

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

"Identificación de biomarcadores en rocas jurásicas manganesíferas en el Tajo Naopa, Distrito Minero de Molango, Hidalgo (México)".

TESIS PROFESIONAL QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO GEOLÓGO AMBIENTAL

Presenta: Karla Ivonne Percastegui Callejas

Director: Dr. Kinardo Flores Castro



Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2017

Departamento de Geoquímica



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería Instituteof Basic Sciences and Engineering Dirección Dean

ICBI-D/1201/2016

M. en C. Julio César Leines Medécigo Director de Administración Escolar de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Presente

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental: Karla Ivonne Percástegui Callejas, quien presenta el trabajo de "Identificación de biomarcadores en rocas jurásicas del manto manganesífero, Tajo Naopa, Distrito Minero de Molango, Hidalgo (México)", después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:Dr. José Luis Cadena ZamudioPRIMER VOCAL:Dr. Kinardo Flores CastroSEGUNDO VOCAL:Dr. Jesús Martín Torres ValenciaTERCER VOCAL:Dr. Carlos Esquivel MacíasSECRETARIO:M. en I. Patricia Candelaria Montiel GarcíaPRIMER SUPLENTE: Dr. Marius Ramírez Cardona

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.











Ciudad del Conocimiento Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5 Colonia Carboneras Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivo general	2
1.1.1 Objetivos específicos	2
1.2 Justificación	2

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes	3
2.2 Geoquímica orgánica	3
2.2.1 Biomarcadores	4
2.2.2 Materia orgánica sedimentaria	8
2.2.2.1 Kerógeno	12
2.2.2.2 Bitumen	15
2.2.3 Cromatografía de gases-masa	16
2.3 Ambientes sedimentarios	18

CAPÍTULO III

ÁREA DE ESTUDIO

3.1 Localización y vías de acceso	21
3.2 Fisiografía	23

CAPÍTULO IV GEOLOGÍA

4.1 Geología regional	24
4.2 Geología del yacimiento	40

CAPÍTULO V

METODOLOGÍA

5.1 Muestreo de campo	43
5.1.1 Descripción de muestras	43
5.2 Preparación de muestras	47
5.3 Método de extracción de bitumen	48
5.4 Análisis de Cromatografía de Gases-Masa	49

CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Resultados y discusión	51
CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS	57

Índice de figuras

Figura 1. Transformaciones de la materia orgánica sedimentaria durante las etapas de diagénesis, catagénesis y metagénesis.	12
Figura 2. Diagrama de Van Krevelen que representa los tipos de kerógeno	14
Figura 3. Localización del área de estudio.	22
Figura 4. Columna geológica generalizada de la región de Molango.	26
Figura 5. Columna estratigráfica de la Formación Chipoco en la región de Molango.	36
Figura 6. Geología del distrito manganesífero de Molango.	39
Figura 7. Muestra TN14 que consta de limolitas filíticas laminares de la Formación Chipoco.	45
Fig. 8. Muestra TN15 correspondiente al manto manganesífero caliza de color gris claro intensamente fracturada de la parte basal de la Formación Chipoco.	46
Figura 9. Muestra TN16 caliza laminar filítica de color gris claro.	47
Figura 10. Pulverisette 2.	48
Figura 11. Cromatograma de la muestra TN14.	52
Figura 12. Cromatograma de la muestra TN15	53

Figura 13. Cromatograma de la muestra TN15.	54
Figura 14. Cromatograma de la muestra TN15.	54
Figura 15. Cromatograma de la muestra TN15.	55

Índice de tablas

Tabla 1. Ejemplos de biomarcadores.	6
Tabla 2. Correlación estratigráfica del área de Naopa.	42
Tabla 3. Cantidad de materia orgánica obtenida.	51

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La geoquímica es la especialidad de la Geología y la Química que estudia el comportamiento, distribución y movilidad de los elementos y/o minerales en la Tierra. La geoquímica permite identificar procesos geológicos involucrados, clasificar minerales, rocas, agua, petróleo, gas, carbón; coadyuvar en la determinación de la edad de los materiales geológicos y definir condiciones fisicoquímicas predominantes en la formación de cada una de ellas. La geoquímica está involucrada en todos los procesos químicos, físicos y biológicos que conducen a la distribución, o redistribución de los elementos a través del tiempo geológico. Cabe señalar que mediante ciertas técnicas permite la identificación de compuestos orgánicos y biomarcadores presentes en rocas y sedimentos.

