

**APLICACIÓN DE EPMA AL ESTUDIO DE LAS CONDICIONES PALEOAMBIENTALES DE
SEDIMENTACIÓN EN EL MIEMBRO TRES ESQUINAS (FORMACIÓN LA LUNA), ESTADO TÁCHIRA,
VENEZUELA**

S. Lo Mónaco^{1*}, L. López¹, M. Pirela¹, H. Rojas², P. Lugo¹, I Truskowski¹

¹Instituto de Ciencias de la Tierra, Centro de Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

²Centro de Microscopía Electrónica, Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

* Autor de Correspondencia: salvador.lomonaco@ciens.ucv.ve, Fax. (58)212-6051152

Recibido: Junio 2009. Aprobado: Enero 2010.

Publicado: Mayo 2010.

RESUMEN

Se presenta el estudio de dos muestras de rocas (FF1 y FF2) del Miembro Tres Esquinas, Formación La Luna Venezuela, mediante análisis petrográfico, composición mineralógica y química (elementos mayoritarios y traza) y microsonda electrónica de rayos X (EPMA). La composición química obtenida está dominada por Ca, P y Si. La normalización de las concentraciones de elementos del grupo de las tierras raras (REE) respecto a PAAS (lutita promedio Post-Arqueano), indican un enriquecimiento en U relacionado a las condiciones redox del ambiente de sedimentación y a su acumulación en las fosforitas. El COT sugiere un mayor aporte y/o preservación de la materia orgánica durante la sedimentación de FF1 respecto a FF2. La distribución espacial de los elementos mayoritarios y traza, fue utilizada para determinar asociaciones inter-elementales entre Ca, P y O (fluoroapatito), Si y O (cuarzo), S y Ba (barita) o S y Fe (pirita). El ambiente de sedimentación presentó variaciones en la disponibilidad de oxígeno, sugiriendo condiciones disóxicas a, que permitieron la presencia de sulfato (SO_4^-) para la formación de barita (BaSO_4) y la formación de micro ambientes anóxicos con presencia de sulfuros (S^-) para la formación de pirita (FeS_2). Análisis de los mapas de distribución elemental permitieron determinar la presencia de minerales no detectados por difracción de rayos-x. Así se infirió con mayor precisión las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Los resultados muestran la gran utilidad de poseer tanto los análisis químicos como los datos generados por EPMA para un estudio mas detallado en este tipo de rocas.

Palabras claves: Miembro Tres Esquinas, Formación La Luna, fosfatos, EPMA, elementos mayoritarios-traza.

**EPMA APPLICATION TO STUDY OF PALEOENVIRONMENTAL CONDITIONS OF SEDIMENTATION IN
THE TRES ESQUINAS MEMBER (LA LUNA FORMATION), TÁCHIRA, VENEZUELA.**

ABSTRACT

This work present the study of two rock samples (FF1 and FF2) from Tres Esquinas Member, La Luna formation Venezuela, by petrography analysis, mineralogical and chemical composition (majors and trace elements) and electron microprobe analysis (EPMA). The chemical composition obtained is dominated by Ca, P and Si. The normalization of major elements concentration with respect to the PAAS (Post Archean Average Shale) indicates enrichment in U, associated to redox conditions in the sedimentation environment and their accumulation in phosphorites. TOC suggest a greater contribution and/or preservation of the organic matter during the sedimentation in FF1 with respect to FF2. The spatial distribution of major and trace elements was used to determine inter-elemental associations between Ca, P and O (fluoroapatite) and Si and O (quartz), S and Ba (barite) or S and Fe (pyrite). The sedimentation environment of the samples present variations in the oxygen availability, suggesting dysoxic to suboxic conditions during the sedimentation, that allowed the presence of sulphate (SO_4^-) for the formation of barite (BaSO_4) and anoxic microenvironments that allowed the formation of pyrite (FeS_2). Analysis of elemental maps, determine their spatial distributions and presence of minerals not detected by ray-x diffraction. This enabled us to infer with more accurately the redox conditions in the sedimentation environment. These results show the usefulness of chemical analyses in whole rock, together with EPMA, in the detailed study of this rock type.

Keywords: Tres Esquinas member, La Luna Formation, phosphates, EPMA; major-trace elements.

INTRODUCCIÓN

Las fosforitas son rocas sedimentarias no detríticas que contienen como mínimo 20% de P_2O_5 , principalmente como apatito criptocristalino, las cuales suelen aparecer en capas de espesor variable, y presentar un aspecto semejante a muchas calizas fosilíferas o pisolíticas [1,2]. En Venezuela, el Miembro Tres Esquinas de la Formación La Luna, cuya distribución geográfica abarca parte de los Andes Venezolanos, se caracteriza por la presencia de areniscas glauconíticas, calcáreas y fosilíferas de color verdoso, con textura oolítica-ovular y pelotillas de fosfato [3]. En la roca fresca, el Miembro Tres Esquinas (Jají, estado Mérida), presenta concentraciones de CaO de 43,85% y P_2O_5 de 21,08%, mientras que en otras zonas la concentración de P_2O_5 varía entre 16,73% a 18,47% [4]. Algunos autores indican que las rocas ricas en fosfato del Miembro Tres Esquinas tienen bajas concentraciones de carbono orgánico total (COT), sugiriendo una sedimentación bajo condiciones episódicas de ambientes óxicos o con bajas concentraciones de oxígeno [4,5,6]. También se ha considerado que estos fosfatos se originaron debido al enriquecimiento de materia orgánica y pirita, lo que estaría indicando la posibilidad de la formación de fosforitas por reemplazo de material calcáreo, en ambientes subóxicos a disóxicos (bajo oxígeno en el ambiente de sedimentación) [7]. El origen de las facies fosfáticas y glauconíticas del Miembro Tres Esquinas, no está bien entendido, y es problemático respecto a las interpretaciones del ambiente de sedimentación, aunque existen una serie de trabajos que han descrito este tipo de rocas [5,6 y referencias incluidas]. En este aspecto el estudio de minerales de arcilla, elementos mayoritarios y traza se ha aplicado para las interpretaciones paleoambientales de sedimentación, sugiriendo una sedimentación asociada a un incremento regional de la sedimentación del tipo fluvial [5]. El estudio detallado de facies mineralógicas, composición química (mayoritarios y traza), y de la distribución espacial de estos elementos

