



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**Geoquímica de la Formación Caballos (Aptiano—Albiano), Valle Superior del
Magdalena, Colombia: Quimioestratigrafía y Condiciones Ambientales**

TESIS

Que para optar por el grado de Maestra en Ciencias de la Tierra

PRESENTA:

Johanna Duarte Ordóñez

COMITÉ TUTOR

Dr. Priyadarsi Debajyoti Roy (Director), Instituto de Geología-UNAM
Dr. Michelangelo Martini, Instituto de Geología-UNAM
Dr. Ramasamy Nagarajan, Applied Geology Department-Curtin University

JURADO EXAMINADOR

Dr. Michelangelo Martini, Instituto de Geología-UNAM
Dr. John Armstrong, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología-UNAM
Dr. Priyadarsi Debajyoti Roy, Instituto de Geología-UNAM
Dr. Fernando Núñez, Instituto de Geología-UNAM
Dr. Pedro Patarroyo, Universidad Nacional de Colombia

Ciudad de México, Julio de 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Duarte-Ordóñez, J., 2017. Geoquímica de la Formación Caballos (Aptiano—Albiano), Valle Superior del Magdalena, Colombia: Quimioestratigrafía y Condiciones Ambientales. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Priyadarsi Debajyoti Roy por sus enseñanzas, sugerencias, tiempo, dedicación e interés en este trabajo. Siempre le estaré agradecida por su constante apoyo, colaboración y consejo.

Al posgrado en Ciencias de la Tierra de la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me otorgó para cursar los estudios de posgrado.

A los doctores Fernando Núñez, Michelangelo Martini, Ramasamy Nagarajan, Pedro Patarroyo, John Armstrong y Alex Correa por toda su ayuda, interés, disposición y valiosos comentarios que enriquecieron este trabajo. Sus aportaciones contribuyeron a ampliar mi perspectiva y hacer de este un mejor trabajo.

La realización de este trabajo no hubiera sido posible sin la cooperación del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) que amablemente me permitió acceder a las muestras de núcleo analizadas en este trabajo. En particular agradezco a Felipe De La Parra, María Carolina Vargas, Guillermo Rodríguez y Damián Cárdenas.

A los químicos Rufino Lozano Santacruz y Nayeli López Balbiaux por la ayuda brindada para los análisis de Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X y concentraciones de N.

Finalmente debo agradecer a las personas que me acompañaron en esta maravillosa experiencia. A mi mamá, a mi papá y a mi hermano por su apoyo, amor y comprensión incondicional. Esto fue posible gracias a ustedes, son mi mejor ejemplo en la vida. Les debo todo lo que soy.

A todas las personas que conocí y con las que forjé lazos para siempre.

A todos ustedes les pertenece este trabajo. Gracias.

CONTENIDO

Índice de figuras

Índice de tablas

RESUMEN

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO II: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 5

II.1 Objetivo General 5

II. 1.2 Objetivos Específicos 5

II.2 Hipótesis 6

II.3 Justificación 7

CAPÍTULO III: GEOLOGÍA DE LA CUENCA DEL VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA

9

III.1.Estratigrafía 10

III.1.1 Basamento pre-cretácico 10

III.1.2 Formación Yaví..... 11

III.1.3 Formación Caballos 12

III.1.4 Formación Calizas de Tetuán..... 13

CAPÍTULO IV: TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN PREVIOS..... 14

IV.1 Evolución Geológica de la Cuenca del Valle Superior del Magdalena durante el Cretácico 14

IV.2 Estudios específicos realizados sobre la Formación Caballos 20

IV.3 Estudios de geoquímica en la cuenca del Valle Superior del Magdalena... 22

CAPÍTULO V: ÁREA DE ESTUDIO 25

V.1 Ubicación..... 25

V.2 Climatología 26

V. 3. Geología Estructural..... 27

V.4 Posición Estratigráfica de la Formación Caballos 28

CAPÍTULO VI: MATERIALES Y MÉTODOS..... 30

VI.1 Muestreo y pozo de perforación..... 30

VI.2 Trabajo de laboratorio	30
VI.2.1 Análisis mineralógico.....	31
VI.2.2 Análisis de elementos mayores y traza	32
VI.2.3 Análisis de carbono total (CT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono orgánico total (COT)	33
VI.2.4 Análisis de nitrógeno total.....	34
VI. 3 Análisis estadístico.....	35
CAPÍTULO VII: RESULTADOS	37
VII.1 Estratigrafía	37
VII.2 Mineralogía	39
VII.3 Geoquímica.....	41
VII.3.1 Elementos mayores	41
VII.3.2 Elementos traza.....	45
VII.3.3 Clasificación Geoquímica	48
VII.3.4 Índices de alteración y diagramas ternarios.....	53
VII.4 Carbono orgánico total (COT), carbono Inorgánico Total (CIT) y azufre (S) 59	
VII.5 Nitrógeno total (NT) y relación carbono orgánico total y nitrógeno total (COT/NT)	60
VII.6 Análisis estadístico.....	63
VII.6.1 Correlación.....	63
VII.6.2 Análisis de componentes principales	67
CAPÍTULO VIII: DISCUSIÓN	71
VIII.1 Quimioestratigrafía.....	71
VIII.2 Procedencia de los sedimentos siliciclásticos.....	75
VIII.3 Procedencia de la materia orgánica.....	76
VIII.4 Proxies y reconstrucción paleo-ambiental.....	79
VIII.5 Comparación entre paquetes quimioestratigráficos y condiciones durante el Aptiano—Albiano (Cretácico).....	90
CAPÍTULO IX: CONCLUSIONES	95
CAPÍTULO X: LITERATURA CITADA	99

Índice de figuras

- Figura 1.** Mapa geológico de la zona de estudio. Modificado de Fúquen *et al.*, (2003). 11
- Figura 2.** Ubicación de la cuenca del Valle Superior del Magdalena (VSM) en Colombia, dividida en subcuenca de Girardot y subcuenca de Neiva por el alto de Natagaima, y localización del pozo A en estudio. 15
- Figura 3.** Estratigrafía general del área de estudio tomando la definición original de Beltrán y Gallo (1968) para la Formación Caballos. 16
- Figura 4.** Mortero de ágata utilizado en la molienda de las muestras de roca. 31
- Figura 5.** Columna estratigráfica del pozo de estudio y ubicación de las muestras analizadas. 31
- Figura 6.** Espectrómetro secuencial de rayos x Rigaku Primus II utilizado para el análisis multielemental. 33
- Figura 7.** Analizador de carbono marca Thermo Scientific utilizado en el presente trabajo. 34
- Figura 8.** Analizador elemental CHNS/O 2400 serie II Perkin Elmer empleado en el análisis de nitrógeno en este trabajo. 35
- Figura 9.** Columna estratigráfica del núcleo de estudio y ubicación de las muestras analizadas. 38
- Figura 10.** Variación de las concentraciones de los óxidos mayores (en %) a lo largo de la Formación Caballos. (ver figura 9 para litología). 46
- Figura 11.** Concentraciones de los elementos traza estandarizados con el Al (valores de $\times 10^{-4}$). Las líneas punteadas representan las concentraciones normalizadas con el Al para cada elemento correspondiente en el lutita promedio de Wedepohl (1971). 49

- Figura 12.** Factores de enriquecimiento calculados con respecto a la lutita promedio de Wedepohl (1971) mediante la ecuación de Brumsack (2006), para los Miembros Inferior, Medio y Superior de la Formación Caballos. 50
- Figura 13.** Clasificación geoquímica de las muestras de los tres diferentes miembros de la Formación Caballos usando el diagrama $\log (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$ vs. $\log (\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{K}_2\text{O})$ (después de Herron 1988). 51
- Figura 14.** Clasificación de las posibles fuentes de las rocas sedimentarias de la Formación Caballos en el diagrama de Roser y Korsch (1988). 53
- Figura 15.** Índices de intemperismo químico (IAQ e IAP) calculados para la Formación Caballos. 56
- Figura 16.** Diagramas ternarios A-CN-K y A-C-N. **A)** Diagrama A-CN-K que permite la estimación del grado de alteración de las rocas de la formación caballos con el índice de alteración química (IAQ) (ka=caolinita, gi=gibsitita, clo=clorita, es=esmectita, mu=muscovita, pl=plagioclasa, ksp= feldespato potásico). **B)** Diagrama A-C-N que permite monitorear el intemperismo de las plagioclasas con el índice de alteración de plagioclasas (IAP) (an=anortita, ab=albita). 57
- Figura 17.** Concentraciones de COT, CIT y S en % en la Formación Caballos (ver figura 9 para litología). 61
- Figura 18.** Contenido de nitrógeno total y relación COT/NT en las muestras de la Formación Caballos. 62
- Figura 19.** Diagramas de correlación. A) TiO_2 (%) vs. SiO_2 (%). B) TiO_2 (%) vs. Nb (ppm). C) TiO_2 (%) vs. Y (ppm). D) TiO_2 (%) vs. Zr (ppm). E) TiO_2 (%) vs. Al_2O_3 (%). 65
- Figura 20.** Correlaciones de Mo, Co, Ni, Zn y Pb con el COT y azufre para las muestras de la Formación Caballos. 66
- Figura 21.** Diagramas de correlación. A) Fe vs S en (%) B) Fe vs. CIT (%) para los Miembros Inferior, Medio y Superior. 67
- Figura 22.** Plot binario del análisis de componentes principales que incluye todas las variables elementales observadas en la Formación Caballos 70

- Figura 23.** Paquetes quimioestratigráficos 1, 2 y 3 de la Formación Caballos en el pozo de estudio (ver figura 9 para litología). 77
- Figura 24.** Contenido de COT y relación COT/NT en los paquetes quimioestratigráficos de la Formación Caballos. 80
- Figura 25.** Comparación entre COT y COT/NT de las muestras de los tres diferentes paquetes quimioestratigráficos (1, 2 y 3). 81
- Figura 26.** Variación de los valores (mínimo, máximo y media) de los *proxies* estudiados en los paquetes quimioestratigráficos 1, 2, y 3 de la Formación Caballos 86
- Figura 27.** Diagrama esquemático de las condiciones paleoambientales durante la depositación de los tres paquetes quimioestratigráficos. *mo= materia orgánica; *zmo= zona de mínimo oxígeno; *py= pirita; *p= fósforo; *cot= carbono orgánico total; *IAQ= índice de alteración química; *IAP= índice de alteración de plagioclasas A) condiciones paleoambientales del Paquete 3. B) condiciones paleoambientales del Paquete 2. C) condiciones paleoambientales del Paquete 1. 91
- Figura 28.** Variación del nivel de CO₂ (NAA, nivel atmosférico actual) (línea azul) para el Aptiano medio—Albiano (tajika, 1999). Índice de alteración química (IAQ) (línea roja) y COT % (línea negra) de la Formación Caballos. 94

Índice de tablas

Tabla 1. Abundancia de diferentes minerales en las muestras de roca colectadas del Miembro Inferior de la Formación Caballos (ver figura 10 para ubicaciones de las muestras). *convenciones: +: $\leq 5\%$, ++: 5 -10 %, +++: 10 – 20 %, ++++: 20 – 30 %, +++++: $\geq 30\%$. 42

Tabla 2. Abundancia de diferentes minerales en las muestras de roca colectadas del Miembro Medio de la Formación Caballos (ver figura 10 para ubicaciones de las muestras). *convenciones: +: $\leq 5\%$, ++: 5 -10 %, +++: 10 – 20 %, ++++: 20 – 30 %, +++++: $\geq 30\%$. 43

Tabla 3. Abundancia de diferentes minerales en las muestras de roca colectadas del Miembro Superior de la Formación Caballos (ver figura 10 para ubicaciones de las muestras). *convenciones: +: $\leq 5\%$, ++: 5 -10 %, +++: 10 – 20 %, ++++: 20 – 30 %, +++++: $\geq 30\%$. 44

RESUMEN

La Cuenca del Valle Superior del Magdalena es una de las cuencas productoras de hidrocarburos más importantes en Colombia. Este estudio presenta los primeros datos detallados del análisis geoquímico multi-elemental, de COT, nitrógeno y de mineralogía de la Formación Caballos de edad Aptiano—Albiano en el Valle Superior del Magdalena, Colombia. Los diagramas ternarios de A-CN-K y A-C-N, sugieren que principalmente las rocas de la Formación Caballos se derivaron de una fuente enriquecida en plagioclasas de composición anortítica correspondiente a las lavas andesíticas-basálticas de la Formación Saldaña del Jurásico inferior. Esta fuente principal permaneció constante durante el intervalo de depositación de la Formación Caballos pero sufrió diferentes regímenes de intemperismo y cambios en la energía de transporte. Estas diferencias estuvieron controladas principalmente por el clima que a su vez estuvo regulado por el nivel de CO₂ durante el Aptiano—Albiano. En este trabajo se establecieron condiciones deficientes en oxígeno constantes durante todo el intervalo de la depositación con variaciones en la productividad primaria de la cuenca lo que ocasiona las fluctuaciones en el contenido de carbono orgánico total.

Quimioestratigráficamente se identificaron tres paquetes que se distinguen por sus índices de intemperismo, composición química y mineralógica, y contenido y origen de la materia orgánica. El Paquete quimioestratigráfico 3 representa las condiciones globales del Aptiano medio, temperaturas cálidas y/o húmedas, alto aporte de detríticos a la cuenca, enriquecimiento moderado de COT de origen principalmente mixto y las condiciones con mayor disponibilidad de oxígeno durante la depositación de la Formación Caballos. El Paquete quimioestratigráfico 2 representa el enfriamiento global del Aptiano Superior donde cayeron las temperaturas en todo el planeta e incluso hay evidencias de la presencia de glaciares. Este paquete está caracterizado por la disminución en el aporte detrítico y la importante contribución de materia orgánica de origen marino, gracias a las corrientes de surgencia establecidas para este intervalo de tiempo. Finalmente el Paquete quimioestratigráfico 1 reproduce la situación global del límite Aptiano superior-Albiano inferior, donde las temperaturas eran muy altas y la hidrólisis muy fuerte en el continente, lo que llevó a altas tasas de detríticos transportados a la cuenca. Este paquete presenta el mayor contenido de COT de origen alóctono, lo que indica que la cobertura vegetal en el continente era muy espesa. La depositación de este paquete coincide con la ocurrencia del conjunto de eventos anóxicos oceánicos 1b que se pueden identificar en este paquete por la abundante depositación de materia orgánica y la presencia de pirita autigénica.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En las investigaciones geoquímicas, la quimioestratigrafía es la herramienta utilizada para la caracterización de sedimentos y rocas sedimentarias en términos de los cambios en la composición química en una distribución temporal. Las unidades estratigráficas con comportamiento o composición química similar son denominadas "paquetes quimioestratigráficos". Estos paquetes son rasgos que se pueden reconocer en áreas geográficas relativamente amplias y permiten una correlación más precisa entre columnas estratigráficas separadas amplias distancias. Los límites geoquímicos pueden coincidir con límites litoestratigráficos, sin embargo, otros pueden estar contenidos dentro de las unidades litoestratigráficas. Las variaciones en la composición química de una roca que ocurren entre paquetes quimioestratigráficos son controlados por cambios en la procedencia del sedimento, cambios en las condiciones climáticas, ambiente de depósito, cambios de facies o procesos diagenéticos (Esteves, 2007; Wright, 2010; Tonner, 2012).

En detalle, algunos de los aspectos revelados por estudios químicos de rocas son: condiciones de óxido- reducción, productividad y clima (Reátegui *et al.*, 2005; Tribovillard *et al.*, 2006; Pearce *et al.*, 2010). Las diferentes condiciones paleoambientales se infieren a través del estudio de *proxies*, que son indicadores cuantificables dentro de un registro estratigráfico que cubre un determinado intervalo de tiempo.

Las condiciones de óxido-reducción en una cuenca constituyen todas aquellas reacciones químicas donde los estados de oxidación de los átomos de los elementos presentes cambian, involucrando procesos de reducción y procesos de oxidación (Buriel *et al.*, 2007). Las evidencias de la ocurrencia de estos procesos se pueden encontrar a partir del análisis del contenido de elementos mayores, elementos traza, la composición mineral de la unidad y su contenido de carbono orgánico total (COT). Bajo específicas condiciones oxidantes o

reductoras, algunos elementos tienden a formar enlaces con otros estabilizando su estructura lo que da origen a fases minerales específicas en condiciones determinadas (Tribovillard *et al.*, 2006).

Por otro lado, el (COT) es una medida relativa de las concentraciones de materia orgánica en el sedimento y en las rocas sedimentarias (Tyson, 1995). La materia orgánica puede provenir de diferentes fuentes: la productividad autóctona de la cuenca marina, generada principalmente por el fitoplancton, y la productividad continental asociada a las plantas terrestres, conocida como productividad alóctona. La relación entre las concentraciones de COT y nitrógeno es un indicador que se utiliza para evaluar el origen de la materia orgánica (Meyers *et al.*, 2006). El enriquecimiento de materia orgánica en rocas sedimentarias depende de un gran número de factores, pero los más importantes son la bioproductividad y la preservación. La preservación de la materia orgánica ocurre gracias a la dinámica bacteriana en un medio donde la tasa de oxígeno disuelto no excede la cantidad de materia orgánica producida, ya que bajo estas condiciones esta se oxida de inmediato; por el contrario, para que la materia orgánica se preserve deben existir condiciones de baja oxigenación, es decir un ambiente disódico o anódico. Por estas razones, el análisis de COT es una herramienta que permite deducir paleoproductividad y condiciones de óxido-reducción en la cuenca.

Algunos elementos traza también pueden reflejar la importancia de la actividad biológica imperante en un periodo de tiempo (Brumsack, 1986). El origen de estos elementos traza; sin embargo, puede ser variado, debido a que, pueden provenir de la erosión continental y ser transportados a la cuenca (Brumsack, 1980). Además estos también pueden ser producto de soluciones hidrotermales ligadas a vulcanismo oceánico o pueden proceder del metabolismo de organismos marinos (Silva *et al.*, 2014). Si el origen de los elementos traza se deriva de la actividad metabólica de organismos, su distribución en la columna de agua y su acumulación en los sedimentos puede evidenciar áreas de alta productividad, resultando en una alta correlación de ciertos elementos traza con micronutrientes como el fosfato y el nitrato. Por último, el tiempo de residencia depende de la

solubilidad, que en parte depende de las condiciones de óxido-reducción. Algeo y Maynard, 2004). Por ejemplo, en condiciones reductoras, algunos de estos elementos se vuelven menos solubles y se transfieren de la columna de agua al sedimento.

Las variaciones en condiciones de paleo-redox pueden estar relacionadas con las condiciones climáticas en el pasado. Este parámetro se puede inferir usando análisis químicos y estimando el grado de intemperismo. La corteza superior está dominada por la presencia de feldespatos y vidrio volcánico (Nesbitt y Young, 1982; 1984), por lo que el intemperismo químico y la formación de suelos causan la degradación del feldespato de la roca a minerales arcillosos secundarios. Estos procesos resultan en firmas químicas que son eventualmente transferidas al registro sedimentario y proporcionan una herramienta útil para monitorear la composición original y las subsecuentes condiciones de intemperismo. En este sentido, el índice de alteración química (IAQ) y el índice de alteración de plagioclasas (IAP), son ampliamente usados para interpretar la historia climática de sedimentos modernos y antiguos (Bahlburg y Dobrzinski, 2011; Roy *et al.*, 2008). Además del empleo de los índices de alteración química e índice de alteración de plagioclasas, la mineralogía de arcillas es una herramienta importante en la deducción de climas pasados (Dera *et al.*, 2009). La caolinita y la illita son filosilicatos que se depositan bajo diferentes condiciones climáticas. La caolinita se deposita durante épocas con condiciones climáticas cálidas y húmedas bajo un régimen de intemperismo biogeoquímico y normalmente sugiere un incremento en las condiciones hidrolizantes en los continentes (Ruffell *et al.*, 2002; Stein *et al.*, 2012). Por el contrario, la illita es dominante cuando la hidrolisis es menor, es decir, cuando el clima es menos cálido y menos húmedo, en estos casos la erosión disminuye junto con el contenido de caolinita (Dera *et al.*, 2009).

El presente trabajo de investigación se propone generar información quimioestratigráfica de la Formación Caballos, unidad de edad Aptiano—Albiano ubicada en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena (VSM) en la parte suroccidental de Colombia. Esta unidad está compuesta por dos Miembros (Inferior y Superior) cuya litología dominante es la arenisca; y un Miembro Medio

constituido por lodolita. Se ha establecido que esta formación se depositó en ambientes marinos someros (Miembros Inferior y Superior) y profundos (Miembro Medio) (Mann y Stein, 1997). Se pretende inferir la procedencia del sedimento clástico y origen de la materia orgánica, condiciones de paleoproductividad y paleoclima con las herramientas y proxies mencionados anteriormente.

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

II.1 Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo de investigación es comprender la procedencia del sedimento clástico y la materia orgánica, para así inferir las condiciones de productividad y climáticas durante el intervalo Aptiano—Albiano a través del estudio geoquímico de los miembros que componen a la Formación Caballos en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena, Colombia.

II. 1.2 Objetivos Específicos

- Definir los paquetes quimioestratigráficos de la Formación Caballos a partir de los cambios en la composición química (elementos mayores y elementos traza), mineralogía y contenido de carbono orgánico total.
- Inferir la procedencia de los sedimentos clásticos que constituyen la Formación Caballos y su posible variación durante el tiempo de depositación.
- Reconstruir condiciones de oxidación y reducción en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena.
- Identificar la fuente de la productividad y su posible variación durante el tiempo de depositación.
- Interpretar las condiciones climáticas durante el intervalo Aptiano—Albiano para la cuenca del Valle Superior del Magdalena.

II.2 Hipótesis

El Cretácico medio es definido informalmente como el intervalo entre ~130-89 Ma; desde el Barremiano hasta el Turoniano (Klemme y Ulmishek, 1991). Durante este intervalo de tiempo, el ciclo del carbono fue afectado principalmente por dos factores: la intensa actividad magmática submarina y subaérea que determinó un aumento en la temperatura a nivel global, y las altas tasas de enterramiento de carbono orgánico que ocurrieron como respuesta ambiental para disminuir los elevados niveles de CO₂.

Durante este lapso, los niveles de CO₂ eran de aproximadamente 4 a 5 veces el nivel atmosférico actual y la temperatura superficial varió entre 20 y 21°C (Tajika et al., 1995). Estos niveles tan altos de CO₂, afectaron también el ciclo hidrológico, aumentando las tasas de intemperismo gracias a la acción del ácido carbónico, producto de la reacción del agua con el dióxido de carbono. Al acelerar el proceso de intemperismo, algunos elementos como V, Mo y Zn fueron transportados a la cuenca y posteriormente utilizados como nutrientes por los organismos, lo que aumentó considerablemente la productividad. Las tasas de enterramiento de carbono orgánico durante el Cretácico fueron mayores a las registradas en otros períodos y sus máximos valores se pueden encontrar durante episodios específicos denominados eventos anóxicos oceánicos. Durante el Albiano inferior se registra el conjunto de eventos anóxicos oceánicos 1b, representado por lutitas ricas en materia orgánica, con contenido de carbono orgánico total entre 2 y 18% (Tajika et al., 1995).

En la Cuenca del Valle Superior del Magdalena, en la parte suroccidental de Colombia, el Aptiano inferior—Albiano medio está representado por la Formación Caballos (Vergara et al., 1995). Con base en los análisis geoquímicos de la Formación Caballos se podrán observar las variaciones en las condiciones químicas de la cuenca, que reflejan la situación global durante el Aptiano—Albiano y se espera encontrar que la composición química, el contenido de COT y la mineralogía de la formación, registren las evidencias de los cambios en el ciclo del carbono.

II.3 Justificación

La cuenca del Valle Superior del Magdalena es una de las cuencas productoras de petróleo más importantes en Colombia, pues produce alrededor de 60.000 barriles diarios de petróleo (Vergara, 1995). El Miembro Superior de la Formación Caballos del Albiano inferior es uno de los más conocidos reservorios de la cuenca; este miembro es denominado Arenisca Superior (Guerrero *et al.*, 2000). A pesar de su importancia económica y los altos niveles de producción de hidrocarburos, la Formación Caballos ha sido muy poco estudiada para inferir las rocas fuente que alimentaron los depósitos de clásticos y de materia orgánica así como identificar las condiciones redox y climáticas de la cuenca que permitieron su efectiva preservación.

Existen algunos estudios petrográficos, palinológicos y sedimentológicos previos sobre la Formación Caballos (Carreño, 2005; Mora *et al.*, 2010; Mejía-Velásquez *et al.*, 2012). Sin embargo, las herramientas geoquímicas han sido poco aplicadas y no existe investigación sobre la distribución de elementos mayores y traza. Por ejemplo, Vergara (1995) estudió la materia orgánica y el potencial generador de hidrocarburos de la formación mediante la relación C_{org}/N_{total} . Así mismo, Mejía-Velásquez *et al.* (2012) utilizaron herramientas palinológicas para reconstruir la historia de la vegetación durante el intervalo Aptiano—Albiano en la cuenca. Por su parte, Carreño (2005) realizó un estudio petrográfico de la Formación Caballos en el que describió detalladamente los efectos diagenéticos de cada uno de sus miembros. Sin embargo, no existen estudios para comprender la procedencia del sedimento clástico y las condiciones de productividad y depósito durante el intervalo Aptiano—Albiano con base en el estudio de elementos mayores, elementos traza, mineralogía y contenido de carbono orgánico total.

El presente trabajo de investigación se propone caracterizar las rocas sedimentarias de la Formación Caballos a través de la estimación de las concentraciones de elementos mayores y traza en cada uno de sus miembros, generando paquetes quimioestratigráficos útiles en la correlación estratigráfica. Típicamente las herramientas que se han utilizado para correlacionar unidades en

la cuenca del Valle Superior del Magdalena son la litoestratigrafía, bioestratigrafía y estratigrafía de secuencias (Barrio y Coffield, 1992; Vergara, 1995; Mora *et al.*, 2010). Con este nuevo trabajo de investigación se busca presentar la quimioestratigrafía como una herramienta alterna en la correlación de unidades en una cuenca sedimentaria en Colombia.

CAPÍTULO III

GEOLOGÍA DE LA CUENCA DEL VALLE SUPERIOR DEL MAGDALENA

Los Andes colombianos están compuestos por cuatro cordilleras sub-paralelas separadas por cuencas intramontanas con rumbo NE/SW. Estas cordilleras son de oeste a este: la Serranía del Baudó, la cordillera Occidental, la cordillera Central y la cordillera Oriental (Barrio y Coffield, 1992). El VSM es una cuenca sedimentaria larga, plegada a lo largo del río Magdalena, ubicada entre las cordilleras Central y Oriental, que durante el Mesozoico, fue parte de un rift supracontinental probablemente relacionado con un ambiente de tras-arco (Vergara, 1995).

La actividad volcánica de la cordillera Central se registra en sedimentos del Cretácico inferior (Hauteriviano—Aptiano) así como también en sedimentos pre-Aptianos de la Formación Yaví (Barrio y Coffield, 1992). El levantamiento de la cordillera Central tuvo lugar durante la orogenia peruana. Sin embargo, la configuración actual de la cordillera Central es el resultado de episodios de deformación del Eoceno-Oligoceno. Durante el Neógeno, la cuenca extensional formada durante el Mesozoico se invirtió, se deformó y se levantó para formar la cordillera Oriental (Sarmiento-Rojas *et al.*, 2006).

La sedimentación cretácica estuvo dominada por depósitos marinos y la sedimentación continental dominó los depósitos cenozoicos de la cuenca del VSM, con los clásticos derivados principalmente de la cordillera Central (Barrio y Coffield, 1992).

Guerrero *et al.*, (2000) describen la sedimentación durante el Cretácico en el Valle Superior del Magdalena, que empezó en el Aptiano inferior. Anterior a esto, el área estaba constituida por rocas vulcanoclásticas del Triásico superior al Jurásico de la Formación Saldaña (Fig. 3), que estuvieron sujetas a erosión y actuaron como área fuente de las rocas del Cretácico inferior. La Formación Yaví (Fig. 3) registra el cambio de condiciones netamente continentales caracterizadas por la presencia de abanicos aluviales a depósitos de ríos trenzados, y finalmente, a depósitos de sistemas fluviales meándricos. El Miembro Inferior de la Formación Caballos incluye ambientes de llanura costera y frente de

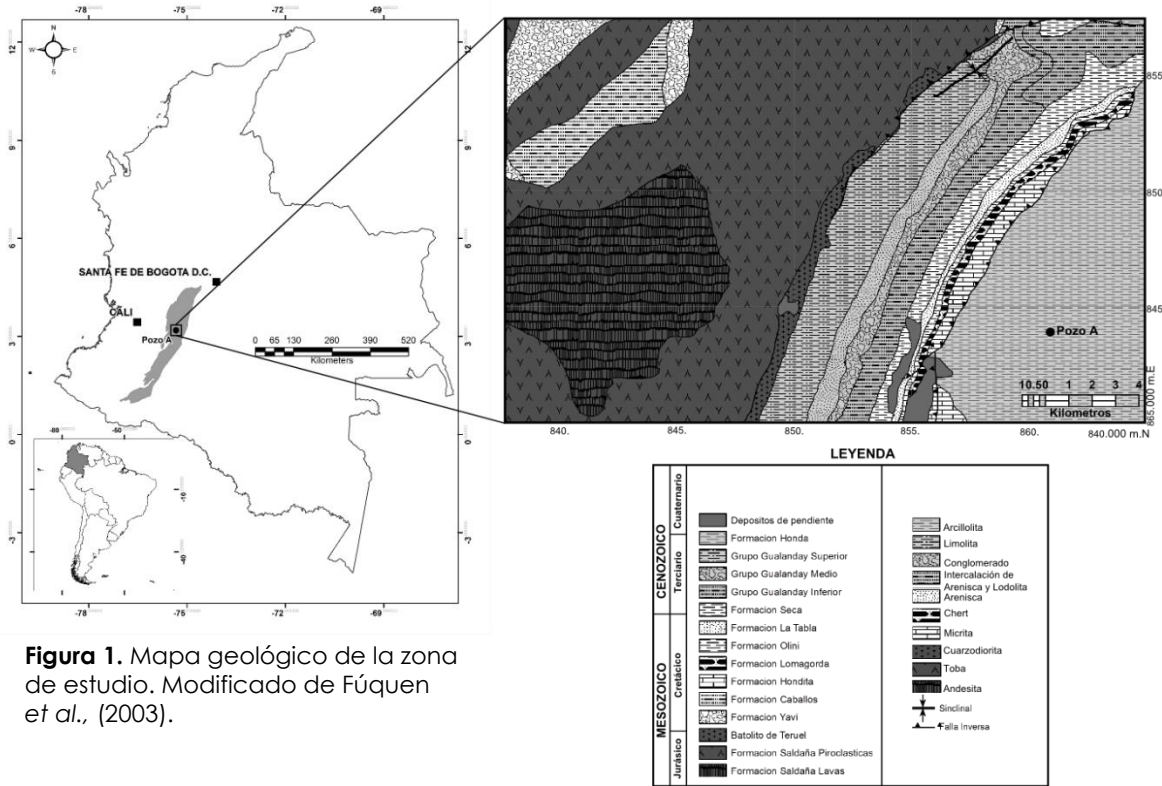
playa que representan el sistema transgresivo establecido durante el Aptiano inferior hasta el Aptiano superior. Estos autores señalan que el Miembro Medio de la Formación Caballos se deposita en ambientes marinos de *offshore* con profundidades de la columna de agua de más de 15 metros. El sistema transgresivo alcanzó su nivel más alto durante el Aptiano superior cuando se depositó el Miembro Medio de la Formación Caballos. Este nivel se mantuvo durante un tiempo, depositando un sistema agradacional durante un alto nivel del mar. El Miembro Superior de la Formación Caballos se depositó durante el Albiano inferior, en ambientes de frente de playa y llanura costera con influencia mareal, representando una relativa caída del nivel del mar.

III.1.Estratigrafía

III.1.1 Basamento pre-cretácico

En el VSM el basamento está representado en su mayor parte por las formaciones que integran el Grupo Payandé, y en especial por su formación superior (Macía *et al.*, 1985) (Figs. 1 y 3). El Grupo Payandé está conformado por la Formación Luisa, la Formación Payandé y la Formación Saldaña (Cediel *et al.*, 1980) (Fig. 3). La primera constituida por una secuencia granocreciente de capas rojas de origen continental de edad Triásico pre-Noriano; la segunda integrada por una sucesión de caliza de color gris oscuro intercalada en la base con limolita oscura de edad Triásico Superior; y la tercera de edad Triásico Superior-Jurásico Inferior a medio?, que representa el elemento vulcano-sedimentario del Grupo Payandé. La Formación Saldaña está dividida en dos miembros (Mojica y Llinás, 1984). El Miembro Inferior, denominado Chicalá, está constituido por limolita y arenisca feldespática negro-grisácea y verdosa con esporádicas intercalaciones de caliza y hacia la cima capas de toba de ceniza y lapilli. Este miembro contiene amonitas y bivalvos propios del Triásico Superior (Retiano). El Miembro Superior llamado Prado se compone de rocas volcánicas (riolitas, riodacitas, traquitas, andesitas y localmente basaltos), piroclastitas (principalmente tobas) y capas rojas. Este miembro contiene algunos troncos silicificados que lo ubican en el Jurásico Inferior (Sinemuriano).

Según Macía *et al.* (1985), el basamento en el Valle Superior del Magdalena está constituido en orden estratigráfico por: 1) rocas metamórficas del Precámbrico al Paleozoico Inferior, 2) la Formación Saldaña del Grupo Payandé, seguida por cuerpos intrusivos granodioríticos a dioríticos emplazados durante el Jurásico y 3) la Formación Yaví de origen continental (Fig. 3).



III.1.2 Formación Yaví

La Formación Yaví constituye la unidad basal de la sucesión cretácica en algunas localidades del VSM y está infrayaciendo concordantemente a la Formación Caballos. La base de la Formación Yaví está en contacto discordante con unidades pre-cretácicas, constituyendo una gran inconformidad angular en algunos sectores. Esta sucesión se reconoce por la alternancia de arenisca rojiza y multicoloreada y lodolita en capas muy gruesas, la lodolita incluye cantidades significativas de fragmentos volcánicos, así como cuarzo y feldespato, lo que la clasifica como litoarenisca (Guerrero *et al.*, 2000). La Formación Yaví representa condiciones continentales de ríos trenzados y abanicos aluviales que finalmente

evolucionan a sistemas fluviales meándricos (Guerrero *et al.*, 2000). Vergara y Prossl (1994) le asignaron edad Aptiano temprano a esta formación por el hallazgo de palinomorfos de este lapso.