Los biomarcadores se encuentran presentes en las muestras geológicas, formando parte de mezclas complejas con otros compuestos de diversas clases químicas. Para conocerlos es necesario extraer la fracción soluble de la materia orgánica de las rocas (bitumen), que proporciona información de la materia orgánica de la roca y de las condiciones ambientales prevalecientes durante la deposición, así como de su madurez térmica. Al ser analizados e interpretados se obtiene información de los ambientes deposicionales caracterizados por conjuntos de organismos,los cuales incluyen bacterias,algas marinas y plantas superiores, mismos que denotan la existencia de ambientes deposicionales marinos, continentales o transicionales (Peters y Moldowan, 1993).

1.1 Objetivo general

Identificar los compuestos orgánicos y los biomarcadores preservados en rocas jurásicas manganesíferas en el Tajo Naopa, Distrito Minero de Molango, para inferir condiciones paleoambientales prevalecientes.

1.1.1 Objetivos específicos

- Implementar la técnica de extracción secuencial termoregulada por reflujo continuo para recuperar el bitumen en muestra núcleo que corta el manto manganesífero.

- Identificar mediante la técnica de Cromatografía de Gases - Masa los compuestos orgánicos presentes en la roca del núcleo de barreno proporcionado por la empresa Minera Autlán en el Tajo Naopa.

- Interpretar los compuestos orgánicos y biomarcadores presentes en las muestras, que aporten información de las condiciones paleoambientales.

1.2 Justificación

Tomando como base la hipótesis propuesta por Okita (1982, 1992) sobre el origen del manto manganesífero, que este autor relaciona a la acción de ventilas hidrotermales con actividad de bacterias específicas y los mecanismos de precipitación de las especies minerales de manganeso ocasionada por los distintos niveles de oxígeno contenido en la cuenca;es por ello que este trabajo intenta rebelar la composición química de la materia orgánica y evidencia bacteriana del manto manganesífero utilizando para ello técnicas de geoquímica orgánica.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Existen trabajos previos sobre la geología, cartografía y paleontología del anticlinorio de Huayacocotla, por mencionar Díaz-Lozano (1916), Burckhardt (1930), Carrillo-Bravo (1965), Cantú-Chapa (1971), Hermoso De La Torre y Martínez-Pérez (1972), Silva-Pineda (1978), Okita (1987), Alexandri y Martínez (1991) realizaron un estudio sobre la génesis del yacimiento y le asignan un origen sedimentario marino; mientras que a depósitos de óxidos de manganeso presentes en esta zona les atribuyen un origen supergénico. Okita (1992) sugiere un ambiente de depósito en una cuenca restringida, esto en base a la fina laminación de los carbonatos de manganeso, además de realizar estudios químicos y mineralógicos en los que observa los cambios de mineralogía que se presentan en el yacimiento. Maynard y Klein (1995) propusieron un modelo para analizar la subsidencia de los depósitos sedimentarios en el área de Molango, Ochoa-Camarillo (1996) estudió la tectónica y realizo la cartografía del área de Molango; sin embargo, ninguno de ellos ha integrado la información química, geológica, paleontológica y cartográfica para interpretar las condiciones deposicionales del ambiente en que se formaron las rocas.

2.2 Geoquímica Orgánica

La Geoquímica Orgánica es la ciencia especializada que estudia los procesos químicos, físicos y biológicos que controlan la estructura y concentración de sustancias orgánicas, ésta ciencia está basada en principios de Química Orgánica y emplea las técnicas analíticas orientadas a la geología sedimentaria.

La geoquímica orgánica surgió en 1936 cuando Alfred Treibs descubrió pigmentos de porfirina (alquil-metaloporfirinas) relacionadas a clorofila en los crudos de petróleo, demostrando que las porfirinas se originaban por la degradación de la clorofila y de este modo, pudo ligar la presencia de bioquímicos en la materia orgánica de los organismos y el registro sedimentario antiguo (McSween *et al.*, 2003).

En varios estudios de geoquímica orgánica han usado biomarcadores, también llamados marcadores biológicos, o fósiles moleculares, utilizados para inferir las probables fuentes de la materia orgánica (Marshall y Fairbridge, 1999).

La preservación de la materia orgánica depende de una compleja interacción entre el contenido de oxígeno del sistema y el tipo de materia orgánica depositada en el mismo. En presencia de oxígeno, la materia orgánica puede remineralizarse y si el material se llega a depositar en un ambiente anóxico éste tiene mayores posibilidades de preservarse.

2.2.1 Biomarcadores

La materia orgánica sedimentaria está estrechamente ligada a las interacciones entre la geología y la biosfera a través de moléculas fósiles llamadas biomarcadores o marcadores biológicos, los cuales proporcionan información sobre las condiciones físicoquímicas y biológicas predominantes del ambiente de depósito en cuestión.