obtenidos por EPMA, ha sido aplicado a las formaciones Querecual y San Antonio, principales rocas generadoras de los hidrocarburos en las cuencas Oriental y de Maracaibo en Venezuela, permitiendo a partir de los resultados obtenidos, realizar interpretaciones paleoambientales [8,9,10], de migración primaria de los hidrocarburos generados [11] y en estudios cicloestratigráficos de alta resolución [12]. Como una nueva contribución a este tipo de estudios, en este trabajo, se aplica dicha técnica, junto con los resultados obtenidos a partir del análisis petrográfico y químico al entendimiento del origen de los fosfatos del Miembro Tres Esquinas de la Formación La Luna.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron dos muestras de fosforitas en el Miembro Tres Esquinas, en la Hacienda La Verderena (FF1) y la carretera hacia Villa Páez (FF2), ambas localidades ubicadas en el estado Táchira. Las muestras fueron analizadas en secciones finas para su descripción petrográfica (microscopio LEICA). Una fracción de estas fue pulverizada para determinar la composición mineralógica por difracción de rayos-X (Siemens XD-8 Advance). Las concentraciones de carbono orgánico total (COT) se determinaron en un equipo LECO (C-144), cuyo método consiste en la combustión del carbono total presente en la muestra a CO_2 . El carbono carbonático o carbono inorgánico (Cinorg), se determinó mediante el método del calcímetro de Bernard [13], el cual consiste en hacer reaccionar aproximadamente 0,2 g de muestra con HCl al 10%, y determinar el volumen de CO_2 desprendido en una bureta con una solución saturada en NaCl. Para este método de utilizan muestras de referencia preparadas a distintas concentraciones de $CaCO_3$ y a partir de la curva de calibración, se determina la concentración de $CaCO_3$ en las muestras. La concentración de azufre total (St) se determinó en un equipo LECO (SC-432), cuyo método consiste en la combustión del azufre presente en la muestra y su conversión a SO_2 . Por espectroscopia de emisión

óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES Jobin-Yvon-24) se determinaron las concentraciones de los elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, Mn, Mg, K, Ti, Ca y P) y traza (V, Ba, Cu, Zn, Hf, U, Th), incluyendo las tierras raras (REE: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu). En tacos pulidos de ambas muestras se analizó la distribución espacial de los elementos mayoritarios y traza mediante un EPMA JEOL JXA-8900R, utilizando las señales generadas por los electrones retrodifundidos y de rayos X característicos detectados mediante un espectrómetro dispersivo de energía (EDX). Con el uso de los últimos se generaron mapas de distribución elemental mediante el software JEOL Map Analysis V03.02.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Petrográfico y composición mineralógica: La muestras se caracterizan por la presencia de nódulos fosfáticos (Fig. 1), fragmentos de fósiles fosfatizados, fragmentos de foraminíferos béticos (Fig. 1), fósiles donde se observa el reemplazo por materia orgánica (Fig. 1) y huesos de peces fosfatizados (Fig. 2). La biota bética encontrada corresponde a fragmentos fosfatizados de *Inoceramus* sp. (Fig. 1), *Siphogenerinoides* sp. recristalizados con áreas de una matriz de fosfato (Fig. 2) y fragmentos de *Praeulimina* sp. (Fig. 2). Esta fauna indica ambientes someros con aguas de fondo oxigenadas. También se observaron fragmentos de cuarzo que sugieren periodos de erosión y re-sedimentación en ambientes marinos [14]. Los minerales detectados en ambas muestras corresponden a fluorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), calcita (CaCO_3) y cuarzo (SiO_2).