III.1.3 Formación Caballos

La Formación Caballos fue nombrada de manera informal por Olsson (1956) en la región de Prado Dolores, departamento del Tolima. La formación tomó su nombre del Cerro Caballos, ubicado a 9 km al suroeste del municipio de Ortega en el departamento de Tolima, región central de Colombia. La Formación Caballos registra la entrada del mar Cretácico al Valle Superior del Magdalena durante el Cretácico inferior (Blau *et al.*, 1992). Corrigan (1967) formaliza la unidad litoestratigráfica y la define como una unidad compuesta predominantemente por arenisca de grano fino a medio con intercalaciones de lodolita negra (con un espesor de 100 a 450 metros) de edad Aptiano—Albiano. Posteriormente Beltrán y Gallo (1968) definieron tres miembros de la formación. El Miembro Inferior consiste en litoarenisca de llanura costera y ambiente de frente de playa, caracterizada por la presencia de fósiles de hojas y madera, foraminíferos bentónicos y moluscos marinos. El Miembro Medio representa la máxima inundación ocurrida en la época, y que resultó en la acumulación de amonitas y foraminíferos. Este miembro fue depositado en un ambiente marino *offshore* y consiste en sedimentos de grano fino de color gris oscuro a negro. El Miembro Superior fue depositado en una llanura costera con influencia mareal y ambientes de frente de playa representando una relativa caída del nivel del mar. En este miembro son comunes las capas de arenisca fosilífera.

La Formación Caballos puede estar de manera discordante sobre rocas precretácicas o en contacto concordante con la cima de la Formación Yaví (Blau *et al.*, 1992). El contacto superior de la formación se coloca en la cima de la primera arenisca masiva debajo de la Formación Calizas de Tetuán (Peña *et al.*, 2002) (Fig. 3).

III.1.4 Formación Calizas de Tetuán

El término Calizas de Tetuán representa la parte inferior del Grupo Villeta en la subcuenca de Neiva de edad Albiano medio y superior (Vergara, 1997). Estratigráficamente, la Formación Calizas de Tetuán reposa en contacto concordante sobre la Formación Caballos e infrayace concordantemente a la Formación Hondita (Guerrero *et al.*, 2000). Su nombre está derivado del río Tetuán (departamento del Tolima). La unidad está compuesta por margas negras laminadas y biomicritas alternadas con lutitas calcáreas negras y bituminosas con abundantes concreciones de carbonatos (Guerrero *et al.*, 2000). Esta unidad fue depositada en un ambiente sedimentario de plataforma carbonatada abierta (tipo rampa) inundada por aguas cálidas y desarrollada durante un ciclo transgresivo del Albiano medio al superior, sobre una cuenca pericratónica (Peña *et al.*, 2002).

CAPÍTULO IV

TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN PREVIOS

La Formación Caballos, ubicada en el Valle Superior del Magdalena (Fig. 2), ha sido objeto de diversos estudios de tipo sedimentológicos, paleontológicos y estratigráficos (Barrio y Coffield, 1992; Blau *et al.*, 1992; Flórez y Carrillo, 1994; Vergara *et al.*, 1995; Guerrero, 2000; Mejía-Velásquez *et al.*, 2012). A pesar de que esta formación es el segundo reservorio de hidrocarburos más importante en la cuenca del Valle Superior del Magdalena, los estudios geoquímicos realizados y publicados en esta cuenca se han enfocado en el Grupo Villeta, unidad inmediatamente posterior al depósito de la Formación Caballos (Fig. 3) y reconocida fuente de hidrocarburos.

IV.1 Evolución Geológica de la Cuenca del Valle Superior del Magdalena durante el Cretácico

El Valle Superior del Magdalena es una depresión geomorfológica que se ubica entre el sector occidental de la cordillera Central y el sector oriental de la cordillera Oriental en Colombia (Barrio y Coffield, 1992). La cuenca que se forma es de tipo intramontano, tiene una forma elongada en dirección NE-SW, se desarrolló en un mar epicontinental y está compuesta por estratos de rocas sedimentarias calcáreas y terrígenas de origen marino de edad mesozoica y cenozoica (Guerrero *et al.*, 2000). La cuenca del Valle Superior del Magdalena hace parte de lo que Guerrero *et al.* (2000) denominan la cuenca Cretácica Colombiana, que se encontraba abierta en el norte hacia el Caribe y conectada hacia el sur de manera intermitente con otras cuencas a lo largo de Ecuador, Perú, Bolivia, Chile y Argentina.

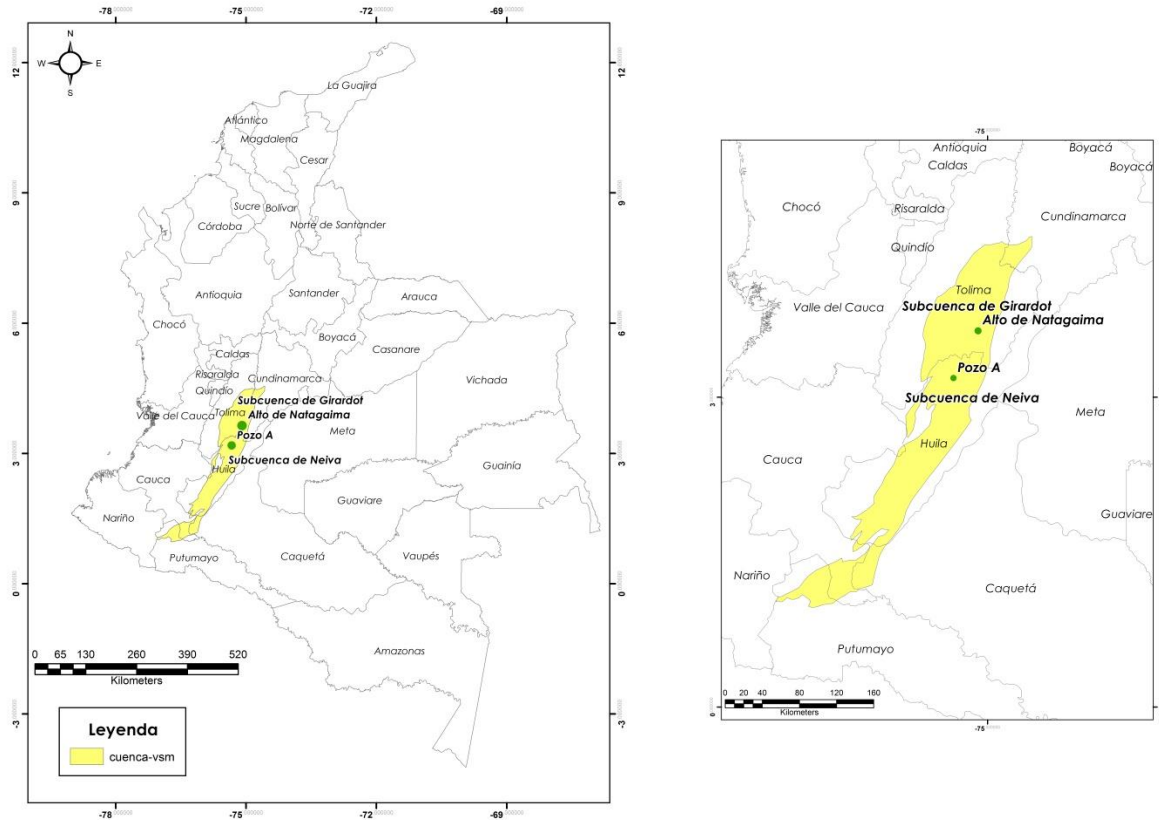


Figura 2. Ubicación de la cuenca del Valle Superior del Magdalena (VSM) en Colombia, dividida en subcuenca de Girardot y subcuenca de Neiva por el alto de Natagaima, y localización del Pozo A en estudio.

Durante el Cretácico, la paleogeografía en el Valle Superior del Magdalena se caracterizó por la presencia de un arco volcánico parcialmente emergido hacia el oeste (la proto-cordillera Central), que influyó el depósito durante la mayor parte del Cretácico, actuando como un alto regional y como tal, fuente importante de detritos; y hacia el sector oriental, por el desarrollo de la plataforma cratónica del Escudo de Guyana (Barrio y Coffield, 1992). Macía *et al.* (1985) estudiaron las características de la paleogeografía y las áreas de aporte precretácicas en el Valle Superior del Magdalena.

Período	Época	Edad	Grupo	Formación	Miembro
Cretácico	Inferior	Albiano	Villeta	Calizas de Tetuán	
		Aptiano	Indefinido	Caballos	Superior
					Medio
		Inferior			
		Barremiano	Yaví		
		Hauteriviano			
		Valanginiano			
Berriasiano					
Jurásico	Inferior		Payandé	Saldaña	Prado
					Chicalá
Triásico	Superior			Payandé	
	Medio			Luisa	
	Inferior				

Figura 3. Estratigrafía general del área de estudio tomando la definición original de Beltrán y Gallo (1968) para la Formación Caballos.

Mojica y Kammer (1995) estudiaron los eventos tectónicos, ígneos y sedimentarios ocurridos durante el Jurásico en Colombia. En este trabajo destacan la presencia de vulcanismo subaéreo durante el Jurásico Inferior que generó grandes volúmenes de toba y flujos de lava intercaladas con conglomerado, arenisca y limolita roja. Las evidencias de este vulcanismo se encuentran registradas en la Formación Saldaña. De acuerdo con los autores, el vulcanismo tiene origen en por lo menos tres provincias eruptivas: Valle Superior del Magdalena, Valle del Cesar-Perijá y el Macizo de Baúl. Este magmatismo evolucionó de felsítico (riolítico) al comienzo a intermedio (latítico-andesítico) y máfico (basáltico) al final. Esta fase eruptiva se denomina “Vulcanismo Saldaña”.

Macía *et al.* (1985) reconstruyeron la historia geológica del Valle Superior del Magdalena desde el Mesozoico inferior, cuando diferentes eventos tectónicos de fallamiento normal causaron subsidencia tectónica, lo que permitió el depósito del Grupo Payandé de edad Triásico-Jurásico (Fig. 3). El Miembro Prado (componente superior de la Formación Saldaña) se depositó durante el incremento de la actividad volcánica explosiva de composición intermedia. Al terminar el depósito de este miembro la cuenca se colmató y cesó el vulcanismo. Seguido a esto, ocurrió un periodo erosivo y de levantamiento durante el Cretácico Inferior, asociado a una etapa de fallamiento. Posteriormente, durante el Aptiano, el mar ingresó al Valle Superior del Magdalena, donde inundó toda la cuenca hasta el Cretácico Superior. A finales del Cretácico y principios del Paleógeno comenzó una regresión marina y se inició el depósito de la sucesión Cenozoica en el Valle Superior del Magdalena.

Los cambios de facies a nivel regional desde el Jurásico superior hasta el Cretácico superior en el norte de Sur América fueron analizados por Villamil *et al.* (1999). En este trabajo, con base en estudios de litología, paleontología y geoquímica consideran que los cambios de facies se deben a la evolución tectónica en el margen continental colombiano, cambios en el nivel relativo del mar y específicamente al incremento general en las corrientes de surgencia y la paleoproductividad asociada.

Con base en estudios geoquímicos, Villamil *et al.* (1999) encontraron que durante el Cretácico ocurrió un incremento en las concentraciones de elementos químicos indicadores de alta productividad como el fósforo, el bario y el cadmio. Estos incrementos, sin embargo, fluctúan con los cambios en el aporte de sedimentos, y la preservación de la señal química depende de las diferentes porosidades, permeabilidades, texturas y composiciones. Los autores presentaron datos de COT para sucesiones del Albiano inferior al Santoniano, encontrando dos picos importantes: uno en el Albiano superior y otro en el Turoniano inferior, el contenido de fósforo, bario y cadmio también presentan grandes picos para este mismo lapso.

En el mismo estudio, la estratigrafía del Jurásico superior al Cretácico superior en el norte de Sur América es dividida en cinco paquetes que los autores denominan "megaunidades" y que están basadas en los cambios en la productividad: (A) unidad compuesta por depósitos del Jurásico Superior al Cretácico Inferior (Hauteriviano), descritas como facies de capas rojas y granulometrías gruesas pobres en carbono orgánico intercaladas con escasos carbonatos de aguas someras; (B) unidad considerada como una megasecuencia del Cretácico inferior compuesta por estratos fluviales con escasos depósitos marinos de grano fino pobre en carbono orgánico; (C) unidad consistente en rocas del Hauteriviano a Albiano inferior interpretadas como plataformas carbonatadas bien desarrolladas asociada a cuencas aisladas y restringidas, ricas en lodolita (dentro de las formaciones que representan esta megasecuencia, los autores incluyen a la Formación Caballos); (D) unidad que contiene depósitos del Albiano inferior al Coniaciano, descritas como lodolita rica en materia orgánica y menores intercalaciones de pedernal y que representan los cortos eventos de fuertes condiciones de surgencia; y finalmente (E) depósitos del Santoniano al Maastrichtiano que corresponden a megasecuencias regresivas con alto contenido de pedernal que representan condiciones de surgencia vigorosas establecidas en un largo periodo de tiempo.

De acuerdo Villamil *et al.* (1999) hay dos posibles modelos paleoceanográficos para explicar la aparición de depósitos de surgencia: (1) la migración gradual del margen norte de Sur América localizado al sur del paleo-Ecuador durante tiempos pre-Barremianos a la región ecuatorial de surgencia. Con esta migración, el régimen paleoceanográfico cambió dramáticamente ya que el movimiento de aguas superficiales hacia el norte permitió que aguas profundas, ricas en nutrientes favorecieran una surgencia vigorosa y el aumento en la paleoproduktividad en la plataforma y el talud. (2) La migración hacia el norte de Sur América con respecto al paleo-Ecuador colocó gradualmente las regiones cubiertas por mares epicontinentales en la Zona de Convergencia Intertropical del Cretácico.

Guerrero *et al.* (2000), estudiaron los estratos del Aptiano al Maastrichtiano del Valle Superior del Magdalena y establecieron que todos tienen como área fuente el arco volcánico del oeste. En este trabajo interpretan que la ancestral cordillera Central estuvo expuesta durante el Cretácico y fue el arco metamórfico-volcánico la fuente principal de aporte de la cuenca. Estos autores realizaron un estudio sedimentológico y micropaleontológico en el lado oeste de la cuenca del Valle Superior del Magdalena en las localidades de Aipe, Guaduas, Ortega y Piedras donde definieron y caracterizaron formalmente la sucesión cretácica del Valle Superior del Magdalena, compuesta por las Formaciones Yaví, Caballos, Tetuán, Hondita, Loma Gorda, Lidita Inferior, El Cobre, Lidita Superior, Buscavida, La Tabla y Seca. En este estudio, los autores examinaron la composición de las capas de arenisca de la Formación Caballos y establecieron que estas comprenden un rango que va desde arenisca lítica y sublitoarenisca de naturaleza volcánica a cuarzoarenisca. La sucesión también presenta un porcentaje pequeño de caliza y caliza impura.

Guerrero (2002) efectuó una propuesta de clasificación de la cuenca Cretácica Colombiana en unidades aloestratigráficas. El autor dividió las unidades depositadas durante el Cretácico en Colombia en tres alogrupos: Cáqueza, Villeta y Guadalupe. Estos alogrupos incluyen unidades litoestratigráficas que se encuentran genéticamente relacionadas. Los miembros Inferior y Medio de la Formación Caballos se encuentran incluidos en la Aloformación Fómeque, cuya base se sitúa en la superficie transgresiva del Hauteriviano-Barremiano, y el Miembro Superior de la Formación Caballos en el Miembro Inferior de la Aloformación Une cuya base se localiza en la superficie regresiva del Aptiano—Albiano. La Aloformación Fómeque incluye estratos depositados durante un relativo rápido ascenso y altos niveles del mar. La Aloformación Une incluye estratos depositados durante dos episodios de rápida caída del nivel del mar (Albiano inferior y Cenomaniano), separados por un episodio de ascenso del nivel del mar (Albiano medio y superior). Estas dos aloformaciones pertenecen al Alogrupo Villeta que comprende un lapso desde el Barremiano hasta el Santoniano. De acuerdo con Guerrero (2002), el Alogrupo Villeta representa dos

ciclos y medio de ascensos y descensos del nivel relativo del mar. Como conclusión de este trabajo, Guerrero (2002), establece que las secuencias de la cuenca Cretácica colombiana son de segundo orden y que el cambio del nivel relativo del mar fue dominado por cambios en el nivel eustático, ya que la subsidencia y el aporte de sedimentos estuvieron balanceados durante el Cretácico en Colombia.

IV.2 Estudios específicos realizados sobre la Formación Caballos

La primera publicación formal de la Formación Caballos la hizo Corrigan (1967), posteriormente, Beltrán y Gallo (1968) definieron tres miembros en los que se divide la formación. Barrio y Coffield (1992) también diferencian tres miembros de la Formación Caballos en el segmento Payandé-Chaparral (departamento del Tolima, centro-occidente de Colombia): los miembros Inferior, Medio y Superior.

Flórez y Carrillo (1994) estudiaron nueve secciones estratigráficas en cinco localidades diferentes del Valle Superior del Magdalena e hicieron un análisis estratigráfico detallado de la Formación Caballos. El área de estudio abarcó el sector sur del departamento del Tolima y el sector norte de departamento del Huila. Además, propusieron una nueva nomenclatura para la sucesión litológica basal del Cretácico en esta zona de Colombia. Según las investigaciones de los autores, el ingreso definitivo del mar durante el Aptiano en el Valle Superior del Magdalena está documentado en la sucesión de lodolita y caliza que suprayacen a la Formación Alpujarra: la Formación El Ocal. En este trabajo se restringe el nombre Formación Caballos para hacer referencia a la unidad de cuarzoarenisca que suprayace a la Formación El Ocal, e infrayace a la sucesión de lodolita negra del Grupo Villeta.

Vergara *et al.* (1995) hicieron una revisión de la nomenclatura estratigráfica del Cretácico Inferior en el Valle Superior del Magdalena y establecieron que el Miembro Inferior de la Formación Caballos se depositó en un ambiente litoral, contrario a lo establecido por Flórez y Carrillo (1994). Estos últimos autores definieron este miembro como de ambiente de ríos meandriformes. Vergara *et al.*

(1995) llegaron a la conclusión de que este miembro tiene una influencia litoral por el alto contenido de arenisca (80-90%). Esta abundancia no pertenece a un ambiente fluvial como lo plantearon Flórez y Carrillo (1994), sino a un ambiente de frente de playa inferior dominado por tormentas. Vergara *et al.* (1995), encontraron abundante pirita y siderita en el Miembro Inferior. Ambos minerales fueron importantes en el reconocimiento de condiciones de oxidación y pH.

Más recientemente, Suarez *et al.* (2010) hicieron un estudio de los carbonatos pedogénicos de la Formación Caballos que fueron utilizados como herramienta para establecer la composición de las aguas meteóricas y así estimar las tasas de precipitación en el intervalo Aptiano—Albiano. Los autores analizaron siete pozos de perforación en el Valle Superior del Magdalena para establecer los rasgos de los paleosuelos y así identificar las condiciones de su formación. Específicamente, los autores analizaron horizontes de esfero-sideritas que fueron sometidas a análisis isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$. El estudio de esfero-sideritas les permitió evaluar los efectos diagenéticos y la micromorfología de los paleosuelos. De acuerdo a los resultados obtenidos, estos autores concluyeron que los estratos con paleosuelos de la Formación Caballos se depositaron en un amplio complejo deltaico costero a estuarino durante las primeras etapas de la transgresión cretácica. En el mismo trabajo se identificó que la cuenca cretácica colombiana estuvo sujeta a frecuentes oscilaciones del nivel del mar como lo indican los depósitos marinos someros a estuarinos de la Formación Caballos. Los numerosos horizontes de paleosuelos encontrados por los autores atestiguan la repetida y sostenida exposición de estos sedimentos. Los esfero-sideritas encontradas en la Formación Caballos se formaron principalmente en la zona freática, bajo condiciones reductoras en suelos saturados en agua. Sin embargo, estos autores también encontraron presencia de cemento de óxido de hierro y moteado de color rojo que representa condiciones más oxidantes, lo que sugiere que en algún momento durante la formación de suelos hubo una transición de condiciones saturadas y reductoras a condiciones oxidantes. Por otra parte, la presencia de pirita framboidal sugiere que los paleosuelos fueron ocasionalmente influenciados por aguas sulfatadas, típicas de ambientes fluvio-estuarinos (Suárez *et al.*, 2010).

La precipitación de la pirita ocurrió durante la formación temprana del suelo o antes de la pedogénesis activa debido a la presencia de sideritas que nuclearon alrededor de la pirita. Los autores encontraron múltiples fases de precipitación de pirita y siderita. Estas alternancias entre pirita y siderita indican que la oscilación del nivel base local, la progradación y retrogradación lateral de la línea de costa o incluso eventos de tormentas influenciaron la química del agua de poro de tal manera que la disponibilidad de sulfato fue el principal factor en la precipitación de pirita o siderita ya que la presencia de sulfuro inhibe la precipitación de siderita en favor de pirita.

Desde el punto de vista paleontológico, la Formación Caballos fue estudiada por Mejía-Velásquez *et al.* (2012) quienes reconstruyeron la composición florística del intervalo Aptiano—Albiano en el Valle Superior del Magdalena usando palinología cuantitativa en muestras de núcleo de tres pozos de perforación; esto les permitió inferir las condiciones climáticas predominantes en la época. Los autores encontraron que la abundancia de indicadores de humedad (esporas de helechos) es mayor que los indicadores de aridez (polen de género *Classopollis*) en una relación 61% a 10%. Lo que les llevó a establecer que para el noroeste de Sur América existieron climas húmedos para el intervalo Aptiano—Albiano. Estos resultados son contrarios a la aridez generalizada esperada para el cinturón tropical en este intervalo propuesta por otros autores (Ziegler *et al.*, 1987; Hengreen *et al.*, 1996). Lo que sugieren Mejía-Velásquez *et al.* (2012) es que al menos la región oeste tropical de Gondwana fue mucho más húmeda de lo que se había asumido y que la Formación Caballos se depositó muy cerca de la línea de costa donde tenía la influencia del Océano Pacífico y el Mar de Tethys, lo que probablemente ofreció condiciones de mayor humedad.

IV.3 Estudios de geoquímica en la cuenca del Valle Superior del Magdalena

Vergara (1995) presentó resultados de geoquímica orgánica que revelaron datos sobre la materia orgánica y el potencial generador de dos segmentos compuestos por lodolita y carbonato de la Formación Caballos. La sucesión

litológica fue medida en la sección que empieza en la Quebrada Palmarosa y termina en la Quebrada Bambucá, cerca del municipio de Aipe en el departamento del Huila. Estos autores realizaron análisis elementales y pirólisis a muestras localizadas en lo que Vergara (1995) denomina segmentos 2 y 4 y que corresponden según Guerrero *et al.* (2000) a los miembros Inferior y Medio de la Formación Caballos, respectivamente. Mediante los análisis elementales se obtuvo el contenido de nitrógeno total, lo que permitió calcular la relación carbono orgánico/nitrógeno. Vergara (1995) encontró que los valores promedio de TOC en el segmento 2 (Miembro Inferior) eran muy bajos (0.47%). En la parte inferior del segmento 2 se obtuvieron bajos valores del Índice de Hidrógeno (IH) lo que sugiere un significativo aporte terrestre a la materia orgánica. En el segmento 4 (Miembro Medio), el valor promedio de TOC fue de 0.97%. En este mismo segmento se hizo el análisis de cromatografía de gases que arrojó como resultado condiciones óxicas por la relación Pristano/Fitano mayor a 1, y que son respaldadas por la presencia de microfósiles de foraminíferos bentónicos y ostrácodos. Mediante esta misma técnica se encontró en la parte inferior del Miembro Medio (segmento 4) kerógeno de tipo algar. En general, las relaciones Índice de Hidrógeno/ Índice de Oxígeno soportan la presencia de materia orgánica marina en la parte inferior del segmento 4 y de materia orgánica terrestre hacia la cima. Según Vergara (1995) la firma geoquímica sugiere que el Miembro Medio experimentó condiciones óxicas-anóxicas intermitentes y recibió aporte orgánico tanto marino como terrestre durante su depositación.

La ciclicidad depositacional y geoquímica de la cuenca del Valle Superior del Magdalena fue analizada por Villamil (1996) quien aplicó análisis espectrales de tiempo-frecuencia a los resultados de carbono orgánico total y elementos mayores de tres secciones del Grupo Villeta (Albiano medio-Santoniano inferior). Estos análisis arrojaron como resultado una ciclicidad estadísticamente válida en la variabilidad geoquímica. Se encontraron ciclos de baja frecuencia (500.000 años) y alta frecuencia (20.000 años), resultados que sugieren un control orbital tipo Milankovitch. Según este estudio, la ciclicidad climática controló la tasa de sedimentación y la paleoproduktividad, lo que también determinó la posición de

las facies ricas en materia orgánica en una unidad estratigráfica. En ese trabajo se encontraron ciclos estratigráficos muy delgados caracterizados por el bajo aporte de sedimentos y bajas cantidades de materia orgánica; ciclos estratigráficos medios que presentan la mayor calidad y cantidad de materia orgánica, y ciclos estratigráficos más gruesos con altas tasas de sedimentación y cuyo contenido de materia orgánica es bajo porque esta se diluye en el sedimento.

Vergara (1994), presentó resultados de geoquímica orgánica tales como el contenido de carbono orgánico total, contenido de nitrógeno total e Índice de Hidrógeno de la lodolita negra presente en nueve secciones estratigráficas seleccionadas del lapso Albiano medio-Maastrichtiano en el Valle Superior del Magdalena. En dicho estudio se encontraron altos promedios de carbono orgánico total (~5.5%) y altos índices de hidrógeno (~336 mgHC/gC), especialmente para las formaciones del Albiano medio al Turoniano Superior, al igual que altas tasas de sedimentación que produjeron una proliferación del plancton marino. Para el intervalo del Albiano en el Valle Superior del Magdalena, representado por las formaciones Caballos y Hondita, Vergara (1997) encontró que la procedencia de la materia orgánica tiene un origen mixto, típico de un sistema transgresivo. El autor concluyó que durante el Cretácico inferior y especialmente durante el Aptiano, la ancestral cordillera Central estaba emergida hasta el evento de inundación del Albiano medio que sumergió completamente la cordillera Central, esto lo determinó a partir del análisis de kerógeno que arrojó como resultado materia orgánica autóctona para las secciones de edades posteriores al Albiano medio. Sin embargo, los valores de la relación C_{org}/N_{tot} arrojaron valores mayores a 20, lo que indicaron un origen terrestre de la materia orgánica. El aumento en la relación C_{org}/N_{tot} no es explicada por el autor pero los análisis de kerógeno corroboraron el origen marino de la materia orgánica.

CAPÍTULO V

ÁREA DE ESTUDIO

V.1 Ubicación

La región del VSM, se encuentra entre las cordilleras Central y Oriental en Colombia. Blau *et al.* (1992), establecen que la cuenca está geográficamente dividida en dos subcuencas, al norte la subcuenca de Girardot y al sur la subcuenca de Neiva, ambas separadas por el alto de Natagaima (Fig. 2). Esta cuenca se ubica aproximadamente entre las coordenadas 1-4° latitud norte y 74-77° longitud oeste, y se extiende entre los departamentos de Cundinamarca, Tolima, Huila, Caquetá, Cauca y Putumayo, en el centro-sur oeste de Colombia (Fig. 2).

La cuenca del VSM tiene una extensión aproximada de 21512 km². El pozo en estudio se localiza en el sector sur del departamento del Tolima y norte del departamento del Huila, ocupando las estribaciones orientales de la cordillera Central. Las altitudes en esta zona, varían entre 350 m.s.n.m, hasta 2300 m.s.n.m en la cuchilla La Tolda, en el departamento del Tolima. Rodríguez y Fúquen (1989) dividen el paisaje de la región en dos zonas: A) Zona de terrenos suavemente ondulados a planos, que es la zona de mayor extensión, ubicada sobre sedimentos cenozoicos a lo largo del Valle del río Magdalena; se presentan además valles menores, intracordilleranos, de poca longitud y amplitud, B) La segunda zona corresponde a las primeras estribaciones del flanco oriental de la cordillera Central, donde aparecen bruscamente, por efectos de fallas y pliegues regionales, cordones rocosos lineales, con topografía abrupta y escarpada originada sobre rocas sedimentarias cretácicas y cenozoicas, resistentes a la erosión y están separadas por depresiones suaves.

El área es drenada por el río Magdalena y sus afluentes directos, los ríos Bache, Aipe, Villavieja, Patá y Saldaña; por lo general los ríos y quebradas tienen en sus nacimientos valles estrechos, profundos y en forma de V, pero en su curso atraviesan valles intracordilleranos y zonas encañonadas que son la respuesta a la

litología y geología estructural de la zona. En general, el curso de los ríos está dividido en dos tramos: el primero es el transcurso a través de la cordillera Central hasta el Valle del río Magdalena, donde los ríos pierden energía por la disminución del gradiente, convirtiéndose en ríos de meandros que caracterizan el segundo tramo del recorrido (Rodríguez y Fúquen, 1989).

La mayoría de las rocas tienen intensa meteorización que es controlada por el fracturamiento, la estructura y composición de cada tipo de roca, así como por la topografía y el clima. El espesor de la zona meteorizada varía con la topografía, siendo relativamente delgada en áreas con pendiente abrupta, aumentando al disminuir la pendiente, formándose una capa de saprolito (Rodríguez y Fúquen, 1989).

El modelado topográfico se da como respuesta a las características litológicas de cada unidad de roca, la estratificación, pliegues, fallas y a la influencia de un clima semi-desértico que no permite el desarrollo de una cobertura vegetal amplia. La escasez de cubierta vegetal ocasiona que en los periodos lluviosos la acción erosiva del agua sea intensa, actuando de manera diferente sobre cada roca de acuerdo a su mayor o menor resistencia, a su estructura y composición (Bernal *et al.*, 1976).

La vía de acceso hacia la zona de estudio más importante es la carretera troncal que une la ciudad de Neiva (Huila) con Bogotá e Ibagué (Tolima); de esta carretera se desprenden numerosas carreteras secundarias, algunas en buen estado que permiten el tránsito durante todo el año.

V.2 Climatología

El clima es seco en el Valle Superior del Magdalena, alterado por vientos y estaciones lluviosas. El valle del río Magdalena tiene una temperatura promedio de 28°C; hacia la cordillera Central el VSM llega hasta un piso térmico medio, con temperaturas que oscilan entre 23 y 27°C (IGAC, 1973).

En relación con el régimen estacionario, el norte del Huila disfruta de dos épocas de sequía y dos de lluvias, las cuales se alternan regularmente. La primera temporada de invierno se inicia en marzo y dura hasta finales de mayo cuando comienza el verano; la segunda época comienza en octubre y se prolonga hasta enero (Rodríguez y Fúquen, 1989).

La vegetación existente en el área está altamente influenciada por el hombre, que actúa como modelador del paisaje y es el causante principal de la desaparición de la vegetación natural. Esta acción ha dado origen a áreas extensas cubiertas por pastos que se extienden desde el Valle del Magdalena hasta la parte media de la cordillera Central (Bernal *et al.*, 1976).

En la mayor parte del valle del río Magdalena se desarrolla bosque tropical muy seco, siendo la vegetación de tipo xerófilo. Hacia la cordillera el bosque es húmedo subtropical hasta bosque muy húmedo montano bajo (IGAC, 1973).

V. 3. Geología Estructural

El pozo en estudio se ubica en el borde occidental de la subcuenca de Neiva, que es la depresión estructural más al sur del valle del río Magdalena. Esta área está limitada al este por la cordillera Oriental y al oeste se levanta la cordillera Central a partir de un conjunto de fallas inversas escalonadas (Rodríguez & Fúquen, 1989).

La subcuenca de Neiva se encuentra limitada por el sistema de fallas de Chusma al occidente, dicho sistema de fallas afecta las unidades litológicas de edad Triásico hasta el Cenozoico, con una notoria expresión morfológica (Rodríguez y Fúquen, 1989; Peña *et al.*, 2002). El sistema de fallas tiene una longitud aproximada de 250 km y 50 km de ancho; hacia el norte la amplitud del sistema disminuye (Butler, 1983). El fallamiento produce una serie de bloques levantados y valles tectónicos orientados con direcciones norte-noreste (Rodríguez y Fúquen, 1989).

Barrero y Vesga (1976) determinaron que el sistema de fallas de Chusma tiene una trayectoria sinuosa, con dirección principal N30°E y está constituida por un conjunto de fallas escalonadas y entrecruzadas, marcando límites de provincias estructurales. La formación de este sistema de fallas se asocia a un evento tectónico compresivo y probablemente tiene sus inicios en el Jurásico, permitiendo el ascenso de magmas ácidos y dando origen a la discordancia Jurásico-Cretácico (Rodríguez y Fúquen, 1989).

V.4 Posición Estratigráfica de la Formación Caballos

La Formación Caballos ha sido objeto de numerosos trabajos bioestratigráficos que mediante el estudio de microfósiles, macrofósiles y palinología la han ubicado en el lapso Aptiano-Albiano (Dueñas, 1989; Blau *et al.*, 1992; Etayo-Serna *et al.*, 1994; Vergara *et al.*, 1995; Etayo-Serna y Carrillo, 1996).

Dueñas (1989) llevó a cabo un reconocimiento geológico regional en la Cordillera Oriental de los Andes colombianos donde colectó muestras para estudios palinológicos de las principales unidades estratigráficas aflorantes. Como resultado, encontró la presencia de *Afropollis* en la base del Miembro Inferior de la Formación Caballos. Este palinomorfo corresponde a un género de polen de angiospermas considerado como uno de los elementos palinológicos más distintivos de las rocas del Norte de Gondwana y al que se le ha asignado una edad Aptiano.

Blau *et al.*, (1992) describieron por primera vez los foraminíferos planctónicos de edad Albiano de la Formación Caballos en dos localidades del Valle Superior del Magdalena. Estos autores plantean que durante el Albiano medio hubo una profundización de la cuenca que hizo posible que los foraminíferos planctónicos proliferaran. Estos autores plantean que los depósitos de esta edad no representan ambientes de agua profunda por la relativa baja variedad de especies que pueden reflejar condiciones paleoceanográficas de estrés en la columna de agua.

Etayo-Serna *et al.* (1994) hicieron un estudio estratigráfico en la cabecera de la quebrada Bambucá, departamento del Huila. En ese trabajo encontraron que las capas basales de caliza de la Formación El Ocal (que corresponde al Miembro Medio de la Formación Caballos, según la definición original de Beltrán y Gallo, 1968), presentaba una asociación paleontológica de amonitas representativa de una zona alta del Aptiano medio.

Posteriormente, Vergara *et al.* (1995) realizaron un estudio bioestratigráfico con base en el contenido palinológico de la Formación Caballos. Estos autores establecieron una edad de Aptiano temprano a Albiano medio para esta formación.

