

Estudio de prospección geoquímica en sedimentos de las microcuencas Chirimoyo y Guineo, Ecuador

John Luis Manrique-Carreño¹, Galo Alexander Guamán-Jaramillo¹

doi: <http://dx.doi.org/10.18273/revbol.v42n1-2020002> 

Forma de citar: Manrique-Carreño, J.L., y Guamán-Jaramillo, G.A. (2020). Estudio de prospección geoquímica en sedimentos de las microcuencas Chirimoyo y Guineo, Ecuador. *Boletín de Geología*, 42(1), 39-55. doi: 10.18273/revbol.v42n1-2020002.

RESUMEN

Se llevó a cabo un muestreo de sedimentos fluviales en las microcuencas Chirimoyo y Guineo, en el sector Puyango, provincia de Loja, Ecuador, con el fin de hacer un estudio de prospección geoquímica, determinando valores anómalos estadísticamente de CaO (>3,46% en peso), MnO (>0,26% en peso), P₂O₅ (>12,63% en peso), V (>693 ppm), Zn (>709 ppm), Cu (>108 ppm) y valores subanómalos de U (>60 ppm) y Ni (>232 ppm) para la subcuenca Chirimoyo. En cuanto a la subcuenca Guineo se determinaron los siguientes valores anómalos: MnO (>0,47% en peso), TiO₂ (>1,16% en peso), valores subanómalos de CaO (>7,01% en peso), P₂O₅ (>0,96% en peso), V (>1903 ppm), U (>50 ppm), Ni (>451 ppm) y Zn (>1306 ppm). De acuerdo a los mapas de anomalías geoquímicas los valores más altos de vanadio (2520 ppm en Guineo), uranio (70 ppm en Chirimoyo), zinc (1445 ppm en Guineo) y níquel (629 ppm en Guineo) se asocian a la parte norte de ambas microcuencas, específicamente en el norte de la microcuenca Guineo cercano al sector de La Sota, en donde afloran las rocas sedimentarias de la Formación Puyango, que contienen calizas bituminosas y lutitas negras calcáreas, las cuales puedan estar albergando mineralizaciones de estos elementos, esto se evidencia por los valores altos de Ca, lo que indica un origen carbonático de los sedimentos. Los sedimentos están compuestos principalmente de silicatos y aluminosilicatos (arcillas y micas), en menor proporción óxi-hidróxidos de Fe-Ti: goetita, magnetita y anatasa. Adicionalmente se detectó calcita y circon en dos muestras. Existe la presencia de minerales de vanadio como sherwoodita, rosita, ronneburgita y sincosita, lo cual corrobora las anomalías geoquímicas de vanadio determinadas mediante análisis químico.

Palabras clave: Prospección geoquímica; sedimentos fluviales; Chirimoyo; Guineo; vanadio; uranio.

Geochemical prospecting study in fluvial sediments of Chirimoyo and Guineo subbasins, Ecuador

ABSTRACT

A sampling of stream sediments was carried out in the Chirimoyo and Guineo microbasins, at the Puyango sector, Loja province, Ecuador, in order to perform a study of geochemical exploration, in which were determined anomalous values for CaO (>3.46wt%), MnO (>0.26wt%), P₂O₅ (>12.63wt%), V (>693 ppm), Zn (>709 ppm), Cu (>108 ppm) and, subanomalous values of U (>60 ppm) and, Ni (>232 ppm) for the subbasin Chirimoyo. As for the Guineo subbasin, the following anomalous values were determined: MnO (>0.47wt%), TiO₂ (>1.16wt%), subanomalous values of CaO (>7.01wt%), P₂O₅ (>0.96wt%), V (>1903 ppm), U (>50 ppm), Ni (>451 ppm) and, Zn (>1306 ppm). According to the geochemical anomalies maps the highest values of vanadium (2520 ppm in Guineo), uranium (70 ppm in Chirimoyo), zinc (1445 ppm in Guineo) and nickel (629 ppm in Guineo) are associated with the northern part of both microbasins, specifically in the north of the Guineo microbasin close to the La Sota sector, where the sedimentary rocks of the Puyango Formation appear, which contain bituminous limestones and calcareous black shales, which may be hosting mineralizations of these elements, this is evidenced by the high values of Ca, which indicates a carbonate origin of the sediments. The sediments are composed mainly of silicates and aluminosilicates (clays and micas), in smaller proportion oxy-hydroxides of Fe-Ti: goethite, magnetite and anatase. Additionally, calcite and zircon were detected in two samples. There is the presence of vanadium minerals such as sherwoodite, rossite, ronneburgite and sincosite, which corroborates the vanadium geochemical anomalies determined by chemical analysis.

Keywords: Geochemical prospecting; stream sediments; Chirimoyo; Guineo; vanadium; uranium.

¹ Departamento de Geología, Minas e Ingeniería Civil, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano Alto, Loja, Ecuador. (*) jmanrique@utpl.edu.ec, gaguaman2@utpl.edu.ec

INTRODUCCIÓN

En los años 70's y 80's se llevaron a cabo estudios de prospección uranífera autotransportada, por la antigua Comisión Ecuatoriana de Energía Atómica (CEEA) (Aguiar, 1985), mediante los cuales se determinaron anomalías geofísicas de uranio en el sector Puyango y El Derrumbo, ambos en la provincia de Loja, al sur oeste de Ecuador. Las anomalías estaban asociadas a rocas sedimentarias ricas en materia orgánica como las calizas bituminosas, areniscas y lutitas negras de la Formación Puyango, de edad Cretácicas.

Debido a esto se planteo hacer un estudio de prospección geoquímica en sedimentos de dos microcuencas que drenan gran parte del área anteriormente prospectada por la CEEA, con el fin de delimitar áreas prospectivas de metales de interés económico, tanto radioactivos (uranio), como otros asociados por su afinidad geoquímica (vanadio, zinc, cobre, níquel, entre otros). La cuenca de Alamor-Lancones puede albergar depositos minerales debido a que por su edad representa una epoca metalogénica importante donde se han descubierto depositos sedimentarios de uranio, fosfatos, petróleo, entre otros a nivel nacional y regional (Reventador; cuenca petrolífera oriental del Ecuador; proyecto Berlín en Colombia, Navay en Venezuela, yacimiento de fosfatos del norte de Perú).

El interés en llevar a cabo la prospección geoquímica en estas microcuencas se ha centrado en los minerales radiactivos y elementos asociados como vanadio, zinc y otros metales, los cuales pueden estar albergados en en facies sedimentarias orgánicas de origen marino, como los depósitos polimetálicos conocidos en varias partes del mundo, por ejemplo en lutitas negras (Lehman, 2014; Lewis *et al.*, 2010; Lecomte *et al.*, 2014; Villarreal *et al.*, 2016).

MARCO GEOLÓGICO

El área de estudio forma parte de la cuenca Alamor-Lancones (Eguez y Poma, 2001) ubicada entre el Bloque Amotape-Tahuín de edad Paleozoica al oeste y al arco volcánico continental Celica al este (Jaillard *et al.*, 1996). Esta cuenca es de origen marino, de edad Cretácico superior, compuesta de una secuencia turbidítica, cuyos sedimentos siliciclásticos provienen del oeste y los sedimentos vulcanoclásticos provienen del este (Jaillard *et al.*, 1999). Las microcuencas Chirimoyo y Guíneo (ver Figura 1) se ubican geológicamente en las formaciones sedimentarias del Cretácico medio, Ciano, Zapotillo y

Cazaderos, inicialmente identificadas como del grupo Alamor (Kennerley, 1973). Estudios posteriores a detalle en la Formación Cazaderos diferenciaron secuencias de diversos ambientes sedimentarios, identificadas informalmente como formaciones Bosque de Piedra y Puyango (Jaillard *et al.*, 1999). En la actualidad se identifican de acuerdo al sitio aflorante como Unidad Quebrada Los Zábalos y Unidad Puyango, manteniendo las formaciones Zapotillo y Ciano identificadas en primera instancia (INIGEMM, 2013).

Las rocas de edad Paleozoica inicialmente identificadas como serie metamórfica Tahuín por Kennerley (1973), ahora definida como Bloque Amotape-Tahuín, dentro de la que se encuentra la división semipelítica Tahuín (Aspden *et al.*, 1995), está conformada por las unidades informales El Tigre y La Victoria, siendo la primera, una unidad compuesta por rocas sedimentarias y secuencias metamórficas de bajo grado, con areniscas de grano medio inmaduras intercaladas con lutitas fisiles de color marrón y metareniscas de grano fino.

