



Universidad
Internacional
de Andalucía

TÍTULO

ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES Y K-MEANS
CLUSTERING EN LA MATERIA ORGÁNICA Y LA GEOQUÍMICA DEL
KUPFERSCHIEFER DE TURINGIA Y ALTA SAJONIA, ALEMANIA

AUTOR

Maurizio Cappuccio

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2024
Tutor	Dr. D. Reinaldo Sáez Ramos
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Mineros (2023/24)</i>
©	Maurizio Cappuccio
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2023



Universidad
Internacional
de Andalucía



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



Máster en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales

Análisis de componentes principales y K-means Clustering en la materia orgánica y la geoquímica del Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia, Alemania

Tutor: Dr. Reinaldo Saez.

Autor: Maurizio Cappuccio.

RESUMEN

Los depósitos tipo Kupferschiefer ha demostrado ser uno de los más importantes tanto económica como académicamente, la gran cantidad de investigaciones llevadas a cabo en sus distintos distritos mineros han servido para entender y modelar este tipo de yacimientos.

La finalidad del presente se trabajó consistió en el estudio de la relación entre la materia orgánica en el Kupferschiefer y la mineralización de sulfuros de un total de 42 muestras provenientes de distintos distritos mineros de Turingia y Alta Sajonia, y recolectadas en 4 localizaciones diferentes a través de sondeos, afloramientos e interior de minas. Para estudiar dicha relación se optó por el uso de estadística composicional junto con métodos de análisis de datos como Análisis de Componentes Principales y K-Means Clustering, estos se aplicaron a datos de geoquímica de elementos mayores y composición general junto con índices de Pirolisis Rock-Eval.

Ya que la historia termal de todo el conjunto de muestras es similar debido a la proximidad de estas en el espesor de las capas, los resultados de Rock-Eval permitieron determinar que los cambios relacionados a la maduración de las muestras se encuentran únicamente influenciados por su condición de origen inicial y por la interacción con fluidos hidrotermales, relacionando así la condición de madurez de estas con las acumulaciones de distintos metales, especialmente el Cu.

El análisis de componentes principales aplicado a elementos mayores reveló como el cambio litológico de sedimentos de ambientes transicionales a carbonatos también se relaciona con la acumulación de metales, siendo estos últimos un tapón para la precipitación de sulfuros. Para el caso de la composición elemental, se determinó la existencia de dos grupos de elementos calcófilos dominados por Cu y Pb-Zn, marcando una zonación metálica que se encuentra acompañada por una zonación similar de la maduración y composición de la materia orgánica.

Finalmente se concluyó que la materia orgánica serviría como agente reductor en la precipitación de sulfuros, demostrando que los métodos de análisis utilizados aportaron resultados concordantes con los diversos modelos genéticos existentes.

Palabras clave: Kupferschiefer, Análisis de componentes principales, K-Means Clustering, Pirolisis Rock-Eval, Estadística composicional.

ABSTRACT

Kupferschiefer-type deposits have proven to be one of the most important both economically and academically. The large number of studies carried out in its various mining districts has served to understand and model this type of deposit.

The purpose of this work consisted of studying the relationship between organic matter in the Kupferschiefer and the sulfide mineralization of a total of 42 samples from different mining districts in Thuringia and Upper Saxony. These samples were collected from 4 different locations through drilling, outcrops, and inside mines. To study this relationship, the use of compositional statistics along with data analysis methods such as Principal Component Analysis and K-Means Clustering was chosen. These methods were applied to geochemical data of major elements and overall composition along with Rock-Eval Pyrolysis indices.

Since the thermal history of the entire set of samples is similar due to their proximity in the layer thickness, the results of Rock-Eval allowed us to determine that changes related to the maturation of the samples are influenced only by their initial source condition and interaction with hydrothermal fluids, thus relating the maturity condition to the accumulation of various metals, especially Cu.

Principal component analysis applied to major elements revealed how the lithological change from sediments of transitional environments to carbonates is also related to the accumulation of metals, with the latter acting as a barrier to sulfide precipitation. In the case of elemental composition, the existence of two groups of chalcophile elements dominated by Cu and Pb-Zn was determined, marking a metal zoning that is accompanied by a similar zoning of organic matter maturation and composition.

In conclusion, it was found that organic matter would serve as a reducing agent in sulfide precipitation, demonstrating that the analysis methods used provided results consistent with various existing genetic models.

Keywords: Kupferschiefer, Principal Component Analysis, K-Means Clustering, Pyrolysis Rock-Eval, Compositional Statistics.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Planteamiento del problema	1
2. CONTEXTO GEOLÓGICO	2
2.1 Marco Tectono-Estratigráfico.....	3
2.2 Mineralización del Kupferschiefer.....	5
3. MUESTRAS ESTUDIADAS.....	6
3.1 Ubicación	6
3.2 Estudios Previos	7
4. METODOLOGÍA.....	8
4.1 Geoquímica	8
4.2 Pirólisis Rock-Eval.....	8
4.3 Estadística aplicada	9
4.4 Análisis de componentes principales y estadística robusta	12
5. RESULTADOS.....	13
5.1 Rock-eval pirólisis.....	13
5.2 Geoquímica	14
5.3 Resultados del análisis de componentes principales (RPCA).....	15
5.4 Resultados del Clustering.....	27
6. DISCUSIÓN.....	35
6.1 Análisis de Rock-Eval	35
6.2 RPCA y Clustering.....	37
6.2.1 Elementos mayores	37
6.2.2 Composición elemental	39
7. CONCLUSIONES.....	42
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	49

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Los depósitos de cobre en sedimentos representan un 20% de la producción mundial de Cu, y figuran como los segundos en importancia solo detrás de los pórfidos, siendo a su vez la principal fuente de cobalto (Robb, 2005). Estos depósitos se encuentran distribuidos a nivel mundial, suelen tener una gran extensión lateral al mismo tiempo que una zonación marcada por calcocita, seguidas de bornita, calcopirita y finalmente pirita (Kirkham, 1989). Están genéticamente relacionados con la circulación de fluidos connatos los cuales precipitan metales durante la diagénesis (Robb, 2005). Una de las principales características de estos depósitos de Cu en sedimentos es que los niveles mineralizados suelen estar asociados a pizarras negras depositadas entre capas rojas de origen continental y evaporitas (Oszczepalski *et al*, 2019), tal es el caso de los dos depósitos más importantes del mundo como el Cinturón de Cobre, en África Central; y el distrito minero Kupferschiefer en Europa Central.

El Kupferschiefer se encuentra al este de los Montes Sudetes, entre el oriente de Alemania y el occidente de Polonia (Speczik *et al*, 2005). Este es uno de los distritos de cobre en sedimentos más grandes del mundo y ha tenido actividad minera relacionada a sus yacimientos durante muchos siglos (Borg *et al*. 2012). La importancia histórica, así como la relevancia geológica, hacen que se hayan escrito una gran cantidad de artículos relacionados al Kupferschiefer, siendo este, además, uno de los modelos teóricos de referencia para otros casos a nivel mundial (Oszczepalski *et al*, 2019).

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los modelos genéticos de la mineralización del Kupferschiefer sugieren que la materia orgánica jugó un papel clave en los procesos metalogénicos (Bechtel *et al*, 2002). Partiendo de datos geoquímicos orgánicos e inorgánicos, y resultados de pirolisis, en muestras de varios distritos del Kupferchiefer en Alemania, con este trabajo, se pretende establecer la correlación entre los valores obtenidos en los ensayos de pirólisis y la composición química de cada muestra. Para ello, se han utilizado métodos estadísticos y computacionales complejos, incluidas técnicas Machine

Learning. De este modo, se pretende profundizar en el conocimiento de los procesos genéticos implicados en las mineralizaciones.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

Vaughan *et al* (1989) describen los yacimientos tipo Kupferschiefer como una fina pero muy continua capa de pizarras y margas bituminosas de origen marino y de potencia variable que puede ir desde los 30 cm hasta los 4 m como se observa en la Figura 1.

Se extiende por el centro y norte de Europa abarcando a Polonia, Alemania, Dinamarca, Lituania, Países Bajos, y Rusia en su enclave de Kaliningrado. El equivalente lateral en las Islas Británicas se conoce como “*Marl Slate*” (Hirst & Dunham, 1963; Sweeney *et al*, 2006) abarcando en total una superficie de más de 600.000 km² (Figura 2). Este mismo autor señala que el Kupferschiefer también es una de las primeras entidades estratigráficas estudiadas por Lehmann en 1756. Estratigráficamente, este horizonte se encuentra en la zona basal Grupo Zechstein en contacto con la parte superior del Grupo Rotliegend (Zientek *et al*, 2015).



Figura 1. Nivel del Kupferschiefer en la mina de Wettelrode (Sangerhausen, Alemania)

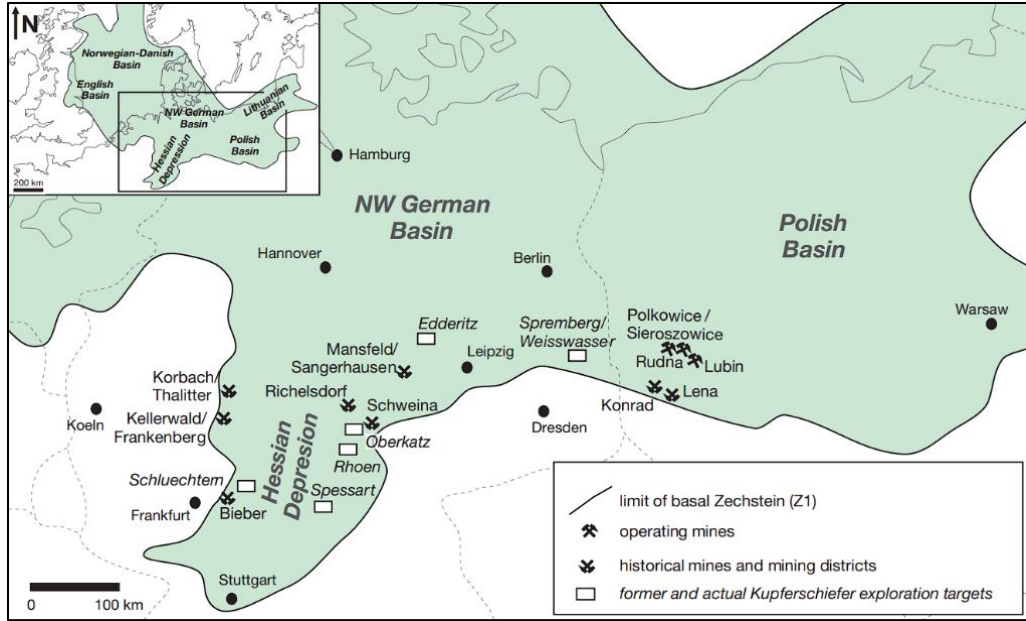


Figura 2. Extensión del Kupferschiefer. Extraído de Borg *et al* (2012)

2.1 MARCO TECTONO-ESTRATIGRÁFICO

Borg *et al* (2012) señalan que el Kupferschiefer se depositó en la Cuenca de Europa Central, y que se generó como resultado de la Orogenia Varísca. La cuenca ha sido dividida en tres de orden menor (Vaughan *et al*, 1989), siendo estas la Cuenca del Mar del Norte, la Cuenca de Alemania del Norte (Figura 3) y la Cuenca Polaca.

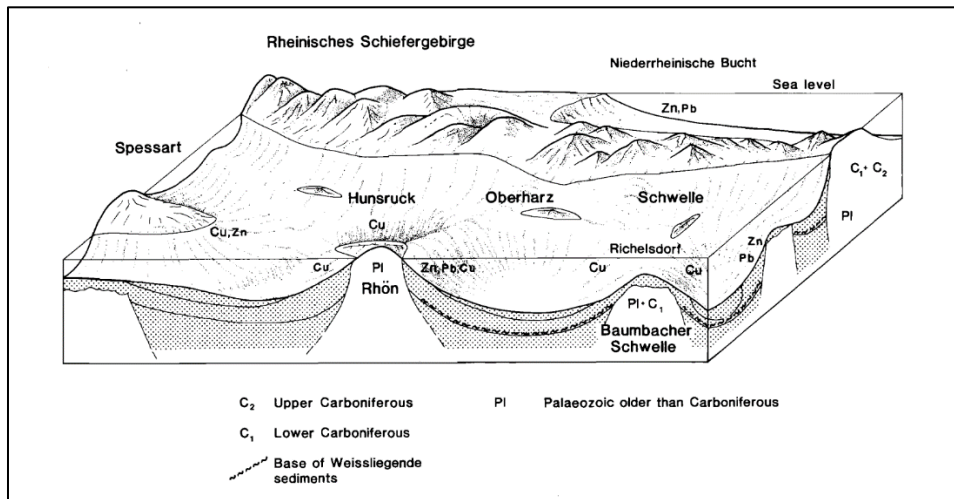


Figura 3. Reconstrucción paleogeográfica de la Cuenca de Alemania del Norte. Extraído de Vaughan *et al* (1989)

La Orogenia Varisca representó uno de los mayores eventos condicionantes de las configuraciones geológicas de Europa a finales del Paleozoico. El resultado en el centro del continente al finalizar el Carbonífero se vio reflejado como una serie de elevaciones, de las cuales actualmente solo queda el Macizo de Bohemia como remanente. Las zonas deprimidas actuaron como cuencas receptoras para los sedimentos producto de la erosión de los relieves resultantes de la orogenia (Vaughan *et al*, 1989). De esta manera, el Grupo Rotliegend se desarrolló durante la parte inferior del Pérmico como el relleno siliciclástico de las cuencas intracratónicas con algunos episodios volcánicos intercalados en su parte basal (Borg *et al*, 2012).

El relleno siliciclástico finalizó con la transgresión abrupta del Mar de Zechstein (Glennie, & Buller, 1983). Asociada a la transgresión se depositó una capa de conglomerados conocida como Weissliiegend (Borg *et al*, 2012). Estos conglomerados representan el sustrato sobre el que se dispone el Kupferschiefer, que simboliza el primer depósito marino bien desarrollado. Incluye diferentes facies con variaciones locales condicionadas por la paleogeografía (Vaughan *et al*, 1989). Basándose en datos estratigráficos, paleomagnéticos, paleontológicos e isotópicos, la edad del Kupferschiefer se ha aceptado en el rango entre 258 y 260.4 Ma (Alderton *et al*, 2016).

Finalmente, el Grupo Zechstein se desarrolla sobre el Kupferschiefer, condicionado por eventos extensionales durante el Triásico que controlaron la tasa de subsidencia. Esto quedó evidenciado en la evolución estratigráfica de este Grupo por diversos ciclos de calizas y margas intercaladas con rocas evaporíticas como se muestra en la Figura 4 (Borg *et al*, 2012).

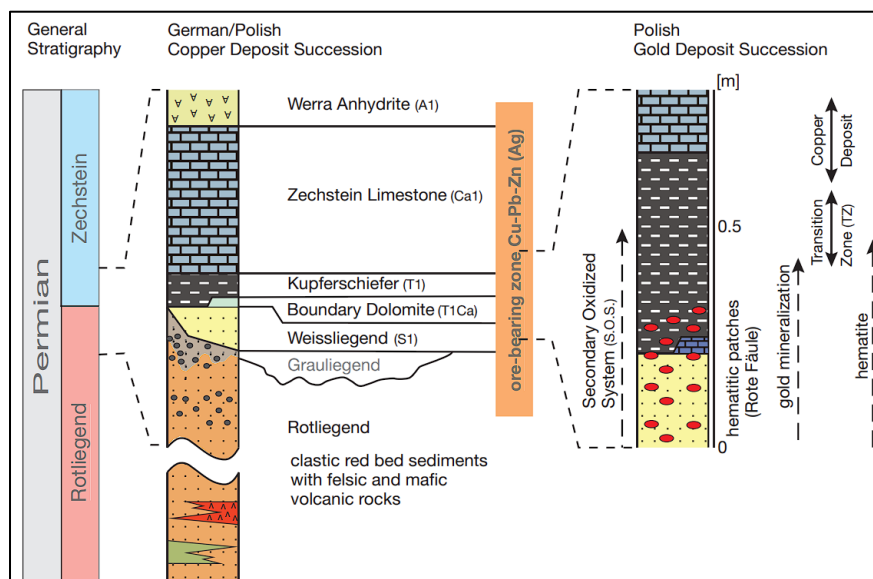


Figura 4. Columna estratigráfica del Pérmico en el centro de Europa. Extraído de Borg *et al* (2012)

2.2 MINERALIZACIÓN DEL KUPFERSCHIEFER

El origen de la mineralización del Kupferschiefer ha sido un tema de intenso debate hasta la actualidad, dando una gran variedad de hipótesis y propuestas que pueden diferir en pocos o muchos aspectos. Hay modelos que involucran vulcanismo y actividad hidrotermal (Keith *et al*, 2018), otros invocan corrientes convectivas sin-sedimentarias (Jowett, 1986); y hay autores que además señalan que existieron diversas etapas de mineralización relacionadas con la evolución del proceso sedimentario de la unidad (Alderton *et al*, 2016).

Independientemente del origen de los fluidos, autores como Sverjensky (1987) o Alderton *et al* (2016) mencionan que la precipitación de los metales se produjo cuando un fluido oxidado entro en contacto los sedimentos ricos en materia orgánica del Kupferschiefer, e incluso con otros fluidos más reductores. Alderton *et al* (2016) también destaca que la precipitación de estos metales estuvo acompañada de procesos de sulfato reducción, en principio bacteriana, y a mayor temperatura, termoquímica.

Bechtel *et al* (2001) demuestran la relación entre las características geoquímicas de la materia orgánica contenida en las pizarras negras y la formación de la mineralización. La conclusión más importante es que estas dos variables están directamente ligadas debido a que son influenciadas por condiciones del medio en las que se encuentran, entendiéndose esto como el estado de oxidación/reducción o el ambiente óxico/anóxico en el sistema. Bechtel *et al* (2002) utiliza para su análisis los índices que se obtienen a partir del ensayo de pirólisis en las muestras de pizarras negras, junto con isótopos de azufre y oxígeno para demostrar que el modelo de zonación regional de los sulfuros metálicos tiene concordancia en los distintos frentes de estudio, es decir, tanto en la geoquímica orgánica como en la inorgánica. Además, sugieren la formación de la mineralización a partir de una salmuera oxidante que al infiltrarse en la secuencia sedimentaria reductora disminuye los niveles de Eh promoviendo la precipitación de los metales en forma de sulfuros. El análisis de los isótopos de S indica que el azufre contenido en los sulfuros de la mineralización está relacionado con procesos de sulfato reducción bacteriana justo al finalizar el depósito del Kupferschiefer (Bechtel *et al*, 2002).

3. MUESTRAS ESTUDIADAS

Para el presente estudio se analizaron un total de 42 muestras, recolectadas en el marco de proyectos MOS en el año 2018. Las muestras se tomaron en afloramientos sobre el terreno, en el interior de la mina Wettelrode y en testigos de sondeos pertenecientes al Servicio Geológico de Alta Sajonia. Para los análisis se seleccionaron 50 gramos representativos de cada muestra.

3.1 UBICACIÓN

Las muestras fueron recolectadas al este de Alemania, específicamente de las regiones de Turingia y Alta Sajonia (Figura 6), a partir de sondeos y visitas a afloramientos como señala Martínez (2022); quien dividió cada región de donde se recuperaron las muestras delimitando un total de 4 zonas. Este mismo autor explica que las muestras fueron recuperadas del horizonte del Kupferschiefer conservando su posición en la columna de muro a techo, así mismo, también establece la distancia entre cada muestra dentro de un mismo horizonte.

Según Martínez (2022) en la Zona 1 se extrajeron un total de 15 muestras a partir de los sondeos Fe Mötzelbach 2/1961 (10 muestras) y Fe Mötzelbach 6/1963 (5 muestras); en la Zona 2 las 9 muestras provienen a partir de un único sondeo denominado Kal Kieselbach 4E/1960; la Zona 3 se diferencia ya que las 11 muestras provienen de dos afloramientos, Lange Wand y Stollenmundloch 2, los cuales se encuentran cercanos; y finalmente, la Zona 4 presenta un total de 7 muestras extraídas en el interior de la mina Wettelrode, distribuidas en dos puntos (Tabla 1). Una gran ventaja que presenta la configuración del muestreo realizado es que la distancia es adecuada para estudiar procesos tanto locales como regionales de pequeña escala.

La siguiente tabla recapitula la información expuesta en párrafos anteriores añadiendo a su vez detalles de cada nivel de muestreo.

Tabla 1. Muestras del Kupferschiefer. Modificado de Martínez (2022)

Zona	Ubicación	Total	Potencia	Profundidad
1	Fe Mötzelbach 2/1961	10	80 cm	592.2 – 593 m
	Fe Mötzelbach 6/1963	5	80 cm	548.5 – 549.3 m
2	Kal Kieselbach 4E/1960	9	4.5 m	422.8 – 427.3 m
3	Lange Wand	6	55 cm	Aflorando
	Stollenmundloch 2	5	40 cm	Aflorando
4	Wettelrode B	3	20 cm	Interior de la mina
	Wettelrode C	4	40 cm	Interior de la mina

3.2 ESTUDIOS PREVIOS

Las muestras consideradas para este trabajo fueron estudiadas previamente por Martínez (2022), centrándose particularmente en el análisis de las litofacies y la geoquímica inorgánica. Los resultados derivados de este trabajo previo se han considerado como referencia para el desarrollo del presente.

El análisis de las litofacies permitió describir las 4 zonas de muestreo como pizarras negras correspondientes al nivel del Kupferschiefer con pequeñas variaciones locales en cada punto de recolección. En Fe Mötzelbach 2/1961 las pizarras se alternan de manera centimétrica con pizarras arenosas, mientras que en Fe Mötzelbach 6/1963 las pizarras tiene facies más arenosas y se alternan con areniscas finas. En la Zona 2 de Kal Kieselbach 4E/1960 las intercalaciones entre pizarras negras y areniscas finas son milimétricas, mientras que, la Zona 3 se caracteriza principalmente por presentar secuencias monótonas de pizarras negras. Por último, en la Zona 4 las pizarras se alternan con areniscas finas.

