 31: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación elemental de los carbonatos.

La diferenciación de estas quimiofacies esta basada en aumentos significativos en el aporte de carbonatos al medio durante la sedimentación de la formación Agua

Clara. La quimiofacies QF.AC.C.1 observada desde la base de la formación hasta unos 73m, está caracterizada por concentraciones bajas pero variables de carbonato. Desde esta altura estratigráfica hasta 530m se indica como QF.AC.C.2 donde la concentración de los carbonatos disminuye relativamente frente a la quimiofacies anterior. En la quimiofacies QF.AC.C.3, ubicada desde 530m hasta el tope de la formación, asciende el aporte de carbonatos al medio.

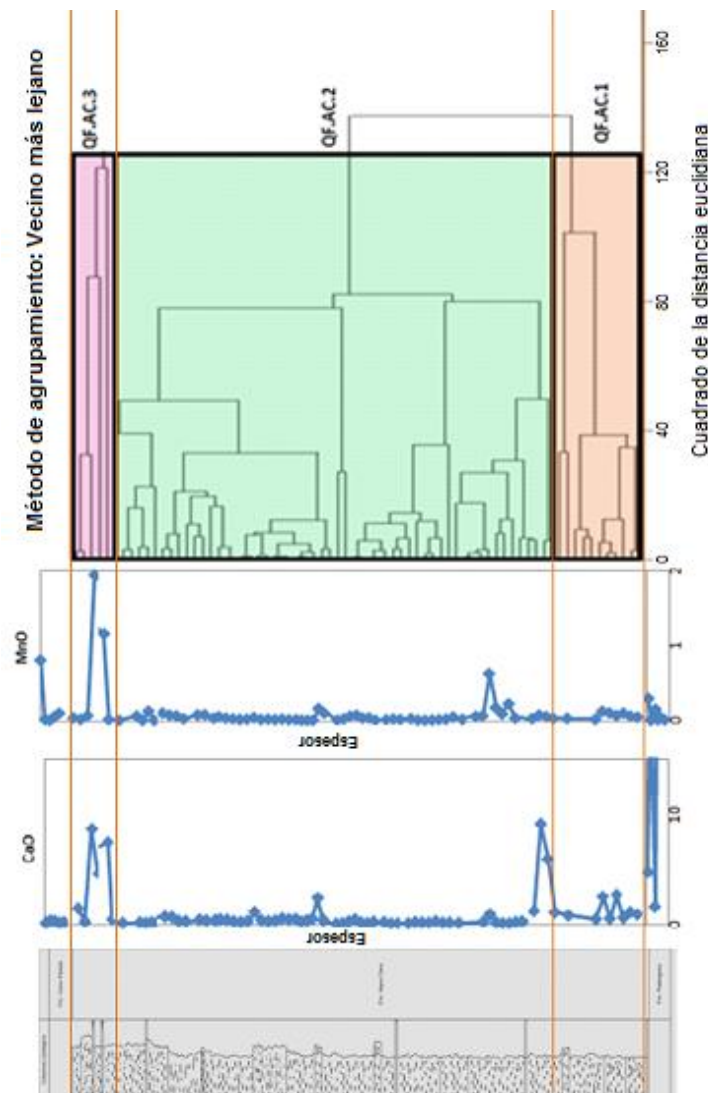


Figura 32: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación de carbonatos y perfiles quimioestratigráficos CaO y MnO.

La asociación característica del aporte clástico tipo limo, presenta tres quimiofacies haciendo el corte de la gráfica a un distancia de 36 a una escala del cuadrado euclidiana (figura 33). En este caso se tomaron en cuenta los perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual del SiO₂ y Zr para inferir las variaciones existentes en las condiciones de sedimentación (figura 34).

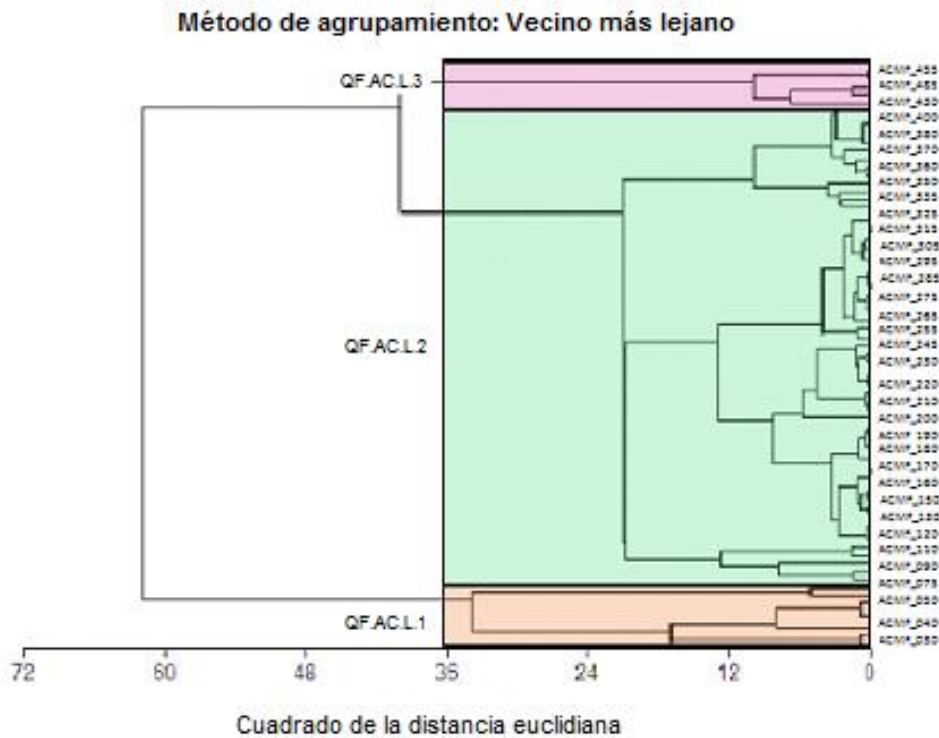


Figura 33: Dendrograma restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación de clásticos tipo limo.

En este caso las quimiofacies son diferenciadas por la disminución relativa del aporte de sedimentos tamaño limo a lo largo de la secuencia estratigrafía de la formación Agua Clara, reflejada en una reducción de la concentración de SiO₂ y Zr. El mayor aporte de material limoso es observado desde la base de la formación

hasta los 65m, denominándose este sector como QF.AC.L.1. A esta altura estratigráfica se observa una disminución en las concentraciones del material limoso hasta los 530m (QF.AC.L.2). A partir de los 530m ocurre un nuevo cambio en las condiciones de sedimentación, trayendo como consecuencia una disminución mucho más significativa en el aporte del material limoso, delimitándose así, la quimiofacies QF.AC.L.3.