Las rocas sedimentarias del Cretácico inferior están conformadas por la Unidad Quebrada los Zábalos que se encuentra al norte sobreyaciendo en contacto discordante con la unidad Tigre. Esta unidad está constituida por capas basales de areniscas de grano fino silicificadas, conglomerados gruesos con clastos subangulares de composición metamórfica y volcánica, areniscas gruesas volcano-clásticas, areniscas finas muy compactas que contienen troncos fósiles incrustados y areniscas medias volcanoclásticas que contienen troncos fósiles aflorantes, identificando estas litologías en la mayoría de las quebradas de esta unidad (INIGEMM, 2013). La Unidad Puyango ocupa una franja de dirección E - W. Las rocas de esta unidad son sedimentarias químicas conformadas por calizas negras y calizas bituminosas intercaladas con areniscas calcáreas. La Unidad Puyango se le atribuye una edad Albiano inferior a superior mediante interpretaciones paleontológicas (Bristow y Hoffstetter, 1977; Shoemaker, 1977). Se considera que la unidad Puyango es de un ambiente de plataforma por debajo del tren de olas permitiendo la depositación del carbonato de calcio en un ambiente anóxico, las areniscas se interpretan como turbiditas distales. La Unidad sobreyace discordantemente a la Unidad Quebrada Los Zábalos. La unidad se encuentra fuertemente deformada y la erosión del pre-Campaniano dificulta determinar su espesor (300 m aproximadamente), esta unidad sobreyace discordantemente a la Unidad Quebrada Los Zábalos (INIGEMM, 2013).

Las rocas del Cretácico superior se les atribuye a las Unidades Ciano, constituidas de areniscas de grano fino, limonitas y lutitas; la Unidad Zapotillo que sobreyace la Unidad Ciano se encuentra constituida por lutitas negras y grawacas, tipo flysh. La Unidad Cazaderos sobreyace discordantemente a las rocas calcáreas de la unidad Puyango al norte y al sur a las rocas de las unidades Ciano y Zapotillo, mientras que en la parte este cubren discordantemente a las rocas metamórficas de la Unidad El Tigre. La unidad está constituida por areniscas marrones de grano medio, lutitas negras intercaladas con limolitas y se le atribuye a un ambiente de secuencias turbidíticas de antearco por su contenido fosilífero (Jaillard *et al.*, 1999), indicando a esta asociación faunística una edad de Campaniano superior a Maastrichtiano.

Las microcuencas de estudio (Chirimoyo 2193 ha y Guineo 1528 ha) se ubican en la zona austral del Ecuador en las estribaciones occidentales de la cordillera Occidental del Ecuador, las cotas en las microcuencas varían entre los 260 a 1380 m.s.n.m, y presentan un relieve muy variado con geoformas de origen tectónico-erosivo y estructural que se caracterizan por

una reducción gradual de sur a norte de las altitudes máximas. Las primeras geoformas producen relieves montañoso desarrollado en lavas andesíticas cretácicas al sur y metareniscas paleozoicas al norte. Las segundas se caracterizan por formar relieves colinados y superficies onduladas, formados en areniscas, lutitas y volcanosedimentos cretácicos. Las pendientes varían pudiendo ser escarpadas (70-100%) en la mayoría de las laderas o forman escarpes muy pronunciados (>100%) sobre calizas negras cretácicas en el valle del río Puyango. Las cimas en estas geoformas varían pudiendo ser redondeadas o aterrazadas con pendientes que oscilan de 5 a 25%. El drenaje es de tipo dendrítico y en algunos sitios con avenamiento inferior paralelo. El río Puyango constituye el rasgo mas importante y se dirige hacia la costa con dirección este a oeste e ingresa a territorio peruano y da origen al río Tumbes, este río de gran caudal forma meandros y terrazas aluviales compuestos de grava y arena. La vegetación es típica de un ecosistema de bosque seco subtropical con una estación lluviosa muy marcada que va entre enero a abril y un rango de temperatura de 15°C a 24°C (INIGEMM, 2017).

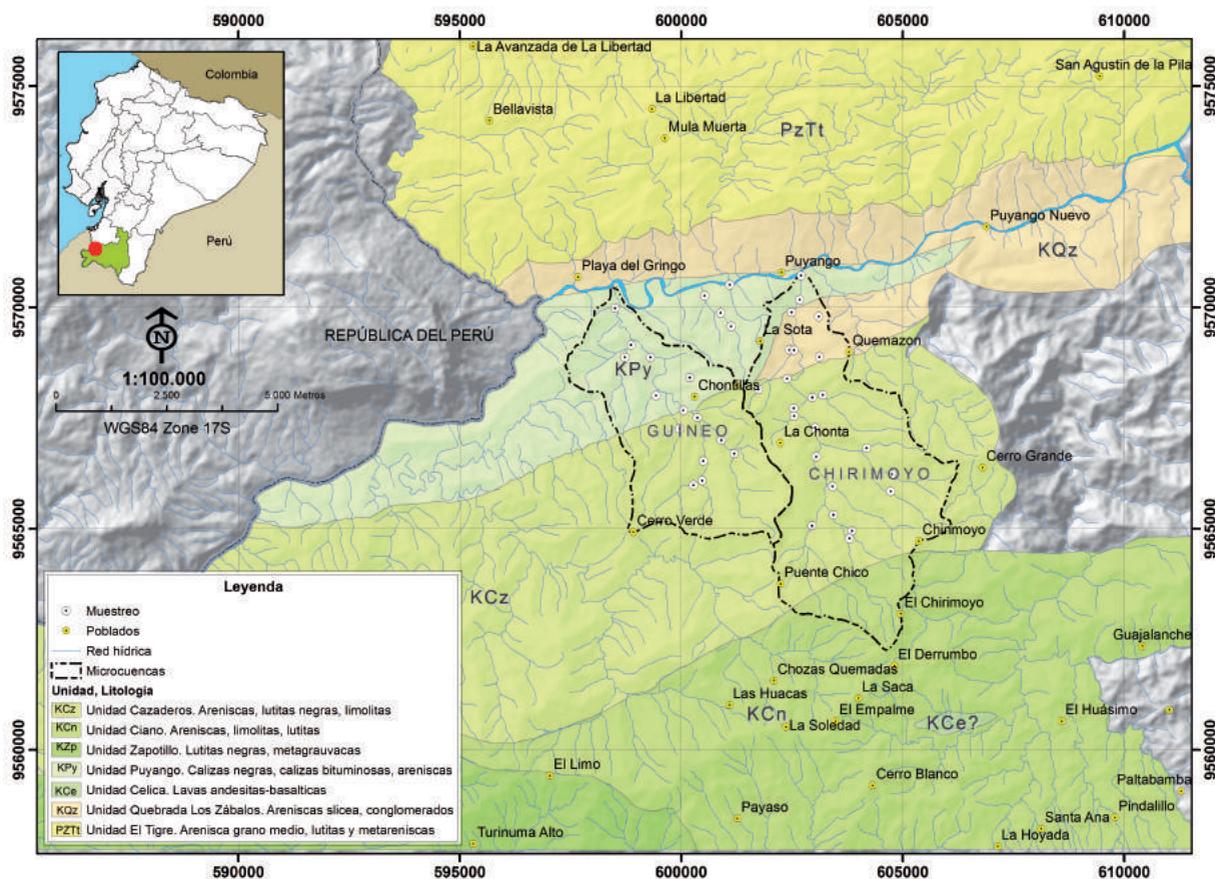


Figura 1. Mapa geológico de la zona de estudio.

El uranio es un elemento traza radiactivo, de carácter litófilo, con un *clarke* de concentración en la corteza de 2,3 ppm (Smith y Huyck, 1999), el cual es redox sensible, cuyos principales depósitos minerales a nivel mundial se encuentran alojados en rocas sedimentarias ricas en materia orgánica (IAEA-NEA, 2016; Cuney y Kyser, 2008). Esto se debe a que el uranio presenta dos estados de oxidación U(IV), inmóvil bajo condiciones reductoras y formador de minerales accesorios como reemplazo de otros iones como en circón, monacita, apatito, xenotima y titanita (Bruneton y Cuney, 2016), y U(VI) altamente móvil bajo condiciones oxidantes, formando el ión uranilo UO_2^{2+} (Cumberland *et al.*, 2016).

Por su parte el vanadio es un elemento de carácter litófilo, con un *clarke* de concentración promedio en la corteza de 136 ppm (Smith y Huyck, 1999), se asocia principalmente a óxidos de hierro como la magnetita en depósitos ortomagmáticos, en donde el V(III) puede sustituir al Fe(III) durante la cristalización magmática (Pohl, 2011), en rocas ígneas de composición máfica y ultramáficas. Un ejemplo de depósitos de vanadio son las capas de magnetitas vanádíferas del complejo Bushveld en Sudáfrica (Dill, 2010). Otras fuentes de vanadio son las cenizas de la combustión del petróleo, lutitas bituminosas y como subproducto de algunos depósitos de uranio (Pohl, 2011). También se considera un elemento redox sensible ya que presenta tres estados de oxidación: V(III), V(IV) y V(V), los primeros dos iones inmóviles bajo condiciones reductoras y el vanadio (V) móvil bajo condiciones oxidantes. Puede formar complejos organometálicos como las porfirinas, las cuales son moléculas parecidas a la clorofila, que se encuentran en microorganismos marinos (Huang *et al.*, 2015).

METODOLOGÍA

Se tomaron 41 muestras (ver Figura 1) de sedimentos activos a lo largo del cauce principal de los ríos y afluentes a los drenajes principales, con el uso de un platón, se logro concentrar los minerales recolectando aproximadamente 1 kg de muestra por punto. En los puntos de muestreo se midió el pH del agua con un equipo portátil medidor de pH, con el fin de determinar la posible relación con los datos químicos, ya que el pH es un factor fisicoquímico que puede controlar la movilidad de los metales en fases acuosas (Thorbern, 1992).

