



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN GEOLOGÍA AMBIENTAL**

**PETROGRAFÍA Y GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES ($\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$)
EN CALIZAS DE LA FORMACIÓN EL ABRA, HIDALGO, MÉXICO:
IMPLICACIONES DE AMBIENTES DIAGENÉTICOS**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO GEÓLOGO AMBIENTAL**

**PRESENTA:
JANET LUNA RODRÍGUEZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. JOHN SELVAMONY ARMSTRONG ALTRIN SAM
CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. KAILASA PANDARINATH**

Pachuca de Soto, Hidalgo

Abril, 2008

CONSTANCIA

Por este medio **HAGO CONSTAR** que la tesis titulada “*Petrografía y geoquímica de isótopos estables ($\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$) en calizas de la Formación El Abra, Hidalgo, México: Implicaciones de ambientes diagenéticos*”, presentada por el **Janet Luna Rodríguez** ha sido realizada durante el periodo Enero 2007-Abril 2008, bajo nuestra dirección. Además informo que este trabajo no ha sido creado a partir de otro anteriormente presentado o que forme parte de otra tesis o trabajo alguno.

Dr. John Selvamony Armstrong Altrin Sam
Director
Ciencias de la Tierra y Materiales
UAEH

Dr. Kailasa Pandarinath
Co-Director
Departamento de Sistemas Energéticos
CIE, UNAM

ÍNDICE

Página

Lista de Figuras	IV
Lista de Tablas	VI
Objetivo General	VII
Objetivo Específico	VII
Justificación	VII
Estructura de Tesis	IX

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	1
1.2 Localización y vías de acceso	1
1.3 Fisiografía	3
1.4 Geología Regional	4
1.4.1 Formación Tamaulipas Inferior (Neocomiano)	6
1.4.2 Formación Otates (Aptiano Inferior- Barremiano Superior)	6
1.4.3 Formación Tamaulipas Superior (Albiano-Cenomaniano)	6
1.4.5 Formación Tamabra (Aptiano Superior – Turoniano)	8
1.4.6 Formación El Abra (Albiano-Cenomaniano)	8
1.4.7 Formación Agua Nueva (Turoniano)	9
1.4.8 Formación San Felipe (Coniaciano - Campaniano)	9
1.4.9 Formación Méndez (Maestrichtiano)	10
1.4.10 Grupo Pachuca (Terciario-Cuaternario)	10
1.5 Geología Local	10
1.6 Descripción de muestras	11

CAPÍTULO 2 PETROGRAFÍA

2.1 Introducción	17
2.2 Clasificación de rocas carbonatadas	17
2.2.1 La clasificación de rocas carbonatas por Dunham (1962)	18
2.2.2 La clasificación de rocas carbonatas por Folk (1959)	20
2.3 Diagénesis	24
2.3.1 Agua Salina	25
2.3.2 Agua Meteórica	28
2.3.3 Aguas Superficiales	28
2.4 Metodología	29
2.5 Resultados y Discusiones	29
2.5.1 Mudstone	29
2.5.2 Wackestone	30
2.5.3 Grainstone	34

2.5.4	Bindstone	36
2.6	Ambiente deposicional	38
2.6.1	Grainstone ooides	38
2.6.2	Micríta	38
2.6.2.1	Materiales intersticiales como micríta y esparita	38
2.6.2.2	Pelets y peloides	41
2.7	Interpretaciones del ambiente deposicional	41

CAPÍTULO 3 GEOQUÍMICA

3.1	Introducción	51
3.1.1	Geoquímica de las rocas carbonatadas	51
3.1.2	Variaciones geoquímicas durante la diagénesis	51
3.1.3	La función del CaCO ₃ en el ciclo geoquímico	52
3.2	Metodología	55
3.3	Geoquímica de elementos mayores	56
3.3.1	Silicio	56
3.3.2	Aluminio	59
3.3.3	Calcio	60
3.3.4	Magnesio	61
3.3.5	Hierro total	63
3.3.6	Sodio	64
3.3.7	Potasio	65
3.3.8	Manganeso	65
3.4	Geoquímica de los elementos trazas	67
3.4.1	Estroncio	68
3.4.2	Bario	70
3.4.3	Rubidio	71
3.4.4	Elementos trazas ferromagnesianos	71
3.4.5	Elementos de alto potencial iónico	72

CAPÍTULO 4 GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES

4.1	Introducción	73
4.2	Isótopos de carbono en plantas	73
4.3	Fraccionamiento de los isótopos de carbono en plantas	74
4.4	Isótopos de carbono en suelos	76
4.5	Isótopos de carbono en soluciones acuosas	76
4.6	Variación de los isótopos de carbono en carbonatos del agua marina y dulce	77
4.7	Isótopo de oxígeno y el ambiente	77
4.8	Ambientes diagenéticos	78
4.9	Isótopos de oxígeno en carbonatos sedimentarios	79

4.10	Metodología	80
4.11	Resultados y discusión	81
4.11.1	Isótopos de carbono y oxígeno	81
4.11.2	Interacción agua/roca	88
4.11.3	Paleovegetación	89
4.11.4	Estimación de paleotemperatura usando datos de composición isotópica de oxígeno	92

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

5.1	Petrografía	95
5.2	Geoquímica de elementos mayores y trazas	97
5.3	Geoquímica de isótopos estables	98

REFERENCIAS	100
Glosario	121

Lista de Figuras

Fig. 1.1	Vías de acceso al área de estudio (INEGI, 1981).	2
Fig. 1.2	Plano Geológico Regional (SRH, 1985).	5
Fig. 1.3	Correlación estratigráfica entre la cuenca Mesozoica del centro de México y los márgenes occidental y oriental de la plataforma valles San Luis Potosí (según López-Doncel, 2003).	7
Fig. 1.4	Sección litológica mostrando la locación de las muestras (Formación El Abra)	13
Fig. 1.5	Fotografía que muestra la secuencia de caliza masiva de la Formación El Abra.	14
Fig. 1.6	Fotografía que muestra la secuencia de calizas fósilífero de la Formación El Abra.	14
Fig. 1.7	Cristales de calcita en la unidad de caliza fósilífera	15
Figs. 1.8	La fotografía representa caliza algácea y donde se observa la zona intemperizada (color rojizo).	15
Figs. 1.9	Sección mostrando la caliza masiva, unidades de caliza fósilífera y una capa de calcrita arriba.	16
Fig. 2.1	Clasificación de rocas carbonatadas por Dunham (1962).	19
Fig. 2.2	Clasificación de rocas carbonatadas por Folk (1959, 1962).	21
Fig. 2.3	El diagrama muestra los ambientes carbonatados diagenéticos del sedimento. Modificado por Blatt <i>et al.</i> (1980).	26
Fig. 2.4	Relaciones entre ambientes diagenéticos y la formación de minerales de carbonato (Folk, 1974).	27
Fig. 2.5	<i>Mudstone</i> : La fotomicrografía que la micrita apoyó predominantemente el tipo de roca. Las venas son llenadas con cemento de microesparita (Parallel Nicols) X 40.	31

Fig. 2.6 <i>Mudstone fenestral</i> : La fotomicrografía exhibe vacíos (tamaño milimétrico a centimétrico) y distintas vistas de ojos de pájaros. Los fenestrales son originados por la descomposición de algas y cianobacterias (Parallel Nicols) X 40.	31
Fig. 2.7 <i>Wackstone Peletal</i> : Fotomicrografía que muestra las numerosas <i>pelets</i> fecales que integran el cemento micrítico. Los restos orgánicos incluyen <i>miliolidos</i> y <i>textularia</i> (Parallel Nicols) X 40.	31
Figs. 2.8, 2.9 y 2.10 <i>Wackstone Foraminiferal</i> : Consiste en más de un 10% de restos orgánicos (<i>miliolidos</i> y <i>textularia</i>), que están flotando en la matriz micrítica. Los espacios de poro se llenan de micro-esparita y de cemento de esparita de calcita (Parallel Nicols) X 40.	31-33
Figs. 2.11 y 2.12 <i>Grainstone Ooide</i> : Consisten en ooides concéntricos de diversos tamaños. Estos ooides son efectos experimentados de la compactación y las capas concéntricas que fueron quitadas o destruidas durante la compactación (Parallel Nicols) X 40.	33
Fig. 2.13 <i>Grainstone Peloides</i> : exhibe un pequeño o largo tamaño de <i>peloides</i> . La mayor parte de los <i>peloides</i> son sub-redondeados y desprovistos de la estructura interna (Parallel Nicols) X 40.	37
Fig. 2.14 y 2.15 <i>Bindstone laminada</i> : ver las tres distintas capas 1) capa de la corteza microbial, 2) capa de cementante calcita esparita y 3) capa rica en <i>peloides</i> . El tamaño, forma y posición de estos <i>peloides</i> representan un diferente modo de origen (Parallel Nicols) X 40.	37
Fig. 2.16 Diagrama que muestra un ambiente marino marginal somero (Bathurst, 1975).	40
Fig. 2.17 Diagrama que ilustra el sitio de depósito de los <i>pelets</i> (Tucker y Wright, 1990)	42
Fig. 2.18 Fotomicrografía que muestra <i>foraminífera miliolido</i> (Parallel Nicols) X 40.	43
Fig. 2.19 Fotomicrografía que muestra una capa de <i>estromatolito</i> en la caliza de la Formación El Abra (Parallel Nicols) X 40.	43
Fig. 2.20 Fotomicrografía que muestra los huecos presentes en la caliza de la Formación El Abra (Parallel Nicols) X 40.	46

Fig. 2.21 Fotomicrografía que muestra el <i>neomorfismo</i> fibroso del cemento de la calcita (Parallel Nicols) X 40.	46
Fig. 2.22 Fotomicrografía muestra los huecos como a vista de pájaro (Parallel Nicols) X 40.	46
Fig. 2.23 Fotografía de campo que demuestra la presencia de <i>caprinidos aislados</i> .	46
Fig. 2.24 y 2.25 Fotomicrografía que demuestra los cementos de calcita esparita (con drusas y blocky) (Parallel Nicols) X 40.	49
Fig. 2.26 Modelo del ambiente deposicional para el estudio de la Formación El Abra. Propuesto por Tucker y Wright (1990).	50
Fig. 3.1 Diagrama bivariante SiO ₂ -CaO para las muestras de este estudio.	57
Fig. 3.2 Diagrama bivariante SiO ₂ -Al ₂ O ₃ para las muestras de este estudio.	59
Fig. 3.3 Diagrama bivariante CaO-P ₂ O ₅ para las muestras de este estudio.	61
Fig. 4.1 Diagrama de isótopo carbono-oxígeno que muestra los rangos de composición de los cementos, roca y sedimento de carbonato (Hudson, 1977).	87
Fig. 4.2 Diagrama bivariante de isótopos de carbono contra oxígeno para las muestras de este estudio.	94

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Concentraciones de elementos mayores (% en peso) de muestras colectadas en el Formación El Abra.	58
Tabla 3.2 Concentraciones de elementos trazas (ppm) de muestras de caliza colectadas en el Formación El Abra.	69
Tabla 4.1 Valores de isótopos estables de muestras de caliza de la Formación El Abra.	82
Tabla 4.2 Estimación de paleotemperaturas usando composición isotópica del oxígeno.	90

OBJETIVO GENERAL

El presente trabajo tiene como objetivo interpretar los ambientes diagenéticos usando petrografía y geoquímica de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$) de la Formación El Abra.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Analizar la petrografía de calizas de la Formación El Abra, para determinar sus características texturales, estructurales y de composición para así poder entender la evolución diagenética.
2. Analizar e interpretar las diferencias en la composición geoquímica de elementos mayores y traza en base a las diferencias petrográficas.
3. Determinar el comportamiento de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$) y entender la relación que existe entre el ambiente de depósito y las fluctuaciones en el nivel del mar.
4. Sintetizar los datos generados haciendo un modelo deposicional y de los ambientes diagenéticos.

JUSTIFICACIÓN

Han sido pocos los estudios publicados sobre las calizas de la Formación El Abra, término que es usado por primera vez por Wilson *et al.* (1955) en el estudio denominado “Un banco calizo del Cretácico”. Algunos estudios posteriores Carrillo-Bravo (1971), Hernández *et al.* (1956), y López Doncel (2003) hacen referencia que durante el Cretácico se desarrollaron enormes depósitos de rocas carbonatadas que dieron origen a la Plataforma Valles San Luis Potosí, en la región central de México. Pero ninguno de estos estudios se enfoca exactamente a la Formación El Abra ya que lo abordan de forma muy general. De este modo nuestro estudio detalla claramente las variaciones petrográficas y geoquímicas de las calizas de la Formación El Abra basadas en el ambientes diagenéticos.

Esperamos que este estudio y nuestros descubrimientos sean útiles en el campo de las Ciencias de la Tierra, especialmente en México.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este trabajo de tesis esta comprendido por cinco capítulos de los cuales se dividieron en: Introducción, Petrografía, Geoquímica, Geoquímica de Isótopos Estables y Conclusiones, agregándose un listado de las referencias citadas en los capítulos ya mencionados.

El Capítulo 1 esta conformado por una Introducción general basada en una descripción geológica regional y local.

El Capítulo 2 se describen las características petrográficas de las calizas de la Formación El Abra, donde también de incluye una clasificación detallada de la petrografía de las calizas y la diagénesis, basándose en la petrografía. Finalmente se propone un modelo deposicional de la Formación El Abra.

El Capítulo 3 trata la geoquímica de las calizas de la Formación El Abra, interpretando las variaciones geoquímicas y características de la diagénesis.

El Capítulo 4 descripción acerca de la composición de los isótopos estables en plantas, suelo y en variaciones encontradas en agua salina y dulce. También los resultados obtenidos demuestran interacciones de agua/roca, paleovegetación y paleotemperatura.

El Capítulo 5 en la sección de conclusiones se resumen los principales resultados obtenidos en el trabajo de investigación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

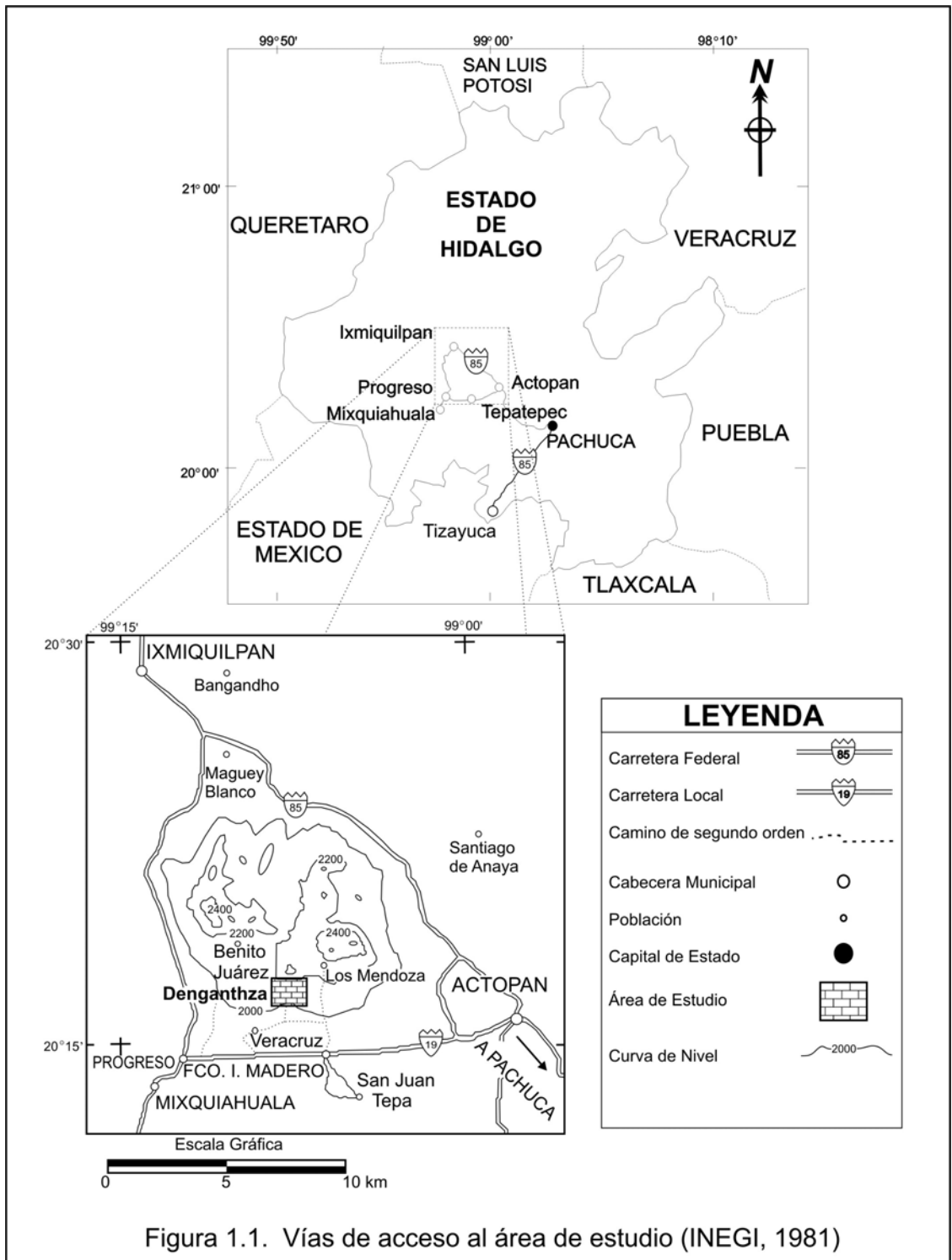
El cerro de Denganthza se localiza en las inmediaciones del Valle del Mezquital en la porción central del Estado de Hidalgo.

Geológicamente, el área de estudio está representada por bancos de calizas de la Formación El Abra, formada por estratos masivos y fosilíferos de color crema con alta pureza de carbonatos de calcio (hasta un 98%). Además las calizas presentan diversos tipos de cristalización. El caliche cuyo producto final es utilizado para la obtención de cal, cemento, pintura, alimento balanceado para ganado, fertilizante y gases.

Desde el punto de vista de la geología económica la caliza representa un potencial para su explotación, y en mayor proporción minerales de calcita para la obtención de carbonato de calcio con alta pureza.

1.2 Localización y vías de acceso

El área de estudio se ubica en las inmediaciones del poblado de Denganthza Municipio de Francisco I. Madero, comprendida en la región central del Valle del Mezquital entre las poblaciones de Actopan y Progreso de Obregón en el Estado de Hidalgo (Fig. 1.1). Sus coordenadas geográficas de acuerdo a la carta topográfica F14-11 de Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI, 1981) son las siguientes: 20° 16'34" y 20°17'00" N, 99°07'00" y 99°07'10" W y una altitud de 2,050 m sobre el nivel del mar.



El acceso de lleva acabo a través de una red de carreteras y caminos secundarios entre las cuales se encuentra la carretera estatal número 19 que comunica a los poblados de Actopan, Tepatepec, Progreso de Obregón (Fig. 1.1). Tomando como punto de referencia al Municipio de Francisco I. Madero, se recorren 5 km hacia el norte sobre un camino pavimentado, se continúa por camino de terracería que finalmente lleva al área de estudio.

Otra vía de acceso es sobre la misma Carretera Estatal número 19 Actopan – Progreso después de Tepatepec se continúa hasta Dos Cerritos, de éste lugar se desvía hacia el norte, sobre el camino pavimentado que conduce a la Colonia Veracruz, después de este poblado se recorren finalmente 2.5 km de terracería que conduce al área de estudio.

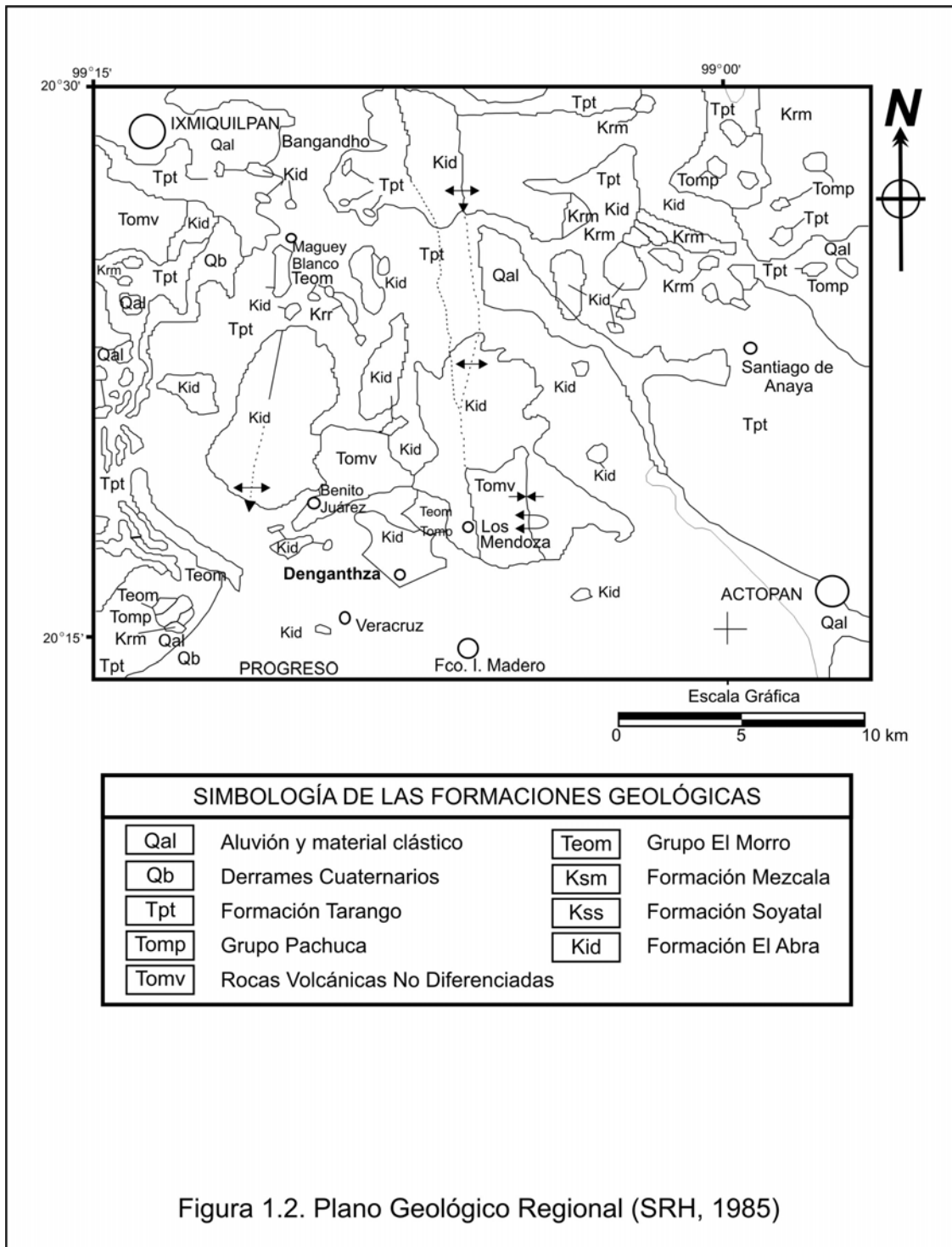
1.3 Fisiografía

Regionalmente el área de estudio se localiza en la provincia fisiográfica denominada zona de fosas tectónicas y vulcanismo reciente o Eje Neovolcánico, se caracteriza por predominar derrames basálticos en numerosos volcanes, lagos o fosas tectónicas. Los derrames volcánicos incluyen basalto, andesita, riolita y dacita, cuya morfología esta representada por estructuras montañosas de mediana altura. Tambien hay numerosos volcanes y fosas tectónicas que están cubiertos por depósitos lacustres, vulcanoclásticos y material aluvial reciente.

El sitio de estudio se caracteriza por su relieve inclinado, formado por caliza masiva y estratificada, con superficies kársticas que consiste en pequeñas cavernas, ollas, lapiaz de disolución y zonas de fracturamiento, afectada por procesos de intemperismo químico por disolución de carbonatos de calcio y magnesio.

1.4 Geología Regional

La base de la columna litológica está representada por la Formación El Abra del Albiano-Cenomaniano, la cual está cubierta de manera concordante por la Formación Soyatal del Turoniano-Santoniano (Geyne *et al.*, 1963). En el Cretácico, cuando los mares cubrieron totalmente las áreas positivas de la región, en el (Albiano) se establece un ambiente somero en la denominada Plataforma de Actopan (Carrasco-Velázquez, 1971), donde comenzó la sedimentación de la Formación El Abra y formando a continuación un ambiente de plataforma carbonatada. De acuerdo con las características litológicas y fosilíferas que presenta corresponde a la parte post-arrecifal. Los fragmentos están formados de corales, clastos de caliza, lodo calcáreo, arcilla bentónica y ocasionalmente conglomerado y arenisca continental. Al mismo tiempo en la zona de talud se depositó una gruesa secuencia de brechas intraformacionales de la Formación Tamabra. En el Turoniano hubo un cambio significativo en el régimen sedimentario con un gran aporte de terrígenos, iniciando la acumulación de sedimentos calcáreo-arcillosos, arenosos y arcillosos que corresponden a la Formación Soyatal en un ambiente de plataforma clástica, que posteriormente profundizó hacia el Santoniano. El aporte de terrígenos provenía de las áreas positivas al occidente, levantadas por la Orogenia Larámide que se originó como respuesta a un cambio rápido en el incremento de la convergencia entre las Placas Farallón y Norteamericana. Dicho evento ocasionó la deformación de rocas sedimentarias marinas, dando origen a estructuras plegadas recostadas hacia el oriente y al fallamiento inverso (Eguiluz-de Antuñano *et al.*, 2000). Posteriormente en el Mioceno Tardío, se inicia la actividad ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana de este sector (Geyne *et al.*, 1963; Mckee *et al.*, 1992), como resultado de la subducción de la Placa de Cocos, debajo de la Placa Norteamericana. Esta se prolongó hasta el Plioceno lo que ocasionó un intenso vulcanismo calcialcalino que dio como resultado la gruesa secuencia de andesitas, dacitas y andesitas del Grupo Pachuca. Posteriormente, en las zonas de mayor fracturamiento y fallamiento en la secuencia sedimentaria se formaron valles de montaña y profundos cañones por efecto de la erosión



(Fig. 1.2). La presencia de rocas del Cuaternario, se limita única y exclusivamente a los sedimentos continentales recientes, que se atribuyen en el centro del Valle del Mezquital específicamente donde rompe la pendiente a pie de las sierras.

Estratigrafía del área de estudio (Fig. 1.3):

1.4.1 Formación Tamaulipas Inferior (Neocomiano)

Está constituida por capas gruesas de caliza de color crema y gris compacta con nódulos y lentes de pedernal (gris humo) que ocasionalmente presentan líneas estilolíticas. La Formación Tamaulipas Inferior aflora a lo largo de la Sierra Madre Oriental. La edad se le atribuye con base a la presencia de amonitas. Esta formación descansa concordantemente sobre la Formación Pimienta (Tithoniano).

1.4.2 Formación Otates (Aptiano Inferior- Barremiano Superior)

Es un cuerpo de calizas arcillosas de color gris oscuro en capas delgadas de pedernal negro y lutitas intercaladas. En el borde oriental de la Plataforma de Actopan, cerca de Metztlán, la Formación Otates descansa sobre la Formación Tamaulipas Superior y subyacen a la Formación Tamaulipas Superior desapareciendo aparentemente al occidente de la Plataforma Valles-Actopan.

1.4.3 Formación Tamaulipas Superior (Albiano-Cenomaniano)

La Formación Tamaulipas Superior de facies pelágicas, lateralmente gradúa a las facies del banco de la Formación El Abra, que constituye la Plataforma Valle San Luis Potosí y Actopan. Entre ambas zonas paleogeográficas se extiende una franja de depósitos de talud de dichas plataformas equivalentes a la facies Tamabra de la región de Poza Rica.

PERIODO	EPOCA	EDAD	Cuenca Mesozoica del Centro de México	Margen Occidental de la Plataforma Valles-San Luis potosí	Margen Oriental de la Plataforma Valles-San Luis potosí	
			Carrillo-Bravo (1971)	López-Doncel (2003)	Aguayo (1998)	
TERCIARIO	Cuaternario	Reciente	Aluvi3n	Aluvi3n		
		Pleistoceno				
	Paleogeno	Plioceno				
		Mioceno				
		Oligoceno	Ahuichila			
		Eoceno				
		Paleoceno				
	CRETÁCICO	Superior	Maestrichtiano		Cárdenas	Lutita
			Campaniano	Caracol		Méndez
Santoniano					San Felipe	
Coniaciano				Tamasopo	Agua Nueva	
Turoniano			Indidura/Soyatal		El Abra	
Cenomaniano				El Abra	Tamabra y Tamaulipas Superior (Interdigitada)	
					Otates	
Inferior		Superior	Cuesta del Cura		?	
		Medio				
		Inferior				
		Aptiano	Tamaulipas Sup. Otates/La Peña	Guaxcamá	Tamaulipas Inferior	
		Barremiano	Tamaulipas Inferior			
		Hauteriviano				
		Ivalanginiano				
Berriasiano	Taraises					

Figura 1.3 Correlaci3n estratigráfica entre la cuenca Mesozoica del centro de México y los márgenes occidental y oriental de la plataforma valles San Luis Potosí (según López-Doncel, 2003)

Está constituida por calizas de color gris en capas delgadas y gruesas con nódulos de bandas de pedernal café con intercalaciones de capas laminares de bentonita y lutita (grisáceo).

1.4.5 Formación Tamabra (Aptiano Superior – Turoniano)

La Formación Tamabra fue propuesta por Heim (1940) para designar el conjunto de facies de transición que aflora a lo largo del borde oriental de la Plataforma Valles San Luís Potosí. Este término se utiliza en la actualidad para designar los depósitos de talud de la plataforma. Suter (1990), reporta que en el norte de estado de Hidalgo la Formación Tamabra esta compuesta por brechas sedimentarias y bloques derivados, tanto de borde como del interior de la plataforma. El talud externo consiste de caliza bioclástica ocasionalmente con estratificación gradual e interestratificada con micrita pelágica.