Los biomarcadores son compuestos orgánicos que están formados de carbono, hidrogeno y otros elementos útiles debido a que sus estructuras complejas revelan más información sobre sus orígenes (Peters y Moldowan, 1993). Están presentes en las rocas y sedimentos y sus estructuras son similares o presentan mínimas transformaciones respecto a las moléculas orgánicas. Los marcadores biológicos fósiles están presentes en muestras geológicas en concentraciones menores al 1%formando mezclas complejas, conservan la estructura básica de su moléculas precursoras, de origen biogénico a través del registro geológico, por lo que permiten correlacionar estratigráficamente (García, 1999). Estos tienen menos de 30 nm de diámetro y son variables en cuanto a su estereoquímica, esto es que el espacio entre el arreglo de átomos y grupos que constituyen sus moléculas. Debido a esta variabilidad los biomarcadores fósiles frecuentemente pueden ser asociados directamente a grupos específicos de plantas, animales o bacterias de los cuales proceden.

Los biomarcadores más importantes son: *n*-parafinas, isoprenoides (pristano y fitano), los pigmentos carotenoides y las porfirinas, entre otros. Durante la diagénesis, a través de complejos cambios químicos y bioquímicos, algunos de estos precursores se convierten en formas más estables, los biomarcadores, que son preservados en el registro fósil. De esta manera las peculiaridades estructurales de cada molécula biológica precursora queda reflejada en la molécula del biomarcador al que dio origen. Es pertinente mencionar que no todos los compuestos orgánicos pueden ser biomarcadores; sin embargo, también pueden aportar características o información paleoambiental indirecta, debido a que las condiciones físico-químicas de la paleocuenca permitieron su preservación.

Una característica de los biomarcadores es su estructura, que debe ser suficientemente estable y sobrevivir a los procesos diagenéticos y catagenéticos que eventualmente forman el petróleo.

El campo de utilización de los biomarcadores es muy amplio: caracterización de carbones y petróleos, establecimiento de la madurez de la materia orgánica y los

5

procesos diagenéticos que han sufrido, las características del medio donde se originó, de la fuente mineral y los trabajos de evolución paleoambiental, como el que nos ocupa. Hoy en día los biomarcadores son muy utilizados en los estudios de maduración del aceite crudo y en estudios de correlación. Se han encontrado varios cientos de compuestos que se han utilizado como biomarcadores en aceites, sedimento y rocas, los cuales se han originado principalmente por dos sistemas biosintéticos. Los biomarcadores se han encontrado desde el Proterozoico hasta nuestros días.

Las características distintivas de los biomarcadores según Peters y Moldowan (1993) son:

- Los compuestos muestran una estructura que indica su relación con algún componente de los organismos vivos.

- Las principales características estructurales del compuesto son químicamente estables durante la sedimentación y sepultamiento temprano.

- El compuesto de origen se encuentra en alta concentración en los organismos que muestran una amplia distribución.

Los biomarcadores son poderosos instrumentos geoquímicos en parte porque la mayoría de ellos son totalmente resistentes a la biodegradación (Peters y Moldowan, 1993). Algunos ejemplos de biomarcadores se mencionan en la tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos de biomarcadores. Modificado de Peters y Moldowan, 1993.

Biomarcador	Origen biológico	Ambiente
<i>n</i> C15, <i>n</i> C17, <i>n</i> C19	Algas	Lacustre, marino
<i>n</i> C18	Bact erias	Lacustre, marino
<i>n</i> C27, <i>n</i> C29, <i>n</i> C31	Plantas superiores	Terrestre

nC23-nC31 (Impar)	Algas no marinas	Lacustre
	Fotótrofos	Reductor a anóxico,
Pristano/Fitano (Pr/Ph)(Bajo)	Arqueobacterias	alta salinidad
2, 6, 10, 15, 19-penta- metileicosano	Arqueobacterias	Hipersalino
2, 6, 10, trimetil-7-(3-metil- butil)-dodecano	Algas verdes	Hipersalino
Botriococcano	Algas verdes	Lacustre salobre
	(Botriococcus branuii)	
16-desmetil-botriococcano	Algas verdes	Lacustre, salobre
Monometil alcanos de cadena intermedia	Cianobacterias	Aguas termales, marino
Saturados β-caroteno	Bacterias	Hipersalino
Filocladanos	Coníferas	Terrestre
	Algas (C ₂₇), Algas y	Variaa
C ₂₇ -C ₂₉ Esteranos	plantas superiores (C ₂₉)	vanos
C ₃₀ 24-n-propilcolestanos (4- desmetil)	Algas crisófitas	Marino
	Dinoflagelados/algunas	Lacustro o Marino
4-metilesteranos	bacterias	Lacustre o Marino
Diasterenos	Algas o plantas superiores	Rocas ricas en arcilla
Dipostoropos	Dipoflagolados	Marino
Dinosteranos	Dinonagelados	(Triásico)
25, 29, 20 trianarhanana	Postorioo	Marino anóxico,
25, 26, 50-trishomopano	Dacterias	surgencia
	Destarias	Marino, anóxico,
28, 30-bisnornopano	Bacterias	surgencia
C35 17α, 21β(H)-hopano	Bacterias	Reductor a anóxico
2-metilhopano	Bacterias	Rocas carbonatadas
4β(H)-eudesmano	Plantas superiores	Terrestre
Gammacerano	Bacterias	Hipersalino
18α(H)-oleanano	Plantas superiores	Crotégioo
	(angiospermas)	
Hexahidrobenzohopanos	Bacterias	Anóxico carbonatos-