Los sedimentos fueron secados en la estufa en el laboratorio a una temperatura de 105°C por 24 horas para eliminar la humedad en las muestras. Posteriormente se tamizaron los sedimentos empleando la malla número 80 tal y como se propone para estudios de prospección geoquímica (Hawkes, 1957; Hale y Plant, 1994). Seguidamente se homogenizaron y se cuartearon las muestras, tomando la fracción menor a 80 mallas, seguidamente se pulverizaron para hacer los análisis químicos (FRX) y mineralógicos (DRX). Debido a que en el laboratorio no se cuenta con un buen equipo de separación por densidad ni separador magnético, no se separó la fracción de minerales pesados, sin embargo, como se mencionará en el apartado de resultados, los mismos han sido de gran utilidad para delimitar las áreas en donde afloran las calizas bituminosas de la Formación Puyango. Esto es muy importante porque no existen estudios previos de prospección geoquímica en sedimentos en el sector y el presente trabajo ha permitido continuar con las investigaciones en las zonas anómalas.

Las muestras pulverizadas fueron analizadas en el Difractometro marca Bruker modelo D8 Advance, del laboratorio de Física de la Universidad Técnica Particular de Loja. Luego se usaron los programas EVA Difrac Plus y TOPAS para identificar y cuantificar las fases minerales presentes en las muestras.

Para determinar la composición química de los sedimentos, se utilizó un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos portátil, marca Bruker, modelo S1 Turbo, en el laboratorio de Minería y Metalurgia de la Universidad Técnica Particular de Loja. Las muestras fueron analizadas mediante dos métodos de medición: *Mining Light Elements* para elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, Ca, K y P) y minoritarios (Mn y Ti) expresados en óxidos y el método *Soil FP* para elementos trazas (S, V, U, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Zr, Rb y Sr) expresados en ppm.

RESULTADOS

El análisis mineralógico realizado a las muestras de sedimentos de las microcuencas Chirimoyo y Guineo mediante Difracción de Rayos X (DRX), arrojó los siguientes resultados (ver Tabla 1 y 2).

Tabla 1. Composición mineralógica de muestras de sedimentos de la microcuenca Chirimoyo analizadas mediante DRX.

Mineral	Fórmula Química	Rango de Concentración (%)
Cuarzo	SiO ₂	45-81
Plagioclasa	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	2-10
Calcita	CaCO ₃	6
Goetita	FeOOH	1-3
Magnetita	Fe ₃ O ₄	1-2
Moscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	13-35
Biotita	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	10
Chamosita	(Fe,Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈	1-6
Estilopmelano	K(Fe,Mg,Fe) ₈ (Si,Al) ₁₂ (O,OH) ₂₇	3-6
Montmorillonita	(Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ •n(H ₂ O)	1-3
Cloritoide	(Fe,Mg,Mn) ₂ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₄	5-6
Illita	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)]	2-30
Aerinita	(Ca,Na) ₆ FeAl(Fe,Mg) ₂ (Al,Mg) ₆ [Si ₁₂ O ₃₆ (OH) ₁₂ H][[(H ₂ O) ₁₂ (CO ₃)]	3
Circón	ZrSiO ₄	2
Sherwoodita	Ca ₉ Al ₂ V ₂₈ O ₈₀	1-2
Rosita	CaV ₂ O ₆	1
Ronneburgita	K ₂ MnV ₄ O ₁₂	1-2
Sincosita	Ca(VO) ₂ (PO ₄) ₂	7

Los sedimentos fluviales de la microcuenca Chirimoyo están compuestos principalmente de cuarzo, moscovita, illita, plagioclasas, aluminosilicatos como chamosita, biotita, cloritoide, montmorillonita; en menor proporción óxi-hidróxidos de Fe-Ti: goetita y

magnetita. Adicionalmente se detecto calcita y circón en dos muestras. Existe la presencia de minerales de vanadio como sherwoodita, rosita, ronneburgita y sincosita, lo cual corrobora las anomalías geoquímicas de vanadio determinadas mediante análisis químico.

Tabla 2. Composición mineralógica de muestras de sedimentos de la microcuenca Guineo analizadas mediante DRX.

Mineral	Fórmula Química	Rango de Concentración (%)
Cuarzo	SiO ₂	51-81
Plagioclasa	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	1-8
Calcita	CaCO ₃	2-6
Goetita	FeOOH	1-5
Magnetita	Fe ₃ O ₄	2-3
Moscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	2-26
Montmorillonita	(Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	4
Vermiculita	(Mg,Fe,Al) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	3-6
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	7-13
Sherwoodita	Ca ₉ Al ₂ V ₂₈ O ₈₀	1
Rosita	CaV ₂ O ₆	1
Ronneburgita	K ₂ MnV ₄ O ₁₂	1-3
Uranospatita	Al _{1-3x} [_k [(UO ₂)(PO ₄) ₄] ₂ (H ₂ O) _{20+3x} F _{1-3x}	2-3

Tabla 3. Datos estadísticos del análisis químico de las muestras de sedimentos de la microcuenca Chirimoyo.

Estadísticos	n = 23	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	V	U	Zn	Ni	Cu	Co	Cr	Zr	Rb	Sr
Mínimo		20,05	14,20	0,11	1,26	2,70	0,12	0,74	0,16	300	56	20	80	79	80	110	308	222	300	100
Máximo		75,70	25,70	4,70	3,95	8,36	0,27	1,09	20,05	1000	784	70	843	236	120	587	445	851	1600	300
Media		63,85	19,26	0,80	2,33	5,97	0,16	0,91	1,14	675	204	38	197	134	82	356	370	420	743	152
Mediana		65,70	18,95	0,49	2,31	6,14	0,15	0,92	0,26	700	140	36	161	79	80	367	376	407	700	150
Desv. Estándar		10,29	2,59	0,99	0,63	1,42	0,04	0,10	4,13	287	184	12	183	77	9	126	37	136	279	56
Límites de detección		0,01	0,05	0,02	0,01	0,01	0,002	0,005	0,01	150	15	2	5	10	5	5	10	5	5	5

Elementos mayoritarios y minoritarios (%)(Si, Al, Ca, K, Fe, Mn, Ti, P). Elementos trazas (ppm) (S, V, U, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Zr, Rb, Sr)

Tabla 4. Datos estadísticos del análisis químico de las muestras de sedimentos de la microcuenca Guineo.

Estadísticos	n = 18	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	V	U	Zn	Ni	Cu	Co	Cr	Zr	Rb	Sr
Mínimo		18,50	13,80	0,30	1,08	3,97	0,11	0,72	0,16	300	112	12	80	39	80	147	342	74	100	100
Máximo		74,25	22,60	8,92	2,58	9,20	0,46	1,14	1,07	900	2520	51	1445	629	160	661	479	444	200	250
Media		61,44	17,14	2,87	1,73	7,27	0,21	0,89	0,49	580	800	29	569	180	115	456	418	268	110	191
Mediana		63,70	16,93	2,17	1,58	7,84	0,21	0,88	0,43	525	532	30	462	79	120	440	410	259	100	200
Desv. Estándar		11,32	2,49	2,42	0,52	1,49	0,09	0,09	0,27	212	686	10	422	186	37	156	46	120	28	32
Límites de detección		0,01	0,05	0,02	0,01	0,01	0,002	0,005	0,01	150	15	2	5	10	5	5	10	5	5	5

Elementos mayoritarios y minoritarios (%)(Si, Al, Ca, K, Fe, Mn, Ti, P). Elementos trazas (ppm) (S, V, U, Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Zr, Rb, Sr)

Los sedimentos de la microcuenca Guineo están compuestos principalmente de cuarzo, moscovita, plagioclasas y aluminosilicatos como caolinita. De igual manera que en la microcuenca Chirimoyo se detecta calcita en un rango de 2-6%, lo que implica que la roca fuente de estos sedimentos puede ser de origen calcárea y que se encuentra cercana, es decir, estos sedimentos no han sufrido un largo transporte, ya que son químicamente inmaduros por la baja estabilidad de la calcita frente a la meteorización (Thorber, 1992).

En esta microcuenca también se identificaron minerales vanadíferos como sherwoodita y ronneburgita, así como uranospatita, el cual es un mineral secundario de uranio. Hay abundancia de otros minerales arcillosos como la vermiculita y la montmorillonita y óxi-hidróxidos de Fe-Ti: goetita y magnetita.

En las Tablas 3 y 4, se muestran los valores mínimo, máximo, promedio, mediana y desviación estándar de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas determinados mediante el análisis químico a las muestras de ambas microcuencas. Estos datos fueron utilizados para calcular los valores de fondo, umbral, subanomalía y anomalía de los elementos químicos analizados.

Según la composición mineralógica (ver Figura 2) se puede interpretar que las rocas fuentes de los sedimentos de la microcuenca Chirimoyo, son rocas sedimentarias, debido a la presencia de cuarzo y calcita principalmente y filosilicatos como moscovita, caolinita y montmorillonita, esto se relaciona a las formaciones Puyango y Ciano, las cuales están compuestas principalmente de: calizas negras, calizas bituminosas, areniscas, limolitas y lutitas.