1.4.6 Formación El Abra (Albiano-Cenomaniano)

La Formación El Abra es la zona donde ocurre el cambio de facies de la Formación Tamaulipas Superior y Tamabra. Esta se caracteriza por formar el borde de la plataforma, sus depósitos son de tipo post-arrecifal con abundantes fragmentos de organismos bentónicos retrabajados por las corrientes que los fragmentaron y lixiviaron. Los fragmentos están formados de corales, clastos de caliza, lodo calcáreo, arcilla bentónica, ocasionalmente conglomerado y arenisca continental.

La caliza arrecifal, post- arrecifal y dolomita son consideradas en la Formación El Abra que pasan lateralmente a la caliza pre-arrecifal de talud descrita como Formación Tamabra y en la Formación Tamaulipas Superior de mar abierto.

Los límites de esta formación al sur, y oeste, están cubiertos en gran parte por material volcánico. El límite nororiental aflora en Metztlán donde se puede observar la

transición entre las Formaciones Tamabra y Tamaulipas Superior. Según Carrasco-Velázquez (1971) describe que en la Formación El Abra se tienen las siguientes litofacies:

- 1) Facie arrecifal con biohermas de *Radiolitidos* y *Caprinidos*, Biostromas de *Toucasia* y *Monopleura* asociados con foraminíferos bentónicos.
- 2) Facie bioclástica.
- 3) Miliolidos y pellets.
- 4) Facie de brecha intraformacional de supramarea.

1.4.7 Formación Agua Nueva (Turoniano)

La Formación se depositó a lo largo del borde oriental de la Plataforma Valles San Luís Potosí. Hacia el interior de la plataforma cambia de facies a la Formación Soyatal, consiste de caliza de color gris azulado que se vuelve rojiza por el intemperismo mostrando una estratificación delgada, paralela y en ocasiones ondulada. La textura *mudstone-wackestone* con nódulos o capas de pedernal negro e intercalaciones de limolita, en su parte superior se tienen algunas intercalaciones de arenisca.

1.4.8 Formación San Felipe (Coniaciano - Campaniano)

Está constituida por calizas de color gris verdoso con intercalaciones de bentonita de color verde esmeralda con textura *wackestone-packstone*, localmente con nódulos de pedernal interestratificada con lutita verde y capas de arenisca glauconítica verde. En algunos afloramientos es de tipo turbidítico y tiene estratificación graduada con laminación paralela. Se depositó sobre el margen oriental de la Plataforma Valles San Luís Potosí y cambia de facies hacia el interior de la plataforma donde se correlaciona con la Formación Soyatal.

1.4.9 Formación Méndez (Maestrichtiano)

Constituida por margas poco estratificadas de color gris con intercalaciones delgadas de arenisca hacia la cima, descansa concordantemente sobre la Formación San Felipe, cubre discordantemente a la Formación El Abra, y a su vez esta cubierta concordantemente por los depósitos del Paleoceno. La Formación Méndez representa un depósito pelágico en aguas de considerable profundidad.

1.4.10 Grupo Pachuca (Terciario-Cuaternario)

El nombre del grupo Pachuca fue propuesto por Segerström (1961), para designar a las rocas volcánicas que afloran en la Sierra de Pachuca y Actopan, su litología la constituyen derrames de basaltos, andesita, riolita, predominando la composición andesítica y dacítica, así como de brechas y tobas volcánicas de la misma composición. Un estudio geocronométrico K/Ar en la Sierra de Actopan proporcionó una edad del Plioceno Tardío (2.38 Ma), lo que indica que estas Sierras se formaron por erupciones múltiples durante un tiempo largo (Córdoba-Méndez, 1992).

1.5 Geología Local

La geología local encontrada en el cerro de Denganthza está representada principalmente por dos unidades litológicas y una parte donde se llevó a cabo un proceso de dolomitización. La litología se encuentra formada por materiales de diversos tamaños, que van desde bloques de varios centímetros de diámetro hasta gravas, arenas y arcillas cementadas parcialmente con carbonato de calcio, adquiriendo una cierta compactación. El espesor estimado para estos materiales depositados a pie de cerro se considera que varían entre 1 y 3 metros. Sin embargo, no se encuentran exposiciones de rocas ígneas dentro del contexto geológico regional dado que es el tipo de roca que predomina.

1.6 Descripción de muestras

En el área de estudio se realizó la toma de 31 muestras generando una columna litológica la cual se describe a continuación (Fig. 1.4):

Muestras 1 a 10: En general estas se presentan de manera masiva (Fig. 1.5) y son identificadas por caliza clástica, tomando un color a muestra fresca de marrón e intemperismo rojizo (Fig. 1.6). Los estratos de la base a la cima presentan los siguientes espesores:

- Muestra 1: 0.3 metros
- Muestra 2: 0.9 metros
- Muestra 3: 0.75 metros
- Muestra 4: 0.75 metros
- Muestra 5: 0.3 metros
- Muestra 6: 0.45 metros
- Muestra 7: 0.45 metros
- Muestra 8: 0.75 metros
- Muestra 9: 0.45 metros
- Muestra 10: 0.75 metros

Muestras 11 a 19: Estas se localizan por encima a las anteriores, y correspondieron con caliza fosilífera (Fig. 1.7), que a su vez presenta una veta rellena de calcita de 20 cm con una extensión de por lo menos 4 m que atraviesa a las rocas masivas, las cuales presentan un color blanco grisáceo tomando un color café a las zonas intemperizadas. Las muestras 16 a 19 se caracterizan por su contenido fosilífero y están recristalizadas (Fig. 1.8), a diferencia de las anteriores que tienen un color rosado a parduzco por el intemperismo. Los espesores de las capas presentes son:

- Muestra 11: 0.75 metros
- Muestra 12: 0.6 metros
- Muestra 13: 0.6 metros

- Muestra 14: 0.65 metros
- Muestra 15: 0.75 metros
- Muestra 16: 0.45 metros
- Muestra 17: 1.05 metros
- Muestra 18: 0.35 metros
- Muestra 19: 0.4 metros

Muestras 20 a 28: Estas se caracterizan por ser una caliza algácea, debido al contenido de un tipo relativamente de plantas que no aparecen diferenciadas en raíz, tallo y hojas. Las muestras frescas tienen con un color café rojizo a zonas de intemperismo (Fig. 1.9). De igual manera se presenta en forma masiva:

- Muestra 20: 0.9 metros
- Muestra 21: 1.05 metros
- Muestra 22: 0.9 metros
- Muestra 23: 0.4 metros
- Muestra 24: 0.45 metros
- Muestra 25: 0.95 metros
- Muestra 26: 0.75 metros
- Muestra 27: 0.6 metros
- Muestra 28: 0.4 metros

Muestras 29 a 31: El aspecto predominante en este estrato, concuerda con el de la calcrita, debido a las características que presenta, como la notable precipitación del carbonato de calcio que fue transportado en solución. En el área de estudio la calcrita (Fig. 1.9) se encuentra en la parte superior, en forma masiva y laminar, por lo que se puede decir que se encuentra madura. Generando espesores entre capas de:

- Muestra 29: 0.75 metros
- Muestra 30: 0.45 metros
- Muestra 31: 0.75 metros

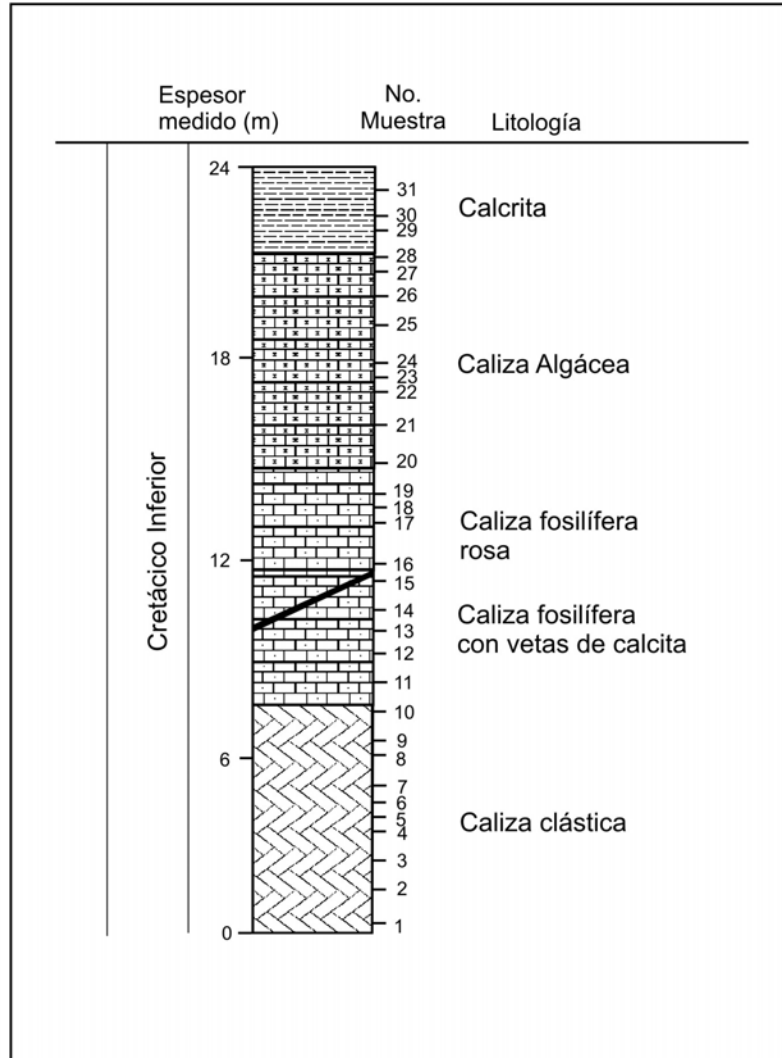


Figura 1.4 Sección litológica mostrando la locación de las muestras (Formación El Abra)

Fig. 1.5



Fig. 1.6



Figura 1.5 Fotografía que muestra la secuencia de caliza masiva de la Formación El Abra.

Figura 1.6 Fotografía que muestra la secuencia de calizas fósilífero de la Formación El Abra.



Figura 1.7 Cristales de calcita en la unidad de caliza fosilífera

Figura 1.8 La fotografía representa caliza algácea y donde se observa la zona intemperizada (color rojizo).



Figura 1.9 Sección mostrando la caliza masiva, unidades de caliza fosilífera y una capa de calcrita arriba.

CAPÍTULO 2

PETROGRAFÍA

2.1 Introducción

La petrografía de láminas delgadas es uno de los métodos más importantes para entender las características de las microfacies de las diversas lito-unidades. Sin embargo, muchos investigadores (Ali, 1995; Chafetz *et al.*, 1999; Mckay *et al.*, 1995; Nicolaidis, 1995; Have y Heijnen, 1985) usaron esta herramienta para la investigación preliminar antes de emprender cualquier trabajo detallado sobre la estratigrafía del cemento usando el catodoluminiscencia (CL) y otros estudios especializados tales como isótopos estables e inclusiones fluidas en los cementos. Ciertamente, la petrografía convencional usa el microscopio polarizado no será suficiente para lograr los estudios petrográficos detallados. Por lo tanto, un estudio sin la ayuda de la petrografía de catodoluminiscencia no será completo. Sin embargo, debido a las limitaciones de usar esta facilidad, el método petrográfico convencional de láminas delgadas se adopta aquí. Una tentativa extensa se ha hecho en este capítulo para caracterizar los componentes esqueléticos y no esqueléticos a través del análisis petrográfico de láminas delgadas. El área de estudio perteneciente a la Formación del El Abra en la que hasta el momento no se ha emprendido estudios en esta línea. Por lo que en el presente estudio se capítulo, se explicará claramente el ambiente deposicional usando el método de láminas delgadas.

2.2 Clasificación de rocas carbonatadas

Todas las rocas carbonatadas contienen más de un tipo de material; uno puede ser una mezcla de los oolitos, fósiles, intraclastos y el cemento esparita, mientras que otro puede consistir en arcilla, *pelets* y *fangos*, parcialmente sustituidos por la dolomía y el pedernal. Las rocas carbonatas son tan complejas que es generalmente necesario hacer

una lámina delgada para interpretar un espécimen correctamente, aunque las buenas estimaciones se pueden hacer en campo.

Las rocas están clasificadas en orden para comunicar la información sobre ellas. Por ejemplo, si una caliza se compone de ooides, se denomina oolítica. Si la caliza también contiene un elemento de menor importancia tal como fragmentos esqueléticos, entonces se denomina esqueleto-oolítica.

Dos de las clasificaciones más extensamente usadas son las de Folk (1959, 1962) y de Dunham (1962).

2.2.1 La clasificación de rocas carbonatas por Dunham (1962)

Los diversos nombres/clasificación de las rocas propuestas por Dunham (1962) se mencionan abajo (Fig. 2.1).

Mudstone: La roca compone principalmente por matriz de lodos de carbonato o de carbonato del criptocristalino. Granos (fósiles, ooides, etc.) debe ser menos del 10 % de la roca.

Wackestone: Los granos compuestos por más del 10% de la roca pero los granos son "soportados por lodo" que flotan en la matriz de lodo.

Packstone: Gran parte de los granos de arena con lodo entre ellos (los espacios de poro) pero los granos son de tipo soportado.

Grainstone: Granos de tamaño de la arena con esparita calcita entre el espacio poroso.

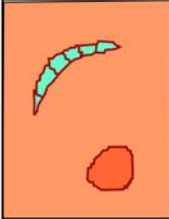




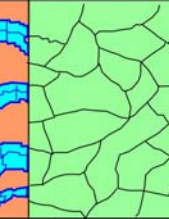
CLASIFICACIÓN DE DUNHAM (1962)					
Textura Original Reconocible					Textura Original no Reconocible
Componentes Originales no Enlazados Durante el Depósito			Sin matriz y Granosostenida	Componentes Originales Enlazados	
Con Matriz (carbonato de tamaño arcilla-limo fino)		granosostenida			
Sostenida por la matriz					
Menos del 10% de granos	Mas del 10% de granos				
MUDSTONE	WACKESTONE	PACKSTONE	GRAINSTONE	BOUNDSTONE	CARBONATOS CRISTALINOS
					

Figura 2.1. Clasificación de rocas carbonatadas por Dunham (1962).

Floatstone: El 10% o más de los granos son mayores de 2 mm de diámetro y lodo en la matriz (como un packstone).

Rudstone: El 10% o más de los granos son mayores de 2 mm de diámetro y el cemento esparita de la calcita están entre los granos (como grainstone).

Boundstone: Los "componentes originales juntos durante la depositación", que significa colonias de corales y estromatolitos.

Embry y Klovan (1971) que trabajaban en arrecifes Devónicos de la Columbia Británica agregaron tres subdivisiones a los boundstones. Y ahora se utilizan extensamente como modificación a la clasificación de Dunham.

- 1) *Bafflestone*: El "organismo actúan como pantallas".
- 2) *Bindstone*: "Organismos incrustan y enlazan".
- 3) *Framestone*: "Organismos construyen un edificio rígido".

2.2.2 La clasificación de rocas carbonatas por Folk (1959)

La clasificación de Folk (Fig. 2.2) depende principalmente de las cantidades relativas (1) de *aloquímicos*, (2) *cemento esparita*, y (3) matriz de calcita microcristalina o *micríta*.

Los *aloquímicos* se separan en cuatro tipos, intraclastos, ooides, peloides, y bioclastos.

Clasificación de Folk (1962)		Mas del 10% de aloquímicos ROCAS TIPO I y II		Menos del 10% de aloquímicos ROCAS TIPO III		DOLOMIAS ROCAS TIPO V		
		Cemento esparítico	Matriz Micrítica	De 1 a 10% de aloquímicos	Menos del 1 % de aloquímicos	Rocas de Biohermos		
		TIPO I	TIPO II			Con "fantasmas" de aloquímicos	Sin fantasmas	
COMPOSICIÓN VOLUMÉTRICA DE ALOQUÍMICOS	Más del 25 % de INTRACLÁSTOS	INTRAESPARITA Intraesparrudita	INTRAMICRITA Intramicrorrudita	Según el aloquímico dominante	MICRITA con Intraclastos	MICRITA BIOLITITO (ROCAS TIPO IV)	Dolomia con intraclastos	
	Menos del 25% de INTRACLÁSTOS	Más del 25 % de OOIDES	OOESPARITA Ooesparrudita		OOMICRITA Oomicorrudita		MICRITA con Ooides	Dolomia con Ooides
		Menos del 25% de OOIDES (relación de volúmenes de peloides y bioclastos)	< 1 / 3		BIOESPARITA Bioesparrudita		BIOMICRITA Biomicorrudita	MICRITA con Bioclastos
	3 - 1 / 3		BIOPELESPARITA		BIOPELMICRITA		MICRITA con Peloides	Dolomia con Peloides
	> 3		PELESPARITA		PELMICRITA			
							DOLOMIAS	

Figura 2.2. Clasificación de rocas carbonatadas por Folk (1959, 1962).

Los *intraclastos* son "fragmentos de roca intra-formacional". Pueden ser de cualquier tamaño pero se extenderán generalmente sobre 2 milímetros de diámetro y menos que algunos centímetros de diámetro. Composicionalmente estas consisten generalmente de calcita microcristalina (micríta) pero también pueden contener otros aloquímicos tales como bioclastos pequeños (como ostrácodos). Su forma es variable y serán redondeados con frecuencia.

Los *ooides* son granos de carbonato, los cuales son usualmente pequeños, menores de 1 milímetro de diámetro poseen una serie de laminaciones concéntricas que se ven cuando se realiza una sección que los cruce. Los nombres de los *ooides* dependen de las laminaciones concéntricas. Los *ooides* que tienen grandes diámetros de unos cuantos milímetros, son generalmente llamados pisolitos.

Los *pelets* son granos de calcita microcristalina (micríta) o aragonito que posiblemente tengan un origen *fecal*. Estos son en la mayoría de los casos menores de 2 milímetros de diámetro y elongados o redondeados en su forma externa.

Los *bioclastos* son la concha de calcita o del aragonito de los organismos que vivieron contemporáneamente con los procesos deposicionales, los cuales forman parte del sedimento. Hay una amplia variedad de tipos de bioclastos cada uno con su propia textura única y forma.

El esquema de Folk consiste en cinco clases de rocas del carbonato, que son señaladas por los números romanos I, II, III, IV y V. Clase I y II son rocas calizas (rocas de calcita y del aragonito), calizas dolomitizadas parcialmente (< de la dolomía; el 50%), y dolomías primarias, que tienen mayor de 10 % de aloquímicos del carbonato. Las rocas de la clase I tienen calcita mesocristalina (es fácil ver cristales individuales). Las rocas de la clase II tienen micríta (calcita microcristalina a la criptocristalina) llenado del espacio entre los aloquímicos. Las rocas de la clase III tienen menos del 10% de aloquímicos de

carbonato. La clase que las rocas de la clase IV son todas "rocas de biohermas imperturbadas" que son casi similares a los boundstones de Dunham. Las rocas de la clase V consisten enteramente en la dolomía substituida.

Las clases I y II de las rocas estan aun más subdividida por el porcentaje relativo de los cuatro diversos tipos de aloquímicos y de la clase del tamaño de los aloquímicos. Ocupándose del tamaño del aloquímico, primero si los aloquímicos son generalmente mayores de 2 mm de diámetro se llama **rudita**, mientras que si son de menos 2 mm de diámetro se llaman **arenita**. Las rocas de la clase I tienen cemento esparita de calcita entre los aloquímicos y por lo tanto se llaman **esparitas**. Si las rocas de la clase I tienen micríta entre los aloquímicos entonces se llaman micrítas.

El esparita y micríta tienen un prefijo que denote el contenido real del aloquímicos en la roca. Si más del 25% de los aloquímicos son intraclastos entonces el del prefijo "**intra**" se aplica como **intraesparita e intramicríta**.

Si la roca tiene el 25% o menos intraclastos pero más de 25 % de ooides entonces el prefijo "oo" se aplica como en la **ooesparita, ooesparrudita, oomicríta, oomicrorrudita**. Si la roca tiene 25% o menos de intraclastos, 25 % o menos de ooides, y 67% de bioclastos entonces el prefijo "bio" aplicado como **bioesparita, bioesparrudita, biomicríta, biomicrorrudita**. Si la roca tiene 25 % o menos de intraclastos, 25 % o menos de ooides, y 67% o más *peloides* el prefijo "pel" se aplica como **pelesparita, pelesparrudita, pelmicríta, y pelmicrorrudita**. Si la roca tiene 25 % o menos intraclastos, 25 % o menos de ooides, y tienen *peloides* y los bioclastos en las mismas cantidades (33 % a 67 %) el prefijo "biopel" se aplica como en **biopelesparita, biopelesparrudita, biopelmicríta, y biopelmicrorrudita**.

Las rocas de la clase III contienen no más los de 10% de aloquímicos y de composición restante sobre todo micríta (calcita microcristalina) por lo tanto éstos son

micrítas. Si los aloquímicos dominantes son intraclastos la roca se llama *micríta con intraclastos*. Si los aloquímicos dominantes son ooides es una *micríta con ooides*. Si los bioclastos son dominados por los aloquímicos entonces la roca es una *micríta con bioclastos*. Si las *peloides* dominan entonces es micríta con *peloides*. Si hay menos del 1% de aloquímicos en la roca es simplemente una micríta.

Las rocas de la clase IV son los *biolitito* y no tienen subdivisión adicional.

Las rocas de la clase V son las “dolomías remplazadas”, lo cual significa que la roca es sobre todo dolomía.

Al comparar las dos clasificaciones (Folk, 1959; Dunham, 1962), las rocas ricas en lodo de carbonato es determinado como micríta por Folk y *mudstone o wackestone* por Dunham. Por otra parte, una roca que contiene poca matriz es llamada como *esparita* por Folk y un *grainstone o packstone* por Dunham.

En este capítulo, seguimos las clasificaciones propuestas por Dunham (1962) y Folk (1959, 1962).

2.3 Diagénesis

Diagénesis, es la conversión del sedimento de carbonato, que ocurre por diversos procesos (Folk, 1974). Tres procesos principales durante la diagénesis son: (1) disolución de los minerales más inestables, particularmente aragonita; (2) relleno todos los espacios de poro por todas las clases de minerales precipitados, pero lo más abundante posible de calcita; (3) alteración de minerales originales por más nuevos, por un complejo de procesos tales como expulsión del magnesio del magnesio-calcita, inversión de aragonito a calcita, recristalización de la calcita fina a más gruesa, o re emplazo por la dolomía.

La mayoría de la diagénesis ocurre cerca de las zonas del contacto entre dos o tres de las siguientes fases: aire, agua dulce, agua de mar, y sedimento. La diagénesis y la precipitación del cemento están particularmente activos donde dos soluciones con diferente composición, temperatura, contenido del CO₂, etc.

Los diagramas siguientes (Figs. 2.3 y 2.4) muestran ambientes comunes de la diagénesis del carbonato.

Los siguientes son los principales tipos diagenéticos: a) agua salina b) agua meteórica y c) agua superficial.

2.3.1 Agua salina

1) ***Roca de Playa***: Cementación sobre todo evaporando el agua de mar en zona intermareal, en la zona del contacto de mar/sedimento/aire. La salinidad varía de marina normal a hipersalina, el cociente de Mg/Ca cerca de 3:1 es un poco más alto, y dominado por los cementos de aragonita y del magnesio-calcita.

2) ***Sabkha, o sal evaporada***: La salinidad varía a partir de 5-10 veces más que el agua de mar, Mg/Ca varían a partir de 5:1 a 100:1 y dominado por fibras de los cementos micríticos al aragonito.

3) ***Cemento de sub-mareal cerca de la interfase de agua marina/sedimento***: El cociente de la salinidad y de Mg/Ca es igual que la agua de mar. Dominado principalmente por la micrita, fibras de magnesio-calcita, y los cementos de aragonita.

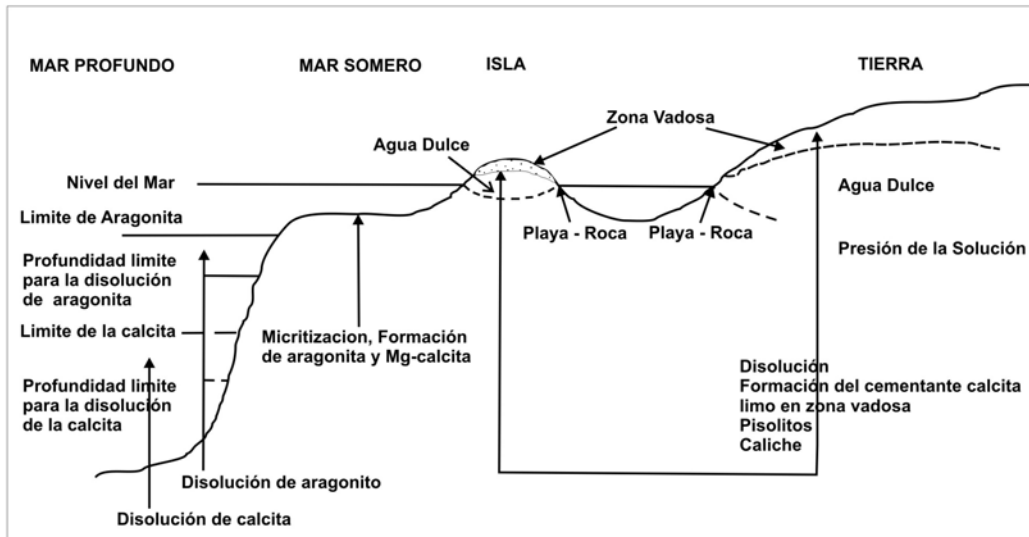


Figura 2.3. El diagrama muestra los ambientes carbonatados diagenéticos del sedimento.

Las alteraciones diagenéticas ocurren en los mares someros (preferencialmente cementa la Formación del aragonita y Mg-calcita); en océanos profundos (disolución preferencial en la profundidad de compensación del aragonita (ACD), el lisoclina del aragonita (Aly) = nivel de la primera disolución intensa, compensación profunda de la calcita (CCD), y el lisoclina de calcita (Cly); bajo influencia de agua dulce (diagénesis meteórica en la zona vadosa o en la zona fréatica del agua subterránea); o por la presión de la solución en el sedimento. Modificado por Blatt et al. (1980).

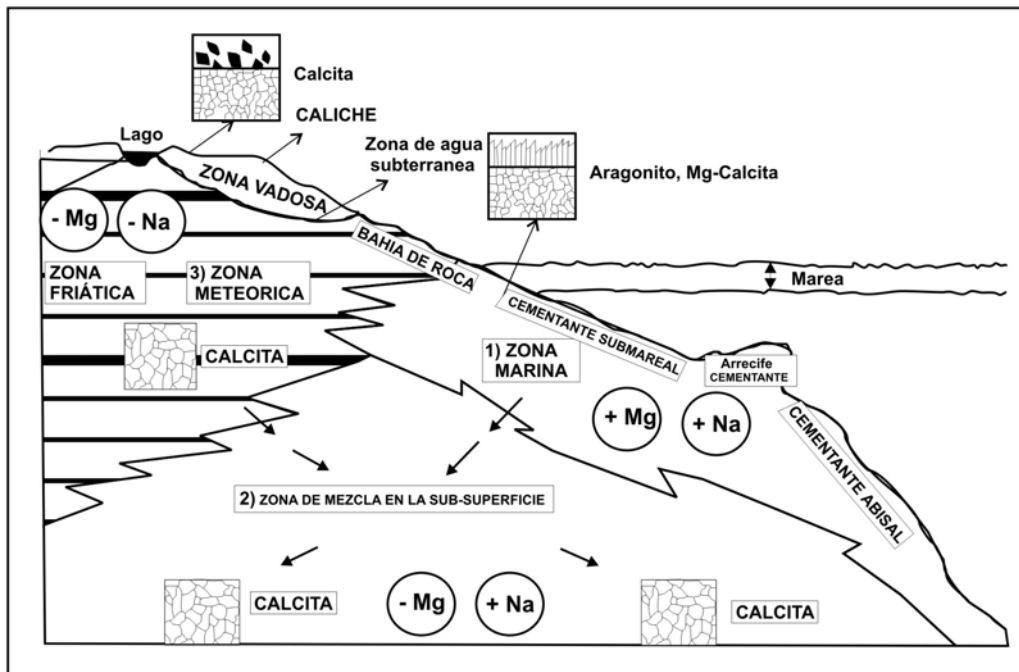


Figura 2.4. Relaciones entre ambientes diagenéticos y la formación de minerales de carbonato (Folk, 1974)

Zona 1: Valores altos de Na^+ y Mg^{2+} zona marina; aragonita o Mg cementante de calcita con fibras o estructura micrítica (roca de playa, sub-mareal, y arrecife) son formadas.

Zona 2: Valores altos de Na^+ y bajos en Mg^{2+} (removidos por absorción sobre minerales arcillosos y por la formación de dolomita) = zona que se mezcla con la sub-superficie, calcita esparita.

Zona 3: Calcita esparita es formada en la zona freática; y calcita micrítica en el ambiente vadoso, a veces cristales rombohedrales bien definidos.

2.3.2 Agua meteórica

1) *Aguas dulces superficiales (lago)*: Salinidad cerca del 1 % del agua de mar. El cociente de Mg/Ca varía a partir la 1:10 a 1:2. Dominado por el cemento de calcita.

2) *Suelos someros (contacto aire/sedimento)*: La calcita presente en caliche puede formar cemento de micrita. En algunos lugares el cemento de dolomía puede ser formado donde están presentes las aguas donde el magnesio es alto.

3) *Zona vadosa en calcarenitas*: La zona es ocupada por agua dulce con cociente muy bajo de Mg/Ca y dominada por el cemento esparita de calcita.

4) *Zona de agua dulce freática*: En esta zona la salinidad será un cociente muy bajo y Mg/Ca también generalmente es bajo (1:10 a 1:3). Dominado generalmente por el cemento esparita de calcita. Sobre todo la precipitación ocurre cerca de la tabla del agua (contacto subsuperficie de aire/agua). El retiro del magnesio de las rocas permite la recristalización de la micrita a microesparita o a pseudoesparita, y el re-emplazo de la dolomía por el cemento esparita de la calcita (de-dolomitización).

2.3.3 Aguas superficiales

1) *Aguas superficiales profundas, en gran parte de la derivación meteórica*: La salinidad es baja, cociente de Mg/Ca varía a partir la 1:6 a 1:2. El cemento es dominado por la calcita esparita.