		anhidrita
Pregnano, homopregnano	Desconocido	Hipersalino
C24 terpenos tetracíclicos	Desconocido	Hipersalino
Escualeno	Arqueobacterias	Hipersalino
Norhopano (C29 hopano)	Varios	Carbonatos/evaporitas
C31-C40 isoprenoides	Metanógenos	No especificado
Aromáticos Benzotiofenos, alquildibenzotiofenos	Desconocido	Carbonatos/evaporitas
Isoprenoides arilo (1-alquil, 2,	Bacterias verdes con	Hipersalino
3, 6, trimetilbenzenos)	azufre	
Trimetilados 2-metil-2- trimetildecilcromanos	Desconocido	Salino

2.2.2 Materia orgánica sedimentaria

La materia orgánica sedimentaria está constituida por debris de organismos tanto vegetales como animales muertos que son sedimentados junto con material clástico, precipitados químicos y bioquímicos *in-situ* o bien transportados y que han sufrido procesos diagéneticos conjuntamente con los materiales geológicos. La materia orgánica tendrá un grado de preservación dependiente de las condiciones físico-químicas de la cuenca que incluye el nivel de oxígeno, presencia de azufre, biodegradación, pH, Eh (Tissot y Welte, 1984).

La materia orgánica está compuesta de carbono e hidrógeno principalmente con mayor o menor concentración de N, O₂ y S. En los sedimentos se reconocen tres tipos de acumulación de materia orgánica:

- La **materia húmica** es el principal constituyente del carbón, mientras que la materia orgánica (MO) que se encuentra en las lutitas negras y bituminosas es sapropélica. El humus constituyente de los suelos es materia orgánica proveniente

de plantas. Suele ser rápidamente oxidada por lo que su potencial de preservación geológica es bajo.

 La turba es también materia orgánica húmica que se acumula en pantanos y ciénegas de agua dulce o salobre con escasa circulación y condiciones anóxicas.
Este material húmico tiene buen potencial de preservación.

- El **sapropel** es materia orgánica (MO) muy finamente dividida que consiste en fitoplancton, zooplancton, esporas, polen y fragmentos muy macerados de plantas superiores. Se acumula en ambientes subacuáticos como lagos, albuferas y cuencas marinas donde los niveles de oxígeno son bajos (Boggs, 1992).

La materia orgánica sedimentaria puede clasificarse de acuerdo a su origen y al ambiente de depósito (Tissot y Welte, 1984):

- Autóctona, si se deriva de la columna de agua sobre el sedimento que la contiene. Los compuestos orgánicos derivados de fitoplacton marino, zooplancton y bacterias, así como los productos de descomposición generados por la acción química y/o heterotrófica en la columna de agua y en los sedimentos.

 Alóctona, si proviene de un ambiente distinto y ha sido transportada hacia el sitio de depósito. De este modo, la materia orgánica derivada de plantas terrestres y llevada hacia sedimentos marinos, vía fluvial o eólica.

Una vez que la materia orgánica es depositada y acumulada durante el proceso de sedimentación a través de una serie de transformaciones óxido-reductoras que se producen en el subsuelo (maduración) son controladas principalmente por el aumento de temperatura que se produce con el aumento de profundidad como consecuencia del gradiente geotérmico o por fuentes locales de calor que no supera los 200-250°C.

De una manera general, esta transformación consiste en la pérdida de oxígeno y nitrógeno en forma de agua, dióxido de carbono (CO2) y amoniaco (NH3) y en el enriquecimiento relativo en hidrógeno y carbono. El proceso lo inician ciertas bacterias anaerobias, pero a medida que aumenta la profundidad del material orgánico éstas desaparecen, quedando controlado a partir de entonces por el aumento de temperatura, en forma de destilación natural de dicha materia orgánica.Según Meléndez(1982) este proceso consta de tres etapas en función de la temperatura: diagénesis, catagénesis y metagénesis (Figura 1).