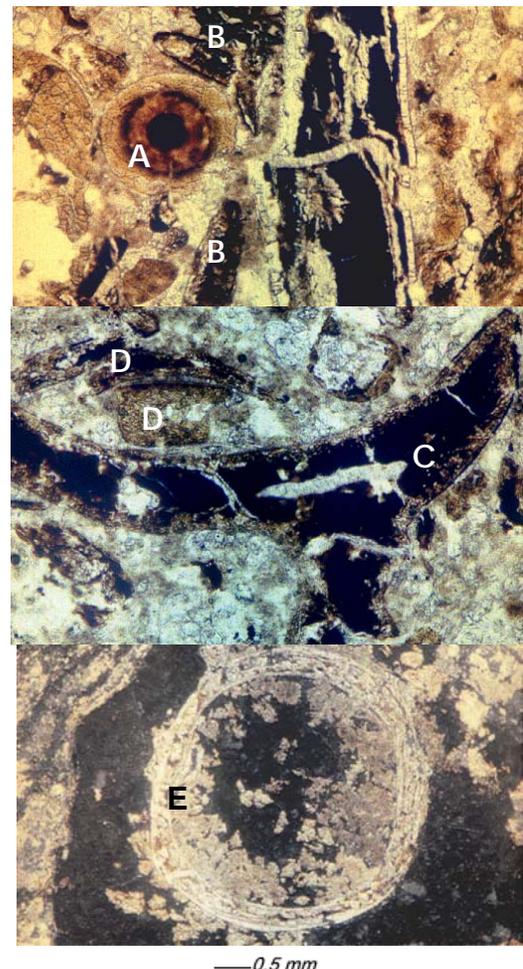


Fig 1. Nódulo fosfático (A), fragmentos de fósiles fosfatizados (B), Fósiles (C), fragmentos fosfatizados (D), Fósiles con reemplazo por materia orgánica (E).

Análisis elemental: De acuerdo a la composición elemental que muestra la tabla 1, el carbono presente en las muestras es del tipo carbonático (Cinorg), relacionado a la presencia de fósiles y la matriz carbonática. Por otra parte, las bajas concentraciones de carbono orgánico total (COT) y azufre total (St), indican sedimentación bajo condiciones subóxicas a disóxicas (bajo oxígeno en el ambiente de sedimentación), en estas condiciones el S como ión SO_4^- puede estar presente. En la literatura se reportan concentraciones promedio de S del 2,2% [5], valores que no coinciden con la proposición de formación de fosforitas en un ambiente de sedimentación subóxico a disóxico.

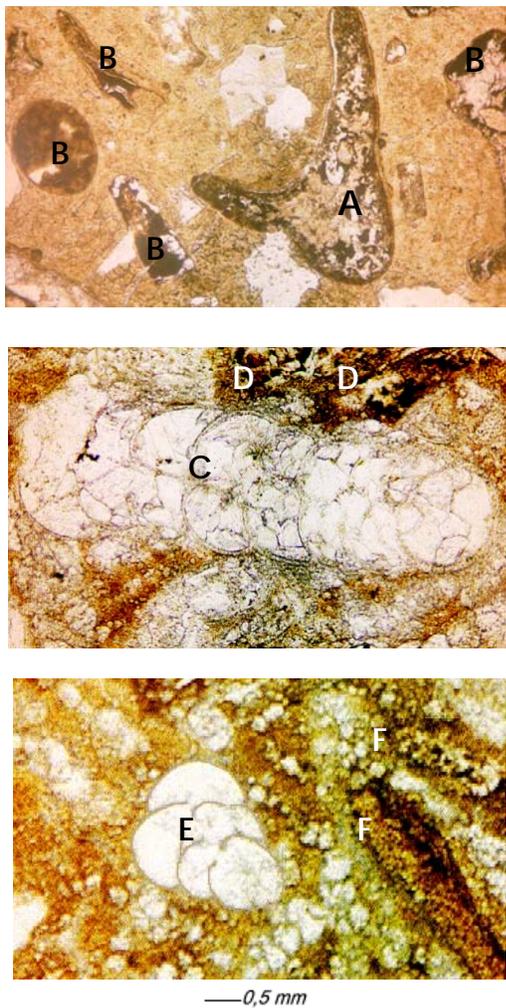


Fig. 2. Hueso de pez fosfatizado (A) y fragmentos (B), *Siphogenerinoides* sp. (C), fragmentos fosfatizados (D), *Praebulimina* sp. (E) y fragmentos fosfatizados (F).

Tabla 1. Concentraciones de azufre total (St), carbono total (Ct), carbono carbonático (Cinorg) y carbono orgánico total (COT) (% m/m).

Muestra	St	Ct	Cinorg	COT
FF1	0,09	6,6	5,0	1,6
FF2	0,10	7,9	7,4	0,5

La tabla 2 presenta la composición de los elementos mayoritarios. De acuerdo a esta composición, los elementos más abundantes son Ca, Si y P, correspondiente a los elementos dominantes en fosforitas [15]. La mayor abundancia de Ca y P, se relaciona a su presencia en fluoroapatito, y la concentración de Ca para ambas muestras está en el intervalo propuesto para este tipo de rocas, obtenido a partir del análisis de fosforitas de distintas edades desde el Precámbrico hasta el

Holoceno [15]. Por otra parte, para la formación de fluoroapatito se requiere un exceso de F, el cual va a ocupar sitios vacantes que se generan cuando el CO_3^{2-} es sustituido por PO_4^{3-} [16].

De acuerdo a la definición de fosforitas propuesta [2,17], sólo son fosforitas aquellas rocas cuya concentración de P_2O_5 esta entre 15-20%. Basado en esto, únicamente FF1 puede considerarse como una fosforita, mientras que FF2 correspondería a una roca fosfática. Estas diferencias en la concentración de P, también se observan en el análisis petrográfico, donde la muestra FF1, presentó la mayor abundancia de ooides fosfatizados. Al respecto, las concentraciones de P obtenidas en otros estudios del Miembro Tres Esquinas [5], están muy por debajo (2,2%) de las obtenidas en las muestras analizadas en este trabajo; por lo que dichas muestras no podrían ser consideradas como fosforitas.