2) *Aguas superficiales profundas, principalmente de la derivación marina*: La salinidad es más alta que la agua de mar normal; el cociente de Mg/Ca generalmente es bajo. El magnesio se quita selectivamente de las aguas superficiales de la salmuera para formar los cementos de la dolomía. Se sospecha que la precipitación más grande del carbonato

superficial debe ocurrir en la zona meteórica entre el contacto de sal/agua, por ejemplo, cerca de la base de la lente del agua dulce.

2.4 Metodología

Cincuenta láminas delgadas fueron preparadas para un estudio detallado de petrografía. Las láminas delgadas fueron preparadas basadas en una técnica estándar. Las láminas delgadas fueron sujetadas a Alizarine Red-S y se manchan para confirmar la presencia o la ausencia de los minerales de dolomía y calcita. Friedman (1959) manchas específicas orgánicas para la calcita y orgánicas de Katz y Friedman (1965) y específicos inorgánicos combinados de la mancha para la calcita rica del hierro (color azul) se han adoptado para identificar las variaciones mineralógicas. Las láminas delgadas fueron preparadas en el laboratorio "El Pyroxeno" y estudiadas en el laboratorio de la petrografía en Estación Regional del Noreste (ERNO), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

2.5 Resultados y discusiones

Una descripción petrográfica detallada de los diferentes tipos de rocas carbonatadas han sido documentadas en este capítulo basándonos en las clasificaciones de Folk (1959, 1962) y Dunham (1962).

En este estudio, cuatro principales tipos petrográficos han sido identificados, son *mudstone*, *wackestone*, *grainstone* y *boundstone*. Rocas carbonatas como *wackestone* y *grainstone* dominan los otros tipos petrográficos.

2.5.1 Mudstone

El mudstone es una roca lodosa de carbonato que contiene menos del 10% de granos. Los mudstones de carbonato consisten en gran parte en un carbonato de grano

muy fino. Estas rocas han sido llamadas *calcilutitas* y *calcipulveritas* por Grabau (1904), es un lodo depositado por corriente y es el último producto fino precipitado. Esta distinción, aunque importante, no se hace fácilmente, y el término de *calcilutita* se utiliza comúnmente para todas las calizas de grano fino sin respecto a su origen. Folk (1959) aplicó el término *micríta* a esta clase o rocas.

La *roca lodosa del carbonato* es de grano muy fino en naturaleza y exhibe la matriz micríta (Fig. 2.5). El mudstone demuestra los espacios de poros pequeños, que se llenan de cemento de calcita de microesparita. El mudstone es atravesado por las venas, que se llenan de microesparita.

El *mudstone fenestral* (Fig. 2.6) exhibe vacíos con tamaños de milímetros a centímetros. Es una de las características más importantes de algunas rocas de carbonato y se llama como fábrica *fenestral*. Muchas ventanas se originan principalmente de la descomposición de algas y de cianobacteria. De acuerdo con la estructura de crecimiento de elementos algáceos los vacíos se convirtieron en techos irregulares (*stromatactis*) o esparita calcita llenó los vacíos (ojos de pájaro). El *mudstone fenestral* demuestra distintas vistas de ojo de pájaro. La fina capa de calcita se ve dentro de la estructura fenestral. La matriz consiste en principalmente los microbialites no laminados o mal estructurados.

2.5.2 Wackestone

Wackestone es una roca soportada por lodo de carbonato, que incluyendo más el de 10% de granos esqueléticos. Dos subtipos de wackestones se identifican. La mayoría de los wackestones contienen una cantidad pequeña de granos angulares del cuarzo y del feldespatos.

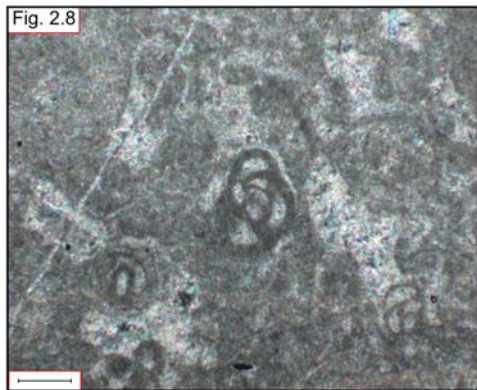
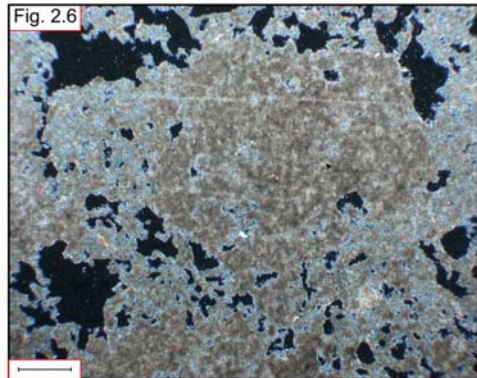
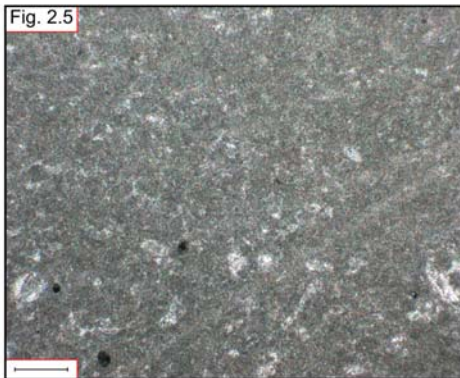


Figura 2.5. **Mudstone**: La fotomicrografía que la micrita apoyó predominantemente el tipo de roca. Las venas son llenadas con cemento de microesparita (Parallel Nicols) X 40.

Figura 2.6. **Mudstone Fenestral**: La fotomicrografía exhibe vacíos (tamaño milimétrico a centimétrico) y distintas vistas de ojos de pájaros. Los fenestrales son originados por la descomposición de algas y cianobacterias (Parallel Nicols) X 40.

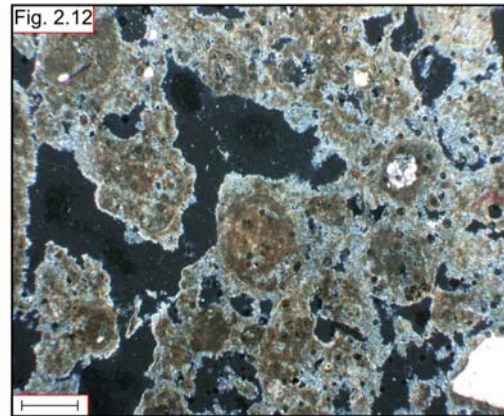
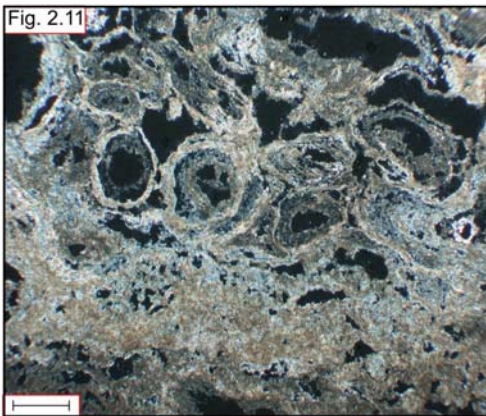
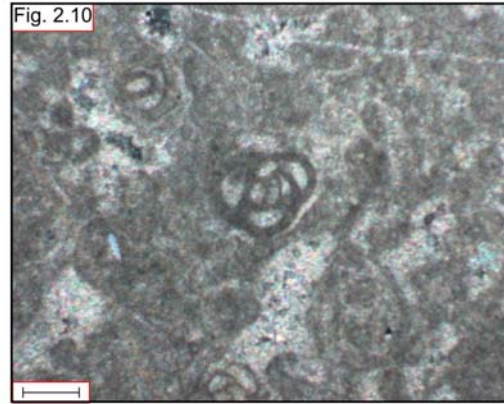
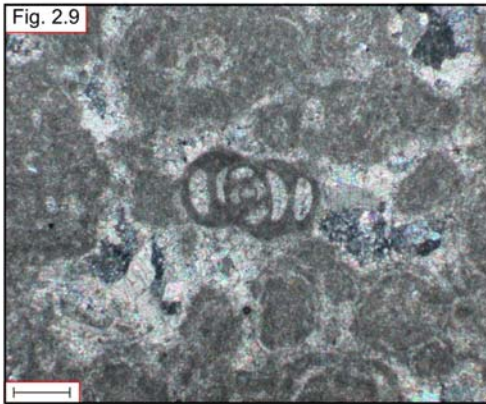
Figura 2.7. **Wackstone Peletal**: Fotomicrografía que muestra numerosas pelets fecales que integran el cemento micrítico. Los restos orgánicos incluyen *miliolidos* y *textularia* (Parallel Nicols) X 40.

Figura 2.8. **Wackestone Foraminiferal**: Consiste en más de un 10% de restos orgánicos (*miliolidos* y *textularia*), que están flotando en la matriz micrítica. Los espacios de poro se llenan del micro-esparita y de cemento esparita de calcita (Parallel Nicols) X 40.

El *wackestone de peloides* se nombra después de la presencia de numerosos *pelets* fecales (Fig. 2.7). Estos *pelets* fecales se componen principalmente de micrítica y carecen de estructura interna reconocible. Las *peloides* generalmente están redondeadas, y alargadas. El tamaño de las *peloides* de <100 micras a varios milímetros. La superficie de estas *peloides* es lisa en apariencia. La mayoría de las *peloides* son homogéneas naturalmente, aunque algunas contienen inclusiones de arcilla. El color oscuro de los granos es principalmente debido al alto contenido de materia orgánica o sulfatos de hierro. Estas *peloides* están mal clasificadas. La clasificación de las *peloides* muestra la primera aproximación de las condiciones hidrodinámicas de ese grano (Wanless *et al.*, 1981). La muestra exhibe numerosos espacios de poro que son llenados con cemento de microesparita y calcita esparítica.

El *wackestone foraminífero* (Figs. 2.8, 2.9, y 2.10) **tiene** más del 10% de restos orgánicos, que están flotando en la matriz micrítica. Los restos orgánico incluyen *miliolidos* y *textularia*. Los *Miliolidos* y la *textularia* muestran conchas bivalvas micritizadas. La película fina del cemento microcristalino de calcita es isopachous y se forma alrededor de los bioclastos.

Los compartimientos internos de los *miliolidos* y la *textularia* se llenan en parte o enteramente de cemento de calcita microesparítica (Nelson y James, 2000). La caliza muestra numerosos espacios de poro de tipo *interpartícula*. Los espacios de poro más pequeños se llenan de microesparita mientras que los espacios de poro más grandes se llenan del cemento esparita de calcita. La caliza muestra las venas de menor importancia, que se llenan del cemento de la calcita microesparita.



Figuras 2.9 y 2.10. **Wackstone Foraminiferal**: Consiste en más de un 10% de restos orgánicos (*miliolido* y *textularia*), que están flotando en la matriz micrítica. Los espacios de poro se llenan de micro-esparita y de cemento esparita de calcita (Parallel Nicols) X 40.

Figuras 2.11 y 2.12. **Grainstone ooids**: Consisten en ooides concéntricos de diversos tamaños. Estos ooides son efectos experimentados de la compactación y las capas concéntricas que fueron quitadas o destruidas durante la compactación (Parallel Nicols) X 40.

2.5.3 Grainstone

El *grainstone* es un término introducido por Dunham (1962) para las rocas soportadas por grano. El sistema de poro intergranular es generalmente, llenado por un cemento cristalino claro. Los *grainstones* son de grano apoyado y lodo libre de carbonato, que consiste en principalmente granos esqueléticos y no esqueléticos. El término *calcarenita* (Grabau, 1904) es en general para describir estos grainstones, mecánicamente depositados del tamaño 1/16 a 2mm del diámetro de la arena. Si los fragmentos están sobre 2 milímetros de diámetro, el término calcirudita se puede aplicar a la roca.

Los detritos del carbonato son de origen subacuático y consiste principalmente en materiales fósiles (entero y quebrado) de gravas y de gránulos de *calcilutita* (intraclastos de la clasificación de Folk, 1959), y de *oolitas*. Algunos detritos son por lo tanto biofragmentales, algunos estrictamente clásticos. Sin embargo, actualmente se transporta, se clasifican por su tamaño y se deposita mecánicamente de modo que la acumulación tenga la estructura de un sedimento detrítico.

La distinción entre los materiales de origen biológico, clástico, e incluso químico es arbitraria. Algunos de los restos fósiles están cubiertos con una o más capas de carbonato precipitado. Por otra parte, las calcarenitas varían en la importancia de contribuir los materiales. Algunos son casi en su totalidad oolitos (oesparitas), otros son enteramente restos fósiles (bioesparitas). Aun así otros consisten principalmente en gránulos del material del calcilutíticos (las intraesparitas y las pelesparitas) y contiene solamente algunos ooides dispersados o materiales fósiles reconocibles.

Dos tipos de grainstones han sido identificado *grainstone de ooides* y *grainstone de peloides*:

El *grainstone de ooides* incluye el tamaño clasificado de los ooides (Figs. 2.11 y 2.12) de forma esferoidal. El tamaño de los ooides varía considerablemente y el número de las capas concéntricas que se extienden a partir de 2 a 12. Un cierto ooide como los terrones se considera, que exhiben capas concéntricas o sin capas concéntricas sobre ellas. El estado incompleto o falta de capas concéntricas es principalmente debido al agotamiento antes de la re-depositación. Estos ooides son efectos de la compactación. La compactación es indicada por la flexión plástica de los granos del ooide. Las capas en los ooides fueron quitadas o destruidas durante la compactación, que se visualizó en el microscópio petrográfico. Los granos de ooides muestran características distintas de la compactación tales como granos aplanados y contactos paralelos del grano.

Los núcleos de la mayoría de los ooides se disuelven o se quitan. La lixiviación del núcleo puede crear la porosidad secundaria intrapartícula, que se llena de cemento o forma los oomoulds. El grainstone de ooides muestra numerosa porosidad móldica, que son formadas por la disolución selectiva de ooides. La alteración de los granos parcialmente disueltos de ooides indica que el efecto de la compactación ocurrió durante entierro somero. La línea fina de cementación de calcita se considera debajo de los deformados ooides, que sugieren que la precipitación del cemento de calcita en la zona meteorica - vadosa subsecuente al entierro somero.

El *grainstone de Peloides* (Fig. 2.13) muestra de pequeñas a grandes *peloides*. La mayoría de los *peloides* secundarias se redondean y son desprovistos de cualquier estructura interna. Estas *peloides* se encajan principalmente en el cemento de calcita de microesparita. El grainstone de *peloides* muestra la fractura gruesa, que se llena del cemento esparita de la calcita.

2.5.4 Bindstone

Bindstone es dominado por organismos incrustados, que incrusta o ata los granos o los restos esqueléticos junto para formar un marco significativo. El solo tipo petrográfico de *bindstone* se ha identificado como *bindstone laminado*.

El *bindstone laminado* (Figs. 2.14 y 2.15) muestra una capa microbial importante distinta de la corteza de las tres capas, la capa esparita del cemento de calcita, y la capa rica en *peloides*. El cemento esparita de calcita separa la capa laminada rica en *peloides* (capa microbial de la corteza) y la capa no laminada rica en *peloides*. La capa microbial de la corteza consiste en capas ricas más finas y gruesas de *peloides* micríticas y muestran capas alternadas de colores claros y oscuros. La corteza consiste en una capa fuertemente ondulada de *spongiostromate* micrítica separada por una capa rica en esparita de calcita. La corteza micrítica de *spongiostromate* que muestra un espesor variable del laminado micrítico y estas cortezas tienen centímetros de espesor. Las *peloides* (Fig. 2.15) son de sub-redondeadas a alargadas. Estas *peloides* estuvieron sujetas a los efectos de la compactación antes de la *estylolitizacion*. La capa rica no laminada de *peloides* consiste principalmente granos mal clasificados. El tamaño, la forma, y la posición de estas *peloides* representan diverso modo del origen.

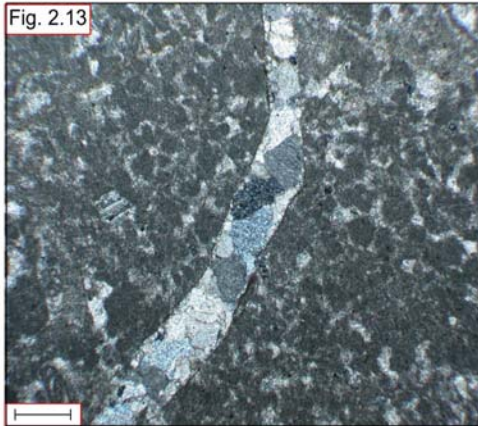
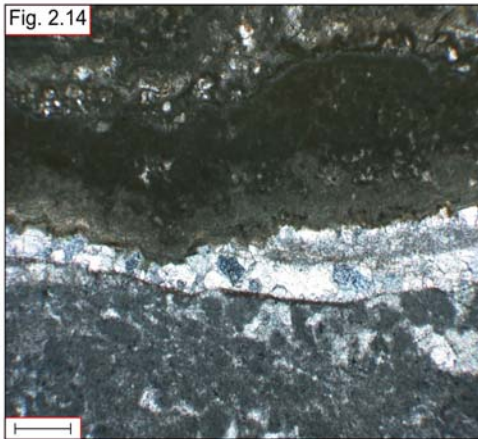


Figura 2.13. **Grainstone peloide**: exhibe un pequeño o largo tamaño de peloides. La mayor parte de los peloides son sub-redondeados y desprovistos de la estructura interna (Parallel Nicols) X 40.



Figuras 2.14 y 2.15. **Bindstone laminada**: ver las tres distintas capas **1)** capa de la corteza microbial **2)** capa de cementante calcita esparita y **3)** capa rica en peloides. El tamaño, forma y posición de estos peloides representan un diferente modo de origen (Parallel Nicols) X 40.

2.6 Ambiente deposicional

2.6.1 Grainstone ooides

El tipo de ooides observados en este estudio y los contactos planares entre los granos, es probablemente debido al resultado de la solución temprana. Los granos se alinean uniformemente con un *drusa fina* interpretado como cemento probablemente marino. Tal historia indica la depositación y la litificación dentro y fuera del ambiente marino en plataformas. La depositación en plataformas se indica en agua marinas abiertas. Tales ooides bien formados se encuentran hoy principalmente en barras de marea.

2.6.2 Micríta

2.6.2.1 Materiales intersticiales como micríta y esparita

Micríta es "*lodo de limo*" es sedimento denso, hecho de cristales clasificados de tamaño arcilla. La micríta se forma del rompimiento de los esqueletos calcáreos de las algas. No queda claro si todas las micrítas antiguas se formaron de la misma manera. Los carbonatos se componen de casi el 100 % de micríta. Tales rocas simplemente se llaman micrítas.

Con los carbonatos contenidos en los aloquímicos la pregunta es si la micríta está presente o ausente como material intersticial, y si es presente por cuánto. Si la micríta está presente durante la depositación, entonces llena los espacios entre los aloquímicos y la roca dando un nombre, que describe los aloquímicos en una matriz de micríta. Por ejemplo, una roca con los fragmentos fósiles incrustados en micríta se llama "biomicríta". Biomicríta es análogo a un wacke siliciclastico.

Si, por otra parte, el ambiente deposicional tiene corrientes fuertes, sólo los aloquímicos pueden ser depositados. Si pudiéramos ver el sedimento durante la depositación todos los aloquímicos se perderían, como una arena o una grava pura. Esto es análogo a una arena 100% siliciclástica en una playa sin el limo o la arcilla. La micrítica en estos casos, siendo arcilla clasificada, se ha lavado lejos. La roca formada entonces es compuesta solamente de aloquímicos, ligado por cristales claros a translúcidos de la calcita con la hendidura rombohedral (llamada espar o esparita) que actúa como cemento. El espar se precipita de agua fresca o marina que se infiltra a través del sedimento después de la depositación, pero antes de la cementación final. Las láminas delgadas examinadas en este estudio muestran bien, el cemento de espar e implican el cambio intermitente en el nivel del mar (Macneil y Jones, 2006).

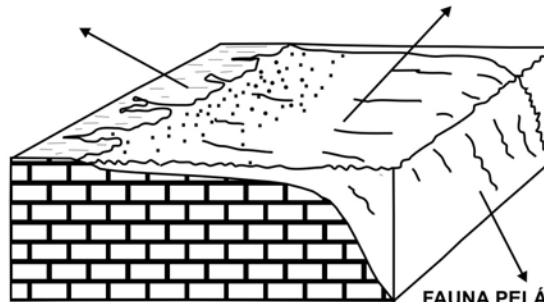
La micrítica se puede precipitar química o bioquímicamente del agua de mar, derivada de la abrasión de los granos pre-existentes de calcio, o de la forma durante la desintegración de las algas verdes calcáreas (Fig. 2.16). La micrítica se acumula en una variedad de ambientes: a) en el agua inmóvil de lagunas protegidas, bajo la base de la onda en un agua más profunda, y b) igualmente en ambientes agitados dentro y bajo de la protección de esteras algáceas. Si la presencia de micrítica se utiliza para interpretar ambientes deposicionales, entonces su asociación vertical con otras litologías y su contenido de fauna deben también ser considerados. La presencia del cemento micrítico en las calizas de la Formación El Abra puede indicar que el ambiente deposicional fue probablemente una laguna cerrada o un ambiente marino marginal somero.

AJUSTE DEPOSICIONAL

Asociaciones faunísticas y sedimentarias que muestra los indicadores del lugar que esta por debajo.

LLANOS CUBIERTOS POR MAREA
Baja diversidad faunal

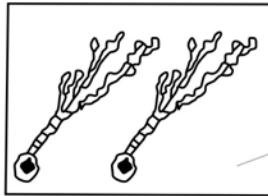
LAGOS Y MARES EPICONTINENTALES
Moderada diversidad de fauna



FAUNA PELÁGICA DE MARES PROFUNDOS ASOCIADA CON SEDIMENTOS SOMEROS REDEPOSITADOS

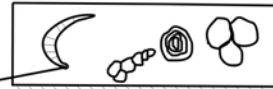
ORIGEN

DESINTEGRACIÓN BIOLÓGICA DE ALGAS VERDES CALCAREAS



ORIGEN

MECÁNICO Y BIOLÓGICO EROSIÓN DE SEDIMENTOS CARBONATADOS



PRECIPITACIÓN DIRECTA DEL OCÉANO



Figura 2.16. Diagrama que muestra un ambiente marino marginal somero (Bathurst, 1975).

2.6.2.2 *Pelets y peloides*

Los *pelets* (Fig. 2.13) presentes en las calizas de la Formación El Abra son las excreciones de varios mamíferos marinos.

Los *pelets* no están preservados sino disgregados comúnmente en micrita durante la desecación y la compactación en el entierro somero. Donde se encuentra endurecido por los cementos marinos, la *pelets* se puede preservar intacta. Esto ocurre comúnmente en las plataformas abiertas (Fig. 2.17) donde las *pelets* son arrojados y lavadas por las corrientes.

Los *peloides* son granos de origen indeterminado. Son de tamaño arena o limo y generalmente en forma sub-angulares, aunque se redondean y se asemejan a menudo a *pelets* fecales. Los *peloides* no conservan ninguna estructura interna para identificar sus orígenes, que son probablemente diversos e incluyen el micritización de granos agujereando algas y hongos. La presencia de *pelets* y *peloides* en las calizas de la Formación El Abra indican el ambiente somero protegido del agua (Fig. 2.17).

2.7 Interpretaciones del ambiente deposicional

Los miembros de El Abra consiste en crema ligero al gris intercalados el mudstone y el wackestone (en el campo se observaron capas bien estratificadas a partir de la 1 a 5 metros de grueso), todos ricos en los miliolidos (*Nummuloculina*; Fig. 2.18) y capas estromatolíticas (Fig. 2.19). Otros organismos béntonicos en menor contenido son: gastropodos, pelecipodos, ostracodos, así como microforaminífera béntonica. La diversidad baja de la fauna, también como la litología y las estructuras sedimentarias dentro de la Formación El Abra sugieren que fue depositada en un ambiente entre el arrecife y la costa.

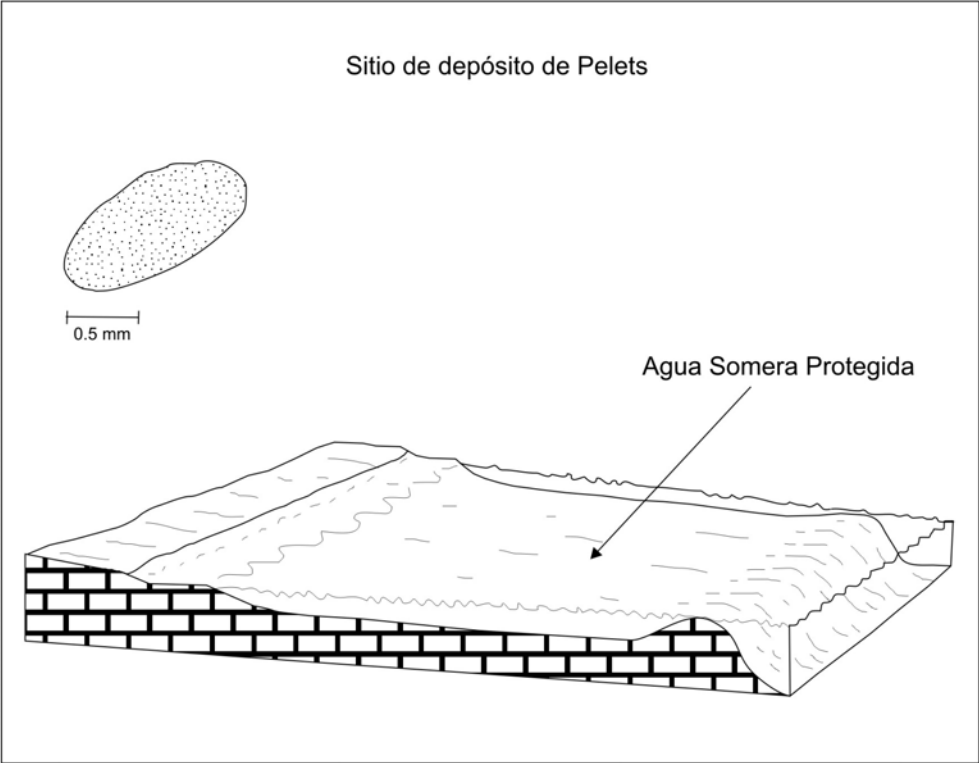


Figura 2.17. Diagrama que ilustra el sitio de depósito de los PELETS (Tucker y Wright, 1990).

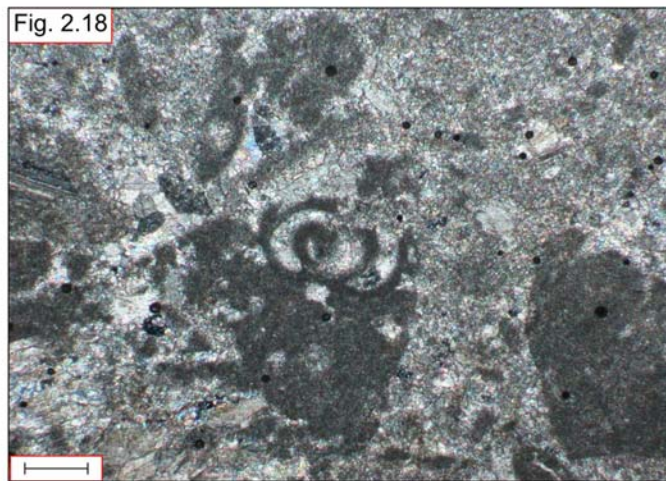


Figura 2.18. Fotomicrografía que muestra *foraminifera miliolido* (Parallel Nicols) X 40.

Figura 2.19. Fotomicrografía que muestra una capa de *stromatolito* en la caliza de la Formación El Abra (Parallel Nicols) X 40.

El ambiente sedimentario reconocido principalmente y distintivo dentro de la caliza del El Abra es de ambiente arrecifal (la zona del arrecife del *foreslope* y la zona del arrecife del *shelf-edge reef zone*).

Dos etapas diagenéticas importantes son distinguidas: una etapa diagenética temprana, y una última etapa diagenética. Ambas etapas se reconocen en base de sus fábricas diagenéticas y sucesiones diagenéticas durante la evolución del complejo del arrecife.

La etapa diagenética temprana aquí es definida por los cambios físicos y químicos que ocurren en el sedimento durante la transición de la deposición a litificación en la interfase sedimento-agua o apenas debajo de ella (Fig. 2.4). La etapa diagenética temprana incluye procesos de construcción, resultando de la adición de la sedimentación y de la cementación internas. Los procesos destructivos resultaron de cavidades hechos por animales, perforadores, depredadores, y por la interrupción mecánica.

La última etapa diagenética es definida por los cambios físicos y químicos que ocurren al sedimento después de la litificación pero antes de cambios metamórficos. Según Schmidt (1965) la última etapa diagenética no está influenciada por el ambiente de depositación o por las condiciones fisicoquímicas del agua flotante (agua sobre el residuo sólido). La última diagénesis pudo ocurrir en la zona de sub-superficie, sub-aérea o vadosa, en la zona sub-acuática o freática, o en las exposiciones superficiales (Figs. 2.3 y 2.4).

Durante el período de crecimiento del arrecife y la cementación submarina temprana de la calcita fibrosa, las varias secuencias de una capa micrítica en vacíos y cavidades eran significativas, también como el sedimento interno integrado por micrítica, *pelmicrítica*, y *biomicrítica*, que llenó simultáneamente los espacios vacíos primarios. Esta secuencia ocurrió de la siguiente manera: a) las conchas de rudistas fueron limitadas inicialmente por la alteración micrítica, generada probablemente por la incrustación de

las algas, que agujerearon en el substrato. Después del decaimiento del tejido fino algal, las algas borings presentaron los micro-ambientes en los cuales el cemento micritico podría formarse, para así llenar los vacíos y dando por resultado la formación de una cubierta del microcristalina (Figs. 2.20 y 2.21), según lo sugerido por Bathurst (1966), Schroeder (1972), Lloyd (1971), y Alexanderson (1972). Las cortezas del cemento fibroso neomorfo de la calcita (Fig. 2.22) tuvieron éxito y dieron lugar a conchas y a guarniciones concéntrico limitadas por huecos.