Se identificaron minerales vanadíferos como sherwoodita, rosita, ronneburgita y sincosita, lo cual corrobora las anomalías geoquímicas de vanadio en el área de estudio. Desde el punto de vista de prospección geoquímica es relevante detectar minerales menas en los sedimentos, lo que indica la cercanía de zonas mineralizadas.

En el caso de la microcuenca Guineo (ver Figura 3), de igual manera se identificaron minerales vanadíferos como sherwoodita y ronneburgita, así como uranospatita el cual es un fosfato secundario de uranio, esto corrobora las anomalías y subanomalías geoquímicas de vanadio y uranio respectivamente en el área de estudio.

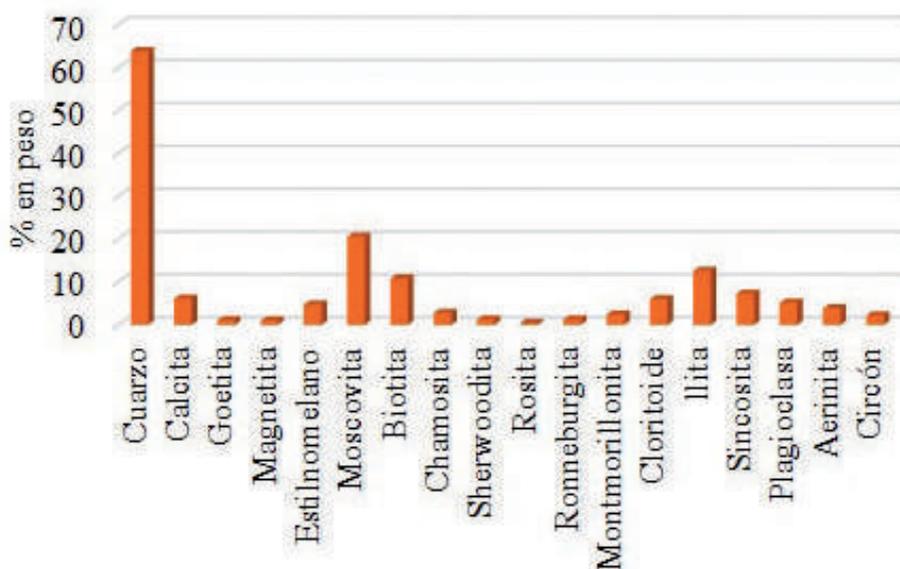


Figura 2. Composición mineralógica promedio de los sedimentos de la microcuenca Chirimoyo.

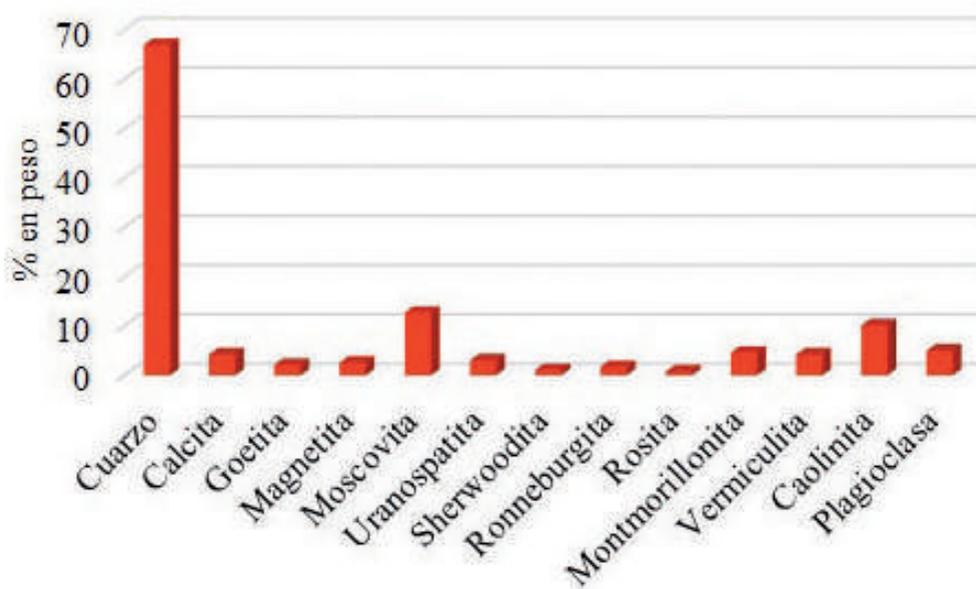


Figura 3. Composición mineralógica promedio de los sedimentos de la microcuenca Guineo.

Las muestras de las microcuencas Chirimoyo y Guineo están compuestas principalmente de Si, Al, Fe y en menor concentración Ca, K y P.

En la microcuenca Chirimoyo se detectó una muestra con alto contenido de P_2O_5 (20,05%) (ver Tabla 3), la cual está compuesta de sincosita que contiene vanadio y calcio. Adicionalmente se detectaron muestras con concentraciones altas de CaO (>4%) compuestas de calcita indicando la fuente calcárea.

La composición química de la cuenca Guineo es similar con valores altos de CaO en algunas muestras, siendo la fuente de estos sedimentos rocas calcáreas.

Se determinó el coeficiente de correlación para los datos químicos de los sedimentos (ver Tablas 5 y 6). En ambos casos se observa la correlación fuerte positiva entre Ca-V (0,84 y 0,86), Ca-Zn (0,76 y 0,90), V-Ni (0,92 y 0,95) y V-Zn (0,97 y 0,87), esto se puede deber a que existan fragmentos de calizas que contengan estos metales (V, Ni y Zn), minerales como la sincosita que contiene Ca y V, por otro lado es probable que se encuentren asociados a la materia orgánica que contienen las calizas y lutitas negras de la Formación Ciano y Formación Puyango, ya que el V por ejemplo puede formar complejos organometálicos como las porfirinas (Gao *et al.*, 2013), los cuales se encuentran en la materia orgánica de origen marino (Huang *et al.*, 2015).

En los diagramas de dispersión (ver Figuras 4A y 4B) de Ca-V en ambas microcuencas, se evidencia la correlación positiva entre calcio y vanadio, lo cual sugiere que entre los fragmentos líticos se encuentran detritos de calizas y/o lutitas calcáreas negras, las cuales como se indicó anteriormente al contener materia orgánica, pueden albergar metales enlazados o absorbidos en su superficie.

De igual manera existe correlación positiva entre calcio y zinc (ver Figuras 5A y 5B), por lo que se puede asumir una procedencia similar de fragmentos de calizas negras o lutitas calcáreas negras, debido a su contenido de materia orgánica se pueden asociar estos metales. La correlación positiva alta entre V-Zn (ver Figuras 6A y 6B) demuestra un origen común para estos metales.

Las correlaciones positivas de Ca-V, Ca-Zn y V-Zn se muestran en las Figuras 4, 5 y 6. Usando parámetros geoestadísticos se calculó el valor de fondo (mediana), umbral (fondo + desviación estándar), subanomalía (fondo + 2desviación estándar) y anomalía (fondo + 3desviación estándar) (Ghandi y Sarkar, 2016), para los elementos analizados en ambas microcuencas, estos parámetros se muestran a continuación (ver Tablas 7 y 8).

Tabla 5. Coeficiente de correlación en las muestras de los sedimentos de la microcuenca Chirimoyo.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	V	U	Zn	Ni	Cu	Co	Cr	Zr	Rb	Sr	
SiO ₂	1,00																			
Al ₂ O ₃	-0,19	1,00																		
CaO	-0,31	-0,30	1,00																	
K ₂ O	0,02	0,53	-0,51	1,00																
Fe ₂ O ₃	-0,36	0,04	0,55	-0,29	1,00															
MnO	-0,03	-0,55	0,49	-0,50	0,51	1,00														
TiO ₂	-0,18	0,01	0,18	0,01	0,22	0,20	1,00													
P ₂ O ₅	-0,93	0,05	0,15	0,02	0,10	-0,05	0,05	1,00												
S	-0,96	-0,13	0,25	-0,45	0,86	0,59	0,33	0,05	1,00											
V	-0,22	-0,51	0,84	-0,58	0,64	0,75	0,13	0,06	0,28	1,00										
U	-0,10	0,53	-0,25	0,87	-0,12	-0,33	-0,17	0,09	-0,13	-0,36	1,00									
Zn	-0,20	-0,49	0,76	-0,57	0,64	0,80	0,07	0,08	0,19	0,97	-0,37	1,00								
Ni	0,40	-0,83	0,91	-0,68	0,65	0,49	-0,47	-0,38	-0,97	0,92	-0,55	0,86	1,00							
Cu	0,06	-0,08	-0,03	-0,23	0,38	0,29	0,02	-0,06	---	0,11	-0,15	0,22	---	1,00						
Co	-0,22	0,10	0,55	-0,06	0,69	0,34	0,09	0,04	-0,98	0,60	0,13	0,61	0,83	0,29	1,00					
Cr	-0,28	0,26	0,41	0,04	0,74	0,40	0,25	0,05	0,87	0,49	0,22	0,46	0,40	0,49	0,69	1,00				
Zr	-0,03	0,04	-0,15	0,05	-0,22	-0,09	0,44	0,03	0,28	-0,41	-0,05	-0,42	-0,55	-0,20	-0,56	-0,08	1,00			
Rb	-0,01	0,10	0,17	0,12	0,58	0,44	-0,02	-0,11	0,81	0,37	0,30	0,43	0,37	0,79	0,56	0,73	-0,24	1,00		
Sr	-0,33	0,10	0,36	-0,47	0,37	0,02	0,20	0,20	0,57	0,19	-0,49	0,16	0,40	0,30	0,17	0,26	0,04	-0,05	1,00	