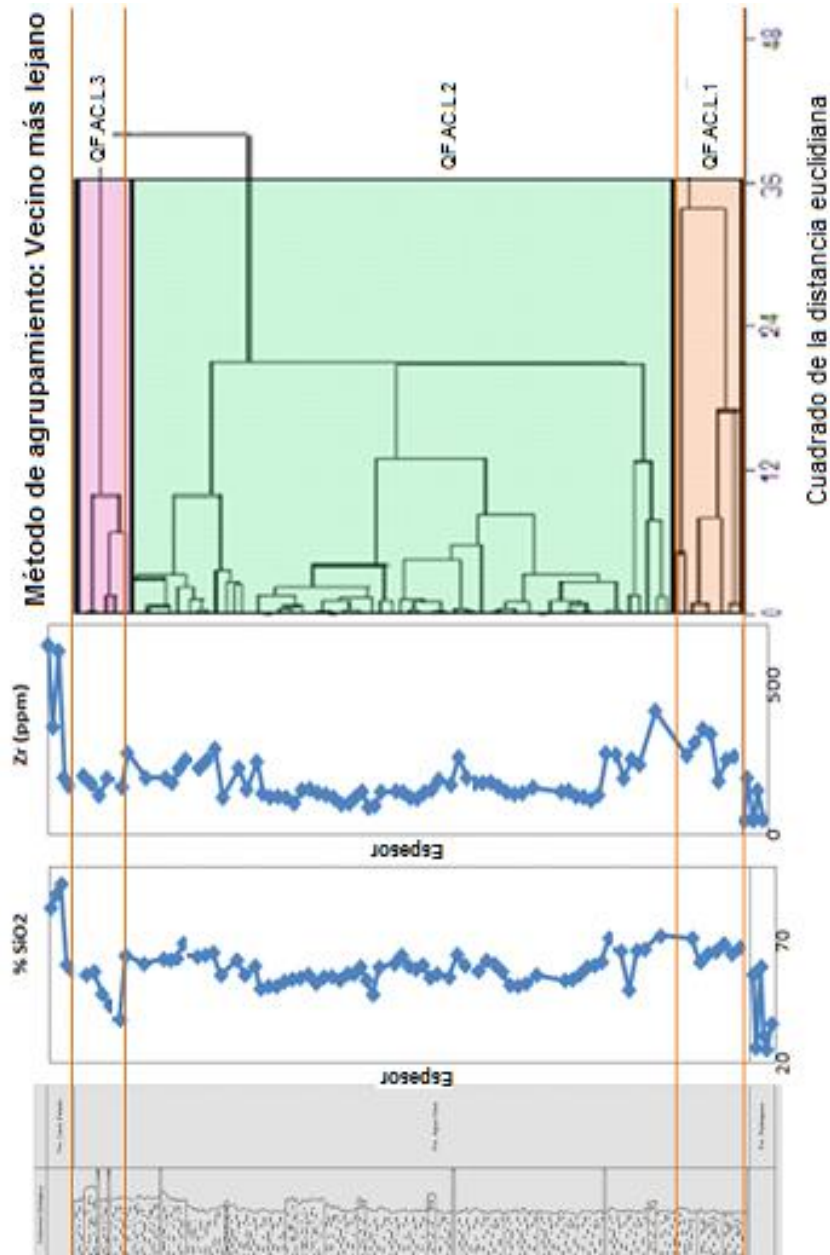
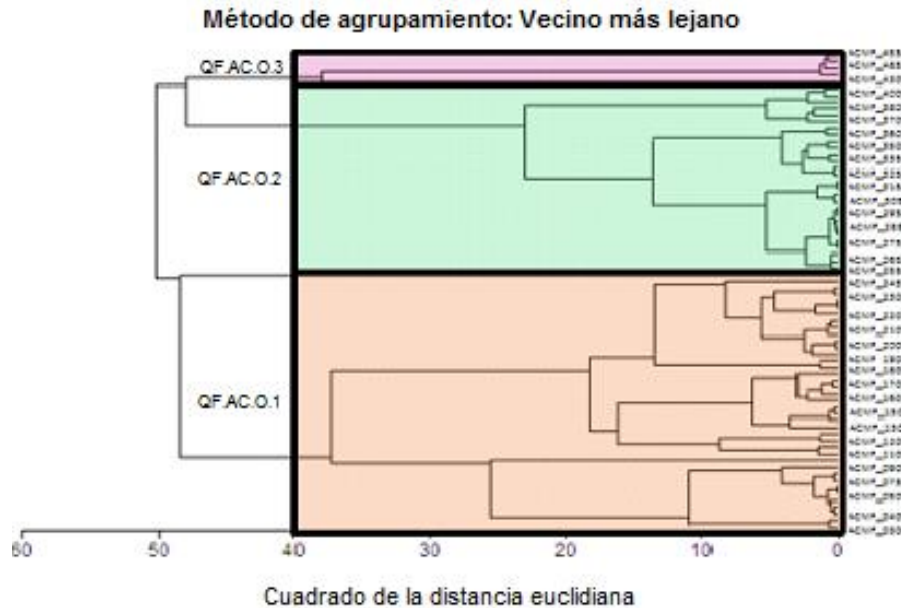


Figura 34: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación de clásticos tamaño limo y perfiles para SiO_2 y Zr.

De la asociación elemental característica por la presencia de oxi-hidróxidos, se determinaron tres quimiofacies con un corte a una distancia de 40 en la escala del cuadrado euclidiana (figura 35). La determinación de las condiciones de

sedimentación, está apoyada en los perfiles quimioestratigráficos y curvas de acumulación porcentual del Fe_2O_3 y MgO (figura 36).



Figuras 35: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación Agua Clara para la asociación máfica

Con el uso de los perfiles quimioestratigráficos, no se logra interpretar las variaciones en las condiciones de sedimentación señalados por el dendrograma de agrupamiento restringido, debido a que la tendencia de las concentraciones se mantienen relativamente constantes (figura 25). Solo se puede señalar que en estos límites ocurre un aumento relativo local importante, de los elementos característicos de esta asociación. Estos picos se encuentran a una altura estratigráfica de 382m, limitando las quimiofacies QF.AC.O.1 y QF.AC.O.2, y a una altura de 532m limitando a las quimiofacies QF.AC.O.2 y QF.AC.O.3.

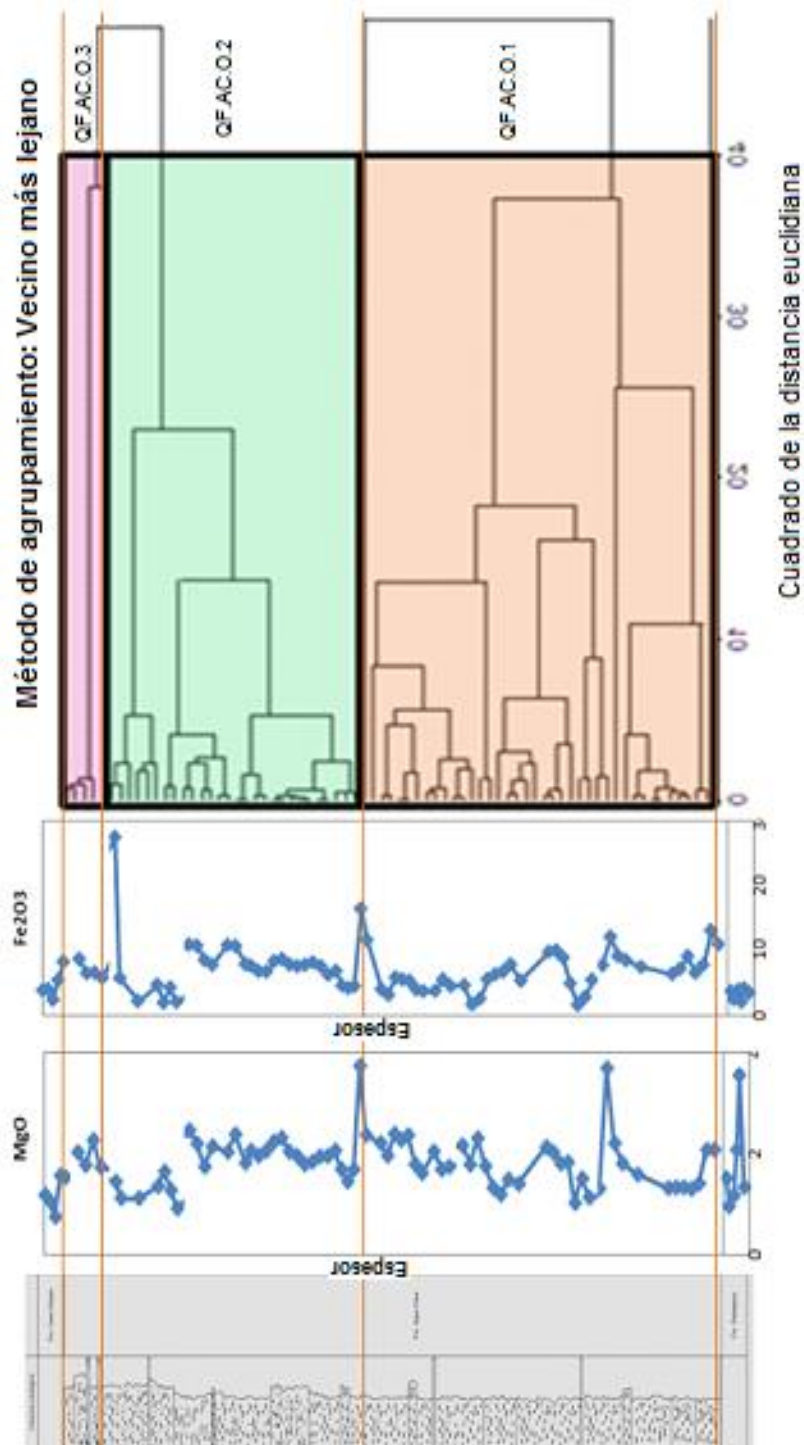


Figura 36: Dendrograma de agrupamiento restringido de los datos de la Formación agua Clara para la asociación de posibles máficos y perfiles quimioestratigráficos para MgO y Fe₂O₃.