Etayo-Serna y Carrillo (1996) desarrollaron una investigación bioestratigráfica en la Quebrada El Ocal, departamento del Huila. Estos autores encontraron en la base de la Formación El Ocal (Miembro Medio de la Formación Caballos), especies de amonitas que permitieron asignar estas capas al Aptiano superior. Hacia la parte media de la Formación El Ocal coleccionaron especies de amonitas que les permitieron reconocer el Albiano inferior, así pues el límite Aptiano-Albiano se situó dentro de la Formación El Ocal. En dicho trabajo, los autores colectaron amonitas que les permitieron asignar el Miembro Superior de la Formación Caballos a la parte inferior del Albiano medio

CAPÍTULO VI

MATERIALES Y MÉTODOS

VI.1 Muestreo y pozo de perforación

Con el objetivo de estudiar las condiciones ambientales del intervalo Aptiano—Albiano en el Valle Superior del Magdalena, Colombia, se recolectaron 46 muestras de roca sedimentaria entre las cuales se puede encontrar lutita, arenisca y conglomerado. Estas muestras se encuentran uniformemente distribuidas a lo largo de la Formación Caballos. Las muestras pertenecen a un núcleo de perforación de la Empresa Colombiana de Petróleos (ECOPETROL), ubicado al sur del departamento del Tolima. El núcleo preserva un registro estratigráfico que se extiende desde el Jurásico Inferior hasta el Cuaternario, y tiene un total de 9976 pies de longitud (3040.685 metros), de los cuales 513 pies (156.362 metros), corresponden al intervalo que abarca la Formación Caballos (Miembros Inferior, Medio y Superior) y la parte superior de la Formación Saldaña. Este intervalo se encuentra entre las profundidades 9451 y 9976 pies.

VI.2 Trabajo de laboratorio

Cada una de las 46 muestras de roca tenía un peso aproximado de 12 g. Las muestras fueron secadas en un horno a 50 °C y posteriormente molidas con mortero de ágata hasta obtener un tamaño aproximado de 75 μm (Fig. 4). Se efectuaron análisis mineralógicos y de concentraciones elementales mediante métodos de Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX). Además, se analizó el contenido de carbono total, carbono inorgánico total, carbono orgánico total y nitrógeno total en las muestras mediante el uso de diferentes analizadores elementales. Los datos de diferentes componentes geoquímicos fueron tratados mediante análisis estadístico.

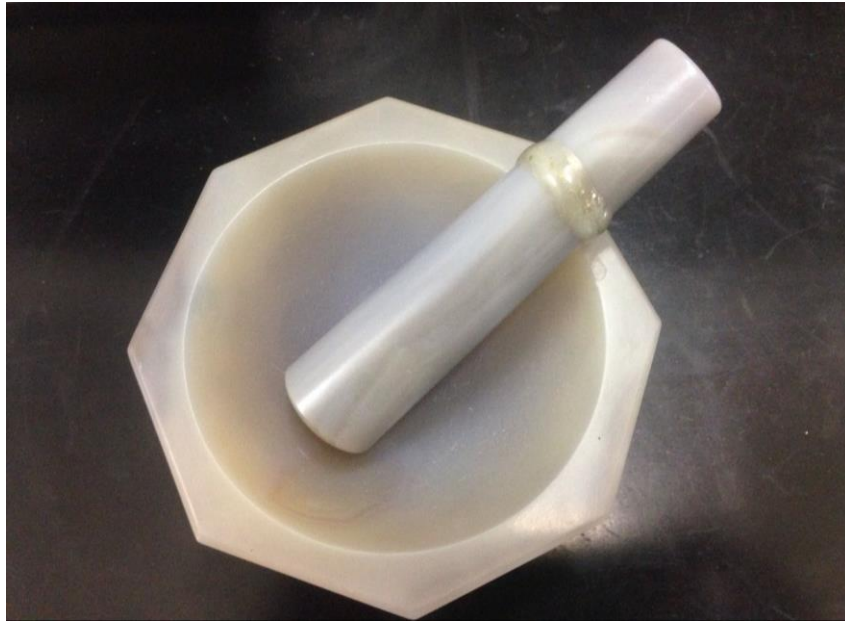


Figura 4. Mortero de ógata utilizado en la molienda de las muestras de roca.

VI.2.1 Análisis mineralógico

Los análisis de mineralogía se efectuaron en un difractómetro de rayos X portátil de marca Olympus modelo Terra 476 ubicado en el laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología, UNAM (Fig. 5). La Difracción de Rayos X permite identificar minerales por su estructura cristalina. Esto es posible gracias a que los minerales son cristalinos y la distribución regular en el espacio de sus componentes se describe por medio de las redes cristalinas que manifiestan la repetición periódica de la celda del mineral. La descripción de la celda proporciona toda la información sobre la estructura cristalina del mineral (Melgarejo, 2010). El equipo utilizado tiene fuente de radiación de cobalto. Los datos se adquirieron después de veinticinco ciclos cada treinta segundos para evitar el ruido en los difractogramas. Para este análisis se requieren 60 mg de muestra con un tamaño de 120 μm , y otros aditivos no son necesarios. Este es un método no destructivo y la muestra se puede reutilizar para otros análisis

mineralógicos y geoquímicos. Con este equipo se pueden detectar minerales con una abundancia mayor a 3%, dependiendo del grado de cristalinidad que presenten.



Figura 5. Difractómetro portátil marca Olympus modelo Terra 476 utilizado para el análisis mineralógico.

VI.2.2 Análisis de elementos mayores y traza

Para el análisis multielemental se utilizó un espectrómetro secuencial de rayos X marca Rigaku Primus II (Fig.6) ubicado en el laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología, UNAM. El método de Fluorescencia de Rayos X (FRX) permitió obtener las concentraciones de diez óxidos mayores (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MnO , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O y P_2O_5), dieciséis elementos traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th, Pb, Mo y S) y las concentraciones de azufre. Este método se basa en la excitación de una muestra con rayos X. Los electrones de los átomos son promovidos a niveles más altos de energía y cuando regresan a su estado estable emiten rayos X secundarios que tienen una longitud de onda

característica para cada elemento. El espectrómetro está equipado con tubo de rodio y una ventana de berilio de 30 μm . La preparación para el análisis de elementos mayores y azufre consistió en secar los sedimentos pulverizados a una temperatura de 1000°C y se calculó la pérdida por calcinación (PxC). Posteriormente, se prepararon perlas fundiendo 0.8 g de muestra con 7.2 de fundente consistente en una mezcla de tetraborato y metaborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y LiBO_2 ; 50:50 wt%). Para la medición de elementos trazas se prensó una mezcla de 5 g de muestra molida con 1 g de cera-C (aglutinante). El error estimado de las determinaciones es menor a 1% en los elementos mayores e inferior a 4% para elementos trazas.



Figura 6. Espectrómetro secuencial de rayos X Rigaku Primus II utilizado para el análisis multielemental.

VI.2.3 Análisis de carbono total (CT), carbono inorgánico total (CIT) y carbono orgánico total (COT)

El análisis del contenido de CT y CIT se llevó a cabo en un equipo HiperTOC solid analyzer de marca Thermo Scientific (Fig. 7) ubicado en el Laboratorio de

Paleoambientes y Paleoclimas del Instituto de Geología, UNAM. El Carbono Total (CT) corresponde a la sumatoria de carbono inorgánico y carbono orgánico. Para la obtención de CT se tomaron en promedio 7 mg de muestra que se llevaron a una temperatura de 980 °C en un portamuestras de cuarzo. El CO₂ fue liberado por la muestra y medido por un detector de sensores infrarrojos. El contenido de CIT se midió a temperatura ambiente, adicionando ácido fosfórico (H₃PO₄) al 10% a 7 mg de muestra. De esta manera, el carbono que pertenece a la fracción carbonatada se liberó y se midió en los detectores de infrarrojos. Se obtuvo la cantidad de COT aplicando la siguiente formula:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT}$$

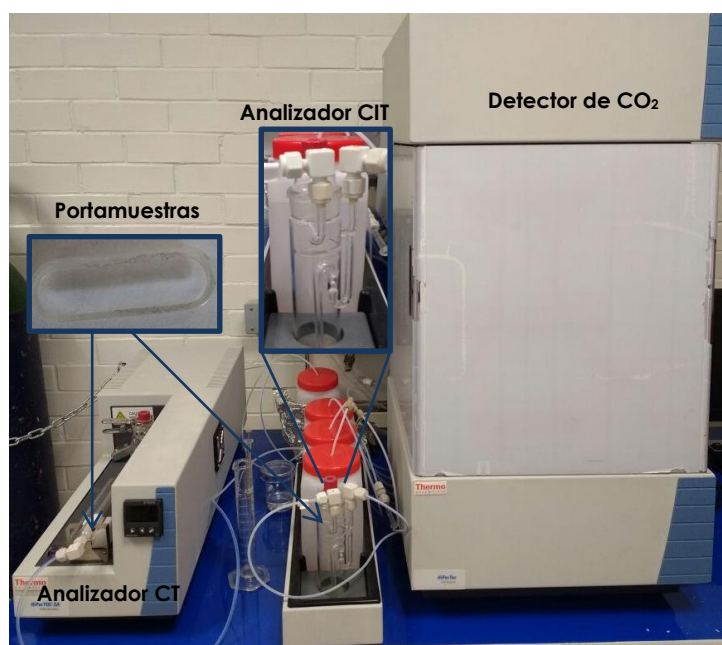


Figura 7. Analizador de carbono marca Thermo Scientific utilizado en el presente trabajo.

VI.2.4 Análisis de nitrógeno total

Para el análisis elemental de nitrógeno se analizaron aproximadamente 2 mg de muestra en un analizador elemental CHNS/O 2400 Serie II Perkin Elmer (Fig. 8), ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de

Química, UNAM. Se utilizó la cistina marca Perkin Elmer como material de referencia. El análisis elemental es una técnica que permite determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas. Este procedimiento se llevó a cabo mediante el clásico método de Dumas (1831) que se basa en la oxidación completa por combustión instantánea de la muestra, para así transformar todos los compuestos en productos de combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después son separados en columnas cromatográficas específicas. Finalmente, los gases pasan por un detector de conductividad térmica dando una señal proporcional a las concentraciones de cada uno de los componentes.



Figura 8. Analizador elemental CHNS/O 2400 Serie II Perkin Elmer empleado en el análisis de nitrógeno en este trabajo.

VI. 3 Análisis estadístico

El análisis estadístico consistió en dividir las muestras de la Formación Caballos en grupos o paquetes similares de acuerdo con los cambios en la composición

química y establecer correlaciones entre las variables geoquímicas obtenidas. Con este propósito se hizo un análisis exploratorio de datos mediante un Análisis de Componentes Principales (ACP) utilizando como variables las concentraciones de elementos mayores, trazas, COT y CIT. El ACP es una técnica de análisis multivariado que permite el modelamiento, compresión y visualización de los datos (Vidal *et al.*, 2016). Todo el tratamiento estadístico de los datos se llevó a cabo en el software libre R versión 3.2.2.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS

VII.1 Estratigrafía

En el núcleo de estudio, la Formación Caballos tiene un espesor de 139 m. En el presente trabajo, los depósitos de la formación fueron divididos en tres miembros según la definición de Beltrán y Gallo (1968). El Miembro Inferior tiene una longitud de 77.5 m, el Miembro Medio tiene un espesor de 37.5 m y el Miembro Superior reporta una extensión de 24 m (Fig. 9). Los miembros en general están conformados por rocas sedimentarias de tamaño arcilla hasta gravas, con presencia de pirita y nódulos de siderita. Se presentan estructuras sedimentarias como laminación cruzada, laminación ondulada y rizaduras. A continuación se presenta la descripción de los miembros identificados desde la base hasta la cima de la Formación Caballos en el núcleo de estudio.

Miembro Inferior (139—61.5 m): Este miembro conforma la parte basal de la formación y consiste en intercalaciones de arenisca de grano muy fino a grueso, capas de limolita y una capa de espesor medio de arcillolita está presente en el intervalo de profundidad 124-125 m. Una capa de espesor medio de grava de tamaño gránulos está presente en el intervalo de profundidad 134-135 m. Las estructuras sedimentarias encontradas son: rizaduras, laminación cruzada y laminación ondulada. Se observa la presencia de pirita y nódulos de siderita hacia la cima de este miembro.

Miembro Medio (61.5—24 m): Este miembro sobreyace el Miembro Inferior en contacto estratigráfico concordante, contiene principalmente lutita de color negro. Hacia la mitad del miembro se reporta la presencia de dos capas de caliza tipo mudstone en los intervalos de la profundidad 50.5—51.5 m y 46.5—48.2 m. También se encuentran dos capas gruesas de caliza tipo wackestone en los intervalos de la profundidad 48.6—49.6 m y 42.6—43.6 m.

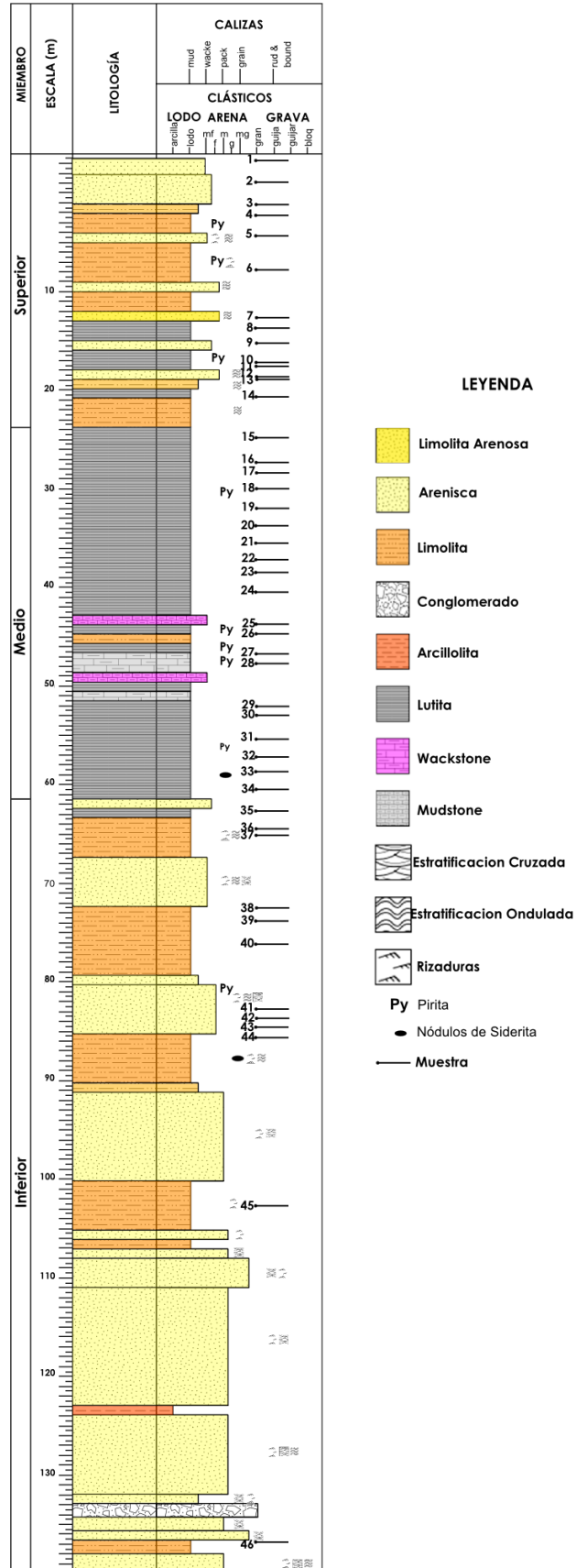


Figura 9. Columna estratigráfica del núcleo de estudio y ubicación de las muestras analizadas.

Hacia la mitad del miembro también se observa una capa de limolita de 1 m de espesor en la profundidad 44.5-45.5 m. Se encontró abundante pirita y nódulos de siderita en la base del miembro.

Miembro Superior (24—0 m): Este miembro sobreyace concordantemente al Miembro Medio y se compone de una intercalación de capas de limolita que varían en espesor de 0.9 m a 4 m con capas de lutita negra cuyos espesores varían entre 0.7 y 2 m y capas de arenisca de grano muy fino a fino con espesores que oscilan entre 0.8 y 3 m. En el intervalo de profundidad 13-14 m se reporta la presencia de una capa de limolita arenosa con espesor de 1 m. Las estructuras sedimentarias encontradas son: laminación ondulada y rizaduras. Mineralógicamente se encontró pirita.

VII.2 Mineralogía

Las Tablas 1, 2 y 3 presentan la abundancia semicuantitativa de los minerales encontrados en la Formación Caballos. Las muestras están principalmente compuestas por cuarzo, caolinita, illita, siderita y pirita. El cuarzo es el mineral más abundante con una abundancia promedio de ~54%. La calcita y la dolomita representan los carbonatos y ambas están presentes de manera escasa. Todas las muestras contienen cantidades importantes de arcilla (en promedio ~30%). La caolinita y la illita representan los minerales de arcilla, siendo la abundancia de caolinita mayor en los Miembros Superior e Inferior. En el Miembro Medio, la caolinita e illita están presentes en proporciones similares. La pirita se encuentra en los miembros Superior y Medio con un enriquecimiento en este último (~4%). La siderita se encuentra esporádicamente en el miembro Superior y está fuertemente enriquecida en las muestras de los Miembros Medio e Inferior. Algunos minerales como óxidos de titanio (titanomagnetita y rutilo), augita y halita están presentes como trazas. A continuación se describe en detalle la composición mineralógica de cada miembro:

Miembro Inferior (muestras B46-B36, Tabla 1): Está compuesto principalmente por cuarzo y caolinita. La illita (muestras B36, B37, B43, B45, B46) y la siderita (muestras B43 y B44) están presentes en algunas muestras. El contenido promedio de cuarzo

es ~72%, con un valor máximo de 87% (muestra B39) y un mínimo de 57% (muestra B36). El segundo mineral más abundante es la caolinita con un promedio de ~20%, un valor máximo de 30% (muestra B41) y un mínimo de 10% (muestra B44). La illita también está presente, aunque en proporciones más pequeñas, con un promedio de ~5%, un valor máximo de 10% (muestra B46) y un mínimo de <5% (muestra B45). Finalmente, la siderita está presente en mayor abundancia en dos capas en la base del miembro. Una de estas capas es de limolita y contiene ~30% de siderita y la otra capa es de arenisca de grano fino y tiene ~15% de siderita

Miembro Medio (muestras B34-B15, Tabla 2): Este miembro está conformado principalmente por cuarzo, caolinita e illita. El cuarzo exhibe concentraciones entre 25 y 60%, disminuyendo su contenido con respecto al miembro subyacente. La caolinita presenta valores entre 15 y 55%, evidentemente sus concentraciones aumentan en este miembro con respecto al anterior. La illita se hace presente con valores entre 5 y 25%, aumentando con respecto al Miembro Inferior. La abundancia de siderita es mayor en comparación con las muestras del Miembro Inferior. La siderita se distribuye en todo el miembro con concentraciones entre 5 y 15% en la parte media e inferior del miembro. Además, las muestras de este miembro exhiben la presencia de calcita, dolomita y pirita. La abundancia de pirita varía entre 2.0 y 15%. En la mitad del miembro se reporta por primera vez la presencia de dolomita con una abundancia de 7 - 10% (muestras B22 y B27) y de calcita con una abundancia de 5% (muestra B28). Ambos minerales están presentes en las capas de caliza tipo mudstone. Hacia la cima del miembro se encontraron algunos minerales pesados como anatasa (<5%) y rutilo (<5%), y se reportó la presencia de halita (<5%). Hacia la parte media del miembro se encontraron dos capas de lutitas con valores entre <5-15% de plagioclasa.

Miembro Superior (muestras B14-B1, Tabla 3): Este miembro está compuesto principalmente por cuarzo y caolinita. El cuarzo está presente en todo el miembro con concentraciones promedio de ~55% con un valor máximo de 80% (muestra B11) y un mínimo de 30% (muestra B6), aumentando su contenido con respecto al Miembro Medio. El segundo mineral más abundante del Miembro Superior es la

caolinita, con un valor medio de ~25%, un contenido máximo de 65% (muestra B6) y mínimo de 14% (muestra B11). La illita está presente en la parte superior e inferior del miembro con una abundancia variables (promedio: ~17.5%, máximo: 20%, mínimo: 15%). En general, la pirita está presente en casi todas las muestras del miembro y tiene una abundancia entre <5 y 10%, con un promedio de 5%. La abundancia de pirita es menor en comparación con el miembro subyacente. Las muestras del Miembro Superior presentan menor contenido de siderita en comparación con el Miembro Medio. Una capa de arenisca de grano fino en la cima del miembro (muestra B2) exhibe un contenido de 10% de este mineral. En la base del miembro, una capa de limolita (muestra B13) reporta la presencia de titanomagnetita (<5%) y halita (<5%).

VII.3 Geoquímica

VII.3.1 Elementos mayores

Las concentraciones de los elementos mayores (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P) de las muestras de la Formación Caballos están expresadas como porcentaje en peso (%) de sus respectivos óxidos (Fig. 10). De acuerdo con los resultados, los principales elementos mayores son: Si, Al, Fe y K.

De manera general se observa que el Si se comporta de manera inversa con el Al, K, Na, P, Mg, Ca y Fe. Por el contrario, el Si tiene una distribución similar a la del Ti. El K, Na y Al tienen variaciones similares. De igual forma, los óxidos de Ca y Mg tienen comportamientos parecidos. A continuación se describe en detalle la composición geoquímica de elementos mayores para cada miembro:

Miembro Inferior (139-61.5 metros): Este miembro presenta concentraciones de SiO₂ entre 49.2 y 71.5% (61.3% en promedio). Las concentraciones de TiO₂ varían entre 0.8 y 2.3% con un promedio de 1.3%. El contenido del Al₂O₃ varía entre 17.4 y 26.6%, mientras el de Fe₂O₃ entre 0.8 y 13.7% y el de MnO entre 0.007 y 0.4%.

Las concentraciones de MgO varían entre 0.3 y 0.7% (promedio=0.4%), CaO entre 0.1 y 0.5% (promedio=0.2%), el Na₂O entre 0.1 y 0.2% (promedio=0.2%) y el K₂O entre 1.6 y 2.9% (promedio=2.4%). El P₂O₅ tiene el valor promedio más bajo de la unidad, con un contenido entre 0.04 y 0.2% (promedio = 0.007%).

Miembro Medio (61.5–24 metros): Para este miembro se encontró la abundancia más baja de SiO₂ con valores entre 44.5 y 63.6% (promedio = 51.4%). El TiO₂, de igual forma, presenta el contenido más bajo con valores entre 0.8 y 1.5% (promedio = 1%). La abundancia del Al₂O₃ varía entre 18.3 y 29.9% (promedio = 25.6%), mientras las de MnO entre 0.01 y 0.2% (promedio = 0.04%) y las de Na₂O entre 0.1 y 0.2% (promedio = 0.2%). El contenido de Fe₂O₃ varía entre 2.7 y 9.0% (promedio=4.9%), el de MgO entre 0.4 y 1.2% (promedio=0.7%), el de CaO entre 0.1 y 5.9% (promedio=1.2%), el de K₂O entre 2.4 y 4.0% (promedio=3.1%) y el de P₂O₅ entre 0.1 y 0.2% (promedio = 0.1%).

Miembro Superior (24-0 metros): Este miembro tiene un contenido de SiO₂ entre 35.9 y 65% (promedio = 51.8%), de TiO₂ entre 0.8 y 1.8% (promedio = 1.34%), de P₂O₅ entre 0.03 y 0.2% (promedio = 0.1%) y de Al₂O₃ entre 12.9 y 34.7% (promedio = 25.7%). El contenido de Fe₂O₃ varía entre 0.7 y 4.9% (promedio=2.9%), el de MnO entre 0.008 y 0.1% (promedio=0.03%), el de MgO entre 0.1 y 0.3% (promedio = 0.2%), el de CaO entre 0.04 y 0.3% (promedio = 0.1%), el de Na₂O entre 0.05 y 0.20% (promedio = 0.1%) y el de K₂O entre 0.5 y 2.2% (promedio = 1.3%).

VII.3.2 Elementos traza

Las concentraciones de los elementos traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th, Pb, Mo) de las muestras se presentan en la Figura 11. Los valores son expresados como partes por millón (ppm). En el presente trabajo se utiliza el Al como elemento estandarizador porque su valor de coeficiente de variación no es mayor a los coeficientes de las otras variables, la fracción detrítica es mayor a 5% y su contenido no está en exceso comparado con otros elementos detríticos (Bomou *et al.*, 2013). Para cada uno de los elementos se calculó su factor de enriquecimiento (FE) siguiendo la ecuación de Brumsack (2006):

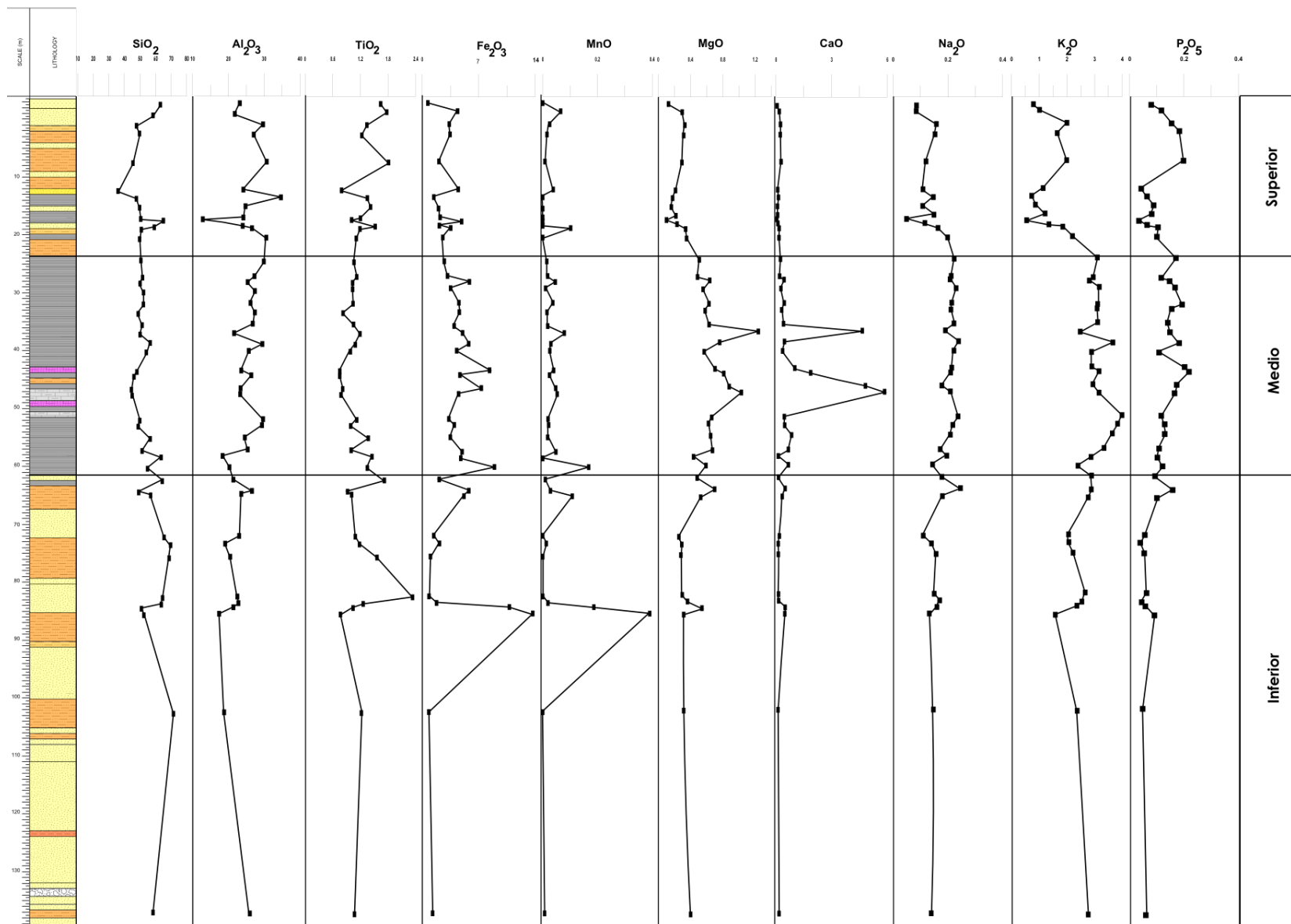


Figura 10. Variación de las concentraciones de los óxidos mayores (en %) a lo largo de la Formación Caballos. (Ver figura 9 para litología).

$$F_{\text{Elemento}} = (\text{elemento}/\text{Al})_{\text{muestra}} / (\text{elemento}/\text{Al})_{\text{lutita promedio}}$$

La lutita promedio hace referencia a las concentraciones químicas promedio de cien muestras de lutitas (Wedepohl, 1971). Si el F_{Elemento} es mayor a 1, el elemento está enriquecido con respecto a la lutita promedio; si es menor a 1, el elemento está empobrecido (ej. Bomou *et al.*, 2013). Los factores de enriquecimiento para cada elemento de los miembros Inferior, Medio y Superior de la Formación Caballos se presentan en la Figura 12.

De acuerdo con los resultados del análisis multielemental, los principales elementos traza de la Formación Caballos son Zr, Ba, Sr y Cr. A continuación se describe en detalle la composición geoquímica de elementos traza para cada miembro:

Miembro Inferior (139-61.5 m): En este miembro, el contenido de Zr varía entre 155.5 y 4126.8 ppm (promedio = 571.3 ppm), el del Co está entre 21.5 y 134.7 ppm (promedio = 52 ppm), el de Mo entre 1.1 y 10.9 ppm (promedio = 4.5 ppm), el de Rb entre 46.6 y 175.3 ppm (promedio = 85.4 ppm), el de Sr entre 47.9 y 301.7 ppm (promedio = 109.4 ppm), el de Ba entre 184 y 350.9 ppm (promedio = 291.5 ppm), el de V entre 86.1 y 154.7 ppm (promedio = 116.9 ppm), el de Cr entre 38.3 y 146.5 ppm (promedio = 91.7 ppm), el de Ni entre 14 y 47.5 ppm (promedio = 24.9) y el de Cu entre 11.6 y 88.5 ppm (promedio = 28.5 ppm). Con respecto a la lutita promedio el miembro está enriquecido en Zr, Co y Mo y empobrecido en Rb, Sr, Ba, V, Cr, Ni y Cu.

Miembro Medio (61.5–24 m): Este miembro tiene el mayor contenido de Mo (2-41.3 ppm; promedio=5.8 ppm) en comparación con las otras unidades. El Co tiene un contenido que está entre 13.3 y 116.2 ppm (promedio = 38.5), el Zr entre 69.3 y 361.4 ppm (promedio = 159.5 ppm), el Cr entre 73.7 y 195.5 ppm (promedio = 115 ppm) el Zn entre 29 y 404.4 ppm (promedio = 83.4 ppm), el Rb entre 74.4 y 171.1 ppm (promedio = 122.7 ppm), el Sr entre 103 y 295.7 ppm (promedio = 196.7 ppm), el Ba entre 237.6 y 365.4 ppm (promedio = 296.1 ppm), el V entre 89.1 y 196.3 ppm (promedio = 118.4 ppm), el Ni entre 23 y 57.6 ppm (promedio = 40.8 ppm) y el Cu entre 13.9 y 41 ppm (promedio = 22.8 ppm). Con respecto a la lutita promedio, el

miembro está enriquecido en Mo, Co, Zr, Cr y Zn y empobrecido en Rb, Sr, Ba, V, Ni, Ni, y Cu.

Miembro Superior (24-0 m): Este miembro es muy similar composicionalmente al Miembro Inferior. El contenido de Zr para este miembro oscila entre 59.8 y 1393.6 ppm (promedio = 425.6 ppm), el de Co entre 9.3 y 97 ppm (promedio = 36.6 ppm), el de Mo entre 1.1 y 7.8 ppm (promedio = 4.6 ppm), Rb entre 20.8 y 133.1 ppm (promedio = 53.5 ppm), el de Sr entre 45 y 233.9 ppm (promedio = 145.9 ppm), el de Ba entre 100 y 306.5 ppm (promedio = 198.9 ppm), el de V entre 70.9 y 163.6 (promedio = 106.3 ppm), el de Cr entre 62.3 y 154.9 ppm (promedio = 92.5 ppm), el de Ni entre 25 y 61.4 ppm (promedio = 36.3 ppm), el de Cu entre 14.2 y 45.1 ppm (promedio = 25.3 ppm) y el de Zn entre 13.8 y 41.7 ppm (promedio = 26.7 ppm). Con respecto a la lutita promedio, el miembro está enriquecido en Zr, Co, Mo y empobrecido en Rb, Sr, Ba, V, Cr, Ni, Cu y Zn.

VII.3.3 Clasificación Geoquímica

Con base en el diagrama de Herron (1988) se clasificaron geoquímicamente las muestras de la Formación Caballos (Fig. 14). El diagrama de clasificación geoquímica de Herron (1988) está compuesto por el logaritmo de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el eje X y el logaritmo de la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ en el eje Y (Fig. 14). Los campos de este diagrama son: lutitas ferruginosas (alto contenido de Fe_2O_3 y bajo contenido de SiO_2), areniscas ferruginosas (altos valores de Fe_2O_3 y alto contenido de SiO_2), lutitas (baja abundancia de Fe_2O_3 y bajas concentraciones de SiO_2), grawacas, litoareniscas, sublitoareniscas, arcosas y subarcosas que presentan baja abundancia de Fe_2O_3 y contenido variable de SiO_2 .

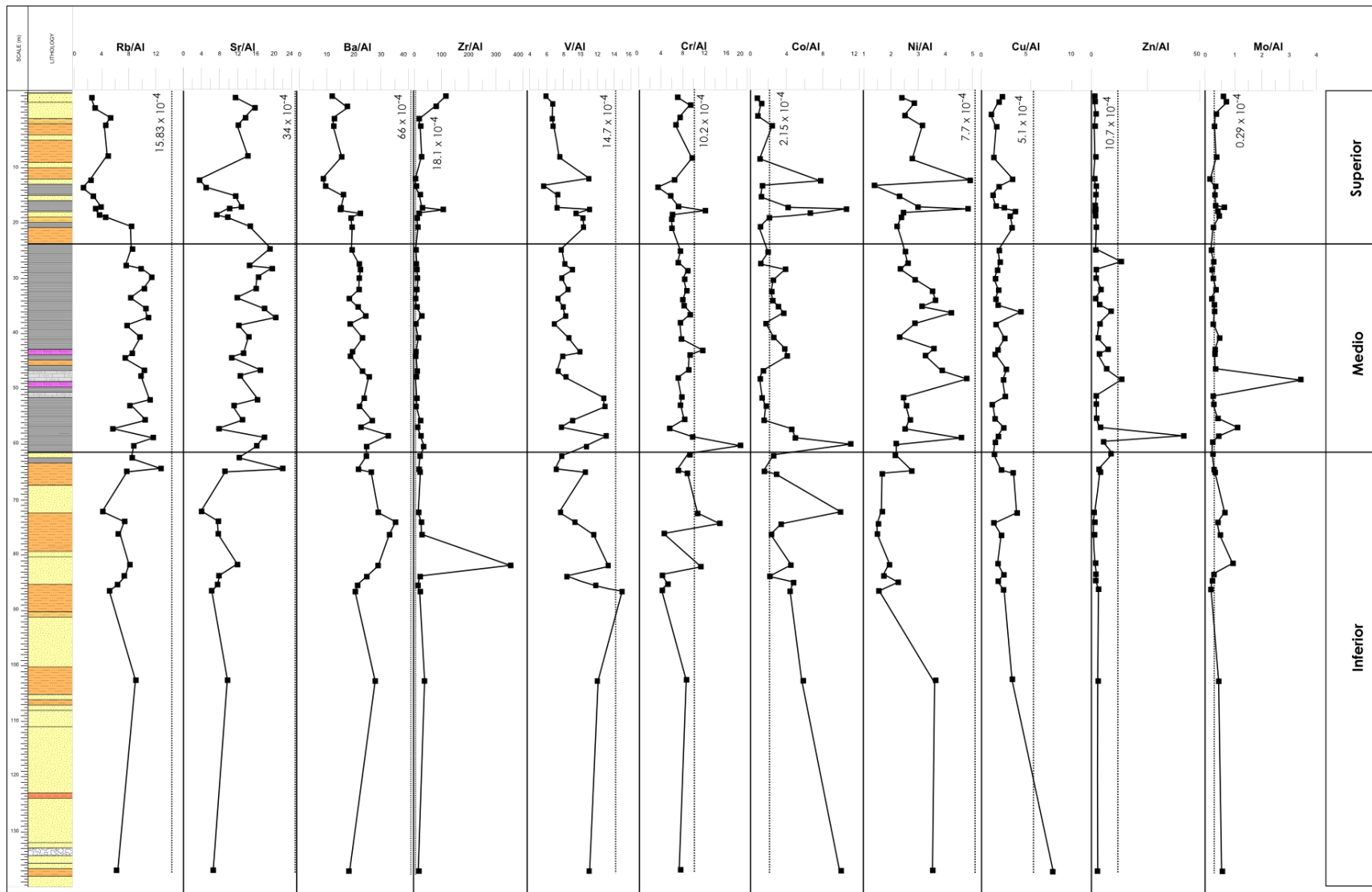


Figura 11. Concentraciones de los elementos traza estandarizados con el Al (valores de $\times 10^{-4}$). Las líneas punteadas representan las concentraciones normalizadas con el Al para cada elemento correspondiente en el lutita promedio de Wedepohl (1971).