Los procesos de la cementación en rocas modernas y antiguas arrecifales se documentan bien y se establecen (Ginsburg, *et al.*, 1967, 1971; Land y Goreau, 1970; Shinn, 1971, 1986; Schroeder, 1972; Kretz, 1982). Los cementos fibrosos en ambientes marinos modernos y someros se precipitan como aragonita. Porque los descritos en la formación del El Abra (zona arrecifal) tienen fabricas similares, es posible que su cemento fibroso original sea también aragonito y después convertido a la calcita fibrosa neomorfo en una fase más posterior de la diagénesis. El sedimento interno contiene microfósiles planctónicos y bentónicos (Fig. 2.8).

La mayoría de los procesos que actuaban durante la diagénesis en la formación El Abra (zona arrecifal/laguna) lograron las cuatro operaciones siguientes: bioturbación, disolución, compactación, y cementación. Se alternaron o actuaban simultáneamente durante y después de la deposición de la secuencia estratigráfica de la Formación El Abra.

Bioturbación por cavidades hechos por animales fue el primer mecanismo para destruir laminaciones primarias; el fango de la cual fue expelido por los organismos y después quitado por las corrientes locales. La madriguera actuó como trampas de sedimento; por lo tanto, fueron llenadas de partículas más finas que éstos en la matriz circundante. Los vacíos de tipo ojo de pájaro que ocurrían entre las laminaciones algaceas también sirvieron como las trampas de sedimento (Fig. 2.22).

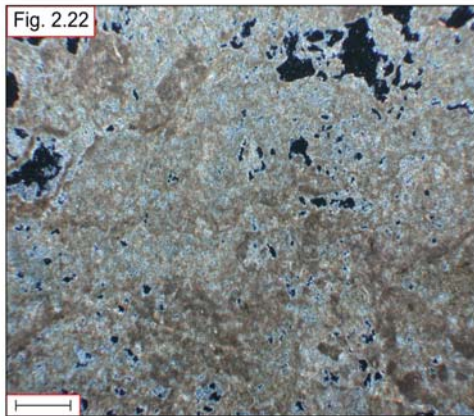
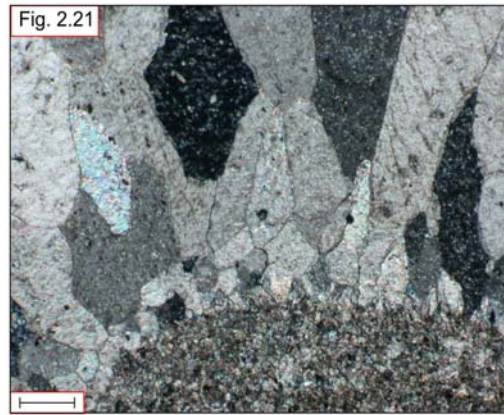
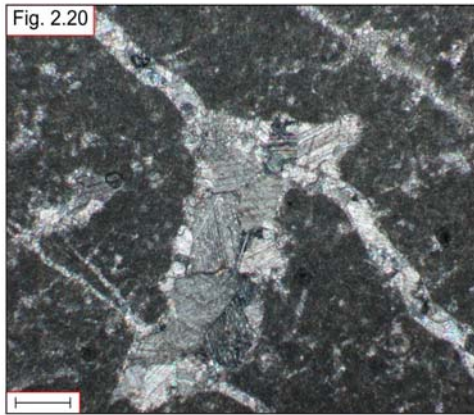


Figura 2.20. Fotomicrografía que muestra los *huecos* presentes en la caliza de la Formación El Abra (Parallel Nicols) X 40.

Figura 2.21. Fotomicrografía que muestra el *neomorfismo* fibroso del cemento de la calcita (Parallel Nicols) X 40.

Figura 2.22. Fotomicrografía muestra los *huecos* como a *vista de pájaro* (Parallel Nicols) X 40.

Figura 2.23. Fotografía de campo que demuestra la presencia de *caprinidos aislados*.

Componentes calcáreos tales como *peloides*, *miliolidos* (Figs. 2.17 y 2.18; Fig. 2.23), e intraclastos fue llevada a cabo por el marco filamentosos mientras que la porosidad restante de la ínter partícula fue cementada completamente. Las cavidades en ambos casos primero fueron llenadas de sedimento interno de grano fino y más adelante del cemento calcita esparita drúsica (Fig. 2.24).

Durante períodos cortos de la exposición sub-aérea, el agua dulce disolvió parcialmente los sedimentos existentes del carbonato. El resultado de los huecos fueron formados con poca discriminación entre una parte de la roca a otra. Durante otro período de sumergencia las paredes de la cavidad fueron alineadas con el cemento fibroso, y el piso fue alineado con la micríta y el contenido interno del sedimento de pelmicríta fina de ostracodos y otros micro-organismos béntonicos. El cemento fibroso neomorfo de la calcita que se alterna, el sedimento interno, el cemento esparita con drusas de la calcita, el vadoso y el cemento esparita blocky de la calcita se observan comúnmente. Éstos formados durante ciclos de la aparición y la sumergencia de la plataforma Cretácea nombrada como "*stromatactis*" (Fig. 2.6) por Lowenstam (1950), Bathurst (1959), Schwarzacher (1961), Shinn (1968), y Heckel (1972).

Durante etapas sucesivas de la aparición y del sumergencia, los vacíos fueron llenados de cemento en las tres zonas diagenéticas: zonas marinas, freática y de vadosa. Las calizas de la Formación El Abra contienen varios ciclos de los patrones de la sedimentación y de cementación, según su posición estratigráfica. En niveles estratigráficos más bajos, varios cementos y sedimentos internos fueron depositados en los vacíos de la solución formados de la zona marina freática y vadosa debido a las fluctuaciones verticales de la columna de agua. En los niveles estratigráficos superiores la zona vadosa que ocurría solamente en pocos lugares se convirtió en la zona freática, cuando el nivel de la columna de agua se levantó durante períodos cortos sumergencia. Los vacíos restantes fueron llenados más adelante de calcita drúsica y de cemento blocky

de calcita (Fig. 2.25) y son controlados en gran parte repitiendo la aparición y sumergencia de la plataforma Cretácea.

En resumen, el estudio de la petrografía y los caracteres diagenéticos de las calizas El Abra indican que el ambiente deposicional debe ser un ambiente marino marginal somero (arrecifal/laguna) y el modelo propuesto de este estudio se demuestra en el Figura 2.26.

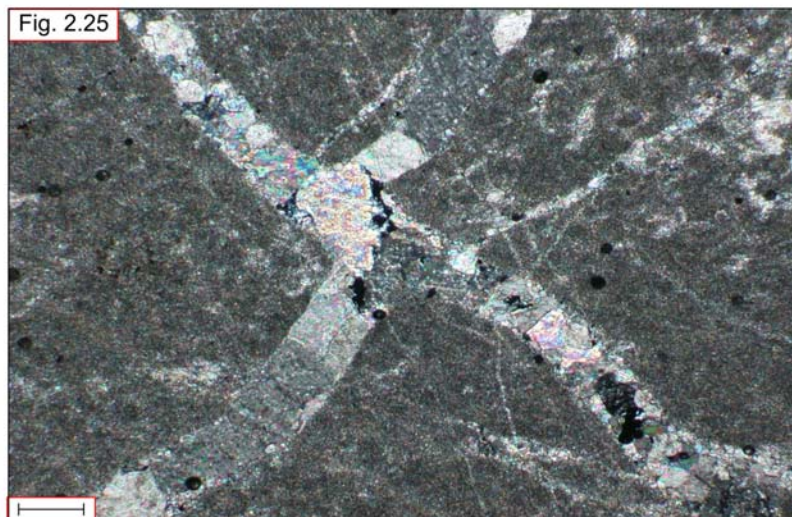
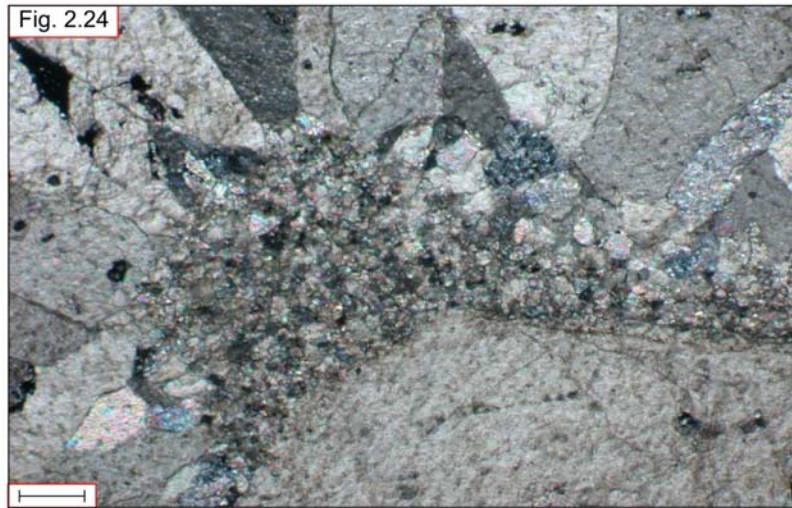


Figura 2.24 y 2.25. Fotomicrografías que demuestra los cementos de calcita esparita (*con drusas y blocky*) (Parallel Nicols) X 40.

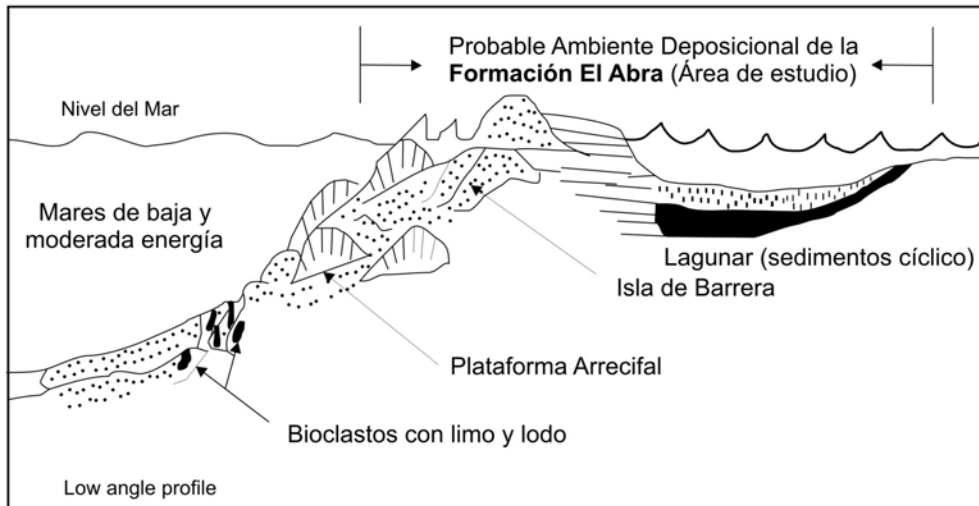


Figura 2.26. Modelo del Ambiente Depositional para el estudio de la Formación El Abra propuesto por Tucker y Wright (1990).

CAPÍTULO 3

GEOQUÍMICA

3.1 Introducción

3.1.1 Geoquímica de las rocas carbonatadas

Los principales elementos químicos en las rocas carbonatadas dan información valiosa sobre la mineralogía original y las características químicas de soluciones deposicionales y diagenéticas (Rao y Naqvi, 1977; Armstrong-Altrin *et al.*, 2003). Los elementos químicos (mayores y trazas) puede ser utilizadas para obtener conocimiento de los paleoacuíferos en rocas carbonatadas (Meyeres, 1978; Moore, 2001). Según Calvo *et al.* (1995) la composición química de las rocas carbonatadas es también utilizada para deducir la hidro-geoquímica y los cambios paleo-climáticos en el área de estudio.

Asimismo, el estudio acerca la composición química de las rocas carbonatadas puede ser una herramienta efectiva para inferir los factores que controlan las características sedimentarias durante y después de su deposición. El grado y los tipos de diagénesis son importantes para diferenciar entre los materiales originales presentes en el área deposicional y materiales introducidos de otras fuentes. Esto puede ser estudiado determinando la relación entre las composiciones y la cantidad de constituciones detríticas introducidas durante o después de la deposición.

3.1.2 Variaciones geoquímicas durante la diagénesis

Rápidamente, después de la deposición muchos minerales se reorganizan física y químicamente en respuesta al nuevo ambiente. La reorganización de las rocas carbonatadas, es conocida como diagénesis, que incluye las reacciones y las alteraciones siguientes:

- 1) Reacciones entre el fluido intersticial y el mineral de la roca fuente (detritos).
- 2) Reacciones entre diversos iones en solución, que son introducidos de varias fuentes y en diversos tiempos.
- 3) Las propiedades físicas del ambiente tales como temperatura, presión, y permeabilidad de la roca.

Los minerales diagenéticos son formados en los sedimentos a través de la precipitación, por lo tanto la solubilidad y la cantidad de los minerales presentes en los fluidos intersticiales es de gran importancia. La formación del subsuelo o la solución de un mineral dependen de la solubilidad del producto en el fluido intersticial.

El producto de la solubilidad, sin embargo, es una función de factores físico-químicos tales como pH, temperatura, presión, etc., y no pueden ser fácilmente medidos en la naturaleza. Esto es debido al constante movimiento de fluidos intersticiales y de los cambios en las condiciones físico-químicas. Brand y Veizer (1980) estimaron que tal cuantificación es esencial porque, cada componente interno será caracterizado por sus propios cambios traza específicos. Por otra parte, para cuantificar fenómenos diagenéticos, es necesario estudiar los cambios de los constituyentes internos, y las posibles variaciones en ambientes diagenéticos.

3.1.3 La función del CaCO_3 en el ciclo geoquímico

En una región de agua poco profunda la sedimentación del carbonato, los procesos físicos, biológicos y químicos tienden a cambiar su relación entre ellos. Los factores como fotosíntesis, respiración, precipitación del carbonato, evaporación, lluvia y el escurrimiento de agua dulce que es conducida hacia la costa resultando en una fluctuación de $p\text{CO}_2$ en el agua. Esto afecta el producto de solubilidad de CaCO_3 . De este modo, hay una continua variación del balance entre la adición de los iones del carbonato al agua y su pérdida.

Los sedimentos del carbonato se componen en gran parte o completamente de los esqueletos de organismos marinos. Las contribuciones de CaCO_3 de la roca caliza pre-existente o por la precipitación inorgánica del agua de mar parecen ser relativamente insignificantes en los demás ambientes. Dado que, las rocas calizas son ricas en materiales esqueléticos los sedimentos son compuestos de una variedad de minerales tales como calcita y aragonito (Chave, 1962).

Las rocas calizas contienen carbonatos precipitados por procesos orgánicos e inorgánicos. Los cristales primarios de la calcita y del aragonito frecuentemente tienden a ser disueltos y re-depositados en una forma más estable por procesos diagenéticos. En estas reacciones, el aragonito que es más soluble, es substituido gradualmente por la calcita. Bajo condiciones normales la diferencia en solubilidad entre la calcita y el aragonito no es muy grande y una cantidad pequeña de magnesio estabiliza la estructura del aragonito (Wedepohl, 1970).

La formación de conchas y de esqueletos de organismos es responsable de la mayor parte de la precipitación de CaCO_3 . Entre estos organismos el plancton marino como protozoarios (*foraminifera*) y algas (*cocolithophoridae*) de plancton marino juega el rol más importante. Ellos forman conchas y los esqueletos de la calcita, en las regiones donde prevalecen estos organismos, y que el CaCO_3 es el componente principal del sedimento.

Estos organismos requieren de ciertas condiciones, tales como concentración suficiente de CaCO_3 y disponibilidad de la luz; por lo tanto se restringen a la profundidad y a no exceder varios cientos de metros. Las conchas de calcita de plancton muerto se hunden muy lentamente porque su forma es propicia a la flotación. El decremento de la temperatura y el incremento en la presión de aguas profundas pueden dar lugar a la no saturación de CaCO_3 .

Los esqueletos de la calcita, dependen de su tamaño para ser disueltos a profundidades alrededor de 4000 a 6000 m, la sustancia vuelve al ciclo (profundidad de compensación del carbonato). Las regiones de deposición de la arcilla en la profundidad del mar (y no *fangos* calcáreos), se encuentran a mayores profundidades y en regiones de la productividad orgánica primaria baja.

El estudio de la composición de la química de las rocas sedimentarias puede ser una herramienta eficaz para deducir los factores que controlan las características del sedimento durante y después de su deposición. La mayor parte de la composición química de las rocas sedimentarias (clásticas y de las rocas carbonatadas) se ha utilizado extensamente para inferir las variaciones geoquímicas durante la diagénesis (Bjorlykke, 1974; Al-Asam, 1980; Primmer *et al.*, 1990; Armstrong-Altrin *et al.*, 2004).

Los estudios químicos de las rocas carbonatadas antiguas (Veizer y Demovic, 1974; Veizer, 1983) muestran que su composición es de facies controladas y que particularmente es de elementos y los isótopos asociados con la celda del carbonato (Veizer *et al.*, 1978). Además, el conocimiento de las variaciones en la composición química de la facies ayudará a la reconstrucción cuantitativa de la historia diagenética. La modificación de la química del elemento traza durante diagénesis sirve como una pista importante del proceso de litificación. Para cualquier elemento, uno debe considerar la posibilidad de que este no fue introducido por los líquidos diagenéticos, pero fue derivado principalmente de los minerales no carbonatados locales y redistribuidos en una escala pequeña durante la diagénesis (Banner y Hanson, 1990).

Los elementos mayores (Ca, Mg) y los menores (Sr, Na, Mn, y Fe) en rocas carbonatadas proporcionan información valiosa sobre la mineralogía original y las características químicas de soluciones deposicionales y diagenéticas (Rao y Naqvi, 1977; Allison *et al.*, 2001). Las fabricas diagenéticas de la roca caliza y dolomitas se relacionan con la salinidad y el cociente de Mg/Ca en solución (Folk, 1974; Folk y Land, 1975).

El Sr varía con la mineralogía original del carbonato, facies y salinidad (Veizer y Demovic, 1974). El Na se considera como un posible índice de la salinidad de soluciones deposicionales y diagenéticas (Land y Hoops, 1973; Veizer *et al.*, 1977). Los elementos menores Mg y traza (Fe, Mg, Sr) son incorporados en los minerales del carbonato durante la precipitación y reparados durante diagénesis (Price y Grocke, 2002).

Para entender el ambiente deposicional y químico de la Formación El Abra, las muestras representativas de la roca caliza se recolectaron en todos los afloramientos convenientes y secciones verticales de excavaciones de la mina con grado espacial horizontal y vertical. Este capítulo se ocupa de los estudios geoquímicos de las rocas calizas y de los procesos implicados en la formación de carbonatos sedimentarios, principalmente el proceso durante diagénesis de la caliza.

Las muestras del El Abra se componen de los fragmentos esqueléticos de organismos marinos y las calizas que son litificadas por varios procesos diagenéticos. Esta transición del sedimento del carbonato a la roca caliza es posible a través de cambios en textura, mineralogía y la química de las partículas sedimentarias. Las variaciones geoquímicas con respecto a las alteraciones diagenéticas son descritas claramente en este capítulo.

3.2 Metodología

Se analizaron veinti seis muestras para la geoquímica de elementos mayores y trazas. Para los elementos mayores las muestras se analizaron usando método analítico rápido por Shapiro y Brannock (1962) y Shapiro (1975). Se pesaron exactamente 50 mg en el caso de las muestras de silicato y 250 mg para las muestras de carbonato. Estas muestras se fundieron con el NaOH en un crisol de níquel y se preparo la solución A para la determinación SiO_2 y Al_2O_3 .

La solución B fue preparada por digestión de 500 mg de muestra con una mezcla ácida $\text{Hf}+\text{HCl}+\text{HNO}_3$ para estimar Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , CaO , y MgO . Hierro Total, sílica, y alúmina se determinaron mediante espectrofotómetro. El calcio y el magnesio fueron determinados por método de la titracion usando el EDTA con pantalla de la calcita y un indicador de complejo de O-cresolphtalein. La cantidad de sodio y el potasio se estimaron usando un flamefotómetro.

Los elementos traza fueron analizados por el espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES-Jobin-Yvon Jy138 Ultrace). La muestra se preparo por disolución en una mezcla $\text{HNO}_3 + \text{HF}$, la silicona se pierde al evaporarse el exceso de HF, de este modo la silicona no pudo ser determinada en ICP-AES. El SiO_2 , Nb, Zr, y Th se analizaron por el método de XRF en *pelets* presionadas solamente para el cómputo de los efectos de la absorción sobre el elemento traza. La precisión analítica para los elementos traza es menor del 5 %. Las muestras fueron analizadas en el laboratorio de geoquímica de la Universidad de Madras, India.

3.3 Geoquímica de elementos mayores

3.3.1 Silicio

El contenido de silica varía a partir el 2.36% a 24.86% (Tabla 3.1) en las muestras estudiadas. El enriquecimiento anormal de SiO_2 se observa en la muestra 11 (24.86) y revela la influencia de materiales terrígenos durante la sedimentación.

La concentración de SiO_2 exhibe un alto grado de correlación negativa con CaO (Fig. 3.1; $r = -0.51$) e indica la disminución gradual del cuarzo detrítico y del enriquecimiento subsecuente de la calcita.

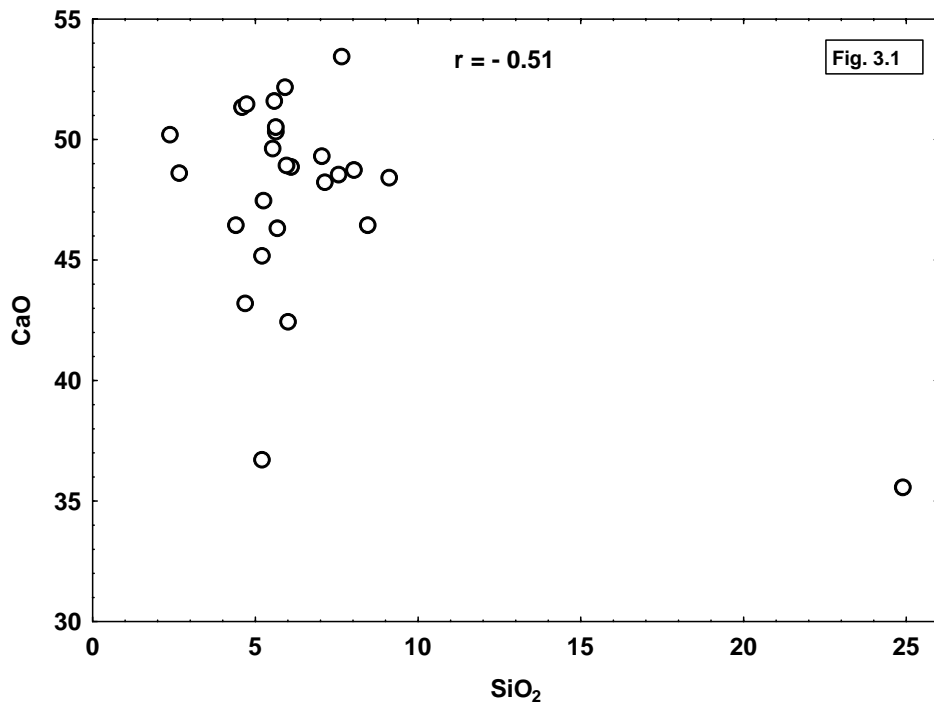


Fig. 3.1 Diagrama bivalente SiO_2 - CaO para las muestras de este estudio.

En el diagrama SiO_2 contra Al_2O_3 (Fig. 3.2) las rocas calizas exhiben una correlación positiva ($r = 0.53$). Esto indica claramente la influencia de aluminosilicatos terrígenos sobre las rocas calizas. El contenido de TiO_2 también exhibe una correlación poco positiva con SiO_2 ($r = 0.12$) el cual también confirma su naturaleza terrígena.

Tabla 3.1 Concentraciones de elementos mayores (% en peso) de muestras colectadas en el Formación El Abra

Lithología	Caliza									
Muestra #	1	2	3	4	5	6	7	11	12	
SiO ₂	7.13	6.10	5.60	5.95	5.61	5.55	7.52	24.86	5.20	
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Al ₂ O ₃	0.21	0.19	0.06	0.05	0.03	0.04	0.02	0.20	0.12	
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
MnO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	
MgO	0.35	0.32	0.27	0.51	0.24	0.23	0.42	0.16	0.21	
CaO	48.24	48.92	50.38	48.95	50.54	51.62	48.57	35.59	36.72	
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
K ₂ O	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	
LOI	42.04	42.68	42.90	42.80	43.15	42.02	42.61	38.12	46.32	
Total	98.05	98.29	99.28	98.35	99.65	99.53	99.22	99.01	88.66	

Lithología	Caliza									
Muestra #	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
SiO ₂	5.20	5.90	4.65	5.98	7.65	4.36	5.24	9.10	8.45	
TiO ₂	0.01	0.02	0.001	0.001	0.01	0.01	0.002	0.003	0.01	
Al ₂ O ₃	0.03	0.05	0.02	0.01	0.11	0.06	0.11	0.05	0.02	
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.001	0.001	0.01	0.001	0.01	0.002	0.01	
MnO	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	
MgO	0.21	0.35	0.21	0.35	0.18	0.24	0.32	0.13	0.14	
CaO	45.23	52.21	43.26	42.45	53.45	46.46	47.48	48.48	46.48	
Na ₂ O	0.01	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.01	
K ₂ O	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	
LOI	48.59	40.42	50.53	50.26	37.89	47.26	41.56	41.25	43.25	
Total	99.33	99.02	98.72	99.11	99.36	98.43	94.78	99.08	98.41	

Lithología	Caliza								
Muestra #	22	23	26	27	28	29	30	31	
SiO ₂	2.65	4.58	2.36	5.49	7.02	4.69	5.64	8.02	
TiO ₂	0.01	0.001	0.003	0.01	0.002	0.01	0.01	0.01	
Al ₂ O ₃	0.02	0.01	0.01	0.03	0.11	0.02	0.03	0.12	
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	
MnO	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	
MgO	0.26	0.24	0.13	0.31	0.14	0.15	0.16	0.14	
CaO	48.65	51.36	50.24	49.68	49.34	51.52	46.35	48.79	
Na ₂ O	0.01	0.01	0.001	0.001	0.01	0.001	0.001	0.01	
K ₂ O	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	
LOI	46.36	43.65	46.32	43.56	42.25	43.21	46.58	42.69	
Total	98.03	99.89	99.15	99.13	98.92	99.67	98.83	99.81	

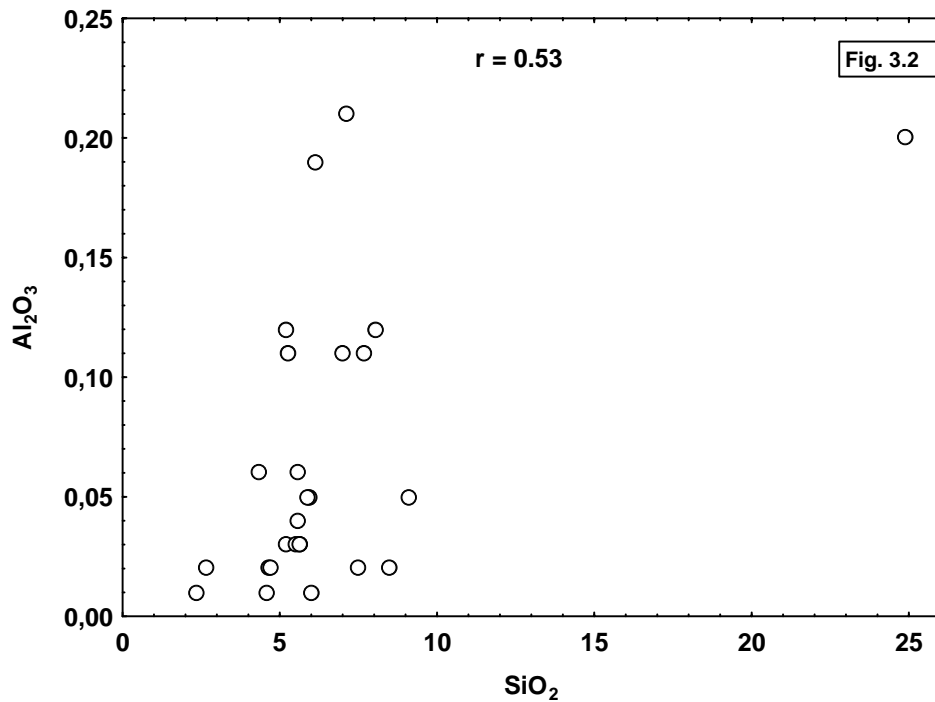


Fig. 3.2 Diagrama bivalente SiO₂-Al₂O₃ para las muestras de este estudio.

3.3.2 Aluminio

El aluminio no es normalmente substituido en el mineral del carbonato. La medida de aluminio se liga directamente con la afluencia de sedimentos detríticos al sitio deposicional (Botz *et al.*, 1988). Buckley y Cranston (1991) infirieron que las variaciones de Al₂O₃ en sedimentos se pueden asociar a los cambios en el contenido de arcilla o a la adición de feldespatos en el sedimento.

Los valores del alúmina oscilan entre 0.01 % a 0.021% (Tabla 3.1). El valor de la alúmina varía en cantidades traza y así estas tendencias sugieren variaciones en mezclas de sedimentos de fuentes terrígenas.

3.3.3 Calcio

Los valores del CaO muestran tendencia opuesta al SiO₂. Este rango van del 35.59% a 53.45% (Tabla 3.1). El contenido del carbonato ha estado controlado por la afluencia terrígena (i.e.) la reducción del carbonato es observada en los porcentajes de materiales derivados de la tierra.

El incremento de K₂O es asociado a la disminución de los valores del CaO ($r = 0.06$) y el K₂O se considera un indicativo de la presencia de arcilla y de los feldespatos. Los materiales terrígenos están en forma de residuo insoluble, ej. cuarzo, feldespato y de materiales detríticos junto con ciertos minerales pesados.

El CaO muestra correlación negativa con SiO₂ ($r = -0.51$), Al₂O₃ ($r = -0.29$) y Na₂O ($r = -0.16$), que indica que los silicatos están permanentes en la fracción insoluble y que, podría ser relacionado con la influencia detrítica durante la sedimentación.