4.8.- Interpretación global de los resultados

En este trabajo se realiza el estudio de la Formación Agua Clara en su sección tipo del río Mitare. En la sección levantada se realizó la descripción y el levantamiento de la columna por paquetes litológicos a partir de las similitudes en sus características. La Formación Agua Clara se encuentra definida por un conjunto de lutitas limosas calcáreas, donde la mayor proporción de limos en la matriz se encontraron hacia a la sección inferior de la secuencia estratigráfica y hacia el tope de la formación son descritas las lutitas que presentan mayor proporción de carbonatos. De igual forma, en este sentido aumenta la cantidad de materia orgánica llegando a presentar un olor de hidrocarburo en el tope de la columna estratigráfica (apéndice 6).

De las concentraciones elementales obtenidas, se pueden mencionar que presentan una dispersión alta. Sin embargo con el empleo de las herramientas gráficas junto con las estadísticas se logró obtener información importante de la Formación.

A partir de los principios del comportamiento elemental y su distribución según las condiciones fisicoquímicas que prevalecieron durante los procesos sedimentarios, y con la ayuda de las gráficas de dispersión, se logró determinar las relaciones interelementales. Éstas nos aportan la primera información sobre los procesos que estuvieron involucrados durante la depositación de la Formación Agua Clara.

En primer lugar se determinó que los elementos Sc, Al y La son las especies que presentan un carácter inmóvil durante la sedimentación (figura 18). Esto es

explicado a partir del potencial iónico que presentan estos elementos, que trae como consecuencia que los mismos presenten mayor afinidad de encontrarse en las fases minerales como las arcillas, a medida que se van llegando a los procesos sedimentarios.

Otros elemento que pueden estar asociados con las arcillas (presentando una tendencia lineal con el Al), sin embargo no son interpretados como elementos inmóviles, ésto es consecuencia a que su tendencia positiva no tiene a cero. El hecho que no cumpla con mencionada condición es interpretado a que los elementos químicos no provienen de la misma fuente sedimentaria. Este es el caso del V, Sr y Cr encontrándose en los minerales arcillas como fase sorbida (figura 18).

La movilidad de los elementos Si y Zr, que son asociados la fase limosa, es producto de la variaciones en la energía hidráulica del medio de transporte. A pesar que la alta dispersión en la distribución determinada para el silicio respecto al Al (figura 19), nos lleve a pensar que también podría estar en la estructura mineral de las arcillas como consecuencia de una meteorización incipiente o que se encuentren partículas de cuarzo tamaño arcillas. El carácter móvil del Mn, Ca, Y, Zn, Mg, Fe definido por cambios en los procesos y en las condiciones de sedimentación, durante la sedimentación de la Formación Agua Clara.

La relación interelemental V/Cr es empleada para determinar las condiciones redox que predominaron durante la sedimentación de la Formación. Con el empleo de solo este parámetro resultó complicado el establecimiento de mencionadas

condiciones. A partir de las observaciones realizadas en campo y en las muestras de mano, basados en el color de la roca y en la presencia de olor a hidrocarburo, se logra inferir que las condiciones de sedimentación están caracterizadas por un ambiente al menos disódico siendo esto mucho mas marcado hacia el tope de la Formación.

La composición de la fuente de los sedimentos que dieron origen a la Formación Agua Clara, es determinada por la elaboración de 2 gráficas donde se relacionan buenos indicadores de procedencia (figura 21 y 22). Con la asociación de las herramientas antes mencionadas se puede inferir que la composición es félsica-metamórfica a intermedia. En el gráfico empleado para discriminar el ambiente tectónico (figura 23) se observa una alta dispersión de los datos entre los campos de arco de isla continental, margen continental pasivo y margen continental activo; muchos datos quedan por fuera de estos campos, lo que nos podría llevar a pensar que los sedimentos que conforman a la Formación Agua Clara son pertenecientes a un orógeno reciclado.

Se propone como posibles fuentes de los sedimentos a la Cordillera de la Costa y las Napas de Lara, siendo éstas altos topográficos importantes en el Mioceno temprano. Por otro lado, no se debe descartar el aporte de un material reciclado durante la sedimentación, proveniente de zonas que presentaban un levantamiento isostático por el peso de los sedimentos acumulados en la cuenca, principalmente hacia la zona norteste y sur de la región central de la Cuenca de Falcón (figura 24).

Las concentraciones elementales obtenidas de las muestras complementarias, al ser graficadas en los perfiles quimioestratigráficos, ayudaron para diferenciar las Formaciones Pedregoso y Cerro Pelado como facies infra y suprayacentes, presentando un comportamiento elemental notablemente diferente.

En el sector correspondiente a la Formación Agua Clara, se interpretaron tres quimiofacies a partir de la comparación y correlación de los dendrogramas y perfiles quimioestratigráficos, generados en cada una de las asociaciones elementales resultante de la unión de los métodos de análisis multivariados. Cada asociación representa la respuesta de cada proceso sedimentario que controló la distribución litológica, y por ende de los elementos químicos, durante la depositación de la Formación Agua Clara.

Las variaciones en los procesos asociados a las arcillas presenta como quimiofacies 1 una escasez en el aporte sedimentario arcilloso (0-79m), la quimiofacies 2 (79-518m) está caracterizada por un aumento relativo del aporte del material más fino y la quimiofacies 3 disminuye nuevamente la concentración de arcillas en el aporte sedimentario manteniéndose así hasta el tope de la secuencia.

Por su parte la asociación de los carbonatos presenta como quimiofacies 1 bajas pero variables concentraciones de carbonatos en el material parental, la quimiofacies 2 presenta una disminución importante del aporte carbonático y la quimiofacies 3, éste asciende nuevamente en el ambiente sedimentario.

La asociación elemental característica del material tamaño limo presenta una disminución en la concentración relativa de la contribución de este tipo de material, disminuyendo de base a tope definiendo así las quimiofacies 1,2 y 3. Mientras que en el posible aporte máfico, los cambios en las condiciones sedimentarias no se observan de forma clara.

Asociando los procesos anteriormente expuestos para una interpretación de las condiciones de sedimentación y los cambios que generaron, se puede mencionar que las bajas concentraciones de arcillas en la QF.AC.A.1 son concordantes con las altas concentraciones de limos en la QF.AC.L.1. Esta condición en la sedimentación puede ser debido al aumento progresivo de la profundidad pasando de un talud continental (Formación Pedregoso) a un ambiente marino profundo (Formación Agua Clara). La Qf.AC.C.1 corrobora la transición entre los dos ambientes es gradual disminuyendo hacia el tope de la Formación.

En la región central de la secuencia la concentraciones de arcillas incrementa relativamente (QF.AC.A.2), mientras que la proporción de carbonatos y limos disminuyen (QF.AC.C.2 Y QF.AC.L.2 respectivamente). Las variaciones en cada uno de los procesos involucrados se mantienen relativamente constantes en este sector de la columna. Las condiciones antes mencionadas pueden ser indicativas del máximo desarrollo de la transgresión marina, donde la energía asociada al medio es bastante baja disminuyendo así el aporte del material de mayor tamaño y de carbonatos.

El aumento relativo en la concentración de carbonatos (QF.AC.C.1) y la disminución en el aporte de arcillas hacia el tope de la Formación Agua Clara podría ser asociado como una evidencia de la regresión, disminuyendo la profundidad de sedimentación, para una transición a un ambiente de tipo deltaico que fué definido para la Formación Cerro Pelado por Ballesta y Velásquez (1983).

5.- Conclusiones

- Los elementos químicos que se encuentran asociados al Al son el V, Y, La y Sc, de los cuales el Sc y La presentan un comportamiento inmóvil y los elementos V se encuentran sorbidos por las arcillas.

- La fuente de los sedimentos que dieron origen a la Formación Agua Clara está compuesta principalmente por material félsico-metamórfico a intermedio. El ambiente tectónico del material parental es inferido a un orógeno reciclado. Se propone como posibles fuentes de sedimentos de la Formación Agua Clara, a la Cordillera de la Costa y/o las zonas emergidas de las llamadas Napas de Lara al sur.