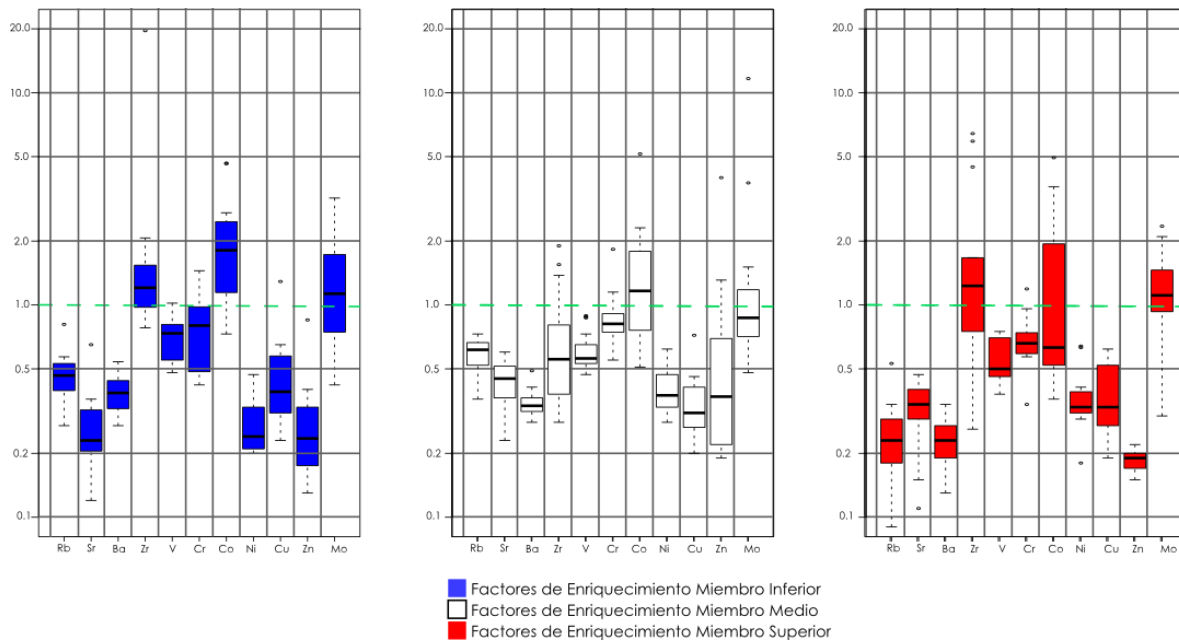


Figura 12. Factores de enriquecimiento calculados con respecto a la lutita promedio de Wedepohl (1971) mediante la ecuación de Brumsack (2006), para los Miembros Inferior, Medio y Superior de la Formación Caballos.

Por último, el campo de cuarzoareniscas con altos valores de SiO_2 y contenido variable de Fe_2O_3 . Aunque el término grawaca actualmente se encuentra en desuso, se conserva en términos de clasificación geoquímica. Este término se designa para rocas con alto contenido de matriz, pobremente seleccionadas y de composición lítica y cuarzo-feldespática (Folk, 1954). A continuación se describen en detalle los resultados de la clasificación geoquímica para cada miembro:

Miembro Inferior: Las muestras de este miembro exhiben la mayor variedad de categorías geoquímicas. Un total de 9 muestras son lutitas (muestras B46, B42, B41, B40, B39, B38, B37, B36 y B35, ver Figura 9 para ubicación de las muestras), 2 muestras corresponden a lutitas ferruginosas (muestras B44 y B43) y una muestra es del campo grawacas (muestra 45).

Miembro Medio: Todas las muestras de este miembro, sin excepción, se clasifican como lutitas (muestras B34 a B15).

Miembro Superior: Un total de 9 muestras de este miembro se clasifican como lutitas (muestras B10, B9, B8, B7, B6, B5, B4, B3, B1) y 2 muestras como lutitas ferruginosas (muestras B11 y B2). Estos resultados no coinciden con la litología reportada para las muestras de este miembro. Litológicamente este miembro presenta seis muestras de arenisca (B12, B9, B7, B5, B2, B1). Sin embargo, la clasificación geoquímica indica que este paquete está compuesto únicamente por lutitas ferruginosas y lutitas. La causa de esta discrepancia será discutida más adelante.

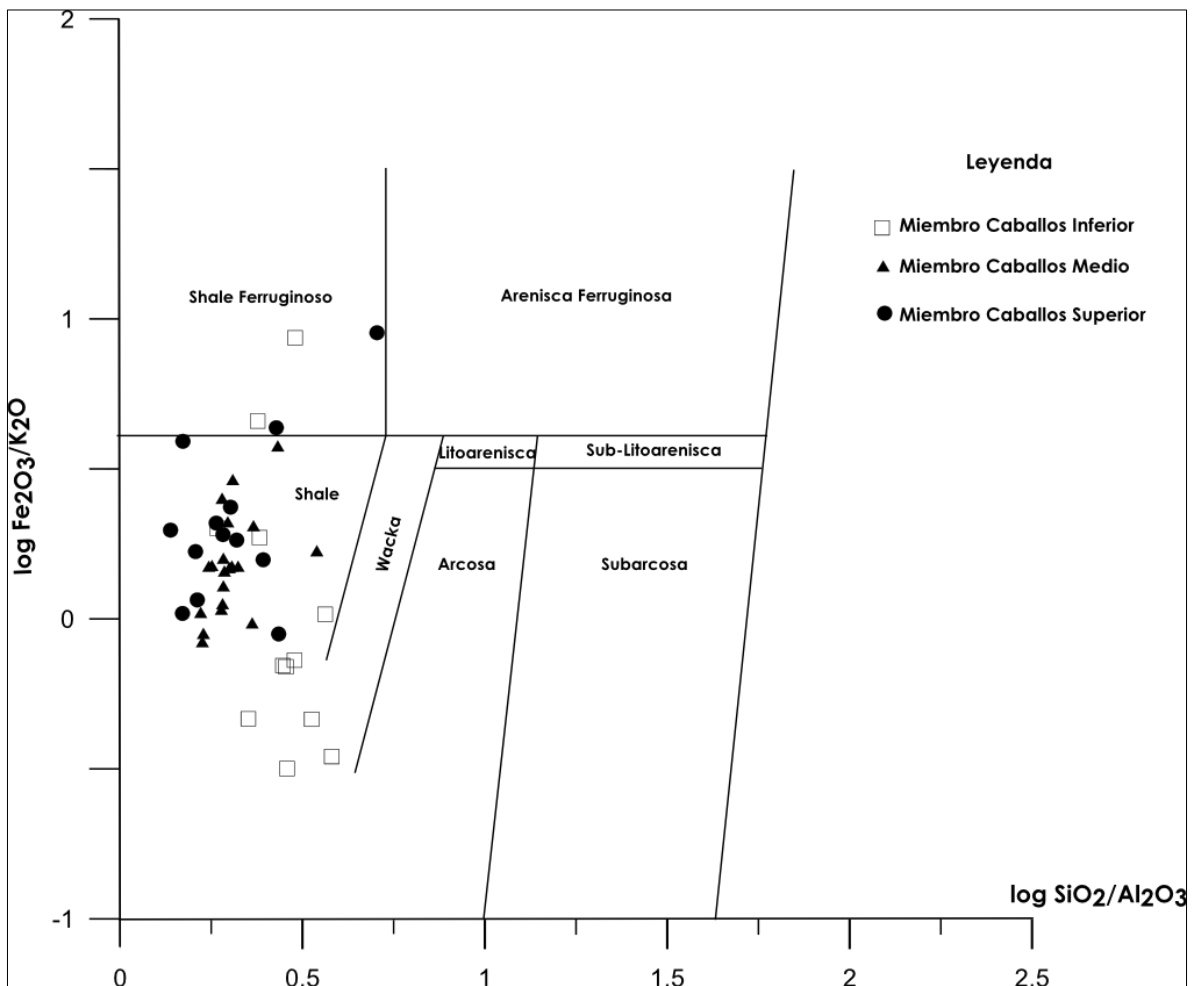


Figura 13. Clasificación geoquímica de las muestras de los tres diferentes miembros de la Formación Caballos usando el diagrama $\log (\text{SiO}_2/ \text{Al}_2\text{O}_3)$ vs. $\text{Log} (\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ (después de Herron 1988).

La composición geoquímica de rocas sedimentarias terrígenas se utiliza frecuentemente para inferir procedencia, ya que estas rocas tienden a reflejar la composición de la roca fuente. El diagrama de función discriminante basado en elementos mayores de Roser y Korsch (1988) es utilizado frecuentemente en estudios para identificar la procedencia de los sedimentos terrígenos (Armstrong-Altrin *et al.*, 2014). El diagrama de clasificación de Roser y Korsch (1988) está compuesto en el eje X por la función discriminante 1 definida como: $(-1.773 \times \text{TiO}_2) + (0.607 \times \text{Al}_2\text{O}_3) + (0.760 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) + (-1.500 \times \text{MgO}) + (0.616 \times \text{CaO}) + (0.509 \times \text{Na}_2\text{O}) + (-1.224 \times \text{K}_2\text{O}) + (-9.09)$; y en el eje Y por la función discriminante 2 definida como: $(0.445 \times \text{TiO}_2) + (0.07 \times \text{Al}_2\text{O}_3) + (-0.250 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) + (-1.142 \times \text{MgO}) + (0.438 \times \text{CaO}) + (1.475 \times \text{Na}_2\text{O}) + (1.426 \times \text{K}_2\text{O}) + (-6.861)$ (Fig. 15). Este diagrama discrimina 4 categorías de procedencia principales: máfica (P1) enriquecida en Al_2O_3 y empobrecida en CaO y K_2O , representa la composición basáltica; intermedia (P2) rica en TiO_2 y Na_2O y empobrecida en CaO , representa las composiciones andesíticas a dacíticas; félsica (P3) enriquecida en TiO_2 , Fe_2O_3 y MgO y empobrecidas en K_2O , representa las composiciones riódacíticas, riolíticas y graníticas; y reciclada cuarzosa (P4) enriquecida en TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO y K_2O y empobrecidas en CaO . Basado en esto, las muestras de la Formación Caballos fueron clasificadas utilizando el diagrama de clasificación de Roser y Korsch (1988) (Fig. 15). A continuación se describen en detalle los resultados de la clasificación geoquímica de las posibles rocas fuente para cada miembro:

Miembro Inferior: 4 muestras de este miembro presentan un origen máfico, 3 muestras un origen ígneo intermedio, 1 muestra tiene una procedencia ígnea félsica y 4 presentan procedencia sedimentaria cuarzosa.

Miembro Medio: La mayoría de muestras de este miembro son rocas de origen ígneo intermedio con algunas muestras que caen en el campo de la composición máfica.

Miembro Superior: En este miembro, la mayoría de las muestras se ubican en el campo de rocas de procedencia ígnea máfica.

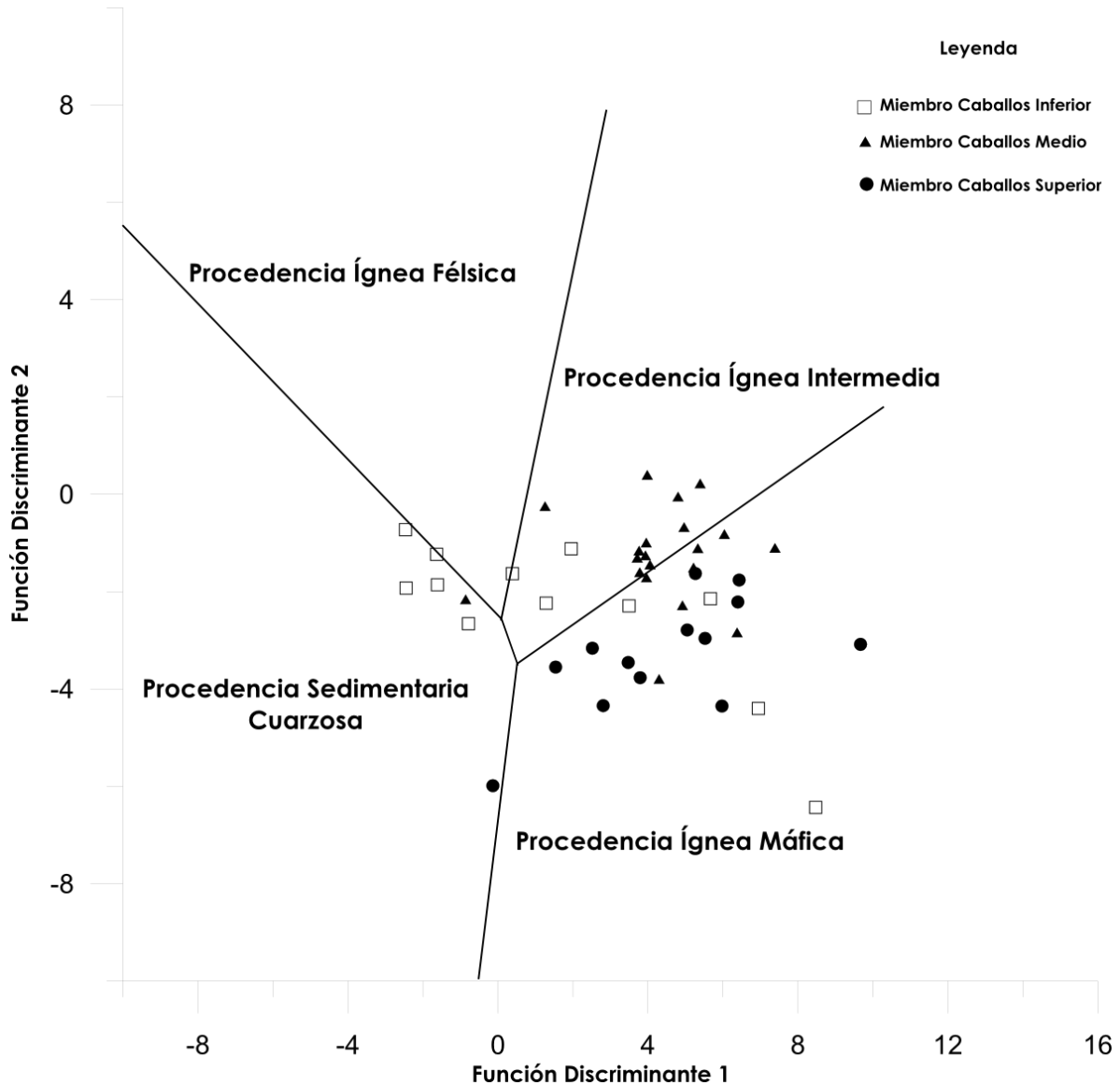


Figura 14. Clasificación de las posibles fuentes de las rocas sedimentarias de la Formación Caballos en el diagrama de Roser y Korsch (1988).

VII.3.4 Índices de alteración y diagramas ternarios

El intemperismo químico puede afectar la mineralogía de la fracción siliciclástica y las concentraciones de diferentes elementos mayores y trazas (Harnois, 1988). La estimación cuantitativa del grado de intemperismo químico de dichas fracciones puede ser obtenida mediante el cálculo de dos índices de intemperismo: el índice

de alteración química (IAQ) (Nesbitt y Young, 1982) y el índice de alteración de plagioclasas (IAP) (Fedo *et al.*, 1995).

Los diagramas A-CN-K (Nesbitt y Young, 1982) y A-C-N (Fedo *et al.*, 1995) permiten determinar la procedencia de los sedimentos además de la tendencia del intemperismo de los silicatos depositados en la cuenca.

El índice de alteración química y el índice de alteración de plagioclasas emplean el contenido molar de la fracción silicatada del óxido de Ca, que se denota usualmente como CaO*. Para esto se debe conocer la contribución del CaO del carbonato en el CaO medido, cuando hay material calcáreo (presencia de dolomita y calcita) y hacer la corrección respectiva (McLennan, 1993). También se debe corregir el contenido de CaO molar con respecto al Ca en el apatito, calculándolo a partir del contenido de P₂O₅, de la siguiente manera:

$$\text{CaO}^* = \text{CaO} - \text{CO}_2 - 10/3\text{P}_2\text{O}_5$$

Índice de alteración química y diagrama ternario de A-CN-K

El índice de alteración química (IAQ) propuesto por Nesbitt y Young (1982) se usa como monitor de la descomposición de los feldespatos. El IAQ se expresa en proporción molar de la siguiente forma:

$$\text{IAQ} = \text{Al}_2\text{O}_3 \times 100 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}).$$

Este cociente refleja la remoción de cationes lábiles (como el Ca²⁺, Na⁺ y K⁺) en comparación con los constituyentes residuales estables (Al³⁺ y Ti⁴⁺) durante el intemperismo de los feldespatos a minerales de arcilla (Fedo *et al.*, 1995). Los feldespatos son los minerales lábiles más abundantes de la corteza superior (Nesbitt *et al.*, 1996b). La degradación de feldespatos y la formación de minerales secundarios como la caolinita, gibsita, clorita, illita y esmectita ocurre durante el intemperismo químico (Nesbitt y Young, 1982). Durante este proceso, el calcio, sodio y potasio son generalmente removidos de los feldespatos, por lo que la proporción de alúmina respecto a los álcalis generalmente se incrementa en el producto de intemperismo (Nesbitt y Young, 1982).

Los valores de IAQ de rocas y minerales frescos están cercanos a 50. Las muestras con valores de IAQ entre 50 y 60 son típicas de un intemperismo químico bajo, mientras que aquellas con IAQ entre 60 y 80 indican una alteración química moderada. Un IAQ de más de 80 indica un intemperismo extremo. Los valores calculados de IAQ para los miembros Superior, Medio e Inferior se presentan en la Fig. 15.

Las proporciones molares de Al_2O_3 (A), $\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}$ (CN) y K_2O (K) para los miembros Inferior, Medio y Superior de la Formación Caballos se graficaron en el diagrama ternario A-CN-K (Fig. 16A) de Nesbitt y Young (1984, 1989) para identificar el grado de intemperismo químico y las posibles composiciones iniciales de la roca fuente. A continuación se describen en detalle los resultados del grado de intemperismo según el IAQ para cada miembro:

Miembro Inferior: Todas las muestras presentan un grado de intemperismo muy homogéneo. Este miembro presenta un intemperismo extremo, con valores de IAQ entre 86 y 90 y un promedio de ~ 87 (Fig. 15). Los valores más bajos (86) se reportan en las muestras de arenisca (muestras B43 y B35) y los más altos (90), en las de limolita (muestra B38). Las rocas sedimentarias de este miembro se agrupan muy cerca al vértice (A) del diagrama ternario A-CN-K, entre el campo de caolinita; gibbsita; clorita y el de illita (Fig. 16A).

Miembro Medio: Las muestras presentan un grado de intemperismo heterogéneo. En este miembro los valores de IAQ son los más bajos de toda la Formación Caballos, con índices que oscilan entre 68 y 89 con un promedio de ~ 83 , indicando un intemperismo entre moderado a extremo.

Los índices más bajos (IAQ = 68) se observan en la parte media del miembro (muestra B22) y los más altos (IAQ = 89) en la parte superior (muestra B15). Los sedimentos de este miembro siguen un patrón lineal paralelo al eje A-CN en el diagrama A-CN-K, que se proyecta a la línea de feldespatos uniéndose en un punto que indica una procedencia rica en plagioclasas.

Miembro Superior: Todas las muestras presentan un grado de intemperismo muy homogéneo. Este miembro presenta valores de IAQ entre 92 y 97 con promedio de ~ 94 , siendo los valores más altos de toda la Formación Caballos e indicando

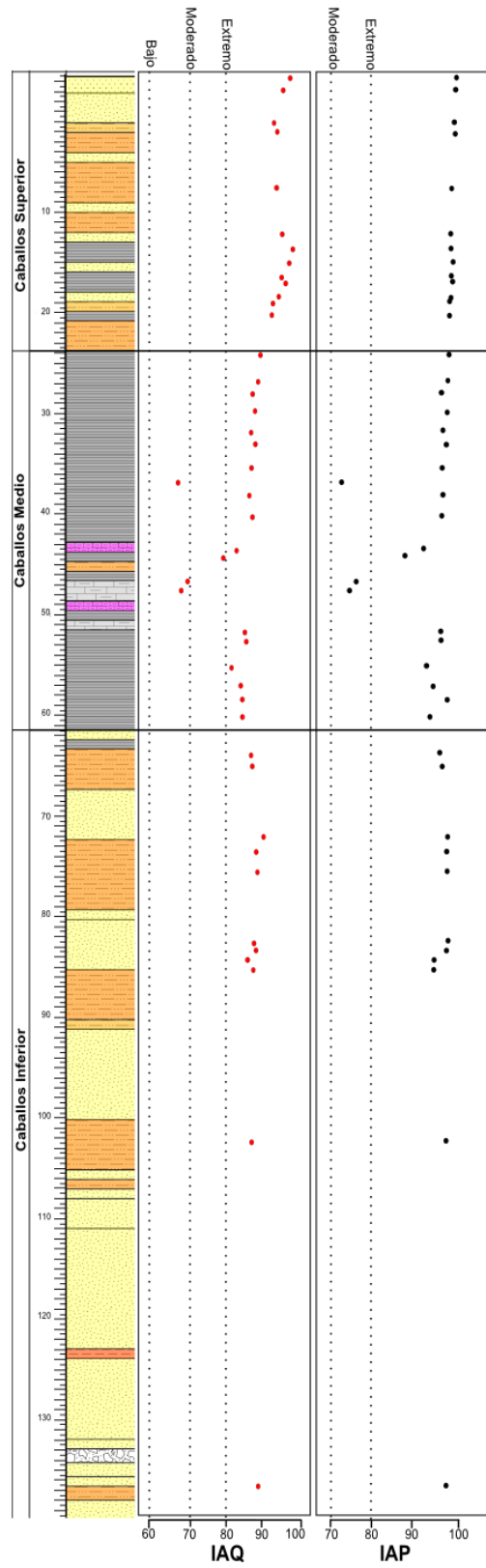


Figura 15. Índices de intemperismo químico (IAQ e IAP) calculados para la Formación Caballos.

un intemperismo extremo. Los valores más bajos (IAQ = 92) se presentan en la parte inferior (muestras B13 y B14) y los más altos (IAQ = 97) en la parte media (muestra B8) del miembro. Los sedimentos de este miembro se agrupan muy cerca al vértice (A) lo que indica su enriquecimiento en alúmina y se ubica en el campo de caolinita; gibbsita; clorita (Fig. 16A).

La Formación Caballos muestra una clara tendencia lineal en el diagrama ternario A-CN-K (Fig. 16A). Esta tendencia es paralela al eje A-CN y se proyecta sobre la línea de feldespatos en un punto que indica una roca fuente enriquecida en plagioclasa y empobrecida en feldespato potásico en una relación 82:18, lo que indica la probable procedencia de una fuente de composición máfica a intermedia.

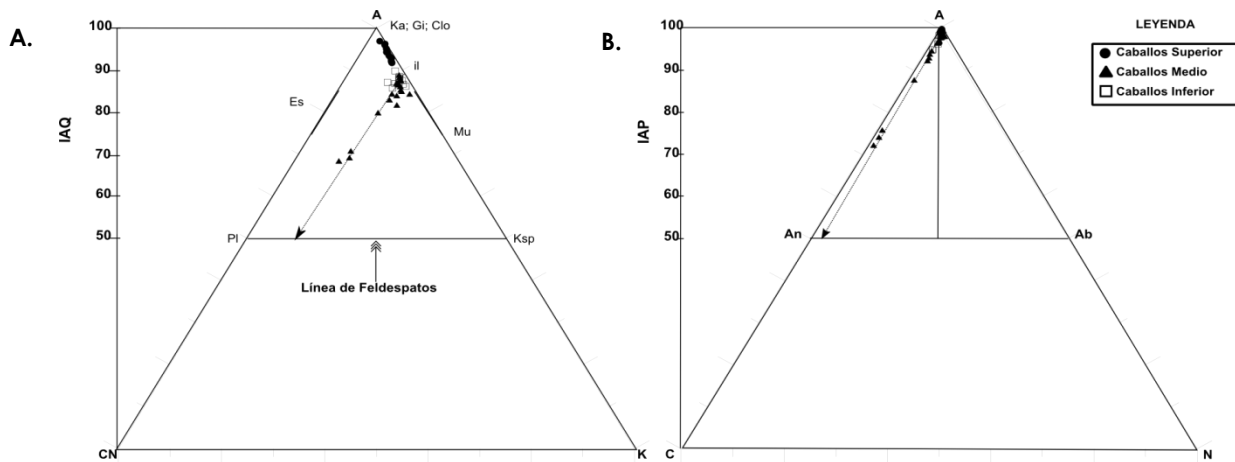


Figura 16. Diagramas ternarios A-CN-K y A-C-N. **A)** Diagrama A-CN-K que permite la estimación del grado de alteración de las rocas de la Formación Caballos con el índice de alteración química (IAQ) (Ka=caolinita, Gi=gibbsita, Clo=Clorita, Es=esmectita, Mu=muscovita, Pl=plagioclasa, Ksp=feldespato potásico). **B)** Diagrama A-C-N que permite monitorear el intemperismo de las plagioclasas con el índice de alteración de plagioclasas (IAP) (An=anortita, Ab=albita).

El diagrama A-CN-K también permite detectar procesos como el metasomatismo del potasio (Fedo et al., 1995), ya que el enriquecimiento de este elemento se puede detectar cuando hay una tendencia hacia el eje K del triángulo. El proceso de metasomatismo del K incluye la conversión de caolinita a illita y/o el reemplazamiento de plagioclasa por feldespato potásico. La forma de detectar la conversión de caolinita a illita es observar un valor de IAQ menor al del pre-metasomatismo, un aumento en el contenido de K_2O y la aparición del mineral arcilloso illita (Fedo et al., 1995). Para identificar el proceso de reemplazamiento

de la plagioclasa por feldespato potásico autigénico, el valor del IAQ no debe cambiar porque este proceso incluye una sustitución mol por mol del K_2 por Ca o Na_2 . Sin embargo, las muestras de la Formación Caballos no presentan ninguno de estos dos procesos (Fig. 16A).

Índice de alteración de las plagioclasas y diagrama ternario de A-C-N

El índice de alteración de plagioclasas (IAP) ayuda a comprender y monitorear la tendencia del intemperismo de la plagioclasa ya que proporciona un número indicativo de la proporción de arcillas con respecto a la cantidad de plagioclasas en el sedimento, lo que está estrechamente relacionado con la intensidad del intemperismo al cual fue sometida (Nesbitt y Young, 1982). El IAP indica la proporción de plagioclasas que fueron transformadas a arcillas.

El IAP se expresa en proporción molar de la siguiente forma:

$$\text{IAP} = 100 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}).$$

Los valores de IAP de rocas y minerales frescos están cercanos a 50. Las muestras con valores de IAP entre 50 y 60 son típicas de un intemperismo químico bajo, aquellas con valores entre 60 y 80 indican una alteración química moderada y las que tienen más de 80 exhiben un intemperismo extremo. Los valores calculados de IAP para los miembros Superior, Medio e Inferior se presentan en la Fig. 15.

Las proporciones molares de Al_2O_3 (A), CaO (C) y Na_2O (N) para los miembros Inferior, Medio y Superior de la Formación Caballos se graficaron en el diagrama ternario A-C-N (Fig. 16B) de Fedo *et al.*, (1995), para identificar el grado de intemperismo químico de las plagioclasas y sus posibles composiciones iniciales. En este diagrama, las plagioclasas de composición anortítica presentan alto contenido de CaO y las de composición albitica altos valores de Na_2O .

Miembro Inferior: Este miembro exhibe valores de IAP entre 95 y 98, indicando un intemperismo extremo. Los valores más bajos (IAP = 95) se encuentran en la base del miembro (muestras B43 y B44) y los más altos (IAP = 98) en la mitad (muestras B42, B41, B40, B39). La tendencia de las rocas cae en una sola línea en el

diagrama ternario de A-C-N, e indica que la plagioclasa en las posibles rocas fuente está fuertemente enriquecida en el componente anortítico.

Miembro Medio: En este miembro los valores de IAP están entre 72 y 99, lo que representa un intemperismo moderado a extremo. Los índices más bajos (72) se observan en la parte media del miembro (muestra B22) y los más altos (99) en la parte superior (muestra B15). Las rocas de este miembro exhiben la misma tendencia lineal y composicional del miembro Inferior

Miembro Superior: Este miembro exhibe valores de IAP entre 99 y 100, confirmando un régimen de alteración química extremo y los valores más altos en toda la unidad. Los valores más bajos (99) se presentan en la parte inferior del miembro (muestras B13 y B14) y los más altos (100) en la parte media (muestras B9, B8, B7, B6). Al igual que los miembros Inferior y Medio los sedimentos de este miembro tienen una tendencia lineal e indican una composición de las plagioclasas fuertemente anortítica y empobrecidas en el miembro albítico en una proporción 96:4.

En el diagrama A-C-N se puede observar que las muestras con valores mayores de IAP presentan menor contenido de CaO^* y las muestras caen más cerca al vértice del Al_2O_3 . Eso indica que a mayor intemperismo químico los sedimentos se empobrecen gradualmente en anortita y se enriquecen en minerales de arcilla (Fig. 16B).

VII.4 Carbono orgánico total (COT), carbono Inorgánico Total (CIT) y azufre (S)

El COT representa el contenido de materia orgánica preservada en las rocas sedimentarias, mientras que las concentraciones de CIT estiman el contenido de carbonato precipitado y carbonato biogénico. La abundancia de S se relaciona con la materia orgánica o sulfuros y sulfatos encontrados en la unidad. A continuación se describen en detalle el contenido de COT, CIT y S para cada miembro:

Miembro Inferior: Las muestras del miembro reportan los valores de COT más bajos de toda la formación con valores que varían entre 0.4 y 3.7%, con un promedio de ~1.7% (Fig. 17). De manera similar, los valores de CIT también son los más bajos encontrados en toda la formación con valores entre 0.1 y 0.2% y un promedio de ~0.2%. En cuanto al contenido de S, este miembro registra el más bajo de toda la formación con un mínimo de <0.1%, un máximo de 0.5% y un promedio de ~0.1%.

Miembro Medio: Este miembro registra contenido de COT que oscila entre 1.2 y 4.4% y un promedio de ~2.5%. En este miembro se encuentran los valores más altos de CIT con un mínimo de 0.2%, un máximo de 0.4% y un promedio de ~0.2%. (Fig. 17). En cuanto al S, su contenido varía entre 0.1 y 1.5% y tiene un promedio de ~0.6%.

Miembro Superior: Este miembro presenta los valores de COT más altos de toda la formación que se encuentran entre 1.4 y 16.3%, con un contenido promedio de ~4.9%. El contenido de CIT para este miembro varía entre 0.2 y 0.3%, con un promedio de ~0.2%. El S muestra el contenido más alto de toda la formación con una abundancia entre <0.1 y 3.1% y un valor promedio de ~0.8% (Fig. 17).

VII.5 Nitrógeno total (NT) y relación carbono orgánico total y nitrógeno total (COT/NT)

La composición elemental de la materia orgánica puede preservar información paleoambiental. Particularmente, la relación entre carbono orgánico total y nitrógeno total (COT/NT) ha sido ampliamente utilizada para identificar cambios en la proporción de materia orgánica procedente de algas y plantas terrestres (Meyers 1994; Twichell *et al.*, 2002) (Fig. 18). A continuación se describen en detalle el contenido de NT y la relación COT/NT para cada miembro:

Miembro Inferior: Este miembro tiene los valores más bajos de NT de toda la formación. Los valores varían entre 0.1% (muestras B44, B40 y B39) y 0.2% (muestra B35), con un promedio de ~0.1%. Por su parte, la relación COT/NT presenta valores desde 4.5 (muestra B41) hasta 49 (muestra B44).

Miembro Medio: El contenido de NT oscila entre <0.1 (muestra B33) y 0.2% (muestra B18), con un promedio de ~0.1%. Los valores de la relación COT/NT se encuentran entre 7.5 (muestra B29) y 26.3 (muestra B27).

Miembro Superior: En este miembro se encuentran los valores de NT más altos de toda la formación con un contenido que varía entre 0.2 (muestras B14 y B12) y 0.2% (muestra B7) y con un promedio de ~0.2% (Fig. 18). La relación COT/NT tiene valores desde 8.7 (muestra B8) a 49.5 (muestra B7).