Tabla 6. Coeficiente de correlación en las muestras de los sedimentos de la microcuenca Guineo.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	V	U	Ni	Cu	Zn	Co	Cr	Zr	Rb	Sr	
SiO ₂	1,00																			
Al ₂ O ₃	-0,09	1,00																		
CaO	-0,12	-0,64	1,00																	
K ₂ O	-0,01	0,89	-0,62	1,00																
Fe ₂ O ₃	-0,12	-0,61	0,56	-0,84	1,00															
MnO	-0,02	-0,49	0,16	-0,73	0,82	1,00														
TiO ₂	-0,18	0,53	0,02	0,38	-0,04	-0,26	1,00													
P ₂ O ₅	-0,22	-0,64	0,89	-0,61	0,56	0,16	0,10	1,00												
S	-0,47	0,41	0,33	0,42	-0,46	-0,61	0,68	0,35	1,00											
V	0,04	-0,65	0,86	-0,50	0,45	0,04	0,01	0,87	0,30	1,00										
U	-0,22	0,09	0,38	0,22	-0,16	-0,41	0,25	0,48	0,63	0,45	1,00									
Ni	0,07	-0,53	0,75	-0,40	0,56	0,38	0,20	0,78	0,55	0,95	0,65	1,00								
Cu	0,18	-0,74	0,63	-0,69	0,72	0,36	-0,30	0,61	-0,37	0,63	0,12	0,61	1,00							
Zn	-0,07	-0,69	0,90	-0,65	0,58	0,14	0,03	0,89	0,11	0,87	0,30	0,65	0,69	1,00						
Co	-0,16	-0,75	0,67	-0,86	0,92	0,69	-0,12	0,67	-0,32	0,58	-0,16	0,53	0,69	0,74	1,00					
Cr	0,02	-0,67	0,69	-0,78	0,91	0,63	-0,04	0,70	-0,13	0,69	0,08	0,67	0,83	0,77	0,88	1,00				
Zr	0,05	0,58	-0,39	0,78	-0,87	-0,78	0,28	-0,34	0,91	-0,19	0,25	-0,34	-0,74	-0,41	-0,82	-0,79	1,00			
Rb	0,09	0,54	-0,29	0,55	-0,31	-0,36	0,28	-0,18	---	-0,24	0,23	-0,25	-0,32	-0,20	-0,43	-0,18	0,43	1,00		
Sr	-0,06	0,03	0,20	0,12	-0,05	-0,29	-0,05	0,00	-0,16	0,17	0,27	0,13	0,28	0,05	-0,14	0,00	-0,01	0,11	1,00	

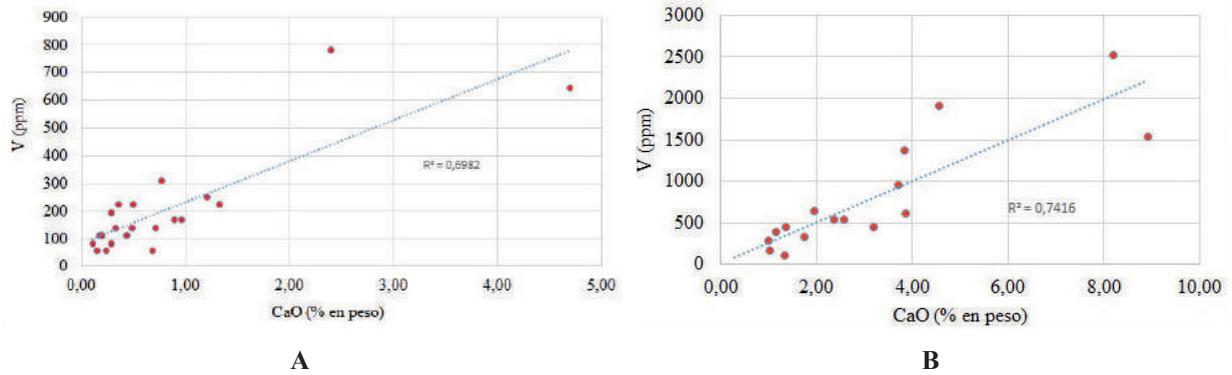


Figura 4. Diagramas de correlación Ca-V. A. Chirimoyo. B. Guineo.

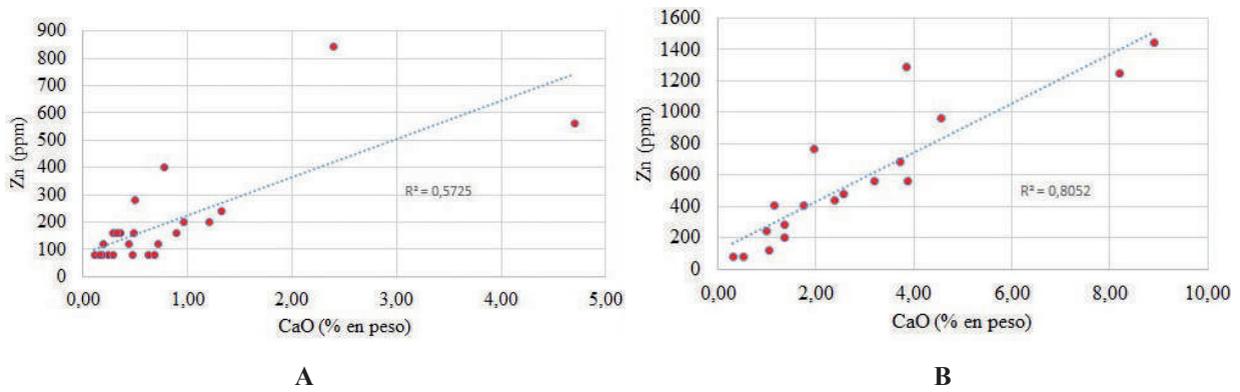


Figura 5. Diagramas de correlación Ca-Zn. A. Chirimoyo. B. Guineo.

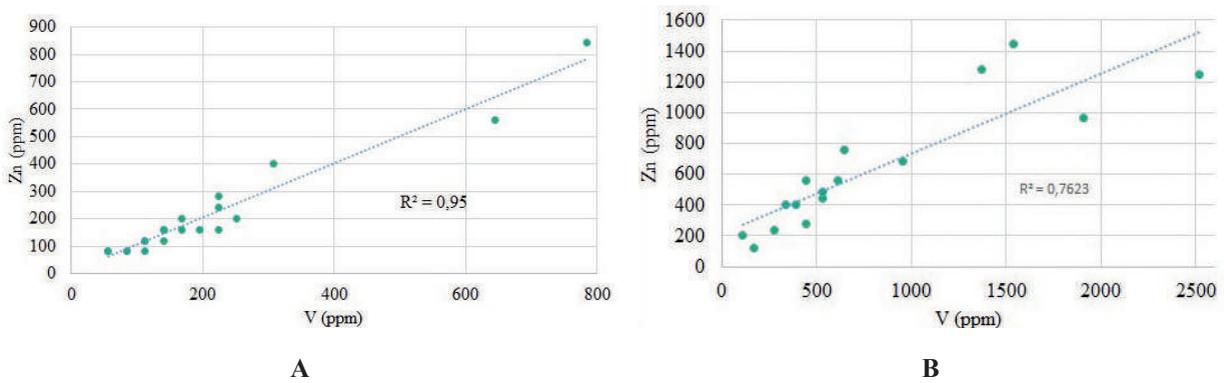


Figura 6. Diagramas de correlación V-Zn. A. Chirimoyo. B. Guineo.

Tabla 7. Valores de fondo, umbral, subanomalía y anomalías para los sedimentos de la microcuenca Chirimoyo.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	S (ppm)	V (ppm)	U (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Zr (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)
Fondo	65,70	18,95	0,49	2,31	6,14	0,15	0,92	0,26	700	140	36	161	79	80	367	376	407	700	150
Umbral	75,99	21,54	1,48	2,94	7,56	0,19	1,02	4,38	987	324	48	343	155	89	493	413	543	979	206
Subanomalía	24,13	2,47	3,57		0,22		8,51		509	60	526	232	99				680	1259	262
Anomalía		3,46			0,26		12,63		693		709	108					816	1538	

Tabla 8. Valores de fondo, umbral, subanomalía y anomalías para los sedimentos de la microcuenca Guineo.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	S (ppm)	V (ppm)	U (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Zr (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)
Fondo	63,70	16,93	2,17	1,58	7,84	0,21	0,88	0,43	525	532	30	79	120	462	440	410	259	100	200
Umbral	75,02	19,42	4,59	2,10	9,33	0,30	0,97	0,69	737	1218	40	265	157	884	596	457	379	128	232
Subanomalía	86,34	21,91	7,01	2,62		0,39	1,07	0,96		1903	50	451		1306			498	156	264
Anomalía					0,47		1,16											184	

DISCUSIÓN

En la Quebrada Chirimoyo se detectaron anomalías de Ca, Mn, P, V, Zn, Cu, Zr y Rb (ver Tabla 7), siendo las más importantes desde el punto de vista de prospección geoquímica las anomalías de P_2O_5 (>12,63% en peso), V (>693 ppm), Zn (>709 ppm) y Cu (>108 ppm) junto con las de CaO (>3,46% en peso) que se relacionan a la presencia de posibles mineralizaciones en las calizas negras y lutitas negras. Además de detectaron subanomalías de U (>60 ppm) y Ni (>232 ppm), los cuales están asociados a las anomalías antes descritas en la roca sedimentarias ricas en materia orgánica.