- Las condiciones redox no se pudieron determinar a partir de los datos obtenidos. Sin embargo, con las observaciones de campo se logra inferir que las condiciones de sedimentación para la Formación Agua Clara son al menos disóxicas.

- Los elementos químicos determinados en este estudio se encuentran asociados en clásticos tipo arcillas (Al, V, La, Y y Sc), carbonatos (Ca, Mn, LOI y Sr), clástico tipo limo (Si, Zr y Cr) y oxi-hidróxidos (Mg, Fe, Zn y Cr).

- Empleo los perfiles quimioestratigráficos se diferencian a las Formaciones infra y suprayacentes (Pedregoso y Cerro Pelado respectivamente) de la Formación Agua Clara.

- En la secuencia estratigráfica estudiada se puede diferenciar tres quimiofacies que son controladas por cada uno de los procesos que se llevaron a cabo durante la sedimentación de la Formación Agua Clara.

- Las variaciones en las proporciones de las asociaciones de clastos tipo arcillas, clastos tipo limos y carbonatos son las que determinan los cambios de las distintas quimiofacies.

6.- Recomendaciones

- Por obtener concentraciones por debajo del límite de cuantificación y por falta de material en el laboratorio, no se pudo obtener las concentraciones de los elementos P, Na, K, Mo, Cu y Ti. Se recomienda determinarlas ya que estas aportan información importante en cuanto a las condiciones de sedimentación que prevalecieron durante la depositación de la Formación Agua Clara.

- Realizar un estudio petrográfico y la determinación de difracción de rayos x para comparar los datos obtenidos en este trabajo con la mineralogía que pueda estar presente en cada una de las quimiofacies.

- Llevar a cabo adicionalmente un estudio radiométrico (U y Th) a fin de evaluar reciclado sedimentario.

- Caracterizar la unidad a través de geoquímica orgánica.

7.- BIBLIOGRAFÍA

Audemard, F. (1995) La cuenca Terciaria de Falcón, Venezuela Noroccidental, síntesis estratigráfica, génesis e inversión tectónica. IX Congreso Latinoamericano de Geología, Tomo 1, pp. 93-100.

Algeo, T. y Maynard, B. (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-Type cyclothems. *Chemical Geology*, 206, pp.289-318.

Ávila, Y. (2006) Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano grueso de la Formación Socorro, Cuenca de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 80 p.

Ballesta, O. y Velásquez, M. (1983) Geología y estratigrafía de la región Urumaco, Falcón Nor-occidental. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 257p.

Baquero, M.; Acosta, J.; Kassabji, E.; Zamora, J.; Sousa, J.; Rodríguez, J.; Grobas, J.; Melo, L. y Schneider, F. (2009) Polyphase development of the Falcón Basin in northwestern Venezuela: implications for oil generation. *Geological society*, 328, pp. 587-612.

Bathia, M.R. y Crook, K. (1986) Trace element characteristics of greywakes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contribution Mineral Petrology*, 92, pp. 181-193.

Bellanca, A.; Masetti, D. y Neri, R. (1997) Rare earths elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, Northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chemical Geology*, 141, pp. 141-152.

Bermúdez, E., López, M. y Troconis E. (2003) Estudio de Litofacies, Diagénesis, Procedencia y Quimioestratigrafía de la Formación Cerro Pelado, Cuenca de Falcón, como herramienta para determinar su potencial generadora y almacenadora de hidrocarburos. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 232 p.

Borno, S.L y Ojeda, C. (2004) Estudio bioestratigráfico de los depósitos de edad Mioceno que afloran a lo largo de la Quebrada El Paují en la sección de la carretera Urumaco-Pedregal, Edo. Falcón. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 194 p.

Brilli, M.; Antonelli, F.; Giustini, F.; Lazzarini, L. y Pensabene, P. (2010). Black limestone used in antiquity: the petrographic, isotopic and EPR database for provenance determination. *Journal of Archaeological Science*, 37, pp. 994-1005.

Castro, G. (2002) Quimioestratigrafía de la sección superior de la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 107 p.

Condie, K.C. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104, pp. 1-37. Recuperado el día 16/04/2011 en <http://erda.sdsc.edu/bgfiles/aaad/aaad0000062app07.jpg>.

Cullers, R. (2000) The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennylvanian- Permian age, Colorado, U.S.A.: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51, pp. 181-203.

Das, N. (1997) Chemostratigraphy of Sedimentary Sequences: A Review of the State of the Art. *Journal Geological Society of India*, 49, pp. 621-628.

Dayong, J.; Hao, W. y Bai, S. (1999) Relationship between Milankovitch eccentricity cyclicity and chemos-cicles from the upper Givetian (Devonian) in Guangxi, South China. Chinese Science Bulletin, 44, pp. 1697-1700.

De Abreu, D. (2005) Estudio Quimioestratigráfico de las lutitas de la Formación El Paraíso, quebrada Paraíso, estado Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 103 p.

Díaz de Gamero, M. L. (1977) Estratigrafía y micropaleontología del Oligoceno y Mioceno Inferior del Centro de la Cuenca de Falcón, Venezuela. GEOS, 22, pp. 3-60

Díaz de Gamero, M. L. (1989). El Mioceno Temprano y Medio de Falcón Septentrional. Geos, 29, pp. 25-35.

Dinelli, E.; Lucchini, F.; Mordenti, A. y Paganelli, L (1999) Geochemistry of Oligocene-Miocene sandstones of the Northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. Sedimentary Geology, 127, pp. 193-207.

Do Campo, M. y Ribeiro, S. (2005) Provenance analysis and tectonic setting of late Neoproterozoic metasedimentary successions in NW Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 19, pp. 143–153.

Eusterhues, K.; Heinrichs, H. y Schneider, J. (2005) Geochemical response on redox fluctuations in Holocene lake sediments, Lake Steissligen, Southern Germany. *Chemical Geology*, 222, pp. 1-22

Fernández, R. (2006) Técnicas estadísticas multivariadas y sus aplicaciones a indicadores e índices económicos financieros de la actividad turística. *Matemáticas Financieras y Evaluación de Proyectos*. 19/04/2010:
<http://www.gestiopolis.com/canales7/fin/matematicas-aplicacion-de-estadisticas-multivariadas-e-indicadores-financieros.htm>

Figuerola, L. y Pérez, M. (2009) Análisis geológico-estructural de Falcón Occidental, Sistemas de Fallas de Oca- Ancón. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 323 p.

Fragiel, S. (2006) Estudio quimioestratigráfico de los litotipos de grano fino de las Formaciones Socorro, Cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 86 p.

Fralick, P. y Kronberg, B. (1997) Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock. *Sedimentary Geology*, 113, pp. 111-124.

Gao, S.; Luo, T.; Zhang, B.; Zhang, H.; Han, Y.; Zhao, Z. y Hu, Y. (1998). Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, pp. 1959-1975. Recuperado el día 13/06/2011 en <http://erda.sdsc.edu/bgfiles/aaac/aaac0000057app01.jpg>.

Gil, J. y Herrera, S. (1984) Estudio sedimentológico en la zona de los distritos Buchivacoa y Democracia, Estado falcón. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 251 p.

Gómez, D. y Prieto, J. (2004) Integración y actualización Geológica del área del Surco de Urumaco y la plataforma de Dabajuro, Estado Falcón. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 225 p.

González de Juana, C.; Iturralde, J. y Picard, X. (1980) Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones Foninves, Tomos I y II, 1031 p.

Graterol, M. y Orihuela, M. (2004) Estudio de facies sedimentarias y análisis de secuencias estratigráficas de los depósitos miocénicos aflorantes en las

quebradas Agua Viva y El Paují, Estado Falcón. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 142 p.

Guerra, E. (2002) Quimioestratigrafía de la sección inferior de la Formación Cerro Pelado (Mioceno Temprano), Cuenca de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 165 p.

Guerrero, R. (2008) Estudio Quimioestratigráfico de la Formación Querales (Mioceno Temprano a Medio) Cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 153 p.