En cuanto a la geoquímica, Martínez (2022) hace un trabajo exhaustivo de las relaciones elementales de cada muestra, utilizando como estándar los datos del Post Archean Australian Shale (PAAS). Este análisis permitió determinar anomalías, obtener parámetros y asociar procesos geológicos. Para ello se utilizaron gráficos ternarios y binarios, destacando los diagramas A-CN-K y A-CNK-FM (Nesbitt & Young, 1989), y Th-Sc-Zr (Bhatia & Crook, 1986). El resultado más relevante fue que existe una relación robusta entre las litofacies y la geoquímica de las muestras, y que en general, el aporte de sedimentos a la cuenca provenía de fuentes similares.

Para la modelización del medio sedimentario, Martínez (2022) utilizó diagramas binarios del tipo C_{org} vs C_{tot} , S_{tot} vs C_{tot} , C_{org} vs S_{tot} (Berner, 1982; Dean & Arthur, 1989; Leventhal, 1995). Los resultados obtenidos permitieron determinar que los procesos de sulfato-reducción fueron insuficiente ocasionando una escasez de S, especialmente en las muestras de techo. Como causa de la insuficiencia, Martínez (2022) sugiere la existencia de una parte significativa de materia de origen continental, excepto en la zona que representaría una cuenca cerrada y aislada del resto de zonas. Otro diagrama usado por Martínez (2022) fue V/Cr vs $V/(V+Ni)$; ya que, a partir de este, autores como Jones & Manning (1994) y Hoffman *et al* (1998) determinan condiciones del medio sedimentario como ambientes euxínicos, anóxicos y óxicos. De esta manera, Martínez (2022) establece unas condiciones anóxicas generales en todas las zonas, exceptuando el techo de las

zonas 1 y 2 las cuales varían a un ambiente óxigenado. Los diagramas de S_{tot} vs Fe (Leventhal, 1995) utilizados por Martínez (2022) sugieren que el factor limitante para la formación de sulfuros fue la cantidad de S disponible en el sistema y no los metales. La relación entre el C_{org} vs U_{auth} (Wignall & Myers, 1988; McManus *et al*, 2005; Morford *et al*, 2009) según Martínez (2022) refuerza la teoría del ambiente anóxico generalizado en la cuenca. Los diagramas Mo_{EF} vs U_{EF} (Algeo & Tribovillard, 2009) señalarían que la zona 1 evolucionó de condiciones euxinicas a anoxicas mientras que las demás zonas serían esencialmente anoxicas según Martínez (2022).

Finalmente, Martínez (2022) comparó los valores de elementos metálicos, azufre, carbono y elementos sensibles a las condiciones redox a lo largo de la columna de cada sitio de muestreo y en base a toda esta información concluyó que estas condiciones también actuaron como condicionante para la precipitación de sulfuros de Cu, Zn y Pb.

4. METODOLOGÍA

4.1 GEOQUÍMICA

Las muestras fueron analizadas en el laboratorio comercial de la empresa SGS de Huelva para obtener la abundancia de los elementos mayores y generales a través de diferentes métodos. Los elementos mayores se obtuvieron a partir de fluorescencia de rayos X mediante fusión con borato. En cuanto a los elementos minoritarios y traza, se utilizó tanto ICP masas como de emisión, mediante digestión por agua regia. La concentración de los elementos refractarios fue obtenida con fusión con peróxido de sodio. Finalmente, para el S, C, y C_{org} se utilizó análisis de combustión infrarroja. En los Anexos 1 y 2 se presentan los resultados de los análisis de geoquímica de elementos mayores y generales de cada muestra.

4.2 PIRÓLISIS ROCK-EVAL.

El ensayo de pirólisis se llevó a cabo juntamente con los de la geoquímica en el laboratorio de SGS en Huelva. McCarthy *et al* (2011) explica el proceso de evaluación de pirólisis Rock-Eval en rocas generadoras de petróleo (principalmente pizarras negras); este método fue desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo y básicamente consiste en someter a las rocas a temperaturas muy elevadas de manera que se catalizan las condiciones que tardarían millones de años en

alcanzarse en un medio sedimentario común. Se utilizan sólo 100 mg de muestra los cuales son calentados de manera programada, y en atmosfera inerte, en etapas que oscilan entre los 100 y 850 °C, esto ocasiona que se liberen compuestos orgánicos que son detectados a través de un equipo de ionización de llama, mientras que el CO y CO₂ se miden con detectores infrarrojos. Todas estas mediciones se registran en un gráfico denominado “pirograma” que suele constar de tres a cinco picos que registran el CO₂ liberado durante el calentamiento progresivo y programado de la muestra. Cada uno de estos picos arroja información valiosa. El primer pico el representa los hidrocarburos libres que se pueden destilar, al aumentar la temperatura, por cada gramo de muestra. El segundo pico corresponde a los hidrocarburos residuales y la temperatura en la que se alcanza este también se registra como T_{max}. El tercer pico representaría el CO₂ liberado en el craqueo térmico de los hidrocarburos. Estos picos permiten a su vez, obtener índices claves en la prospección de hidrocarburos ya que a partir de estos se puede relacionar el tipo de materia orgánica, su grado de madurez, el tipo de hidrocarburo que generó, entre otras cosas (Anexo 3).

4.3 ESTADÍSTICA APLICADA

Un aspecto importante a tener en cuenta en el tratamiento estadístico de datos geoquímicos que se encuentran en un campo especial de la estadística denominado “datos composicionales” (Aitchison, 1986). Básicamente se tratan de datos cuya suma representa una proporción constante por cada muestra; en geoquímica, esto se podría entender como que el porcentaje en peso de cada elemento está relacionado con los demás porque la sumatoria de todos debe dar un valor próximo al 100% (Aitchison, 1982). Alperin (2013) menciona que existen por lo menos tres errores que se deben tener en cuenta al tratar con datos de suma constante. En primer lugar, existiría un sesgo en las correlaciones, ya que la variación de un solo dato significaría que el resto debe variar también para mantener la proporción. También se generan incoherencias composicionales, y finalmente, los métodos de análisis estadísticos básicos presentan problemas al correlacionar los datos, principalmente aquellos que dependen de un espacio vectorial real y de operaciones de geometría euclidiana. Es por eso por lo que estos datos matemáticamente crudos están condicionados a la llamada “Geometría de Aitchison” (Jasson *et al*, 2022).

En este trabajo, los datos de la geoquímica inorgánica se analizan y comparan siguiendo una serie de pautas propuestas por varios autores (Reimann & Filzmoser, 2000; Jason *et al*, 2022; Filzmoser & Hron, 2016; Davis, 2002) para el tratamiento estadístico de datos geoquímicos,

utilizando diversas librerías del lenguaje de programación Python para la manipulación, limpieza y análisis gráfico de los datos (Petrelli, 2021. McKinney, 2013). Reimann & Filzmoser (2000) mencionan que todo análisis estadístico debería empezar por ese estudio de la distribución de las variables, sin embargo, al tratarse de datos geoquímicos, estos se encuentran condicionados a los resultados de las mediciones de equipos que están limitados en la cantidad de un elemento que pueden medir, y que, por lo tanto, en muchos casos existe un alto porcentaje de datos con valores inferiores a los de sus límites de detección. Estos autores también mencionan una serie de criterios que deberían tomarse en cuenta para cualquier análisis de datos geoquímicos. Para dar robustez al estudio, se han aplicado una serie de filtros a cada variable según el orden propuesto por Jasson *et al* (2022):

- 1) Más del 70% de los datos presenta valores por encima del límite de detección de cada elemento.
- 2) La variable no presenta valores nulos en ninguna muestra.
- 3) La media de cada variable es 10 veces mayor al límite de detección.

El proceso de limpieza de los datos se hace con Python y el entorno de desarrollo Jupyter Notebook. De los 63 elementos evaluados, fueron descartados 14 (Cr₂O₃, Ge, Hf, In, Nb, Sn, Ta, Te, W, Yb, Tm, Ba, Sb, Ti).

A partir de la limpieza primaria de los elementos, tanto Reimann & Filzmoser (2000) como Jasson *et al* (2022), recomiendan evaluar la distribución de los datos para observar su distribución y asegurarse que se asemeja a la normalidad, ya sea con los datos crudos o log-transformados. Esto es de suma importancia ya que la mayoría de los métodos y técnicas estadísticas de análisis parten de la asunción de que la distribución de probabilidad de los datos es normal, por lo tanto, si esto no se comprueba y corrige, los análisis posteriores arrojarán datos de dudosa credibilidad. Bechtel *et al* (2002) menciona que esta comprobación se puede realizar gráficamente a través de histogramas, diagramas de densidad, gráficos de bigotes y, gráficos q-q, entre otros, o también a través de las clásicas pruebas analíticas de normalidad como la de Shapiro-Wilk o Kolmogórov-Smirnov.

Al utilizar el método de Shapiro-Wilk en los datos crudos y log-transformados, y usando un valor de Alpha igual a 0.05, se obtiene que 29 elementos no cumplen con la condición de normalidad (incluyendo el S, Cu, Zn y Pb), esto se debe principalmente a valores atípicos de picos

máximos en las zonas mineralizadas. El resto de los elementos se comporta de manera normal según esta prueba.

La revisión gráfica aporta resultados similares a los de Shapiro-Wilk como se observa en la Figura 5, ya que los valores del contenido de SiO₂ de las diversas muestras presenta una distribución que se asemeja a la normalidad tanto en datos crudos como los log-transformados.

A partir de este punto, se optó por la transformación logarítmica centrada (clr) sugerida y utilizada por autores como Reimann & Filzmoser (2000), Bern *et al* (2019), Jasson *et al* (2022). Esto se logra usando el lenguaje de programación R y el entorno de desarrollo RStudio. Esta transformación además presenta un comportamiento más cercano a la normalidad que los propios datos crudos o log-transformados (Jasson *et al*, 2022) como se observa en la Figura 6 que muestra tres gráficos Q-Q correspondientes a los datos de C crudos, log-transformados y clr-transformados.

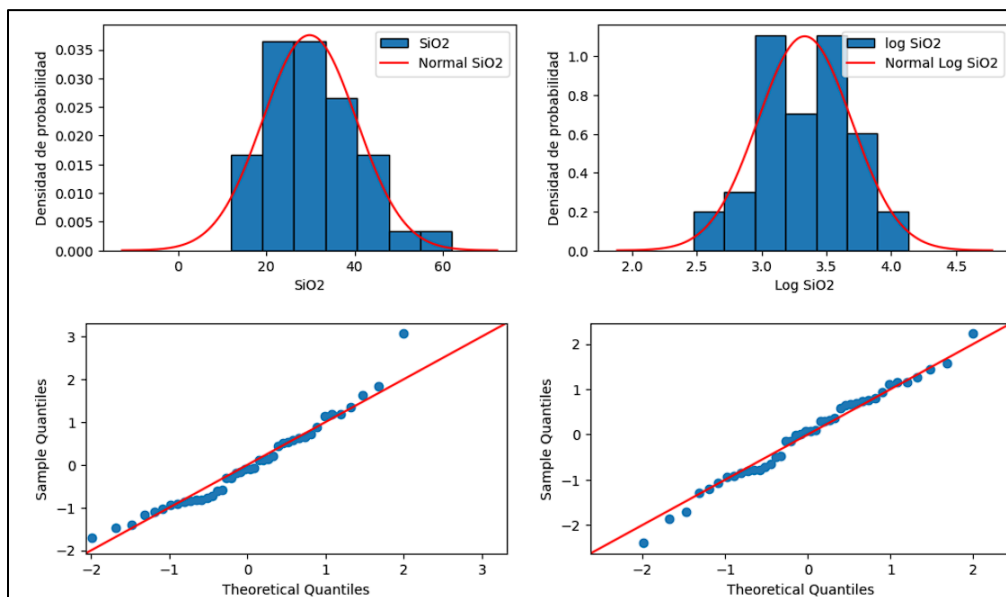


Figura 5. Gráficos de Densidad de Probabilidad y Q-Q de SiO₂ y log(SiO₂)

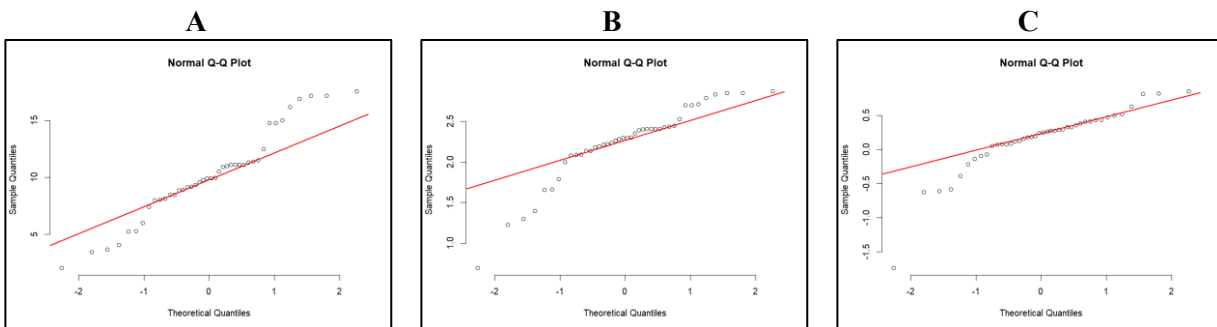


Figura 6. Comparación de Gráficos Q-Q del C. A) Data cruda. B) Data Log-transformada. C) Data clr-transformada

Seguidamente a la limpieza y transformación de los elementos, se comparan y agrupan los REE en dos grupos, siendo estos LREE (Ce, La, Eu, Gd, Nd, Pr, Sm) y HREE (Lu, Tb, Y, Yb, Dy, Er, Ho) como ya hicieron Jasson *et al* (2022) en su momento.

4.4 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES Y ESTADÍSTICA ROBUSTA

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica de análisis de datos y aprendizaje de máquina (Machine Learning) utilizada en los estudios multivariados (Filzmoser *et al*, 2009). Se basa en la reducción de dimensionalidad de los datos conservando a su vez la mayor cantidad de varianza posible y relacionando las variables (Jolliffe, 2002). Sin embargo, se ha demostrado que esta técnica es muy sensible a los valores aislados que se encuentren fuera de los límites de la normalidad estadística, y, que es recomendable utilizar datos transformados (Aitchison, 1982). Teniendo en cuenta que el PCA depende de la geometría euclídea, y como se ha explicado anteriormente esto representa un problema para los datos geoquímicos, se ha optado por seguir la recomendación de Reimann & Filzmoser (2000) y se ha aplicado este método de manera robusta y con los datos clr-transformados, de esta manera, el PCA no estaría tan condicionado a la distribución natural de estos, pero a su vez, no perdería su efectividad al momento de encontrar correlaciones.

Para aplicar el PCA de manera robusta, se ha hecho uso del lenguaje de programación R y su entorno de desarrollo RStudio. Se ha utilizado el método “princomp.rmult” desarrollado y explicado por Boogart *et al* (2023) y que se basa en el algoritmo diseñado por Hubert *et al* (2005), que utiliza el método del mínimo determinante de covarianza (MCD) de Rousseeuw & Van Driessen (1999). Este método se ha aplicado en conjunto para los datos de geoquímica general, distinguiendo entre elementos mayores, minoritarios y trazas, y los índices obtenidos de los pirogramas. De este modo, se estudian procesos que afecten a la composición de los elementos más representativos de las rocas, y aquellos que se encuentran en forma de trazas y son afectados por cambios más sutiles durante la sedimentación y diagénesis, así como posteriores cambios que alteren el medio.

5. RESULTADOS

5.1 ROCK-EVAL PIRÓLISIS

Los valores de los picos obtenidos en los pirogramas permiten obtener una serie de índices que han sido relacionados con el tipo de materia orgánica y su grado de maduración en la roca (Krevelen, 1950). El método más conocido y usado para obtener la relación antes expuesta es a través de una serie de gráficos, de los cuales el Pseudo Van Krevelen, T_{\max} vs HI, y TOC vs S2 son los más relevantes (Hart & Steen, 2015). Según Hart & Steen (2015). El primero de estos diagramas serviría para determinar el tipo de kerógeno de una muestra; el segundo tipo de gráfico se usa principalmente para deducir la madurez térmica. En la industria del petróleo esto se asocia a las diferentes ventanas de producción de hidrocarburos que atraviesa una roca generadora. Finalmente, el tercer diagrama se usa para complementar la información aportada por los dos anteriores y caracterizar el origen de la materia orgánica de la muestra (McCarthy *et al*, 2011).

Los Anexos 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 muestran los diferentes gráficos con los puntos correspondientes a los valores de cada muestra por punto de recolección. Los puntos, en los gráficos, están ordenados de manera creciente de muro a techo de la capa del Kupferschiefer, de manera que, el punto 1 en cualquier gráfico representa la parte más basal de la unidad y así hasta el valor máximo del techo.

En general, en los gráficos Pseudo Van Krevelen, se observa una tendencia del tipo de kerógeno desde el tipo II en muro hacia tipo IV en el techo de la capa con pequeñas variaciones locales en las zonas 1, 2 y 3 (Anexos 4, 5, 6, 7, 8). Las muestras mineralizadas de Cu, Pb y/o Zn, se encuentran hacia el muro de las capas, de la misma manera que el kerógeno tipo II y III. Bechtel *et al* (2002) señalan que esto ocurre de la misma manera en el Kupferschiefer del SW de Polonia. Las muestras del techo de las capas presentan valores de HI muy bajos y OI extremadamente altos, relacionándose directamente con un tipo de kerógeno IV inerte y oxidado, es decir, no productor de hidrocarburos (McCarthy *et al*, 2011). Bechtel *et al* (2002) encuentran este tipo de kerógenos en muestras de las zonas oxidadas del Kupferschiefer, de la misma manera que Martínez (2022) explica que en el caso de las muestras del presente estudio las partes del techo de las capas suelen asociarse a ambientes oxidantes.

En cuanto a los gráficos de T_{\max} vs HI, es importante destacar que, en la mayoría, las variaciones del primer parámetro son muy pequeñas, ya que al ser capas de poco espesor su historia de soterramiento y cocción es muy similar de muro a techo. La única zona que presenta variaciones a tomar en cuenta en sus valores de T_{\max} es la zona 2, ya que su potencia es considerablemente superior. En cualquier caso, en el resto de las zonas se observa una tendencia similar al gráfico anterior, ya las muestras de techo se acercan más a los valores del kerógeno tipo IV y además presentan un comportamiento asociado a la inmadurez térmica.

En el gráfico correspondiente a TOC vs S2 la tendencia se repite en las zonas 1, 2 y 3, además de presentar una relación prácticamente lineal entre estos dos valores. En este caso también queda registrado que las muestras de techo presentan valores de TOC relativamente inferiores a las de muro. En cuanto al tipo de kerógeno, las muestras localizadas hacia muro se encuentran comprendidas en el campo del tipo II variando progresivamente hasta el tipo III y finalizando con hacia el techo en el tipo IV por lo que habría buena correspondencia con los gráficos anteriores. La zona 3 además presenta los valores más altos de TOC, y, por ende, los mayores picos S2.

La zona 4 (Anexos 9 y 10) presenta un comportamiento diferente al de las otras zonas. En los gráficos de Pseudo Van Krevelen y T_{\max} vs HI, las muestras correspondientes a Wettelrode B tienen una tendencia similar a la de las otras zonas, pero en el caso de Wettelrode C dicha tendencia no queda tan clara ya que se asemeja a una nube de puntos sin linealidad clara. Caso contrario ocurre para la relación TOC vs HI, ya que en las muestras de Wettelrode C si se observa una correlación más clara y un comportamiento semejante a las otras zonas. Sin embargo, en Wettelrode B la relación es inversa, por lo que los valores elevados de TOC de las muestras de muro presentan a su vez, magnitudes menores del pico S2. Este resultado, aunque se presente como una anomalía dentro del grupo de muestreo, puede deberse, simplemente, a que existen pocos datos, por lo que obtener una relación se hace más complicado.

5.2 GEOQUÍMICA

La geoquímica general ya fue estudiada por Martínez (2022), esto ha permitido partir de una base ya establecida para este trabajo.

5.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (RPCA)

Para el primer caso de los elementos mayores más los índices de pirólisis, la Tabla 2 resume la información obtenida, mientras que la Tabla 4 presenta las variables que más se relacionan con cada componente principal usando como valor de base 0.1 y valor de significancia de 0.2 o mayores, la Tabla 5 muestra las principales asociaciones que se interpretan a través de cada componente principal, finalmente la Tabla 6 contiene la relación de cada muestra con los tres componentes principales. La Figura 7 muestra como los tres primeros componentes principales acumulan casi el 85% de la varianza de los datos, así como son los únicos que presentan autovalores mayores a 0.5 por lo que los mismos presentan la mayor carga de información para este caso. Finalmente, la Figura 8 presenta los gráficos de los componentes principales para las variables y las muestras incluyendo la zona a la que pertenecen.

Tabla 2. Síntesis de los PC de los elementos mayores

PC	Autovalor	Varianza explicada (%)	Varianza acumulada (%)
PC1	2.8	44	44
PC2	1.9	30.5	74.5
PC3	0.6	10.3	84.8

Tanto las asociaciones positivas como negativas reflejan los procesos más importantes que afectan a las subcuencas donde se depositan cada una de las muestras, de esta manera la primera componente principal representa la materia orgánica mientras que su contraparte negativa se asociaría con carbonatos. La segunda componente principal se relaciona en este caso con los carbonatos dolomíticos, y que en contraposición se presentarían sedimentos terrestres con mayor tendencia siliciclástica. Por último, la tercera componente principal reflejaría una transición entre fondos marinos anoxicos y oxigenados.

Tabla 3. Valores de cada elemento mayor asociados a los componentes principales.