Tabla 2. Concentración de elementos mayoritarios (% m/m) y pérdida al rojo (PR) en las muestras analizadas.

Muestra:	FF1	FF2
CaO	44,12	43,20
SiO ₂	12,77	18,90
P ₂ O ₅	17,59	6,71
Al ₂ O ₃	2,30	0,72
Fe ₂ O ₃	0,51	0,19
MnO	0,01	0,01
MgO	0,83	0,19
Na ₂ O	0,33	0,29
K ₂ O	0,19	0,09
TiO ₂	0,07	0,02
PR	20,22	28,52

El Si presente en las muestras, está relacionado al cuarzo lo que es común en fosforitas. La baja concentración del resto de los elementos, se atribuye a que no se encuentran formando fases minerales distintas a las ya mencionadas. Estos elementos podrían estar sustituyendo al Ca en la estructura del apatito, el Na^+ (0,95 Å) puede sustituir al Ca^{2+} (0,99 Å), debido a la similitud de su radios iónicos [18], mientras que el Ca^{2+} también puede ser sustituido en menor extensión por Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , K^+ y Mg^{2+} [19,20]. En relación a los elementos traza, cuya concentración se

presenta en la tabla 3, el Ba es el más abundante, la alta disponibilidad de Ba y P se relaciona a ambientes con alta paleoproduktividad primaria [21]. Por otra parte, S y Ba en las rocas, y la propuesta de una sedimentación en ambientes subóxicos a disóxicos, se pueden relacionar a la presencia de barita (BaSO₄). Esto será discutido más adelante de acuerdo a los mapas de distribución elemental obtenidos por EPMA.

Tabla 3. Concentración de elementos traza (ppm) en las muestras analizadas.

Muestra:	FF1	FF2
Ba	2110	124
Sr	1800	1154
V	255	100
Cr	109	37
Ni	75	29
Cu	42	21

La tabla 4 presenta las concentraciones de elementos traza del grupo de las tierras raras (REE) y se puede observar, que la muestra FF1 clasificada como una fosforita está enriquecida en todos los elementos respecto a FF2, clasificada como una roca fosfática. Este comportamiento es el esperado, ya que generalmente los REE entran en la estructura del fluorapatito sustituyendo al Ca debido a la similitud de sus radios iónicos. Las concentraciones de REE en dientes y huesos de peces vivos son muy bajos (2 a 10 ppm de La) [22], pero se incrementan en gran proporción después que estos organismos mueren y son sedimentados [23,24].

Se observa enriquecimiento de U en ambas muestras, aunque es más notable en la muestra FF1. En relación a este enriquecimiento, varios estudios han intentado explicar su modo de retención en fosforitas [22,25,26], sugiriendo que el U es incorporado al fluorapatito en forma reducida como U⁴⁺ a través de la sustitución iónica de Ca²⁺. Esta sustitución es posible por la similitud de los radios iónicos del U⁴⁺ (0,97 Å) y Ca²⁺ (0,99 Å).

Tabla 4. Concentración de Elementos de Tierras Raras (REE), Hf, U y Th (ppm) en las muestras analizadas.

REE	FF1	FF2
La	80,1	16,7
Ce	77,4	17,4
Pr	13,5	2,5
Nd	55,8	10,4
Sm	11,2	2,1
Eu	2,7	0,5
Gd	12,6	2,1
Tb	2,1	0,4
Dy	13,1	2,6
Ho	2,9	0,6
Er	9,1	2,2
Lu	1,2	0,3
Hf	1,4	0,9
Th	9,8	1,4
U	81,8	25,6

En ambas muestras los REE fueron normalizados con respecto al patrón PAAS (lutita promedio Post Arqueano), el cual se considera un buen estimado de la composición promedio de la corteza continental superior [27]. De acuerdo a esta normalización (Fig. 3), la muestra FF1 está empobrecida en Hf y enriquecida en el resto de los REE, especialmente en U, y presenta concentraciones de Ce similares a las del PAAS, mientras que FF2 está empobrecida respecto al PAAS en todos los REE a excepción del U. Las concentraciones de REE en Tills, arcillas y arenas puede estar controlado por el apatito y la monacita [28], para el caso de las muestras analizadas en este estudio, las concentraciones de REE estarían asociados al mineral de fosfato, como fue mencionado anteriormente.

El U que entra en los fosfatos durante la diagénesis lo hace probablemente a través de la siguiente reacción [29].



Esta reacción es iniciada por organismos sulfato-reductores. Estudios sobre U muestran que en sedimentos de ambiente reductor de aguas profundas, el U precipita como UO₂ en el agua de poros, creando un gradiente de difusión de las aguas hacia los sedimentos [29]. El mismo

proceso puede estar actuando en el caso de la diagénesis de huesos ricos en materia orgánica, su descomposición crea un ambiente reductor evidenciado por la presencia de pirita autigénica. Por lo tanto, el U se acumula en fosforitas en ambiente reductor y los REE se acumulan en las mismas en ambiente oxidante. Esta contradicción aparente se explica por la alternancia de condiciones redox del ambiente de sedimentación (óxicas-anóxicas) [29].