En la Quebrada Guineo se detectaron anomalías de Mn, Ti y Rb (ver Tabla 8). Además de detectaron subanomalías de CaO (>7,01%) el cual indica la presencia de rocas carbonáticas en el área drenada, P_2O_5 (>0,96%), V (>1903 ppm), U (>50 ppm), Ni (>451 ppm), Zn (>1306 ppm), Zr (>498 ppm) y Sr (>264

ppm), similarmente a las subanomalías detectadas en la Quebrada Chirimoyo, por lo que se propone que puede existir una zona mineralizada en elementos como V, U, Ni y Zn asociada a rocas carbonáticas y que también pueden contener fosfatos, probablemente albergada en las calizas negras bituminosas y lutitas negras calcáreas de las formaciones Puyango, Ciano y Cazaderos.

Basados en los cálculos geoestadísticos de fondo, umbral, subanomalías y anomalías, se construyeron mapas geoquímicos de ambas microcuencas, con el fin de delimitar las áreas más favorables para la prospección de elementos químicos de interés económico (ver Figuras 7, 8, 9 y 10). Según los mapas geoquímicos mostrados anteriormente, las mayores concentraciones tanto de Ca como de P provienen de la zona norte de la subcuenca Chirimoyo, por lo que se deduce que las rocas fuentes en este sector son calcáreas y con presencia de fosfatos.

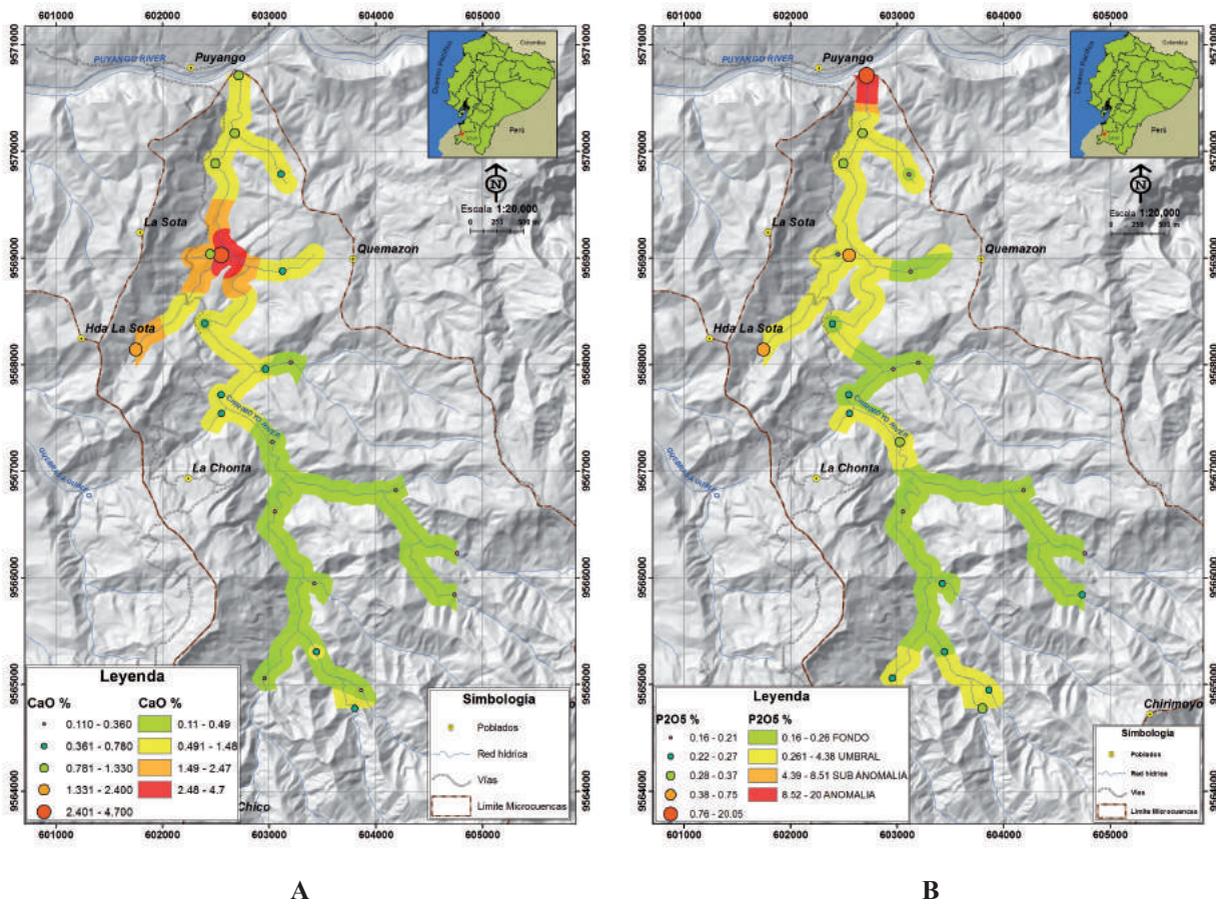
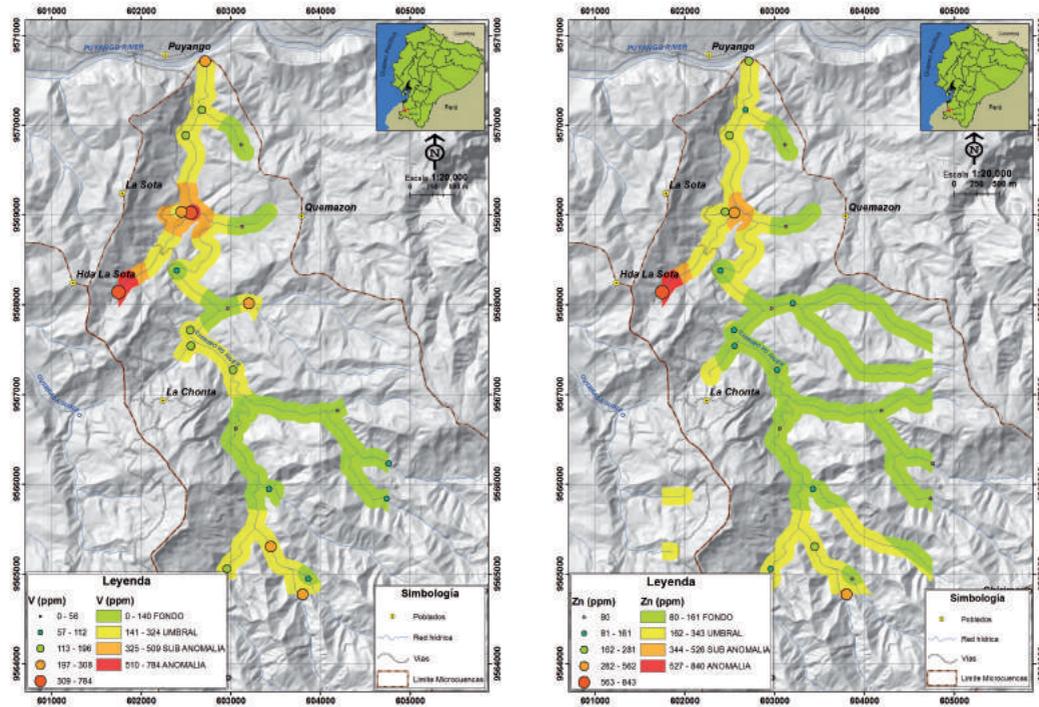


Figura 7. Mapas geoquímicos de: A. CaO y B. P_2O_5 en la subcuenca Chirimoyo.

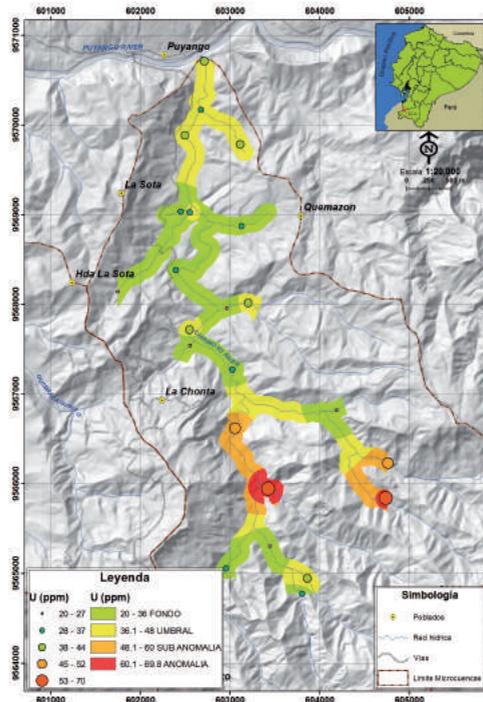
Para el caso de los mapas de anomalías geoquímicas de V, Zn y U, se observa una asociación espacial de los valores anómalos entre V y Zn en la zona noroeste de la subcuenca Chirimoyo, que pueden provenir de las

rocas calcáreas ricas en materia orgánica aflorantes. En el caso del U, se observan valores anómalos al sur de la subcuenca y valores subanómalos al norte, pudiendo indicar dos fuentes ricas en uranio en la zona.