- Diagénesis: durante esta etapa los sedimentos que experimentan compactación y consolidación, sufren una simultánea disminución en contenido de agua y un aumento de temperatura. La diagénesis se refiere a la alteración biológica, física y química de la materia orgánica en los sedimentos antes de llevarse a cabo cambios significativos provocados por el calor (Peters y Moldowan, 1993). Ésta abarca desde la sedimentación de la materia orgánica a temperatura ambiente hasta 65°C y en ella se producen las primeras transformaciones, que consisten esencialmente en la eliminación de los productos solubles (glúcidos y prótidos) y de nitrógeno y oxígeno (en forma de agua, CO₂ y NH₃), y en la concentración de productos insolubles. Además se forman cantidades importantes de metano (CH₄), que por proceder de la actividad bacteriana, recibe el nombre de gas biogénico o El residuo orgánico que se va concentrando con los gas de los pantanos. productos insolubles se denomina kerógeno y está constituido por una mezcla compleja de moléculas orgánicas de gran número de átomos de carbono. Para lo cual también son necesarias condiciones reductoras o anaerobias en el ambiente de sedimentación que impidan la proliferación de vida bentónica y en particular de organismos excavadores o limícolas que destruyan la materia orgánica acumulada (bioturbación). Durante esta etapa no se generan hidrocarburos, sólo se produce un aumento paulatino de temperatura hasta alcanzar los65°C, en que comienza la destilación del kerógeno, y que se considera arbitrariamente como el límite entre ambas etapas (Meléndez, 1982).

- **Catagénesis:** es el proceso que consiste en la rotura de las moléculas orgánicas para formar cadenas de hidrocarburos a partir de 65°C y hasta los 150°C. Dichas cadenas seguirán rompiéndose a su vez en otras más sencillas según un proceso de destilación natural al aumentar la temperatura, hasta que hacia el final de esta etapa sólo quedan hidrocarburos gaseosos (metano a butano), los tipos de estos hidrocarburos dependen de la composición del kerógeno, y en consecuencia del tipo de materia orgánica original. La máxima generación de gas se localiza precisamente hacia el final de esta etapa, procediendo tanto de la generación directa del kerógeno como de la continua rotura de las cadenas de hidrocarburos líquidos.

- **Metagénesis:** cuando la temperatura ha alcanzado los 150 y hasta 200°C comienza la destrucción de los hidrocarburos al continuar su destilación. El kerógeno produce cantidades cada vez menores de gas, exclusivamente metano y los hidrocarburos existentes se van rompiendo en cadenas cada vez más cortas para dar metano y en última instancia convertirse toda la fracción orgánica (kerógeno e hidrocarburos) en grafito. Sin embargo, si no existen condiciones fuertemente reactivas en profundidad, el metano, que es muy estable, puede permanecer incluso a temperaturas superiores a 300°C. En esta etapa los biomarcadores son severamente reducidos en concentración o se vuelven ausentes debido a que se vuelven inestables (Meléndez, 1982).



Fig. 1. Transformaciones de la materia orgánica sedimentaria durante las etapas de diagénesis, catagénesis y metagénesis (Modificado de Tissot y Welte, 1984).

2.2.2.1 Kerógeno

El kerógeno es la fracción orgánica contenida en las rocas sedimentarias que es insoluble en disolventes orgánicos (se debe al gran tamaño molecular que

presenta). El kerógeno es detrito orgánico macerado que se compone de restos de algas, esporas, polen, resinas y ceras. Bajo condiciones de presión y temperatura, el kerógeno empieza a ser inestable y se produce reagrupamiento en su estructura con objeto de mantener el equilibrio termodinámico precediendo a la generación de hidrocarburos (López Ramos, 2004).

Según Peters y Moldowan (1993) existen 4 tipos de kerógeno, a continuación se describen cada uno de ellos:

 Tipo I: sapropélico. Derivado de esporas, algas planctónicas y algo de material animal fuertemente degradado por acción bacteriana, común en lutitas petrolíferas.Tiene alto H/C(aproximadamente de 1.5 a 1.7) y poco oxígeno (O/C < 0.1); es común en cuencas de agua dulce.

- **Tipo II**: provisto por algas, organismos marinos y detritos de plantas transportados. Resulta un tipo transicional entre el I y el III. Tiene relativamente alta relación H/C (1.2 a 1.5) y baja O/C (aunque más que el tipo I, incluye cetonas y ácidos carboxílicos). Es el tipo de kerógeno más común en cuencas marinas y puede pasar a hidrocarburos por soterramiento.

- **Tipo III**: húmico. Derivado de plantas terrestres (lignito, tanino, celulosa), tiene baja relación inicial H/C(menos de 1.0) y alta O/C.Durante la maduración genera abundante agua y metano. La mayoría de los carbones se forman a partir de kerógeno de este tipo. Frecuentemente continental.