Variable	PC1	PC2	PC3
LOI	-0.008559067	0.138373796	0.071793134
SiO2	-0.05079743	-0.224029336	0.002016952
Al2O3	-0.008215872	-0.197821364	-0.046761267
Fe2O3	-0.043133057	-0.102441696	-0.059735968
MgO	-0.183091182	0.450688927	0.042148283
CaO	-0.24813796	0.34175698	-0.265456807
K2O	0.052347277	-0.251046007	0.006381279
Na2O	0.006366204	-0.301053561	-0.192925073
TiO2	-0.001093501	-0.215310834	-0.013196899
MnO	-0.231266479	0.348648258	0.176533409
P2O5	0.093637627	-0.208082393	0.125406194
V2O5	0.403313918	0.011150332	0.164027611
S	0.032545778	-0.01577019	-0.768868307
C	0.124581222	0.154728551	0.08993899
HI.HC.g	0.16530285	0.293968326	0.075311362
OI.CO2.g	-0.574093594	-0.287054891	0.384563907
Tmax	-0.071896712	0.00806102	-0.020087084
TOC	0.542189979	0.055234081	0.228910285

Tabla 4. Asociaciones e interpretaciones de los componentes principales de elementos mayores

Componente Principal	Asociaciones	Interpretación
PC1	V2O5, C, HI, TOC	Materia orgánica
-PC1	MgO, CaO, MnO, OI	Componente carbonática
PC2	LOI, MgO, CaO, MnO, C, HI	Carbonatos dolomíticos
-PC2	SiO2, Al2O3, Fe2O3, K2O, Na2O, TiO2, P2O5, OI	Sedimentos terrestres
PC3	MnO, P2O5, V2O5, OI, TOC	Zona de transición
-PC3	CaO, Na2O, S	Componente evaporítica

Tabla 5. Relación entre cada muestra y los tres componentes principales

Muestra	PC1	PC2	PC3
MÖT-2/2	1.363199	0.038665	-0.6288
MÖT-2/4	0.85849	0.99156	-1.02231
MÖT-2/5	0.119178	1.425751	-0.32059
MÖT-2/8	1.311842	1.399196	-1.01575
MÖT-2/11	0.808012	1.127289	-0.65762
MÖT-2/12	0.095315	0.556438	-0.17069
MÖT-2/15	-1.4382	1.869773	-0.02088
MÖT-2/16	-1.67471	1.91665	-0.17739
MÖT-2/18	-0.80572	1.328229	0.025672
MÖT-2/23	-2.60604	-1.96586	-0.84028
MÖT-6/2	-0.078	1.38325	-0.02094
MÖT-6/6	0.352502	1.861359	-0.41081
MÖT-6/7	0.443749	1.804539	-0.57661
MÖT-6/14	-2.04152	2.356133	-0.64043
MÖT-6/18	-3.59209	-1.10502	-0.45205
KIES-2	1.187418	-0.12866	-0.56846
KIES-4	1.036837	-0.2953	-0.43768
KIES-7	0.394877	-0.85558	-0.55178
KIES-10	-1.68789	-0.35307	-0.12595
KIES-12	-1.60661	-0.50849	-0.20008
KIES-15	-2.05157	-2.43996	-1.31752
KIES-18	-1.95207	0.302614	0.121855
KIES-23+24	-0.19704	-2.26786	-0.56467
KIES-34	-3.74797	-1.66657	-0.09037
LW1	1.71172	-0.11933	0.443341
LW2	1.315711	0.249963	0.70815
LW3	1.258709	0.115465	0.717063
LW4	0.661742	-0.00941	1.430822
LW5	-1.35607	1.243968	1.586046
LW6	-1.51666	1.366817	2.040337
ST2/1	1.71888	-1.81446	2.089868
ST2/2	1.525796	1.397988	0.029446
ST2/3	1.201708	0.4371	0.104711
ST2/4	-0.82261	0.852782	1.443633
ST2/0	-2.24417	-2.71585	1.289904
B0	2.339447	-0.5828	-0.15557
B1	3.047024	-2.61728	-0.11455
B2	2.233651	-1.4685	0.399303
C-b	1.789961	-0.50945	-0.3561
C-c	1.178273	-0.57858	-0.42094
C-d	0.34471	-1.00891	-0.18224
C-e (Techo C)	1.120178	-1.01459	-0.38908

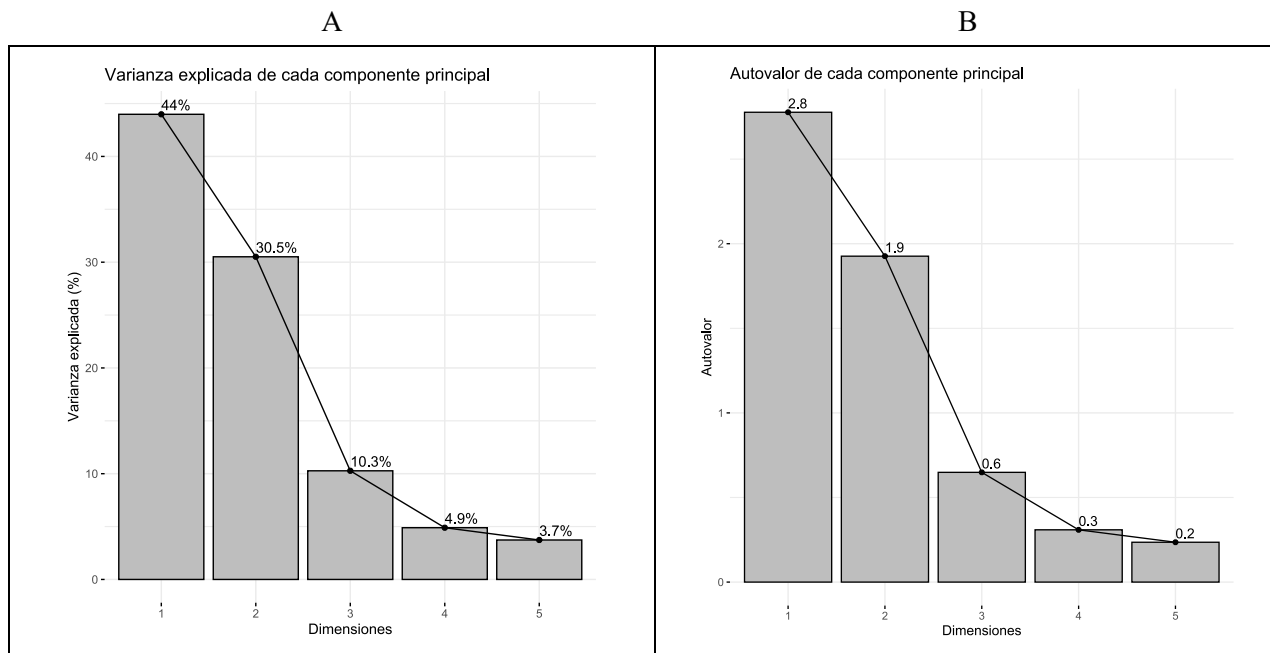
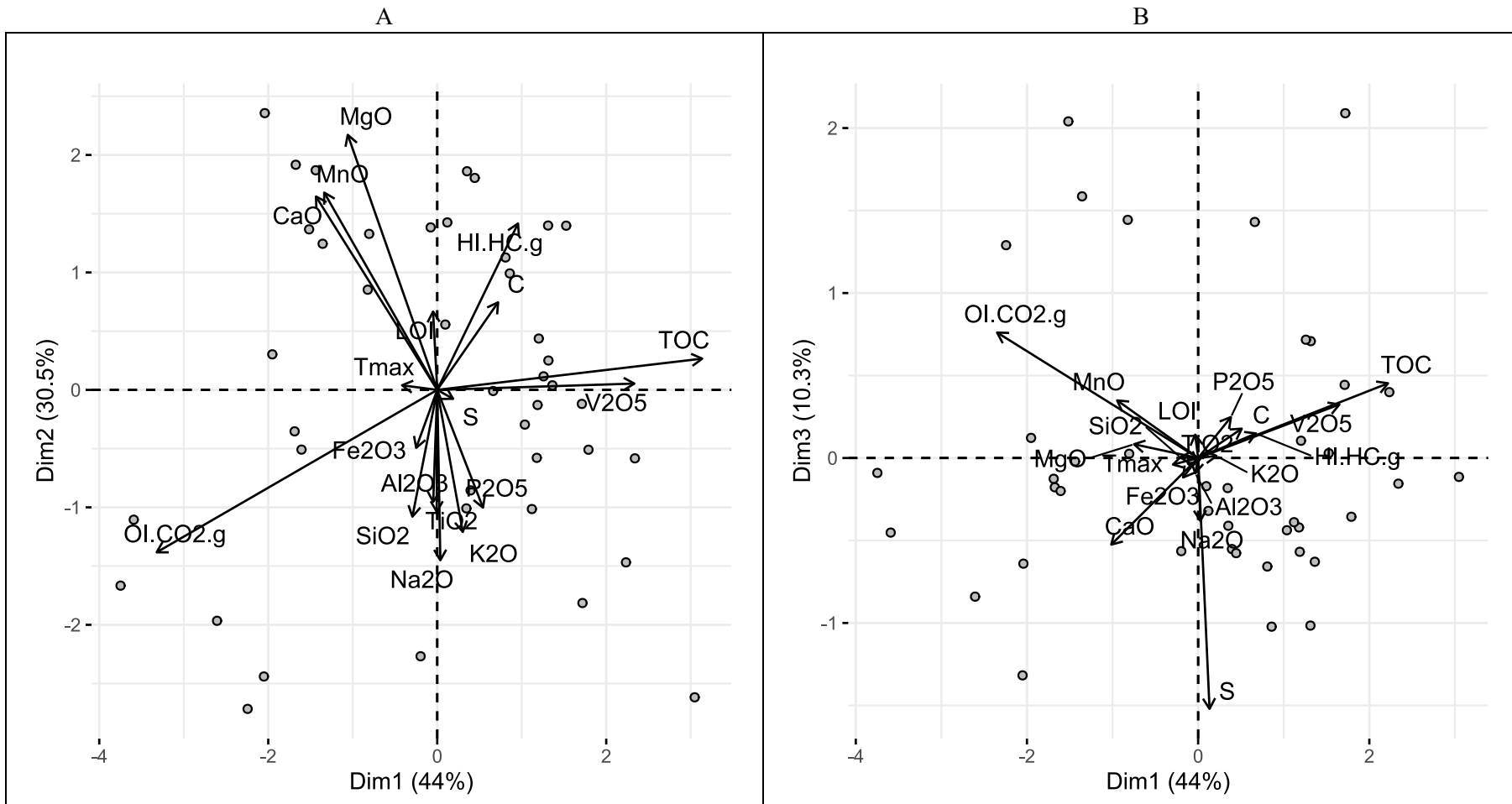


Figura 7. A: Gráfico de varianza explicada de cada componente principal. B: Autovalores de cada componente principal

Por otro lado, en los gráficos referentes a las muestras delimitan de manera muy buena cada distrito de donde provienen, y resulta relevante que las muestras de techo de las zonas 1, 2 y 3 tiendan a agruparse mientras que la zona 4 queda ajena a esto.

Los componentes principales de la geoquímica elemental de las muestras junto con los datos de pirólisis muestran un comportamiento similar dando a entender que existe correspondencia entre ambos análisis. La Figura 9 muestra que la mayor carga de información también se encuentra en los primeros componentes principales. La Tabla 6 resume la información aportada por cada componente principal, la Tabla 7 muestra la relación entre cada elemento y las componentes principales, con 0.1 como valor de base y 0.2 como valor de significancia, la Tabla 8 agrupa las diferentes asociaciones geoquímicas que representa cada componente principal, y finalmente la Tabla 9 destaca el valor de asimilación de cada muestra con cada componente principal, que para ser tomado en cuenta se tomó como valor base 1, y aquellos mayores a 2 como valores de importancia.



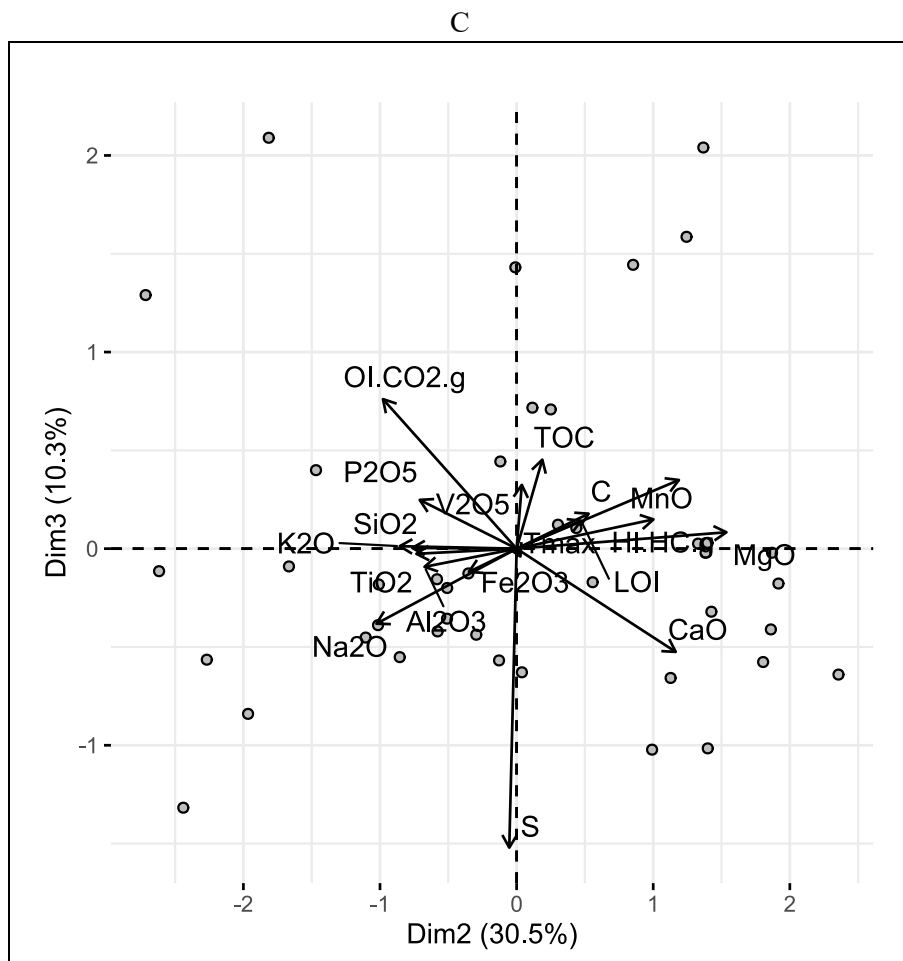


Figura 8. Gráficos de componentes principales de los elementos mayores e índices de pirólisis. A: PC1 vs PC2. B: PC1 vs PC3. C: PC2 vs PC3.

Tabla 6. Síntesis e interpretación de los PCA

PC	Autovalor	Varianza explicada (%)	Varianza acumulada (%)
PC1	9.2	33.3	33.3
PC2	8.5	30.8	64.1
PC3	2.9	10.5	74.6
PC4	2.2	7.8	82.4

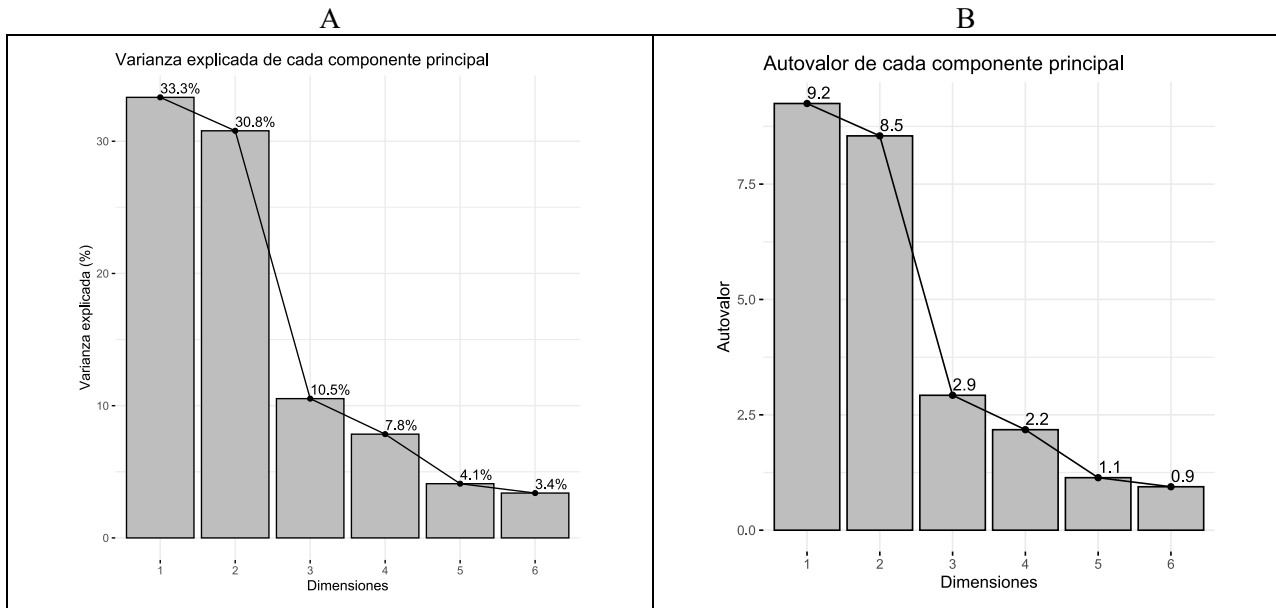


Figura 9. A: Gráfico de varianza explicada de cada componente principal. B: Autovalores de cada componente principal

Tabla 7. Valores de cada elemento asociados a los componentes principales.

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4
Ag	0.265689	0.009987	0.116963	-0.01385
Al	-0.12108	-0.04718	0.056963	-0.01916
Ca	-0.22675	-0.07775	-0.25633	-0.06761
Cr	-0.05633	-0.01471	-0.03205	-0.03054
Cu	0.384571	-0.32808	0.005248	-0.09177
Fe	-0.0827	-0.05675	0.061295	-0.00022
K	-0.09997	-0.02358	0.056664	-0.04742
Li	-0.12592	0.00842	0.099094	0.067026
Mg	-0.21454	-0.07067	-0.37196	0.272776
Mn	-0.16983	-0.05545	-0.19061	0.222604
Na	-0.07915	-0.11787	0.136563	-0.36731
Ni	0.088622	-0.05133	-0.0492	-0.09114

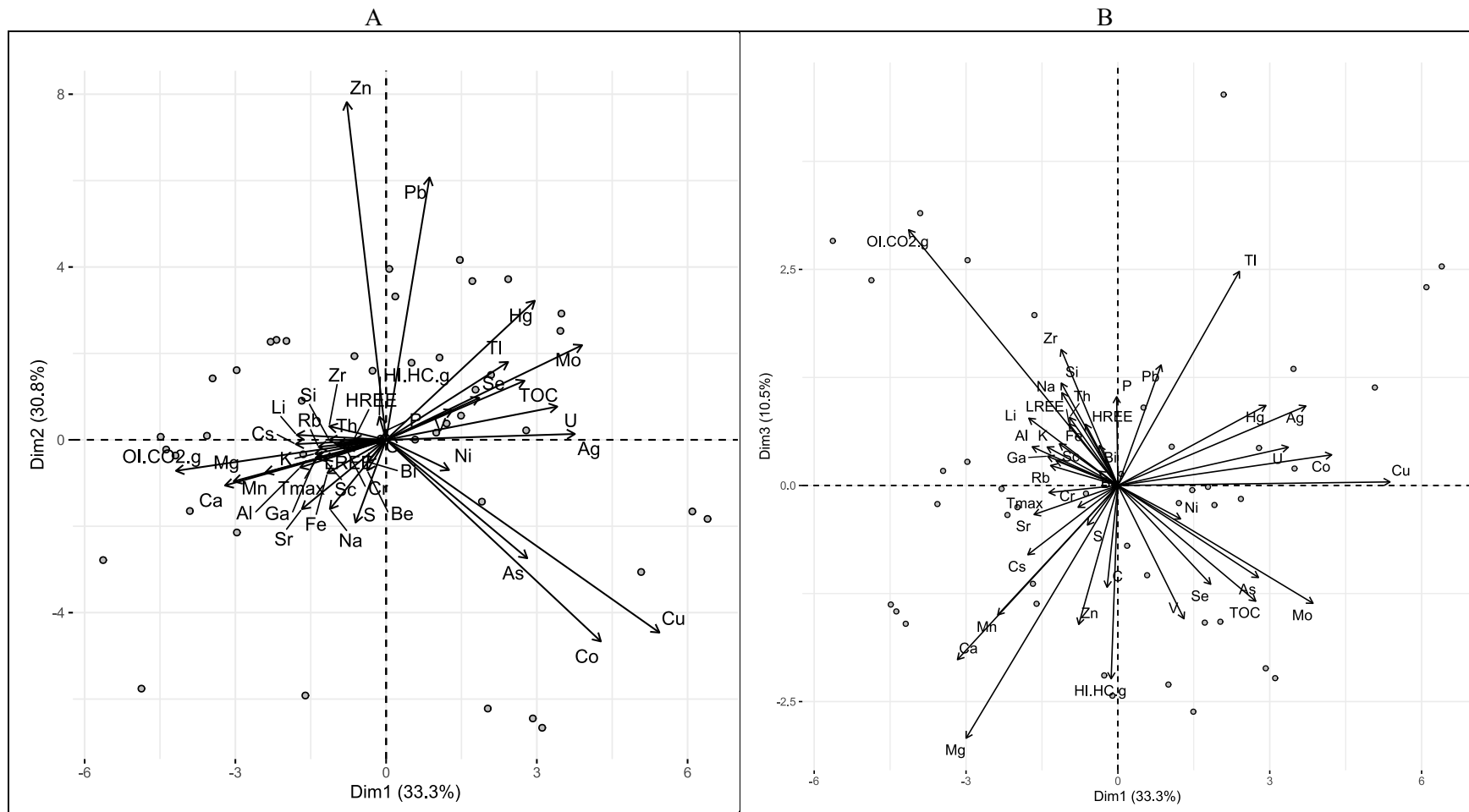
P	-0.00176	0.014648	0.130679	-0.04577
S	-0.04299	-0.14085	-0.05828	-0.16866
Sr	-0.11853	-0.1179	-0.04272	-0.29237
V	0.093408	0.050483	-0.19619	-0.01255
Zn	-0.05532	0.574842	-0.20452	0.011751
As	0.198709	-0.20157	-0.13544	0.524393
Be	-0.02667	-0.05222	0.021044	0.034038
Bi	-0.02611	-0.03735	0.058807	-0.03476
Co	0.3022	-0.34312	0.045163	0.093697
Cs	-0.12731	-0.00728	-0.10189	0.156967
Ga	-0.09933	-0.03085	0.043103	0.000112
Hg	0.209216	0.236773	0.117764	0.143886
Mo	0.275837	0.161144	-0.17339	-0.14411
Pb	0.061059	0.446699	0.177444	0.003122
Rb	-0.09514	-0.01201	0.029458	0.003039
Sc	-0.0873	-0.03318	0.03659	-0.01231
Se	0.1312	0.071454	-0.14539	-0.21497
Th	-0.06833	-0.00677	0.100222	-0.01647
Tl	0.171742	0.132541	0.315127	0.359169
U	0.240923	0.056578	0.056366	-0.07553
Si	-0.07999	-0.0002	0.150743	-0.02607
Zr	-0.08012	0.023108	0.200097	-0.04891
C	-0.01525	-0.00459	-0.1498	-0.04745
LREE	-0.0691	-0.0102	0.090876	-0.0761
HREE	-0.04575	-0.00043	0.090304	-0.04979
HLHC.g	-0.0095	0.039559	-0.28449	0.043154
OI.CO2.g	-0.29573	-0.05278	0.376407	0.180479
Tmax	-0.09753	-0.03215	-0.01043	-0.00465
TOC	0.194857	0.100596	-0.1703	-0.11673