Hambalek, N. (1993) Palinoestratigrafía del Mioceno-Plioceno de la región de Urumaco, Falcón Noroccidental. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 226 p,

Holail, H. y Moghazi, A. (1998) provenance, tectonic setting and geochemistry of greywackes and siltstones of the Late Precambrian Hammamat Group, Egypt. *Sedimentary Geology*, 116, pp. 227-250.

Jarvis, I.; Moreton, J. y Gerard, M (1998) Chemostratigraphy of Madeira abyssal plain Miocene-Pleistocene turbidites, slide 950, in Weaver P.P.E, Schmincke H.U,

firth J.V, Duffield W. Prodedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results, 157, pp. 535-558.

Jones, B y Manning, D. (1994) Comparation of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mundstones. Chemical Geology, 111, pp. 111-129.

Leal, F. y Rivero, O. (2004) Estudio de litofacies y quimioestratigrafía de la sección superior de la Formación El Paraíso como herramienta para determinar posibles características de potencialidad generadora y/o almacenadora de hidrocarburos en la sección geológica del Río Paraíso. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de Ingeniería, UCV. 196 p

Lee,Y. (2009) Geochemistry of shales of the Upper Cretaceous Hayang Group, SE Korea:Implication for provenance and source weathering at an active continental margin. Sedimentary Geology, 215, pp. 1-12.

Liberatore, P. (1993) Determination of major elements in geological samples by ICP_AES. Varian ICP at Worckm, 12.

Liberatore, P. (1994) Determination of trace elements in geological samples by ICP_AES. Varian ICP at Worckm, 16.

Liddle, R. A., 1928. The geology of Venezuela and Trinidad, J. P. MacGowan; Fort Worth, Texas, 652 p.

Macellari, C. (1995) Cenozoic sedimentation and tectonics of the southwestern Caribbean pull-apart basin, Venezuela and Colombia, in A. J. TANKARD, R. SUÁREZ S., and H.J. WELSINK, Petroleum basins of South America: AAPG Memoir 62, pp. 757-780.

McKay, J.; Pedersen, T, y Mucci, A. (2007). Sedimentary rocks conditions in continental margin sediments (N. E. Pacific) – Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chemical Geology*, 238, pp. 180-196.

Marcano, N. (2006) Estudio geoquímico de los sedimentos recientes depositados en la plataforma frente al Delta del Orinoco, Venezuela. Trabajo de Grado de Maestría en Geoquímica. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. UCV, Caracas. 120 p.

Martínez, A. (2001) Identificación y caracterización de quimiofacies de la Formación Barco en la localidad de San Pedro del Río, estado Táchira. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV.139 p.

Mason, B. y Moore, C. (1984). Principles of Geochemistry. New York, John Wiley and Sons, 310 p.

Méndez, A. (2006) Proveniencia de los sedimentos que dieron origen a la Formación Pecaya, mediante su estudio Quimioestratigráfico. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 140 p.

Mendi, D. y Rodríguez, E. (2005) integración geológica de la Península de Paraguaná, estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería. UCV. 184 p.

Montero, J (2005) Determinación, caracterización y correlación de quimiofacies de la Formación Cerro Pelado (Mioceno), Cuenca Central de Falcón, Estado Falcón-Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 90 p.

Montilla, L. (2006) Geoquímica sedimentaria y Quimioestratigrafía de dos secciones del Cretácico Superior en el estado Táchira, Venezuela. Trabajo de Grado de Maestría, Postgrado en Geoquímica, Facultad de Ciencias, UCV, 143 p.

Muessig, K. W. (1978). The central Falcón igneous suite, Venezuela: alkaline basaltic intrusions of Oligocene-Miocene age. Geol. en Mijin, 57, pp. 261-266.

Nesbitt, J; Young, G. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* (21). 715-171 pp.

Noya, J. (2001) Estudio de la Proveniencia y Ambiente de Sedimentación de la Formación Pedregoso, Estado Falcón. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 75 p.

PDVSA-Intevep (2010) Código estratigráfico de Venezuela. Recuperado el día 16/04/2011 en <http://www.pdvsa.com/lexico/a400w.htm>.

Pearce, T.; Besly, B.; Wray, D. y Wright, D. (1999) Chemostratigraphy: a method to improve interwell correlation in barren sequences-a case study using onshore Duckmantian/Stephanian sequences (West Midlands, U.K). *Sedimentary Geology*, 124, pp. 197-220.

Piovano, E.; Roman, G.; Ribeiro, S.; Arribere, M. y Depetris, P. (1999) Geochemical tracers of source rocks in Cretaceous to Quaternary sedimentary sequence (Eastern Sierras Pampeanas, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences*, 12, pp. 112-136

Porras, L. (2000). Evolución tectónica y estilos estructurales de la región costa afuera de las cuencas de Falcón y Bonaire. VII Simposio Bolivariano Exploración Petrolera de las Cuencas Subandinas, Tomo I, pp. 279-292.

Rimmer, S. (2004) Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (U.S.A.) *Chemical Geology*, 206, pp. 373-391.

Rojas, H. (2001) Quimioestratigrafía de la Formación Pedregoso, estado Falcón: variaciones redox y patrones cíclicos. Trabajo Especial de Grado, Escuela de de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 67 p.

Romero, Y. y Salas, R. (2004) Estudio de litofacies del Eoceno Superior- Mioceno en la zona centro occidental de la Cuenca de Falcón, sección sureste de la población Pedregal. Trabajo Especial de grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Facultad de ingeniería, UCV. 175 p.

Romero, M. (2007) Quimioestratigrafía y geoquímica sedimentaria en una sección de la Formación Paraíso, Quebrada Puruche, Cuenca de Falcón, Venezuela. Trabajo de Grado de Maestría en Ciencias Geológicas, Facultad de Ingeniería, UCV. 166 p.

Rubinson, K. y Rubinson, J. (2001) Análisis instrumental. Prentice Hall. Madrid. 847 p.

Salas, M. (2006) Quimioestratigrafía de la Formación Pecaya (Oligoceno) Cuenca Centra de Falcón, Venezuela: variaciones redox. Trabajo Especial de Grado, Escuela de de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 162 p.

Salvador Figueras, M. (2001): "Análisis de conglomerados o cluster". Estadística. 19/10/2010, Estadística: <<http://www.5campus.org/leccion/cluster>

Salvador Figueras, M. y Gargallo, P. (2003): "Análisis Exploratorio de Datos": Estadística. 19/10/2010 <<http://www.5campus.com/leccion/aed>>

Singh, P. (2010) Geochemistry and provenance of stream sediments of the Ganga River and its major tributaries en the Himalayan region, India. Chemical Geology, 269, pp. 220-236.

Sugitani, K. y Mimura, K. (1998) Redox change in sedimentary enviroments of Triassic bedded cherts, centra Japan: possible reflection of sea-level change. Geological Magazine, 165, pp. 735-753.

Tribovillard, N.; Algeo, T.; Lyons, T. y Riboulleau, A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, pp. 12-32.

Valencia, L. (2007) Estudio quimioestratigráfico de la sección inferior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío), Cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, 165 p.

Vera, A. (1994). *Estratigrafía. Principios y métodos*. Editorial Rueda. Madrid. 806 p.

Villarroel, V. (2007) Estudio quimioestratigráfico de la sección superior de la Formación Urumaco (Mioceno Tardío), Cuenca Central de Falcón, Venezuela. Trabajo Especial de Grado, Escuela de de Química, Facultad de Ciencias, UCV. 105 p.

Wheeler (1960). *Estratigrafía del Oligoceno y Mioceno inferior de Falcón occidental y nororiental*, III. Congr. Geol. Venez., Mem 1, pp. 407-465.

Wozniak, J. y Wozniak, M (1987). Bioestratigrafía de la región nor-central de la Serranía de Falcón, Venezuela nor-occidental, *Bol. de Geología (Venezuela)*, 16, pp. 101-139.

Yarincik y Murray, R. (2000) Climatically sensitive eolian and hemipelagic deposition in the Cariaco Basin, Venezuela, over past 578.000 years: Results from Al/Ti and K/Al. *Paleoceanography*, 15, pp. 210-228.

Zhou, C. y Jiang, S.Y. (2009) Palaeoceanographic redox environment for the lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 271, pp. 279-286.

APÉNDICE 1: Nociones estadísticas

Exactitud: se define como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado de un analito. La exactitud puede estar referida a un resultado y se calcula de la siguiente manera:

$$E = [X_i - X_r]$$

Donde X_i es el valor de la medida realizada, y X_r es el valor de referencia.