Las concentraciones absolutas de Th y U, permiten comparar en forma relativa las condiciones redox del ambiente de sedimentación para ambas muestras. Las relaciones Th/U para FF1 y FF2 son 0,06 y 0,12 respectivamente. Esto indica una mayor proporción de U en FF1 que podría estar asociado como U^{4+} en el fluorapatito o con materia orgánica. En el caso de FF2 con menor concentración de U, las condiciones de sedimentación pudieron ser menos reductoras fijando menos U en los sedimentos, ya que la especie presente es U^{6+} el cual es soluble como ión uranilo (UO_2^{2+}). Esto concuerda con las concentraciones de COT de ambas muestras (Tabla 1).

Con respecto al Hf y su empobrecimiento en FF1, este puede sustituir al Zr en minerales como zircón, el cual es característico del aporte clástico durante la sedimentación, por lo tanto dicho elemento debe estar empobrecido en las muestras donde el aporte de clásticos es bajo [30].

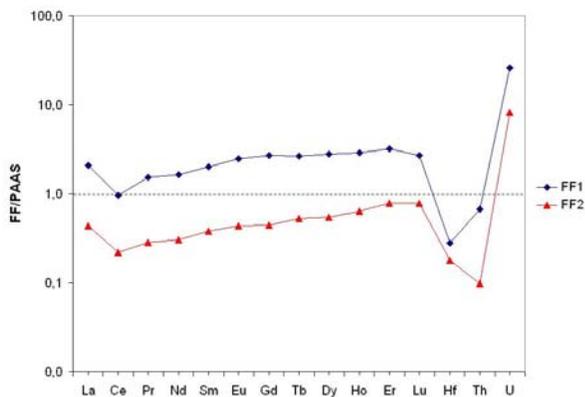


Fig. 3. Patrón de distribución de las tierras raras (REE) respecto al PAAS.

Para el Ce, su anomalía negativa indica condiciones oxidantes, ya que bajo estas condiciones el Ce^{4+} es la especie dominante, la cual es soluble. La deficiencia de Ce puede corroborarse de acuerdo a la ecuación que relaciona su enriquecimiento o empobrecimiento respecto a las concentraciones de sus elementos vecinos La y Nd, por lo tanto la variación de Ce puede establecerse matemáticamente por [31]:

$$Ceanom = \log 3Cen / (2Lan + Ndn)$$

Donde n significa la concentración normalizada respecto al PAAS. Cuando $Ceanom$ es negativo, como es el caso para FF1 (-0,30) y para FF2 (-0,26), las condiciones de sedimentación fueron oxidantes, apoyando lo propuesto con los resultados anteriores de condiciones subóxicas a disóxicas durante la sedimentación de estas rocas.

Por otra parte, el enriquecimiento de los REE medianos del Sm al Lu, observado para FF1 sugiere la sustitución del Ca en el fluorapatito o en la calcita, que puede ocurrir en la columna de agua [32]. Dicha sustitución es posible debido a que con excepción del Ce y el Eu, el resto de los REE son trivalentes, con radios iónicos decrecientes con el incremento del número atómico, desde 1,14 Å para La a 0,84 Å para Lu [33]. Respecto a su empobrecimiento en FF2, estos pueden ser incorporados en sedimentos clásticos debido a su carácter litófilo [34], que de acuerdo a la descripción mineralógica por petrografía son las fases dominantes en esta roca.

Análisis por EPMA: A continuación se describen los mapas de distribución elemental de las muestras analizadas y su relación con los resultados anteriormente presentados. En el análisis por EPMA no fue posible realizar los mapas elementales de carbono, ya que las muestras fueron cubiertas con grafito para hacerlas conductoras.

Muestra FF1: La figura 4 presenta los mapas elementales generados, donde se muestra la relación entre Ba, S y O, los cuales corresponderían a las zonas de la muestra con presencia de barita ($BaSO_4$). La barita está rodeada de otra fase mineral, cuya composición es Ca, P y O, que sugiere

fosfato de calcio, mientras que en las zonas donde Ca y O están presentes con ausencia de P, se asocian a la presencia de calcita. La relación entre los mapas de Si y O indican la presencia de cuarzo, de igual manera se observó la presencia de fosfato de Ca en otro fragmento de la zona irradiada.

En la figura 5, se observa la imagen de electrones retrodispersados correspondiente a un nódulo compuesto. Un detalle de una de las estructuras de dicho nódulo muestra las asociaciones de Ca, O y P de fosfatos y Ca y O de calcita (no se muestra en la figura 5 el mapa correspondiente a O).

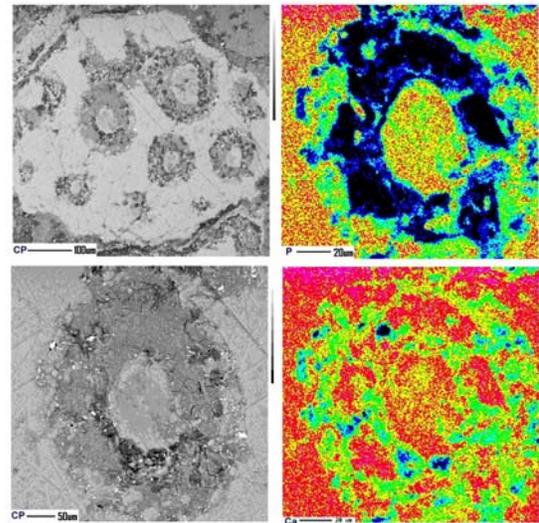


Fig. 5. Imagen de electrones retrodispersados (CP) y mapas elementales para P y Ca. Muestra FF1.