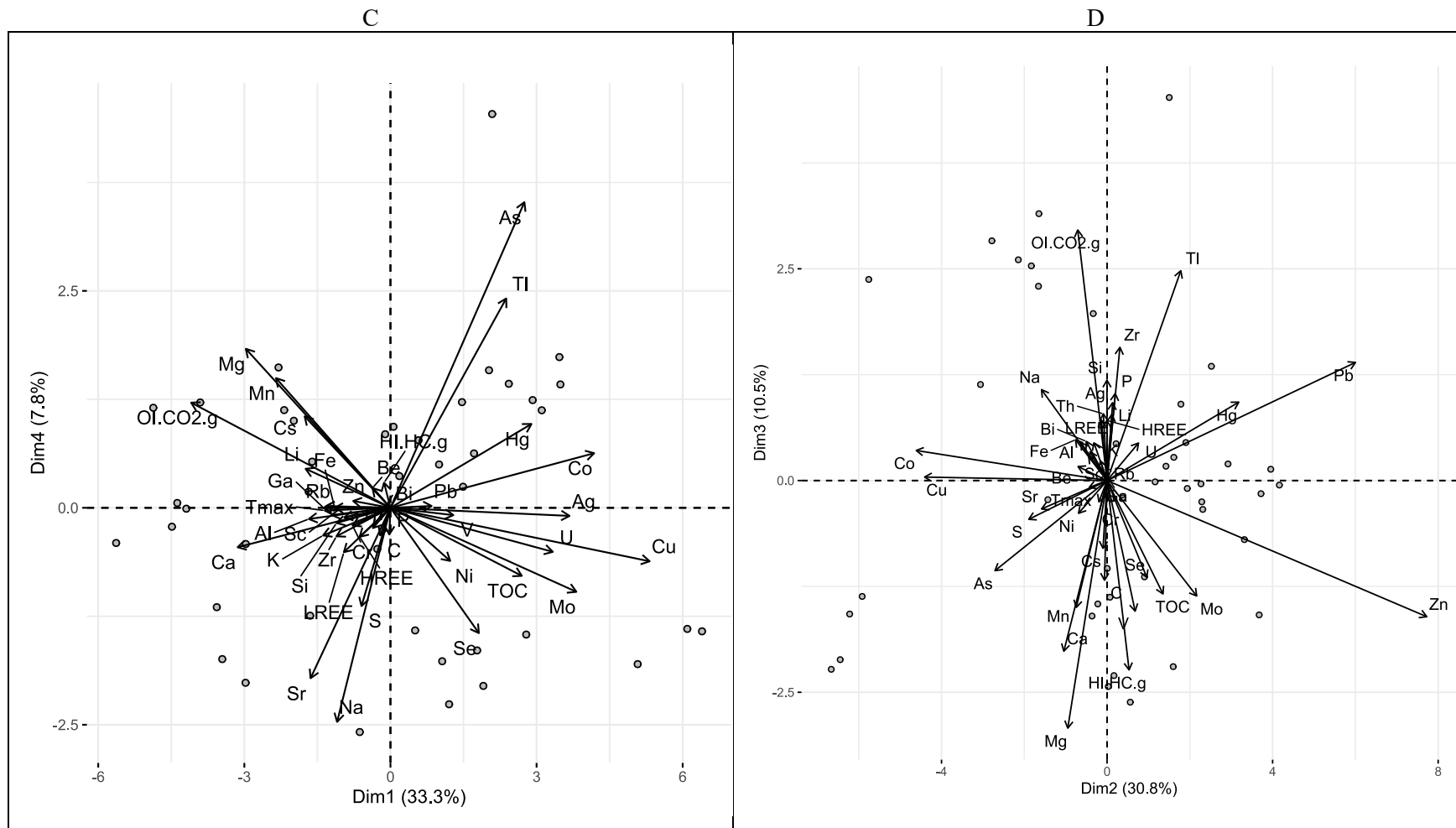
Tabla 8. Asociaciones e interpretaciones de los componentes principales de elementos.

Componente Principal	Asociaciones	Interpretación
PC1	Ag, Cu, As, Co, Hg, Mo, Se, Tl, U, TOC	Elementos calcófilos (Cu)
-PC1	Al, Ca, Li, Mg, Mn, Sr, Cs, OI	Elementos litófilos (Carbonatos y silicatos)
PC2	Zn, Hg, Mo, Pb, Tl, TOC	Elementos calcófilos (Zn-Pb)
-PC2	Cu, Na, S, Sr, As, Co,	Fluidos hidrotermales
PC3	Ag, Na, P, Hg, Pb, Th, Tl, Si, Zr, OI	Componente detrítica
-PC3	Ca, Mg, Mn, V, Zn, As, Cs, Mo, Se, C, HI, TOC	Carbonatos ricos en materia orgánica
PC4	Mg, Mn, Cs, Tl, OI	Carbonatos dolomíticos
-PC4	Na, S, Sr, Mo, Se	Evaporitas

Tabla 9. Relación entre cada muestra y los tres componentes principales

Muestra	PC1	PC2	PC3	PC4
MÖT-2/2	0.577176	0.004168	-1.03822	0.779023
MÖT-2/4	0.997919	0.16625	-2.30295	0.499388
MÖT-2/5	-0.10831	0.029516	-2.43189	0.848173
MÖT-2/8	1.490893	0.55994	-2.61696	0.242775
MÖT-2/11	-0.27051	1.598616	-2.19722	-0.4743
MÖT-2/12	-1.67894	0.904349	-1.13732	0.18588
MÖT-2/15	-4.19136	-0.36333	-1.59986	-0.01022
MÖT-2/16	-4.37714	-0.22447	-1.457	0.05568
MÖT-2/18	-4.48685	0.069844	-1.37747	-0.21772
MÖT-2/23	-3.90571	-1.6475	3.150782	1.213947
MÖT-6/2	2.02348	-6.21972	-1.57634	1.585332
MÖT-6/6	2.920078	-6.44819	-2.11499	1.241359
MÖT-6/7	3.106493	-6.6644	-2.22873	1.124084
MÖT-6/14	-1.60697	-5.91737	-1.36832	0.532149
MÖT-6/18	-4.86955	-5.75817	2.374426	1.153024
KIES-2	1.907228	-1.43129	-0.22593	-2.05246
KIES-4	1.204177	0.378311	-0.20347	-2.26409
KIES-7	-0.63062	1.937131	-0.09359	-2.58406
KIES-10	-2.97469	1.611887	0.274022	-2.0164
KIES-12	-3.4533	1.422535	0.16917	-1.7434
KIES-15	-2.9698	-2.14476	2.60642	-0.41717
KIES-18	-3.56594	0.093947	-0.21468	-1.1451
KIES-23+24	-1.64948	-0.33522	1.971471	-1.24303
KIES-34	-5.63197	-2.78331	2.830181	-0.40524
LW1	3.489159	2.921796	0.195948	1.421985
LW2	2.429562	3.718498	-0.1553	1.429482
LW3	1.468243	4.16265	-0.05342	1.217874
LW4	0.062661	3.955018	0.133335	0.934268
LW5	-2.18222	2.31251	-0.34085	1.126131
LW6	-2.29824	2.269193	-0.0388	1.617522
ST2/1	3.468365	2.52029	1.349001	1.736969
ST2/2	1.716014	3.674331	-1.58652	0.626956
ST2/3	0.182139	3.318109	-0.69728	0.365792
ST2/4	-1.98422	2.288104	-0.25128	1.003295
ST2/0	2.088566	1.502032	4.522323	4.538229
B0	2.787561	0.218592	0.43443	-1.46086
B1	6.39702	-1.83054	2.534615	-1.42342
B2	6.094731	-1.65806	2.294108	-1.39563
C-b	5.075806	-3.05895	1.13378	-1.80144
C-c	1.779275	1.160477	-0.0156	-1.64358
C-d	0.506431	1.783911	0.901569	-1.41292
C-e (Techo C)	1.062849	1.903275	0.448388	-1.76826





5.4 RESULTADOS DEL CLUSTERING

El clustering se aplicó a las muestras con los autovalores resultantes del proceso de reducción de dimensionalidad, es decir, a los que se presentan en la Tabla 5. El número óptimo de agrupaciones se obtiene a través del gráfico de la suma del cuadrado de la agrupación (Figura 11).

Para los datos de elementos mayores se definieron 4 agrupaciones distribuidas entre las muestras de la manera expuesta en la Tabla 10, y distribuidas como se muestra en la Figura 12.

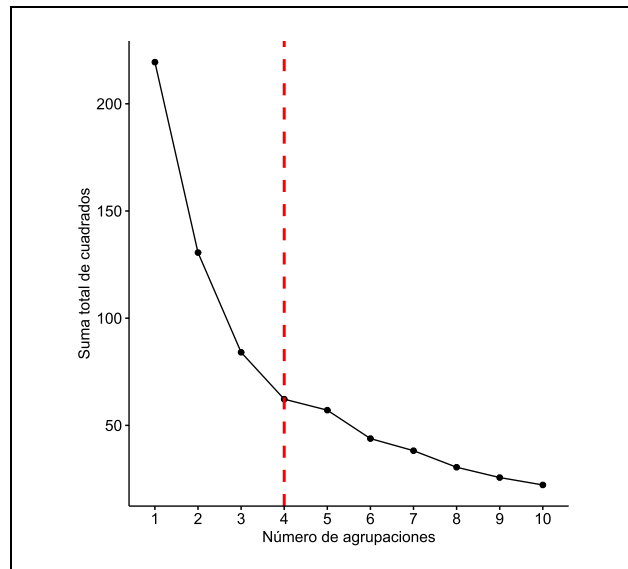
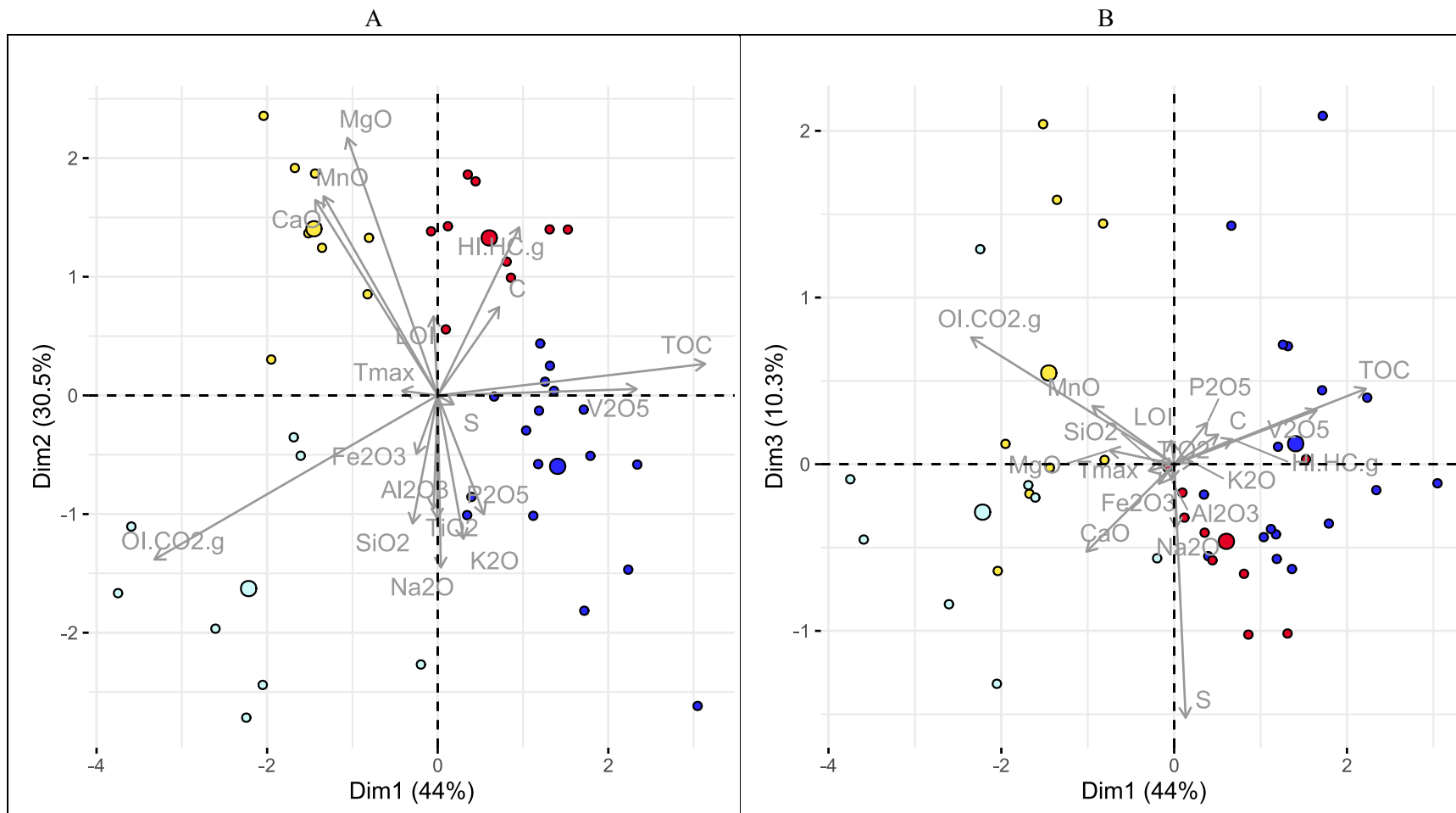


Figura 11. Número óptimo de agrupaciones de elementos mayores

Tabla 10. Agrupaciones de cada muestra para elementos mayores.

Muestra	Agrupación	Muestra	Agrupación
MÖT-2/2	4	KIES-18	2
MÖT-2/4	3	KIES-23+24	1
MÖT-2/5	3	KIES-34	1
MÖT-2/8	3	LW1	4
MÖT-2/11	3	LW2	4
MÖT-2/12	3	LW3	4
MÖT-2/15	2	LW4	4
MÖT-2/16	2	LW5	2
MÖT-2/18	2	LW6	2
MÖT-2/23	1	ST2/1	4
MÖT-6/2	3	ST2/2	3
MÖT-6/6	3	ST2/3	4
MÖT-6/7	3	ST2/4	2
MÖT-6/14	2	ST2/0	1
MÖT-6/18	1	B0	4
KIES-2	4	B1	4
KIES-4	4	B2	4
KIES-7	4	C-b	4
KIES-10	1	C-c	4
KIES-12	1	C-d	4
KIES-15	1	C-e (Techo C)	4



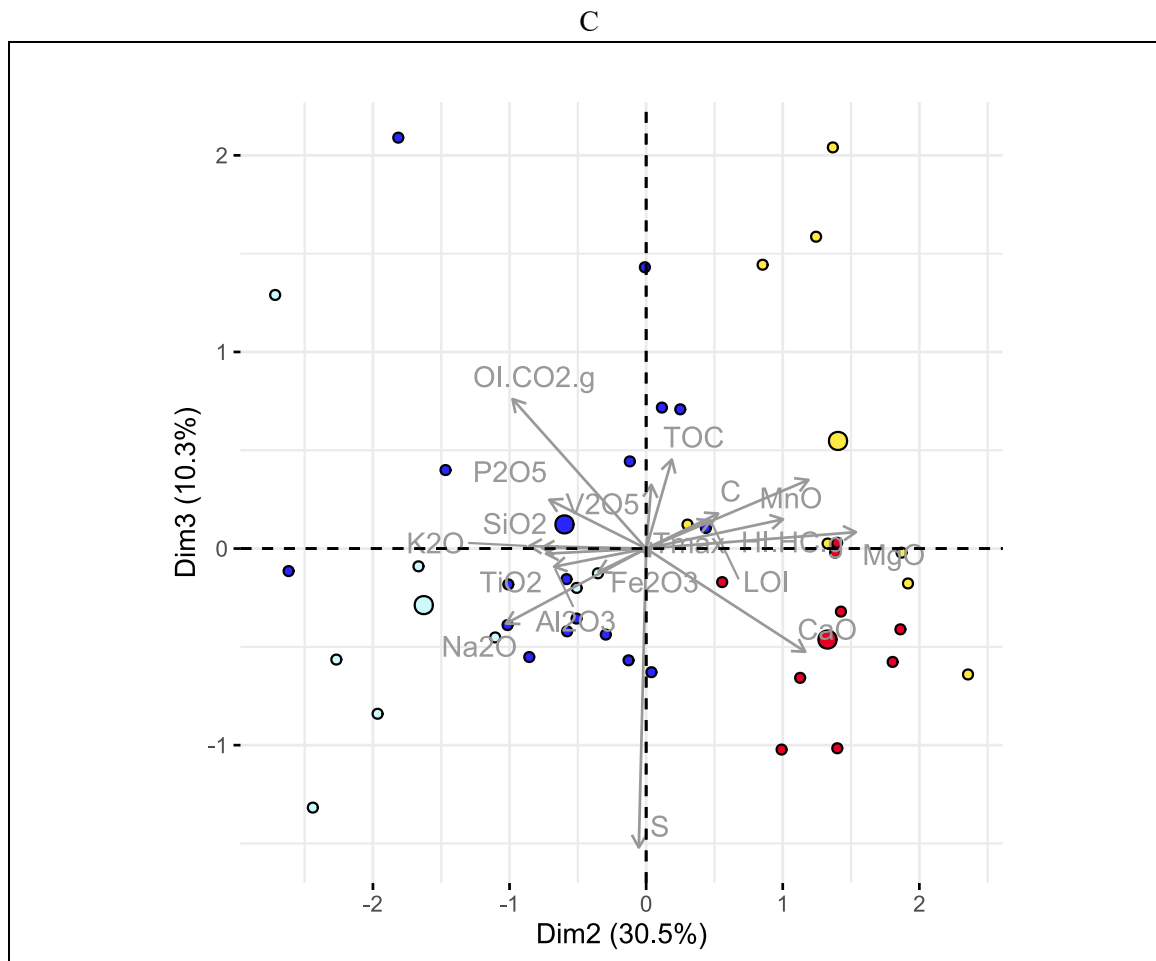


Figura 12. Biplots mostrando las agrupaciones del K-means clustering de los elementos mayores. A) PC1 vs PC2 B) PC1 vs PC3 c) PC2 vs PC3