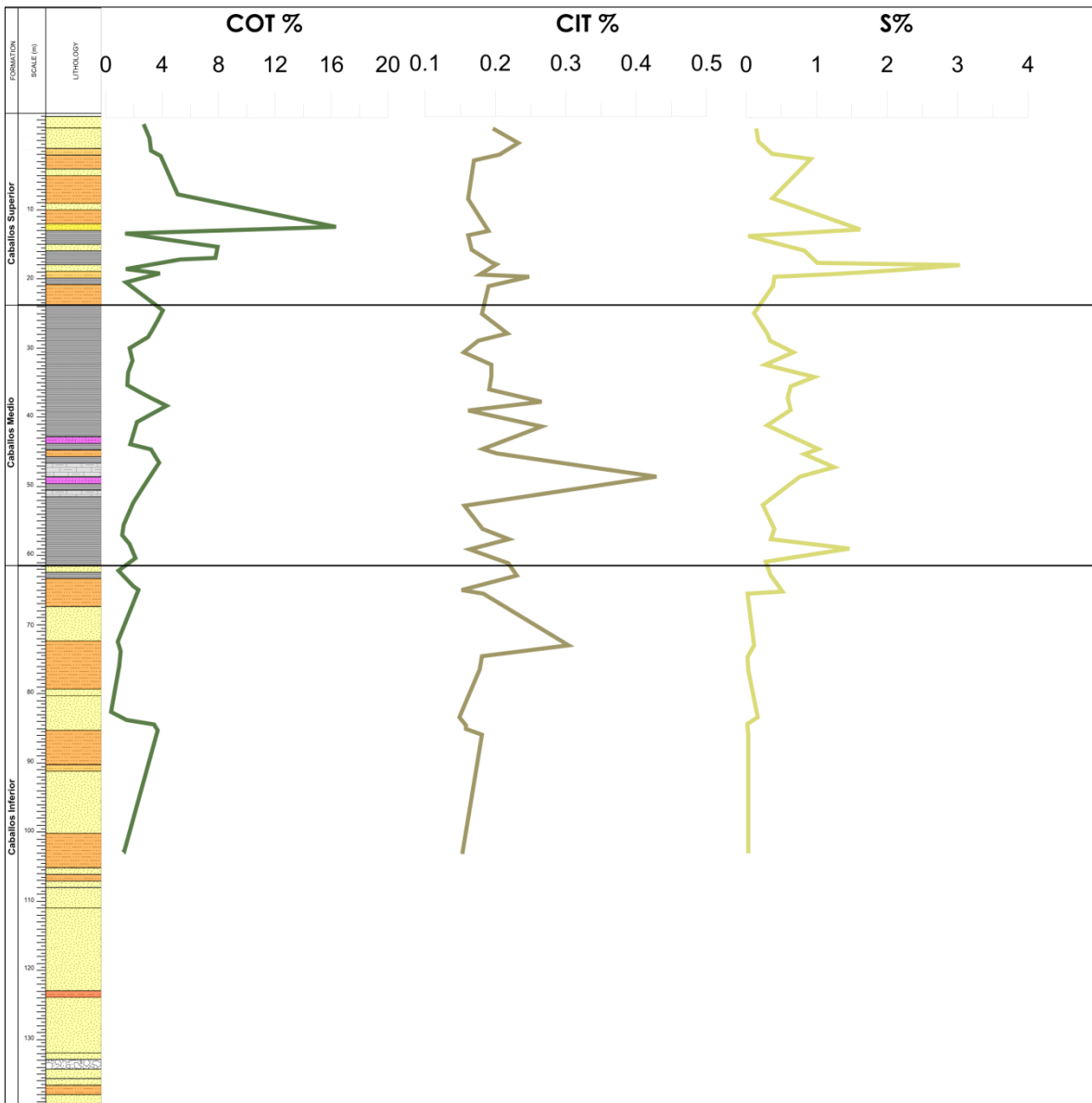


Figura 17. Concentraciones de COT, CIT y S en % en la Formación Caballos (ver figura 9 para litología).

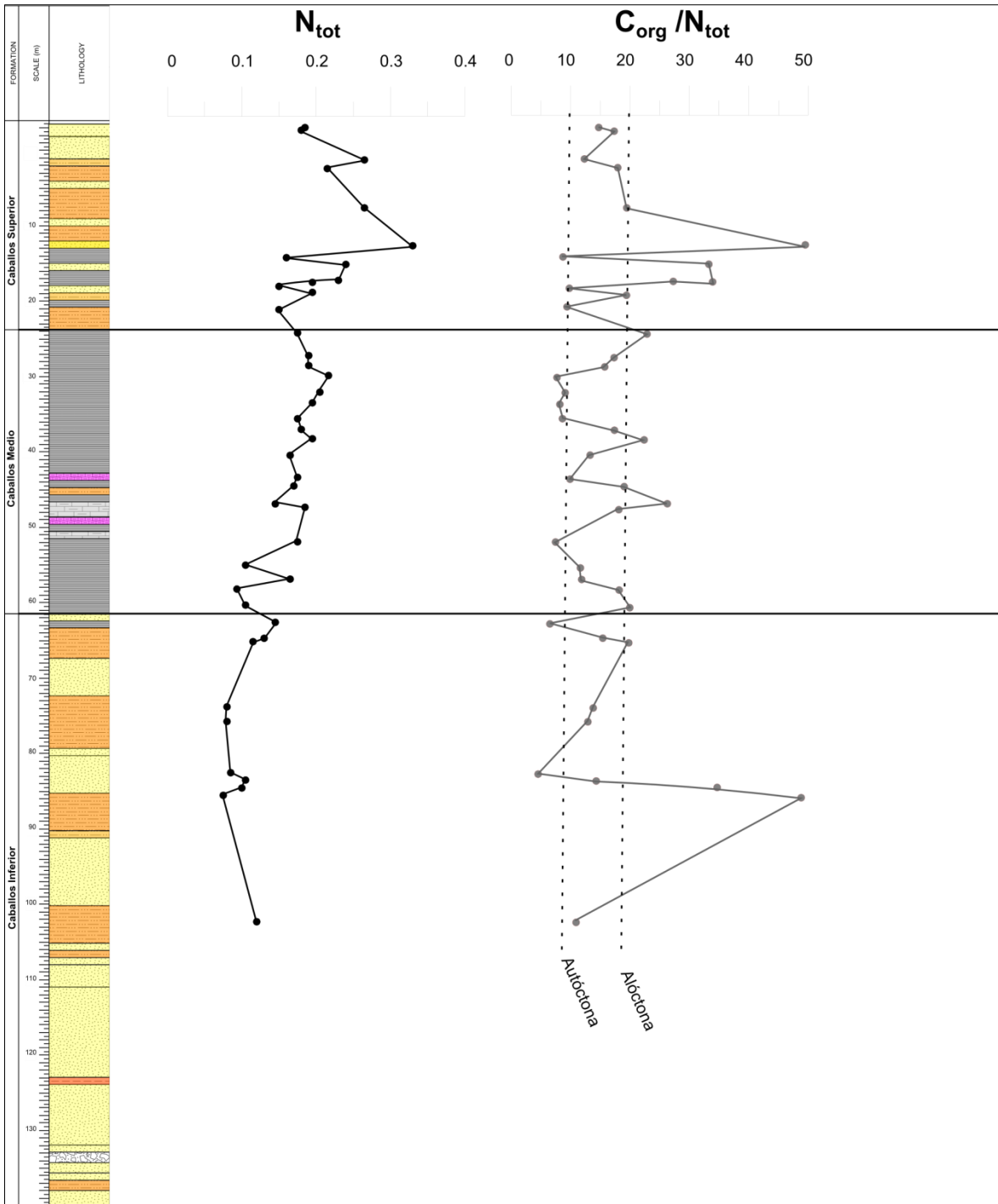


Figura 18. Contenido de nitrógeno total y relación COT/NT en las muestras de la Formación Caballos.

VII.6 Análisis estadístico

VII.6.1 Correlación

La correlación entre variables geoquímicas es un método para determinar la asociación de ciertos elementos con los procesos paleoambientales que operaron en la cuenca durante el depósito de la Formación Caballos.

La correlación del Ti con variables como el SiO_2 , Nb, Y, Zr y Al_2O_3 es de interés específico para analizar en cuáles miembros este elemento está asociado con el cuarzo (SiO_2), los minerales pesados (Nb, Y, Zr) o los minerales de arcilla (Al_2O_3) (Fig. 19). A continuación se describen en detalle las correlaciones del TiO_2 con SiO_2 , Nb, Y, Zr y Al_2O_3 para cada miembro:

Miembro Inferior: En este miembro la correlación del TiO_2 con el SiO_2 es positiva y baja ($r = 0.3$), mientras con el Nb y el Y es moderadamente positiva ($r = 0.5$). La correlación con el Zr es alta ($r = 0.7$) y con el Al_2O_3 es muy baja negativa ($r < 0.1$). Lo que indica que en este miembro el Ti se asocia preferiblemente con minerales pesados ricos en Nb, Y y Zr.

Miembro Medio: La correlación del TiO_2 con el SiO_2 y el Nb es positivamente alta ($r = 0.7$), con el Y y el Zr es moderadamente alta ($r=0.5$) y con el Al_2O_3 es negativa muy baja ($r < 0.1$). Estas asociaciones demuestran que los minerales ricos en Ti se transportaron a la cuenca al mismo tiempo que lo hicieron los minerales silicatados y también los ricos en Nb.

Miembro Superior: En este miembro se observó una correlación del TiO_2 positiva muy baja con el SiO_2 ($r=0.1$), baja positiva con el Nb y el Y ($r=0.4$), moderadamente positiva con el Zr ($r = 0.6$) y muy baja negativa con el Al_2O_3 ($r < 0.1$). Por lo tanto, se puede decir que el Ti se asocia con minerales pesados transportados a la cuenca en la misma proporción que lo hicieron los circones.

Las correlaciones también se analizaron en los elementos traza redox-sensibles (ERS). Los ERS son metales traza dentro de los cuales se pueden encontrar el Mo,

Co, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, entre otros. Las correlaciones altas de los ERS con el COT indican que estos elementos fueron incorporados a los sedimentos durante la formación de ácidos orgánicos, pero si están asociados con el azufre, este hecho indica que fueron atrapados por sulfuros autigénicos (Fig. 20). A continuación se describen en detalle las correlaciones de los ERS con el COT y el S para cada miembro:

Miembro Inferior: En este miembro el Co presenta una alta correlación con la depositación de materia orgánica ($r = 0.7$) y el Zn también se asocia a esta fracción, pero la correlación es muy baja ($r = 0.1$). Por su parte, el Mo tiene una alta relación con el azufre ($r = 0.6$), el Ni presenta una correlación moderada con los sulfuros ($r = 0.4$) y el Pb una correlación muy alta con estos minerales ($r = 0.9$).

Miembro Medio: En este miembro la única correlación positiva de la materia orgánica es con el Co, aunque esta es muy baja ($r < 0.1$). El Ni y el Zn presentan correlaciones altas con la fase sulfúrica ($r = 0.7$) al igual que el Pb, aunque moderada ($r = 0.5$). La correlación con el Mo es positiva pero muy baja ($r = 0.1$).

Para el Miembro Superior se observan correlaciones moderadas del Ni con el COT ($r = 0.5$) y bajas con el Pb ($r = 0.4$). En este miembro la única asociación positiva alta de la fase sulfúrica es con el Co ($r = 0.7$).

El mecanismo de fijación del Fe al sedimento puede indicar determinadas condiciones de óxido-reducción. Para ello también se evaluó la correlación del Fe con el S (Fig. 21 A) y del Fe con el CIT (Fig. 21 B). Con esto se buscó determinar en cuáles miembros la fijación del Fe estuvo asociada a la formación de pirita o de siderita.

Miembro Inferior: Para este miembro se observa que la correlación del Fe con el S es muy baja negativa ($r < 0.1$) y muy baja positiva con el CIT ($r < 0.1$).

Miembro Medio: Para este miembro se observa una correlación baja positiva entre el Fe y el S ($r = 0.4$). Mientras el CIT y el S presentan una correlación muy baja positiva ($r < 0.1$).

Miembro Superior: Para este miembro la correlación del Fe con el S es alta positiva ($r = 0.6$) mientras con el CIT es baja positiva ($r = 0.2$).

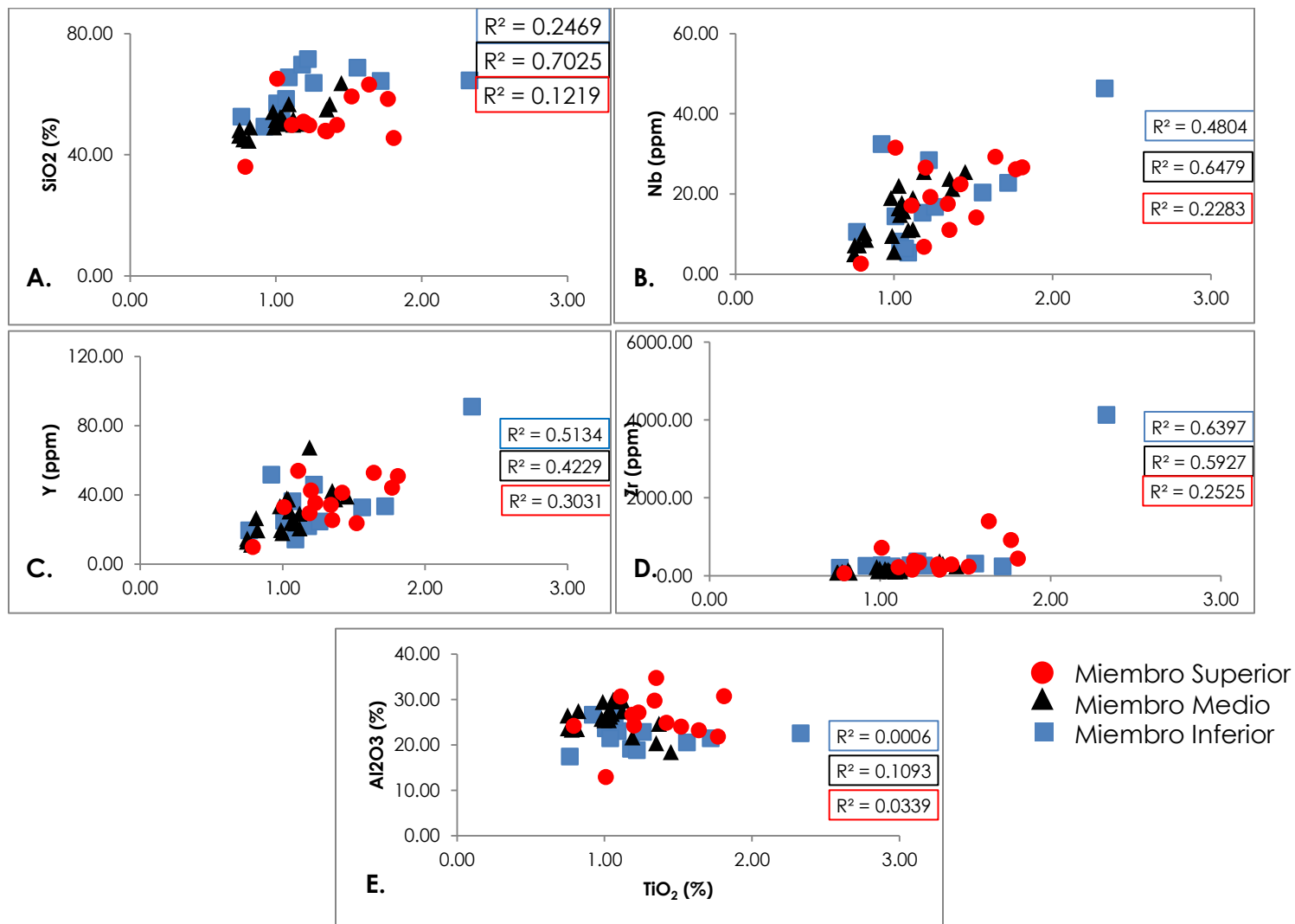


Figura 19. Diagramas de correlación. **A)** TiO_2 (%) vs. SiO_2 (%). **B)** TiO_2 (%) vs. Nb (ppm). **C)** TiO_2 (%) vs. Y (ppm). **D)** TiO_2 (%) vs. Zr (ppm). **E)** TiO_2 (%) vs. Al_2O_3 (%).

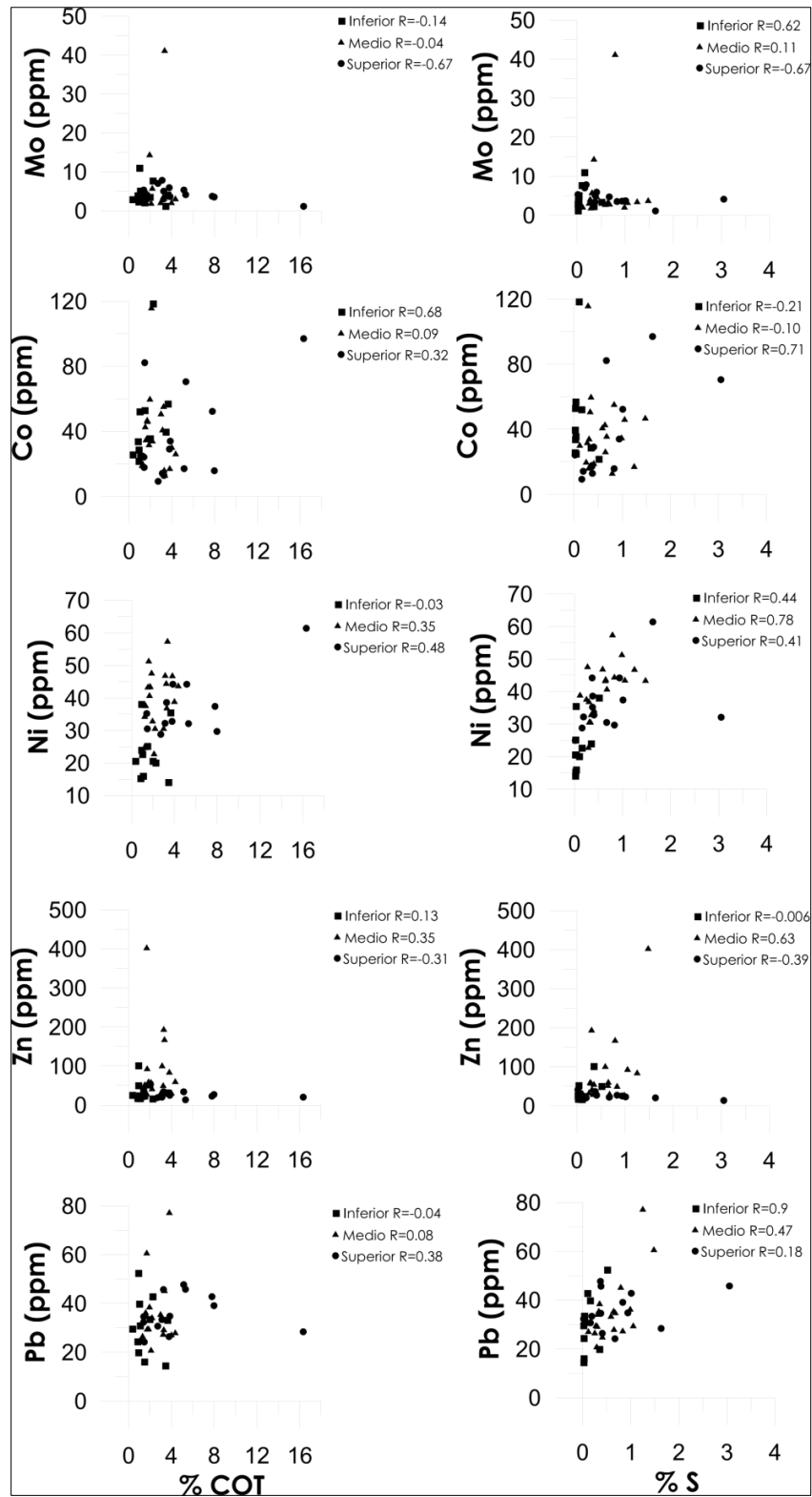


Figura 20. Correlaciones de Mo, Co, Ni, Zn y Pb con el COT y azufre para las muestras de la Formación Caballos.

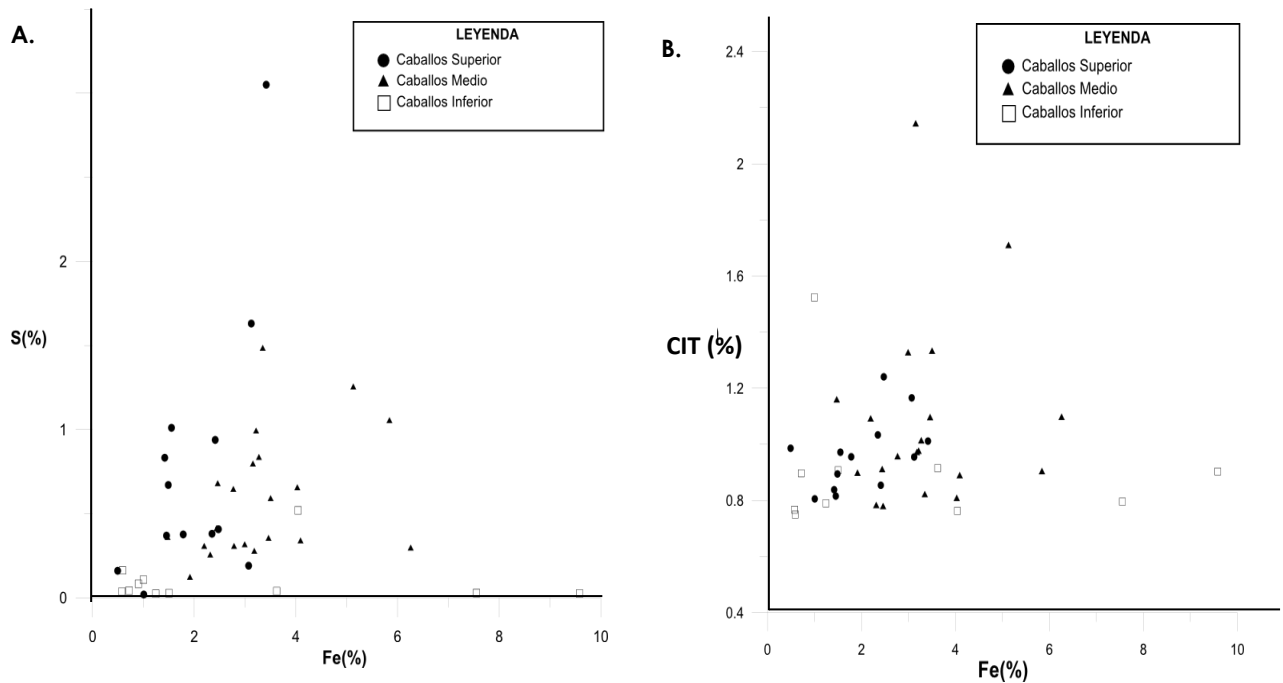


Figura 21. Diagramas de correlación. **A)** Fe vs S en (%) **B)** Fe vs. CIT (%) para los miembros Inferior, Medio y Superior.

VII.6.2 Análisis de componentes principales

Se llevó a cabo un análisis de componentes principales (ACP) con el objetivo de estructurar el conjunto de datos multivariados obtenidos de los análisis multielementales y los análisis de carbono. Esta técnica permite (1) generar nuevas variables que puedan expresar la información contenida en el conjunto original de datos, (2) reducir la dimensionalidad de la base de datos y (3) eliminar algunas de las variables originales cuando estas aportan poca información (Pla, 1986; Aluja y Morineau, 1999). En este método la variabilidad inherente a la base de datos se puede representar por un conjunto de nuevas variables no correlacionadas entre sí utilizando una matriz cuadrada de varianza-covarianza (Howarth, 1983). El primer componente principal (Eje 1) explica la mayor cantidad de variabilidad total de los datos, el segundo eje (Eje 2) es ortogonal al primero y explica la mayor parte de la varianza residual y así continúa con todos los componentes hasta que la variabilidad quede totalmente explicada. En el ACP

las variables son expresadas como vectores, donde el ángulo entre ellos representa la correlación entre dos variables y su longitud la cantidad de variabilidad explicada.

En el caso de estudio, para aplicar el ACP todas las variables fueron estandarizadas de manera que tuvieran las mismas unidades y evitar efectos de heterogeneidad dimensional. Los primeros dos ejes del ACP explican el 40.7% de la variabilidad total contenida en la base de datos (Eje 1: 24.6%; Eje 2: 16.1%). El Eje 1 reporta un *eigenvalue* de 6.64 y el Eje 2 de 4.36. El Eje 1 (Eje X) tiene afinidad con el Th, Ba, V, Sr, Cr, Rb, Na₂O, Al₂O₃, K₂O, Pb, Zn, P₂O₅, MgO, Mo, CaO, Ni, Cu, CO₃, Fe₂O₃, S, COT y Co. En el Eje 2 (Eje Y) se alinean el SiO₂, TiO₂, Zr, Nb e Y (Fig. 22).

El ACP permite agrupar las variables observadas conforme a sus similitudes y correlaciones positivas, lo cual es útil para determinar asociaciones entre elementos. En ese sentido, los resultados sugieren que las variables se pueden dividir en cuatro grandes grupos. El Grupo I está compuesto por SiO₂, TiO₂, Zr, Nb, Y, IAQ e IAP, el Grupo II está representado por el Ba, Cr, Sr, Rb, K₂O, Al₂O₃ y Na₂O. Por su parte, el Grupo III está compuesto por P₂O₅, MgO, CaO, Ni, CO₃ y Fe₂O₃ y el Grupo IV por el COT. Cada uno de los grupos se caracteriza por las correlaciones positivas que presentan los elementos que los componen. Las correlaciones entre los grupos pueden ser negativas, como en el caso del Grupo I y el II y el Grupo I y III, o pueden ser positivas como el Grupo II y el III.

Las asociaciones sugieren que los cuatro grupos identificados se relacionan con diferentes procesos de depósito. Los Grupos I y II se relacionan con componentes detríticos acumulados en ambientes con diferentes condiciones energéticas. Los elementos presentes en el Grupo I (SiO₂, TiO₂, Zr, Nb, Y) se suelen asociar con minerales pesados y con el cuarzo. Los enriquecimientos de estos elementos indican un ambiente de alta energía depositacional ya que estos se concentran por efectos de clasificación como consecuencia de la acción del oleaje o altas velocidades en las corrientes de marea (Dellwig *et al.*, 2000; Reátegui *et al.*, 2005). Una correlación positiva entre las variables del Grupo I con los índices de

intemperismo (IAQ e IAP) indica que los elementos del Grupo I están asociados con un ambiente de alto intemperismo químico. El Grupo II se asocia con minerales arcillosos y/o feldespatos degradados depositados en un ambiente de baja energía durante épocas en las que el intemperismo no era tan efectivo. El Grupo III contempla elementos asociados al depósito de carbonatos. Este grupo está alineado con el Eje 1 y tiene afinidad con el Grupo II, lo que indica que el grupo de los carbonatos también se depositó bajo condiciones ambientales de baja energía. Finalmente el Grupo IV compuesto únicamente por el COT suele relacionarse a la productividad orgánica de la cuenca y sus alrededores.

Las muestras de cada uno de los miembros de la Formación Caballos fueron ubicadas en el diagrama de ACP (Fig. 22). A continuación se describen detalladamente los resultados de este análisis para cada miembro:

Miembro Inferior: Este miembro presenta una fuerte afinidad con el Eje 2 del ACP, indicando asociación con el Grupo I (minerales pesados y cuarzo).

Miembro Medio: En este miembro todas las muestras presentan una fuerte afinidad con el Eje 1 (minerales arcillosos y carbonatos). Sin embargo, las muestras B15, B16, B17, B18, B19, B21, B22, B23, B24, B29, B30, B31 y B33 (Ver Fig. 9 para ubicación de muestras) tienen un fuerte componente arcilloso, mientras que en las muestras B20, B25, B26, B27 y B28 predomina el componente carbonatado.

En la muestra B34, que corresponde a la base del Miembro Medio, se observa un comportamiento anómalo al resto de muestras de esta unidad, ya que presenta una fuerte afinidad con el Eje 2 indicando un enriquecimiento de minerales pesados y cuarzo.

Miembro Superior: Este miembro reporta afinidad con el Grupo II (muestras B1, B2, B3 y B6) que representan minerales pesados y cuarzo, y con el Grupo IV (muestras B5, B7, B8, B9, B10, B11, B12 y B13), que representa el COT. La muestra B14 que corresponde a la base del Miembro Superior se considera diferente en la unidad, ya que es la única que tiene una alta afinidad con el grupo de minerales arcillosos (Fig. 22).

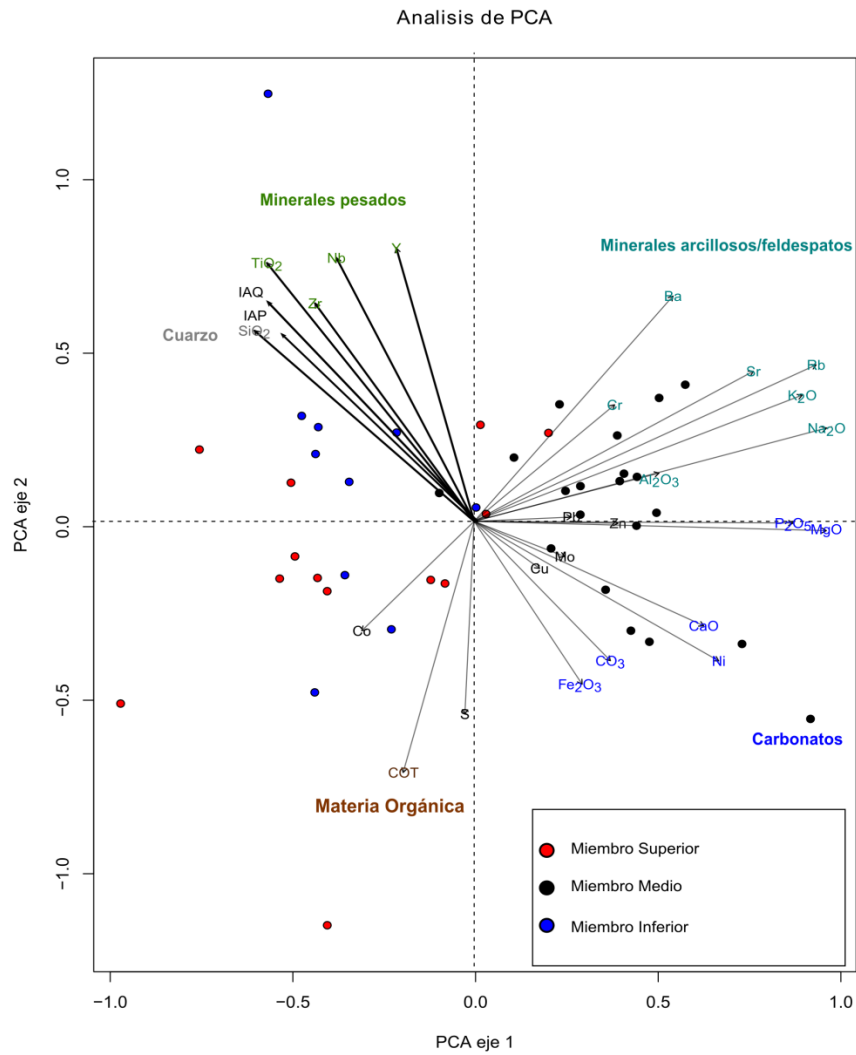


Figura 22. Plot binario del análisis de componentes principales que incluye todas las variables elementales observadas en la Formación Caballos

CAPÍTULO VIII

DISCUSIÓN

VIII.1 Quimioestratigrafía

La quimioestratigrafía, o estratigrafía química, utiliza la variación composicional de elementos mayores y trazas para caracterizar y correlacionar sucesiones estratigráficas (Pearce *et al.*, 2010). La composición elemental de las rocas sedimentarias está influenciada por la distribución de los minerales, reflejando cambios en las condiciones tectónicas y paleogeográficas como la procedencia, los cambios de facies, las condiciones climáticas imperantes, las condiciones redox de la cuenca y los procesos diagenéticos (Ratcliffe *et al.*, 2006; Ratcliffe *et al.*, 2007; Pearce *et al.*, 2010).

La zonación quimioestratigráfica para la Formación Caballos se basa en las variaciones de *proxies*, cambios en los índices de intemperismo (IAQ e IAP), abundancia de pirita y contenido de COT (Fig. 23).

Con base en el sistema jerárquico de Ratcliffe *et al.* (2010), se definen tres paquetes quimioestratigráficos en el núcleo de perforación estudiado. Estos tienen rasgos químicos consistentes que permiten diferenciarlos. Los límites de los paquetes se encuentran desplazados con respecto a los límites litoestratigráficos establecidos. Esto se debe a que los cambios elementales fueron controlados principalmente por la interacción sedimento y clima, por tal razón, a pesar de que la textura de los sedimentos cambia inmediatamente debido a la energía y al proceso de transporte involucrado, el cambio en la composición química es posterior. De esta forma, el Paquete 3 comprende al Miembro Inferior de la Formación Caballos y algunas muestras de lutitas negras presentes en la base del Miembro Medio. El Paquete 2 es equivalente a la parte media y superior del Miembro Medio y una muestra de limolita ubicada en la base del Miembro Superior. El Paquete 1 comprende la parte media y superior del Miembro Superior de la Formación Caballos.

El Paquete 3 se tomará en adelante como el paquete más antiguo y el Paquete 1 como el más joven. Las características geoquímicas de cada paquete se ilustran en la Figura 23 y se describen a continuación:

Paquete 3

Este paquete empieza en la base del núcleo (139 m) y termina con las capas ubicadas en la profundidad de 60 m. Se caracteriza por presentar altos valores de Si/Al y Zr/Al con respecto a los paquetes 2 y 1. Mineralógicamente este paquete exhibe mayor abundancia de cuarzo y las altas concentraciones de Zr están relacionadas con la presencia de circones detríticos. Ambos minerales sugieren depositación en ambientes de relativa alta energía con presencia de sedimentos maduros mineralógica y texturalmente (Ratcliffe *et al.*, 2007). Los índices de intemperismo IAQ e IAP son más altos que en el Paquete 2 y más bajos que en el Paquete 1. Los índices de alteración química indican que los minerales siliciclásticos fueron transportados durante regímenes climáticos afectados por un intemperismo muy efectivo.

En este paquete, las concentraciones de Fe₂O₃, MgO, CaO y Ba son más bajas que en el paquete inmediatamente superior pero más altas que las encontradas en el Paquete 1. El mayor contenido de Fe con respecto al paquete superior se explica por tres muestras ricas en siderita clasificadas como lutita ferruginosa (Fig. 13). Este hallazgo coincide con lo reportado por Vergara *et al.* (1995) quien encontró nódulos de siderita en el Miembro Inferior de la formación. Las relaciones Na/Al, K/Al y Rb/Zr son más bajas en este paquete que en el sobreyacente pero mayores que en el Paquete 1 y su tendencia es creciente hacia la cima del paquete (Fig. 23). Los bajos valores de estas tres relaciones indican en general una mayor presencia de circón en comparación con minerales de arcilla y una escasa presencia de illita en comparación con caolinita. La abundancia de Ni, P y COT son las más bajas encontradas en los tres paquetes. Estos bajos valores indican que la productividad para este intervalo no fue tan alta o que las condiciones redox no fueron deficientes en oxígeno comparada con los Paquetes

2 y 1. El contenido de TiO_2 y Nb es más alto que en el Paquete 2 pero menor que en el Paquete 1. Estos dos elementos están directamente relacionados con minerales pesados, por lo que su abundancia es indicativa de altos regímenes energéticos.

El límite quimioestratigráfico con el Paquete 2 se encuentra 1.5 metros encima del límite litoestratigráfico de los Miembros Inferior y Medio. La discrepancia entre el límite quimioestratigráfico y litoestratigráfico está asociada a la mayor abundancia de illita en comparación con caolinita, la ausencia completa de pirita y a la mayor abundancia de circón y minerales pesados en un ambiente con un régimen energético alto. El análisis estadístico demostró que las muestras de la parte inferior del Miembro Medio tienen una afinidad mayor con la composición química del Miembro Inferior, lo que indicaría que el límite geoquímico no corresponde con el límite litológico.