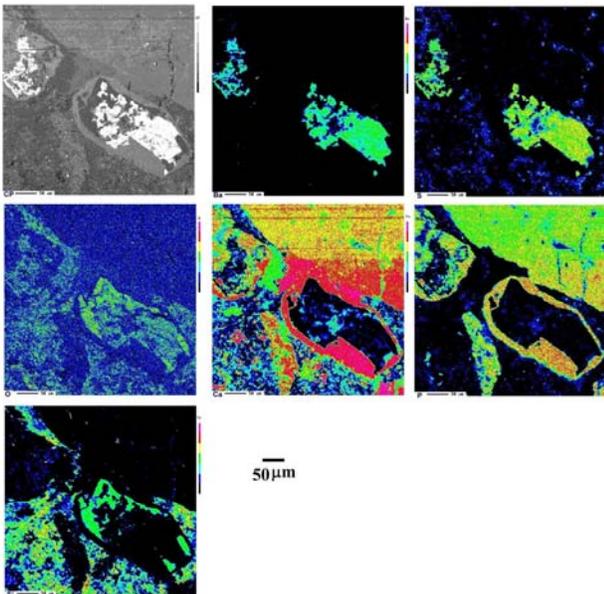


Fig. 4. Imagen de electrones retrodispersados (CP) y mapas elementales para Ba, S, O, Ca, P y Si. Muestra FF1.

Muestra FF2: En la figura 6 se observa un fragmento de fosfato de Ca rodeado de cuarzo y fragmentos de calcita, también se presentan dispersos pequeños granos de arcilla tal como lo demuestra la correspondencia entre los mapas de Si y Al.

En la figura 7, nuevamente se observan las asociaciones de Ca, O y P de fosfatos y Ca y O de calcita. Adicionalmente fue detectada la asociación entre Si y O, que indica la presencia de cuarzo, el cual fue observado por microscopía óptica. También los mapas elementales de Si, Al y O indican la presencia de arcillas. La existencia de minerales siliciclásticos como cuarzo y arcillas permite inferir un periodo de erosión y sedimentación de clásticos en el ambiente marino [14]. En esta muestra también se detectó la asociación entre Fe y S indicando la presencia de pirita. Sin embargo, en los mapas elementales de Fe, S y O, se observa una buena correspondencia entre Fe y O, quedando dentro de la misma área pequeñas con intensidades altas de S. Esto puede interpretarse como un proceso ulterior de meteorización de la pirita original para dar óxido de Fe.

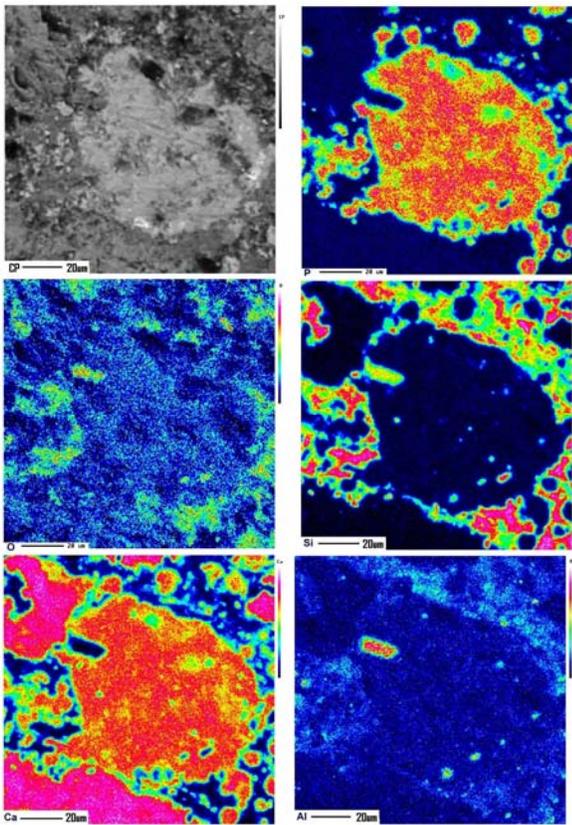


Fig. 6. Imagen de electrones retrodispersados (CP) y mapas elementales para P, O, Si, Ca y Al. Muestra FF2.

INTERPRETACIONES PALEOAMBIENTALES

De acuerdo a las bajas concentraciones de COT se sugiere un ambiente de sedimentación en condiciones subóxicas a disóxicas, es decir con presencia de bajas concentraciones de oxígeno. Por otra parte, esto generalmente se relaciona a bajas concentraciones de St, y se indica que este elemento podría estar presente como ión SO_4^- , y la creación de micro ambientes anóxicos (ausencia de oxígeno) que permiten la presencia de la especie S^- . Lo anterior encuentra apoyo en los resultados obtenidos por EPMA, donde se observó tanto la presencia de barita ($BaSO_4$) como de piritita (FeS_2) y también se relaciona con las concentraciones de S, Fe y Ba (tabla 5). En contraste, aunque ambas muestras FF1 y FF2 pertenecen al Miembro Tres Esquinas, y fueron sedimentadas bajo condiciones subóxicas a disóxicas, en el caso de FF1 ocurrió un mayor aporte y/o preservación