 Tipo IV: residual. Derivado de materia orgánica descompuesta en forma de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP's). H/C < 0.5. No tiene potencial de generación de petróleo.

Estos cuatro tipos de kerógeno son representados con base en su relación H/C contra O/C en un diagrama llamado *Van Krevelen* (Figura 2), el cual es un

13

Método de clasificación de la materia orgánica; fue originalmente desarrollado para caracterizar carbones (Stach, *et al.* 1982).



Figura 2. Diagrama de Van Krevelen que representa los tipos de kerógeno (Modificado de Hunt, 1996).

2.2.2.2 Bitumen

Se le denomina bitumen a la fracción soluble en disolventes orgánicos de la materia orgánica diseminada en las rocas sedimentarias (Durand, 1980), aporta la información sobre el origen y la madurez de una roca madre a través del estudio de los biomarcadores debido a que proporciona información paleoambiental (naturaleza de la MOS, niveles de oxígeno en la columna de agua, actividad bacteriana específica, etc.). Consiste en hidrocarburos *in situ* y otros compuestos orgánicos dispersos dentro de las rocas sedimentarias de grano fino y puede ser extraído mediante disolventes orgánicos (Peters y Moldowan, 1993); constituye del 10 al 20% de la materia orgánica sedimentaria. La cantidad de bitumen extraído es la medida de la maduración de la roca generadora (Álvarez, 2010).

Mayoritariamente está compuesto por alcanos alifáticos y ramificados (95 %) y pueden estar presentes en niveles de trazas, isoprenoides (pristano y fitano), terpenos, hopanos y otros biomarcadores específicos que aportan información fisicoquímica, biológica y paleoambiental.

Los compuestos en bitúmenes se clasifican en cuatro grupos: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos.

La composición del bitumen refleja su procedencia; por ejemplo, el material orgánico que procede de algas está compuesto predominantemente por hidrocarburos saturados, especialmente compuestos cíclicos. Por otro lado, las *n*-parafinas de cadena larga y algunos ácidos grasos parecen ser derivados de plantas terrestres. La concentración de hidrocarburos saturados en general, y de *n*-alcanos en particular, se incrementa en el bitumen al aumentar el grado de catagénesis. Así, los *n*-alcanos probablemente constituyen el 5% de un bitumen diagenético, 10% de un bitumen catagénico y 15% de un reservorio de petróleo (Ángeles, 2006).

En general las rocas sedimentarias poseen poca cantidad de MO en promedio de 1.5%, en las lutitas y limolitas es de 2.1%, en carbonatos 0.29%, en areniscas 0.05%. En algunas rocas tal es el caso de las lutitas negras o fangolitas bituminosas en las que su concentración es 3-10%. En las lutitas petrolíferas (oil shales) la MO supera el 25%, mientras que en las rocas carbonosas puede ser mayor a 70%. Las rocas ricas en MO son muy escasas pues constituyen menos del 1% del volumen total de sedimentos y rocas sedimentarias. No obstante son de gran importancia como proveedores de combustibles (Pettijohn, 1964).

La preservación de la materia orgánica depende de una compleja interacción entre el contenido de oxígeno del sistema y el tipo de materia orgánica depositada en el mismo. En presencia de oxígeno, la materia orgánica puede remineralizarse. Por el contrario si la preservación de la materia orgánica se deposita en un ambiente anóxico es probable que se preserve. La preservación puede ocurrir en aguas superficiales altamente productivas subyacentes de los sedimentos.

2.2.3 Cromatografía de Gases-Masa

La cromatografía de gases es una técnica de separación y análisis en la que la muestra se disuelve, volatiliza e inyecta en la columna cromatográfica. La fase móvil no interacciona con las moléculas del analito lo único que hace es transportar el analito a través de la columna. El proceso inicia cuando los componentes de la mezcla se distribuyen entre la fase estacionaria y la fase móvil. Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

La asociación de las dos técnicas, GC ("Gas Chromatography") y MS ("Mass Spectrometry") da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas. La utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas requiere sistemas especiales de conexión. En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles.

El único obstáculo serio a la hora de realizar su acoplamiento es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío. Actualmente, el acoplamiento directo resulta fácil cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar, que es el caso más habitual.

En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma o "TIC" (total ion current). En efecto, la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico gaussiano de área proporcional a la concentración del compuesto detectado.