Paquete 2

Este paquete comprende las capas presentes entre las profundidades de 60 y 20 m del núcleo (Fig. 23). El paquete 2 se caracteriza por presentar los *proxies* Si/Al y Zr/Al y el contenido de TiO_2 y Nb más bajo de los tres paquetes. Esto debido a la menor abundancia de cuarzo, circón y minerales pesados. Estas asociaciones minerales indican ambientes de depositación de baja energía que permitieron acumular minerales arcillosos y carbonatos. Por el contrario, las relaciones Na/Al, K/Al, Rb/Zr y el contenido de Fe_2O_3 , MgO, CaO, Ba, P y Ni es el más alto de los tres paquetes. Lo anterior se explica por la mayor abundancia de illita, carbonatos (calcita, dolomita y siderita) y pirita. Mineralógicamente, este paquete exhibe el mayor contenido de minerales de arcilla de los tres paquetes. La abundancia de illita es marcadamente alta en este paquete, lo que se refleja en los aumentos de la relación K/Al.

La presencia de calcita y dolomita, asociadas con la depositación de caliza, se relaciona con una alta concentración de MgO y el CaO. Por su parte, la existencia de siderita y pirita está asociada con la abundancia de Fe_2O_3 . La presencia de nódulos de siderita y pirita en esta parte de la unidad fue reportada

previamente por Barrio y Coffield (1992). El contenido de materia orgánica es mayor que en el Paquete 3 pero menor que en el Paquete 1, lo que indica que las litounidades de este paquete tienen una abundancia de materia orgánica intermedia entre el Paquete 3 y el Paquete 1. Los índices de intemperismo en la parte inferior y media de este paquete son los más bajos de los tres, lo que indicaría que contrario a lo observado en el Paquete 3, algunos feldespatos no se encuentran totalmente degradados.

A pesar de que litológicamente la muestra B14 (20.6 m) pertenece al Miembro Superior, esta tiene una afinidad mayor con la composición del Miembro Medio, lo que indicaría que el límite quimioestratigráfico no corresponde con el límite litológico. El límite quimioestratigráfico con el Paquete 1 se encuentra 3.8 metros encima del límite litoestratigráfico Miembro Medio-Miembro Superior. Se asocia la discrepancia entre el límite quimioestratigráfico y litoestratigráfico con la proporción similar entre caolinita e illita, la menor abundancia de cuarzo y minerales pesados depositados en un ambiente con menor interacción sedimento-agua y la presencia de carbonatos (calcita, dolomita y siderita) y pirita en las muestras del Paquete 2.

Paquete 1

Este paquete comprende las capas ubicadas de la profundidad 20 m y termina en la cima de la Formación Caballos en el contacto con la Formación Calizas del Tetuán. Se caracteriza por exhibir unas altas relaciones de Si/Al y Zr/Al y un bajo contenido de P con respecto al paquete infrayacente. Esto está relacionado con el alto contenido de cuarzo y el aumento del *proxy* Zr/Al con respecto al paquete subyacente. Los *proxies* Na/Al, K/Al y Rb/Zr y el contenido de Mg, Ca y Ba presentan los valores más bajos de los tres paquetes. Las caídas en las relaciones de Na/Al y K/Al está relacionado con el cambio en la composición de las arcillas y en la relativa estabilidad del Al en ambientes donde el intemperismo hidrolítico es intenso, mientras el Mg, Ca, Na y K son lixiviados en ambientes similares (Ratcliffe *et al.*, 2010). En este paquete, la caolinita vuelve a dominar la estructura de las arcillas y la aparición de illita es muy escasa. El predominio de minerales

como el cuarzo y el circón frente a minerales de arcilla indican un ambiente de depositación de alta energía, similar al del Paquete 3. Por el contrario, el contenido de Ti, Nb, COT y los valores de los índices de intemperismo IAQ e IAP son los más altos de toda la Formación Caballos. El aumento del TiO_2 se asocia con el hallazgo de minerales pesados como la titanomagnetita. Por otro lado, los altos valores de COT indican una alta productividad durante la depositación de este paquete, lo que puede estar relacionado con el fuerte intemperismo en el área fuente y el transporte a la cuenca de nutrientes limitantes y materia orgánica terrestre.

VIII.2 Procedencia de los sedimentos siliciclásticos

De acuerdo con el diagrama A-CN-K (Fig. 16A), los sedimentos de la Formación Caballos presentan un intemperismo químico de grado moderado a extremo y están ubicados en una tendencia lineal paralela al eje A-CN. La proyección de esta tendencia sobre la línea de feldespatos sugiere que la posible fuente de las litounidades de la Formación Caballos es una roca enriquecida en plagioclasa y empobrecida en feldespato potásico. Según el diagrama A-C-N (Fig. 16B), la asociación de plagioclasas está fuertemente enriquecida en el componente anortítico, lo que podría indicar la procedencia de una fuente de composición máfica a intermedia. Sin embargo, la anortita no es común en basaltos paleozoicos ni mesozoicos. Ishikawa (1951) encontró un caso excepcional de grandes cristales de anortita en rocas volcánicas en Japón, gracias a la adición de Al_2O_3 que acelera la formación de plagioclasa básica. El incremento de Al_2O_3 puede estar asociado a la asimilación magmática de rocas pre-existentes ricas en Al_2O_3 como lutitas (Ishikawa, 1951). La presencia de plagioclasas anortíticas también se puede explicar por el proceso de metasomatismo del Ca. Usualmente, este fenómeno ocurre durante la intrusión de cuerpos plutónicos a rocas carbonatadas, lo que lleva a la formación de aureolas de contacto y zonas de skarn (Stowell *et al.* 1996).

Para identificar la composición de la roca fuente, se elaboraron gráficas en el diagrama de Roser y Korsch (1988) (Fig. 15). Similar a los diagramas de A-CN-K y A-

C-N, la mayoría de las muestras presenta composiciones de rocas fuente similares a basalto y andesita. Algunas muestras de la formación presentan composiciones de rocas fuentes similares a la riolita, riolita y/o granito. Las litologías inferidas como roca fuente parecen corresponder con la Formación Saldaña, más exactamente con el Miembro Prado de edad Jurásico Temprano (Mojica y Llinás, 1984) y estaba ubicado hacia la parte del arco volcánico del oeste durante el Aptiano—Albiano en el VSM. Estos resultados podrían indicar que los miembros de la Formación Caballos se derivaron de la erosión y posterior transporte de las rocas de la Formación Saldaña. Sin embargo, tampoco se debe descartar la posibilidad de que las plagioclasas ricas en Ca provengan de una fuente metamórfica producida por la intrusión de cuerpos plutónicos durante el Jurásico a rocas carbonatadas de la Formación Payandé y/o del Miembro Prado de la Formación Saldaña compuesto por limolita y caliza de edad Triásico Superior.

Los aportes e influencias de una fuente félsica en algunas muestras en los Miembros Inferior y Superior está indicado por el enriquecimiento de Zr con respecto a la lutita promedio (Paikaray *et al.*, 2008). Los cuerpos granodioríticos reportados en el área de estudio tienen una extensión muy reducida comparada con la de las rocas volcánicas de composiciones basáltica-andesítica y andesítica de la Formación Saldaña (Macía *et al.*, 1985). Además, el enriquecimiento de Zr se observa en los miembros con granulometrías más gruesas de toda la unidad, compuestos principalmente por arenisca y limolita. Por estas razones, se puede decir que el alto contenido de Zr en algunas muestras de estos dos miembros de la Formación Caballos se debe a los efectos de sorteamiento y clasificación del sedimento que ocasionaron un transporte de manera más efectiva de minerales en granulometrías más gruesas.

VIII.3 Procedencia de la materia orgánica

Las concentraciones de nitrógeno varían notablemente entre la vegetación marina y terrestre, particularmente cuando estas se expresan como la razón COT/NT.

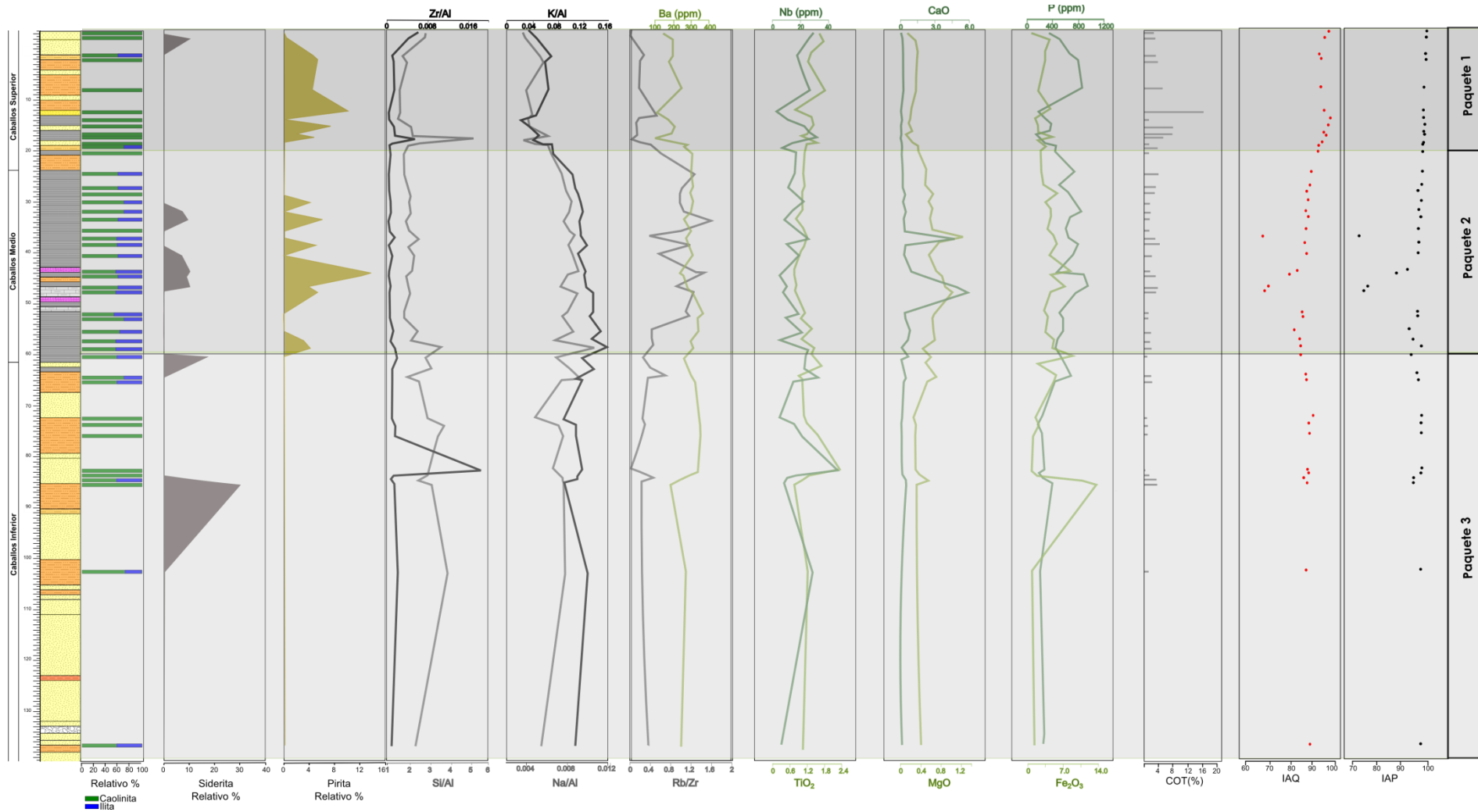


Figura 23. Paquetes quimioestratigráficos 1,2 y 3 de la Formación Caballos en el pozo de estudio (ver Figura 9 para litología).

La materia orgánica proveniente de algas típicamente tiene bajos valores de la relación COT/NT, generalmente entre 5 y 9, mientras que las plantas vasculares terrestres tienen altas relaciones COT/NT con valores mayores o iguales a 20 (Meyers, 1994). Esta distinción surge debido a: (1) de la ausencia de celulosa (sustancia rica en carbono), en las algas y su abundancia en las plantas vasculares y (2) el enriquecimiento de proteínas ricas en nitrógeno en la materia orgánica algar (Twichell *et al.*, 2002). Por esta razón, el análisis de la relación COT/NT en los sedimentos es una herramienta útil para la determinación del aporte de materia orgánica terrestre y proveniente de algas a la cuenca. Sin embargo, este proxy se debe utilizar cautelosamente ya que algunos procesos diagenéticos tienen el potencial para modificar la relación COT/NT en la materia orgánica (Meyers, 1994).

En general, la materia orgánica de la Formación Caballos es una mezcla de material proveniente de algas y material de plantas continentales (COT/NT= 9-20; Fig. 24). Sin embargo, varias muestras están caracterizadas por valores de la relación COT/NT >20. Por ejemplo, la materia orgánica de los Paquetes 1 y 3 caracterizados por el intenso intemperismo, ocasionalmente tienen un origen terrestre. Así mismo, en el Paquete 2 hay intervalos en los cuales la productividad autóctona se dispara en relación a la alóctona, y que coinciden con el descenso en los índices de intemperismo. Los altos valores de la relación COT/NT, que indican fuentes continentales, registran eventos de mayor paleoproductividad en el área fuente que se expresa en alto contenido de COT. Las muestras con fuentes mixtas tienen menor COT en comparación con las muestras de fuente alóctona (Fig. 25). Se puede observar que el aporte de vegetación terrestre está controlando la abundancia de materia orgánica en las litounidades y la productividad orgánica de la cuenca. La cuenca tiene mayor productividad en intervalos con mayores aportes de materia orgánica alóctona y viceversa.

El origen mixto de la materia orgánica en la Formación Caballos observado en este trabajo es coherente con estudios previos de Blau *et al.* (1992) quien encontró en esta unidad foraminíferos planctónicos y cuarzo terrígeno que según este autor indican la afluencia tanto de material marino como continental a la

cuenca. La productividad mixta es un fenómeno típico de un sistema transgresivo como el sugerido para la Formación Caballos y la parte media de la Formación Tetuán (Vergara, 1997). De igual forma, los resultados observados de la relación COT/NT en la base del Paquete 1 concuerdan con lo establecido por Vergara (1995) quien encontró bajos índices de hidrogeno en la parte inferior del Miembro Inferior, lo que sugiere un significativo aporte terrestre a la materia orgánica. Este autor también encontró kerógeno proveniente de algas en el Miembro Medio, lo que coincide con lo observado en el Paquete 2 en el presente trabajo.

VIII.4 Proxies y reconstrucción paleo-ambiental

A partir de los datos de las concentraciones elementales, composición y asociación mineralógica y la abundancia de COT, se pueden establecer ciertas relaciones. Estas relaciones, llamadas *proxies*, ayudan a inferir las diversas condiciones ambientales durante el Aptiano—Albiano en el VSM.

➤ *Proxy de aporte clástico y granulometría*

El Al es un componente principal de las arcillas y por lo tanto es un indicador del aporte clástico. El Ti también está presente en minerales de arcilla (principalmente illita) y además está en minerales ferromagnesianos como biotita, piroxenos y anfíboles. Además, el Ti es inmóvil durante los procesos de intemperismo y es utilizado como indicador de aporte clástico a la cuenca sedimentaria (Roy *et al.*, 2013). El aumento en la relación TiO_2/Al_2O_3 puede indicar incrementos en los componentes máficos del sistema o aumento en la depositación de arcillas. Pearce *et al.* (2010) han relacionado la variación en las concentraciones de Ti a un cambio de procedencia o a una variación del régimen energético en el ambiente depositacional.

Por su parte, el Si está asociado con los minerales silicatados. La relación SiO_2/Al_2O_3 en sedimentos siliciclásticos sirve para detectar las variaciones en la acumulación de sedimentos ricos en cuarzo en comparación con los sedimentos ricos en minerales arcillosos (Ratcliffe *et al.*, 2007).

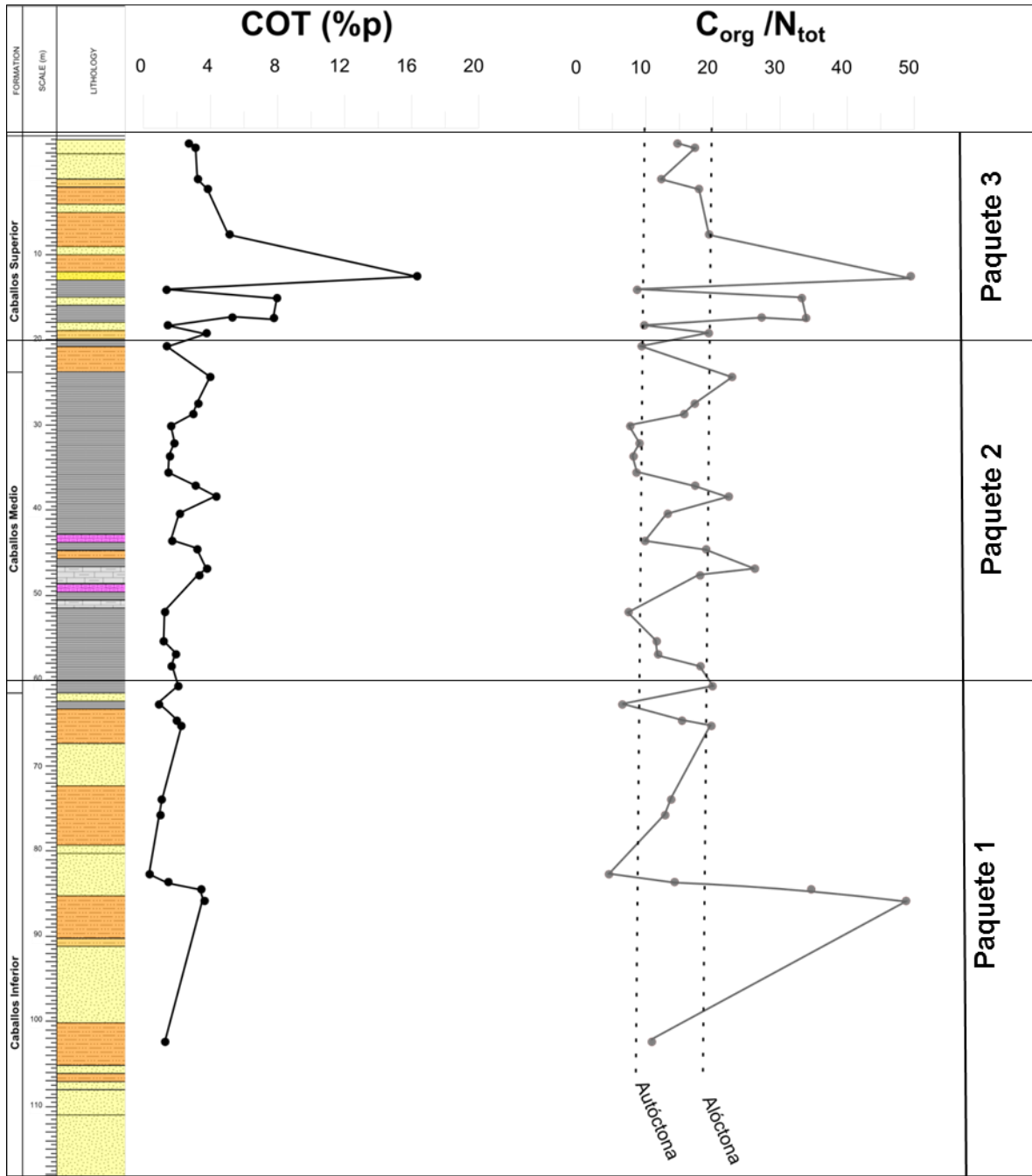


Figura 24. Contenido de COT y relación COT/NT en los paquetes quimioestratigráficos de la Formación Caballos.

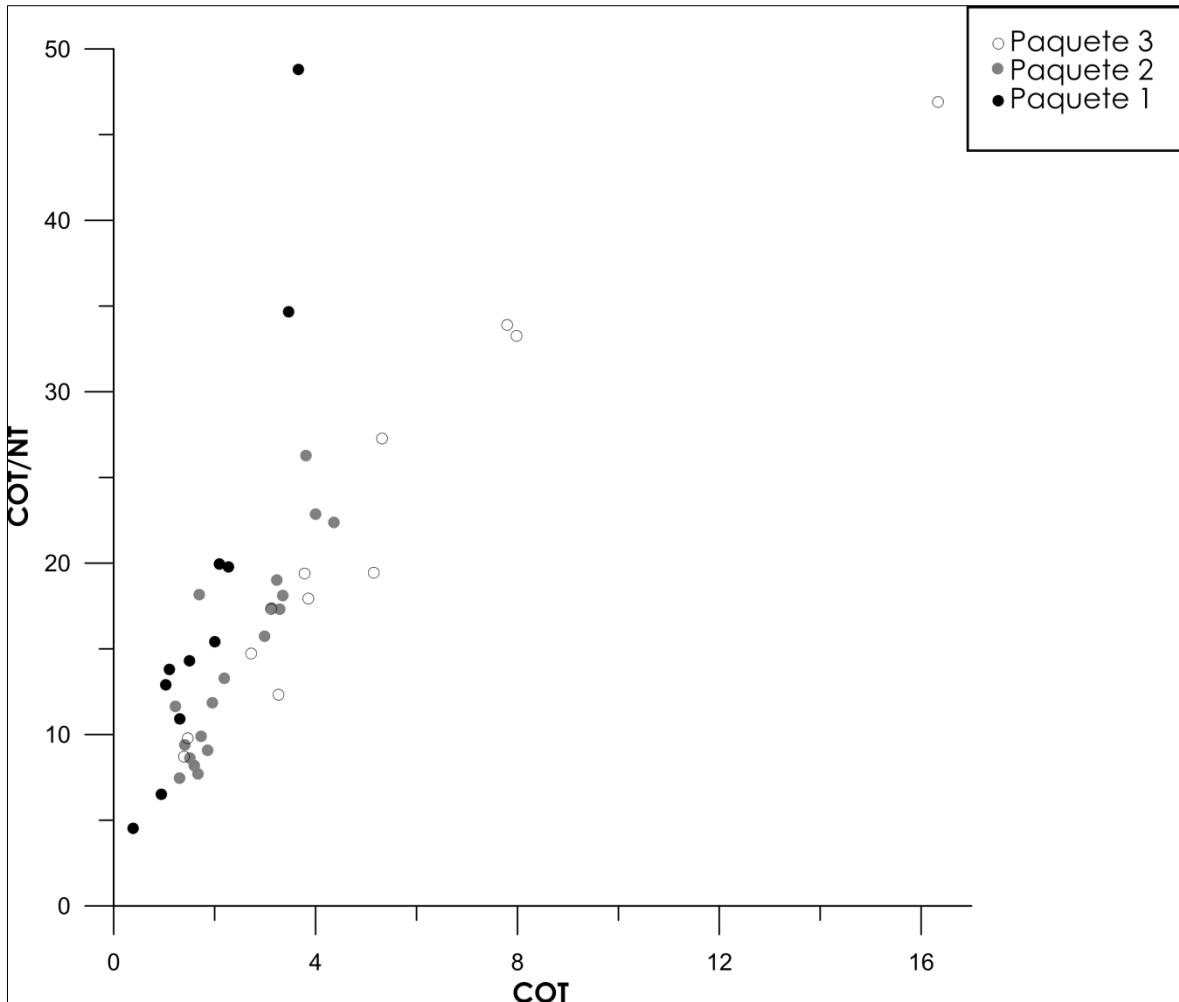


Figura 25. Comparación entre COT y COT/NT de las muestras de los tres diferentes paquetes quimioestratigráficos (1, 2 y 3).

En general, el Zr está presente en el circón y representa la fracción de minerales pesados. Por tanto, el proxy Zr/Al_2O_3 es un indicador de la abundancia de circón con respecto a los feldespatos. La relación de Zr/Al_2O_3 es también un indicador de aumento de tamaño mayor o igual al de limo en los sedimentos (Ratcliffe *et al.* 2004). En este estudio, la relación de TiO_2/Al_2O_3 varía entre 0.04 y 0.06, la de SiO_2/Al_2O_3 entre 2.0 y 2.9 y la de Zr/Al_2O_3 entre <0.001 y 0.003.

➤ *Proxy de composición y abundancia de arcillas*

En depósitos sedimentarios el Al_2O_3 está presente principalmente en los minerales arcillosos y en los feldespatos. Los datos de mineralogía de la Formación Caballos

(Tablas 1, 2 y 3) indican ausencia o casi nula presencia de feldespatos. Por el contrario, los minerales de arcilla abundan en los miembros, y representan la fuente más importante de Al_2O_3 . Estos filosilicatos están asociados con las condiciones hidrolizantes en los continentes y su composición está afectada por el régimen climático (Stein *et al.*, 2010). De una manera similar, el K_2O también está presente en los minerales de arcilla y en el feldespato potásico. A lo largo de la Formación Caballos se puede observar la presencia de illita en el Miembro Inferior (muestras B46, B45, B43, B37 y B36), una alta abundancia en el Miembro Medio (muestras B34, B33, B32, B31, B30, B29, B28, B27, B26, B25, B24, B23, B22, B20, B19, B18, B16 y B15) y escasa presencia en el Miembro Superior (muestras B5 y B3). En este estudio, se observa una correlación positiva entre el K_2O y el Al_2O_3 (Fig. 22). La relación $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permite distinguir la variación en la abundancia de illita/caolinita, ya que la illita es un silicato de aluminio y potasio, enriquecido en K con respecto a la caolinita que es un silicato de aluminio que carece de K (Ruffell *et al.*, 2002; Ratcliffe *et al.*, 2004).

Por su parte el Rb y el Na_2O están asociados a una amplia variedad de minerales, como micas, zeolitas y feldespatoideos pero comúnmente se asocian a los minerales de arcillas y feldespatos (Ratcliffe *et al.*, 2007). En la Formación Caballos el Rb y Na_2O presentan una correlación positiva. Ambos a su vez se relacionan de manera positiva con el Al_2O_3 , que es el elemento asociado a los minerales de arcilla. Relaciones positivas de Zr con el SiO_2 , TiO_2 , Nb e Y indican la asociación de Zr con la fracción de minerales pesados. Por primera vez se propone, un nuevo proxy: Rb/Zr, como indicador de abundancia de minerales arcillosos con respecto a minerales pesados (Fig. 26). En las litounidades de la Formación Caballos, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía entre 0.05 y 0.13 y Rb/Zr varía entre <0.1 y 0.9.

➤ *Proxy de condiciones de óxido-reducción*

El P es un nutriente limitante importante en el océano y su abundancia controla la productividad primaria (Benítez-Nelson, 2000; Stein *et al.*, 2012). En condiciones reductoras, el P está remobilizado de los sedimentos más superficiales (se empobrece en los sedimentos) y está disponible en la columna de agua

incrementando la productividad primaria (Riquier *et al.*, 2005; Stein *et al.*, 2012). Dependiendo del grado de oxigenación de la columna de agua y el grado de hidrólisis en el continente, las concentraciones de P varían en los sedimentos. En el presente trabajo, la distribución de P es utilizada como *proxy* de las variaciones en las condiciones de disponibilidad de oxígeno en la cuenca (Fig. 26). Las concentraciones de P varían entre 100 y 900 ppm.

Los elementos redo-sensibles (ERS) también se consideraron para inferir condiciones redox. Estos elementos se caracterizan por presentar variaciones en su estado de oxidación y en su solubilidad en función de las condiciones de óxido-reducción en el ambiente depositacional (Algeo y Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006). Los ERS comúnmente exhiben un enriquecimiento considerable en facies depositadas bajo condiciones empobrecidas en oxígeno y muy poco a nulo enriquecimiento en facies oxigenadas. Este patrón existe porque (1) muchos ERS tienen múltiples estados de valencia y sus formas reducidas forman complejos orgánicos o son atrapados en solución sólida por sulfuros antigénicos o pueden precipitar como oxihidróxidos insolubles y (2) todos los ERS son afectados por procesos que operan bajo condiciones de deficiencia de oxígeno. Existen varios procesos que pueden causar el enriquecimiento de los ERS; estos pueden ocurrir durante la sedimentación, diagenesis temprana o incluso durante procesos de movilización y fijación en la diagénesis tardía (Brumsack, 1986).

Para establecer las condiciones de óxido-reducción en la cuenca también se consideró la abundancia de pirita. La pirita sedimentaria se forma gracias a la acción de bacterias anaerobias que mediante el proceso de sulfato-reducción liberan H_2S , este reacciona con el óxido de hierro detrítico o hierro libre y forman pirita sedimentaria. El proceso de sulfato-reducción únicamente se puede llevar a cabo bajo condiciones deficientes en oxígeno, por esta razón la pirita sedimentaria es indicativa del nivel de oxígeno en el agua de la cuenca (Berner, 1984).

➤ *Proxy de paleointemperismo*

Los valores de los índices IAQ e IAP proporcionan una estimación cuantitativa del grado de intemperismo químico o alteración química de los sedimentos, la cual es más intensa bajo condiciones cálidas y/o húmedas. Este proceso afecta de manera importante la geoquímica de los elementos mayores en la fracción siliciclástica (Fedo *et al.*, 1995; Nesbitt y Young, 1996a).

➤ *Proxy de paleoproductividad*

El enriquecimiento de materia orgánica en rocas sedimentarias depende de dos factores principales: la productividad biológica del área fuente y la cuenca y la preservación que se relaciona con las condiciones redox de la cuenca. Todas las muestras de la Formación Caballos presentan valores de COT >0.5% lo que indica que durante el tiempo de depósito hubo condiciones deficientes en oxígeno que permitieron que la materia orgánica se preservara (Brumsack, 1986). Sin embargo, a lo largo de la unidad se observan importantes fluctuaciones de los valores de COT que no están relacionados con cambios en las condiciones redox, ya que la deficiencia en oxígeno es constante, con algunas pequeñas variaciones en intervalos más anóxicos. Los cambios en la abundancia de COT se relacionan directamente con la productividad primaria. La Figura 25 permite observar la alta correlación positiva ($r = 0.7$) entre el COT y la relación COT/NT en todos los miembros de la Formación Caballos. Esto indica que la gran abundancia de COT en la unidad está asociada a materia orgánica de origen continental. Por lo anterior, en el presente trabajo el COT se utiliza como un proxy de bioproductividad alóctona.

➤ *Proxy de fuente de la materia orgánica*

La relación del COT y el NT en rocas sedimentarias y sedimentos se utiliza como indicador del origen de la materia orgánica ya sea proveniente de plantas continentales o del fitoplancton (Meyers, 1994). La relación COT/NT en plantas vasculares terrestres es mayor a 20, mientras que si esta corresponde a organismos marinos la relación está entre 5 y 9. Esta distinción se debe a que la materia orgánica algar contiene más proteínas enriquecidas en N. En este estudio, la

relación COT/NT se utilizó como *proxy* para evaluar la fuente de la materia orgánica.

La reconstrucción de las condiciones ambientales durante el intervalo Aptiano—Albiano en el VSM se basa en los *proxies* mencionados. Los resultados se presentan para los 3 paquetes quimioestratigráficos establecidos anteriormente.

Paquete quimioestratigráfico 3:

El alto índice de aporte clástico y la granulometría gruesa para este paquete reflejan el elevado aporte de material detrítico y el arribo de sedimentos de grano medio a grueso a la cuenca durante este intervalo de depositación, lo que está asociado a la existencia de una fuente más proximal y a un ambiente marino somero de alta energía, como se ha establecido para esta época (Vergara *et al.*, 1995). Los altos y homogéneos valores de IAQ e IAP y el predominio de la caolinita sobre la illita están asociados a un clima húmedo y cálido estable que incrementó la hidrólisis en el continente (Fig. 27a). Lo anterior está relacionado con las condiciones de efecto invernadero que predominaron durante el Aptiano y que se interpretan como consecuencia del aumento en los niveles de CO₂ atmosférico provocado por el emplazamiento de los plateaus oceánicos de Ontong Java (122 Ma) y Kerguelen (~116 – 110 Ma) (Frey *et al.*, 2000; Duchamp *et al.*, 2011; Erba *et al.*, 2015). Estas condiciones de efecto invernadero provocaron la aceleración del ciclo hidrológico, lo que favoreció el proceso de intemperismo en las áreas fuente y aumentó la entrada de nutrientes asociados al flujo detrítico a la cuenca, beneficiando la productividad marina. Este paquete está caracterizado por valores de COT mayores a la lutita promedio. Diversos autores (Parrish y Curtis, 1982; Vergara, 1997; Villamil *et al.*, 1999; Trabucho Alexandre *et al.*, 2010) han sugerido que los enriquecimientos de COT durante el Aptiano son el resultado de la alta productividad orgánica en una zona de surgencia débil, lo que probablemente llevó a crear una zona de mínimo oxígeno por la gran cantidad de materia orgánica oxidable disponible.

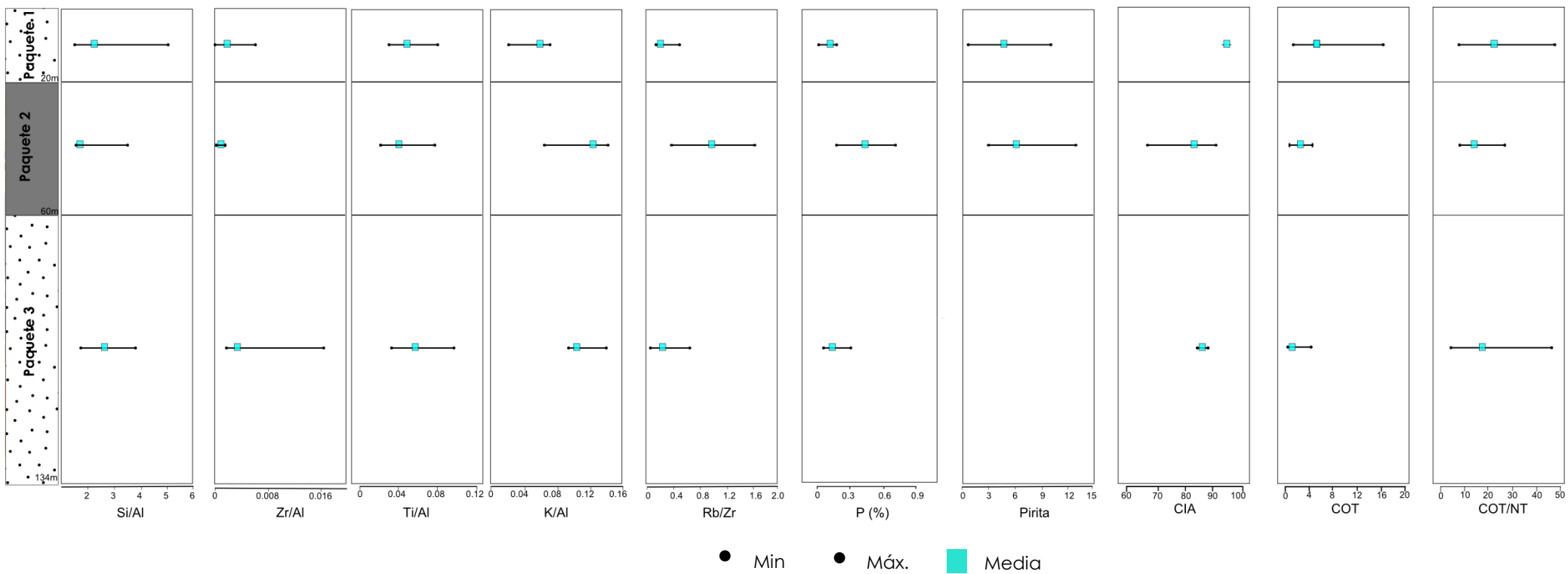


Figura 26. Variación de los valores (mínimo, máximo y media) de los proxies estudiados en los paquetes quimioestratigráficos 1, 2, y 3 de la Formación Caballos

Sin embargo, en este estudio estas condiciones nunca llegaron a una completa anoxia o euxinia ya que la presencia de pirita es nula en este paquete y los ERS enriquecidos son únicamente el Co, asociado con la materia orgánica, y el Mo relacionado con la depositación de sulfuros (Fig. 20). Las altas tasas de sedimentación típicas de zonas de surgencia y el alto aporte terrígeno pueden llevar a la dilución de las señales autigénicas de los ERS (Brumsack, 1989; Algeo y Maynard, 2004, Hofmann *et al.*, 2008). La intermitencia en el arribo de material continental y algar que formaron la mezcla de materia orgánica que se observa en los sedimentos del Paquete 3 no está relacionada con cambios en las condiciones climáticas ya que estas fueron uniformes según lo muestran los índices de intemperismo, por el contrario, estas fluctuaciones están relacionadas con las oscilaciones del nivel del mar a las que estuvo sujeta la cuenca durante las primeras etapas de la gran transgresión del Cretácico en el VSM (Villamil *et al.*, 1999).