El diagrama CaO contra P₂O₅ (Fig. 3.3) no exhibe ninguna tendencia para estas rocas calizas ($r = -0.23$). Esto indica la contribución de fosfato es debido a la precipitación y a la entrada detrítica.

El incremento de K₂O es asociado al decremento del valor del CaO y K₂O se considera por ser un indicador por la presencia de la arcilla y de los feldespatos. La relación antes dicha es debida a la adición de los materiales terrígenos, que habían controlado la deposición, y a la precipitación de carbonatos.

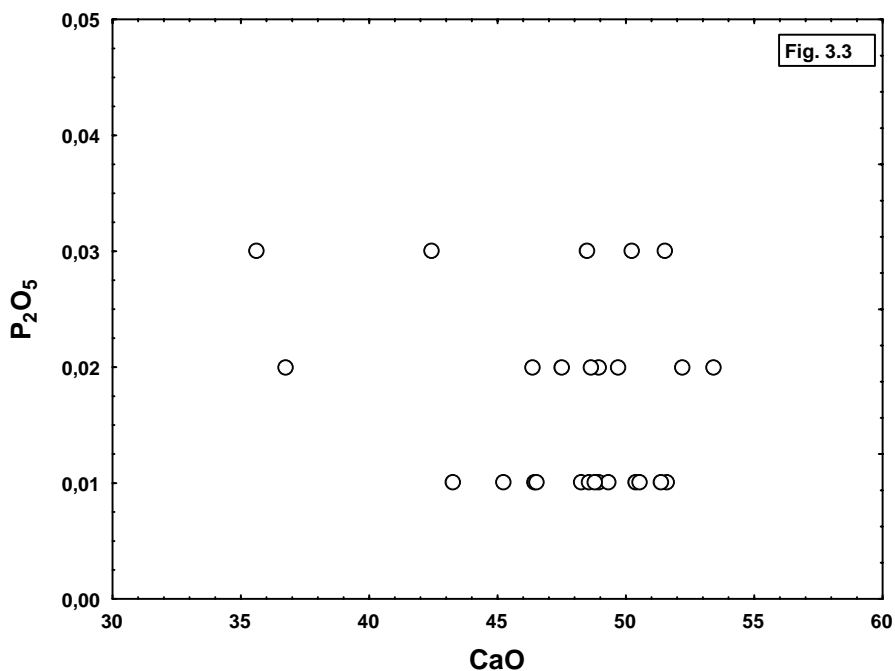


Fig. 3.3 Diagrama bivalente CaO-P₂O₅ para las muestras de este estudio.

3.3.4 Magnesio

El contenido del Mg en las conchas depende de la posición filogenética de los organismos y también de la temperatura del agua en el ambiente (Chave, 1954). Los esqueletos de algas contiene elevadas concentraciones de Mg y según Chave (1954) una incremento de la temperatura del agua de 10°C a 30°C causa un aumento en el contenido MgCO₃ de los esqueletos a partir de la 10% hasta el 25%.

Chave (1954) afirmó que en las latitudes donde el mar esta supersaturado con CaCO₃, los carbonatos meta-estables de organismos muertos frecuentemente son reabajados sin recristalización y el sedimento entra como detritus de grano fino. El magnesio, originalmente depositado dentro de los esqueletos de organismos vivos, permanece comúnmente dentro de la roca a través del proceso de litificación.

Los tres procesos siguientes parecen ser activos para conducir al magnesio a un estado de equilibrio:

- 1) La remoción del magnesio del fósil y deposición cerca de la matriz como la dolomita u otro mineral de magnesio
- 2) La re-organización del material fósil para formar dos fases estables, baja en Mg, calcita y dolomita.
- 3) La remoción del Mg de la roca por movimiento del agua (Chave, 1952).

La concentración del Mg en la unidad de la caliza puede variar según los procesos indicados abajo:

- a) Fraccionamiento biológico de organismos durante el crecimiento (Morrison y Brand, 1988)
- b) Variación en el equilibrio de la química de las conchas en la relación con el agua de mar circundante (Bathurst, 1975).
- c) Equilibrio diagenético del CaCO_3 con agua meteórica dependiendo de la mineralogía y de otros factores que causan la adición o el agotamiento del Mg (Morrison y Brand, 1988)
- d) Temperatura del agua de mar circundante durante el crecimiento de las conchas (Bathurst, 1975; Schifano y Censi, 1986)
- e) Salinidad de la solución que la rodea (Aissaoui, 1988; Zang y Mucci, 1989) y

- f) La velocidad de la precipitación del CaCO_3 en un proceso biológico o en un proceso inorgánico (Folk, 1974).

El contenido del MgO varía de 0.13% a 0.51% (Tabla 3.1). Los valores del Mg son muy bajos, indicando una baja salinidad frecuente y/o diagénesis en agua dulce por lo cual una extensa lixiviación puede presentarse (Wilkinson y Given, 1986) posiblemente durante largos periodos de diagénesis (Given *et al.*, 1990). También los valores bajos del magnesio (Tabla 3.1) se pueden atribuir a la mineralogía baja original del magnesio, a la extensa lixiviación y a la alteración diagenética. Estudios comprensivos de las conchas de secreción del aragonito y de la calcita de capas (Chave, 1954; Dodd, 1965; Lowenstam, 1964) ha sugerido que la distribución del magnesio fue controlada por un sistema de temperatura física, de salinidad, la velocidad del crecimiento cristalino y de variables fisiológicas.

La correlación negativa entre SiO_2 y MgO ($r = -0.17$) indica probablemente los procesos de silificación durante la etapa temprana de la diagénesis (Bowen y Bloch, 2002). Este el contenido bajo del magnesio en rocas calizas de la Formación El Abra, indicando que estas son productos de los ambientes deposicionales del carbonato poco profundos, apoyado por nuestro estudio de la petrografía.

3.3.5 Hierro total

La presencia del hierro en rocas carbonatadas puede ser explicada por los factores tales como el hierro incorporado dentro de la calcita durante la precipitación de la calcita en la reducción de condiciones de ambientes diagenéticos y del resultado del índice de la sedimentación de materiales detríticos en el ambiente deposicional (Brand, 1989).

Los valores Fe_2O_3 oscilan entre 0.001% y 0.002% (Tabla 3.1). El bajo contenido del hierro en todas las muestras indican la naturaleza baja del hierro en los líquidos del poro durante la precipitación de la calcita (Brand, 1989).

3.3.6 Sodio

El sodio es el elemento más abundante en el agua de mar. El contenido del sodio en las rocas carbonatadas es un indicador útil de salinidad de la solución deposicional o diagenética (Land y Hoops, 1973; Veizer *et al.*, 1978). En general, el contenido del sodio disminuye drásticamente a través del tiempo e incrementa gradualmente la diagénesis del carbonato. Los carbonatos del Paleozoico han sido ampliamente afectados por tales procesos diagenéticos, e incluso los carbonatos recientes también se han sujetado a los cambios en el contenido del sodio debido a la alteración diagenética tales como el reemplazamiento, neomorfismo, etc. (Land y Hoops, 1973; Ogorelec y Rothe, 1979; Veizer *et al.*, 1978).

El contenido del sodio varía 0.001% a 0.01% (Tabla 3.1). El contenido bajo del sodio (Tabla 3.1) refleja que este se ha formado inicialmente a partir de una solución, la cual presentaba una baja concentración de sodio (Land, 1973) y también debido a la influencia meteórica durante la diagénesis (Land y Hoops, 1973). Badiozamani (1973) sugirió que el sodio relativamente bajo en las rocas calizas se consideró como indicativo del neomorfismo de los sedimentos carbonatados en la presencia del agua dulce y el estudio petrográfico ayuda a esta interpretación.

El bajo contenido de Na_2O en las rocas calizas puede ser también debido a la influencia intermitente del agua dulce dentro de la cuenca de la deposición y una prolongada diagénesis en un ambiente menos salino que el agua de mar normal.

3.3.7 Potasio

Las concentraciones del potasio depende primeramente de la composición química del agua intersticial y en segundo termino del enriquecimiento durante diagénesis a través del neomorfismo del carbonato (Morton, 1985).

El mineral de carbonato contiene potasio en cantidad pequeñas. El contenido del potasio es muy poco afectado por la diagénesis de los minerales de los carbonatados y esto decrece con incrementos en el tiempo de la diagénesis (Molenaar y Jong, 1987). También el contenido de potasio de las rocas carbonatadas no disminuye al mismo tiempo que lo hace el sodio (Molenaar y Jong, 1987). Durante el re-emplazamiento del aragonito por la calcita en cantidades pequeñas se espera que sea liberado en aguas intersticiales (White, 1977).

El valor del potasio varia a partir del 0.01% a 0.02% (Tabla 3.1). Estas concentraciones se pueden ligar a la presencia de granos de feldspatos y arcilla entre los sedimentos del carbonato (contenidos casi exclusivamente en la fracción no carbonatada). En general las fuentes del potasio se pueden encontrar en disolución del potasio detrítico y contener los minerales tales como K-feldspatos, feldspatos y muscovita (Boles y Frankes, 1979). Las fuentes potenciales del potasio están así para una mayor abundancia en las rocas silici-clásticas que en las rocas del carbonato.

El bajo contenido de Na_2O y de K_2O se atribuye a la deposición bajo un ambiente poco salino. La salinidad en la cual se formaron las rocas calizas es mucho más baja que en las aguas normales.

3.3.8 Manganeso

El manganeso tiene dos valencias comunes, +2 y +4, de los cuales solamente Mn^{+2} substituye fácilmente en el carbonato. Las variaciones locales en Eh son comúnmente

inferidas para desempeñar un rol importante en la determinación de las concentraciones del manganeso en carbonatos. Este rol es especialmente importante si el manganeso no se introduce con el fluido, pero es derivado por la reducción de los minerales ricos en óxido de Manganeso dentro de la roca. Los estudios geoquímicos de calizas muestran que la distribución del manganeso está restringida generalmente a la fracción del carbonato (Barber, 1974). La hipótesis comúnmente aceptada es que después de ser sepultado, el decaimiento de la materia orgánica en los sedimentos, produce un ambiente reductor. Como un resultado de la oxidación del manganeso (Mn^{4+}) a partir de una fase sólida entra una solución como manganeso (Mn^{2+}) y emigra hacia arriba debido a la compactación o a un gradiente de la concentración. Entonces con la disponibilidad del oxígeno disuelto libre en la parte superior de la columna sedimentaria, óxido de Mn^{2+} se vuelve a precipitar como Mn^{4+} . Esto implica que la concentración del manganeso disuelto en los sedimentos debe ser dependiente en el potencial de la oxidación (Eh) y la condición (pH) de los sedimentos (Kumar *et al.*, 1976).

La concentración de Mn^{2+} y de Fe^{2+} en el agua diagenética fue gobernada por reacciones del equilibrio con el Mn y el Fe que llevaban las fases del mineral, la solubilidad fue controlada por las condiciones del pH y Eh del agua subterránea y en la cual los minerales estaban presentes en el sistema durante la precipitación de carbonatos autogénicos. Porque, el pH del agua en acuíferos del carbonato poroso se restringe generalmente para reducir relativamente el rango (entre 6.5 y 8.5) debido a las variaciones de mezclas del carbonato en Mn^{2+} disuelto y Fe^{2+} se atribuyen principalmente a los cambios en condiciones redox. El contenido del Mn y Fe de la calcita precipitada en un equilibrio con estas aguas porosas, es determinado por los cocientes de Mn/Ca y de Fe/Ca de las aguas porosas. La composición del Mn y Fe de calcitas diagenéticas, por lo tanto debe reflejar en gran parte Eh la condición que prevalece durante las etapas de la cementación de la calcita. La correlación positiva entre el Mn y Fe ($r = 0.46$) para las rocas calizas de la Formación del El Abra, podría sugerir una fuente común para estos dos elementos.

Los valores de MnO en las rocas calizas se extienden a partir de la 0.001 a 0.02 %. Las concentraciones bajas del manganeso indican el ambiente deposicional de oxidación pre-mareal, con altos índices de la deposición del carbonato (Kato *et al.*, 1998). También, el valor bajo del manganeso en roca caliza del El Abra revela el ambiente deposicional del agua baja (Stehli y Hower, 1961; Friedman, 1968; Pilkey *et al.*, 1969; Angino *et al.*, 1972; Bencini y Turi, 1974; Shanmugam y Benedict, 1983), que es similar a nuestra interpretación de la petrografía. El enriquecimiento leve en algunas muestras es debido a la diagénesis meteórica según lo evidenciado por la presencia de esparita en el cemento de la calcita (Brand y Veizer, 1980; Pingitore, 1978; Wahi *et al.*, 1991; Kumar, *et al.*, 2002). El contenido del manganeso es bajo en condiciones que oxidan, y alto en condiciones de reducción (Pingitore, 1978; Shanmugam y Benedict, 1983). La adición del manganeso con calcita disminuye con el aumento de la precipitación (Mucci y Morse, 1983). La concentración baja del manganeso en las rocas calizas del El Abra deduce que su depósito fue bajo condiciones ambientales marino marginales de baja oxigenación.

3.4 Geoquímica de los elementos trazas

La química de los elementos traza de las rocas carbonatadas es controlada por actividades diversas de cationes en las aguas, de las cuales fueron precipitados. Para esos carbonatos formados diagenéticamente este puede ser asociado a procesos específicos de la oxidación de la materia orgánica, que probablemente produce el carbonato (Theiling *et al.*, 2007). Los elementos traza como el Sr, Ba, y Rb, deben ser discutidos individualmente y deben ser clasificados como elementos ferromagnesianos y considerando la fuerza del campo de los elementos.

3.4.1 Estroncio

El estroncio es uno de los elementos traza más importantes de rocas carbonatadas. El tema general de la distribución del estroncio en rocas carbonatadas fue descrito por Bathurst (1971), Graf (1960), Kinsman (1969), y Wolf *et al.* (1967).

El estroncio es especialmente útil para los estudios diagenéticos, porque su química es muy similar a la del calcio. Esta sustitución por calcio en el aragonito y calcita es de mayor importancia como el bajo contenido de estroncio en un ambiente marino. Generalmente, se cree que el contenido del Sr en una roca carbonatada está disminuyendo con el aumento del grado de la alteración por las aguas continentales.

El contenido del estroncio de la caliza marina antigua tiene promedios entre 400 y 700 ppm (Bausch, 1968). Las calizas con el contenido del estroncio debajo de 100 ppm y que están tan arriba de 3.000 ppm, sin embargo no son comunes (Flugel, 1982). La concentración del Sr en calizas del El Abra se extiende a partir del 99 a 176 ppm (Tabla 3.2). Morrow y Mayers (1978) sugirieron que los eventos de la solución y de la re precipitación pueden ser de origen diagenético temprano.

Sin embargo, propusieron que la concentración del Sr debajo de 400 ppm no es probable de ser alcanzada durante proceso diagenético temprano. En un sistema diagenético cerrado, el estroncio es más alto que el del calcio. En contraste, el estroncio en un sistema abierto puede escaparse del sitio de la transformación y el resultado es que la calcita puede contener menos estroncio que la calcita del sistema cerrado (Pingitore, 1978). Según Brand y Veizer (1980), el último contenido del Sr de una roca carbonatada, que ha experimentado diagénesis con aguas meteóricas, depende de varios parámetros tales como la mineralogía original del carbonato, la relación agua/roca, y la química del agua meteórica intersticial. El contenido bajo del Sr indica claramente el ambiente marino marginal del agua baja para las calizas del El Abra.

Tabla 3.2 Concentraciones de elementos trazas (ppm) de muestras de caliza colectadas en el Formación El Abra.

Litología	Caliza									
Muestra #	1	2	3	4	5	6	7	11	12	
Ba	0.10	0.08	0.90	0.87	2.00	8.61	12.00	79	22.00	
Cr	0.02	0.05	0.06	0.02	0.01	0.06	0.03	0.04	0.08	
Cu	48	13	15	42	24	21	17	75	12	
Nb	10	1.10	8.00	17.00	2.56	10.11	2.30	1.50	9.32	
Ni	2.11	2.16	1.40	2.30	1.80	2.40	1.87	2.40	1.20	
Rb	2.70	6.50	4.50	1.80	2.50	8.60	1.80	2.10	3.70	
Sr	158	142	141	160	133	176	135	151	127	
Th	1.00	1.00	2.00	2.00	1.00	3.00	2.00	1.00	1.20	
Y	1.00	1.00	0.08	0.07	0.05	0.03	0.04	0.05	0.08	
Zn	5.00	6.00	6.00	2.00	5.00	3.00	3.00	14.00	2.00	
Zr	12.00	9.00	8.00	9.00	7.00	10.00	7.00	21.00	6.00	

Lithología	Caliza									
Muestra #	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Ba	0.05	0.64	1.58	10.66	9.23	8.45	15.66	12.03	1.54	
Cr	0.04	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	0.01	0.05	
Cu	15	21	18	29	13	19	24	29	41	
Nb	3.00	1.00	2.60	2.90	1.60	2.30	1.80	4.12	1.20	
Ni	1.20	1.10	2.20	3.50	2.50	5.70	2.90	3.80	2.10	
Rb	1.50	2.70	1.80	1.20	4.50	3.60	5.10	4.70	3.20	
Sr	111	128	106	145	142	137	108	112	124	
Th	1.20	2.50	1.30	2.30	1.10	0.90	0.98	1.20	0.99	
Y	1.00	0.05	0.05	0.02	0.08	0.09	0.25	0.69	0.87	
Zn	1.00	5.00	2.00	1.00	4.00	5.00	2.00	3.00	6.00	
Zr	10.00	5.10	4.50	6.10	7.30	8.20	1.26	10.54	9.36	

Litología	Caliza								
Muestra #	22	23	26	27	28	29	30	31	
Ba	25.23	5.68	8.96	2.36	0.08	0.98	0.64	1.87	
Cr	0.01	0.03	0.04	0.02	0.01	0.06	0.03	0.01	
Cu	9.00	14	25	16	13	17	24	29	
Nb	2.30	1.80	1.30	1.00	0.80	1.40	1.70	1.5	
Ni	2.40	1.50	2.70	1.32	2.70	1.50	1.90	2.20	
Rb	2.61	1.52	2.42	3.84	1.42	2.42	3.20	2.42	
Sr	108	115	112	128	109	99	107	139	
Th	1.32	0.97	1.45	1.80	0.98	0.99	0.98	0.95	
Y	0.09	0.25	0.87	1.00	0.97	0.78	0.89	0.87	
Zn	2.00	3.00	1.00	4.20	1.30	2.11	1.56	2.00	
Zr	3.20	5.41	7.60	5.26	9.40	11.20	7.30	5.20	

3.4.2 Bario

La concentración de Ba se extiende a partir de la 0.05 a 79 ppm en calizas del El Abra. El contenido de Ba en calizas marinas es más bajo (<60 ppm) que las calizas de agua dulce (Freidman, 1969; Rao y Naqvi, 1977). El contenido de Ba de las muestras de caliza es poco más alto que la concentración sugerida para los carbonatos marinos.

Un enriquecimiento del contenido de Ba solo en una muestra, indica que la muestra puede contener un poco de material detrítico. El contenido más bajo de Ba en otras muestras de caliza puede indicar la presencia de una cantidad menor de residuo insoluble. En las calizas por lo menos, una parte del contenido de bario, es causada por la mezcla de materiales arcillosos (Taylor y Sibley, 1986).

La presencia del alto contenido de Ba en una muestra (79 ppm; 11) es debido a la interrupción incipiente del feldespatos potásico (Tucker, 1983) de la fuente granítica/gnéisica. Los minerales de la arcilla también desempeñaron un rol en la distribución del Ba. La masa del bario es fijada en la presencia de adsorción en la arcilla detrítica o como BaSO₄ precipitado durante diagénesis. Una vez que la diagénesis haya comenzado, el bario se redistribuye a través de la roca.

Kumar *et al.* (1976) indican que la incorporación del bario en estructuras del carbonato está referida más al contenido del bario del agua y al ambiente de la cristalización que con la química cristalina del mineral implicado. El contenido bajo del Ba puede indicar la condición óxica y revelar el ambiente deposicional marino marginal.

3.4.3 Rubidio

El Rb se concentra principalmente en los minerales de arcilla (Cox y Lowe, 1995). Las calizas del El Abra contienen Rb en rangos se extiende a partir del 1.2 a 8.6 ppm. Demuestra la baja concentración de los materiales detríticos o de la arcilla, que es apoyada por la correlación negativa entre K_2O y Rb ($r = -0.07$).

3.4.4 Elementos trazas ferromagnesianos

Los elementos traza ferromagnesianos Cr, Ni, Cu y Zn son controlados sobre todo por los materiales terrígenos/detríticos (Graf, 1960). Las concentraciones del Cr, Ni, Cu y Zn se extienden a partir de la 0.01 a 0.08, 1.02 a 5.70, 9.00 a 75.00, y 1.00 a 14.00 respectivamente. La correlación negativa del Cr con el Ni ($r = -0.33$) indican la menor concentración de materiales detríticos entre las calizas del El Abra.

Los valores bajos del Cr (0.03 ± 0.02 , $n = 26$) indican que estas calizas son caracterizadas por la presencia de los minerales felsicos, que derivaron probablemente las rocas graníticas y gnéisicas más que de las rocas máficas (Bjorlykke, 1974). Los valores bajos del Cr, y Ni en las calizas del El Abra sugieren que éstos fueran incorporados por material más felsicos.

La concentración del Zn en las calizas del El Abra se extiende a partir de 1.00 a 14.00 ppm, que apoya la precipitación del zinc durante diagénesis y la concentración baja del Zn indica otra vez los bajos materiales detríticos de la adición.

3.4.5 Elementos de alto potencial iónico

El cociente del torio se puede también utilizar como indicador redox (Rasbury *et al.*, 2000) con el contenido del Th que es alto en lutitas ricas en materia orgánica. El Th es relativamente inmóvil en el ambiente de la superficie de baja temperatura y se concentra durante el intemperismo por la acción atmosférica en minerales resistentes sobre todo en sedimentos de grano fino. Se encuentra generalmente en la fracción detrítica asociada a las arcillas o a los minerales pesados. La concentración del Th en calizas del actual estudio se extiende a partir de la 0.90 a 3.00 ppm.

Los elementos tales como Zr y Th se asocian lo más cerca posible a los minerales pesados y la distribución de estos elementos se puede controlar por concentraciones mineral pesadas. El Zr y Th son típicamente inmóviles durante el intemperismo por la acción atmosférica, de modo que sean indicadores confiables de las fuentes silícicas de la roca (Nothdurft *et al.*, 2004).

La concentración baja del Zr y Th se observa en la caliza del El Abra, que se extiende a partir de 1.26 a 21 y 0.90 a 3.00 ppm, respectivamente. El agotamiento del Zr y Th en las calizas del El Abra indican la ausencia de minerales pesados (probablemente zircon y monazita) y también indican el agotamiento en los sedimentos detríticos (Graf, 1960). Además, la correlación negativa entre el Zr y Th ($r = -0.12$), y Th contra Al_2O_3 ($r = -0.35$) indica claramente el agotamiento de materiales detríticos entre las calizas del El Abra.

La mayoría de los resultados de la geoquímica y de los elementos traza sugieren claramente que el agotamiento de los minerales pesados detríticos, especialmente de los materiales entre las calizas del El Abra y también nuestros resultados apoye el ambiente deposicional del agua baja.

CAPÍTULO 4

GEOQUÍMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES

4.1 Introducción

El uso de isótopos estables en el estudio de carbonatos está incrementando la sensibilidad referente a los agentes deposicionales y diagenéticos que actuaban. Las composiciones isotópicas de carbono y oxígeno en las calizas antiguas pueden cambiar durante la diagénesis o pueden continuar reflejando el ambiente sedimentario en el cual se formaron (Magaritz, 1975). En este capítulo, se describe claramente el ambiente deposicional usando los isótopos de carbono y oxígeno.

4.2 Isótopos de carbono en plantas

Según Smith y Epstein (1971) las plantas fotosintéticas se pueden subdividir en dos grandes categorías en base a sus valores de $\delta^{13}\text{C}$. La mayoría de las plantas terrestres tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ extendiéndose de -24 hasta -34‰ , mientras que las de plantas acuáticas, desérticas, de pantano y las hierbas tropicales varían a partir de -6‰ a -19‰ . Las algas y los líquenes forman un grupo intermedio con valores de $\delta^{13}\text{C}$ que varían de -12‰ hasta -23‰ .

En general, diferentes especies de plantas en crecimiento dadas en un ambiente pueden tener valores poco diferentes de $\delta^{13}\text{C}$, pero los individuos de la misma especie que crecieron en la misma área tienen valores similares.

La composición de isótopos estables del carbonato se puede utilizar para la reconstrucción de algunos aspectos de la vegetación antiguamente presentes durante la formación del suelo (Cerling, 1984 y Cerling *et al.*, 1989). Las plantas C_3 incluyen

árboles, arbustos las cuales favorecen su crecimiento en una estación fresca. El promedio de $\delta^{13}\text{C}$ en las plantas C_3 es de -27‰ hasta $\pm 6\text{‰}$ PDB mundialmente.

Estas variaciones resultan de las diferencias en la intensidad de la luz, énfasis de la humedad, longevidad de la planta, y otros factores (Ehleringer, 1988; Smith *et al.*, 1976). Las plantas C_4 incluyen algunos arbustos, particularmente en las familias *Chenopodiaceae* y *Eupherbiaceae* que favorecen su crecimiento en estaciones calidas.

Las plantas C_4 tienen valores promedio de $\delta^{13}\text{C}$ alrededor de -13‰ . Estudios de isótopos en la costa del Golfo indican cambios en el $\delta^{13}\text{C}$ de -21‰ en costa hasta el -26‰ hacia tierra (Fry *et al.*, 1977; Sacket y Thompson, 1963). El cambio es posible debido a la presencia de detritos derivados de las plantas terrestres puesto que las características de estas plantas tienen valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}$ que las plantas acuáticas.

4.3 Fraccionamiento de los isótopos de carbono en plantas

El fraccionamiento isotópico de carbono ocurre en tres pasos (Monson y Hayes, 1982; Park y Epstein, 1960) según lo dado abajo:

El primer paso involucra la incorporación preferencial del CO_2 de la atmósfera a través de las paredes de células y de su disolución en el citoplasma. De tal modo los resultados del fraccionamiento pueden variar extensamente dependiendo de la concentración del dióxido de carbono en el aire alrededor de la planta, y de otros factores. El fraccionamiento se inhibe en las concentraciones bajas del CO_2 , quizás debido al incremento y al agotamiento de ^{12}C en el dióxido de carbono atmosférico.

El segundo paso, en el fraccionamiento de los isótopos de carbono que ocurre durante la conversión preferencial del CO₂ disuelto en el citoplasma que fue convertido en el ácido fosfoglicérico (phosphoglyceric) por la acción de enzimas. Esto conduce al enriquecimiento de ¹³C en el dióxido de carbono disuelto que inhibe el fraccionamiento adicional, a menos que sea removido el dióxido de carbono residual, las plantas vasculares a través de sus hojas puede expulsar dióxido de carbono por la respiración durante períodos oscuros.

El dióxido de carbono respirable se enriquece inicialmente en ¹³C relativamente a la planta total (Abelson y Hoering, 1961) probablemente debido al retiro del dióxido de carbono pesado del citoplasma. Keeling (1958, 1961) demostró un ciclo diurno en el valor de δ¹³C del dióxido de carbono atmosférico que es atribuible a la respiración de plantas en la noche y la fotosíntesis durante el día. Parker (1964) observó un efecto similar en los valores de δ¹³C para los iones del carbonato en agua marina sobre una comunidad Ostra-verde flagelada (Oyster-green flagellate).

El tercer paso se relaciona con la síntesis de una variedad de compuestos orgánicos del ácido fosfoglicérico. Degens *et al.* (1968) mide los valores de δ¹³C en los compuestos orgánicos extraídos del plancton marino expuesto a un enriquecimiento progresivo de ¹²C en celulosa, “lignin” y los lípidos comparados a la materia orgánica total y a un agotamiento relativo de ¹²C en carbohidratos, proteínas, y pectinas.

La presencia de las plantas fósiles morfológicamente preservadas en pedernal y en los estromatolitos Precámbricos que son de más de tres mil millones de años de antigüedad (Lowe, 1980 y Walter *et al.*, 1980) indica que la vida existió en los océanos en el Precámbrico temprano (Awramik, 1991; Barghorn y Schopf, 1966; Engel *et al.*, 1968; Nagy y Mossman, 1992).

4.4 Isótopos de carbono en suelos

Estudios recientes de los suelos modernos (Cerling, 1984; Cerling *et al.*, 1989; Quade *et al.*, 1989) demostraron que hay un acoplamiento directo entre el valor isotópico del carbono de la materia orgánica coexistente y el carbonato donde los rangos de respiración son altos. Cuando las plantas respiran y decaen producen suelo con una composición isotópica de carbono dependiendo de la composición relativa que proporciona C₄ a las plantas C₃ en la vegetación local.

4.5 Isótopos de carbono en soluciones acuosas

La composición isotópica del carbonato de calcio precipitado de soluciones acuosas es controlada por varios factores. Éstos incluyen:

- 1) El valor del gas de $\delta^{13}\text{C}$ en equilibrio con los iones del carbonato y bicarbonato en solución.
- 2) Fraccionamiento de los isótopos de carbono entre el gas del CO₂, los iones del carbonato y bicarbonato en solución, y carbonato de calcio sólido.
- 3) La temperatura del equilibrio isotópico.
- 4) La actividad del ion de hidrógeno (pH) y otras propiedades químicas del sistema tienen un efecto en la abundancia de iones de carbonato y bicarbonato en el sistema (Deines *et al.*, 1974). El fraccionamiento de los isótopos de carbono entre el gas y especie de carbonato en la solución acuosa ha sido estudiado por Deuser y Degens (1967), Emrich *et al.* (1970), Schidlowski *et al.* (1975), Schidlowski, (1982), y Wendt (1968).

4.6 Variación de los isótopos de carbono en carbonatos del agua marina y dulce

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en las rocas marinas carbonatadas de todas las edades son virtualmente constantes y tienen valores cercanos a cero en la escala de PDB. Keith y Weber (1964) obtuvieron un valor medio de +0.50‰ a $\pm 1.55\%$ para 321 muestras seleccionadas de las rocas marinas carbonatadas. Por otra parte los carbonatos de agua dulce se enriquecen en ^{12}C comparado con los carbonatos marinos y tienen valores más variables de $\delta^{13}\text{C}$.