En el caso de mezclas complejas, el cromatograma obtenido puede presentar muchos picos, algunos de ellos muy próximos, resultando difícil la identificación rápida y fiable de algún compuesto de interés. Cuando se desea explícitamente localizar la presencia de uno o varios compuestos determinados, de espectro conocido, con la mayor rapidez o con la máxima sensibilidad posible se recurre a

17

la técnica de detección SIR ("selected ion recording"). En esta modalidad de trabajo se detectan solamente algunas masas de interés, en lugar de trabajar con el total de los iones. De esta forma, se aumenta la selectividad del método, reduciéndose las interferencias.

La técnica ioniza las moléculas en alto vacío, registra abundancia de los iones y los clasifica de acuerdo a cada una de las masas. Consiste en bombardear una muestra con un haz de electrones de alta energía, las colisiones entre los átomos en estado gaseoso producen iones positivos al liberarse un electrón de cada átomo o molécula. Estos iones positivos se aceleran al pasar entre dos placas. La trayectoria de lo iones más pesados es menor que la de un ion ligero,con lo que la menor relación m/e describen una curva con mayor radio que los iones con mayor valor en esta relación m/e, de manera que se pueden separar los iones con cargas iguales pero distintas masas.

La masa de cada ion está determinada por la magnitud de su desviación. Por último, los iones llegan al detector que registra una corriente para cada tipo de ion. La cantidad de corriente que se genera es directamente proporcional al número de iones de modo que puede determinar la abundancia.

2.3 Ambientes sedimentarios

Un ambiente sedimentario se puede definir como el punto geográfico en que se realizan procesos sedimentarios que pueden individualizarse de las zonas limítrofes por sus características físicas, químicas y biológicas, que van a determinar las propiedades del sedimento (Rigby, 1972).

La clasificación de los ambientes sedimentarios está definida por la interrelación de los procesos de sedimentación y la morfología de una región especifica; es decir, tales procesos y las características morfológicas del área influirán en forma directa en la textura de la roca resultante es decir, la forma, tamaño, composición

y su arreglo interno, también lo hará en su estructura y tipo de estratificación. (Valle González y Oviedo de León, 1979).

La clasificación de los ambientes sedimentarios se divide en tres: el ambiente continental, el de transición y el marino. Se reconocen dos procesos que influyen en la formación y depósito de sedimentos, estos procesos intervienen directamente en el resquebrajamiento, fragmentación, transporte y sedimentación de rocas preexistentes así como su posterior litificación. El primero de ellos es el proceso ciclo erosivo; está dado por el intemperismo, la erosión y transporte. El segundo es el ciclo constructivo que comprende la depositación y diagénesis.

- **Continentales:** dominados por la erosión y la deposición asociada a corrientes, los sedimentos depositados en los ambientes continentales reciben una fuerte influencia del clima, las corrientes son el agente dominante de la alteración del paisaje, erosionando más tierra y transportando y depositando más sedimentos que cualquier otro proceso generando así los depósitos fluviales; pero por otra parte la obra del viento forma los depósitos resultantes se llaman eólicos. (Tarbuck y Lutgens, 2005)

- **Marinos:** los ambientes deposicionales marinos se dividen en función de su profundidad. Todos los sedimentos que se originan en el sistema marino se depositan dentro de un cuerpo de agua, sin embargo, dependiendo de la posición dentro de la cuenca.

- **Transicionales:** la línea de costa es la zona de transición entre los ambientes marino y continental, aquí se encuentran los depósitos de arena y grava denominados playas. A lo largo y cerca de la costa el trabajo de las olas y las corrientes distribuye la arena, creando islas barrera, sistema de lagunas, bahías, estuarios, planos de marea y los deltas que son los subsistemas más importantes de los ambientes de transición (Tarbuck y Lutgens, 2005). Se encuentran fuertemente influenciados por regresiones y transgresiones marinas, dominados por la dinámica de las olas, mareas y corrientes.

19

El usar biomarcadores en cualquier interpretación de ambientes deposicionales sedimentarios es útil ya que se obtiene información molecular sobre las fuentes biológicas de la materia orgánica, preferiblemente en combinación con información petrográfica. El conocimiento de los tipos de organismos presentes en la material orgánica sedimentaria pueden dar una indicación del marco paleogeográfico y de la paleoproductividad de la columna de agua (Brasell y Eglinton, 1983).

CAPÍTULO III

ÁREA DE ESTUDIO

3.1 Localización y vías de acceso

El municipio de Molango está situado al norte del estado de Hidalgo. Geográficamente se localiza a los 20º 47' 04" de latitud norte y a 98º 43' 03" de longitud oeste y a una altitud de 1 620 msnm. Colinda al norte con el municipio de Tepehuacán de Guerrero, al sur con Metztitlán y al oeste con Tlahuiltepa, Juárez y Eloxochitlán. El municipio cuenta con una superficie de 246.7 km².