Agrupaciones

- 1 ○
- 2 ○
- 3 ○
- 4 ○

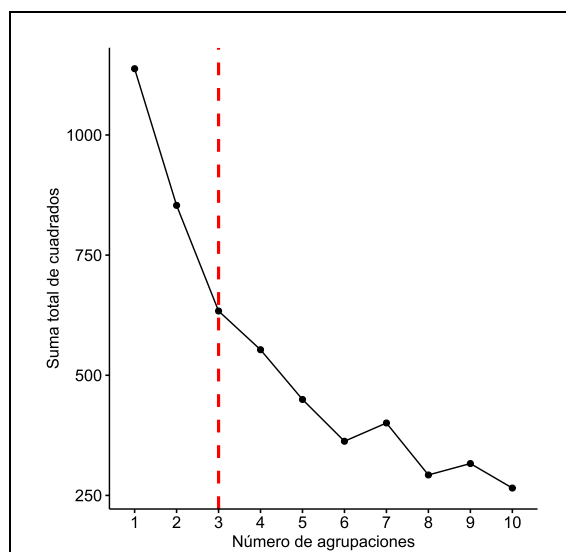
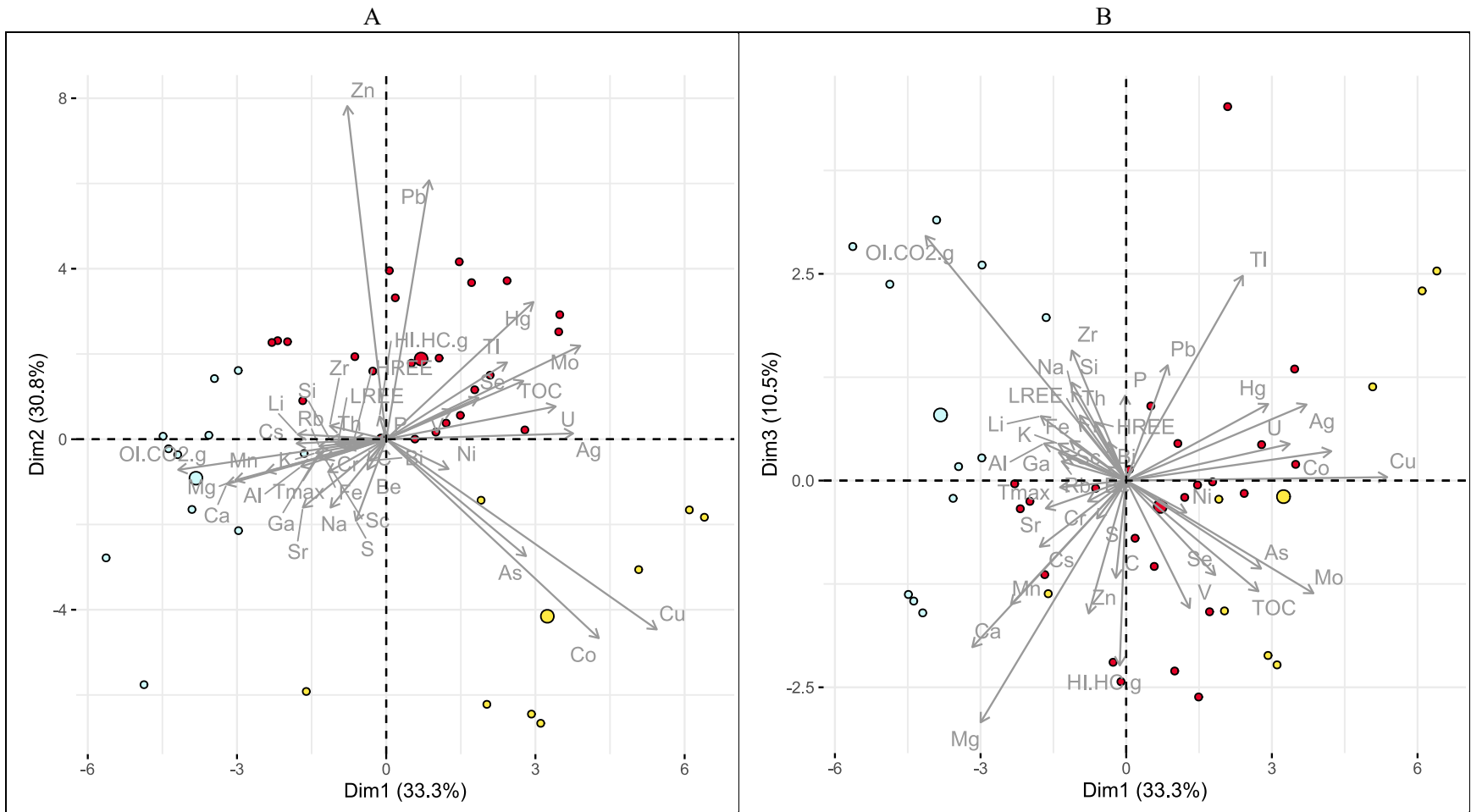
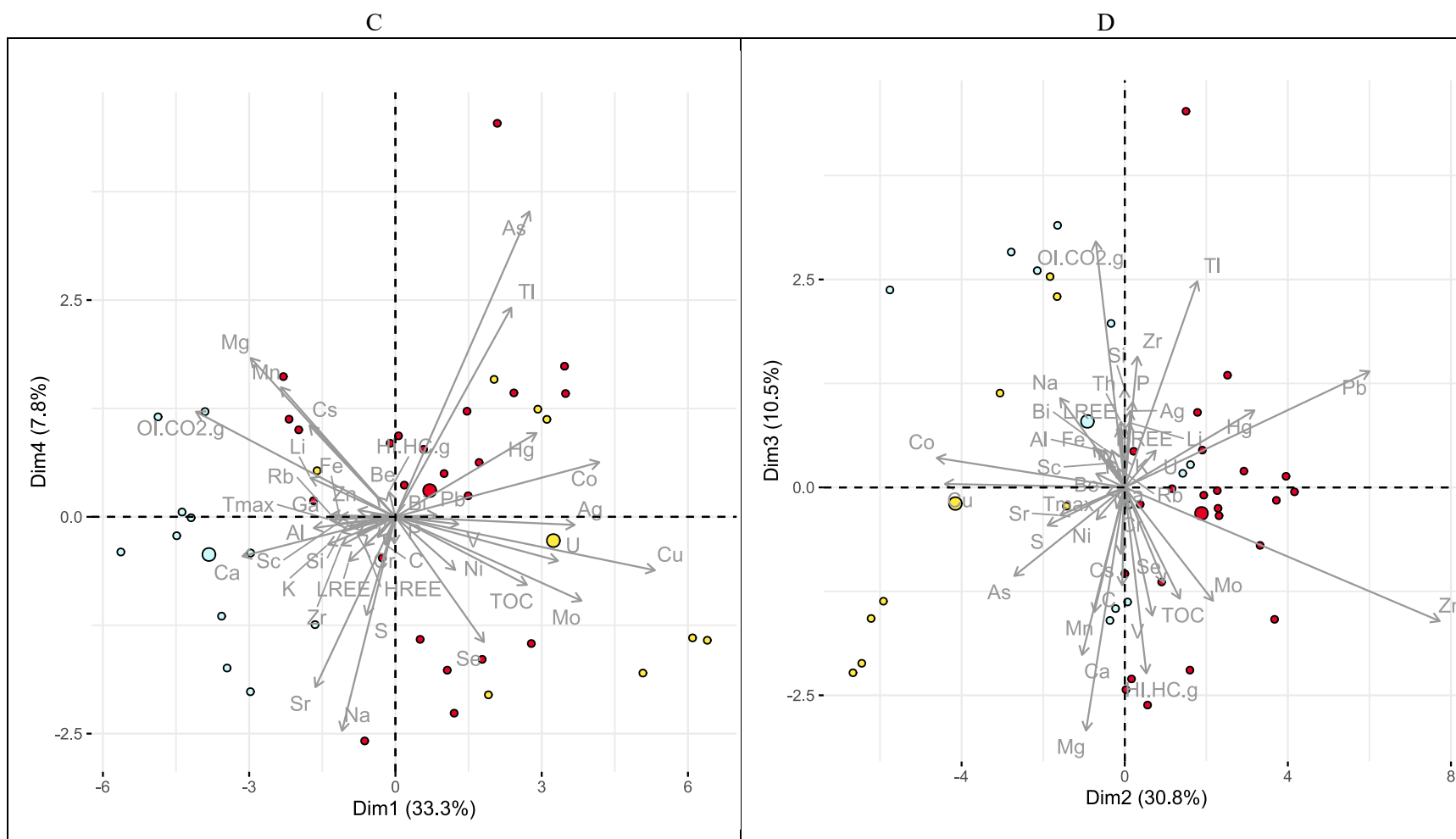


Figura 13. Número óptimo de agrupaciones de elementos

Tabla 11. Agrupaciones de cada muestra para elementos.

Muestra	Agrupación	Muestra	Agrupación
MÖT-2/2	2	KIES-18	3
MÖT-2/4	2	KIES-23+24	3
MÖT-2/5	2	KIES-34	3
MÖT-2/8	2	LW1	2
MÖT-2/11	2	LW2	2
MÖT-2/12	3	LW3	2
MÖT-2/15	3	LW4	2
MÖT-2/16	3	LW5	3
MÖT-2/18	3	LW6	3
MÖT-2/23	3	ST2/1	2
MÖT-6/2	1	ST2/2	2
MÖT-6/6	1	ST2/3	2
MÖT-6/7	1	ST2/4	3
MÖT-6/14	1	ST2/0	2
MÖT-6/18	3	B0	2
KIES-2		B1	1
KIES-4	1	B2	1
KIES-7	2	C-b	1
KIES-10	2	C-c	2
KIES-12	3	C-d	2
KIES-15	3	C-e (Techo C)	2





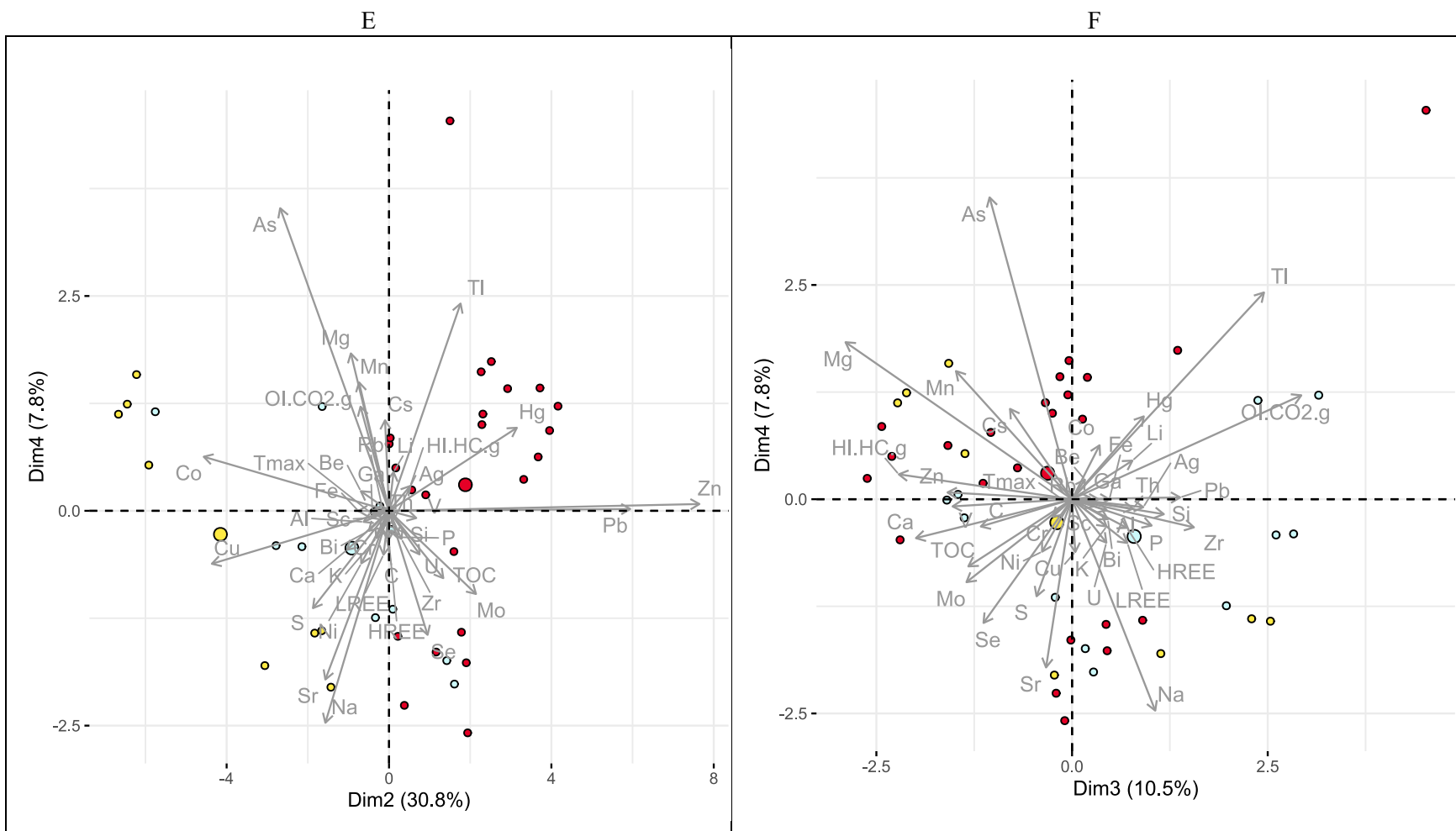


Figura 14. Biplots mostrando las agrupaciones del K-means clustering de los elementos mayores. A) PC1 vs PC2 B) PC1 vs PC3 C) PC1 vs PC4 D) PC2 vs PC3 E) PC2 vs PC4 F) PC3 vs PC4

Agrupaciones

- 1
- 2
- 3

6. DISCUSIÓN

6.1 ANÁLISIS DE ROCK-EVAL

Los gráficos de pirólisis (Anexos 4-10) presentan dos tendencias claras sobre la evolución de la materia orgánica a lo largo de la evolución de cada zona, y que además se relacionan con los resultados obtenidos por Martínez (2022).

Las muestras de las zonas 1, 2 y 3 (Anexos 4-8) exponen una evolución en la madurez de la materia orgánica empezando hacia muro en los campos de kerógenos tipo II-III (marina transicional) y en algunos casos hasta I-II (marina), mientras que hacía techo el valor de OI aumenta en tanto que HI disminuye colocando las muestras en los campos III-IV (terrestre), esto no solo marca un cambio en el tipo materia orgánica aportada en la cuenca (Durand, 1980), sino en las condiciones anóxicas a oxidantes que la conservan. Esto resulta importante ya que las partes mineralizadas en Cu, Zn y/o Pb de cada perfil se encuentran adyacentes a las zonas maduras con mayores valores de T_{max} .

Es destacable que las muestras con mayor contenido de Zn y/o Pb presentan valores de HI mayores y T_{max} más bajos que las muestras enriquecidas en Cu, esto ya fue señalado por Bechtel *et al* (2002) el cual asocia este suceso a la cercanía de las zonas mineralizadas de Cu del Kupferschiefer con el *Rote Fäule*, los horizontes rojos oxidados formados a partir del paso de fluidos oxidantes y que alteran y degradan la materia orgánica de las zonas adyacentes donde precipitan los sulfuros de Cu. Bechtel *et al* (2002) también explica que la variación de estos valores no pueden deberse a cambios en la historia termal ya que son cambios en espesores muy pequeños que no pueden relacionarse a estos procesos de gran escala, además autores como Oszczepalski & Speczik (2009) añaden que las anomalías en los valores de Rock-Eval no suelen ser por variaciones en la temperatura de soterramiento, sino por la interacción de fluidos en muestras provenientes de partes cercanas en una capa.

En general, el comportamiento de las muestras esta marcado por la tendencia hacia valores mayores de OI y menores de HI de muro a techo, esto tiene concordancia con lo expuesto por autores como Slowakiewicz *et al* (2009) los cuales mencionan que las pizarras negras del Kupferschiefer se depositaron bajo condiciones anoxicas que derivaron a oxidantes con la aparición de los carbonatos del Grupo Zechstein y demostrado en los gráficos con las muestras de

techo que caen en el campo de kerógeno inerte tipo IV. Martínez (2022) añade a través de indicadores como el U_{auth} que la tasa de sedimentación aumenta considerablemente hacia el techo de las muestras derivando a su vez a las condiciones oxidantes deducidas de los gráficos de Rock-Eval.

En la zona 2 (Anexo 6), los valores de HI, OI y T_{max} cambian abruptamente a mitad de la columna y derivan en las mismas condiciones oxidantes. Martínez (2022) relaciona este cambio a un control litológico orientado a la precipitación de carbonatos de origen inorgánico como fuente del C_{tot} en contraposición con el TOC.

En la zona 3, las muestras de Lange Wand presentan una evolución inversa a las otras muestras aumentando los valores de T_{max} hacia techo, aunque, no llegan al campo del kerógeno tipo IV como ocurre con el techo del resto de zonas, además de que el contenido en Zn y Pb es considerablemente alto en toda la columna. Martínez (2022) utiliza el U_{auth} en estas muestras para caracterizar el ambiente en que se depositaron como una cuenca restringida, esto sería respaldado por la información aportada por los gráficos y los datos de Rock-Eval. El cambio más sutil y pausado de ambiente comparado con las otras zonas se ve reflejado a su vez en la menor variación entre la relación TOC y C_{tot} dando a entender que las condiciones propicias para que esta se conservara no se vieron afectadas por los cambios en las otras zonas. Todos estos aspectos permiten determinar que esta zona no se vio tan afectada por los fluidos ricos oxidantes ricos en Cu generando condiciones más propicias para el Zn y Pb y conservando la materia orgánica.

En la zona 4 (Anexos 9 y 10) las dos muestras tienen un comportamiento diferente que se ve reflejado tanto en sus gráficos como en su composición a lo largo de su columna (Martínez, 2022). Básicamente el Cu se acumula en el techo de Wettelrode B con una menor concentración de Zn y Pb hacia la base, mientras que en Wettelrode C el Cu está en la base. Esta dicotomía se ve reflejada también en los valores de HI, OI y T_{max} . En Wettelrode B prácticamente la totalidad del carbono es de origen orgánico, a pesar de esto, las dos muestras de techo enriquecidas en Cu y parcialmente en Pb muestran una mayor concentración de oxígeno en comparación con la de base, así como un descenso en T_{max} teniendo muestras en zonas inmaduras térmicamente del gráfico y presentando kerógenos tipo III y IV mientras que a muro este es tipo II, de esta manera, y al contrario que en otras zonas, los fluidos ricos en Cu actuarían en estas zonas de techo ocasionando la acumulación de este metal y la alteración de la materia orgánica. Por otro lado, Wettelrode C

sólo tiene una muestra enriquecida en Cu en la base, el resto de la columna presenta una mayor concentración de Zn, y de esta manera, la muestra de la base es la única en el campo de inmadurez térmica, aunque el tipo de kerógeno se mantiene en III, el resto de la columna tiene un comportamiento muy similar estando menos alteradas, y con mayores valores de T_{max} . El comportamiento anómalo de las muestras de esta zona ya fue señalado por Martínez (2022) asociándolas a una cuenca parcialmente restringida similar a la zona 3.

6.2 RPCA Y CLUSTERING

6.2.1 ELEMENTOS MAYORES

Cada componente principal representa la serie de elementos que se comportan de manera similar respecto a la varianza de las muestras, de esta manera, se deducen procesos y asociaciones los cuales ocurrieron a lo largo de la historia geológica y son los responsables de las características actuales.

En la primera componente principal, destaca el hecho de que los elementos que representan a los carbonatos tengan una relación negativa con la materia orgánica, esto sería un indicativo de que el C de estos minerales no tiene vinculación con C_{org} . En las zonas 1, 2 y 3 existe una tendencia muy marcada en esta componente principal adoptando valores positivos hacia muro y negativos hacia techo, dando a entender que, a partir de cierto momento en la historia de estas cuencas, el C_{tot} dejó de ser mayoritariamente de origen orgánico. La zona 2, sin embargo, tiene la particularidad de que esta transición ocurre muy pronto, casi al nivel del muro. La zona 4 no muestra tendencia alguna ya que la primera componente principal solo adopta valores positivos, esto serviría para corroborar la hipótesis de Martínez (2022) sobre una cuenca restringida.

La segunda componente principal marca el tipo de sedimento dominante que se acumula y forma cada roca, de esta manera, se tendría una parte más rica en carbonatos y otra con mayor acumulación de sedimentos detríticos, se ve reflejado también por las asociaciones de HI con los carbonatos y OI con los sedimentos terrestres. Para esta componente las cuencas no siguen una tendencia general tan clara como en la anterior, así, la zona 1 y 3 tendrían un dominio de sedimentos ricos en carbonatos que finalizaría en el techo con un episodio siliciclástico importante. La zona 2 y 4 por su parte estaría dominada casi en su totalidad por una sedimentación siliciclástica.

Finalmente, la tercera componente principal determinaría la afinidad de cada muestra con la zona de transición entre el ambiente anóxico y el oxigenado debido a la presencia del Mn junto con TOC (Calvert, 1996). La parte negativa de esta componente representaría a los fluidos provenientes de la salmuera. En esta componente las muestras de la zona 3 serían los únicos que tendrían valores positivos, así, esta sería la que los autores consideran como transicional entre el Kupferschiefer reductor y oxidante (Bechtel *et al*, 2002).

Un aspecto importante es que aquellas muestras que presentan una gran afinidad con la parte negativa de la primera componente principal también presentan valores significativamente bajos de Cu, Pb y Zn, siendo estos carbonatos una especie de tapón para la precipitación de los sulfuros. Básicamente se estaría manifestando el paso de pizarras negras del Kupferschiefer a los carbonatos del Grupo Zechstein (Slowakiewicz *et al*, 2009).

El Anexo 11 presenta la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ de cada zona, esto serviría para identificar la composición mineralógica de los sedimentos que representan las muestras. En estos gráficos, las zonas 2 y 4 son las que presentan mayor enriquecimiento en SiO_2 , lo que sugiere que son sedimentológicamente más maduras, y, esto se relaciona a su vez a una mayor porosidad de la roca (Dong *et al*, 2019) esto se correlacionaría con los valores de la componente evaporítica, que relaciona la circulación de fluidos con las porosidades. De esta manera, a mayor porosidad, más posibilidades de acumulación y, por lo tanto, mejor reservorio de fluidos y mayor precipitación de metales. Por el contrario, las zonas con menos porosidad no permitirían una circulación de fluidos tan eficiente ocasionando la zona 3 de transición. En el caso de la zona 1, los valores negativos de la tercera componente principal se explicarían debido a la abundancia de carbonatos dolomíticos, en este caso los fluidos disolverían parcialmente estos minerales generando porosidades secundarias y permitiendo una pequeña acumulación. El paso de estos fluidos oxidantes se relacionaría con la tendencia tan marcada de la zona 2 en los diagramas utilizados para los datos de pirólisis (Figura 13) explicando la transición tan abrupta a kerógenos tipo IV y el OI tan elevado en muestras relativamente cercanas a muro. Finalmente, lo anterior también correspondería con el control litológico que menciona Martínez (2022) respecto a las condiciones redox del sistema de cuencas.

Rollinson (1993) menciona que uno de los principales usos de los elementos mayores en la geoquímica es la clasificación de las rocas, en este sentido, es lógico pensar que los dos primeros

componentes principales de los elementos mayores, además de aportar un porcentaje equivalente a la varianza explicada, servirían para clasificar a las muestras. La primera componente principal clasifica a las muestras en base al tipo de C_{tot} dominante, es decir, orgánico o inorgánico, y si se encuentra en forma de hidrocarburo o en carbonatos. La segunda componente principal serviría entonces como factor litológico diferenciando entre rocas carbonáticas y siliciclásticas. El clustering aplicado a los elementos mayores arrojó como resultado estas 4 agrupaciones como se observan en la Figura 11.

El primer grupo se identifica con las muestras con mayor contenido siliciclástico, el segundo grupo sería el de las muestras ricas en carbonatos, el tercer grupo sería el de las muestras con un mayor contenido de materia orgánica, y finalmente el último grupo sería el de las muestras en el límite óxico/anóxico. Las muestras con mayor enriquecimiento de Cu, Pb y/o Zn se encuentran en los grupos 4 y 3, lo que correspondería con la tesis de distintos autores sobre la relación de las zonas mineralizadas con la materia orgánica, así como los estudios en el límite óxico/anóxico de Bechtel *et al* (2002).

6.2.2 COMPOSICIÓN ELEMENTAL

El análisis de componentes principales en la composición elemental completa tiene una buena correlación con el resultante de los elementos mayores. Los elementos correspondientes a carbonatos y sedimentos detríticos siguen representando una parte importante de la varianza de las muestras, añadiendo además los elementos calcófilos con agrupaciones, una enriquecida en Cu y otra en Pb-Zn.

La primera componente principal presenta a los elementos calcófilos asociados al Cu con la peculiaridad de la presencia del TOC en este grupo. Como contraparte aparecen elementos litófilos asociados a carbonatos como el Ca, Mg y OI. Al igual que con los elementos mayores, los valores positivos de esta componente se concentran en la base de las zonas 1, 2 y 3, y en la totalidad de la zona 4. El cambio a valores negativos marca el fin de la acumulación del Cu.

La segunda componente principal también se asocia a un grupo de elementos calcófilos pero con la presencia del Zn y Pb, al igual que el TOC. La parte negativa de esta componente estaría dominada por elementos relacionados a fluidos hidrotermales asociados a las zonas de Cu.