También reportaron un valor medio de -4.93% al $\pm 2.75\%$ para 183 carbonatos seleccionados de agua dulce. El enriquecimiento relativo en ^{12}C y la mayor variabilidad de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos de agua dulce es atribuible en gran medida a la presencia de gas producido durante la respiración y la oxidación de los detritos de la planta.

La composición isotópica del carbono en las conchas de los moluscos marinos y no-marinos moderna es similar a la de las rocas carbonatadas. Keith *et al.* (1964) encontraron valores de $\delta^{13}\text{C}$ que se extienden a partir del +4.2‰ hasta el -18.2% en especies de agua dulce.

4.7 Isótopo de oxígeno y el ambiente

Por lo tanto, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (así como el $\delta^{18}\text{O}$) de carbonatos tienen algunos valores como indicadores ambientales. Degens y Epstein (1964) precisaron que el agotamiento de $\delta^{13}\text{C}$ en calizas antiguas ocurrió durante el intercambio del isótopo de oxígeno de la calcita con "aguas superficiales".

Por otra parte $\delta^{13}\text{C}$ no se altera excepto en muestras recristalizadas. También, Fritz (1967) y Fontes *et al.* (1970) aumentaron la posibilidad de que las calizas no

recristalizadas han experimentado la alteración leve de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ debido a la circulación del agua dulce o de la "*percolación del agua meteórica*".

El cociente agua-roca es también un factor importante que hace que las composiciones isotópicas de las fases minerales se cambiarán hacia la fase del agua (Jenseuis *et al.*, 1988). El intercambio y la recristalización juegan un rol importante en el reequilibrio isotópico de los carbonatos con el fluido del poro (Jorgensen, 1987).

El equilibrio durante la interacción fluido-roca, las fases sólidas y fluidas harán que la composición isotópica del oxígeno dependa de las composiciones isotópicas del sistema total, el factor del fraccionamiento y la proporción para el sólido y el fluido en el sistema (Banner y Hanson, 1990).

El cociente del isótopo de oxígeno de los minerales es controlado principalmente por la temperatura de estos y del origen de los fluidos. Los isótopos de carbono pueden reflejar varias fuentes de carbono incluyendo la reducción, la fermentación, y la disolución bacteriana del sulfato de los minerales de carbonato, etc. (Morad *et al.*, 1990).

4.8 Ambientes diagenéticos

Los cocientes $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ y $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ de las calizas parecen ser útiles para determinar su historia diagenética cuando las relaciones geológicas son relativamente simples, y cuando las composiciones originales del isótopo de los carbonatos y de las aguas son conocidas. Los cambios en los cocientes del isótopo de calizas diagenéticamente alteradas son el resultado de la precipitación del carbonato como cemento, venas y moldes en las calizas, así como alteraciones de los granos constitutivos individuales. La mayoría de las alteraciones ocurren en la zona de agua dulce. Diversos ambientes diagenéticos (submarino temprano, subaéreo y la última cementación; Figs. 2.3 y 2.4) debieron dejar sus impresiones isotópicas.

Los estudios isotópicos son muy importantes para la explicación de los procesos de cementación. La composición isotópica original puede ser preservada en cementantes de calcita a pesar de muchos procesos diagenéticos posteriores e incluso eventos tectónicos (Hudson y Coleman, 1978; Gokdag, 1974). La opinión general de que el isótopo de oxígeno grava los eventos diagenéticos tempranos en calizas "fue eliminada" por las posteriores aguas meteóricas obtenidas al parecer erróneamente.

Los valores del isótopo de oxígeno y carbono son característicamente más negativos en cementantes meteóricos que en todos los encontrados en carbonatos marinos. Este factor se ha utilizado con éxito en las investigaciones de cementantes carbonatados antiguos (Mirsal y Zankl, 1979; Gokdag, 1974). Como se mostró por Gokdag, las diferencias no isotópicas parecen existir entre las calizas micriticas y las calizas recristalizadas: la alteración de la composición de isótopos estables parecen tomar lugar solo en conexión con procesos de re-emplazamiento y la formación de nuevos minerales (recristalización).

4.9 Isótopos de oxígeno en carbonatos sedimentarios

La composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ es una función de la latitud, elevación y de distancia de la costa. El $\delta^{18}\text{O}$ agotó los resultados meteóricos de las aguas principalmente de los procesos destiladores del agua de lluvia (Hurley y Lohmann, 1989; Bellanca, *et al.*, 1995). También explicaron que el valor del oxígeno del carbonato es dependiente en temperatura a la del tiempo de formación del valor de $\delta^{18}\text{O}$ del agua del suelo.

Excepto en la presencia de la evaporación, el $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica y del agua de suelo debe ser igual. El valor promedio de $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica varía con la precipitación y la temperatura estacional. Los grados que varían de evaporación del agua en el suelo explican probablemente la gran extensión de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del

carbonato. La evaporación conduce al enriquecimiento variable en ^{18}O del agua residual del suelo y del carbonato formado en la presencia de esa agua.

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de las calizas del agua dulce de edad Mesozoica al reciente son generalmente más bajos que los de las calizas marinas de edad comparable porque el agua dulce variable se agota en el agua de mar en relación con ^{18}O . Semejantemente, las conchas de los moluscos de agua dulce tienen valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}$ que las conchas de moluscos marinas (Keith *et al.*, 1964).

Los estudios de isótopos estables por lo tanto emiten una luz sobre el ambiente de la deposición. Por lo tanto en este capítulo se ha hecho el intento de entender las señales isotópicas expresadas por las rocas y los componentes en el área de estudio de la Formación El Abra.

4.10 Metodología

Los isótopos de carbono y oxígeno se han analizado para 26 muestras seleccionadas de las lito-unidades aflorantes recolectadas a lo largo de las travesías representativas sobre todo en la dirección general de la inmersión. Los análisis isotópicos de la caliza en la literatura mostraron que han implicado muestras enteras de la roca y los cementos de la calcita que llenaban las fracturas.

Las composiciones de los isótopos estables de las muestras de carbonato fueron analizados (Laboratorio de Servicios Analíticos, India) con el método convencional por reacción con el 100% H_3PO_4 en 25°C para liberar el gas CO_2 (McCrea, 1950). El factor ácido del fraccionamiento usado para el oxígeno entre el CO_2 y la calcita liberados era de 1.01025 (Sharma y Clayton, 1965). Los resultados se divulgan según los valores SMOW en relación con la mili pulgada (‰) $\delta^{18}\text{O}$ y por los valores PDB en relación con la mili pulgada $\delta^{13}\text{C}$.

La reproductibilidad para los análisis de isótopo ^{18}O y ^{13}C es mejor que $\pm 0.1\%$. Durante este estudio, los $\delta^{18}\text{O}$ que resultaban y el valor de $\delta^{13}\text{C}$ de NBS-20 fueron de $+26.69\%$ y -1.03% , respectivamente. La conversión de los valores de SMOW al estándar de PDB ha sido procurada usando la fórmula siguiente (Tucker y Wright, 1990)

$$\delta^{18}\text{O} (\text{calcita SMOW}) = 1.03086 \delta^{18}\text{O} (\text{calcita PDB}) + 30.86.$$

4.11 Resultados y discusión

4.11.1 Isótopos de carbono y oxígeno

Las muestras analizadas mostraron los valores positivos y negativos (en solamente tres muestras; 2, 28, y 29) para $\delta^{13}\text{C}$. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ varían a partir -5.80% a 2.68% PDB (Tabla 4.1). Esto es levemente bajo cuando están comparados los sedimentos modernos de carbonato, que contienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de $+4$ a 0% PDB.

Goodfriend y Magaritz (1987) observaron el fuerte agotamiento de calcita de $\delta^{13}\text{C}$ en las conchas en áreas de alta precipitación. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son a partir de -16.47% hasta -4.02% PDB (Tabla 4.1). La conversión de los valores de PDB al estándar de SMOW se ha procurado con la fórmula dada por Tucker y Wright (1990).

$$\delta^{18}\text{O} (\text{Calcita SMOW}) = 1.03086 \delta^{18}\text{O} (\text{Calcita PDB}) + 30.86$$

En general, los valores del isótopo de las rocas calizas de El Abra indican el re-equilibrio entre los componentes de la roca con las aguas isotópicas ligeras (aguas dulces), y la presencia de algunas marinas (inalteradas o menos alteradas). El carbono ligero se puede derivar isotópicamente del decaimiento de materiales orgánicos en suelos y se incorpora en el gas del suelo como en la zona vadosa.

Tabla 4.1 Valores de isótopos estables de las muestras de caliza de la Formación El Abra.

Muestra	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ ‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \text{ ‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ ‰}$	Z*
1	1.52	-4.61	26.10	128
2	-0.27	-5.93	24.75	124
3	0.87	-6.29	24.37	126
4	1.39	-5.57	25.12	127
5	1.14	-5.88	24.80	127
6	1.17	-5.70	24.98	127
7	0.59	-6.21	24.46	125
11	2.67	-4.09	26.65	131
12	2.18	-5.81	24.87	129
13	2.28	-5.69	24.99	129
14	1.77	-7.36	23.27	127
15	1.65	-6.42	24.25	128
16	1.25	-8.99	21.59	125
17	2.07	-8.39	22.21	127
18	2.49	-4.02	26.72	130
19	2.15	-4.50	26.22	130
20	1.35	-8.99	21.59	127
21	0.65	-6.05	24.63	127
22	1.70	-5.12	25.59	128
23	1.05	-11.65	18.86	124
26	1.44	-6.81	23.84	127
27	1.97	-6.25	24.42	128
28	-0.02	-12.41	18.06	121
29	-5.80	-6.62	24.04	112
30	0.85	-14.44	15.97	122
31	2.68	-16.47	13.88	125

$$*Z = a(\delta^{13}\text{C} + 50) + b(\delta^{18}\text{O} + 50) \text{ según Keith y Weber (1964).}$$

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ indican que las aguas dulces continentales estuvieron implicadas en el proceso diagenético (Veizer y Demovic, 1973; Anderson y Arthur, 1983). El agua dulce derivada de las calcitas causando el enriquecimiento adicional en el isótopo más ligero de carbono a un valor de $\delta^{13}\text{C}$ entre -5.5‰ y -6‰ PDB y al valor de $\delta^{18}\text{O}$ cercano a -4‰ (Maynard *et al.*, 1982).

La variación en los valores del isótopo de oxígeno se puede explicar de varias maneras, en el reconocimiento de la gran complejidad del sistema del isótopo de oxígeno en la hidrosfera. Quade *et al.* (1989) atribuyen el cambio isotópico de carbono en el paleosuelo estabilización de ~7.3 Ma una efectividad con el monzón de Asia, y esto se intento relacionar con el cambio del isótopo de oxígeno en el paleosuelo.

Una gran proporción de la lluvia de invierno, la cual es típicamente agotada en $\delta^{18}\text{O}$ comparó a la lluvia promedia del verano, sería constante con los valores agotados de $\delta^{18}\text{O}$ para el carbonato, y una proporción grande de lluvia del verano que acompaña la intensificación del monzón daría lugar a la mayor evaporación del suelo-agua. Ésta a lo largo pudo ser el cambio hacia los valores más altos de $\delta^{18}\text{O}$. Sin embargo, como la humedad aumenta con el avance de la estación de lluvias, el efecto de la evaporación disminuiría (Quade y Cerling, 1995).

Otras posibilidades de la variación en los valores del isótopo de oxígeno de carbonatos se han alterado durante su entierro. Los efectos del equilibrio del agua de la calcita en diversas temperaturas dependen del cociente agua/roca (el cociente del oxígeno molecular en el agua de poro de la roca) durante la alteración.

Los valores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ (Tabla 4.1) en el carbonato diagenético se han interpretado en otros estudios como el resultado de las mezclas de aguas marinas y dulces relacionadas con el nivel del mar, completando un ciclo de cambios marinos regresivos (Carpenter *et al.*, 1988; Longstaffe *et al.*, 1992; Ludvigson *et al.*, 1994).

Los relativos niveles del mar que fluctuaban controlaron la posición del acuífero costero, donde las subidas del nivel del mar daban como resultado más fluidos marinos de poro, y si el nivel del mar era relativamente bajo daba lugar a cambios hacia el mar de la zona costera que se mezclaba y refrescaba los fluidos del poro. El cementante del carbonato precipitado durante esta activa historia hidrológica registró las características

del elemento isotópico y rastro de los fluidos (Coniglio *et al.*, 2000). Así, los cambios negativos de $\delta^{18}\text{O}$ en los isótopos de oxígeno de las calizas de El Abra parecen estar ligadas a los bajos niveles eustáticos del mar.

El agotamiento de $\delta^{18}\text{O}$ ha sido controlado por la recristalización post-deposicional de la calcita de las conchas y por la precipitación de Mn, cementos de calcita ricos en Fe dentro de espacios vacíos primarios y secundarios. Los valores ligeros de $\delta^{18}\text{O}$ indican la fuente de las aguas meteóricas de temperatura baja (Emery *et al.*, 1988). Al considerar las firmas isotópicas del carbono de las calizas El Abra, los valores expuestos, un agotamiento normal y natural, que se puede considerar y diferenciar cerca del agua marina y del agua dulce como dos tipos de fluidos diagenéticos. Puede también ser tomados como resultado del grado de la alteración de los cementos originales del carbonato.

Esta variación de $\delta^{13}\text{C}$ podría explicar el resultado de la amplia variación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en los sistemas de agua dulce (Geary *et al.*, 1989). La tendencia de disminuir valores de $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos con el aumento de la edad ha sido documentada por muchos investigadores (Clayton y Degens, 1959; Dontsova *et al.*, 1972; Schidlowski *et al.*, 1975). La tendencia hacia valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}$ de carbonato, con el aumento de la edad es de menor importancia durante el Cenozoico y Mesozoico, pero es significativa durante el Paleozoico y Precámbrico (Veizer y Hoefs, 1976).

Los valores altamente positivos y negativos de $\delta^{13}\text{C}$ (2.67‰, -5.80‰ PDB Tabla 4.1) en estas muestras indican una productividad creciente (Thunell *et al.*, 1991; Grossman y Ten-Lung Ku, 1986), que es causado por el aumento de la precipitación y salida de la cuenca deposicional (baja el nivel del mar) de la tierra o de una corriente marina emergente (subida del nivel del mar). De manera similar, su alta población algacea y actividad fotosintética habrían podido contribuir en el enriquecimiento (ambiente marino marginal somero). Milliman y Muller (1977), y Nelson (1988)

discutieron detalladamente el enriquecimiento de $\delta^{13}\text{C}$ debido a la actividad fotosintética algacea y a los granos orgánicos formados de carbonato.

Entre varios factores que contribuyen a la variación de $\delta^{13}\text{C}$, el rol de la materia orgánica es bien conocido (Bruckschen y Veizer, 1997). Desde la producción de materia orgánica es relacionada con la variación del nivel del mar, se está haciendo el intento de relacionar la variación de $\delta^{13}\text{C}$ con el cambio del nivel del mar.

Los valores positivos son observados durante el desarrollo de la transgresión y los valores negativos durante la regresión. El aumento del nivel del mar conduce en la disminución de la producción de materia orgánica y retrasa el decaimiento de ésta, el cual regresa el agotamiento isotópico del carbono en la disolución inorgánica del carbono disuelto.

Así, la cantidad de CO_2 con bajo cociente isotópico se reduce en el agua de mar y consecuentemente el aumento de $\delta^{13}\text{C}$. Lo inverso es verdad cuando el nivel del mar cae (Coniglio *et al.*, 2000). Similarmente, los valores negativos $\delta^{13}\text{C}$ cambiaron la firma isotópica del carbono que están ligadas al bajo nivel eustático del mar (Berger y Vincent, 1986; Weissert, 1989). Además, el enriquecimiento de valores más ligeros de $\delta^{13}\text{C}$ (muestras 2, 28, y 29) indica el efectivo rol de la difusión hacia lo más alto de la litosección y refleja probablemente la interacción prolongada con (y la recristalización en presencia de) isótopos de CO_2 ligeros del suelo (Muechez *et al.*, 1992).

La diagénesis de los sedimentos de carbonato que contienen cantidades apreciables de carbono orgánico puede dar lugar a la gran desviación de los valores isotópicos originales debido a los cambios en la composición del agua de poro a través de la diagénesis del carbono orgánico (Friedman *et al.*, 1985; Friedman y Schultz, 1994).

Los procesos diagenéticos comunes, tales como la compactación, no en sí mismos, afecta la composición química de la roca. La cementación asociada a la afluencia del agua externa pudo haber desempeñado un rol importante en la alteración de la composición isotópica en las calizas de la Formación El Abra.

La probable pregunta para la causa de este cambio isotópico es sin embargo fuertemente debatida. La causa sugerida incluye:

- 1) El equilibrio post-deposicional con agotamiento de ^{18}O , las aguas meteóricas, el grado de equilibrio que aumentaba con el incremento de la edad geológica (Degens y Epstein, 1962; Killingley, 1983).
- 2) Temperaturas altas de los océanos antiguos, con el Arqueano y Proterozoico temprano la temperatura del agua estaba en el rango de 60°F (Knauth y Epstein, 1976; Kolodny y Epstein, 1976; Knauth y Lowe, 1978; Luz, *et al.*, 1984; Shemesh *et al.*, 1983).
- 3) Cambios en la composición isotópica del oxígeno del agua de mar sobre el tiempo geológico (Dontsova, 1970; Dontsova *et al.*, 1972; Fritz, 1971; Perry, 1967; Perry y Tan, 1972; Perry *et al.*, 1978; Weber, 1965 a,b).

Los diagramas bivariantes implican que $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ son comunes y conviene la manera de distinguir los ambientes deposicionales y (o) diagenéticos (paleo) son responsables de la formación del carbonato. Unos diagramas bivariantes informativos en particular de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ fueron preparados por Hudson (1977) y modificados por Nelson y Smith (1996) que distinguieron un número de campos característicos de isótopo para los carbonatos que tenían diversos orígenes.

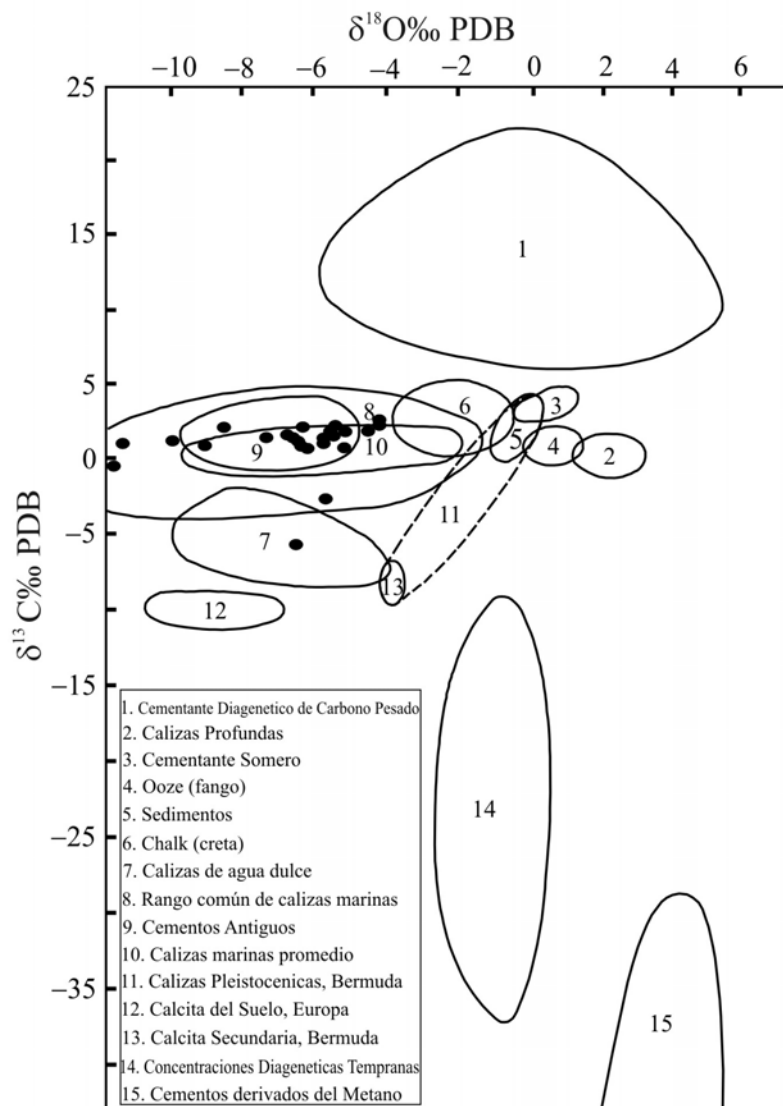


Figura 4.1 Diagrama de isótopo carbono-oxígeno que muestra los rangos de composición de los cementos, roca y sedimento de carbonato (Hudson, 1977)

Trazar estos valores isotópicos en los diagramas bivariantes (Fig. 4.1) con los campos delineados por Ali (1995) y Nelson y Smith (1996) revela que las muestras caen en los campos de caliza marina y en la categoría diagenética tardía del cemento de la caliza (Fig. 4.1). Opuestamente un diagrama en la categoría de caliza de agua dulce, éste es otra vez confirmado usando la ecuación dada por Keith y Weber (1964) donde $Z = a(\delta^{13}\text{C} + 50) + b(\delta^{18}\text{O} + 50)$ la cual “a” y “b” son 2.048 y 0.498 respectivamente.

Las calizas con valores de Z mayores a 120, las cuales serían clasificadas como marinas, los valores de Z que son menores de 120 serían de agua dulce y los valores de Z cerca de 120 como intermedio. Los resultados se muestran en la Tabla 4.1. Los valores de Z varían a partir de 112 a 130, que revelan la influencia de aguas dulces y marinas durante la diagénesis. También los valores de Z indican el nivel bajo y alto del mar.

4.11.2 Interacción agua/roca

El valor de $\delta^{18}\text{O}$ es un parámetro sensible para la evaluación del cociente agua/roca durante interacciones múltiples del agua meteórica con las calizas en un sistema abierto. La composición del oxígeno isotópico de la roca puede alcanzar equilibrio isotópico con el agua en un cociente relativamente bajo de agua/roca porque el agua (H_2O) forma un depósito muy grande con una composición isotópica de oxígeno constante.

El depósito del carbono en agua es mucho más pequeño que para el oxígeno y mucho más alto el cociente agua/roca de lo necesario para bajar la composición de $\delta^{13}\text{C}$ de las calizas significativas (Hudson, 1977). Este cambio depende del cociente agua/roca y se refleja en valores extensos de $\delta^{13}\text{C}$ en calizas de El Abra. Las interacciones de sistemas cerrados entre el carbonato con un valor positivo de $\delta^{13}\text{C}$ y el carbono disuelto con un valor bajo de $\delta^{13}\text{C}$ aumentarán la composición de $\delta^{13}\text{C}$ en el fluido (Given y Lohmann, 1986). Por lo tanto, los fluidos continuamente frescos se agotaron en $\delta^{13}\text{C}$ y

deben haber entrado en las rocas para disminuir el $\delta^{13}\text{C}$, el valor de las calizas en un sistema abierto fue identificado en las muestras estudiadas.

El enriquecimiento en valores de $\delta^{13}\text{C}$ en algunas muestras (mayor a 2 en 11, 12, 13, y 31) es caracterizado por el cambio lento y fluctuación del ambiente marino-terrestre. Las actividades fotosintéticas de la población algacea en el ambiente marino somero según lo sugerido por Gobron *et al.* (2006) y el incremento de la productividad orgánica del carbono durante los procesos de diagénesis, teniendo como resultado cambios en la composición isotópica del carbono (Smith y Epstein, 1971; Woo y Khim, 2006) en las calizas de El Abra.

Una correlación positiva entre $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ se considera a menudo (Fig. 4.2) como resultado de la mezcla de dos aguas de diferente composición isotópica, con valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ producidos por una entrada más alta de aguas meteóricas (Tucker, 1985).

4.11.3 Paleovegetación

El rol de las plantas es también indicado por los valores relativamente negativos de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos de las calizas de El Abra. Los estudios recientes han demostrado que las composiciones del isótopo de oxígeno y carbono de calizas se pueden utilizar para deducir el paleoclima y la paleoecología (Anderson y Arthur, 1983; Quade *et al.*, 1995; Armstrong-Altrin *et al.*, 2008). Los átomos del oxígeno y carbono que constituyen los carbonatos (CaCO_3) derivan del suelo, agua y CO_2 del suelo, respectivamente. Por lo tanto, las composiciones isotópicas del oxígeno y carbono en el carbonato reflejan las composiciones de estas dos fuentes.

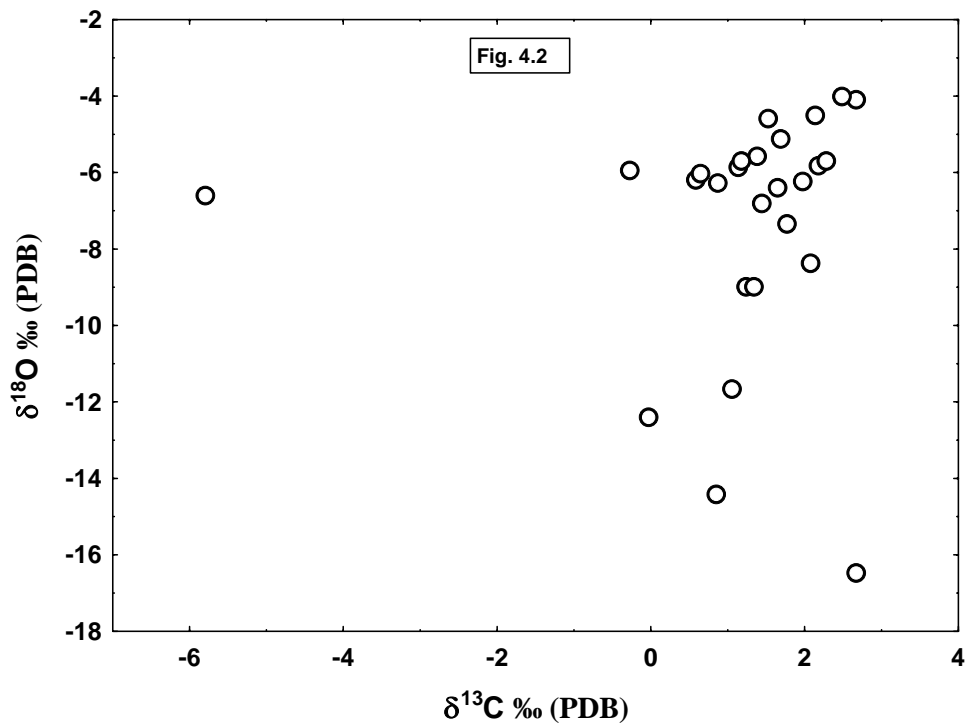


Fig. 4.2 Diagrama bivalente de isótopos de carbono contra oxígeno para las muestras de este estudio.

La composición isotópica del oxígeno del suelo y agua es relacionada con el agua meteórica local, de la cual la composición isotópica del oxígeno es controlada por un número de parámetros meteorológicos y orogénicos como cantidad de lluvia y de vegetales que caen, la latitud y la elevación de la formación y su distancia de la costa etc. (Rajagopalan *et al.*, 1999). Por otra parte, la composición isotópica del carbono del suelo-CO₂ es controlada por la composición del CO₂ derivado de la planta, la profundidad en el perfil del suelo, la diferencia en las presiones de suelo-CO₂ y del CO₂ atmosférico, etc. (Cerling, 1984). La composición del CO₂ del suelo y su presión se relaciona con la naturaleza, el volumen de vegetación y de su actividad estacional (Cerling, 1984, 1991; Mack *et al.*, 1991).

Así, puede asumirse que los isótopos de carbono en carbonatos reflejan contribuciones atmosféricas variables y el CO₂ derivado del suelo (CO₂ de la planta). La composición isotópica del CO₂ de la planta es dependiente en la proporción de diversos tipos de vegetación, puesto que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las plantas son determinados por los patrones fotosintéticos (Cerling, 1991; Leone *et al.*, 2000).

Las plantas muestran tres agrupaciones isotópicas distintas de carbono:

Virtualmente todos los árboles, la mayoría de los arbustos y las hierbas, de estaciones frías y de montañas son las plantas C₃, que tienen un valor importante de $\delta^{13}\text{C}$ cerca de -27‰ , pero exhiben un rango a partir de -35‰ a -20‰ (Ehleringer, 1988). Las plantas C₄ incluyen las hierbas favorecidas por estaciones de clima cálido y algunos arbustos en las familias *Euphorbiaceae* y *Chenopodiaceae*.

Las hierbas C₄ están en el rango entre -6‰ y -19‰ , teniendo un promedio de -13‰ (Smith y Epstein, 1971). Las plantas de la Metabolismo Ácido de las Crasuláceas (CAM) incluyen suculentas plantas como el cactus y algunas yucas; esto demuestra un rango natural de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de -10‰ hasta -20‰ (Cerling, 1991; Andrade *et al.*, 2007).

La presente composición isotópica del carbono en la atmósfera es cerca de -8‰ , siendo relativamente agotado de atmósfera por la preindustrial, que fue cerca de -6.5‰ (Friedli *et al.*, 1986). En condiciones preindustriales la composición isotópica promedio de las plantas C₃ y C₄ debe haber sido cercano a -26‰ y -12‰ , respectivamente. Esto es confirmado por el hecho de que las plantas terrestres del Mesozoico y Cenozoico tienen valores importantes de $\delta^{13}\text{C}$ cerca de -26‰ (Quade *et al.*, 1995). La evidencia de isótopos estables en las calizas de El Abra indica un ecosistema dominado por las plantas de tipo C₄. Sin embargo, más datos sobre la evolución de las plantas C₄ son necesarias para apoyar esta interpretación.

Sobretudo, el resultado de estos cambios isotópicos y el grado de la alteración meteórica del agua (Friedman, 1964; Gross, 1964) las calizas de El Abra fueron depositadas en condiciones marinas y estos sedimentos fueron sujetos luego al ambiente diagenético del agua meteórica o dulce. Pues los sedimentos marinos deben haber experimentado diagénesis meteórica y el contenido isotópico original fue alterado a valores más ligeros (Choquette y James, 1987; Meyers y Lohmann, 1985).