Precisión: significa la reproducibilidad o el grado de concordancia de las medidas dentro de un conjunto de datos que han sido obtenidas de una misma manera y bajo las mismas condiciones (Rubinson y Rubinson, 2001). La desviación estándar es un indicador de la dispersión y es generalmente empleado como medida de precisión, siendo calculada como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

De igual forma, es empleado el intervalo de confianza como indicador de la precisión de los datos, la cual es calculada de la siguiente forma:

$$I.C = \bar{X} \pm \frac{s \times t}{\sqrt{n}}$$

Análisis exploratorio de datos (AED): es un conjunto de técnicas estadísticas cuya finalidad es conseguir un entendimiento básico de los datos y de las relaciones existentes entre las variables analizadas. Para conseguir este objetivo el AED proporciona métodos sistemáticos sencillos para organizar y preparar los

datos, detectar fallos en el diseño y recogida de los mismos, tratamiento y evaluación de datos ausentes, identificación de casos atípicos y comprobación de los supuestos subyacentes en la mayor parte de las técnicas multivariantes (normalidad, linealidad, homocedasticidad) (Salvador y Gargallo, 2003).

El primer paso en un AED es hacer accesible los datos a cualquier técnica estadística. Ello conlleva la codificación de los mismos como paquetes estadísticos adecuados para procesarlos. Una vez organizados los datos, se realiza un análisis estadístico gráfico y numérico de las variables del problema, con el fin de tener una idea inicial de la información contenida en el conjunto de datos así como detectar la existencia de posibles errores en la codificación de los mismos. Los valores se tabulan como una distribución de frecuencias agrupadas, y se representan gráficamente mediante histogramas, diagramas de tallos y hojas y boxplots, facilitando el estudio y análisis de la forma de la distribución, en particular, la posibilidad de la existencia de varias modas, que pongan de manifiesto la presencia de diversos grupos homogéneos en la muestra.

Muchos métodos estadísticos se basan en la hipótesis de normalidad de la variable objeto de estudio. La falta de distribución normal en la variable puede ocasionar análisis estadístico-inferenciales no sean válidos, como en el caso de algunos estadísticos multivariados. Para evaluar la normalidad, se puede realizar a través de los métodos gráficos o por pruebas de hipótesis, donde los primeros pueden ser por una comprobación visual del histograma que compare los valores de los datos observados con una distribución normal o por diagramas de cuantiles

que comparan en un sistema de coordenadas cartesianas, los cuantiles muestrales con los cuantiles esperados bajo la hipótesis normalidad. En ocasiones la falta de normalidad de una variable puede arreglarse mediante una transformación de la misma.

Estadística multivariada-análisis de conglomerados (clustering analysis): es una técnica cuya finalidad es dividir un conjunto de objetos en grupos de forma que los perfiles de los objetos en un mismo grupo sean muy similares entre sí, es decir, que estén cohesionado internamente y los objetos presentes en grupos diferentes sean distintos, existiendo un aislamiento externo del grupo (Salvador, 2001). Es una técnica eminentemente exploratoria puesto que la mayor parte de las veces, no utiliza ningún tipo de modelo estadístico para llevar a cabo el proceso de clasificación.

Para clasificar a los objetos es importante establecer una medida de proximidad y de distancia entre cada uno de éstos. La proximidad mide el grado de semejanza entre dos objetos de forma que, cuanto mayor es su valor, mayor es el grado de similaridad existente entre ellos y con más probabilidad los métodos de clasificación tenderán a ponerlos en el mismo grupo y viceversa. La distancia entre dos objetos se plantea de forma que, cuanto mayor sea su valor, más diferentes son los objetos y menor la probabilidad de que los métodos de clasificación los pongan en el mismo grupo, y viceversa (Salvador, 2001).

Al interpretar la clasificación obtenida por un Análisis Cluster requiere un conocimiento suficiente del problema analizado. De igual forma, es recomendable usar otros métodos exploratorios de datos para apoyar la interpretación de los resultados obtenidos.

Siendo una técnica eminentemente exploratoria, la finalidad es sugerir ideas la elaboración de hipótesis y modelos que expliquen el comportamiento de las variables analizadas identificando grupos homogéneos de objetos. Los resultados del análisis deberían tomarse como punto de partida en la elaboración de teorías que expliquen dicho comportamiento.

Análisis de factores: es una técnica para determinar el número y naturaleza de un grupo de constructores subyacentes en un conjunto de mediciones. Un constructo es un atributo para explicar un fenómeno (Wiersma, 1986) Como menciona Naghi (1984), es una técnica para explicar un fenómeno complejo en función de unas cuantas variables.

Esta técnica de reducción de datos es usada para explicar la variabilidad entre las variables observadas en términos de un número menor de variables no observadas llamadas factores. Las variables observadas se modelan como combinaciones lineales de factores más expresiones de error. El análisis factorial se utiliza para identificar factores que expliquen una variedad de resultados en diferentes pruebas.

APÉNDICE 2: Metodología de fusión alcalina (Liberatore, 1993, 1994)

Este método requiere de la preparación de un fundente, el cual consiste de una mezcla de metaborato de litio (LiBO_2) y tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) en una relación 1:1.

Para obtener el metaborato de litio se pesará alrededor de 18,5 g de carbonato de litio (Li_2CO_3) y 30,7 g de ácido bórico (H_3BO_3) en una capsula de porcelana, y se colocará en una mufla a 400°C por 4 horas. El producto obtenido será pulverizado, para obtener un grano de tamaño fino. Finalmente se añadirá el tetraborato de litio.

Se mezclará la fracción de la muestra a analizar con el fundente realizado con anterioridad, en una relación 5:1, en un crisol de grafito, y posteriormente se colocará en una mufla a 900°C por 45 minutos. De esta fusión se generará una perla que será disuelta, después de dejarla enfriar a temperatura ambiente, en 50 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 10 % con agitación constante a una temperatura alrededor de 50°C . Una vez disuelta la muestra se filtrará por gravedad la solución resultante.

La solución filtrada se trasvasará a balones aforados de 100 ml y se enrasará con agua destilada.

**APÉNDICE 3: Límite de cuantificación para los elementos determinados por
EEO-ICP**

Variable	Límite de cuantificación	Variable	Límite de cuantificación
Al	0,219	La	0,070
Si	11,88	Sc	0,004
Ca	0,455	Sr	0,06
Fe	0,418	v	0,014
Mg	0,527	Y	0,005
Mn	0,058	Zn	0,006
Cr	0,041	Zr	0,056