Al observar los valores de las primeras dos componentes principales, se pone de manifiesto que los valores más altos del primero van en sincronía con los más bajos del segundo, y esto también se evidencia de forma contraria. Este fenómeno ocurriría debido a una tendencia a la zonación de zonas mineralizadas en Cu hacia muro, y a medida que se sube en la columna la mineralización tiende a enriquecerse en Pb-Zn. Los valores de la primera y tercera componente principal también permiten observar como las zonas de muro tienen un mayor enriquecimiento de materia orgánica, y que al ir disminuyendo los valores de PC1 también aumenta la componente detrítica de PC3, acompañado de un cambio en la materia orgánica manifestado por HI y OI. Básicamente estos datos exponen que la alteración de la materia orgánica sigue la misma tendencia de zonación mineral siendo más rica en HI hacia muro y las zonas enriquecidas en Cu, Pb y Zn, mientras que, hacia techo, cuando la misma se encuentra en estado oxidado representada por OI, aumenta a su vez la proporción de elementos litófilos.

Las dos primeras componentes principales que acumulan la mayor parte de la varianza de las muestras indican que las mismas se encuentran divididas en dos grupos principales siendo estos elementos calcófilos y diferenciándose en su asociación con el Cu y Pb-Zn. Que el TOC se encuentre asociado con ambos quiere decir que independientemente del tipo de mineralización de la muestra, este juega un papel importante en la composición total de la misma, sin embargo, que no aparezcan índices como el HI, OI o Tmax sugiere que el grado de madurez o la fuente de esta materia orgánica no representa una variable que se relacione con la precipitación de sulfuros. También, la presencia de elementos como Mo, el cual es un típico indicador de procesos BSR (Montero-Serrano *et al*, 2009), relacionado con las mineralizaciones de Cu y Pb-Zn, solo sirve para acentuar esta hipótesis, respaldando los aportes de Martínez (2022) respecto al aporte de la sulfao reducción bacteriana como detonante de la precipitación de los metales.

En lo que respecta a la asociación de cada zona con las componentes principales, se observa que la primera componente principal tiende a adoptar valores negativos, es decir, relacionados a carbonatos hacia el techo de las columnas, esto ocurre en la zona 1, 2 y 3, siendo estos los que marcan el límite de la acumulación de metales de muro a techo, de esta manera, se interpreta que las condiciones propicias para la precipitación y conservación de los carbonatos primarios no relacionados con el C_{org} marcan la frontera de la zona de acumulación de Cu, Pb y Zn, de la misma manera que ocurre con los elementos mayores.

El clustering para la composición elemental resulta únicamente en tres grupos, de los cuales dos son indicativos de los elementos calcófilos (uno dominado por Pb-Zn y otro por Cu-Co), y un tercer grupo donde entran el resto de las muestras con composición más litófila. El grupo de elementos litófilos se caracteriza por presentar valores fuertemente negativos de PC1 y un rango no muy representativo de valores de PC2 que oscilan entre 2.5 y -2.5 con alguna excepción como la muestra MÖT-6/18. Caso contrario ocurre con los elementos calcófilos asociados al Pb-Zn, los cuales se encuentran en un rango de valores en PC1 desde -3 a 3 pero con magnitudes positivas exclusivamente en PC2. Por último, los elementos calcófilos de Cu-Co solamente se encuentran con valores positivos de PC1 y negativos de PC2, esto tendría sentido ya que la parte negativa de PC2 es la que se asocia con los fluidos hidrotermales más cercanos al *Rote Fäule* y, por tanto, más enriquecidos en Cu.

7. CONCLUSIONES

El presente trabajo estudió un total de 42 muestras provenientes de 4 puntos de recolección diferentes de un distrito minero en Turingia, Alemania. Dichas muestras fueron recolectadas a partir de los testigos de sondeo (Fe Motzelbach 2/1961, Fe Motzelbach 6/1963 y Kal Kieselbach 4E/1960), afloramientos (Lange Wand y Stollenmundloch 2) y el interior de la mina Wettelrode (B y C), dividiéndose en un total de 4 zonas a partir de la proximidad geográfica de donde fueron tomadas.

Los estudios de geoquímica orgánica a través de Pirólisis Rock-Eval permitieron obtener parámetros representativos de las condiciones y evolución de la materia orgánica, y de esta manera se ha podido determinar que hacia muro existe una dominancia de kerógenos tipo II y III que se va alterando a estados de mayor oxidación y cambiando a tipo IV hacia techo. Considerando que la historia termal de las muestras es similar, se ha podido concluir que existen variaciones en las condiciones tanto de aporte como de conservación de la materia orgánica, pasando de ambientes marinos reductores a continentales oxidantes de muro a techo respectivamente. También resultó interesante que exista variabilidad en los valores de T_{max} aunque la historia termal haya sido la misma, esto que ya ha sido señalado por otros autores (Bechtel *et al*, 2001) se debe a maduración hidrotermal, sugiriendo que la penetración de fluidos hidrotermales fue un factor importante para la alteración de la materia orgánica.

A partir del análisis de la geoquímica inorgánica de elementos mayores se han identificado dos tipos de carbonatos diferenciándose en el origen y el tipo de C asociado, así, los carbonatos primarios que se forman en las primeras instancias se caracterizan por su composición inorgánica, mientras que aquellos precipitan durante la diagénesis y demás procesos con participación de fluidos hidrotermales si contienen parte del C original. Además de esto se pudo comprobar que existe una importante relación entre la cantidad de SiO_2 y la mineralización de metales, a lo que se atribuye la porosidad relacionada a la madurez sedimentológica por la poca presencia de minerales de arcillas y feldespatos, esto respaldaría las aportaciones de Martínez (2022) quien mencionaba la importancia de la variable litológica y sedimentológica en el control geoquímico de las distintas cuencas.

Por último, la geoquímica general de las muestras revela que existe una zonación de las mineralizaciones de Cu y Pb-Zn, y que esta va acompañada también por una zonación de la materia orgánica la cual se concentra en las muestras de muro en forma de hidrocarburos y se va oxidando a medida que se sube en las columnas, lo cual encaja con los diversos modelos evolutivos de autores como Bechtel *et al* (2001). De esta manera la materia orgánica serviría como agente reductor en la precipitación de metales durante el paso de fluidos hidrotermales oxidantes.

BIBLIOGRAFÍA

- Aitchison. (1982). The statistical analysis of compositional data. *Royal Statistical Society*.
- Aitchison. (1986). *The statistical analysis of compositional data*. Londres: Chapman and Hall.
- Alderton, Selby, Kucha, & Blundell. (2016). A multistage origin for Kupferschiefer. *Ore Geology Reviews*.
- Alderton, Selby, Kucha, & Blundell. (2016). A multistage origin for Kupferschiefer mineralization. *Ore Geology Reviews*.
- Algeo, & Tribovillard. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, 268, 211-225.
- Alperin. (2013). *Introducción al análisis estadístico de datos geológicos*. La Plata, Argentina: Edulp.
- Bechtel, Gratzer, Püttmann, & Oszczepalski. (2001). Variable alteration of organic matter in relation to metal zoning at the Rote Fäule front (Lubin-Sieroszowice mining district, SW Poland). *Elsevier, Organic Geochemistry*, 377-395.
- Bechtel, Gratzer, Püttmann, & Oszczepalski. (2002). Geochemical characteristics across the oxic/anoxic interface (Rote Fäule front) within the Kupferschiefer of the Lubin-Sieroszowice mining district (SW Poland). *Chemical Geology*.
- Bern, Walton-Day, & Naftz. (2019). Improved enrichment factor calculations through principal component analysis: Examples from soils near breccia pipe uranium mines, Arizona, USA. *Environmental Pollution*, 90-100.
- Berner. (1982). Burial of Organic Carbon and Pyrite Sulfur in the Modern Ocean: Its Geochemical and Environmental Significance. *American Journal of Science*, 282, 451-473.
- Berner. (1982). Burial of Organic Carbon and Pyrite Sulfur in the Modern Ocean: Its Geochemical and Environmental Significance. *American Journal of Science*, 282, 451-473.
- Bhatia, & Crook. (1986). Trace elements characteristic of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to mineralogy and petrology*, 92, 181-193.
- Boogart, v. d., Tolosana-Delgado, & Bren. (2023). Using R package "compositions". *CRAN*.
- Borg, Piestrzynski, Bachmann, Püttmann, Walther, & Fiedler. (2012). An overview of the European Kupferschiefer deposits. *Economic Geology*, 455-486.
- Boyle, Brown, Jefferson, Jowett, & Kirkham. (1989). Distribution, settings, and genesis of sediment-hosted stratiform copper deposits. *Geological Association of Canada*, 3-38.

- Calvert, P. (1996). Sedimentary Geochemistry of Manganese: Implications for the Environment of Formation of Manganiferous Black Shales. *Economic Geology*, 36-47.
- Davis. (2002). *Statistics and data analysis on geology*. Kansas: The University of Kansas.
- Dean, & Arthur. (1989). Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I: Cretaceous western interior seaway. *American Journal of Science*, 289, 708-743.
- Dong, Harris, McMilan, Twemlow, Nassichuk, & Bish. (2019). model for porosity evolution in shale reservoirs: An example from the Upper Devonian Duvernay Formation, Western Canada Sedimentary Basin. *AAPG Bulletin* 103, 1017-1044.
- Filzmoser, & Hron. (2016). Statistical analysis of geochemical compositions: Problems, perspectives and solutions. *Applied Geochemistry*.
- Filzmoser, Hron, & Reimann. (2009). Principal component analysis for compositional data with outliers. *Environmetrics*, 621-632.
- Glennie, & Buller. (1983). The Permian Weissliegend of NW Europe: The Partial deformation of eolian dune sands caused by the Zechstein transgression. *Sedimentary Geology*, 43-81.
- Hart, & Steen. (2015). Programmed pyrolysis (Rock-Eval) data and shale paleoenvironmental analysis: A review. *SEG Interpretation*, 41-58.
- Hayes, Cox, Bliss, Piatak, & Seal. (2015). Sediment-hosted stratabound copper deposit model. *US Geological Survey*.
- Hoffman, Algeo, Maynard, Joachimski, Hower, & Jaminski. (1998). Regional and stratigraphic variation in bottomwater anoxia in offshore core shales of Upper Pennsylvanian cyclothems from the Eastern Midcontinent Shelf (Kansas), U.S.A. In J. Schieber, W. Zimmerle, & P. Sethi. *Shales and Mudstones I*, 243-269.
- Hubert, Rousseeuw, & Branden. (2005). ROBPCA: A new approach to robust principal component analysis. *Technometrics*, 64-79.
- Jasson, Allen, Skogsmo, & Tavakoli. (2022). Principal component analysis and K-means clustering as tools during exploration for Zn skarn deposits and industrial carbonates, Sala area, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*.
- Jolliffe. (2002). *Principal Component Analysis*. Aberdeen, Reino Unido: Springer.
- Jones, & Manning. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111, 111-129.
- Jowett. (1986). Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag deposits by convective flow of Rotliegendes brines during Triassic rifting. *Economic Geology*.
- Keith, Spieth, & Rasmussen. (2018). Zechstein-Kupferschiefer mineralization reconsidered as a product of ultra-deep hydrothermal, mud-brine volcanism. *Contributions to Mineralization*.

- Krevelen, V. (1950). Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, 269-284.
- Leventhal. (1979). The relationship between organic carbon and sulfide sulfur in recent and ancient marine and euxinic sediments. *American Geophysical Union*, 60, 282.
- Leventhal. (1995). Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1207-1211.
- Martínez. (2022). Geoquímica del Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia, Alemania. *Universidad Internacional de Andalucía*.
- McCarthy, Rojas, Niemann, Palmowski, Peter, & Stankjewicz. (2011). La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de rocas generadores. *Oilfield Review*.
- McKinney. (2013). *Python for data analysis*. Sebastopol, United States of America: O'Reilly.
- McManus, Berelson, Klinkhammer, Hammond, & Holm. (2005). Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 95-108.
- Montero-Serrano, Martínez-Santana, Tribovillard, Riboulleau, & Garbán. (2009). Geochemical behavior of molybdenum and its isotopes in the sedimentary environment - A bibliographic review. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 263-275.
- Moreno, González, Sáez, Melgarejo, & Suárez-Ruiz. (2018). The upper devonian Kellwasser Event recorded in a regressive sequence from inner shelf to lagoonal pond, Catalan Coastal Ranges, Spain. *Sedimentology*.
- Morford, & Emerson. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1735-1750.
- Morford, Martin, & Carney. (2009). Uranium diagenesis in sediments underlying bottom waters with oxygen content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2920-2937.
- Muller, & Guido. (2016). *Introduction to machine learning with Python*. Sebastopol, United States of America: O'Reilly.
- Nesbitt, & Young. (1989). Formation and Diagenesis of Weathering Profiles. *The Journal of Geology*, 97, 129-147.
- Oszczepalski, & Speczik. (2009). Maturity assessment by Rock-Eval pyrolysis as an exploration tool, Kupferschiefer, Poland. *Smart Science for Exploration and Mining*, (pp. 734-736). Townsville.
- Oszczepalski, Speczik, Zielinski, & Chmielewski. (2019). The Kupferschiefer deposit and prospects in SW Poland: Past, present and future. *Minerals*.
- Paul. (2006). The Kupferschiefer: Lithology, stratigraphy, facies and metallogeny of a black shale. *Ges. Geowiss*, 57-76.

- Petrelli. (2021). *Introduction to Python in earth science data analysis*. Springer.
- Püttmann, Heppenheimer, & Diedel. (1990). Accumulation of copper in the Permian Kupferschiefer: A result of post-depositional redox reactions. *Organic Geochemistry*, 1145-1150.
- Reimann, & Filzmoser. (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: Death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology*, 1001-1014.
- Rimmer, Thompson, Goodnight, & Robl. (2004). Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215, 125-154.
- Robb. (2005). *Introduction to Ore-Forming processes*. Blackwell Publishing.
- Rollinson. (1993). *Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation*. Essex, Inglaterra: Pearson.
- Rousseeuw, & Driessen, V. (1999). A fast algorithm for the minimum covariance determinant estimator. *Technometrics*, 221-223.
- Sáez, Moreno, González, & Almodóvar, R. d. (2011). Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineralium Deposita*, 46, 585-614.
- Slowakiewicz, Kiersnowski, & Wagner. (2009). Correlation of the Middle and Upper Permian marine and terrestrial sedimentary sequences in Polish, German and USA Western Interior Basins with reference to global time markers. *Palaeoworld*, 18, 193-211.
- Speczik, Oszczepalski, Nowak, Grotek, & Strengel-Martinez. (2005). Alteration of organic matter as a new exploration guide for Kupferschiefer-type Cu-Ag and Au-Pt-Pd deposit. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*.
- Sverjensky. (1986). Chemical evolution of basinal brines that form sediment-hosted Cu-Pb-Zn deposits. *Canadian Mineralogist*, 208-209.
- Sverjensky. (1987). The role of migrating oilfield brines in the formation of sediment-hosted Cu-rich deposits. *Economic Geology*, 82, 1130-1141.
- Tomorov. (2009). An object-oriented framework for robust multivariate analysis. *Journal of Statistical Software*.
- Tribovillard, Algeo, Lyons, & Riboulleau. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12-32.
- Vaughan, Sweeney, Friedrich, Günther, Diedel, Ralf, & Haranczyk. (1989). The Kupferschiefer: An overview with an appraisal of the different types of mineralization. *Economic Geology*, 1003-1027.

Wignall, & Myers. (1988). Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach. *Geology*, 16, 452-455.

Wolf, David, Eckardt, Hagemann, & Püttmann. (1989). Facies and rank of the Permian Kupferschiefer from the lower Rhine basin and NW Germany. *International Journal of Coal Geology*, 14, 119-136.

ANEXOS

Anexo 1. Resultados de análisis químicos realizados a las 42 muestras. Geoquímica general

	Al	Ba	Be	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	P	Sc
MÉTODO	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A
LD	0.01	10	5	0.1	10	10	0.01	0.1	10	0.01	10	5	0.01	5
UNIDADES	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	%	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm
MÖT-2/2	6.38	275	<5	6.9	166	152	2.89	2.3	79	3.93	1428	141	0.06	10
MÖT-2/4	4.24	129	<5	11.6	100	522	2.59	1.6	60	5.87	2163	145	0.04	6
MÖT-2/5	3.5	111	<5	13.9	84	224	2.32	1.3	47	7.22	2697	107	0.03	6
MÖT-2/8	4.17	150	<5	11.9	94	1145	2.44	1.5	60	5.86	2305	137	0.03	7
MÖT-2/11	3.61	229	<5	12.3	104	147	2.38	1.2	55	5.92	2255	133	0.04	6
MÖT-2/12	4.48	265	<5	10.7	123	154	2.32	1.5	67	5.83	2244	111	0.04	7
MÖT-2/15	2.27	197	<5	16.5	51	31	1.98	0.8	37	7.96	4284	69	0.03	<5
MÖT-2/16	2.08	200	<5	17.1	50	24	1.94	0.7	35	7.96	4375	69	0.03	<5
MÖT-2/18	3.35	208	<5	14.5	103	21	1.92	1.1	51	7.1	3668	105	0.04	5
MÖT-2/23	6.97	415	<5	5.4	72	66	2.82	2.1	101	3.14	1188	70	0.06	10
KIES-2	4.58	176	<5	15.6	105	6574	2.55	1.8	96	1.23	1157	148	0.05	8
KIES-4	4.83	176	<5	14.2	88	4140	2.42	1.8	103	1.37	1305	145	0.07	8
KIES-7	5.32	184	<5	12.8	105	869	1.94	2	107	1.25	1116	103	0.05	8
KIES-10	3.55	120	<5	22.4	52	189	1.22	1.3	74	1.06	1990	48	0.03	5
KIES-12	4.28	149	<5	18.6	62	69	1.71	1.6	87	1.63	1890	57	0.04	6
KIES-15	6.18	599	<5	6.9	85	167	7.19	2.3	115	1.38	1143	104	0.05	10
KIES-18	3.31	119	<5	15.5	57	40	4.66	1.2	69	5.48	2138	101	0.03	<5
KIES-23+24	8.13	319	<5	5.4	137	78	2.99	3.1	161	1.26	773	155	0.06	11
KIES-34	5.45	190	<5	14.6	58	69	3.03	2	103	1.92	2326	89	0.05	8
MÖT-6/2	4.08	128	<5	13.1	93	>10000	2.17	1.4	75	6.57	4185	267	0.03	6
MÖT-6/6	3.67	110	<5	13.8	80	>10000	2.27	1.3	72	6.64	4139	297	0.04	6
MÖT-6/7	3.77	115	<5	13.2	77	>10000	2.28	1.3	74	6.45	3875	365	0.04	5
MÖT-6/14	1.67	158	<5	18.4	47	1793	1.58	0.5	36	7.58	5331	81	0.03	<5
MÖT-6/18	5.47	282	<5	9.7	54	262	2.02	1.6	104	4.62	2782	41	0.05	8
LW1	4.87	281	<5	8.1	158	731	3.2	1.9	169	1.66	2185	216	0.09	8
LW2	4.41	255	<5	7.6	123	359	2.75	1.7	155	2.99	2719	182	0.09	7
LW3	5.03	214	<5	6.1	129	217	2.42	1.9	176	3.7	2211	166	0.09	8
LW4	5.89	348	<5	6.1	125	177	2.24	2.2	189	3.74	2232	140	0.07	9
LW5	3.15	307	<5	13.4	60	83	2	1.3	99	7.6	3506	70	0.04	<5
LW6	2.94	185	<5	13.8	63	74	2.27	1.2	100	7.88	4770	100	0.04	<5
ST2/1	6.89	3757	6	1.4	214	964	3.03	3	167	1.35	1581	214	0.1	12
ST2/2	3.37	165	<5	10.4	93	244	1.87	1.3	102	5.23	4017	175	0.09	6
ST2/3	5.66	378	<5	7	120	177	2.23	2.3	151	4.19	2783	135	0.06	9
ST2/4	4.1	342	<5	11.3	79	80	1.95	1.7	128	6.88	3455	108	0.05	6
ST2/0	5.76	3834	<5	1.7	82	1205	2.95	1.7	285	1.43	3375	54	0.09	7
B0	6.46	>10000	<5	3.7	154	358	2.92	2.5	72	2.34	1092	396	0.11	10
B1	6.32	3238	<5	1.6	205	>10000	3.75	2.6	75	0.93	230	329	0.13	10
B2	5.43	>10000	<5	2.3	142	>10000	3.44	2.1	61	1.07	1507	461	0.23	10
C-B	4.62	>10000	<5	6.6	119	>10000	4.15	1.8	67	1.29	1874	356	0.16	8
C-C	6.56	3070	<5	6.4	120	749	2.36	2.6	77	2.16	1641	327	0.07	10
C-D	6.89	7826	<5	4.8	113	296	2.12	2.6	79	2.46	1468	271	0.06	10
C-E	6.99	3748	<5	4.6	140	287	2.1	2.8	79	2.16	1160	423	0.06	10

Continuación Anexo 1.