Paquete quimioestratigráfico 2

El predominio de minerales de arcilla sobre el cuarzo y los minerales pesados junto con la reducción en los *proxies* de aporte clástico y granulometría y la aparición de calcita indican un ambiente de depósito de menor energía asociado a un alto nivel del mar donde se transportaron principalmente sedimentos de grano muy fino (lutitas).

Los altos valores de illita para este paquete y el descenso en los índices de intemperismo químico están relacionados con cambios climáticos, indicando la presencia de condiciones menos cálidas, menos húmedas y en las que la hidrólisis y la erosión en el continente no fueron tan intensas (Fig. 27b). Los cambios climáticos durante la depositación de este paquete están asociados al conjunto de eventos anóxicos oceánicos 1b del Aptiano Superior al Albiano inferior que tuvo una duración aproximada de ~3.8 Ma y se ha identificado en diferentes partes del Océano Atlántico y en el dominio del Tethys (Herrle *et al.*, 2003; Sabatino *et al.*, 2015). Este evento se caracterizó por presentar una perturbación climática moderada que inició con un calentamiento global del orden de 0.3 °C

y fue seguido de un enfriamiento global, asociado a la acumulación y enterramiento de grandes cantidades de materia orgánica en los sedimentos. Este escenario conllevó a una caída significativa en los niveles de CO₂ y el subsecuente enfriamiento global (Menegatti *et al.*, 1998; Hofmann *et al.*, 2008; Sabatino *et al.*, 2015). El enriquecimiento de P en este paquete de la Formación Caballos probablemente está relacionado con el aumento en los valores de COT observado (~2.4%) en comparación con los del paquete inferior (~1.7%), ya que este elemento es un nutriente limitante en el océano y comúnmente se incorpora por adsorción a la materia orgánica (Stein *et al.*, 2012). La abundancia de COT y la coexistencia de pirita y siderita encontrada en este paquete sugieren que las condiciones reductoras fueron más fuertes que las del paquete inferior, causadas por la generación de una zona de mínimo oxígeno más pronunciada que la del Paquete 3. Sin embargo, estas condiciones no alcanzaron la completa anoxia o euxinia, ya que tampoco se observó en este paquete un enriquecimiento fuerte de ERS a excepción del Co que puede formar un sulfuro insoluble (CoS) que es atrapado en solución sólida por sulfuros de hierro autigénicos (pirita) (Huerta-Díaz y Morse, 1992). El escaso enriquecimiento de ERS y el hallazgo de intervalos en los que aumenta la productividad marina probablemente están asociados a corrientes de surgencia más vigorosas y ricas en nutrientes, asociadas a eventos ígneos submarinos que han sido propuestas para la parte media del Cretácico. (Fig. 24) (Stein *et al.*, 1986; Vergara, 1997; Trabucho Alexandre *et al.*, 2010).

Paquete quimioestratigráfico 1

En este paquete se observa un aumento en los valores de los *proxies* de aporte clástico y granulometría. Lo anterior se puede explicar por dos procesos: 1) los regímenes energéticos vuelven a aumentar gracias a una relativa rápida caída del nivel del mar causando la sedimentación en ambientes con influencia mareal y de oleaje (Beltrán y Gallo, 1968; Guerrero, 2002), lo que permitió el transporte de minerales pesados y cuarzo, y 2) el restablecimiento de condiciones climáticas más húmedas y cálidas en el continente que dieron como resultado los índices de intemperismo más altos de los tres paquetes, con valores extremos (~94), indicando las más fuertes condiciones de hidrolisis alcanzadas durante la

deposición de la formación (Fig. 27c). Es importante mencionar que el incremento en el aporte clástico también puede estar asociado a levantamientos tectónicos, ya que la actividad tectónica rejuvenece el relieve y genera así mayor capacidad de producir detrito. Sin embargo, en este trabajo no se disponía de evidencias que permitieran establecer el factor tectónico como principal causante de las variaciones geoquímicas y litológicas. Por estas razones el cambio en las condiciones climáticas y las concentraciones de CO₂ se consideran como los principales factores que promovieron estas variaciones.

El intemperismo extremo puede ser la causa de las discrepancias encontradas en la clasificación geoquímica de Herron (1988) y la litología reportada de las muestras de este paquete. Litológicamente el paquete presenta seis muestras de arenisca (B12, B9, B7, B5, B2, B1). Sin embargo, la clasificación geoquímica indica que este paquete está compuesto únicamente por lutita ferruginosa y lutita (Fig. 13). Esta clasificación indica que las capas de arenisca encontradas sufrieron una pérdida de SiO₂, probablemente relacionada con el pH en el que se depositaron. Bajo condiciones de pH entre 5 y 9 el Al es totalmente insoluble, depositándose inmediatamente en el sedimento, mientras que el Si presenta cierta solubilidad. De esta forma, el intemperismo extremo que experimentaron las rocas de este paquete ocurrió bajo condiciones de pH entre 5 y 9 en las que es normal que se presente una cierta pérdida de Si en el sedimento (Mason y Moore, 1982). Otra evidencia de las condiciones húmedas en las que se depositó este paquete es el predominio de la caolinita sobre la illita. Además, la abundancia de caolinita refleja la proximidad a la fuente del sedimento ya que los cristales de este mineral son más grandes y por lo tanto más pesados y más propensos a floculación que otros minerales de arcilla (Ruffell *et al.*, 2002). La aceleración en el ciclo hidrológico y las altas temperaturas resultaron en un aumento en la productividad alóctona y la alta escorrentía y el intenso intemperismo en la masa continental llevaron a depositar en la cuenca grandes cantidades de materia orgánica con valores de hasta 16%. Los mayores intervalos de deposición de COT son de origen terrestre, lo que indica una espesa cobertura vegetal en el continente. Sin embargo, en este paquete predomina la mezcla de fuentes, lo que sugiere que

también existió materia orgánica autóctona asociada a intensas corrientes oceánicas de surgencia enriquecidas en nutrientes relacionados con eventos ígneos submarinos (Trabucho Alexandre *et al.*, 2010) o simplemente asociadas al flujo de nutrientes procedentes del continente.

En cuanto a las condiciones de óxido-reducción de la cuenca durante la depositación de este paquete, se observa el contenido más bajo de P (~0.01%) a comparación de los otros dos paquetes. Este bajo contenido de P puede estar asociado a la alta solubilidad de este elemento bajo fuertes condiciones reductoras, lo que en consecuencia hace que este elemento se empobrezca en sedimentos con bajo contenido de oxígeno. Asimismo, este paquete exhibe la abundancia más alta de COT y altas concentraciones de pirita, lo que indica que las condiciones de sulfato-reducción fueron más pronunciadas que en los paquetes anteriores, lo que creó la zona de mínimo oxígeno más expandida de los tres paquetes durante el Albiano Temprano. Los factores de enriquecimiento de elementos trazas son muy similares a los del Paquete 3 (Fig. 12), los únicos ERS enriquecidos son el Co que está asociado a la precipitación de sulfuros y el Mo, que no parece tener relación con la fracción orgánica ni sulfúrica (Fig. 20).

VIII.5 Comparación entre paquetes quimioestratigráficos y condiciones durante el Aptiano—Albiano (Cretácico)

De manera general, el clima en el Cretácico era muy cálido. La temperatura promedio de la superficie global era probablemente 5—6 °C más alta que en la actualidad y la temperatura del agua del océano era aproximadamente 18°C (Frakes *et al.*, 1992). Estas condiciones se atribuyen a aspectos como la paleogeografía, cambios en el nivel del mar y concentraciones de CO₂. Durante el Aptiano—Albiano, la producción de corteza oceánica global era probablemente 1.8 veces más alta al valor actual durante el Aptiano y el Albiano (Larson, 1991). También el vulcanismo subaéreo con el emplazamiento de grandes provincias ígneas, incrementó el nivel de CO₂ durante la parte media del Cretácico.

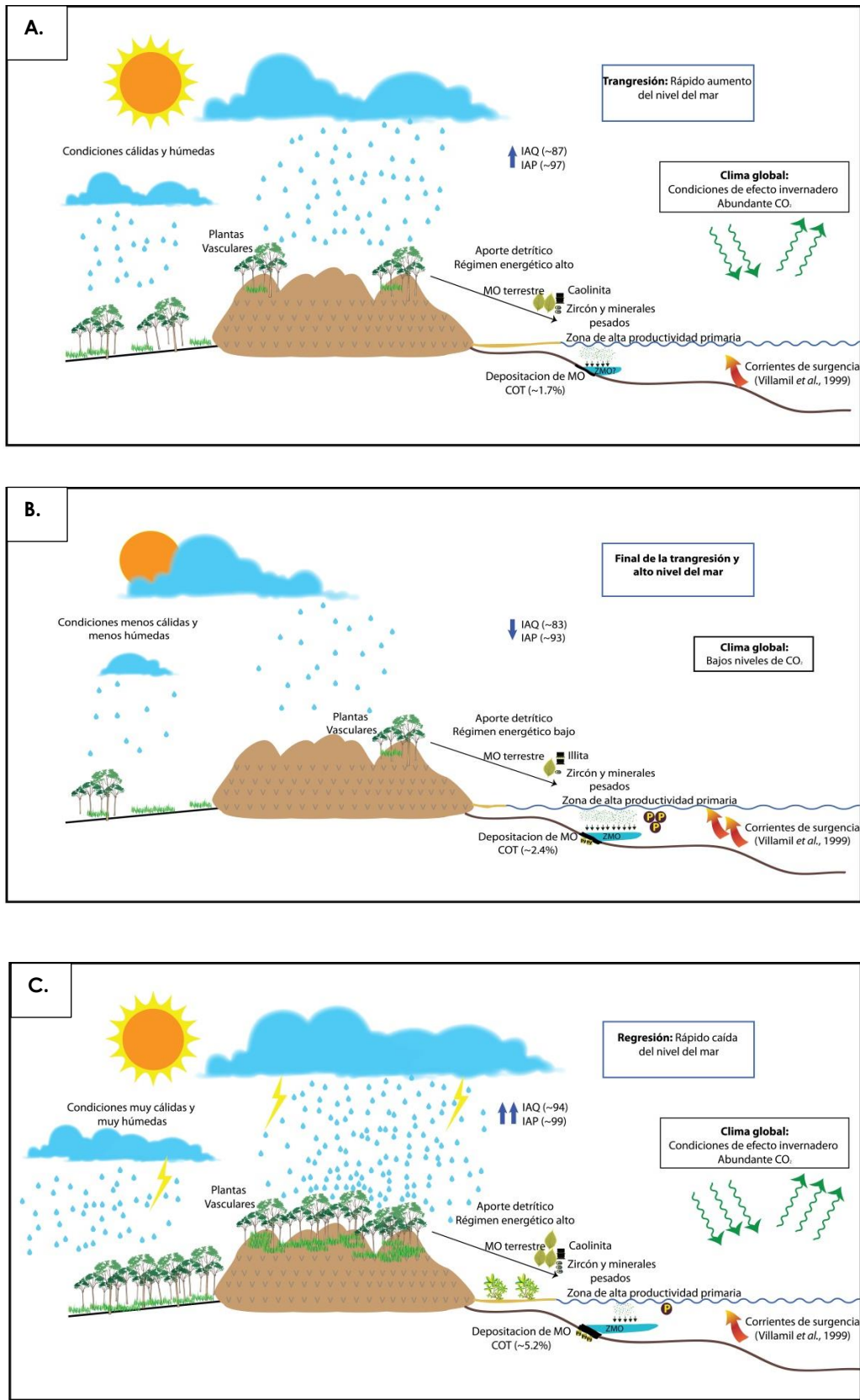


Figura 27. Diagrama esquemático de las condiciones paleoambientales durante la deposición de los tres paquetes quimioestratigráficos. *MO= Materia Orgánica; *ZMO= Zona de mínimo oxígeno; *Py= pirita; *P= fósforo; *COT= carbono orgánico total; *IAQ= Índice de alteración química; *IAP= Índice de alteración de plagioclasas
A) Condiciones paleoambientales del Paquete 3. **B)** Condiciones paleoambientales del Paquete 2. **C)** Condiciones paleoambientales del Paquete 1.

Se estima que el nivel de CO₂ era 4 a 5 veces el nivel atmosférico actual, lo que representa los valores más altos de todo el Cretácico (Tajika, 1999; Hong y Lee, 2012). Sin embargo, el Aptiano superior se caracterizó por una interrupción en las condiciones climáticas cálidas de la parte media del Cretácico por intermedios de enfriamiento global (Mutterlose *et al.*, 2009). Recientemente, McAnena *et al.* (2013) han documentado con base en datos de TEX86, un intervalo largo de 2Ma de condiciones relativamente frescas con una disminución de 5 °C (llegando a temperaturas de ~28-29 °C) durante el Aptiano superior (116-114 Ma) en el proto-Atlántico Norte. Durante este enfriamiento, la productividad y la circulación marina aumentaron, al igual que la surgencia (Mutterlose *et al.*, 2009). Este enfriamiento global se puede explicar por el enterramiento de grandes cantidades de carbono durante 2.5 Ma (Menegatti *et al.*, 1998; Hofmann *et al.*, 2008; Sabatino *et al.*, 2015). McAnena *et al.* (2013) proponen que las cuencas del proto-Atlántico y el Tethys generadas por el progresivo rompimiento del supercontinente Pangea, sirvieron como sumideros de carbono a nivel global durante el Aptiano superior, disminuyendo los niveles de CO₂ y llevando a un enfriamiento global (Fig. 28). Incluso se propone que los bajos niveles de CO₂ durante el Aptiano superior llegaron a menos de 500 ppmV, lo que sugiere una glaciación (Royer, 2006).

En el presente trabajo, el Paquete quimioestratigráfico 2 se caracteriza por presentar unas condiciones climáticas más frescas y menos húmedas, lo que está relacionado con la situación de enfriamiento global. En el Paquete 2 de la Formación Caballos se observa una mayor depositación de materia orgánica de origen marino gracias al incremento en la productividad y en las corrientes de surgencia (Fig. 27b y Fig. 28).

Las condiciones establecidas para el Aptiano superior coinciden con los resultados encontrados en este trabajo durante la depositación del Paquete quimioestratigráfico 2, caracterizado por condiciones menos cálidas y menos húmedas con menor hidrólisis en el continente, disminución en el aporte de detríticos y con un aumento en la depositación de materia orgánica marina

gracias al aumento en la productividad y en las corrientes de surgencia. (Fig. 27b y Fig. 28).

La finalización de la "ola" de frío del Aptiano superior fue sucedida por un aumento en la temperatura de la superficie marina de ~3 a 4 °C, ligado con el conjunto de sub-eventos anóxicos oceánicos 1b que fueron probablemente desencadenados por un volcanismo a gran escala en el océano Índico asociada a la gran provincia ígnea de Kerguelen (Mutterlose et al., 2009; McAnena, 2013; Erba et al., 2015). El calentamiento de la atmósfera durante el Albiano, causado por el aumento en el nivel de CO₂ (Fig. 28), provocó reacciones en cadena complejas, por ejemplo redujo la intensidad de la surgencia, calentó la superficie marina y aceleró el ciclo hidrológico, lo que aumentó la escorrentía continental y el aporte de nutrientes al océano (Hofmann et al., 2008). El Paquete 1 de la Formación Caballos se caracteriza por un aumento en el índice de alteración química y el restablecimiento de condiciones cálidas y húmedas. Diversos autores (Wagner et al., 2008; Sabatino et al., 2015; Núñez-Useche et al., 2016) han encontrado que durante la transición Aptiano superior—Albiano inferior ocurrió un aumento en el índice detrítico y disminución de feldespatos, lo que sugieren condiciones cálidas y húmedas que favorecieron su degradación y la formación de minerales de arcilla. Esto indica que en las áreas continentales hubo un intemperismo químico intenso y una alta escorrentía. El alto flujo detrítico del límite Aptiano—Albiano en las cuencas del Atlántico norte y el aumento abrupto de la temperatura en la superficie terrestre, principalmente están relacionados con los sub-eventos anóxicos oceánicos 1b (Núñez et al., 2016). Las condiciones anteriores coinciden con los resultados encontrados en este trabajo durante la depositación del Paquete 1, caracterizado por el alto aporte clástico a la cuenca, la dominancia de condiciones húmedas y cálidas que llevaron a la depositación de grandes cantidades de materia orgánica terrestre (Fig. 28).

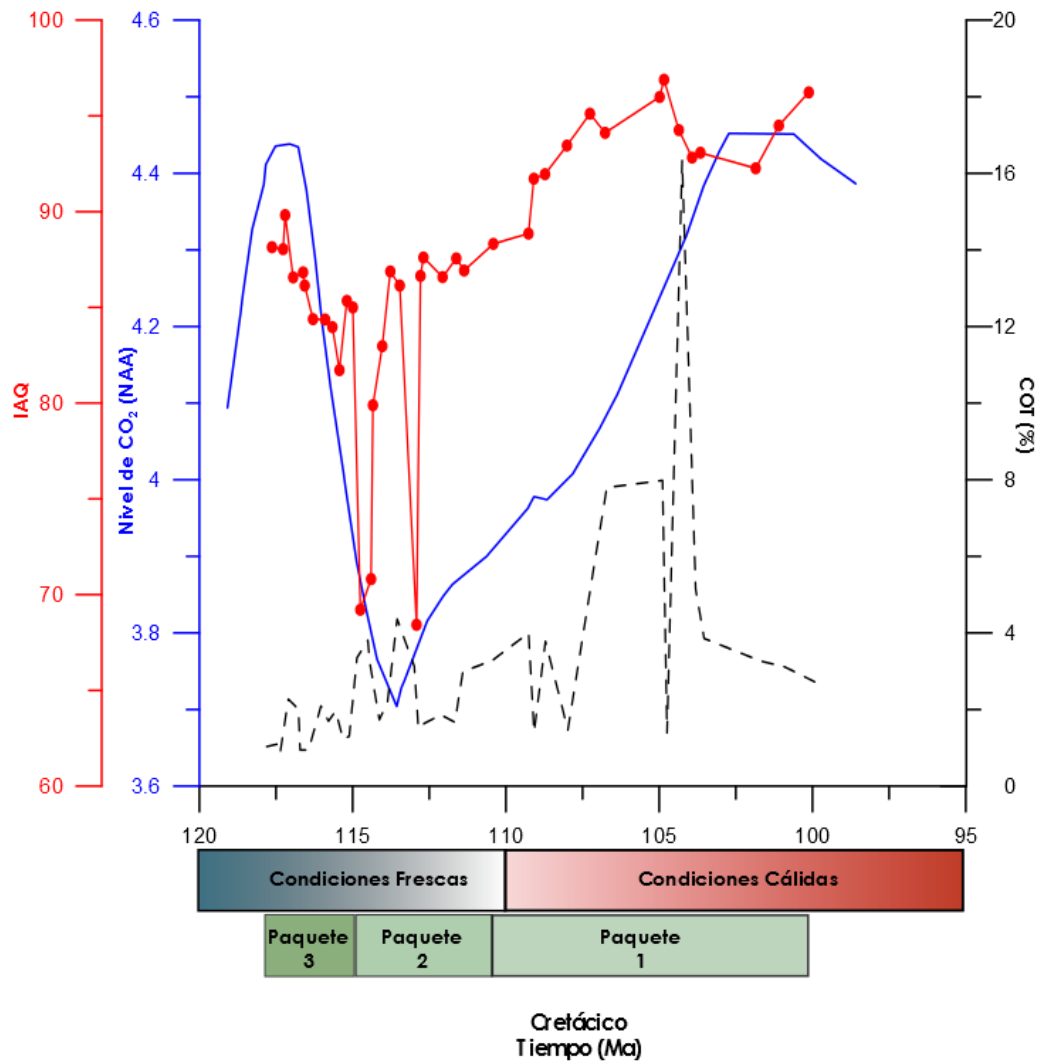


Figura 28. Variación del nivel de CO₂ (NAA, nivel atmosférico actual) (línea azul) para el Aptiano medio—Albiano (Tajika, 1999). Índice de alteración química (IAQ) (línea roja) y COT % (línea negra) de la Formación Caballos.

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan las características geoquímicas que permiten comprender la procedencia del sedimento clástico y la materia orgánica de la Formación Caballos del Aptiano—Albiano en el VSM, y se reconstruyen las condiciones de productividad y ambientales (climáticas) durante el intervalo Aptiano—Albiano en la cuenca del Valle Superior del Magdalena (VSM), Colombia. De manera específica, se tienen las siguientes conclusiones:

1. La interpretación y el análisis estadístico de los datos geoquímicos de las rocas de la Formación Caballos permitieron identificar tres paquetes quimioestratigráficos cuyos límites no coinciden con los límites litoestratigráficos, aunque se encuentran muy próximos a estos. La distinción de estos paquetes se basó en la variación de *proxies* geoquímicos, índices de paleointemperismo, asociación de minerales clásticos y autigénicos y concentraciones de carbono orgánico. En el caso de estudio, la variación en estos parámetros está controlada principalmente por los cambios en la interacción sedimento-clima y por las fluctuaciones en los ambientes de depositación durante el intervalo Aptiano—Albiano.
 - *Paquete quimioestratigráfico 3 (139-60 m, ¿Aptiano medio?):* altos índices detríticos y la alta abundancia de cuarzo y circón indican ambientes de depositación de alta energía con una alta efectividad en el transporte de sedimentos. Los altos valores de intemperismo representan un ambiente caracterizado por condiciones climáticas cálidas y húmedas. Este paquete presenta el más bajo contenido de COT y total ausencia de pirita, por lo tanto se considera que este paquete fue depositado bajo condiciones de mayor disponibilidad de oxígeno de toda la unidad. La mezcla de fuentes de la materia orgánica (alóctona y autóctona) en este paquete está relacionada con las oscilaciones en el aporte terrígeno (aporte fluvial) y el nivel del mar a las que estuvo sujeta la cuenca durante las primeras etapas de la gran transgresión del Cretácico.

- Paquete quimioestratigráfico 2 (60-20 m, Aptiano superior): las litounidades con granulometrías finas (lutita y caliza) y la ocurrencia de minerales de arcilla como illita y caolinita representan ambientes de baja energía y altos niveles del mar. Con respecto al paquete anterior (Paquete 3), el contenido de COT aumenta y los intervalos de materia orgánica marina son más abundantes, aunque en general la fuente es mixta. El aumento en la abundancia de COT y la presencia de pirita y siderita indican condiciones más reductoras para este paquete. La reducción en los índices de intemperismo representan condiciones ambientales caracterizadas por un clima más frío y/o menos húmedo que en el Paquete quimioestratigráfico 3.
 - Paquete quimioestratigráfico 1 (20-0 m, Aptiano superior-Albiano inferior): los proxies establecen ambientes de alta energía por una rápida caída del mar para este intervalo. Lo anterior fue identificado por los altos índices de aporte detrítico, la granulometría más gruesa y por el contenido mineralógico, en el que dominan minerales pesados y cuarzo. Los altos valores de intemperismo representan un ambiente caracterizado por condiciones climáticas cálidas y/o húmedas, similares a las del Paquete 3. En este paquete se presentan los valores más altos de COT de toda la unidad con un importante aporte de materia orgánica alóctona (plantas terrestres). Este aporte continental está relacionado con la aceleración del ciclo hidrológico a nivel global y las altas temperaturas que promovieron la productividad primaria en el continente y tasas de hidrólisis muy elevadas. El aumento en la productividad generó una alta cantidad de materia orgánica oxidable, lo que llevo a la ampliación de la zona de mínimo oxígeno en la cuenca y a las condiciones más reductoras de toda la unidad con la elevada presencia de pirita autigénica. Todas estas características representan los acontecimientos desencadenados por el EAO 1b.
- De acuerdo a lo anterior se puede concluir que durante la depositación de toda la Formación Caballos, las condiciones fueron húmedas, con índices de intemperismo moderados a extremos en coherencia con el clima

durante la parte media del Cretácico. Sin embargo el Paquete 2 representa las condiciones menos húmedas y/o menos cálidas de los tres paquetes. Estos resultados coinciden con el enfriamiento global del Aptiano superior. De igual forma, el Paquete 1 representa las condiciones más cálidas y húmedas gracias a la aceleración en el ciclo hidrológico que caracterizó la transición Aptiano superior-Albiano inferior.

2. Los diagramas A-CN-K y A-C-N indican que los sedimentos que conforman a la Formación Caballos probablemente provengan principalmente de rocas de composición máfica a intermedia (similar a los basaltos y andesitas), posiblemente derivadas del Miembro Prado de la Formación Saldaña del Jurásico Inferior en la ancestral cordillera Central. Asimismo, se pudo deducir que esta fuente fue uniforme y no varió a lo largo del intervalo Aptiano—Albiano. Lo anterior lleva a concluir que durante la depositación de la Formación Caballos la proto-cordillera Central estaba emergida.
3. De manera general, la Formación Caballos presenta rocas enriquecidas en materia orgánica cuya procedencia es mixta. Sin embargo, la productividad de los Paquetes 3 y 1 está asociada a materia orgánica alóctona debido al mayor aporte continental y bajos niveles del mar. La productividad del Paquete 2, presenta una fuerte influencia de material autóctono gracias a la intensificación de corrientes de surgencia y a altos niveles del mar.
4. Durante el intervalo Aptiano—Albiano, la cuenca del VSM presentó condiciones variables de oxidación-reducción y el grado de anoxia aumentó hacia el Paquete 1. Estas condiciones crearon una zona de mínimo oxígeno cuya extensión varió a lo largo de la depositación de la Formación Caballos. El aumento en la preservación de COT indica que las condiciones reductoras en la columna de agua se intensificaron hacia la cima de la unidad.
5. Los resultados encontrados en este trabajo sugieren que los cambios ambientales registrados en el intervalo Aptiano—Albiano en el VSM presentan una fuerte correspondencia con las variaciones en los niveles de

CO₂ a nivel global. Así pues, el Paquete 3 representa las condiciones del Aptiano medio. El Paquete 2 refleja la situación de enfriamiento del Aptiano superior observada en todo el planeta. Y finalmente, en el Paquete 1 se evidencian las condiciones de calentamiento global gracias a un aumento en las concentraciones de CO₂ atmosférico durante el Aptiano superior-Albiano inferior.

CAPÍTULO X

LITERATURA CITADA

- Algeo, T. J., & Maynard, J. B. (2004). **Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems.** *Chemical Geology*, 289-318.
- Aluja, T., & Morineau, A. (1999). **Aprender de los datos: el análisis de componentes principales.** Barcelona: Editorial Universitaria de Barcelona.
- Armstrong-Altrin, J. S., Lee, Y. I., Verma, S. P., & Ramasamy, S. (2004). **Geochemistry of sandstones from the upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting.** *Journal of sedimentary Research*, 285-297.
- Armstrong-Altrin, J. S., Nagarajan, R., Lee, Y., Kasper-Zubillaga, J. J., & Cordoba-Saldaña, L. P. (2014). **Geochemistry of sands along the San Nicolas and San Carlos beaches, Gulf of California, Mexico: implications for provenance and tectonic setting.** *Turkish Journal of Earth Sciences*, 533-558.
- Bahlburg, H., & Dobrzinski, N. (2011). **A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions.** *Geological Society, London, Memoirs*, 81-92.
- Barrero, D., & Vesga, C. J. (1976). **Mapa Geológico del Cuadrángulo K-9 Armero y mitad sur del Cuadrángulo J-9. La Dorada. Esc. 1:100.000.** Bogotá: INGEOMINAS.
- Barrio, C., & Coffield, D. (1992). **Late Cretaceous stratigraphy of the Upper Magdalena Basin in the Payandé-Chaparral segment (western Girardot Sub-Basin) Colombia.** *Journal of South American Earth Sciences*, 123-139.
- Beltrán, N., & Gallo, J. (1968). **The Geology of the Neiva Sub-basin, Upper Magdalena Basin, southern portion.** *Geological Field Trips, Colombia*, 253-275.
- Benitez-Nelson, C. R. (2000). **The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems.** *Earth-Science Reviews*, 109-135.
- Bernal, J. E., Carvajal, L., Sotelo, A., & Vargas, F. (1976). **Estudio Fotogeológico de la region Prado-Dolores Colombia, Dpts. Tolima-Huila. CIAF**, 1-41.

- Berner, R. A. (1984). **Sedimentary pyrite formation: An update.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 605-615.
- Blau, J., Vergara, L., & Stock, H. (1992). **First planktonic foraminifera from the Early Cretaceous (Albian) of the Upper Magdalena Valley, Colombia.** *Journal of South American Earth Sciences*, 191-206.
- Bomou, B., Adatte, T., Tantawy, A. A., Mort, H., Fleitmann, D., Huang, Y., y otros. (2013). **The expression of the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event in Tibet.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 466-481.
- Brumsack, H. J. (1980). **Geochemistry of Cretaceous black shales from the Atlantic Ocean (DSDP Legs 11, 14, 36 and 41).** *Chemical Geology*, 1-25.
- Brumsack, H. J. (1986). **The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales (DSDP Leg 41) in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California.** *Geological Society, London, Special Publications 21 (1)*, 447-462.
- Brumsack, H. J. (1989). **Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea.** *Geologische Rundschau*, 851-882.
- Brumsack, H. J. (2006). **The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 344-361.
- Buriel Marti, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., & Hernández Méndez, J. (2007). **Química Analítica Cualitativa.** Madrid: Paraninfo.
- Butler, K. R. (1983). **Andean-Type foreland deformation: Structural development of the Neiva Basin, Upper Magdalena Valley, Colombia. (Vol. I and II).** *Thesis of Ph.D. Ann Arbor University.* Michigan.
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F. (1993). **Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record.** *Marine Geology*, 67-88.
- Carreño Rios, P. E. (2005). **Aporte petrográfico a la denominada Formación Caballos del Valle Superior del Magdalena.** Tesis Geol., Univ. Nacional de Colombia, Fac. Cien. Bogota.
- Cediél, F., Mojica, J., & Maciá, C. (1980). **Definición estratigráfica del Triásico de Colombia, Suramérica. Formaciones Luisa, Payandé y Saldaña.** *Newsletters on Stratigraphy*, 73-104.

- Corrigan, H. (1967). **The geology of the Upper Magdalena Basin (northern portion)**. *Geological Field Trips, Colombia*, 221-249.
- Dellwig, O., Hinrichs, J., Hild, A., & Brumsack, H. J. (2000). **Changing sedimentation in tidal flat sediments of the southern North Sea from the Holocene to the present: a geochemical approach**. *Journal of Sea Research*, 195-208.
- Dera, G., Pellenard, P., Niede, P., Deconinck, J.-F., Pucéat, E., & Dommergues, J.-L. (2009). **Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: Palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 39-51.
- Duchamp, S., Fiet, N., Adatte, T., & Pagel, M. (2011). **Climate and sea-level variations along the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: Mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France)**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 243-254.
- Dueñas Jiménez, H. (1989). **Presencia del género Afropollis en Colombia**. *Boletim IG-USP Publicacion Especial (7)*, 155-161.
- Dumas, J. B. (1831). **Procédés de l'analyse organique**. *Ann. Chim. Phys.*, 198-213.
- Erba, E., Duncan, R. A., Bottini, C., Tiraboschi, D., Weissert, H., Jenkyns, H. C., y otros. (2015). **Environmental consequences of Ontong Java Plateau and Kerguelen Plateau volcanism**. *The Geological Society of America*.
- Esteves, I., Rojas, J. A., Martínez, M., Gutiérrez, J. V., Quero, V., González, C., y otros. (2007). **An integrated organic/inorganic chemostratigraphy study in Paleocene Barco Formation at the Lobaterita River, Tachira State, Venezuela**. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad de Zulia*, 370-379.
- Etayo Serna, F., & Carrillo Castillo, G. (1996). **Bioestratigrafía del Cretácico mediante Macrofósiles en la Sección El Ocal, Valle Superior del Magdalena, Colombia**. *Geología Colombiana (20)*, 81-92.
- Etayo Serna, F., Moreno Sánchez, M., & Llinás Rivera, R. (1994). **Estratigrafía de las Capas Basales de la Formación El Ocal, Quebrada Bambucá (Aipe), Valle Superior del Magdalena, Colombia**. *Estudios Geológicos del Valle Superior del Magdalena*, XIII-1-XIII-14.
- Fedo, C. M., Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1995). **Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance**. *Geology*, 921-924.