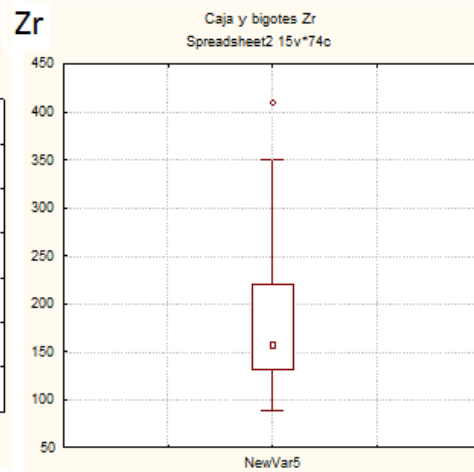
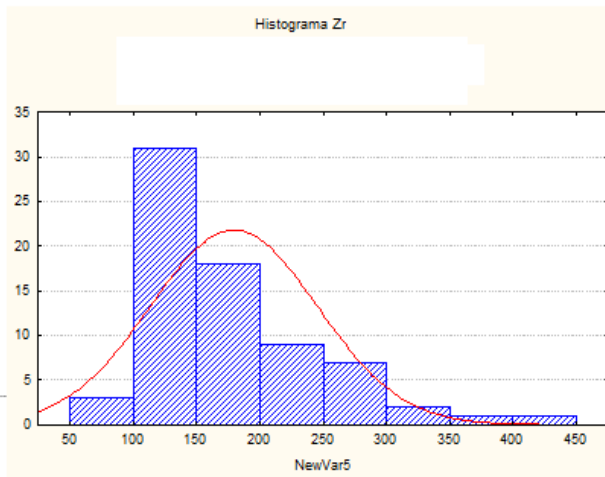
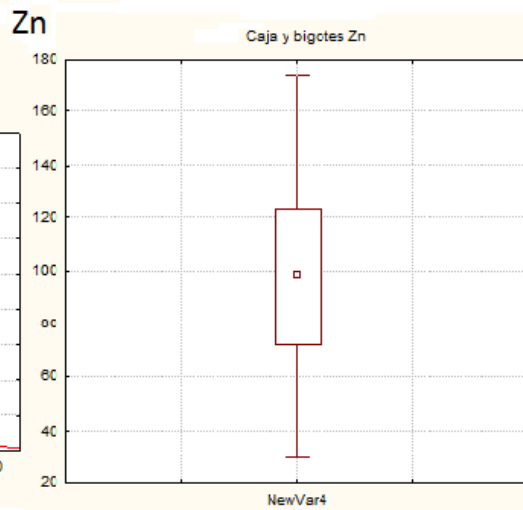
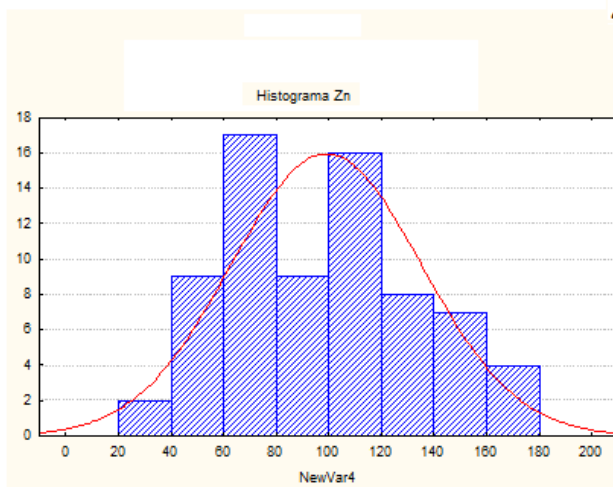
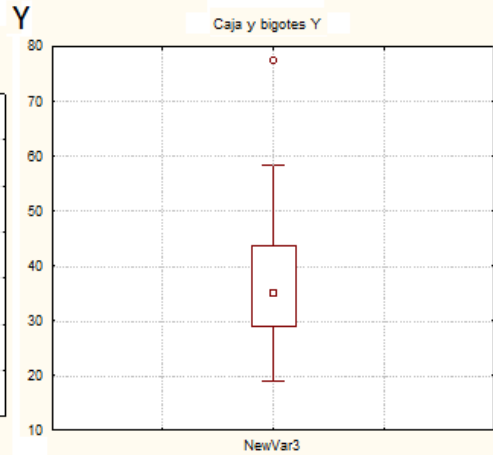
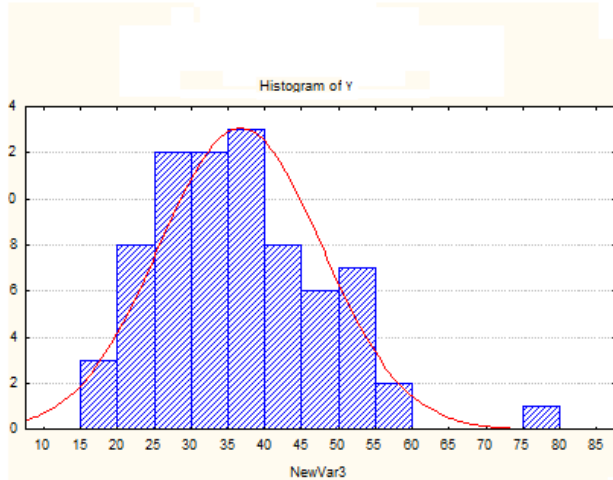
APÉNDICE 4: Tabla de precisión de los datos

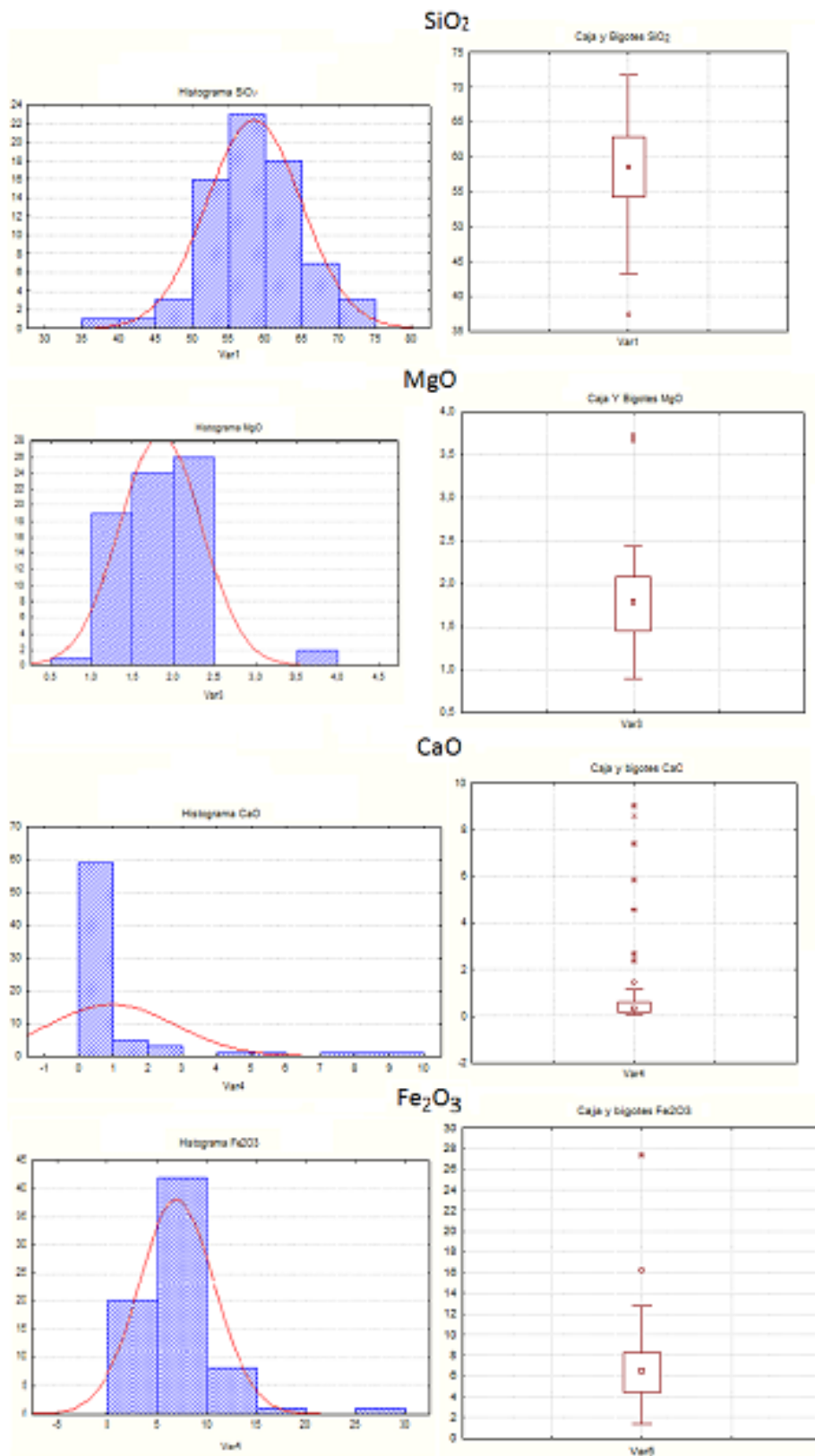
Muestra	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Fe ₂ O ₃	% MnO	Cr (ppm)	La (ppm)	Sc (ppm)	Sr (ppm)	V (ppm)	Y (ppm)	Zn (ppm)	Zr (ppm)
ACMF 150 R1	54	24,5	1,97	0,4	4,8	0,0184	108	61	21,0			30	133	144
ACMF 150 R2	54	23,3	2,17	0,3	5,4	0,0192	114	57	24,9	142	197	31	150	144
ACMF 150 R3	54	23,2	2,07	0,2	5,1	0,0190	101	61	25,5	140	194	31	137	145
ACMF 150 R4	52	22,5	2,09	0,3	5,0	0,0189	111	58	23,3	144	217	29	142	140
ACMF 150 R5	51	21,9	2,00	0,3	5,1	0,0188	114	58	24,3	136	208	32	154	142
Promedio	53	23,1	2,06	0,3	5,1	0,0189	110	59	23,8	141	204	31	143	143
Inter. Confianza	1	0,9	0,07	0,0	0,2	0,0003	5	2	1,7	3	10	1	8	2
Desv. Standard	1	1,0	0,08	0,0	0,2	0,0003	5	2	1,8	3	11	1	9	2
ACMF 485 R1	46	15,8	2,21	8,3	6,2	0,0670	138	35	17,2	244		32	163	137
ACMF 485 R2	46	16,7	2,18	8,1	6,0	0,0683	153	42	17,7	247	180	35	153	140
ACMF 485 R3	48	15,5	11,35	6,4	6,8	0,0775	136	56	17,9	257	196	33	188	140
ACMF 485 R4	47	15,3	11,21	6,5	6,3	0,0793	152		17,6	250	187	27	188	134
ACMF 485 R5	47	15,2	11,21	6,1	6,3	0,0781	142	37	16,8		181	27		140
Promedio	47	15,7	7,63	7,1	6,3	0,0741	144	43	17,4	250	186	31	173	138
Inter. Confianza	1	0,6	4,73	1,0	0,3	0,0056	8	9	0,4	5	7	4	17	3
Desv. Standard	1	0,6	4,96	1,0	0,3	0,0059	8	9	0,4	6	7	4	18	3