Además, los valores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ indican claramente una fuerte influencia meteórica durante la diagénesis y las interacciones múltiples del agua/roca en un sistema abierto causaron al oxígeno la composición isotópica en las calizas en equilibrio con agua meteórica. La composición isotópica del carbono sugiere que el paleo-ecosistema de las calizas de El Abra sea dominado por el tipo de plantas C_4 .

Los cambios negativos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en firmas del isótopo de carbono y oxígeno parecen ser relacionadas con bajas en los niveles eustáticos del mar y de la exposición aérea secundaria. También los resultados indican que las calizas fueron sujetas a un ambiente somero de entierro y los resultados también son apoyados por nuestro estudio de petrografía.

4.11.4 Estimación de paleotemperatura usando datos de composición isotópica de oxígeno:

La paleotemperatura se puede calcular usando la composición isotópica del oxígeno y ha sido estudiada en algunos artículos recientes (Deshpande *et al.*, 2003; Steuber *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2002; Armstrong-Altrin *et al.*, 2008). En los cuales el registro isotópico de calizas (del Mioceno, Cretácico y otros periodos) fue usado para estimar su paleotemperatura de acuerdo con la ecuación de Craig (1965).

$$T = 16.998 - 4.52(\delta_c^{18}\text{O} - \delta_w^{18}\text{O}) + 0.03(\delta_c^{18}\text{O} - \delta_w^{18}\text{O})^2$$

Donde T es la paleotemperatura en $^{\circ}\text{C}$, $\delta_c^{18}\text{O}$ es la composición isotópica (oxígeno) de la muestra (PDB) y $\delta_w^{18}\text{O}$ es la composición isotópica del agua de mar (SMOW) al tiempo de a precipitación de la caliza (Tabla 4.1). En este estudio, la composición isotópica del agua de mar durante el Cretácico es utilizada para el cálculo de temperatura, considerándose como valor medio -1.00 ‰ para un ambiente no glacial (Shackleton y Kenneth, 1975; Huber *et al.*, 2002; Steuber *et al.*, 2005).

Con base a la ecuación de temperatura (T) se calcularon los valores para la Formación El Abra, presentes en las siguiente Tabla 4.2

Las paleotemperaturas derivadas de las calizas de la Formación el Abra presentan rangos entre 31 y 94°C . Sin embargo, el rango de temperatura establecido para este periodo se reporta de 10° a 20° (Huber *et al.*, 2002) y 20°C según Steuber *et al.* (2005). Se observan un rango muy variado y muy altos valores en comparación con el promedio de la temperatura del Cretácico de 20°C lo que sugiere el cambio de composición isotópica en oxígeno, probablemente debido a cambios geoquímicos en grandes etapas (posteriores al periodo de precipitación del carbonato). Esto indica que el sistema isotópico en las calizas de la Formación El Abra fue modificado, trayendo una alteración isotópica.

Tabla 4.2 Estimación de paleotemperaturas usando composición isotópica del oxígeno.

Muestra	D _c ¹⁸ O	Temperatura (T ⁰ C)*
1	-4.61	33.71
2	-5.93	40.01
3	-6.29	41.75
4	-5.57	38.28
5	-5.88	39.77
6	-5.7	38.90
7	-6.21	41.36
11	-4.09	31.25
12	-5.81	39.43
13	-5.69	38.86
14	-7.36	46.96
15	-6.42	42.38
16	-8.99	55.03
17	-8.39	52.04
18	-4.02	30.92
19	-4.5	33.19
20	-8.99	55.03
21	-6.05	40.59
22	-5.12	36.13
23	-11.65	68.54
26	-6.81	44.27
27	-6.25	41.55
28	-12.41	72.48
29	-6.62	43.35
30	-14.44	83.17
31	-16.47	94.10

$$*T = 16.998 - 4.52(\delta_c^{18}O - \delta_w^{18}O) + 0.03(\delta_c^{18}O - \delta_w^{18}O)^2$$

* Craig (1965)

De igual modo las bajas concentraciones de composición isotópica del oxígeno se notan en las muestras 23, 30 y 31 (presentando valores negativos; Tabla 4.1), reflejadas por altas temperaturas (68.54, 83.17, 94.10, respectivamente; Tabla 4.2), pudiendo indicar influencia hidrotermal en esas muestras.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se han destacado los siguientes resultados significativos en las conclusiones:

5.1 Petrografía

1. Cuatro principales tipos petrográficos han sido identificados: *mudstone*, *wackestone*, *grainstone*, y *boundstone*. Entre rocas carbonatadas esta el *wackestone* y el *grainstone*, dominando distintamente otros tipos petrográficos.
2. El *mudstone fenestral* es identificada como un sub-tipo de *mudstone* y este tipo petrográfico se origina de la descomposición de algas y de cianobacterias.
3. El *wackestone* se clasifica como *wackestone peletal* y *wackestone foraminíferos*. El *wackestone Peletal* es nombrado a partir de la presencia de numerosas *pelets fecales*. Estos *pelets* son pobremente clasificados en la naturaleza. Los espacios porosos son llenados de *microsparita* y de los *cementos sparita* de calcita.
4. Los restos orgánicos en *wackestone foraminíferos* incluye *miliolidos* y *textularia*. El *miliolido* y *textularia* exponen bivalvos micritizados. Los compartimientos internos del *miliolido* y de *textularia* se llenan en parte o enteramente del cemento de calcita *microsparita*.
5. Dos tipos de *grainstones* han sido identificado como *grainstone ooide* y *grainstone peloide*.

6. Los ooides observados en *grainstone ooide* son sub-redondeados a una forma esferoidal. El tamaño de los ooides varía considerablemente y el número de las capas concéntricas que se extienden a partir del 2 a 12. Las capas concéntricas están ausentes en algunos ooides. El estado incompleto o la ausencia de capas concéntricas se identifican debido al agotamiento antes de la re-deposición. El cemento de la calcita que rodea los ooides sugiere que la precipitación del cemento de la calcita en la *zona meteórica-vadosa*.
7. Los *peloides* observados en *grainstone peloide* son de una forma sub-redondeado y son desprovistos en cualquier estructura interna.
8. Un tipo petrográfico de *bindstone* se ha identificado como *bindstone laminado*. El *bindstone* exhibe tres capas mayores 1) la capa de la corteza microbiana, 2) capa cementada por calcita esparita y 3) la capa rica de *peloides*. El tamaño, la forma y la posición de los *peloides* presentes respecto a *grainstone peloidal* representan diversos tipos de origen.
9. El cemento esparita calcita es identificada en secciones delgadas donde revela cambios intermitentes en el nivel del mar.
10. La presencia del cemento micrítica en las calizas de la Formación El Abra indica que el ambiente deposicional es probablemente una *laguna abrigada* o un ambiente *marino-marginal bajo*.
11. La presencia de *pelets* y los *peloides* en las calizas de la Formación El Abra indican un ambiente somero.

12. La mayoría de los procesos que actuaban durante diagénesis en la Formación El Abra (zona de arrecife/laguna) lograron las cuatro operaciones siguientes: *bioturbación, disolución, compactación, y cementación*. Actuaban alternativamente o simultáneamente, durante y después del proceso de deposición de la Formación de El Abra.
13. Finalmente, el estudio de la petrografía y los características diagenéticas de las calizas de El Abra indican que el ambiente deposicional debe ser un ambiente marino-marginal somero (arrecife/laguna).

5.2 Geoquímica de elementos mayores y trazas

14. La concentración SiO_2 exhibe una correlación negativa con el CaO ($r = -0.51$), que indica la disminución gradual del cuarzo detrítico y del enriquecimiento subsiguiente de la calcita. Las calizas exhiben una correlación positiva ($r = 0.53$) entre SiO_2 y Al_2O_3 . Esto indica claramente la influencia de aluminosilicatos terrígenos dentro de las calizas. El contenido TiO_2 también exhibe una correlación positiva con SiO_2 ($r = 0.12$), que confirman su naturaleza terrígena.
15. El CaO demuestra una correlación negativa entre SiO_2 , Al_2O_3 y Na_2O , indica que los silicatos están situados en gran parte de la fracción insoluble y ésta se podría relacionar con la afluencia detrítica durante la sedimentación.
16. Los valores del magnesio son muy bajos, indicando el predominio de baja salinidad y/o agua dulce durante la diagénesis. El contenido bajo del magnesio en las calizas de El Abra indica que son los productos de los ambientes deposicionales del carbonato marino somero.

17. El bajo contenido de hierro en las muestras indica la naturaleza baja del hierro en los fluidos porosos durante la precipitación de la calcita.
18. El bajo contenido de Na_2O y K_2O se atribuye a la deposición en un ambiente menos salino.
19. La baja concentración del Mn, Sr, y Ba en calizas de la Formación El Abra también infiere que fueron depositadas en un ambiente marino marginal somero.
20. Los valores bajos de Cr y Ni indican que estas calizas son caracterizadas por la presencia de los minerales felsicos, que derivaron probablemente de rocas graníticas y gnéicas.
21. El agotamiento del Zr y Th en las calizas de El Abra indican la ausencia de minerales pesados (probablemente zircon y monacita).

5.3 Geoquímica de isótopos estables

22. El resultado de isótopos estables indica que las calizas de El Abra fueron depositadas en condiciones marinas y estos sedimentos fueron sometidos a un ambiente diagenético del agua meteórica o dulce.
23. Los valores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ indican claramente que una fuerte influencia meteórica durante la diagénesis y las interacciones múltiples del agua-roca en un sistema abierto causaron una composición de isótopos de oxígeno en las calizas en equilibrio con el agua meteórica.
24. La composición del isótopo del carbono sugiere que el paleo-ecosistema de las calizas de El Abra es dominado por el tipo de plantas C_4 .

25. Los cambios negativos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en firmas del isótopo de carbono y oxígeno parecen ser relacionados con bajos niveles de mar eustáticos y de la exposición aerial secundaria. Los resultados indican que las calizas de la Formación de El Abra se depositaron en un ambiente bajo sepultamiento y las interpretaciones de la geoquímica son apoyadas por nuestro estudio de petrografía.

REFERENCIAS

- ABELSON, P.H. AND HOERING, T.C. (1961). Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. *Proceedings National Academy of Science*, v. 47, pp. 623-632.
- AGUAYO-CAMARGO, J.E. (1978). Sedimentary environments and diagenesis of reef complex, eastern Mexico: Universidad Nacional Autónoma de México. *Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología*. v. 5(1), pp. 83-140.
- AISSAOUI, D.M. (1988). Magnesium calcite cements and their diagenesis: dissolution and dolomitization, Mururoa Atoll. *Sedimentology*, v. 35, pp. 821-841.
- AL-ASAM, I.S. (1980). Mineralogical and geochemical differentiation of Fars and Bakhtiari claystones and sandstones in some areas of north-northeast Iraq. *Journal of the Geological Society of Iraq*, v. 13, pp. 349-378.
- ALEXANDERSON, T. (1972). Micritization of carbonate particles; processes of precipitation and dissolution in modern shallowmarine sediments. *Geol. Instn. Univ. Uppsalla N. L.* 3, H. pp. 201-236
- ALI, M.Y. (1995). Carbonate cement stratigraphy and timing of diagenesis in a Miocene mixed carbonate-clastic sequence, offshore Sabah, Malaysia: Constraints from Cathodoluminescence, geochemistry and isotope studies. *Sedimentary Geology*, v. 99, pp. 191-214.
- ALLISON, N., FINCH, A.A., SUTTON, S.R. AND NEWVILLE, M. (2001). Strontium heterogeneity and specimen in coral aragonite: Implications for strontium paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65(16), pp. 2669-2676.
- ANDERSON, T.F. AND ARTHUR, M.A. (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and palaeoenvironmental problems. *In: Arthur, M.A. (Ed.), Stable isotopes in Sedimentary Geology. SEPM Short Course*. v. 10, pp. 1.1-1.51.
- ANDRADE, J.L., BARRERA, E.D., REYES-GARCÍA, C., RICALDE, M.F., VARGAS-SOTO, G., CERVERA, J.C. (2007). El metabolismo ácido de las Crasuláceas: diversidad, fisiología ambiental y productividad. *Bol. Soc. Bot. Méx.*, v. 81, pp. 37-50.
- ANGINO, F.E., BRYANT, W.R. AND HARDING, J.L. (1972). Trace element geochemistry of carbonate sediments, Yucaton Shelf, Mexico: *In: Geological Oceanography of Gulf of Mexico*. Gulf publishing company, pp. 281-190.

ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., VERMA, S. P., MADHAVARAJU, J., LEE, Y.I., RAMASAMY, S. (2003). Geochemistry of upper Miocene Kudankulam limestones, southern India. *International Geology Review*, v. 45, pp. 16-26.

ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., LEE, Y.I., VERMA, S.P., RAMASAMY, S. (2004). Geochemistry of sandstones from the upper Miocene Kudankulam Formation, Southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research*, v. 74, pp. 285-297.

ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., LEE, Y.I., VERMA, S.P., WORDEN, R.H. (2008). Carbon, oxygen, and strontium isotope geochemistry of carbonate rocks of the upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: Implications for paleoenvironment and diagenesis. *Chemie der Erde*, en prensa.

AWRAMIK, S.M. (1991). Archaean and Proterozoic stromatolites. *In: Riding, R. (Ed.). Fossil algae and stromatolites*. Springer, Berlin.

BADIOZAMANI, K. (1973). The Dorag dolomitization model application to the Middle Ordovician of Wisconsin. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 43, pp. 965-984.

BANNER, J.L. AND HANSON, G.N. (1990). Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Journal of Geochemical Society and Meteorological Society*, v. 54, pp. 3123-3137.

BARBER, C. (1974). Major and trace element associations in limestone's and dolomites. *Chemical Geology*, v. 14, pp. 273-280.

BARGHORN, E.S. AND SCHOPF, J.W. (1966). Micro-organisms three billion years old from the Precambrian of south Africa. *Science*, v. 152, pp. 758-763.

BATHURST, R.G.C. (1959). The cavernous structure of some Mississippian stromatactis reefs in Lancashire, England. *Journal of Geology*, v. 67, pp. 506-521.

BATHURST, R.G.C. (1966). Boring algae, micrite envelopes and lithification of molluscan biosparites. *Journal of Geology*, v. 5, pp. 15-32.

BATHURST, R.G.C. (1971). *Carbonate sediments and their diagenesis*. Elsevier, Amsterdam, 620p.

BATHURST, R.G.C. (1975). *Carbonate sediments and their diagenesis*. *In: Developments in sedimentology*, No. 12, Elsevier, Amsterdam, 2nd, Ed.

BAUSCH, W.M. (1968). Clay content and calcite crystal size of limestones. *Sedimentology*, v. 10, pp. 71-75.

BELLANCA, A., CALVO, J.P., NERI, R. AND MIRTO, E. (1995). Lake margin carbonate deposits of Las Minas Basin, Upper Miocene, Southeastern Spain. A sedimentological and geochemical approach to the study of lacustrine and palustrine palaeoenvironments. *Miner. Petrogr. Acta.*, v. 38, pp. 113-128.

BENCINI, A. AND TURI, A. (1974). Mn distribution in Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 44(3), pp.774-782.

BERGER, W.H. AND VINCENT, E. (1986). Deep-sea carbonates: reading and carbon isotope signal. *Geol. Rundsch.*, v. 75, pp. 249-269.

BJORLYKKE, K. (1974). Geochemical and mineralogical influence of Ordovician island arcs an epicontinental clastic sedimentation: a study of Lower Palaeozoic sedimentation in the Oslo region, Norway. *Sedimentology*, v. 21, pp. 251-272.

BLATT, H., MIDDLETON, G.V., MURRAY, R.C. (1980). *Origin of sedimentary rocks*. Prentice Hall, New Jersey, pp. 634.

BOLES, J.R, AND FRANKES, S.G. (1979). Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 49, pp. 55-70.

BOTZ, R., STOFFERS, P., FEBER, E. AND TIETZE, K. (1988). Isotope geochemistry of carbonate sediments from Lake Kivee (east Central Africa). *Chemical Geology*, v. 69, pp. 299-308.

BOWEN, G.J. AND BLOCH, J. (2002). Petrography and geochemistry of floodplain limestones from the Clarks Fork Basin, Wyoming, U.S.A.: Carbonate deposition and fossil accumulation on a Paleocene-Eocene floodplain. *Journal of Sedimentary Research*, v. 72 (1), pp. 46-58.

BRAND, U AND VEIZER, J. (1980). Chemical diagenesis of a multi component carbonate system: Trace elements, *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 50, pp. 1219-1236.

BRAND, U. (1989). Biogeochemistry of Late Palaeozoic North American brachiopods and secular variation of sea water composition . *Biogeochemistry*, v. 7, pp. 159-193.

BRUCKSCHEN, P. AND VEIZER, J. (1997). Oxygen and carbon isotopic composition of Dinantian brachiopods: Paleoenvironmental implications for the Lower carboniferous of western Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 132, pp. 243-264.

BUCKLEY, D.E. AND CRANSTON, R.E. (1991). The use of grain size information in marine geochemistry. In: *Principles, methods and applications of particle size analysis*. Syvitski, J.M. (Ed.), Cambridge Univ. Press, New York. Contributions of Geological Survey of Canada, no. 12689, pp. 311-331.

CALVO, J.P., JONES, B.F., BRUSTILLO, M., FORT, R., ALANSA ZARZA, A.M. AND KENDALL, C. (1995). Sedimentology and geochemistry of carbonates from lacustrine sequence in the Madrid Basin, Central Spain. *Chemical Geology*, v. 123, pp. 173-191.

CARPENTER, S.J., ERICKSON, J.M., LOHMANN, K.C., OWEN, M.R. (1988). Diagenesis of fossiliferous concretions from the Upper Cretaceous Fox Hills Formation, North Dakota. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 58, pp. 706-723.

CARRASCO-VELÁZQUEZ, B. (1971). Lithofacies de la Formación El Abra en la Plataforma de Actopan, Hidalgo: *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, v. 3(1), pp. 2-58.

CARRASCO-VELÁZQUEZ, B. (1977). Albian sedimentation of submarine autochthonous and allochthonous carbonates, east edge of the Valles San Luis Potosí Platform, Mexico, Tulsa. *Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, Special Publication*. v. 25, pp. 263-273.

CARRASCO-VELÁZQUEZ, B., MORALES-PUENTE, P.M., CIENFUEGOS, E. AND LOZANO-SANTACRUZ, R. (2004). Geoquímica de las rocas asociadas al paleokarst cretácico en la plataforma de Actopan: evolución paleohidrológica. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 21(3), pp. 382-396.

CARRILLO-BRAVO, J. (1971). La Plataforma Valles San Luis Potosí. *Bol. Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, v. 23 (1-6), pp.1-112.

CERLING, T.E. (1984). The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 71, pp. 229-240.

CERLING, T.E., 1991. Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *Amer. J. Sci.* 291, 377-400.

CERLING, T.E., QUADE, J., WANG, Y. AND BOWMAN, J.R. (1989). Carbon isotopes in soils and palaeosols as ecologic and palaeoecologic indicators. *Nature*, v. 341, pp. 138-139.

- CHAFETZ, H.S., IMPERITO-TETZLAFF, A.A. AND ZHANG, J. (1999). Stable-isotope and elemental trends in Pleistocene Sabkha dolomites: descending meteoric water vs. Sulfate reduction. *Journal of Sedimentary Research*, v. 69 (1), pp. 256-266.
- CHAVE, K.E. (1952). A solid solution between calcite and dolomite. *Journal of Geology*, v. 62, pp. 266-283.
- CHAVE, K.E. (1954). Aspects of the biogeochemistry of magnesium-part-1. Calcareous marine organisms. *Journal of Geology*, v. 62, pp. 266-283.
- CHAVE, K.E. (1962). Skeletal durability and preservation. *In: Palaeoecology* N.D., Newell and J.Imbrine (Eds.), J. Wiley and Sons, New York.
- CHOQUETTE, P.W. AND JAMES, N.P. (1987). Limestones the deep burial environment. *GeoSci. Canada*. v. 14, pp. 3-35.
- CLAYTON, R.M. AND DEGENS, E.T. (1959). Use of carbon isotope analysis for differentiating fresh water and marine sediments. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, v. 43, pp. 890-897.
- CONIGLIO, M., MYROW, P., AND WHITE, T. (2000). Stable carbon and oxygen isotope evidence of Cretaceous sea-level fluctuations recorded in septarian concretions from Pueblo, Colorado, U.S.A: *Journal of Sedimentary Research*, v. 70, p. 700-714.
- CORDOBA-MENDEZ, D. (1992). *Geologia del estado de Hidalgo*. Instituto de investigaciones en Ciencias de la Tierra, U.A.E.H., Pachuca, Hidalgo, 134 p.
- COX, R., AND LOWE, D.R. (1995). Controls on sediment composition on a regional scale: a conceptual review: *Journal of Sedimentary Research*, v. 65, pp. 1-21.
- CRAIG, H. (1965). The measurement of oxygen isotopes paleotemperatures. In *Proceedings Spoleto Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (Ed. E. Tongiorgi), Pisa, v. 3, pp. 3-24.
- DEGENS, E.T. AND EPSTEIN, S. (1962). Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, v. 46, pp. 534-542.
- DEGENS, E.T. AND EPSTEIN, S. (1964). Oxygen and carbon ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. *Journal of Geochemical Society and Meteorological Society*, v. 28, pp. 23-44.

DEGENS, E.T., BEHRENDT, M., GOTTHARDT, B. AND REPPMANN, E. (1968). Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton 11. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. *Deep-Sea Research*, v. 15, pp. 11-20.

DEINES, P., LANGMUIR, AND HARMON, R.S. (1974). Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, v. 38, pp. 1147-1164.

DESHPANDE, R.D., BHATTACHARYA, S.K., JANI, R.A., GUPTA, S.K. (2003). Distribution of oxygen and hydrogen isotopes in shallow groundwaters from southern India: influence of a dual monsoon system. *Journal of Hydrology*, v. 271, pp. 226-239.

DEUSER, N.G. AND DEGENS, E.T. (1967). Carbon isotope fractionation in the system CO₂ (gas) CO₂ (aq). *Nature*, v. 215, pp. 1033.

DODD, J.R. (1965). Environmental control of strontium and magnesium, in *Mytilus*. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 29, pp. 385-398.

DONTSOVA, E.I. (1970). Oxygen isotope exchange in rock forming processes. *Geochemistry International*, v. 7, pp. 624-636.

DONTSOVA, E. I., MIGDISOV, A.A, AND RONO, A.B. (1972). On the causes of variation of oxygen isotopic composition in the carbonate strata of the sedimentary column. *Geochemistry International*, v. 9, pp. 885-891.

DUNHAM, R.J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W. E. (ed.), *Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, pp. 108-121.

EGUILUZ-DE ANTUÑANO, S., ARANDA-GARCÍA, M., MARTE, R. (2000). Tectónica de La Sierra Madre Oriental, México: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LIII, pp. 1-26.

EHLERINGER, J.R. (1988). Carbon isotope ratio and physiological processes in arid land planet. In: Rundel, P.W., Ehleringer, J.R. and Nagy, K.A. (Eds.). *Stable isotopes in ecological research*. Springer, New York, pp. 41-54.

EMBRY, A.F. AND KLOVAN, J.E. (1971). A Late Devonian reef tract on Northeastern Banks Island, NWT: *Canadian Petroleum Geology, Bulletin*, v. 19, p. 730-781.

EMERY, D. HUDSON, J.D., MARSHALL, J.D. AND DICKSON, J.A.D. (1988). The origin of late spar cements in the Lincolnshire limestone, Jurassic of Central England. *Journal of Geological Society and Meteorological Society*, v. 50, pp. 2195-2203.

EMRICH, K., EHHALT, D.H. AND VOGEL, J.C. (1970). Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 8, pp. 363-371.

ENGEL, A.E.J., NAGY, B., NAGY, L.A., ENGEL, C.G., KEMP, G.O.W. AND DREW, W.C.M. (1968). Alga like forms in Onverwacht series, South Africa. Oldest recognized life like forms on earth. *Science*, v. 183, pp. 1005-1008.

FLORES-CASTRO, K. (1993). Bosquejo estratigrafico de la porcion oriental del estado de Hidalgo. Universidad Autónoma de Chihuahua, Thesis profesional, 63 p.

FLUGEL, E. (1982). *Microfacies Analysis of limestones*. Springer-Verlag, Berlin. 633p.

FOLK, R.L. (1959). Practical petrographic classification of limestones: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 43, p. 1-38.

FOLK, R.L. (1962). Spectral subdivision of limestone types, in Ham, W.E., ed., *Classification of Carbonate Rocks-A Symposium: American Association of Petroleum Geologists Memoir 1*, pp. 62-84.

FOLK, R.L. (1974). The natural history of crystalline calcium carbonate: Effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 44, pp. 40-53.

FOLK, R.L. AND LAND, L.S. (1975). Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, v. 59, pp. 60-68.

FONTES, J.C., FRITZ, P. AND LETALLE, R. (1970). Composition isotopique, Mineralogique et. genese des dolonites du basin de Paris. *Journal of Geochemical Society and Meteorological Society*, v. 34, pp. 229-294.

FRIEDLI, H., LÖTSCHER, H., OESCHGER, H., SIEGENTHALER, U., AND STAUFFER, B. (1986). Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*, v. 324, pp. 237-238.

FRIEDMAN, G.M. (1959). Identification of carbonate minerals by staining methods. *Journal of Sedimentary petrology*, v. 29, pp. 87-97.

FRIEDMAN, G.M. (1964). Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *Jour. Sedimentary Petrology*, v. 34, pp. 777-813.

FRIEDMAN, G.M. (1968). The fabric of carbonate cement and matrix and its dependence on salinity of water: In Recent development in carbonate sedimentology in central Europe (Muller, G. and Friedman, G.M. Eds.), Springer, New York. pp. 11-20.

FRIEDMAN, G.M. (1969). Trace elements as possible environmental indicators in carbonate sediments. In: Friedman, G.M. (Ed). Depositional Environments in carbonate rocks. Soc. Econ. Palaeontol. Mineral. Spec. Publ., v. 14, pp. 193-198.

FRIEDMAN, G.M. AND SCHULTZ, D.J. (1994). Precipitation of veterite during oil field drilling. Mineralogical Magazine, v. 58, pp. 401-408.

FRIEDMAN, G.M., SNEH, A. AND OWEN, R.W. (1985). The Ras Muhammad Pool: Implications for the Gravis Sabkha. In: G.M. Friedman, and W.E. Krumbein, (Eds.), Hypersaline Ecosystems. Springer-Verlag, pp. 218-237.

FRITZ, P. (1967). Oxygen and carbon isotopic composition of carbonates from the Jura of Southern Germany. Canadian Journal of Earth Sciences, v. 4, pp. 1247-1252.

FRITZ, P. (1971). Geochemical characteristics of dolomites and the ^{18}O content of Middle Devonian Oceans. Earth and Planetary Science Letters, v. 11, pp. 277-288.

GAYNE, A.R., FRIES, C.JR., SEGERSTROM, K., BLACK, R.F., WILSON, I.F. (1963). Geology and mineral deposits of the Pachuca-Real del Monte District, State of Hidalgo, México: México, D.F., Consejo de Recursos Naturales no Renovables, Pub. 5E, 203 p.

FRY, B., SCALAN, R.S. AND PARKER, P.L. (1977). Stable carbon isotope evidence for two sources of organic matter in coastal sediments. Sea grasses and plankton. Geochimica Cosmochim Acta, v. 41, pp. 1875-1877.

GEARY, D.H., RICH, J., VALLEY, J.W. AND BARKER, K. (1989). Stable isotopic evidence for salinity change: Influence on the evolution of melanopsid gastropods in the Late Miocene Pannonian Basin. Geology, v. 17, pp. 981-985.

GINSBURG, R. N., MARZALEK, D.S. AND SCHNEIDERMAN, N. (1971). Jour. Sed. Petrology. Ultrastructure of carbonate cements in a Holocene algal reef of Bermuda. V. 41, pp. 472-482.

GINSBURG, R.N., SHINN, E.A. AND SCHROEDER, J.H. (1967). Submarine cementation and internal sedimentation within Bermuda reefs (abstract). Geological Society of America, Special Paper, v. 115, pp. 78-79.

GIVEN, R.K., AND LOHMANN, K.C. (1986). Isotopic evidence for the early meteoric diagenesis of the reef facies, Permian Reef Complex of West Texas and New Mexico. Journal of Sedimentary Petrology, v. 56, pp. 183-193.

GIVEN, R.L., QUINN, T.M., LOHMANN, K.C. AND HALLIDAY, A.N. (1990). Quantitative modeling of water-rock interactions in meteoric diagenetic systems. American Association of Petroleum Geologists Annual Meeting Programme, Abstracts, p. 92.

GOBRON, N., PINTY, B., TABERNER, M., MÉLIN, F., VERSTRAETE, M.M. AND WIDLOWSKI, J.L. (2006). Monitoring the photosynthetic activity of vegetation from remote sensing data. *Advances in Space Research*, v. 38, pp. 2196-2202.

GOKDAG, H. (1974). Sediment petrographische und isotope chemische (O^{18} , C^{13}) Untersuchungen im Dachsteinkalk (Oberror-Rat) der Nordlichen Kalkalpen. Diss. Univ. Marburg, 156pp. 33pls. 2encls. 10 diagr., Marburg.

GOODFRIEND, G.A. AND MAGARITZ, M. (1987). Carbon and oxygen isotope composition of shell carbonate of desert land shells. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 86, pp. 377-388.

GRAF, D.L. (1960). Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonates. 1-4, Illinois State Geological Survey Circular, v. 297, pp. 250.

GRABAU, A.W. (1904). On the classification of sedimentary rocks. *American Geology*, v. 33, pp. 228-247.

GROSS, M.G. (1964). Variations in O^{18}/O^{16} ratios of diagenetically altered limestone's in a Bermuda Island. *Journal of Geology*, v. 72, pp. 170-194.

GROSSMAN, E.L. AND TEN-LUNG KU (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chemical Geology*, v. 59, pp. 59-74.

HAVE, T.T. AND HEIJNEN, W. (1985). Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks: an experimental approach. *Geol. Mij.*, v. 64, pp. 456-465.