- Florez, M., & Carrillo, G. (1994). **Estratigrafía de la sucesión litológica basal del Cretácico del Valle Superior del Magdalena.** *Estudios Geológicos del Valle Superior del Magdalena*, 1-26.
- Folk, R. L. (1954). **The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature.** *The Journal of Geology*, 344-359.
- Frakes, L., Francis, J., & Syktus, J. (1992). **Climate Modes of the Phanerozoic.** Cambridge: Cambridge University Press .
- Frey, F., Coffin, M., & Wallace, P. J. (2000). **Origin and evolution of a submarine large igneous province: the Kerguelen Plateau and Broken Ridge, southern Indian Ocean.** *Earth and Planetary Science Letters*, 73-89.
- Fúquen, J. A., Rodríguez, G., & Cossio, U. (2003). **Geología de la Plancha 302-Aipe.** Bogotá: INGEOMINAS.
- Garzanti, E. (2015). **From static to dynamic provenance analysis-Sedimentary petrology upgraded.** *Sedimentary Geology*.
- Guerrero, J. (2002). **A proposal on the Classification of Systems Tracts: Application to the Allostratigraphy and Sequence Stratigraphy of the Cretaceous Colombian Basin.** *Geologia Colombiana*, 27-49.
- Guerrero, J., Sarmiento, G., & Navarrete, R. (2000). **The Stratigraphy of the W Side of the Cretaceous Colombian Basin in the Upper Magdalena Valley, Reevaluation of the Selected Area and Type Localities Including Aipe, Guaduas, Ortega and Piedras.** *Geologia Colombiana*, 45-110.
- Harnois, L. (1988). **The CIW index: a new chemical index of weathering.** *Sedimentary Geology*, 319-322.
- Herngreen, G. F., Kedves, L. V., Rovnina, L. V., & Smirnova, S. B. (1996). **Cretaceous palynofloral provinces: A review.** *Palynology: Principles and applications*, 1996.
- Herrle, J. O., Pross, J., Friedrich, O., Köbler, P., & Hemleben, C. (2003). **Forcing mechanisms for mid-Cretaceous black shale formation: evidence from the Upper Aptian and Lower Albian of the Vocontian Basin (SE France).** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 399-426.
- Herron, M. M. (1988). **Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data.** *Journal of Sedimentary Research*.
- Hofman, P., Stüsser, I., Wagner, T., Schouten, S., & Sinninghe, J. S. (2008). **Climate-ocean coupling off North-West Africa during the Lower Albian: The Oceanic**

- Anoxic Event 1b.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 157-165.
- Hong, S. K., & Lee, Y. I. (2012). **Evaluation of atmospheric carbon dioxide concentrations during the Cretaceous.** *Earth and Planetary Science Letters*, 23-28.
- Howarth, R. (1983). ***Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting***. Amsterdam: Elsevier.
- Huerta-Diaz, M. G., & Morse, J. W. (1992). **Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2681-2702.
- IGAC. (1973). ***Monografía del Departamento del Huila***. Bogotá.
- Ishikawa, T. (1951). **Petrological significance of large anorthite crystals included in some pyroxene andesites and basalts in Japan.** *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University*, 339-354.
- Jarvis, I., Mabrouk, A., Moody, R. T., & de Cabrera, S. (2002). **Late Cretaceous (Campanian) carbon isotope events, sea-level change and correlation of the Tethyan and Boreal realms.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215-248.
- Klemme, H. D., & Ulmishek, G. F. (1991). **Effective petroleum source rocks of the world-Stratigraphic distribution and controlling depositional factors.** *AAPG Bulletin*, 1809-1851.
- Larson, R. (1991). **Latest pulse of Earth: Evidence for a mid-Cretaceous superplume.** *Geology*, 547-550.
- Macía, C., Mojica, J., & Colmenares, F. (1985). **Consideraciones sobre la importancia de la Paleogeografía y las áreas de aporte Precretácicas en la Prospección de Hidrocarburos en el Valle Superior del Magdalena, Colombia.** *Geología Colombiana*, 49-70.
- Mann, U., & Stein, R. (1997). **Organic facies variations, source rock potential, and sea level changes in Cretaceous black shales of the Quebrada Ocal, Upper Magdalena Valley, Colombia.** *AAPG Bulletin* 81(4), 556-576.
- Mason, B., & Moore, C. B. (1982). ***Principles of Geochemistry***. Nueva York: Wiley.
- McAnena, A., Flögel, S., Hofmann, P., Herrle, J. O., Griesand, A., Pross, J., y otros. (2013). **Atlantic cooling associated with a marine biotic crisis during the mid-Cretaceous period.** *Nature Geoscience*, 558-561.

- McLennan, S. M. (1993). **Weathering and global denudation**. *The Journal of Geology*, 295-303.
- Mejía-Velasquez, P. J., Dilcher, D. L., Jaramillo, C. A., Fortini, L. B., & Manchester, S. R. (2012). **Palynological composition of a Lower Cretaceous South American Tropical Sequence: Climatic Implications and Diversity Comparisons with other Latitudes**. *American Journal of Botany*, 1819-1827.
- Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). **Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera**. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 1-23.
- Menegatti, A. P., Wissert, H., Brown, R. S., Tyson, R. V., Farrimond, P., Strasser, A., y otros. (1998). **High-resolution ¹³C stratigraphy through the early Aptian "Livello Selli" of the Alpine Tethys**. *Paleoceanography*, 530-545.
- Meyers, P. (1994). **Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter**. *Chemical Geology*, 289-302.
- Meyers, P. A., & Teranes, J. L. (2002). **Sediment organic matter. In: Tracking environmental change using lake sediments**. Netherlands: Springer.
- Meyers, P. A., Bernasconi, S. M., & Forster, A. (2006). **Origins and accumulation of organic matter in expanded Albian to Santonian black shale sequences on the Demerara Rise, South American margin**. *Organic Geochemistry*, 1816-1830.
- Mojica, J., & Kammer, A. (1995). **Eventos Jurásicos en Colombia**. *Geología Colombiana*, 165-172.
- Mojica, J., & Llinas, R. D. (1984). **Observaciones recientes sobre las características del "basamento económico" del Valle Superior del Magdalena en la región de Payandé-Rovira y en especial sobre la estratigrafía y petrografía del Miembro Chicalá (parte baja de la Fm. Saldaña)**. *Geología Colombiana*, 81-128.
- Mora, A., Mantilla, M., & De Freitas, M. (2010). **Cretaceous Paleogeography and sedimentation in the Upper Magdalena and Putumayo Basins, Southwestern Colombia**. *American Association of Petroleum Geologists, Search and Discovery Article*.
- Mutterlose, J., Bornemann, A., & Herrle, J. (2009). **The Aptian-Albian cold snap: Evidence for "mid" Cretaceous icehouse interludes**. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen*, 217-225.

- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1982). **Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites.** *Nature*, 715-717.
- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1984). **Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1523-1534.
- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1989). **Formation and diagenesis of weathering profiles.** *Journal of Geology*, 129-147.
- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1996). **Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy.** *Sedimentology*, 341-358.
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., McLennan, S. M., & Keays, R. R. (1996). **Effects of Chemical Weathering and Sorting on the Petrogenesis of Siliciclastic Sediments, with Implications for Provenance Studies.** *The Journal of Geology*, 525-542.
- Núñez-Useche, F., Barragan, R., Canet, C., & López-Martínez, R. (2016). **Record of upper Aptian-lower Albian environmental perturbation in northeastern Mexico.** *Journal of South American Earth Sciences*, 298-307.
- Olsson, A. (1956). **Handbook of South American Geology: An Explanation of the Geologic Map of South America.** *Geological Society of America, Bulletin 65*, 1-377.
- Paikaray, S., Banerjee, S., & Mukherji, S. (2008). **Geochemistry of shales from the Paleoproterozoic to Neoproterozoic Vindhyan Supergroup: Implications on provenance, tectonics and paleoweathering.** *Journal of Asian Earth Sciences*, 34-48.
- Parrish, J. T., & Curtis, R. L. (1982). **Atmospheric circulation, upwelling and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 31-66.
- Pearce, T. J., McLean, D., Martin, J. H., Ratcliffe, K., & Wray, D. S. (2010). **A whole-rock geochemical approach to the recognition and correlation of "marine bands". Application of modern stratigraphic techniques: Theory and case histories.** *Tulsa: SEPM Special Publication*, 221-238.
- Peña, J. J., Annicchiarico, G. P., Jaramillo, J. J., & Velásquez, E. (2002). **Las Calizas de Tetuán: Una nueva unidad litoestratigráfica para la subcuenca de Neiva, Valle Superior del Magdalena.** *Estratigrafía, Petrografía y Ambiente*

Sedimentario. *Revista Academia Colombiana de Ciencias: Volumen XXVI Numero 101*, 481-496.

- Peters, K. (1986). **Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis.** *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 318-329.
- Pla, L. E. (1986). **Analisis Multivariado: metodo de componentes principales.** Secretaria General de la Organizacion de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.
- Racey, A., Love, M. A., Bobolecki, R. T., & Walsh, J. N. (1995). **The use of chemical element analyses in the study of biostratigraphically barren sequences: an example from the Triassic of the central North Sea (UKCS).** *Geological Society, London, Special Publications*, 69-105.
- Ratcliffe, K. T., Martin, J., Pearce, T. J., Hughes, A. D., Lawton, D. E., & Wray, D. S. (2006). **A regional chemostratigraphically-defined correlation framework for the late Triassic TAG-I Formation in Blocks 402 and 405a, Algeria.** *Petroleum Geoscience*, 3-12.
- Ratcliffe, K. T., Morton, A. C., Ritcey, D. H., & Evenchick, C. A. (2007). **Whole-rock geochemistry and heavy mineral analysis as petroleum exploration tools in the Bowser and Sstut basins, British Columbia, Canadá.** *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 320-336.
- Ratcliffe, K. T., Wright, A. M., Hallsworth, C., Morton, A., Zaitlin, B. A., Potocki, D., y otros. (2004). **An example of alternative correlation techniques in a low-accomodation setting, nonmarine hydrocarbon system: The Lower Cretaceous Mannville Basal Quartz succession of southern Alberta.** *AAPG Bulletin*, V. 88 No. 10, 1419-1432.
- Ratcliffe, K., Wright, A., Montgomery, P., Palfrey, A., Vonk, A., Vermeulen, J., y otros. (2010). **Application of Chemostratigraphy to the Mungaroo Formation in the Gorgon Field, Offshore Northwest Australia.** *APPEA Journal*.
- Reátegui, K., Martínez, M., Esteves, I., Gutiérrez, J. V., Martínez, A., Meléndez, W., y otros. (2005). **Geochemistry of the Mirador Formation (Late Eocene-Early Oligocene), southwestern Venezuela: Chemostratigraphic constraints on provenance and the influence of the sea level.** *Geochemical Journal*, 213-226.
- Riquier, L., Tribovillard, N., Averbuch, O., Joachimski, M. M., Racki, G., Devleeschouwer, X., y otros. (2005). **Productivity and bottom water redox conditions at the Frasnian-Famennian boundary on both sides of the**

- Eovariscan Belt: constraints from trace- element geochemistry.** *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*, 199-224.
- Rodriguez G., G., & Fuquen, J. A. (1989). **Geología y Prospección Geoquímica de la Plancha 302-Aipe Huila-Colombia.** Ibagué: Ingeominas.
- Roser, B. P., & Korsch, R. J. (1988). **Provenance Signatures of Sandstone-Mudstone Suites Determined Using Discriminant Function Analysis of Major-Element Data.** *Chemical Geology*, 119-139.
- Roy, P. D., Caballero, M., Lozano, R., & Smykatz-Kloss, W. (2008). **Geochemistry of late quaternary sediments from Tecocomulco lake, central Mexico: Implication to chemical weathering and provenance.** *Chemie der Erde Geochemistry*, 383-393.
- Roy, P. D., Rivero-Navarrette, A., Lopez-Balbiaux, N., Perez-Cruz, L., Metcalfe, S. E., Sankar, G. S., y otros. (2013). **A record of Holocene summer-season palaeohydrological changes from the southern margin of Chihuahua Desert (Mexico) and possible forcings.** *The Holocene*, 1105-1114.
- Royer, D. L. (2006). **CO₂-forced climate thresholds during the Phanerozoic.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5665-5675.
- Ruffell, A., McKinley, J. M., & Worden, R. H. (2002). **Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NM Europe.** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 675-693.
- Sabatino, N., Coccioni, R., Salvagio Manta, D., Baudin, F., Vallefucio, M., Traina, A., y otros. (2015). **High-resolution chemostratigraphy of the late Aptian-early Albian oceanic anoxic event (OAE 1b) from the Poggio le Guaine section (Umbria-Marche Basin, central Italy).** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 319-333.
- Sarmiento Rojas, L. F., Van Wess, J. D., & Cloetingh, S. (2006). **Mesozoic transtensional basin history of the Eastern Cordillera, Colombian Andes: Inferences from tectonic models.** *Journal of South American Earth Sciences*, 383-411.
- Sneider, J. (1988). **Depositional Environment of the Caballos Formation, San Francisco Field, Neiva Sub-Basin, Upper Magdalena Valley, Colombia.** *Unpublished MS thesis, Texas A & M University, College Station, Texas.*
- Spalletti, L. A., Schwarz, E., & Veiga, G. D. (2014). **Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de**

lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Andean Geology*, 401-435.

Stein, M., Westermann, S., Adatte, T., Matera, V., Fleitmann, D., Spangenberg, J. E., y otros. (2012). **Late-Barremian-Early Aptian palaeoenvironmental change: The Cassis-La Bédoule section, southeast France.** *Cretaceous Research*, 209-222.

Stein, R., Rullkötter, J., & Welte, D. H. (1986). **Accumulation of organic-carbon-rich sediments in the Late Jurassic and Cretaceous Atlantic Ocean- A synthesis.** *Chemical Geology*, 1-32.

Stowell, H., Menard, T., & Ridgway, C. K. (1996). **Ca-metasomatism and chemical zonation of garnet in contact-metamorphic aureoles, Juneau Gold Belt, southern Alaska.** *The Canadian Mineralogist*, 1195-1209.

Suarez, M. B., Gonzalez, L. A., & Ludvigson, G. A. (2010). **Estimating the oxygen isotopic composition of Equatorial precipitation during the mid-Cretaceous.** *Journal of Sedimentary Research*.

Tajika, E. (1999). **Carbon cycle and climate change during the Cretaceous inferred from a biogeochemical carbon cycle model.** *The Island Arc*, 293-303.

Thornton, S. F., & McManus, J. (1994). **Application of Organic Carbon and Nitrogen Stable Isotope and C/N Ratios as source indicators of Organic Matter Provenance in Estuarine Systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 219-233.

Tonner, D., Hughes, S., & Dix, M. (2012). **Wellsite geochemistry-New Analytical Tools Used to Evaluate Unconventional Reservoirs to Assist in Well Construction and Smart Completions.** *SPWLA 53rd Annual Logging Symposium*.

Trabucho Alexandre, J., Tuenter, E., Henstra, G. A., van der Zwan, K. J., van de Wal, R. S., Dijkstra, H. A., y otros. (2010). **The mid-Cretaceous North Atlantic nutrient trap: Black shales and OAEs.** *Paleocoenography*.

Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., & Riboulleau, A. (s.f.). **Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update.**

Twichell, S. C., Meyers, P. A., & Diester-Haass, L. (2002). **Significance of high C/N ratios in organic-carbon-rich Neogene sediments under the Benguela Current upwelling system.** *Organic Geochemistry*, 715-722.

Tyson, R. V. (1995). **Sedimentary organic matter.** Netherlands: Springer.

- Vergara, L. (1994). **Stratigraphic, micropaleontologic and organic geochemical relations in the Cretaceous of the Upper Magdalena Valley, Colombia.** *Giessener Geologische Schriften*, 1-179.
- Vergara, L. (1995). **Organic geochemical data from the Caballos Formation, Upper Magdalena Valley, Colombia.** *Revista Latino-Americana de Geoquímica Organica-ALAGO*, 46-52.
- Vergara, L. (1997). **Stratigraphy, Foraminiferal Assemblages and Paleoenvironments in the Late Cretaceous of the Upper Magdalena Valley, Colombia.** *Journal of South American Earth Sciences*.
- Vergara, L., & Prossl, K. (1994). **Dating the Yaví Formation (Aptian, Upper Magdalena Valley, Colombia). Palynological Results.** En U. N. **Departamento de Geociencias, Estudios Geológicos del Valle Superior del Magdalena** (págs. 1-14). Bogotá.
- Vidal, R., Ma, Y., & Sastry, S. (2016). **Generalized principal component analysis.** New York: Springer.
- Villamil, T. (1996). **Depositional and Geochemical Cyclicality in the Cretaceous Fine-Grained Strata of Colombia. A Model for Organic Matter Content.** *Ciencia, Tecnología y Futuro*.
- Villamil, T., Arango, C., & Hay, W. W. (1999). **Plate tectonic paleoceanographic hypothesis for Cretaceous source rocks and cherts of northern South America.** *Geological Society of America Special Paper* 332.
- Wagner, T., Herrle, J., Sinninghe, J., Schouten, S., Stüsser, I., & Hoffman, P. (2008). **Rapid warming of Cretaceous surface waters in the subtropical North Atlantic in response to the emission of carbon to the atmosphere.** *Geology*, 203-206.
- Wedepohl, K. H. (1971). **Environmental influences on the chemical composition of shales and clays.** *Physics and Chemistry of the Earth*, 305-333.
- Winchester, J. A., & Floyd, P. A. (1977). **Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements.** *Chemical Geology*, 325-349.
- Wright, A. M., Ratcliffe, K. T., Zaitlin, B. A., & Wray, D. S. (2010). **The application of chemostratigraphic techniques to distinguish compound incised valleys in low accommodation incised-valley systems in a foreland-basin setting: an example from the Lower Cretaceous Mannville Group and Basal Colorado**

Sandstone. *Application of Modern Stratigraphic Techniques: Theory and Case Histories, SEPM, Special Publication, 93-108.*

Ziegler, A. M., Raymond, A. L., Gierlowski, T. C., Horrell, M. A., Rowley, D. B., & Lottes, A. L. (1987). **Coal, climate and terrestrial productivity; The present and Early Cretaceous compared.** *Geological Society of America, Special Paper 32, 25-49.*

Anexo A: Concentraciones de los elementos mayores en % de peso en las muestras colectadas de la Formación Caballos.

Muestra	B1	B2	B3	B4	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19
Litología	Arenisca	Arenisca	Limolita	Limolita	Limolita	Arenisca	Lutita	Arenisca	Lutita	Lutita	Arenisca	Limolita	Limolita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita
S	0.16	0.19	0.38	0.94	0.37	1.63	0.02	0.83	1.01	3.05	0.67	0.41	0.38	0.12	0.30	0.34	0.68	0.27
SiO ₂	63.10	58.40	47.80	49.70	45.50	35.95	47.70	49.80	50.50	65.04	59.20	50.90	49.80	50.60	51.70	50.10	52.30	52.20
TiO ₂	1.64	1.77	1.34	1.23	1.81	0.79	1.35	1.42	1.20	1.01	1.52	1.19	1.11	1.06	1.12	1.03	1.03	1.04
Al ₂ O ₃	23.20	21.80	29.70	27.10	30.70	24.19	34.70	24.80	24.20	12.86	24.00	26.60	30.60	29.90	27.30	25.40	27.40	26.20
Fe ₂ O ₃ *	0.71	4.39	3.36	3.45	2.08	4.47	1.44	2.03	2.22	4.89	2.13	3.54	2.55	2.74	3.14	5.85	3.52	4.55
MnO	<LLD	0.07	0.03	0.02	0.01	0.04	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	0.10	<LLD	0.01	0.02	0.05	0.01	0.04
MgO	0.13	0.30	0.33	0.32	0.29	0.21	0.18	0.16	0.22	0.10	0.23	0.34	0.35	0.51	0.49	0.64	0.56	0.63
CaO*	0.06	0.18	0.24	0.23	0.27	0.09	0.13	0.08	0.08	0.04	0.10	0.17	0.16	0.24	0.19	0.43	0.27	0.44
Na ₂ O	0.09	0.08	0.16	0.15	0.12	0.11	0.15	0.11	0.15	0.05	0.12	0.16	0.20	0.22	0.21	0.21	0.23	0.21
K ₂ O	0.79	1.01	2.00	1.65	1.99	1.14	0.73	0.86	1.21	0.54	1.35	1.85	2.20	3.10	2.95	2.81	3.17	3.11
P ₂ O ₅	0.08	0.12	0.15	0.18	0.20	0.04	0.06	0.09	0.08	0.03	0.06	0.10	0.10	0.17	0.12	0.15	0.17	0.19

Muestra	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32	B33	B34	B35	B36	B37
Litología	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Limolita	Mudstone	Mudstone	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Mudstone	Limolita	Limolita
S	0.99	0.64	0.59	0.65	0.31	1.05	0.83	1.25	0.79	0.25	0.30	0.41	0.35	1.48	0.29	0.36	0.52	0.04
SiO ₂	48.90	51.40	50.10	56.60	54.10	48.06	46.20	44.55	45.00	49.90	48.90	56.60	51.40	63.60	54.90	64.30	49.20	56.90
TiO ₂	0.82	1.05	1.19	1.09	0.98	0.75	0.75	0.81	0.78	1.12	0.99	1.37	1.00	1.45	1.35	1.72	0.92	1.01
Al ₂ O ₃	27.40	26.80	21.60	29.50	25.70	23.61	26.40	23.40	23.30	29.70	29.40	24.60	25.40	18.38	20.30	21.40	26.60	23.60
Fe ₂ O ₃ *	4.60	3.96	5.01	5.76	4.28	8.35	4.68	7.34	4.51	3.31	3.98	3.49	4.95	4.79	8.95	2.11	5.78	5.18
MnO	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.04	0.02	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.05	0.00	0.17	0.01	0.03	0.11
MgO	0.58	0.63	1.24	0.76	0.57	0.70	0.81	0.88	1.03	0.66	0.62	0.65	0.67	0.44	0.59	0.48	0.70	0.53
CaO*	0.31	0.40	4.65	0.46	0.36	1.01	1.87	4.82	5.85	0.45	0.47	0.84	0.67	0.12	0.67	0.14	0.49	0.33
Na ₂ O	0.21	0.22	0.19	0.24	0.22	0.21	0.21	0.18	0.21	0.24	0.22	0.21	0.17	0.20	0.14	0.18	0.25	0.18
K ₂ O	3.09	3.11	2.48	3.66	2.89	2.90	3.16	2.94	3.16	3.99	3.83	3.64	3.34	2.87	2.40	2.89	2.88	2.77
P ₂ O ₅	0.16	0.14	0.15	0.18	0.11	0.20	0.22	0.17	0.17	0.12	0.13	0.13	0.11	0.10	0.12	0.09	0.16	0.10

Muestra	B38	B39	B40	B41	B42	B43	B44	B45	B46
Litología	Limolita	Limolita	Limolita	Arenisca	Arenisca	Arenisca	Limolita	Limolita	Limolita
S	0.11	0.03	0.04	0.16	0.02	0.03	0.03	0.04	0.08
SiO ₂	65.50	69.70	68.70	64.50	63.70	51.00	52.50	71.50	58.40
TiO ₂	1.09	1.18	1.56	2.33	1.26	1.04	0.77	1.22	1.07
Al ₂ O ₃	23.00	19.10	20.50	22.50	22.80	21.40	17.40	18.80	26.00
Fe ₂ O ₃ *	1.43	2.15	1.03	0.85	1.78	10.80	13.70	0.83	1.29
MnO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.19	0.39	0.00	0.01
MgO	0.26	0.29	0.28	0.30	0.36	0.54	0.32	0.32	0.40
CaO*	0.18	0.12	0.12	0.13	0.14	0.49	0.47	0.11	0.16
Na ₂ O	0.11	0.14	0.16	0.15	0.17	0.16	0.13	0.15	0.14
K ₂ O	2.06	2.07	2.22	2.66	2.54	2.36	1.58	2.37	2.77
P ₂ O ₅	0.06	0.04	0.05	0.06	0.04	0.06	0.09	0.05	0.06

CaO* = CaO en silicatos; Fe₂O₃* = Fe total expresado como Fe₂O₃.

<LLD = Contenido menor al nivel de detección del equipo.

Anexo B. Concentraciones de elementos traza en ppm de las muestras colectadas de la Formación Caballos.

Muestra	B1	B2	B3	B4	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20
Litología	Arenisca	Arenisca	Limolita	Limolita	Limolita	Arenisca	Lutita	Arenisca	Lutita	Lutita	Arenisca	Limolita	Limolita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita
Rb	31.1	34.4	82	64.7	79.2	30.9	24.2	35.8	49.2	20.8	46.1	63.4	133.1	132.2	107.6	129	161.3	139.5	117.5
Sr	138.1	178.2	210.8	170.2	226.1	45	90.3	148.3	160.7	68	91.7	135	233.9	295.7	206.2	257.8	235.1	217.6	168.7
Ba	143.9	198.2	197.3	176.3	246.1	109.3	172.2	207.3	191.3	100	277.2	260.6	306.5	299.4	310.6	293.9	311.1	296.9	259.5
Y	52.7	44.1	34.2	35.2	50.7	9.9	25.3	41.2	42.5	32.9	23.6	29.4	53.8	23.8	20.6	37.3	37.9	37.3	19.4
Zr	1393.6	911	284.2	333.4	433.6	59.8	148.7	285.2	378.9	710.4	228.4	151.4	214	105.4	105.7	131.7	163.1	129.3	73.4
Nb	29.2	26.1	17.5	19.2	26.6	2.6	11	22.4	26.5	31.5	14.1	6.8	17.1	15.6	11.1	16.4	22	14.7	8.5
V	70.9	75.6	102.2	94.6	119.9	137.4	101	93.8	90.4	73.6	117.5	141.6	163.8	119.3	115.1	118.8	110.3	115.5	103.9
Cr	85.2	106.9	115.9	95	154.9	81.6	62.3	74.5	90.5	80.9	76.1	82.6	95.5	117.4	101.5	117.6	118.6	119	113.9
Co	9.3	14.2	12.9	34	17.1	97	24.2	15.8	52.3	70.5	82.2	29.1	17.8	30.5	16.5	51.1	36	32.1	35.1
Ni	28.8	32.2	38.6	44.2	44.2	61.4	25	29.7	37.4	32.1	30.5	32.8	35.2	39.1	37.1	30.8	40.9	47.8	51.5
Cu	23.5	18.7	14.6	20.2	18.7	36.2	29.7	14.2	17.4	14.2	39.2	36.8	45.1	25.9	24.8	19.9	18.9	21.9	19.4
Zn	19.5	20.4	34.4	25.3	34.3	20.5	41.7	27.4	23	13.8	22.1	27.3	36.8	32.6	195.4	30.6	31.7	61.1	29
Th	43.3	41.3	45.9	24.8	51	2.7	29.7	23.6	24.8	21.3	29.4	31.8	31.9	34.1	33.7	30.5	38.5	42.8	24.1
Pb	30.7	33.4	45.7	34.8	47.7	28.4	32.3	39.1	42.8	45.8	24.2	26.4	34.6	27.4	29.5	35.7	35.1	29.8	36.5
Mo	7	7.8	5	3.6	5.3	1.1	5.3	3.5	3.7	4.1	4.7	5.9	3.4	2.2	3.2	2.2	3	4.2	2.2

Muestra	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32	B33	B34	B35	B36	B37	B38	B39
Litología	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Limolita	Mudstone	Mudstone	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Lutita	Mudstone	Limolita	Limolita	Limolita	Limolita
Rb	145.9	121.8	118.3	128.2	104.1	102.2	124.7	118.1	171.1	124.3	132.5	74.4	110.4	91.8	94.1	175.3	94.1	49.9	73.2
Sr	248.5	227.7	187	192.3	162.2	145.6	205.8	151.5	251.4	170.4	165.9	103.7	170.1	170	136.8	301.7	112.2	47.9	76.6
Ba	298.9	271.9	284.5	307.9	237.6	255.4	280.2	308.6	365.4	335.4	340	296.5	310	259	272.1	297.9	322	344.2	348.8
Y	30.3	67.2	23.4	33.3	14.7	12.9	26.5	11.1	29	19.6	37.3	17.8	39	42.2	33.4	51.5	25	14.1	21.8
Zr	143.6	313.5	99.4	214.4	79.8	69.3	135.7	94.2	156.1	105.4	301.8	170	237.4	361.4	238.9	246.5	265.4	197.6	265.6
Nb	17.7	25.4	10.9	18.9	7.1	4.9	10.2	7.1	18.9	9.5	21.2	5.5	25.4	23.7	22.7	32.4	14.4	5.3	15.3
V	110.2	92.1	105.2	114.7	121.3	107.8	89.1	99.7	196	196.3	115.4	101.6	124.1	112.5	86.1	98	129.2	90.8	92.3
Cr	114.6	104.9	115.9	103.4	142.8	128.1	110.5	86.8	120.8	115.4	106.5	73.7	93.5	195.5	103.2	99.2	108.3	127.8	146.5
Co	43.1	41.2	26.5	34.4	46.4	55.6	17.5	13.3	20.1	26.9	19.4	60.1	47.2	116.2	28.5	21.5	35.4	118.3	33.6
Ni	43.5	47.1	43.9	30.8	43.7	44.6	47	57.6	37.8	39.1	34.5	33.1	43.6	23	23.9	38	20.5	20	15.2
Cu	21.8	41	21	29	19	17.7	28.1	24.9	34.3	15.6	16.4	27.5	15.2	13.9	13.6	25.9	36	39.5	11.6
Zn	53.7	102.4	61.8	43.5	94.7	51.7	85.9	169.4	35.1	35.9	32	56.7	404.4	59.8	100.6	49.8	51.6	16.1	17
Th	33.1	35.7	30.6	31.8	14.2	19.5	68.7	22.8	36.9	38.1	47.1	126.3	36.3	24	19.3	58.5	20	42.7	27.1
Pb	35.7	33.6	28.2	34.4	29.7	27.6	77.5	45.5	26.8	23.4	25.1	38.8	60.9	21.1	19.8	52.3	33.4	42.7	24.3
Mo	3.5	2.9	3.2	5.9	3.4	3.7	3.6	41.3	3.2	3.5	4.9	14.5	3.9	2	2.2	3.3	3.4	7.6	3.8

Muestra	B40	B41	B42	B43	B44	B45	B46
Litología	Limolita	Arenisca	Arenisca	Arenisca	Limolita	Limolita	Limolita
Rb	68.5	95	86.6	70.2	46.6	88	83.4
Sr	82	139	92.7	83.5	56.3	94.9	88.8
Ba	350.9	335.8	291.1	236.2	184.4	270.6	243.8
Y	32.7	90.9	24.5	24.1	19.5	45.8	36.3
Zr	304.5	4126.8	257.5	155.5	199.8	364.2	233.5
Nb	20.3	46.3	16.7	8.1	10.5	28.4	6.4
V	122.7	154.7	98.9	130.8	134.4	116.7	148.2
Cr	48.9	132.1	50.5	58.6	38.3	84.7	102.7
Co	24.8	52	25.5	52.8	39.5	56.8	134.7
Ni	15.9	22.6	20.5	25.1	14	35.4	47.5
Cu	19.9	18.2	24.8	17.5	18.6	28	88.5
Zn	16.6	23.9	25.3	23.3	30.7	31.1	38.6
Th	31.9	57.5	23.6	8.2	5.9	32.3	66
Pb	30.8	39.7	29.5	16	14.4	33.1	40.3
Mo	5	10.9	2.8	2	1.1	4	7.3

Anexo C. Factores de enriquecimiento calculados con respecto al lutita promedio de Wedepohl (1971) para la Formación Caballos.

Muestra	FE Rb	FE Sr	FE Ba	FE Zr	FE V	FE Cr	FE Co	FE Ni	FE Cu	FE Zn	FE Mo
B1	0.16	0.34	0.18	6.42	0.40	0.70	0.36	0.31	0.38	0.15	1.99
B2	0.19	0.47	0.27	4.47	0.46	0.93	0.59	0.37	0.33	0.17	2.35
B3	0.34	0.40	0.19	1.02	0.45	0.74	0.39	0.33	0.19	0.21	1.11
B4	0.29	0.36	0.19	1.32	0.46	0.66	1.13	0.41	0.28	0.17	0.87
B6	0.32	0.42	0.23	1.51	0.51	0.96	0.50	0.36	0.23	0.20	1.14
B7	0.16	0.11	0.13	0.26	0.75	0.64	3.61	0.64	0.57	0.15	0.30
B8	0.09	0.15	0.15	0.46	0.38	0.34	0.63	0.18	0.32	0.22	1.01
B9	0.18	0.34	0.25	1.23	0.50	0.57	0.57	0.30	0.22	0.20	0.93
B10	0.25	0.38	0.23	1.67	0.49	0.71	1.94	0.39	0.27	0.17	1.01
B11	0.20	0.30	0.23	5.91	0.75	1.19	4.94	0.63	0.42	0.19	2.10
B12	0.23	0.22	0.34	1.02	0.64	0.60	3.08	0.32	0.62	0.17	1.29
B13	0.29	0.29	0.29	0.61	0.70	0.59	0.98	0.31	0.52	0.19	1.46
B14	0.53	0.43	0.29	0.75	0.70	0.59	0.52	0.29	0.56	0.22	0.73
B15	0.54	0.56	0.29	0.38	0.53	0.74	0.92	0.33	0.33	0.20	0.48
B16	0.48	0.43	0.33	0.41	0.55	0.71	0.54	0.34	0.34	1.29	0.77
B17	0.62	0.58	0.34	0.55	0.62	0.88	1.81	0.30	0.30	0.22	0.57
B18	0.72	0.49	0.33	0.64	0.53	0.82	1.18	0.38	0.26	0.21	0.72
B19	0.65	0.47	0.33	0.53	0.58	0.86	1.10	0.46	0.32	0.42	1.05
B20	0.52	0.35	0.28	0.29	0.50	0.79	1.15	0.47	0.27	0.19	0.53
B21	0.67	0.53	0.33	0.57	0.54	0.81	1.45	0.41	0.31	0.36	0.86
B22	0.69	0.60	0.37	1.55	0.56	0.92	1.72	0.55	0.72	0.86	0.88
B23	0.49	0.36	0.28	0.36	0.47	0.75	0.81	0.37	0.27	0.38	0.71
B24	0.61	0.43	0.35	0.89	0.59	0.76	1.20	0.30	0.43	0.31	1.51
B25	0.54	0.39	0.30	0.36	0.68	1.15	1.77	0.47	0.31	0.73	0.95
B26	0.47	0.31	0.28	0.28	0.54	0.92	1.90	0.42	0.25	0.35	0.92
B27	0.65	0.50	0.35	0.62	0.50	0.90	0.67	0.51	0.46	0.66	1.01
B28	0.62	0.37	0.39	0.43	0.56	0.71	0.51	0.62	0.41	1.31	11.66
B29	0.70	0.48	0.36	0.56	0.87	0.77	0.61	0.32	0.44	0.21	0.71
B30	0.52	0.33	0.33	0.38	0.88	0.74	0.82	0.33	0.20	0.22	0.78
B31	0.66	0.38	0.41	1.31	0.62	0.82	0.71	0.35	0.25	0.24	1.31
B32	0.36	0.23	0.34	0.72	0.53	0.55	2.13	0.33	0.41	0.40	3.76
B33	0.73	0.53	0.49	1.38	0.89	0.96	2.31	0.60	0.31	3.98	1.40
B34	0.55	0.48	0.37	1.90	0.73	1.83	5.15	0.28	0.26	0.53	0.65
B35	0.54	0.36	0.37	1.19	0.53	0.91	1.20	0.28	0.24	0.85	0.68
B36	0.81	0.65	0.33	0.99	0.48	0.71	0.73	0.36	0.37	0.34	0.82
B37	0.49	0.27	0.40	1.20	0.72	0.87	1.35	0.22	0.58	0.40	0.95
B38	0.27	0.12	0.44	0.92	0.52	1.05	4.63	0.22	0.65	0.13	2.17
B39	0.47	0.23	0.54	1.49	0.64	1.45	1.58	0.20	0.23	0.16	1.31
B40	0.41	0.23	0.50	1.59	0.79	0.45	1.09	0.20	0.37	0.15	1.61
B41	0.52	0.35	0.44	19.61	0.90	1.11	2.08	0.25	0.31	0.19	3.19
B42	0.46	0.23	0.37	1.21	0.57	0.42	1.01	0.23	0.41	0.20	0.81
B43	0.40	0.22	0.32	0.78	0.80	0.52	2.22	0.30	0.31	0.20	0.62
B44	0.33	0.18	0.31	1.23	1.02	0.42	2.04	0.20	0.41	0.32	0.42
B45	0.57	0.29	0.42	2.07	0.82	0.85	2.72	0.47	0.57	0.30	1.40
B46	0.39	0.19	0.27	0.96	0.75	0.75	4.66	0.46	1.29	0.27	1.85