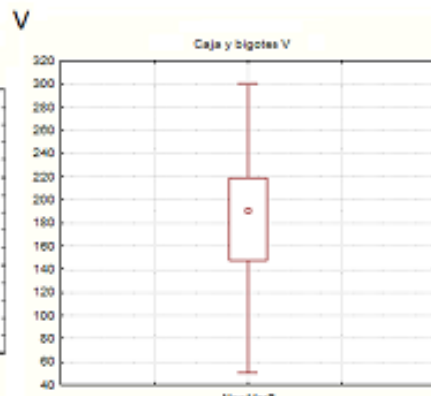
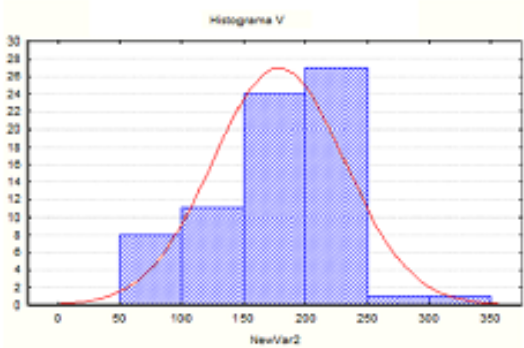
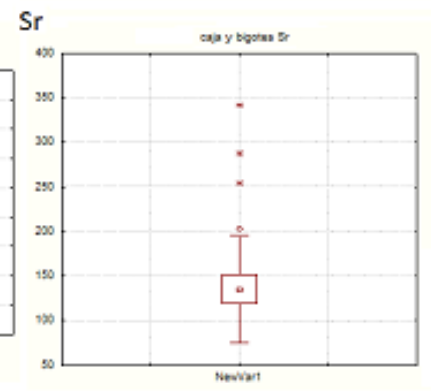
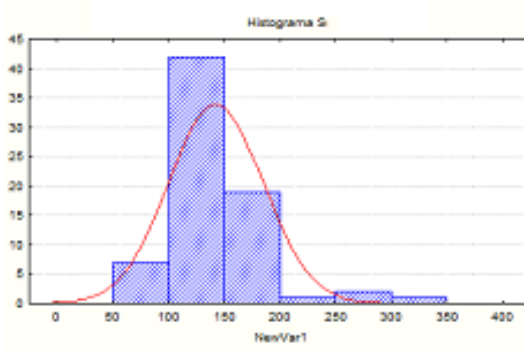
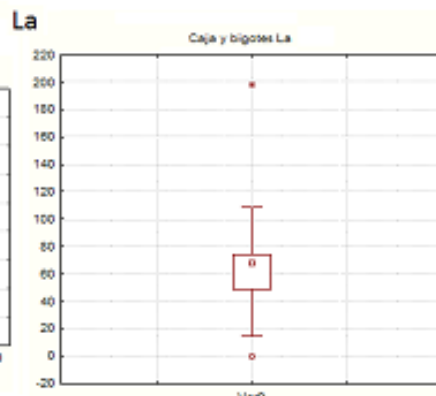
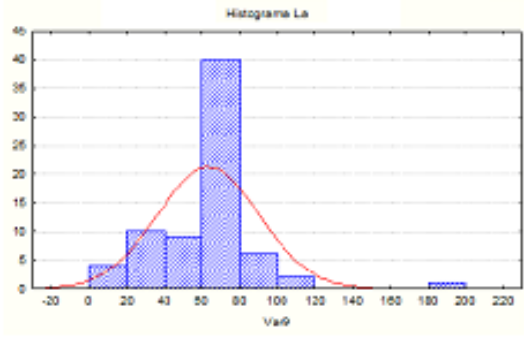
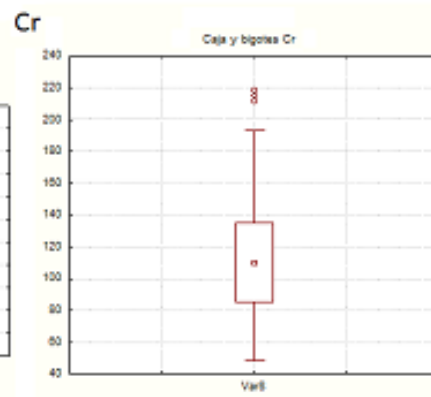
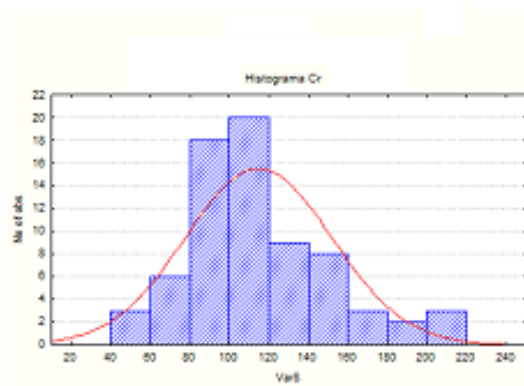
APÉNDICE 5: Tabla final de resultados

APÉNDICE 6: Columna estratigráfica de la Formación Agua Clara

APÉNDICE 7: Histogramas y cajas gráficas







APÉNDICE 8: Valores Críticos para la prueba Kolmogorv-Smirnov

<i>n</i>	Nivel de significancia			<i>n</i>	Nivel de significancia		
	0.01	0.05	0.1		0.01	0.05	0.1
1	0,995	0,975	0,95	22	0,337	0,281	0,253
2	0,929	0,842	0,776	23	0,33	0,275	0,247
3	0,829	0,78	0,636	24	0,327	0,269	0,242
4	0,734	0,624	0,565	25	0,317	0,264	0,238
5	0,669	0,563	0,509	26	0,311	0,259	0,233
6	0,617	0,519	0,468	27	0,305	0,254	0,229
7	0,576	0,483	0,436	28	0,3	0,25	0,225
8	0,542	0,454	0,41	29	0,295	0,246	0,221
9	0,513	0,43	0,387	30	0,29	0,242	0,218
10	0,489	0,409	0,369	31	0,285	0,238	0,214
11	0,468	0,391	0,352	32	0,281	0,234	0,211
12	0,449	0,375	0,338	33	0,277	0,231	0,208
13	0,432	0,361	0,325	34	0,273	0,227	0,205
14	0,418	0,349	0,314	35	0,269	0,224	0,202
15	0,404	0,338	0,304	36	0,265	0,221	0,199
16	0,392	0,327	0,295	37	0,262	0,218	0,196
17	0,381	0,318	0,286	38	0,258	0,215	0,194
18	0,371	0,309	0,279	39	0,255	0,213	0,191
19	0,361	0,301	0,271	40	0,252	0,21	0,189
20	0,352	0,294	0,265	>40	1,630/ <i>n</i>	1,360/ <i>n</i>	1,220/ <i>n</i>
21	0,344	0,287	0,259				