A

B



C

Figura 8. Mapas geoquímicos de: A. V, B. Zn y C. U respectivamente en la subcuenca Chirimoyo.

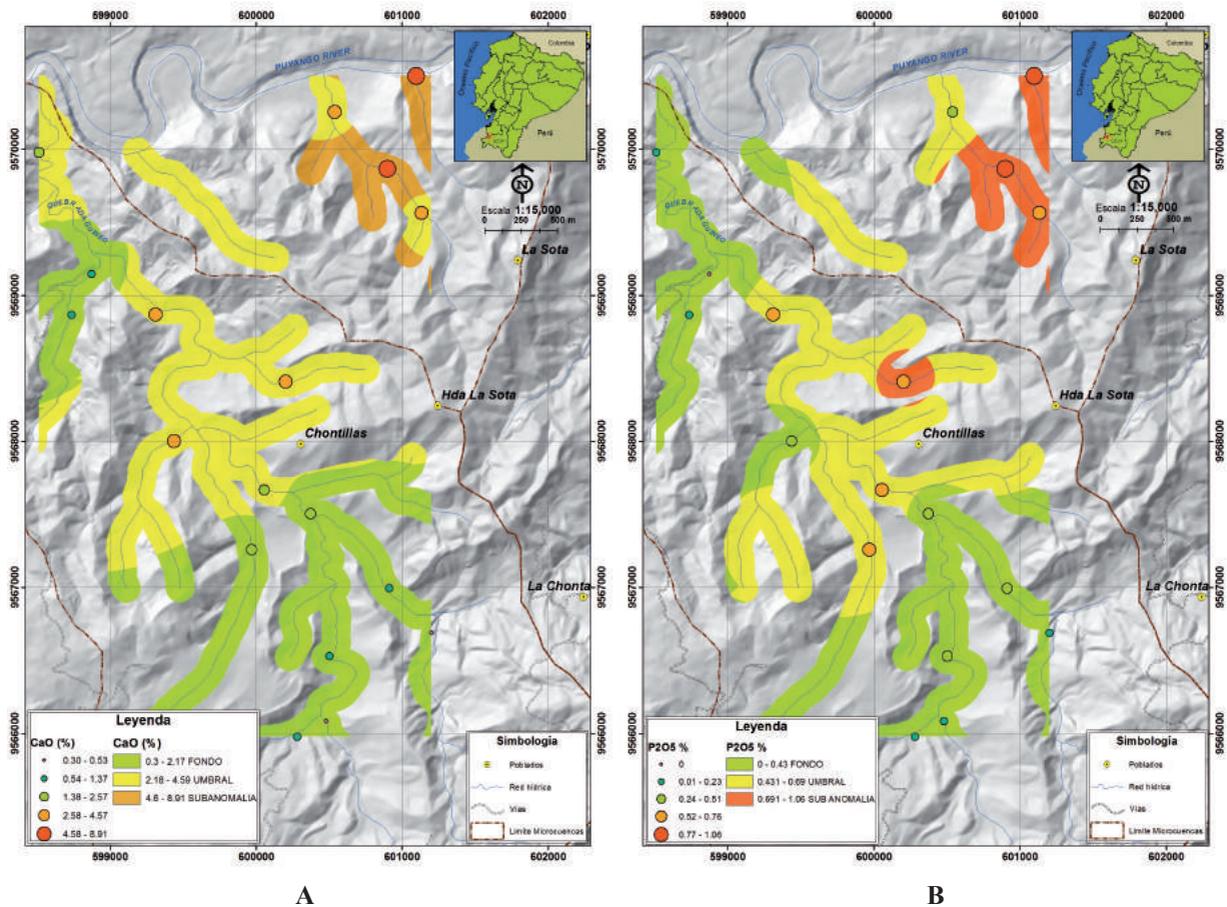


Figura 9. Mapas geoquímicos de: A. CaO y B. P₂O₅ en la subcuenca Guineo.

Especialmente se puede observar que las mayores concentraciones tanto de CaO (>4,6% en peso) como de P₂O₅ (>0,69% en peso) provienen de la zona norte de la subcuenca Guineo, cercano al sector llamado La Sota, por lo que se deduce que las rocas fuentes en este sector son calcáreas y con presencia de fosfatos. Los valores fondos de ambos elementos se encuentran al sur de la subcuenca principalmente.

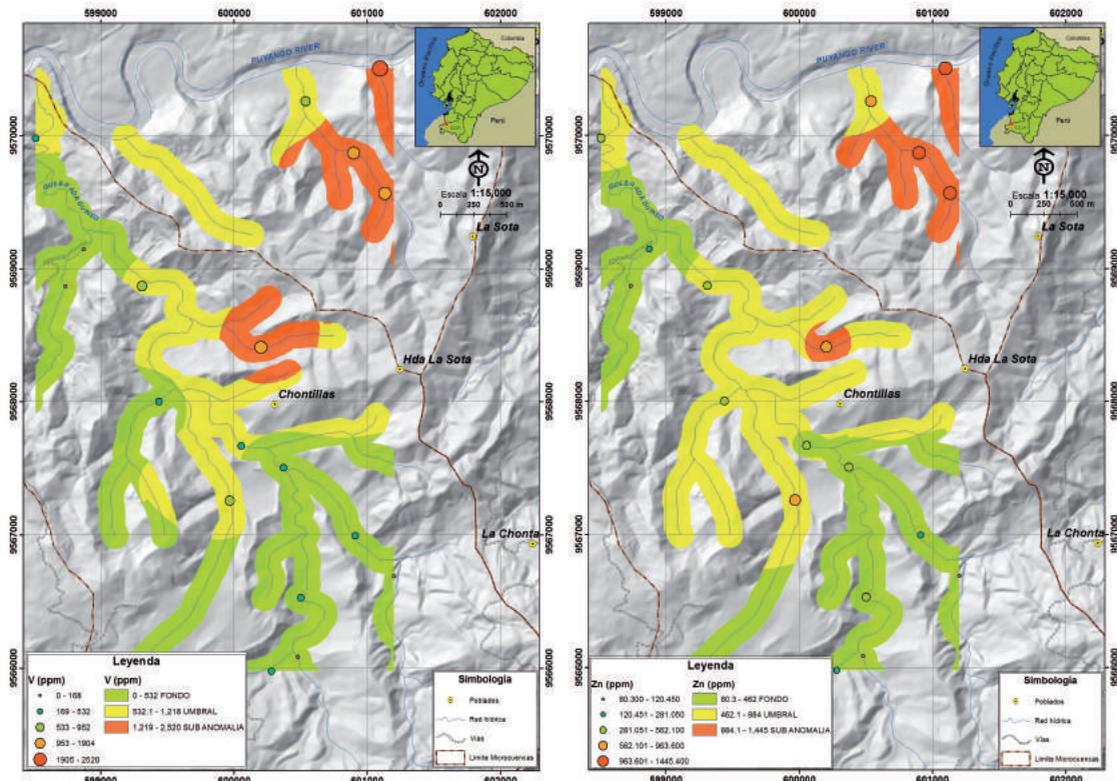
Existe una similitud entre las zonas anómalas de la subcuenca Chirimoyo y las zonas subanómalas de la subcuenca Guineo en estos dos elementos, en ambos casos la zona norte presenta valores anómalos, esto se puede deber a que los sedimentos están siendo drenados de rocas con similar composición mineralógica y química, es decir, de la misma litología.

Según el mapa geológico de la zona de estudio, estas rocas fuentes de los sedimentos pertenecen a

la Formación Puyango, compuesta de calizas negras, calizas bituminosas y lutitas calcáreas.