	Si	Sr	Ti	V	Zn	Ag	As	Bi	Cd	Ce	Co	Cs	Dy	Er
MÉTODO	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A
LD	0.1	10	0.01	5	5	1	5	0.1	0.2	0.1	0.5	0.1	0.05	0.05
UNIDADES	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MÖT-2/2	17.8	135	0.34	1096	4418	11	343	0.5	14.2	59.6	193	55.5	3.81	2.23
MÖT-2/4	10.4	150	0.2	703	>10000	11	347	0.6	90.4	38.3	185	44.9	2.37	1.23
MÖT-2/5	8.8	104	0.16	599	>10000	7	265	0.4	39.9	35.6	152	35.2	2.34	1.26
MÖT-2/8	11.1	161	0.21	718	>10000	13	495	0.7	39.4	41.2	103	41.6	2.73	1.41
MÖT-2/11	11.9	210	0.21	967	9389	7	118	0.8	34.4	41.9	39	28.9	3.08	1.66
MÖT-2/12	14.5	133	0.25	933	4600	4	100	0.5	19.7	48.7	28.8	36.1	3.29	1.78
MÖT-2/15	7.6	202	0.12	353	698	1	49	0.3	3.4	31.6	10.7	17.2	2.28	1.1
MÖT-2/16	7.2	246	0.11	320	602	1	44	0.4	3.7	29.7	9.3	15	2.07	1.12
MÖT-2/18	10.7	176	0.18	485	905	1	40	0.2	4.3	38.8	9	26.3	2.83	1.54
MÖT-2/23	23.3	139	0.41	95	170	4	109	0.6	0.9	75.9	24	48.3	4.5	2.67
KIES-2	14.2	234	0.23	919	756	14	47	0.8	2.8	65.8	99.5	29.8	4.19	2.11
KIES-4	15.6	228	0.25	719	3865	14	30	0.6	23.5	71	34.6	30.3	4.78	2.36
KIES-7	17.5	195	0.28	565	>10000	9	20	0.5	66.5	69.1	13	31.7	4.44	2.3
KIES-10	12.1	249	0.19	194	8677	3	14	0.4	34.1	55.8	8.9	18.7	3.19	1.66
KIES-12	14.6	211	0.22	227	7105	3	18	0.5	29.1	58.4	13.1	22.1	3.33	1.81
KIES-15	21.1	206	0.32	257	344	4	63	0.4	2	61.9	35.1	30.4	3.96	2.28
KIES-18	10.3	152	0.16	243	1985	3	15	0.3	10.5	44.4	27.8	17.9	2.88	1.6
KIES-23+24	24.8	160	0.39	484	683	5	38	0.6	4.5	68.3	52.5	45.6	3.69	2.19
KIES-34	17.6	204	0.26	87	187	2	15	0.4	1	59.2	17	24.8	3.86	2.1
MÖT-6/2	10.6	115	0.19	717	57	16	1606	0.5	<0.2	42	1244	32	2.74	1.44
MÖT-6/6	9.2	163	0.16	620	58	17	1714	0.5	<0.2	37.3	1367	28.9	2.43	1.14
MÖT-6/7	9.6	159	0.17	634	62	17	2153	0.6	<0.2	37.3	1714	30.6	2.58	1.31
MÖT-6/14	6	422	0.09	256	72	2	116	0.3	<0.2	24.3	111	8.9	1.97	0.89
MÖT-6/18	18.4	186	0.32	76	39	2	61	0.4	<0.2	61	54.7	29.1	4.02	2.3
LW1	13.9	112	0.25	2048	>10000	45	428	0.6	82.8	78.2	104	42.8	4.39	2.42
LW2	13.1	109	0.24	1560	>10000	37	247	0.5	105	66.5	35	40.1	4.35	2.23
LW3	15.5	104	0.28	1210	>10000	16	131	0.6	96.6	58.8	15.9	42.4	4.47	2.51
LW4	18.5	109	0.33	1025	>10000	8	73	0.5	81.9	63.6	12.6	49.4	4.17	2.43
LW5	10.8	135	0.18	346	3776	4	47	0.3	36.8	46.4	9.3	23.5	3.43	1.87
LW6	10.3	138	0.16	369	3992	4	49	0.5	40.2	43.6	11.8	21.2	3.72	1.95
ST2/1	18.8	162	0.38	2346	>10000	36	595	0.6	91.1	114	261	60.8	6.47	3.55
ST2/2	10.6	98	0.19	1079	>10000	27	144	0.5	99.9	52.1	21.9	30.3	4.06	1.92
ST2/3	18.1	109	0.32	944	7503	15	76	0.6	46	61.6	15	55	4.33	2.52
ST2/4	13.7	126	0.23	408	3869	5	55	0.4	24.8	49.5	15.1	35.4	3.31	1.84
ST2/0	30	152	0.27	307	>10000	38	899	0.7	60.7	58.7	454	25.3	4.03	2.31
B0	19.8	1039	0.36	1259	1276	27	88	0.5	6.4	68.7	404	24.1	6.14	3.2
B1	16	306	0.33	2639	202	48	1167	3.9	0.4	83.3	738	26.8	4.97	2.35
B2	15.5	306	0.3	1698	282	91	256	0.6	1.1	92.2	1495	21.4	9.56	4.14
C-B	14.1	818	0.25	1300	135	71	133	0.5	0.5	82.6	730	18	7.34	3.22
C-C	21	326	0.37	857	9294	26	48	0.4	41.5	71.8	218	20.9	5.05	2.81
C-D	22.1	834	0.38	500	8124	23	47	0.7	31.7	62	118	20.8	4.05	2.51
C-E	21.2	458	0.38	746	>10000	25	37	0.6	51.9	57	178	23.1	3.95	2.52

Continuación Anexo 1.

	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	La	Lu	Mo	Nb	Nd	Pb	Pr
MÉTODO	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A
LD	0.05	1	0.05	1	1	0.05	0.2	0.1	0.05	2	1	0.1	5	0.05
UNIDADES	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MÖT-2/2	1.03	19	4.8	4	4	0.71	0.5	30.4	0.31	70	13	26.7	795	7.04
MÖT-2/4	0.76	16	3.67	4	2	0.44	1.4	19.6	0.18	137	8	18.1	1132	4.52
MÖT-2/5	0.68	11	3.31	3	1	0.43	0.8	18.1	0.15	78	7	16.8	568	4.23
MÖT-2/8	0.8	13	3.54	3	2	0.48	0.3	21.1	0.18	200	8	19.2	3672	4.9
MÖT-2/11	0.75	11	3.94	3	3	0.56	<0.2	21	0.22	283	9	20.2	2855	5.09
MÖT-2/12	0.78	13	3.83	3	4	0.58	<0.2	24.4	0.24	51	10	22.2	2817	5.65
MÖT-2/15	0.61	6	2.9	2	2	0.39	<0.2	16.1	0.14	18	5	15.3	1693	3.76
MÖT-2/16	0.57	6	2.81	2	2	0.36	<0.2	14.9	0.13	14	4	14.1	1485	3.64
MÖT-2/18	0.68	10	3.56	2	3	0.52	<0.2	19.4	0.19	10	7	18.6	1312	4.73
MÖT-2/23	0.92	19	5.1	4	7	0.89	<0.2	38.1	0.38	10	17	33.8	2655	8.83
KIES-2	1.04	14	5.28	1	3	0.76	<0.2	30.8	0.25	361	9	29.3	903	7.38
KIES-4	1.21	14	6.02	1	4	0.85	<0.2	31	0.28	305	10	32.7	1698	8.16
KIES-7	1.09	15	5.49	2	4	0.81	<0.2	31.6	0.3	173	12	30.2	4162	7.92
KIES-10	0.87	10	4.05	1	3	0.55	<0.2	25.8	0.2	38	8	24.3	1673	6.29
KIES-12	0.83	12	4.17	1	4	0.62	<0.2	27.3	0.22	50	9	24.8	1424	6.54
KIES-15	0.88	17	4.52	2	6	0.76	<0.2	31.3	0.31	14	13	27.3	556	7.16
KIES-18	0.72	9	3.44	<1	2	0.53	<0.2	21.7	0.19	58	6	20	627	5.11
KIES-23+24	0.88	22	4.28	2	5	0.66	<0.2	34.6	0.3	58	15	28.5	1049	7.75
KIES-34	0.91	15	4.42	1	4	0.73	<0.2	28.9	0.27	6	10	26.2	191	6.94
MÖT-6/2	0.82	13	3.98	3	2	0.48	<0.2	21.5	0.18	42	8	19.1	84	4.99
MÖT-6/6	0.7	11	3.58	2	1	0.42	<0.2	18.9	0.16	133	6	17	80	4.41
MÖT-6/7	0.75	12	3.55	2	2	0.44	<0.2	19.3	0.16	158	7	16.9	90	4.42
MÖT-6/14	0.59	4	2.55	2	1	0.35	<0.2	12.2	0.13	15	3	12.1	81	2.99
MÖT-6/18	0.92	15	4.83	3	5	0.8	<0.2	30.4	0.33	3	13	27.2	49	7.22
LW1	1.37	14	5.56	3	3	0.8	<0.2	39.2	0.27	628	11	31.8	>10000	8.19
LW2	1.14	12	5.24	2	3	0.78	<0.2	32.9	0.27	566	10	28.7	>10000	7.23
LW3	1	14	4.91	3	4	0.79	<0.2	29.2	0.3	482	13	26.3	>10000	6.71
LW4	0.88	16	4.42	2	5	0.8	<0.2	32.1	0.35	294	18	26.7	>10000	7.08
LW5	0.76	9	3.89	1	3	0.63	<0.2	22	0.24	76	7	21.8	3829	5.54
LW6	0.86	9	4.2	<1	2	0.65	<0.2	20	0.23	47	7	21.3	3374	5.36
ST2/1	1.55	21	7.4	3	5	1.21	<0.2	58.6	0.43	414	15	41.9	>10000	11.59
ST2/2	1.22	10	5.2	1	3	0.72	<0.2	23.5	0.24	511	8	26.5	>10000	6.33
ST2/3	0.97	16	4.68	2	5	0.81	<0.2	30.7	0.33	260	15	27.5	>10000	7.15
ST2/4	0.81	12	3.86	1	3	0.61	<0.2	24.7	0.25	81	9	21.8	5828	5.7
ST2/0	0.83	12	4.22	4	6	0.78	<0.2	28.3	0.32	51	8	22.8	>10000	6.01
B0	1.07	18	7.24	2	5	1.12	<0.2	35.4	0.41	327	18	34.3	3798	8.46
B1	1.31	23	6.29	2	4	0.89	<0.2	46.4	0.27	417	13	38.6	>10000	10.33
B2	2.54	17	13.05	2	4	1.58	<0.2	41	0.4	560	11	59.7	7850	13.68
C-B	1.8	13	10.71	2	3	1.23	<0.2	39.8	0.34	478	11	49.1	786	11.45
C-C	0.99	18	5.47	2	5	0.96	<0.2	37.4	0.38	238	16	31.9	3776	8.43
C-D	0.72	19	4.19	2	6	0.78	<0.2	32.2	0.35	101	16	26	6736	7.07
C-E	0.75	19	3.94	2	5	0.78	<0.2	30.2	0.35	127	15	24.6	7145	6.69

Continuación Anexo 1.

MÉTODO	Sm	Sn	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U	W	Y	Yb	Zr	C	S
	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	ICM90A	CSA06V	CSA06V
LD	0.1	1	0.5	0.05	0.1	0.5	0.05	0.05	1	0.5	0.1	0.5	0.005	0.005
UNIDADES	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
MÖT-2/2	5.8	4	1	0.69	11.4	9.2	0.32	19.52	2	20.5	2.1	146	8.91	2.11
MÖT-2/4	4	3	0.6	0.45	6.7	7.2	0.17	15.3	1	13.4	1.2	65.6	11.3	3.26
MÖT-2/5	4	3	<0.5	0.43	5.2	4.9	0.16	13.34	1	13	1.1	53.6	11.1	1.67
MÖT-2/8	4.4	3	0.6	0.49	7.3	5.5	0.2	15.38	1	14.3	1.3	78.6	11.5	2.47
MÖT-2/11	4.3	3	0.6	0.56	7.8	6.1	0.23	14.32	1	16.7	1.6	110	10.9	2.62
MÖT-2/12	4.7	3	0.7	0.58	9.2	5.4	0.26	8.35	2	17.9	1.7	127	8.46	1.39
MÖT-2/15	3.3	1	<0.5	0.38	4.7	1.5	0.15	4.49	<1	12	1	56.9	9.77	1.47
MÖT-2/16	3.2	2	<0.5	0.38	4.3	1.2	0.15	4.12	<1	11.7	1	56.4	9.57	1.8
MÖT-2/18	3.8	2	0.5	0.49	7	1.5	0.21	5.73	1	15	1.4	93	9.19	1.17
MÖT-2/23	6.1	5	1.2	0.76	15.5	2.1	0.39	6.69	3	25.8	2.7	263	3.41	1.94
KIES-2	5.9	3	0.7	0.76	8.3	6.7	0.29	22.76	2	23	1.8	115	11.1	1.91
KIES-4	6.6	3	0.7	0.87	9.4	5.8	0.32	25.58	2	26.6	1.9	135	10.5	1.62
KIES-7	5.9	3	0.8	0.78	9.7	3.1	0.32	14.38	2	25.3	2	155	8.04	1.68
KIES-10	4.7	2	0.5	0.61	6.6	1.3	0.23	6.78	1	19.2	1.5	102	7.99	0.885
KIES-12	4.8	3	0.6	0.59	8.1	1.5	0.24	6.91	2	19.4	1.7	131	7.39	1
KIES-15	5.2	4	1	0.63	11.9	2.9	0.32	5.1	2	21.1	2.2	200	3.66	6.01
KIES-18	3.8	3	<0.5	0.5	5.7	1.8	0.21	6.79	1	17.3	1.4	80.8	8.86	0.824
KIES-23+24	5.3	5	1.2	0.64	13.3	4.6	0.31	7.99	3	20.4	2.1	192	4.05	1.86
KIES-34	5.1	3	0.8	0.64	9.2	1.1	0.27	3.95	2	21.5	2	138	5.24	1.26
MÖT-6/2	4	4	0.5	0.54	6.1	3.7	0.2	10.46	1	14.6	1.3	69	9.92	1.46
MÖT-6/6	3.7	3	<0.5	0.48	5.3	3.9	0.16	11.6	1	12.7	1.1	55.8	11	2.27
MÖT-6/7	3.6	3	<0.5	0.47	5.9	4	0.17	13	1	13.4	1.2	60.7	11.1	2.37
MÖT-6/14	2.8	2	<0.5	0.37	3.3	2	0.13	3.28	<1	10.4	0.8	42.6	9.12	3.55
MÖT-6/18	5.4	4	0.9	0.71	11.5	1.1	0.33	5.01	3	22.5	2.3	186	5.26	1.81
LW1	6.3	3	0.7	0.8	8.3	30	0.33	46.1	2	25.7	2	120	17.6	2.09
LW2	5.7	2	0.7	0.77	7.9	23.8	0.29	45.46	2	23.4	1.9	115	16.9	1.88
LW3	5.3	3	0.8	0.74	8.9	21.2	0.33	32.09	2	23.2	2.2	148	14.8	1.57
LW4	5.2	4	1.3	0.69	11	14	0.35	17.38	2	23.4	2.3	209	11.4	0.654
LW5	4.2	2	<0.5	0.58	6	3.3	0.24	8.2	1	19.3	1.7	95	9.93	0.28
LW6	4.4	2	<0.5	0.63	5.3	4.7	0.27	6	1	20	1.6	83.4	9.98	0.171
ST2/1	7.7	3	1.1	1.08	11.5	16.8	0.5	48.54	2	35.6	3.1	187	15	0.749
ST2/2	5.8	2	0.5	0.77	6.2	9.6	0.27	44.59	1	22.1	1.7	93.9	17.2	2.35
ST2/3	5.4	3	0.9	0.76	10	10.4	0.35	18.69	2	23.9	2.3	174	11.1	1.61
ST2/4	4.3	2	0.6	0.59	7.4	4.2	0.25	8.37	1	18.7	1.6	116	9.34	0.331
ST2/0	4.6	3	0.7	0.69	9.5	41.4	0.33	27.12	2	21.9	2.2	233	2.01	0.676
B0	7.8	4	1.1	1.1	11.8	12.8	0.43	57.39	2	31.4	2.8	206	12.5	2.52
B1	7.6	5	1	0.88	10.8	26.3	0.32	182	3	23.6	1.9	159	17.2	2.62
B2	14.3	3	0.8	1.87	10	19.4	0.52	213	2	47.8	2.9	147	16.2	3.06
C-B	11.3	3	0.7	1.39	8.6	18	0.41	85.85	2	38.7	2.4	125	14.8	4.62
C-C	6.2	4	1.1	0.84	11.5	7	0.41	21.01	2	28.2	2.6	199	8.47	2.09
C-D	5	4	1.1	0.67	12.7	4.3	0.38	10.8	3	23.6	2.4	210	5.99	1.73
C-E	4.7	5	1.1	0.67	12.3	5.9	0.35	12.62	3	23.3	2.4	193	8.09	2.09

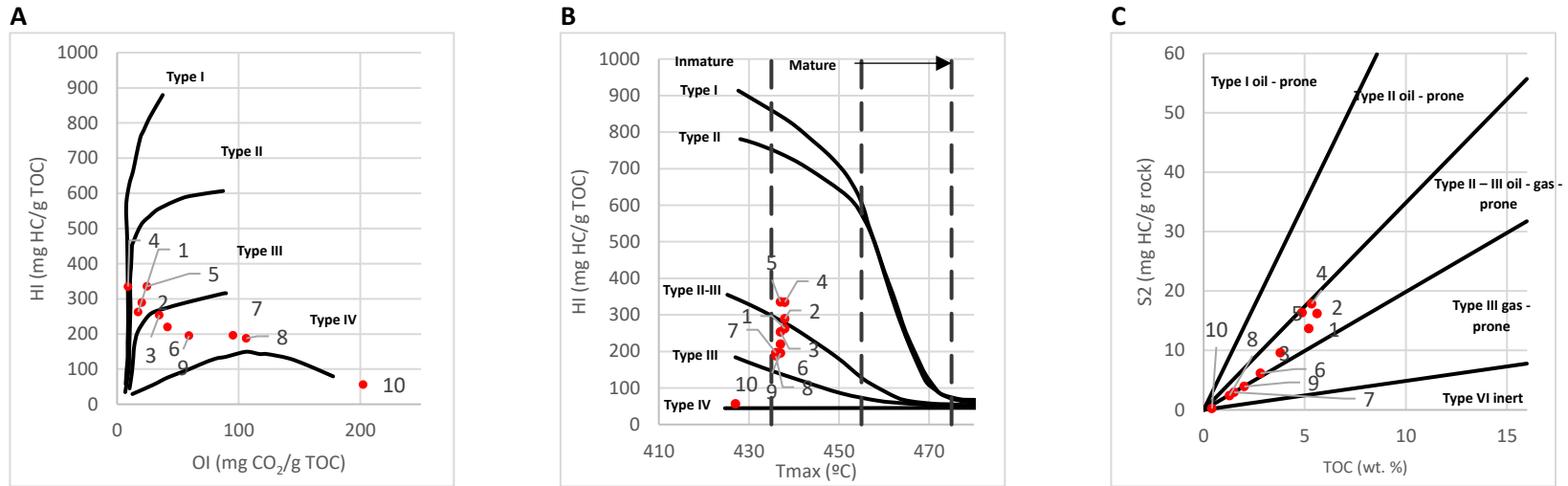
Anexo 2. Resultados de análisis químico de elementos mayores de las muestras del Kupferschiefer.

	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
MÉTODO	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V	XRF76V
LD	-10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
UNIDADES	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MÖT-2/2	23.5	36	11.8	4.36	6.58	9.86	2.4	0.88	0.58	0.2	0.12	0.03	0.21
MÖT-2/4	27.1	20.7	7.75	3.9	9.49	16	1.53	1.21	0.33	0.31	0.08	0.01	0.13
MÖT-2/5	32.3	17.6	6.47	3.52	11.8	19.3	1.23	0.68	0.27	0.38	0.07	<0.01	0.12
MÖT-2/8	29	22.2	7.71	3.72	9.64	16.3	1.48	0.79	0.35	0.32	0.09	0.02	0.13
MÖT-2/11	28.4	23.5	6.59	3.55	9.65	16.8	1.16	0.86	0.36	0.31	0.1	0.01	0.18
MÖT-2/12	26.3	29	8.24	3.53	9.58	15.1	1.54	0.83	0.42	0.31	0.1	0.03	0.17
MÖT-2/15	34.7	15.2	4.19	3.03	13.1	23.1	0.62	0.32	0.21	0.58	0.06	<0.01	0.07
MÖT-2/16	34.5	14.4	3.86	2.96	13	23.9	0.57	0.31	0.19	0.61	0.06	<0.01	0.06
MÖT-2/18	31.7	21.1	6.15	2.89	11.7	19.8	0.95	0.51	0.31	0.52	0.08	<0.01	0.09
MÖT-2/23	16.3	47	12.9	4.25	5.23	7.85	2.28	1.21	0.72	0.16	0.13	0.02	0.02
KIES-2	25.6	28.8	8.48	3.85	1.94	21.7	1.85	0.79	0.39	0.17	0.12	0.01	0.18
KIES-4	25.1	31.3	8.89	3.65	2.13	19.8	1.94	0.98	0.43	0.18	0.15	0.02	0.14
KIES-7	21.4	35.2	9.88	2.94	1.97	17.7	1.87	1.6	0.49	0.15	0.12	0.03	0.11
KIES-10	28.6	23.7	6.49	1.82	1.64	30.7	1.08	1.02	0.31	0.27	0.08	<0.01	0.03
KIES-12	25.8	28.7	7.74	2.55	2.5	25.6	1.26	1.14	0.38	0.25	0.09	0.01	0.03
KIES-15	12.2	42.3	11.3	10.4	2.18	9.91	2.51	1.24	0.56	0.15	0.1	0.02	0.04
KIES-18	31	20.1	5.95	6.79	9.02	21.1	1.16	0.76	0.26	0.3	0.07	<0.01	0.04
KIES-23+24	15.4	49.2	14.7	4.46	1.97	7.7	3.48	1.29	0.67	0.09	0.12	0.02	0.09
KIES-34	21.3	34.4	9.76	4.45	2.93	19.8	1.95	0.93	0.46	0.32	0.11	<0.01	0.02
MÖT-6/2	30.4	21.1	7.45	3.28	10.8	17.9	1.53	0.39	0.32	0.56	0.09	0.02	0.13
MÖT-6/6	30.8	18.2	6.67	3.45	10.9	18.9	1.33	0.33	0.27	0.57	0.07	<0.01	0.12
MÖT-6/7	29.8	19.1	6.9	3.44	10.6	18.4	1.38	0.36	0.3	0.52	0.06	0.02	0.11
MÖT-6/14	32.6	11.9	3.06	2.4	12.5	25.9	0.38	0.21	0.14	0.72	0.05	<0.01	0.04
MÖT-6/18	20.9	36.4	9.91	3.03	7.66	13.5	1.66	0.93	0.56	0.38	0.12	<0.01	0.02
LW1	34.5	28.1	8.83	4.8	2.6	11.3	2.06	0.81	0.44	0.29	0.19	0.02	0.38
LW2	34.8	26.6	8.1	4.2	4.96	10.7	1.88	0.91	0.42	0.37	0.2	0.01	0.29
LW3	32.5	31.1	9.1	3.64	6.12	8.57	2.14	0.81	0.48	0.29	0.2	0.02	0.22
LW4	27.8	36.6	10.4	3.34	6.2	8.39	2.37	0.5	0.56	0.3	0.15	0.02	0.2
LW5	33.8	21.6	5.71	3.04	12.6	18.6	1.16	0.25	0.32	0.46	0.09	0.01	0.05
LW6	34.5	20.2	5.31	3.39	12.9	19	1	0.27	0.28	0.64	0.08	<0.01	0.07
ST2/1	29	37.3	12.5	4.52	2.09	1.95	3.35	1.33	0.65	0.2	0.21	0.03	0.44
ST2/2	33.8	21	6.1	2.85	8.69	14.5	1.36	0.85	0.32	0.54	0.2	<0.01	0.19
ST2/3	26.6	35.5	10	3.6	6.91	9.4	2.29	0.7	0.56	0.37	0.14	0.02	0.17
ST2/4	30.3	26.7	7.31	2.85	11.1	15.4	1.63	0.42	0.39	0.46	0.1	0.01	0.07
ST2/0	10	62.1	10.5	4.38	2.2	2.46	1.94	1.4	0.47	0.44	0.19	<0.01	0.06
B0	27.5	39.1	11.7	4.21	3.81	5.31	2.74	0.89	0.63	0.14	0.24	0.03	0.24
B1	38	31.9	11.1	5.43	1.47	2.19	2.8	1.23	0.58	0.02	0.24	0.03	0.48
B2	36.2	31.1	9.69	5.03	1.69	3.2	2.21	1.08	0.52	0.2	0.47	0.02	0.31
C-B	30.4	27.9	8.45	6.06	2.05	9.36	1.54	0.9	0.46	0.24	0.32	0.03	0.24
C-C	20.9	41.7	11.9	3.55	3.6	9.02	2.78	1.1	0.66	0.23	0.15	0.01	0.16
C-D	18.9	44.1	12.7	3.16	4.13	7	2.9	1.14	0.68	0.2	0.13	0.02	0.09
C-E	22.7	42.2	12.8	3.13	3.57	6.56	3.02	1.36	0.67	0.15	0.13	0.02	0.13