HECKEL, P.H. (1972). Possible inorganic origin for stromatolites in calcilutite mounds in the Tully Limestone, Devonian of New York. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 42, pp. 1-7.

HEIM, A. (1940). The front of Sierra Madre Oriental from Ciudad Victoria to Tamazunchale. *Eclogae Geol.*, Tiae, v. 33, p. 313-352.

HERNÁNDEZ, P.I., VÉLEZ, L.J., MÉRIDA, M.R. (1956). Carta Magnética "Hoja Pachuca" F14-11. Estados de Hidalgo, Querétaro, Veracruz, Puebla y México. Escala 1:250,000. Texto Guía. Secretaria de Economía-CRM. México.

HUBER, B.T., NORRIS, R.D., MACLEOD, K.G. (2002). Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology*, v. 30(2), pp. 123-126.

HUDSON, J.D. (1977). Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society of London*, v.133, pp.637-660.

HUDSON, J.D AND COLEMAN, M.L. (1978). Submarine cementation of the Scheck limestone conglomerate (Jurassic, Austria): isotopic evidence. *N. Jb. Geol. Palaont.*, v. 9, pp. 534-544.

HURLEY, N.F. AND LOHMANN, K.C. (1989). Diagenesis of Devonian reefal carbonates in the Oscar range, Canning Basin, Western Australia. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 59, pp. 127-146.

INEGI (1981). Carta Geológica Pachuca F14-11 Escala 1:250,000. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.

JAMES, N.P. (1984). Shallowing-upward sequences in carbonates, in Walker, R.G., Ed., *Facies Models: Geological Association of Canada, Geoscience Canada, Reprint Series 1*, p. 213-228.

JENSENIS, J., BUCHARDT, B., JORGENSEN, N.O. AND PADERSEN, S. (1988). Carbon and oxygen isotopic studies of the Chalk reservoir in the Skjold oil field, Danish North sea, implications for diagenesis. *Chemical Geology*, v. 73, pp. 97-107.

JORGENSEN, N.O. (1987). Oxygen and carbon isotope compositions of Upper Cretaceous Chalk from the Danish sub-basin and the North-Sea Central Graben. *Sedimentology*, v. 34, pp. 559-570.

KATO, Y., OHTA, I., TSUNEMATSU, T., WATANABE, Y., ISOZAKI, Y., MARUYAMA, S. AND IMAI, N. (1998). Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations: Implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62 (21/22), pp. 3475-3497.

KATZ, A. AND FRIEDMAN, G.M. (1965). The preparation of stained acetate peels for the study of carbonate rocks. *Journal of Sedimentary petrology*, v. 35, pp. 248-249.

KEELING, C.D. (1958). The concentration and isotopic abundance of carbondioxide in rural areas. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 13, pp. 322-334.

KEELING, C.D. (1961). The concentration and isotopic abundances of carbondioxide in rural and marine air. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 24, pp. 277-298.

KEITH, M.L. AND WEBER, J.N. (1964). Carbon and Oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, v. 28, pp. 1787-1816.

KEITH, M.L., ANDERSON, G.M. AND EICHLER, R. (1964). Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 28, pp. 1757-1786.

KILLINGLEY, J.S. (1983). Effects of diagenetic recrystallisation on ^{18}O , ^{16}O values of deep-sea sediments. *Nature*, v. 301, pp. 594-597.

KINSMAN, D.J. (1969). Interpretation of Sr^{2+} concentration in carbonate minerals and rocks. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 39(2), pp. 486-508.

KNAUTH, L.P. AND EPSTEIN, S. (1976). Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 40, pp. 1095-1108.

KNAUTH, L.P. AND LOWE, D.R. (1978). Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years). Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of cherts. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 41, pp. 209-222.

KOLODNY, Y. AND EPSTEIN, S. (1976). Stable isotope geochemistry of deep sea cherts. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 40, pp. 1195-1209.

KRETZ, R. (1982). A model for the distribution of trace elements between calcite and dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, pp. 1979-1981.

KUMAR, S.A., PRESLEY, B.J. AND MAURICE, E. (1976). Distribution of manganese, iron and other trace elements in a core from the north west Atlantic. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 46(4), pp. 813-818.

KUMAR, B., SHARMA, S.D., SREENIVAS, B., DAYAL, A.M., RAO, M.N., DUBEY, N. CHAWLA, B.R. (2002). Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of Proterozoic carbonate rocks of the Vindhyan Basin, central India. *Precambrian Research*, v. 113, pp. 43-63.

LAND, L.S. (1973). Holocene meteoric dolomitization of Middle Pleistocene reefs by meteoric water, North Jamaica. *Bulletin, Marine Sciences*, v. 23, pp. 64-92.

LAND, L. S. AND GOREAU, T.F. (1970). Submarine lithification of Jamaican reefs. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 40, pp. 456-462.

LAND, L.S. AND HOOPS, G.K. (1973). Sodium in carbonate sediments and rocks: A possible index to the salinity of diagenetic solutions. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 43, pp. 614-617.

LEONE, G., BONADONNA, F. AND ZANCHETTA, G. (2000). Stable isotope record in mollusca and pedogenic carbonate from Late Pliocene soils of Central Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 163, pp. 115-131.

LLOYD, M.R. (1971). Carbonate Cements. The Johns Hopkins University, Studies in Geology Some observations on Recent sediment alteration ("micritization") and the possible role of algae in submarine cementation. In: Bricker, O. P. V. 19, pp. 72-75.

LONGSTAFFE, F.J., TILLEY, B.J., AYALAN, A. AND CONNOLLY, C.A. (1992). Controls on pore-water evolution during sandstone diagenesis, Western Canada Sedimentary Basin: an oxygen isotope perspective. *In: Houseknecht, D.W., Pittman, E.D. (Eds.), Origin, Diagenesis, and Petrophysics of clay minerals in sandstones. SEPM Special Publication*, v. 47, pp. 13-34.

LÓPEZ-DONCEL, R. (2003). La Formación Tamabra del Cretácico medio en la porción central del margen occidental de la Plataforma Valle San Luís Potosí, centro-noreste de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 20(1), pp.1-19.

LOWE, D.R. (1980). Archaean sedimentation. *American Review Earth and Planetary Sciences*, v. 8, pp. 140-194.

LOWENSTAM, H.A. (1950). Environmental relations of modification compositions of certain carbonate secreting marine invertebrates. *Proceedings National Academy of Science*, v. 40, pp. 39-48.

LOWENSTAM, H.A. (1964). Coexisting calcites and aragonites from skeletal carbonates of marine organisms and their strontium and magnesium contents: *In: Recent Researches in the field of Hydrosphere, Atmosphere and nucleus geochemistry*, Tokyo, Maruzen Co, pp. 373-404.

LUDVIGSON, G.A., WITZKE, B.J., GONZALEZ, L.A., HAMMOND, R.H. AND PLOCHER, O.W. (1994). Sedimentology and carbonate geochemistry of concretions from the Greenhorn marine cycle (Cenomanian-Turonian), eastern margin of the Western Interior Seaway. *In: Shurr, G.W., Ludvigson, G.A., Hammond, R.H. (Eds.), Perspectives on the eastern margin of the Cretaceous Western Interior Basin. Geological Society of America, Special paper 287*, pp. 145-173.

LUZ, B., KOLODNY, Y. AND KOVACH, J. (1984). Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, 111. Conodonts. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 69, pp. 255-262.

MACK, G.H., COLE, D.R., GIORDANO, T.H., SCHAAL, W.C. AND BARCELOS, J.H. (1991). Paleoclimatic controls on stable oxygen and carbon isotopes in caliche of the Abo Formation (Permian), South-Central New Mexico, U.S.A. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 61, p. 458–472.

MACNEIL, A.J. AND JONES, B. (2006). Sequence stratigraphy of a Late Devonian ramp-situated reef system in the Western Canada Sedimentary Basin: dynamic responses to sea-level change and regressive reef development. *Sedimentology*, v. 34, pp. 1-39.

MAGARITZ, M. (1975). Sparitization of the pelleted limestone: A case study of carbon and oxygen isotopic composition. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 45, pp. 599-603.

MAYNARD, J.B., VALLONI, R. AND YU, H.S. (1982). Composition of modern deep sea sands from arc related basins: In Leggett, J.K. (Eds.). *Trench for-arc Geology: Sedimentation and tectonic on modern and ancient plate margins*. Geological Society of London, Special Publications, v. 10, pp. 551-561.

MCCREA, J.M., 1950. On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phy.*, 18, 849–857.

MCKAY, J.L., LONGSTAFFE, F.J. PLINK, A.G. (1995). Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia).

MCKEE, E.H., DREIER, J.E., NOBLE, D.C. (1992). Early Miocene hydrothermal activity at Pachuca-Real del Monte, Mexico: an example of space-time association of volcanism and epithermal Ag-Au vein mineralization. *Economic geology*, v. 87, pp. 1635-1637.

MEYERS, W.J. (1978). Carbonate cements: their regional distribution and interpretation in Mississippian limestones of southwestern New Mexico. *Sedimentology*, 25, 371-400.

MEYERS, W.J. AND LOHMANN, K.C. (1985). Isotope geochemistry of regionally extensive calcite cement zones and components in Mississippian limestone. New Mexico Schnaiderman, N and Harris, P.M. (Eds.). *Calcite cements*. Society of Econ. Palaeontol. Mineral. Special Publications, pp. 223-240.

MILLIMAN, J.D. AND MULLER, J. (1977). Characteristics and genesis of shallower water and deep sea limestones. In: Anderson, N.R; Maahoff, A. (Eds.), *The fate of fossil fuel CO₂ in the Oceans*, New York, Plenum., pp. 655-672.

MIRSAL, J.A AND ZANKL, H. (1979). Petrography and geochemistry of carbonate void-filling cements in fossil reefs. *Geol. Rundschau.*, v. 68(3), pp. 920-951.

MOLENAAR, N. AND JONG, A.F.M. (1987). Authigenic quartz and albite in Devonian limestone's: origin and significance. *Sedimentology*, v. 34, pp. 623-640.

MONSON, K.D. AND HAYES, J.M. (1982). Carbon isotopic fractionation in the biosynthesis of bacterial fatty acids. Ozonolysis of unsaturated fatty acids as a means of determining the intramolecular distribution of carbon isotopes. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 46, pp. 139-149.

MOORE, Ch.J. (2001). Carbonate reservoirs, porosity, evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework, Elsevier, Amsterdam, The netherlands, 444p.

MORAD, S., ALASSM, I.S., RAMSEYER, K., MARFIL, R. AND ALDAHAN, A.A. (1990). Diagenesis of carbonate cements in Permo-Triassic sandstones from the Iberian range, Spain: evidence from chemical composition and stable isotopes. *Sedimentary Geology*, v. 67, pp. 287-295.

MORRISON, J.O. AND BRAND, U. (1988). An evaluation of diagenesis and chemostratigraphy of Upper Cretaceous mollusks from the Canadian interior sea way. *Chemical Geology*, v. 72, pp. 235-238.

MORROW, D.W. AND MEYERS, I.R. (1978). Stimulation of limestone diagenesis – model based on strontium depletion. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 15, pp. 376-396.

MORTON, A.C. (1985). A new approach to provenance studies: electron microprobe analysis of detrital garnets from Middle Jurassic sandstone's of the northern north sea. *Sedimentology*, v. 35, pp. 553-566.

MUCCI, A. (1987). Influence of temperature on the composition of magnesium calcite overgrowths precipitated from sea water. *Journal of the Geochemical Society and Meteorological Society*, v. 51, pp. 1977-1984.

MUCCI, A. AND MORSE, J.W. (1983). The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, pp. 217-233.

MUCHEZ, PH., PEETERS, C., VIAENE, W. AND KEPPENS, E. (1992). Stable isotopic composition of an evaporite dissolution breccia in the Lower Viséan limestones of S.E.Belgium. *Chemical Geology*, v. 102, pp. 119-127.

NAGY, B. AND MOSSMAN, D.J. (1992). Stratiform and globular organic matter in the Lower Proterozoic metasediments at Elliot Lake, Ontario, Canada. In: Schidlowski, M., *et al.*, (Eds), *Early organic evolution Implications for mineral and energy resources*, Springer-Verlag, Berlin, Leidelberg, 224-231.

NELSON, C.S. (1988). An introductory perspective on non-tropical shelf carbonates. *Sedimentary Geology*, v. 60, pp. 3-17.

NELSON, C.S. AND SMITH, A.M. (1996). Stable oxygen and carbon isotope fields for skeletal and diagenetic components in New Zealand Cenozoic non tropical carbonate sediments and limestones: A synthesis and review. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, v. 39, pp. 93-107.

NELSON, C.S. AND JAMES, N.P. (2000). Marine cements in mid-Tertiary cool-water shelf limestones of New Zealand and southern Australia. *Sedimentology*, v. 47, pp. 609-629.

NICOLAIDES, S. (1995). Cementation of Oligo-Miocene non-tropical shelf limestones, Otway basin, Australia. *Sedimentary Geology*, v. 95, pp. 97-121.

NOTHDURFT, L.D., WEBB, G.E. AND KAMBER, B.S. (2004). Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning basin, Western Australia: Confirmation of a sea water REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68(2), pp. 263-283.

OGORELEC, B. AND ROTHE, P. (1979). Diagenetische Entwick Keng and faziesabhängige Na-Verteilung in Karbenat gesteinen Stweniens. *Geol. Rundschau.*, v. 68 (3), pp. 965-978.

PARK, R. AND EPSTEIN, S. (1960). Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 21, pp. 110-126.

PARKER, P.L. (1964). The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in marine bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 28, pp. 1164.

PERRY, E.C. (1967). The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 3, pp. 62-66.

PERRY, E.C. AND TAN, F.C. (1972). Significance of oxygen and carbon isotope variations in early Precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa. *Geological Society of America, Bulletin*, v. 83, pp. 647-664.

PERRY, E.C., AHMED, S.N. AND SWULIUS, T.M. (1978). The oxygen isotope composition of 3800 m.y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, West Greenland. *Journal of Geology*, v. 86, pp. 223-239.

PILKEY, O.H., BLACKWELDER, B.W., DOYLE, L.J., ESTES, E. AND TERLECHY, P.M. (1969). Aspects of carbonate sedimentation on the Atlantic continental shelf off the southern United States. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 39, pp. 744-768.

- PINGITORE, N.E. Jr. (1978). The behavior of Zn^{2+} and Mn^{2+} during carbonate diagenesis: theory and application. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 48, pp. 199-814.
- PRICE, G.D. AND GROCKE, D.R. (2002). Strontium-isotope stratigraphy and oxygen- and carbon-isotope variation during the Middle Jurassic-Early Cretaceous of the Falkland Plateau, South Atlantic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 183, pp. 209-222.
- PRIMMER, T.J., KERR, S.A. AND MYERS, K.J. (1990). Feasibility of insitu elemental analysis in mudrocks evaluation. *Geological Society of London, Special Publications*, v. 48, pp. 203-210.
- QUADE, J. AND CERLING, T.E. (1995). Expansion of C_4 grasses in the Late Miocene of northern Pakistan: Evidence from stable isotopes in palaeosols. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, v.115, pp. 91-116.
- QUADE, J. CATER, J.M.L., OJHA, P.T., ADAM, J. AND HARRISON, T.M. (1995). Late Miocene environmental change in Nepal and the northern Indian Sub Continent: stable isotopic evidence from palaeosols. *Geological Society of America Bulletin*, v. 107(12), pp. 1381-1397.
- QUADE, J., CERLING, T.E. AND BOWMAN, J.R. (1989). Development of the Asian monsoon revealed by marked ecologic shift in the latest Miocene of Northern Pakistan. *Nature*, v. 342, pp. 163-166.
- RAJAGOPALAN, G., RAMESH, R. AND SUKUMAR, R. (1999). Climatic implications of $d^{13}C$ and $d^{18}O$ ratios from C_3 and C_4 plants growing in a tropical montane habitat in southern India. *Journal of Biosciences*, v 24(4), pp. 491-498.
- RAO, C.P (1990). Petrography, trace elements and oxygen and carbon isotopes of Gordon Group carbonates (Ordovician) Florentine Valley, Tasmania, Australia. *Sedimentary Geology*, v. 66, pp. 83-97.
- RAO, C.P. AND NAQVI, I.H. (1977). Petrography, geochemistry and factor analysis of a Lower Ordovician subsurface sequence Tasmania, Australia. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 47, pp. 1036-1055.
- RASBURY, E.T., MEYERS, W.J., HANSON, G.N., GOLDSTEIN, R.H. AND SALLER, A.H. (2000). Relationship of uranium to petrography of caliche with application to precisely dating the time of sedimentation. *Journal of Sedimentary Research*, v. 70(3), pp. 604-618.
- SACKET, W.M. AND THOMPSON, R.R. (1963). Isotopic organic composition of recent continental derived clastic sediments of Eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, v. 47, pp. 525-531.

SCHIDLOWSKI, M. (1982). Content and isotopic composition of reduced carbon in sediments. *In: Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere*. Holland, H.D., Schidlowski, M., (Eds.). 103-122, Springer-Verlag, Berlin.

SCHIDLOWSKI, M., EICHMANN, R. AND JUNG, C. (1975). Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget. *Precambrian Research*, v. 2, pp. 1-69.

SCHIFANO, G. AND CENSI, P. (1986). Oxygen and carbon isotope composition, magnesium and strontium contents of calcite from a subtidal "Patella Coerula" shell. *Chemical Geology*, v. 58, pp. 325-331.

SCHMIDT, V. (1965). *Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists. Spec. Publ. Facies, diagenesis, and related reservoir properties in the Gigas Beds (Upper Jurassic), Northwestern Germany*. v. 13, pp. 125-168.

SCHROEDER, J.H. (1972). *Geologische Rundschau. Band 61, H. Fabrics and sequences of submarine carbonate cements*. v. 2, pp. 708-729.

SCHROEDER, J.H. AND GINSBURG, R.H. (1971). *Amer. Assoc. Petroleum Geologists Calcified algae filaments in reefs criterion of early diagenesis (Abstract)*. v. 55, pp. 364.

SCHWARZACHER, W. (1961). *Am. Assoc. Petroleum Geologists Petrology and structures of some Lower Carboniferous reefs in Northwestern Ireland*. v. 45, pp. 1481-1503.

SECRETARÍA DE RECURSOS HIDRÁULICOS (1985). *Carta geológica de la Hoja Pachuca 1:100,000*. S.R.H., México, D.F.

SEGERSTRÖM, K. (1961). *Geología del sureste del Estado de Hidalgo y del noreste del Estado de México. Bol. Asoc. Mex. Geol. Petrol.*, v.13 (13-4), pp. 147-168.

SHACKLETON, N.J., KENNETT, N.J. (1975). Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. *Init. Rep. Deep Sea Drill. Project*, v.29, pp. 743.

SHANMUGAM, G. AND BENEDICT, G.L. (1983). Manganese distribution in the carbonate fraction of shallow and deep marine lithofacies. Middle Ordovician, Eastern Tennessee. *Sedimentary Geology*, v. 35, pp. 159-175.

SHAPIRO, L. (1975). *Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks-revised Edition*. United States Geological Survey, Bulletin, v. 1401, pp. 1-76.

- SHAPIRO, L. AND BRANNOCK, (1962). Rapid analysis of silicates, carbonates and phosphate rocks. United States Geological Survey, Bulletin, v. 1114A, pp. 1-56.
- SHARMA, T. AND CLAYTON, R.N. (1965). Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen from carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 29, pp. 1347-1354.
- SHEMESH, A., KOLODNY, Y. AND LUZ, B. (1983). Oxygen isotope variations in Phosphate of biogenic apatites, 11. Phosphorite rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 64, pp. 405-416.
- SHINN, E.A. (1968). Burrowing in Recent lime sediments of Florida and the Bahamas. *Journal of Paleontology*, v. 42, pp. 879-894.
- SHINN, E.A. (1971). Aspects of diagenesis of algal cup reefs in Bermuda, Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. Transactions, v. 21, pp. 387-394.
- SHINN, E.A. (1986). Modern carbonate tidal flats: their diagnostic features. *Quaternary Journal, Colorado Sch. Mines*, v. 81, pp. 7-35.
- SMITH, B.N AND EPSTEIN, S. (1971). Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. *Plant Physiology*, v. 47, pp. 380-384.
- SMITH, B.N., OLIVER, J. AND MC MILLIAN, C. (1976). Influence of carbon source, oxygen concentration, light intensity and temperature on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in plant tissues. *Bot. Gaz.*, v. 137, pp. 99-104.
- STEHLI, F.G. AND HOWER, J. (1961). Methodology and Early diagenesis of carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 31, pp. 358-371.
- STEUBER, T., RAUCH, M., MASSE, J-P., GRAAF J., MARKOC, M. (2005). Low-latitude seasonality of Cretaceous temperatures in warm and cold episodes. *Nature*, v. 437/27.
- SUTTER, M. (1990). Hoja Tamasunchale, 14-Q-E (5) con Geología de Estado de Hidalgo, Querétaro, San Luís Potosí, México. Universidad Autónoma de México, Instituto de Geología. Carta Geológica de México, serie 1:100 000, un mapa con texto. 55 p.
- TAYLOR, T.R. AND SIBLEY, D.F. (1986). Petrographic and geochemical characteristics of dolomite types and the origin of ferroan dolomite in the Tenton Formation, Ordovician, Michigan Basin, USA. *Sedimentology*, v. 33, pp. 61-86.
- THEILING, B., RAILSBACK, L.B., HOLLAND, S.M. AND CROWE, D.E. (2007). Heterogeneity in geochemical expression of subaerial exposure in limestones, and its implications for sampling to detect exposure surfaces. *Journal of Sedimentary Research*, v. 77, pp. 159-169.

- THUNELL, R., RIO, D., SPROVIEVI, R. AND RAFFI, I. (1991). Limestone marl couplets: Origin of the Early Pliocene Trubi marls in Calabria, Southern Italy. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 61, pp. 1109-1122.
- TUCKER, M.E. (1983). Diagenesis, geochemistry and origin of a Precambrian dolomite: the Beck Spring Dolomite of eastern California. *Journal of Sedimentary petrology*, v. 53, pp. 1097-1119.
- TUCKER, M.E. (1985). Calcified aragonite ooids and cements from the Lake Precambrian Biri Formation of southern Norway. *Sedimentary Geology*, v. 43, pp. 67-84.
- TUCKER, M.E. AND WRIGHT, V.P. (1990). *Carbonate Sedimentology*. Blackwell, London. 310p.
- VEIZER, J. (1983). Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: *stable isotopes in sedimentary Geology* (Ed. by M.A. Arthur and T.F. Anderson). Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists, Short Course, No. 10, v. 3.1-3.100.
- VEIZER, J. AND DEMOVIC, R. (1973). Environment and climatic controlled fractionation of elements in the Mesozoic carbonate sequences of the western Carpathians. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 43, pp. 258-271.
- VEIZER, J. AND DEMOVIC, R. (1974). Strontium as a tool in facies analysis. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 44, pp. 93-115.
- VEIZER, J. AND HOEFS, J. (1976). The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, pp. 1387-1395.
- VEIZER, J., LEMIEUX, J., JONES, B., GIBLING, R.M. AND SAVELLE, J. (1977). Sodium: Palaeosalinity indicator in ancient carbonate rocks. *Geology*, v. 5, pp. 177-179.
- VEIZER, J., LEMIEUX, J., JONES, B., GIBLING, R.M. AND SAVELLE, J. (1978). Palaeosalinity and dolomitization of a Lower Palaeozoic carbonate sequence, Somerset and Prince of Wales Islands, Arctic Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 15, pp. 1448-1461.
- WAHI, S., TANDON, S.K. AND SHARMA, V. (1991). Lithofacies analysis, benthic foraminifera and depositional environments of the Chhasra member: A transgressive tide and storm affected Early Miocene sequence in Kachchh, India. *Journal of the Geological Society of India*, v. 38, pp. 119-149.
- WANLES, H.R., BURTON, E.A., DRAVIS, J. (1981). Hydrodynamics of carbonate fecal pellets. *Journal of Sedimentary petrology*, v. 51, pp. 27-36.

WALTER, M.R., BUICK, R. AND DUNLOP, J.S.R. (1980). Stromatolites 3, 400-3, 500 M.Y. old from the North Pole area, western Australia. *Nature*, v. 284, pp. 443-445.

WANLESS, H.R. (1981). Fining upwards sedimentary sequences generated in sea grass beds. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 51, pp. 445-454.

WEBER, J.N. (1965a). The O^{18}/O^{16} in ancient oceans. *Geokhimija*, v. 6, pp. 674-680 (In Russian).

WEBER, J.N. (1965b). Evolution of the ocean and the origin of fine grained dolomites. *Nature*, v. 207, pp. 930-933.

WEDEPOHL, K.H. (1970). Geochische Daten van sedimentaren Karbonaten and karbonatesteinen in ihrem faziellen und petrogene tischen Aussa-gewert. *Verh. Geol. Bundesanst.*, v. 4, pp. 492-705.

WEISSERT, H. (1989). C-isotope stratigraphy, a monitor of palaeo-environmental change: a case study from the Early Cretaceous. *Surveys Geophysics*, v. 10, pp. 1-16.

WENDT, I. (1968). Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the CO_2 -gas- CO_2 in solution and HCO_3^- - CO_2 in solution. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 4, pp. 64-68.

WHITE, A.F. (1977). Sodium and potassium co-precipitation in aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, pp. 625.

WILKINSON, B.H. AND GIVEN, R.K. (1986). Secular variation in abiotic marine carbonates: constraints on Phanerozoic Erris Group. NW. Ireland. *Precambrian Research*, v. 45, pp. 191-201.

WILSON, J.L. (1990). Basement structural controls on Mesozoic carbonate facies in Mexico – a review, in Tucker, M., Wilson J.L., Crevello, P.D., Sarg, J.E., Read, J.F. (eds.). *Carbonate platforms, Facies, Sequences and Evolution*. International Association of Sedimentologists, Special Publication, v. 9, pp. 235-255.

WILSON, B.W., HERNÁNDEZ, J.P., EDUARDO. M.T. (1955). Un Banco calcáreo en la parte oriental del Estado de Querétaro, México. *Bol. Soc. Geol. Mex.*, v.19, pp 1-10.

WOLF, K.H., CHILINGAR, G.V. AND BEALES, F.W. (1967). Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and sediments, Ch. 2, 123-149 in Chillingar, G.V., Bissell, H.J. and R.W. Fairbridge (Eds.). *Carbonate rocks - developments in Sedimentology*. Elsevier Publications Company, Amsterdam, v. 9B, pp. 413.

WOO, K.S. AND KHIM, B-K. (2006). Stable oxygen and carbon isotopes of carbonate concretions of the Miocene Yeonil Group in the Pohang Basin, Korea: Types of concretions and formation condition. *Sedimentary Geology*, v. 183, pp. 15-30.

ZANG, Z. AND MUCCI, A. (1989). Calcite and aragonite precipitation from sea water solutions of various salinities precipitation rates and overgrowth compositions. *Chemical Geology*, v. 78, pp. 283-299.

GLOSARIO

ALOQUÍMICO: Termino general utilizado para designar las partículas (granos), que forman el esqueleto o armazón de las calizas.

ARRECIFE: Edificio rígido resistente a las olas, construido por organismos carbonatados.

BIOCLASTO: Fragmento fósil individualizado, a menudo roto.

BIOTURBACIÓN: Alteración de las estructuras y texturas originales de un sedimento debido a la actividad orgánica.

BOUNDSTONE: Se utiliza para referirse a los depósitos carbonáticos autóctonos biocounstruidos o en que los componentes deposicionales se encuentran ligados durante la sedimentación por la actividad de organismos tales como corales o algas.

BURROWERS: Cavidad hecha por animales.

CALIZA: Termino aplicado a cualquier roca sedimentaria que consiste básicamente en carbonatos cuyo origen es frecuentemente químico, orgánico o detrítico.

CEMENTO: Mineral depositado en los poros de un sedimento o roca sedimentaria a partir de los fluidos de dicha porosidad.

DIAGÉNESIS: Todos los cambios que tienen lugar todos los sedimentos y rocas sedimentarias desde su sedimentación hasta que alcanza la presión y temperatura propias del metamorfismo excluyendo procesos tectónicos.

FLOATSTONE: Caliza de grano grueso con clastos y matriz sostenida, de los cuales el 10 % o más son de tamaño mayor de 2 μm .

FORMACIÓN: Unidad fundamental utilizada en litoestratigrafía.

GEOQUÍMICA: Parte de la geología que estudia la abundancia y distribución de los elementos químicos y sus isótopos en la tierra o en los cuerpos sólidos del sistema solar, su circulación en los sistemas naturales y las leyes que rigen su distribución y su evolución.

GRAINSTONE: Es una caliza caracterizada por una textura de granos soportados sin matriz fangosa.

INTRACLASTO: Fragmento de sedimento carbonatado parcial o totalmente litificado derivado de la erosión de sedimentos de los alrededores y depositados dentro de la misma área.

ISÓTOPO ESTABLE: Cualquier isótopo natural, no radiogénico, de un elemento. Muchos elementos tienen varios isótopos estables.

LAGOON (LAGUNA): Cuerpo costeros de aguas someras caracterizado por una comunicación restringida con el mar.

MICRITA: Calcita microcristalina con tamaño menor a 4 μm .

MUDSTONE: Roca sedimentaria de tipo arcillosa, con tamaño de partículas inferior a 0.0625 μm y con apariencia masiva o no foliada.

OOIDE: Partícula de carbonato, sub esférica de tamaño de grano de arena y con anillos concéntricos de carbonato cálcico que rodean al núcleo que es de otra partícula.

PACKSTONE: Es una caliza caracterizada por una textura de granos soportados con una matriz de fango calcáreo.

PELLETS FECALES: Partículas redondeadas e inicialmente blandas, habitualmente de 100 a 500 μm de tamaño que es excretada por ciertos organismos, habitualmente la estructura interna de los pellets es de grano fino.

PETROGRFÍA: Descripción sistemática e interpretación de las texturas y mineralogía de las rocas en láminas delgadas y en muestras de mano.

SABKHA: Área amplia de llanuras costeras que bordean un lagoon y donde las evaporitas dominadas por los depósitos de sulfato de calcio se forman.

TALUD CONTINENTAL: Superficie con una inclinación relativamente fuerte que comienza en el extremo externo de la plataforma continental.

VUG: Cavidad, agujero en una roca (void).