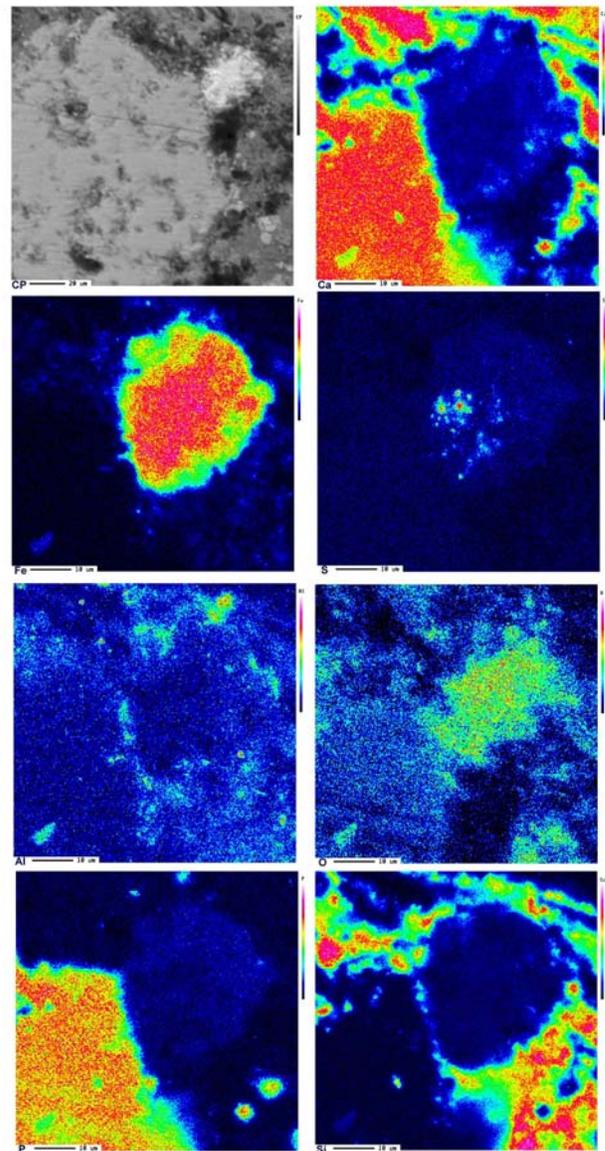


Fig. 7. Imagen de electrones retrodispersados (CP) y mapas de composición elemental para Ca, Fe, S, Al, O, P y Si. Muestra FF2.

de la materia orgánica, basado en la mayor concentración de COT. Para FF2 las concentraciones de COT reflejan un menor aporte y/o preservación (tabla 5). También hay que notar que las concentraciones de P son superiores en la muestra con alto COT, sugiriendo que las condiciones óxicas a subóxicas son un requisito favorable, aunque no necesario para que ocurra fosfogénesis como se ha propuesto en la literatura [21].

Tabla 5. Comparación de la composición elemental.

	FF1	FF2
St %	0,09	0,10
COT %	1,6	0,5
Ct %	6,6	7,9
Ca %	44,12	43,20
P %	17,59	6,71
Fe %	0,51	0,19
Ba ppm	2110	124

CONCLUSIONES

Las concentraciones de COT sugieren un mayor aporte y/o preservación de la materia orgánica durante la sedimentación de FF1 respecto a FF2.

Las concentraciones de St en ambas muestras junto con los mapas elementales de este elemento y los de Ba y Fe, indica que las condiciones fueron subóxicas a disóxicas, lo que permitió una mayor disponibilidad de $\text{SO}_4^{=}$ respecto a $\text{S}^=$, apoyado por la presencia de barita. También se generaron microambientes reductores que permitieron la formación de pirita durante la sedimentación de estas rocas.

La normalización de los REE respecto al PAAS indica un enriquecimiento U, el cual puede estar en el fluoroapatito, y un empobrecimiento de Ce relacionado a condiciones subóxicas a disóxicas durante la sedimentación.

El uso de EPMA permite, mediante los mapas elementales determinar las posibles fases minerales en que se encuentran asociados los distintos elementos y así obtener una mejor interpretación de las condiciones paleoambientales de sedimentación de este tipo de rocas.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV. Proyecto PG 03-00-6518/2006. Proyectos LOCTI TOTAL y Quiriquire Gas.

REFERENCIAS

[1] Pettijohn F.J (1975) *Sedimentary Rock*. Third edition. Harper & Row, Publishers. New York, pp 427-432.

- [2] Boggs S (1992) *Petrology of Sedimentary Rocks* Macmillan Publishing Company 2nd Edition, 618-630.
- [3] Stainforth R.M (1962) "Definitions of some new stratigraphic units in western Venezuela: Las Pilas, Cocuiza, Vergel, El Jebe, Tres Esquinas and Nazaret" *Asoc. Venez. Geol., Min. y Petról., Bol. Inform.*, 5(10): 279-282.
- [4] Rodríguez S (1985) "Perfil de meteorización de los mantos de fosforitas del Miembro Tres Esquinas, región de Jají, estado Mérida". *VI Cong. Geol. Venez* 6: 4199-4208.
- [5] Erlich R.N., Palmer-Koleman., Lorente M.E (1999) "Geochemical characterization of oceanographic and climatic changes recorded in upper Albian to lower Mastrichtian strata, western Venezuela" *Cretaceous Res* 20:547-581.
- [6] Erlich R.N., Macsotay, O., Nederbragt A.J., Lorente M.A (2000) "Birth and death of the Late Cretaceous "La Luna Sea", and origin of the Tres Esquinas phosphoritas" *J. S. Am. Earth Sci.* 13: 21-45.
- [7] Código Estratigráfico de las Cuencas Petroleras de Venezuela. Documento patrocinado por Petróleos de Venezuela, S.A.; (2008) editado por el Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura (CIEN) <http://www.pdvsa.com/lexico/lexicoh.htm>. Consulta diciembre de 2008.
- [8] Lo Mónaco S., López L., Rojas H., García D., Premovic P., Briceño H (2002) "Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, southwestern Venezuelan basin" *Advances in Organic Geochemistry*. 33: 593-1608.
- [9] Lo Mónaco S., López L., Rojas H., Lugo P., García D., Gastiel J (2003) "Aplicaciones de la técnica de microsonda electrónica de rayos-x (EPMA) al estudio de rocas madres" *Memorias VIII Congreso Bolivariano. Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*. I: 270-276.
- [10] Lo Mónaco S., López L., Rojas H., Lugo P., García D., Gastiel J (2007) "Applications of electron