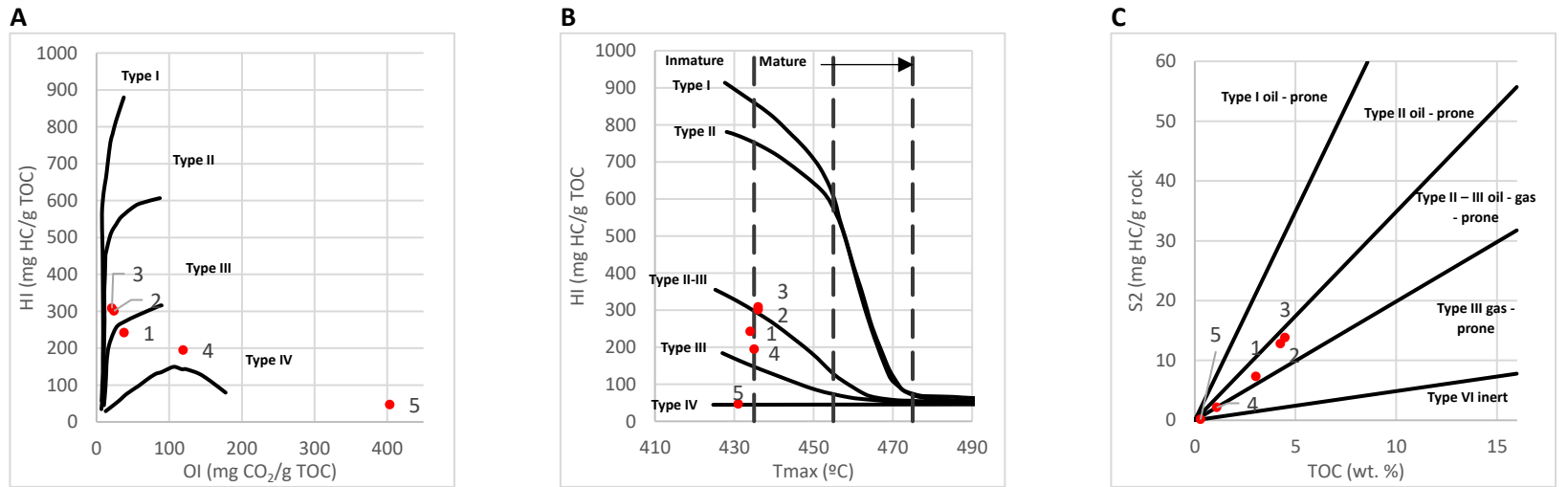
Anexo 3. Resultados de pirólisis.

MUESTRA	S1 (m/mg)	S2 (m/mg)	S3 (m/mg)	T _{MAX} (°C)	TOC (%)	HI (mg HC/g)	OI (mg CO2/g)	TIPO DE KEÓGENO
MÖT-2/2	1.12	13.67	0.9	438	5.21	262.38	17.27	II
MÖT-2/4	1.14	16.22	1.15	438	5.61	289.13	20.50	II
MÖT-2/5	0.87	9.63	1.32	437	3.8	253.42	34.74	II-III
MÖT-2/8	1.26	17.87	0.48	438	5.34	334.64	8.99	II
MÖT-2/11	1.14	16.34	1.2	437	4.87	335.52	24.64	II
MÖT-2/12	0.66	6.17	1.17	437	2.81	219.57	41.64	III
MÖT-2/15	0.38	2.96	1.44	436	1.51	196.03	95.36	III
MÖT-2/16	0.3	2.4	1.36	436	1.28	187.50	106.25	III
MÖT-2/18	0.52	3.92	1.19	437	2.01	195.02	59.20	III
MÖT-2/23	0.08	0.23	0.83	427	0.41	56.10	202.44	IV
MÖT-6/2	0.68	7.33	1.15	434	3.03	241.91	37.95	II - III
MÖT-6/6	0.96	12.78	1.02	436	4.25	300.71	24.00	II - III
MÖT-6/7	0.96	13.81	0.95	436	4.48	308.26	21.21	II - III
MÖT-6/14	0.34	2.12	1.3	435	1.09	194.50	119.27	III
MÖT-6/18	0.05	0.13	1.13	431	0.28	46.43	403.57	IV
KIES-2	2.02	13.71	1.79	439	6.34	216.25	28.23	II - III
KIES-4	1.99	13.19	1.83	440	6.13	215.17	29.85	II - III
KIES-7	1.35	7.76	2.06	440	3.92	197.96	52.55	II - III
KIES-10	0.37	1.78	2.34	432	1.43	124.48	163.64	III
KIES-12	0.46	1.86	2.29	432	1.57	118.47	145.86	III
KIES-15	0.16	0.37	2.47	419	0.87	42.53	283.91	III
KIES-18	0.33	1.15	2.16	429	1.34	85.82	161.19	III
KIES-23+24	0.54	2.07	2.26	432	2.37	87.34	95.36	III
KIES-34	0.07	0.15	2.77	428	0.36	41.67	769.44	IV
LW1	0.61	47.25	8.02	431	14.7	321.43	54.56	II - III
LW2	0.69	45.95	8.03	431	13	353.46	61.77	II - III
LW3	0.64	40.43	6.15	432	11.3	357.79	54.42	II - III
LW4	0.41	23.39	6.1	433	7.59	308.17	80.37	II - III
LW5	0.15	4.48	3.15	435	2.53	177.08	124.51	III
LW6	0.08	3.33	3.36	437	2.3	144.78	146.09	III
ST2/1	0.94	33.47	18.2	430	14	239.07	130.00	III
ST2/2	1.64	53.52	2.64	433	12.4	431.61	21.29	II - III
ST2/3	1.04	27.61	1.88	434	7.4	373.11	25.41	II - III
ST2/4	0.34	6.84	3	434	3.16	216.46	94.94	III
ST2/0	0.06	0.73	5.79	429	0.87	83.91	665.52	III
B0	1.41	31.74	1.74	435	11.1	285.95	15.68	II - III
B1	0.98	9.99	5.86	421	17.3	57.75	33.87	III
B2	1.01	18.65	6.49	428	16	116.56	40.56	III
C-B	0.82	29.09	4.82	430	13.1	222.06	36.79	II -III
C-C	0.94	13.54	1.51	438	5.79	233.85	26.08	II -III
C-D	0.62	6.62	1.77	437	3.8	174.21	46.58	III
C-E (TECHO C)	1.13	12.88	2.16	438	6.23	206.74	34.67	III

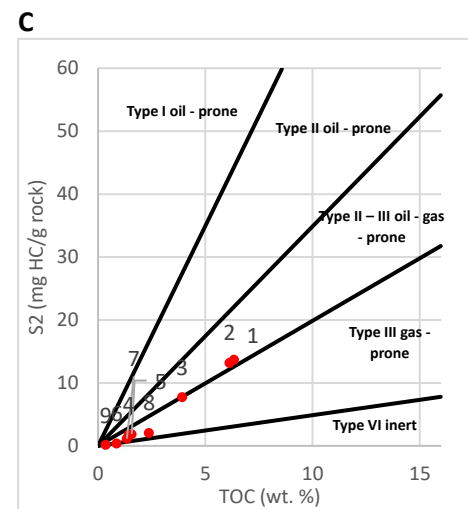
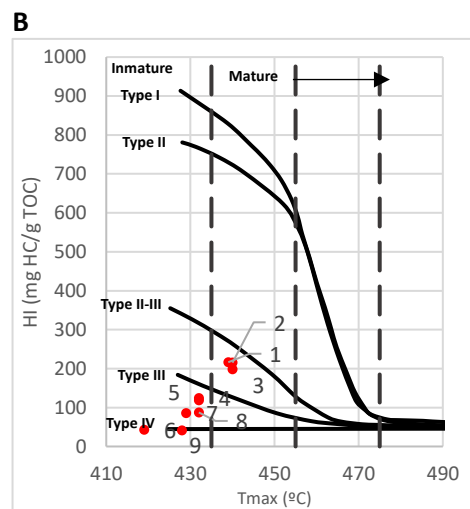
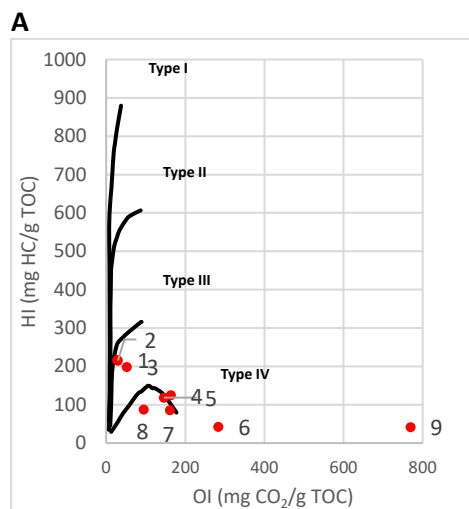
Anexo 4. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Fe Mötzelbach 2/1961. A) Pseudo Van Krevelen. B) Tmax vs HI. C) TOC vs S2



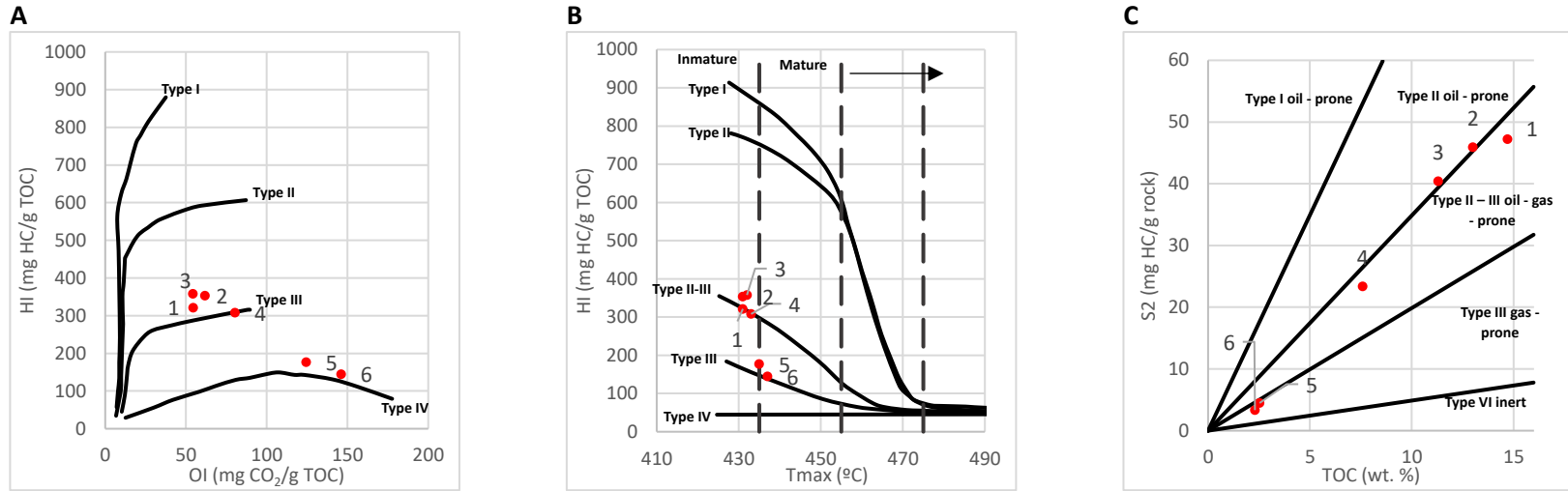
Anexo 5. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Fe Mötzelbach 6/1963. A) Pseudo Van Krevelen. B) Tmax vs HI. C) TOC vs S2



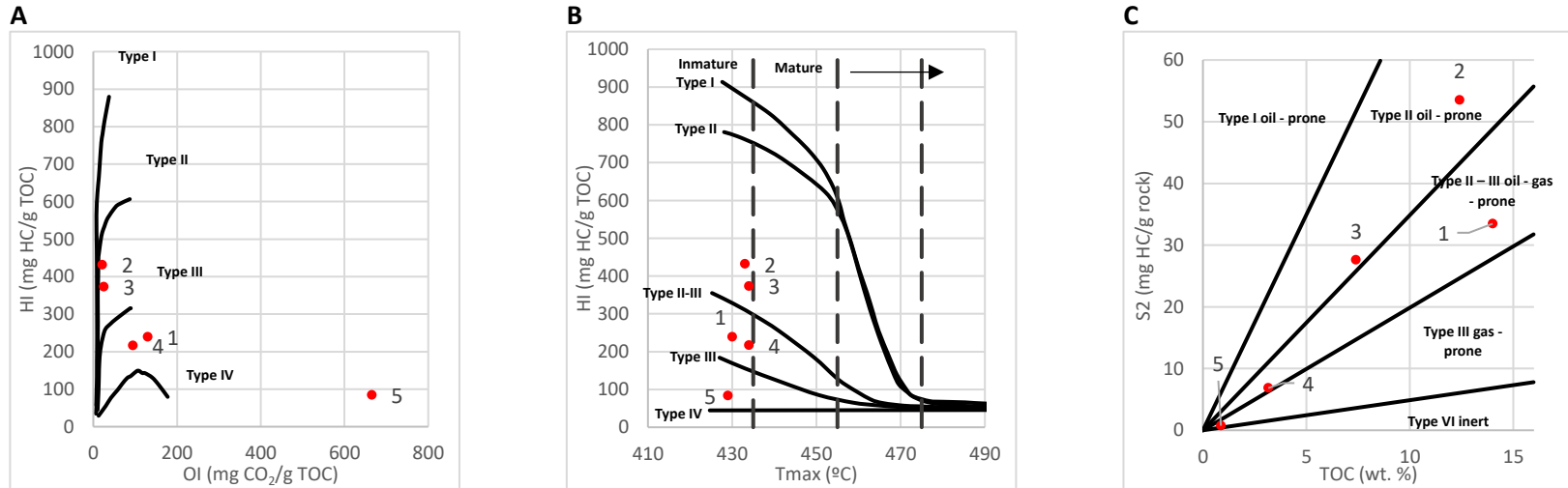
Anexo 6. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Kal Kieselbach 4E/1960. A) Gráfico Pseudo Van Krevelen. B) Gráfico Tmax vs HI. C) Gráfico TOC vs S2



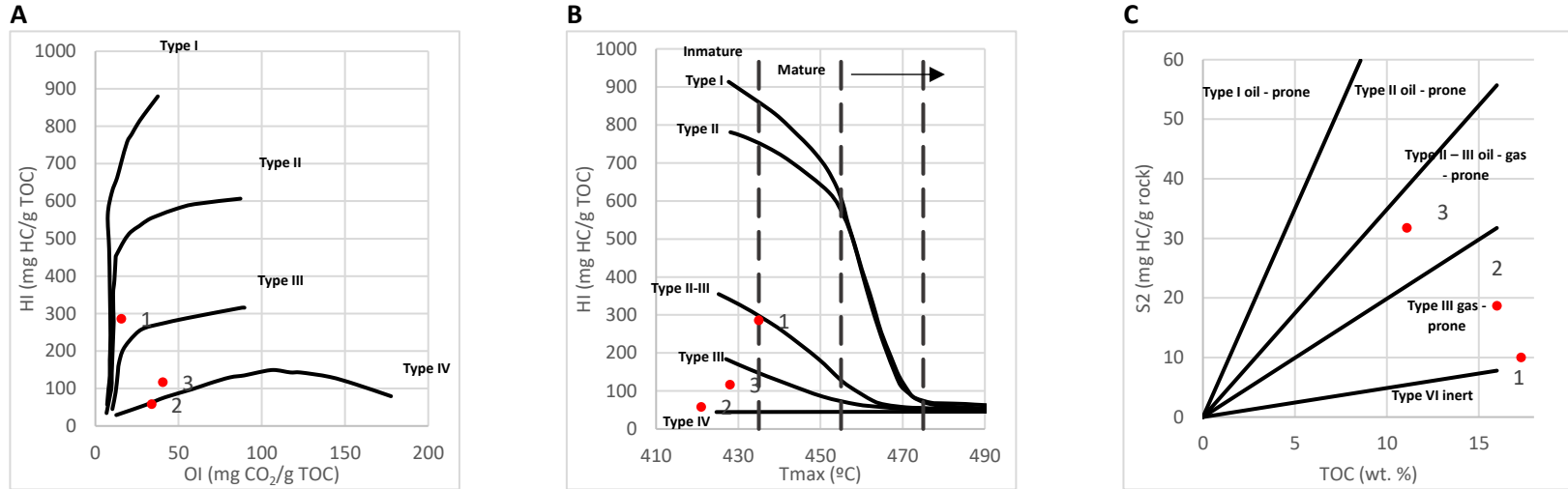
Anexo 7. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Lange Wand. A) Gráfico Pseudo Van Krevelen. B) Gráfico Tmax vs HI. C) Gráfico TOC vs S2



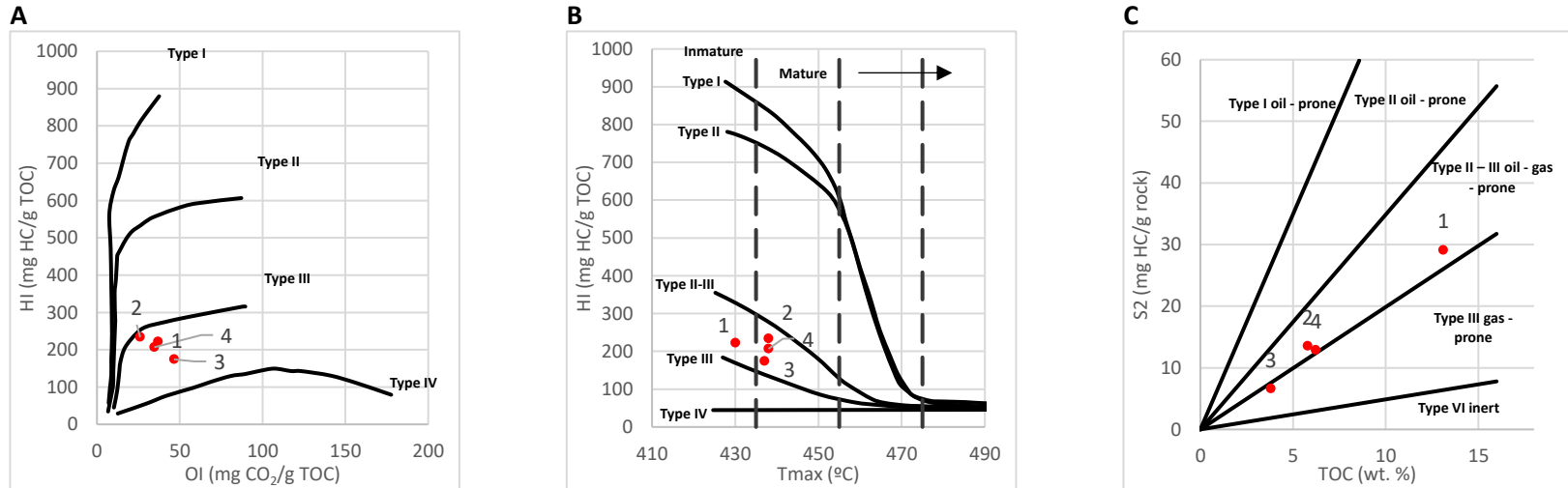
Anexo 8. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Stollenmundloch 2. A) Gráfico Pseudo Van Krevelen. B) Gráfico Tmax vs HI. C) Gráfico TOC vs S2



Anexo 9. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Wettelrode B. A) Gráfico Pseudo Van Krevelen. B) Gráfico Tmax vs HI. C) Gráfico TOC vs S2



Anexo 10. Gráficos utilizados para los datos de pirólisis para las muestras de Wettelrode C. A) Gráfico Pseudo Van Krevelen. B) Gráfico Tmax vs HI. C) Gráfico TOC vs S2



Anexo 11. Relación entre SiO₂, Al₂O₃ y K₂O de cada zona. Estas sirven para comparar la cantidad de Cuarzo (SiO₂), Feldespato potásico (K₂O) y arcillas (Al₂O₃), y así tener una idea de la madurez textural de cada muestra y la evolución de cada zona en este aspecto. Si ambos gráficos tienen pendiente positiva de muro a techo significa que existe una tendencia a una mayor cantidad de Cuarzo.