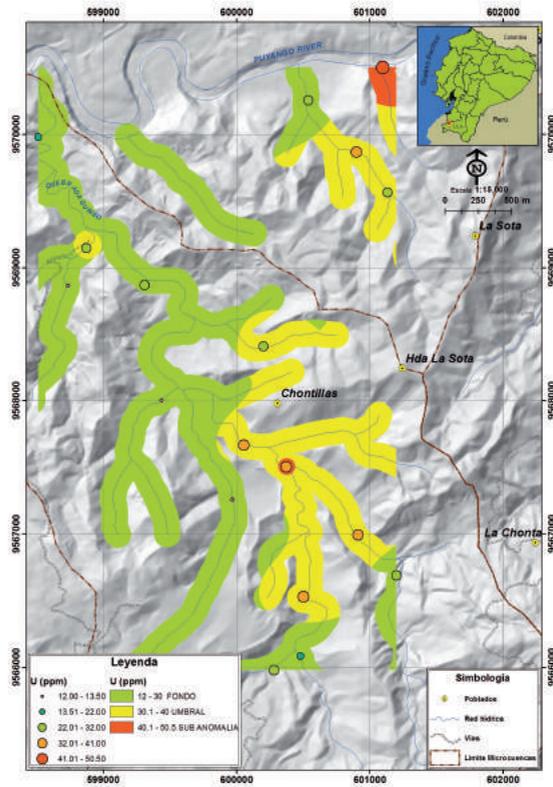
Según los mapas geoquímicos de V y Zn en la subcuenca Guineo, los valores más altos (V>1219 ppm; Zn>884 ppm) se localizan en la parte norte, lo que corresponde al drenaje de las áreas denominadas La Sota y Chontillas. En estas áreas aflora la Formación Puyango principalmente y se asocia a los resultados obtenidos en los mapas geoquímicos de la subcuenca Chirimoyo, lo que indica que hay una posible zona mineralizada en La Sota.

De igual manera las concentraciones más altas de U (>40 ppm) se encuentran en la parte norte, específicamente en unos de los drenajes de la zona de La Sota, relacionado a los valores subanómalos de V y Zn.



A

B



C

Figura 10. Mapas geoquímicos de: A. V, B. Zn y C. U respectivamente en la subcuenca Guineo.

CONCLUSIONES

Según el estudio de prospección geoquímica realizado en sedimentos fluviales de las microcuencas Guineo y Chirimoyo, sector Puyango, se detectan zonas anómalas con vanadio, uranio y zinc.

Los sedimentos con concentraciones más elevadas de V, U y Zn, provienen de las rocas de la Formación Puyango principalmente, la cual esta compuesta de calizas negras, calizas bituminosas y lutitas calcáreas de origen marino. Estas rocas al contener materia orgánica pueden estar albergando una mineralización de estos elementos, debido a que pueden ser trampas geoquímicas de los elementos redox sensibles antes mencionados, corroborando las anomalías radiométricas analizadas en el sector en los años 70's y 80's.

Existen valores anómalos de calcio y fósforo en ambas microcuencas en la zona norte, lo que corresponde a la Formación Puyango, por lo que existen indicadores geoquímicos de que las rocas fuentes en esta zona son calcáreas y contienen fosfatos.

Se han detectado minerales de interés económico en las muestras de sedimentos en ambas microcuencas mediante el análisis de DRX, como las menas de vanadio sherwoodita, ronneburgita, rossita y sincosita, y minerales de uranio como la uranospatita, el cual es un fosfato secundario de uranio, por lo que se infiere que pueda existir una zona mineralizada cercana.

Se debe hacer un estudio geoquímico a detalle en la zona de La Sota, para identificar posibles mineralizaciones de vanadio, uranio y zinc, asociadas a las rocas sedimentarias ricas en materia orgánica de la Formación Puyango, así como de otros elementos metálicos de interés económico como cobre y níquel.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación fue realizado en la Universidad Técnica Particular de Loja, en los laboratorios del Departamento de Geología, Minas e Ingeniería Civil, sección Departamental de Geodinámica, Minería y Metalurgia.

REFERENCIAS

Aguiar, E. (1985). *Exploración de uranio en el Ecuador: Período 1980-1985*. Quito: Escuela Politécnica del Ejército.

Aspden, J.A., Bonilla, W., and Duque, P. (1995). *The El Oro Metamorphic complex, Ecuador: geology and economic mineral deposits*. British Geological Survey.

Bristow, C., y Hoffstetter, R. (1977). *Léxico Estratigráfico Internacional*. Volumen 5, Fascículo 5. Ecuador. Paris: Centre National de la Recherche Scientifique.

Bruneton, P., and Cuney, M. (2016). Geology of uranium deposits. In: I. Hore-Lacy (ed.). *Uranium for Nuclear Power* (pp. 11-52). London, United Kingdom: Elsevier.

Cumberland, S., Douglas, G., Grice, K., and Moreau, J. (2016). Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth Science Reviews*, 159, 160-185. doi: 10.1016/j.earscirev.2016.05.010.

Cuney, M., and Kyser, T. K. (2008). *Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration*. Quebec, Canada: Short Course Series v. 39.

Dill, H. (2010). The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth Science Reviews*, 100(1-4), 1-420. doi: 10.1016/j.earscirev.2009.10.011.

Eguez, A., y Poma, O. (2001). La Cuenca Alamor-Lancones en el Contexto Geodinámico de los Andes de Huancabamba, SW Ecuador. *Cuartas Jornadas en Ciencias de la Tierra*, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

Gao, J., Shen, B., and Liu, J. (2013). Distribution of Nickel and Vanadium in Venezuelan Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, 31(5), 509-515.

Ghandi, S., and Sarkar, B. (2016). Geochemical Exploration. In: S. Ghandi, B. Sarhar (eds.). *Essentials of mineral exploration and evaluation* (pp. 125-158). Amsterdam: Elsevier.

Hale, M., and Plant, J. (1994). Drainage Geochemistry. In: G. Govett. (ed.). *Handbook of Exploration Geochemistry* (pp. 3-761). Amsterdam: Elsevier.

- Hawkes, H.E (1957). *Principles of Geochemical Prospecting*. USA: Geological Survey Bulletin 1000-F.
- Huang, J., Huang, F., Evans, L., and Glasauer, S. (2015). Vanadium: Global (bio)geochemistry. *Chemical Geology*, 417, 68-89. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.09.019.
- IAEA-NEA. (2016). *Uranium 2016: Resources, Production and Demand Red Book*. Nuclear Energy Agency Organization for Economic Co-operation and Development. International Agency Energy Atomic.
- INIGEMM. (2013). *Memoria Técnica, Hoja Geológica Puyango, Escala 1:50.000*. Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico.
- INIGEMM. (2017). *Memoria Técnica Hoja Geológica Puyango, Escala 1:100000. Hoja 21, M VI-F. Quito, Ecuador*. Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico.
- Jaillard, E., Bengtson, P., Bulot, L., Dhont, A., Laubacher, G., and Robert, E. (1996). Stratigraphy of the western Celica Basin (SW Ecuador). *III Symposium International sur la Géodynamique Andine*. St. Malo, France.
- Jaillard, E., Laubacher, G., Bengtson, P., Dhondt, A., and Bulot, L. (1999). Stratigraphy and evolution of the Cretaceous forearc Celica-Lancones basin of southwestern Ecuador. *Journal of South American Earth Sciences*, 12(1), 51-68. doi: 10.1016/S0895-9811(99)00006-1.
- Kennerley, J. (1973). *Geology of the Loja Province, Southern Ecuador*. Institute of Geological Sciences Report 23.
- Lecomte, A., Cathelineau, M., Deloule, E., Brouand, M., Peiffert, C., Loukola, K., Pohjolainen, E., and Lahtinen, H. (2014). Uraniferous bitumen nodules in the Talvivaara Ni-Zn-Cu-Co deposit (Finland): influence of metamorphism on uranium mineralization in black shales. *Mineralium Deposita*, 49(4), 513-533. doi: 10.1007/s00126-013-0502-3.
- Lehmans, B. (2014). Metals in Black Shales. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88(s2), 258-259. doi: 10.1111/1755-6724.12370_6.
- Lewis, S., Henderson, R., Dickens, G., Shields, G., and Coxhell, S. (2010). The geochemistry of primary and weathered oil shale and coquina across the Julia Creek vanadium deposit (Queensland, Australia). *Mineralium Deposita*, 45(6), 599-620. doi: 10.1007/s00126-010-0287-6.
- Pohl, W.L. (2011). *Economic Geology Principles and Practice Metals, Minerals, Coal and Hydrocarbons – Introduction to Formation and Sustainable Exploitation of Mineral Deposits*. Oxford: John Wiley & Sons Ltd.
- Smith, K., and Huyck, H. (1999). An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: G. Plumlee, J. Logsdon (eds.). *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues* (pp. 29-70). Littleton, USA: Society of Economic Geologists, Inc.
- Shoemaker, R. (1977). *La geología y paleontología de los sedimentos cretácicos del valle del río Puyango, provincias de Loja y El Oro, Ecuador*. Subcomisión Ecuatoriana PREDESUR - Towson State University - PREDESUR. Quito - Ecuador. Publicación N°64.
- Thorber, M. (1992). The chemical mobility and transport of elements in the weathering environment. In: C. Butt, H. Zeegers (eds.). *Handbook of Exploration Geochemistry Volume 4* (pp. 79-96) Amsterdam, Holanda: Elsevier.
- Villarreal, J., Levresse, G., Nieto, A., Alexandre, P., and Corona, R. (2016). Geochemistry and geochronology of the Sierra de Gomez Limestone-hosted U deposit, Chihuahua: Implications for distribution of Rio Grande rift mineral deposits in northern Mexico. *Ore Geology Reviews*, 76, 19-34. doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.01.004.

John Luis Manrique-Carreño
ORCID 0000-0003-2494-0497

Galo Alexander Guamán-Jaramillo
ORCID 0000-0001-7854-8365

Trabajo recibido: septiembre 05 de 2018
Trabajo aceptado: noviembre 29 de 2019