- microprobe analysis (EPMA) in the study of Venezuelan source rocks: La Luna and Querecual Formations” *Fuel* 86(5-6): 641-648.
- [11] De Abrisqueta A., Lo Mónaco S., López L., Rojas H (2007) “Estudio de la migración primaria en la Formación Querecual mediante microsonda electrónica de rayos-x (EPMA)” Memorias. IX Congreso Geológico Venezolano. Caracas, Venezuela.
- [12] Rey O., López L., Lo Mónaco S (2007) “Aplicación de la microsonda electrónica (EPMA) en estudios cicloestratigráficos de alta resolución” Memorias. IX Congreso Geológico Venezolano. Caracas, Venezuela.
- [13] Hesse P.R, (1971) *A Textbook of Soil Chemicals Analysis*. John Murray Publishers, London 325-330 p.
- [14] Kennedy W.J., Garrison R.R (1975) “Morphology and genesis of nodular and hardgrounds in the Upper Cretaceous of southern England” *Sedimentology* 22: 311-386.
- [15] Slansky M (1986) *Geology of Sedimentary Phosphates*. North Oxford Academic Publication 210 p.
- [16] McCornell D (1952) “Structural investigation of the isomorphism of the apatite group” *Am Minerie* 23: 1-19.
- [17] Jarvis I., Burnett, W.C., Nathan, Y., Almbaydin F., Attia, K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilme M.E., Husain V., Qutawa A.A., Serjani A., Zanin Y.N (1994) “Phosphorite geochemistry: State of art and environmental concerns. Concepts and controversies in phosphogenesis Eclogae” *Geol. Helv* 87: 643-700.
- [18] Wolf K.H (1976) *Handbook of Estratabound and stratiform ore deposits* 503-535.
- [19] Smirnov A.I. (1958) “The problem of the genesis of phosphorites” *Akad. Sci. SSR* 119: 53-56.
- [20] Gulbrandsen R.A (1966) “Chemical composition of phosphorites in the Phosphoria Formation” *Geochim Cosmochim Acta* 30: 769-778.
- [21] Follmi K.B., Garrison R.B., Ramírez PC., Zambrano-Ortiz F., Kennedy, W.J., Lehner, B.L. (1992) “Cyclic phosphate-rich successions in the upper Cretaceous of Colombia” *Palaeo* 93: 151-182.
- [22] Holse, W.T (1997) “Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography” *Palaeo* 132: 309-323.
- [23] Bernat M (1975) “Les isotopes de l’uranium et du thorium et les terres rares dans l’environnement marin” *ORSTOM, Sér. Géol* 7:65-83.
- [24] Wright J., Seymour H., Shaw H.F (1984) “REE and Nd isotopes in conodont apatite: Variations with geological age and deposition environment” *Geol. Soc. Am., Spec. Pap.* 196:325-340.
- [25] Kolodny Y., Kaplan I.R (1970) “Carbon and oxygen isotopes in apatite CO₂ and coexisting calcite from sedimentary phosphorites” *J Sedim Petrol* 40: 954-959.
- [26] O’Brien G.W., Veeh H.H., Milnes A.R., Cullen D.J (1987) “Seafloor weathering of phosphates nodules of East Australia: Its effect on uranium oxidation state and isotopic composition” *Geochim Cosmochim Acta* 51: 2051-2064.
- [27] Taylor S.R., McLennan, S.M (1985) *The continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell. Oxford.
- [28] Yan X.P., Kerrich R., Hendry M.J (2000) “Trace elements geochemistry of the thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada” *Chem Geol* 164: 93-120.
- [29] Baturin G.N Dubinchuk V.G (2003) “The composition of phosphatized bones in recent sediments” *Litho. Min. Res* 38:265-274.
- [30] Rankama K (1962) *Geoquímica* Ediciones Aguilar S.A., España 2^{da} edición 862 p.

- [31] Wright J., Schrader, H., Holser, W (1987)
“Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare elements in fossil apatite” *Geochim Cosmochim Acta* 51: 631-644.
- [32] Morad S., Felitsyn S (2001) “Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: Implications for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis” *Sedim Geol* 143: 259-264.
- [33] Piper D (1974) “Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary” *Chem. Geol* 14: 285-304.
- [34] Palmer S.E., Kravari K.G., Scott R.W (1995)
“Organic geochemistry and depositional environments of Mesozoic organic carbon-rich carbonates” *Org Geochem* 4-8: 70-73.