Específicamente Naopa se encuentra aproximadamente a 10 km al Noroeste de la cabecera municipal, Molango, Hgo., y a 11 km al sur de Otongo, Hgo. Naopa tiene un área de aproximadamente 0.24 km².

El Tajo Naopa se encuentra comunicado por un camino de obra a mano que tiene una longitud de 7 km y entronca a la carretera federal no. 105 Pachuca-Tampico vía corta en el km 139, en un lugar denominado Tlaxcango (Figura 3).





3.4 Fisiografía

El área se encuentra ubicada dentro de la Provincia Fisiográfica de la Sierra Madre Oriental (Ortega - Gutiérrez *et al.*, 1995), particularmente dentro del Anticlinorio de Huayacocotla (Carrillo-Bravo, 1965), también se encuentra formando parte de la zona conocida como Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas (Sedlock *et al.*, 1993). Desde un punto de vista geológico – tectónico, se enmarca en el terreno "Sierra Madre" definido por Campa y Coney (1983). El relieve de la zona es sumamente abrupto presentando elevaciones entre 600 y 1300 msnm: estas por reflejo de la erosión de las rocas sedimentarias, las cuales se caracterizan por presentar pliegues paralelos de plano axial subvertical además de cabalgaduras al igual que el resto de la Sierra Madre Oriental, cuyo relieve se debe a la deformación de rocas mesozoicas y de su complejo basal, las cuales fueron levantadas y comprimidas formando pliegues, cabalgaduras, valles estructurales en los sinclinales y serranías en los anticlinales durante la orogenia Laramide (Eguiluz, 2000).

CAPÍTULO IV

GEOLOGÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO

4.1 Geología regional

La columna geológica regional está representada por un complejo metamórfico basal del Precámbrico, sobre el cual descansan 2500 m de espesor de sedimentos del Paleozoico y Mesozoico que a su vez fueron cubiertos parcialmente por productos volcánicos que consta de rocas basálticas-andesíticas del Terciario y material aluvial reciente depositado en valles y cursos de arroyos y ríos (Figura 4).

El yacimiento de manganeso estratiforme se presenta en la base de la Formación Chipoco de edad Jurásico Superior y que es objeto de este estudio.

PRECÁMBRICO

Gneis Huiznopala

El basamento en esta región se caracteriza por rocas metamórficas regionales descritas por Von Kuegelgen (1958) y definidas posteriormente por Fries y Rincón-Orta (1965) quienes las nombran como Gneis Huiznopala. Los afloramientos de roca metamórfica se presentan en el núcleo del Anticlinorio de Huayacocotla en la zona de Molango. Estas rocas corresponden principalmente con paragneises y ortogneises granulíticos, meta-anortositas y gneises gabroicos (Martínez-Pérez, 1962; Ortega-Gutiérrez *et al.*, 1997; Lawlor *et al.*, 1999), asociados a brechas tectónicas que las ponen en contacto con rocas sedimentarias paleozoicas y mesozoicas. La edad atribuida mediante datación geocronométrica Sm/Nd en granates es de 1200 Ma (Grenviliano) (Ruíz *et al.*, 1988). El Gneis Huiznopala ha sido relacionado con el Gneis Novillo, también de edad Grenvileana (Carrillo-Bravo, 1961; Martínez-Pérez, 1962) y también considerado parte del bloque Oaxaquia (Ortega-Gutiérrez et al., 1995).

Hacía la zona norte del Distrito Manganesífero de Molango (Alexandri y Martínez, 1991) aflora el Gneis Huiznopala en el arroyo de Chipoco y los gneises en esta localidad se presentan de color gris verdoso con abundantes cristales de hornblenda que han sido clasificados petrográficamente como gneises cuarzofeldespáticos (Carrillo-Bravo, 1965).



Figura 4. Columna geológica generalizada de la región de Molango. Modificada de Olivares-

Robles, 1978.

PÉRMICO

Formación Tuzancoa

Este conjunto litológico originalmente fue atribuido a la Formación Guacamaya, definida por Carrillo-Bravo (1965) en el cañon de Huizachal-Peregrina, en el estado de Tamaulipas, constituida por una secuencia de arenisca y lutita marina con intercalaciones de conglomerado y caliza fosilífera de edad Wolfcampiano-Leonardiano (Pérmico Inferior). Sin embargo, estudios posteriores realizados por Rosales-Lagarde (2002, 2005) en estos afloramientos paleozoicos permitieron diferenciarlos de la Formación Guacamaya y reporta importantes diferencias litológicas y petrogenéticas, por lo que las redefine como Formación Tuzancoa.

La Formación Tuzancoa se caracteriza de acuerdo a sus litofacies en: volcánica, turbidítica siliciclástica, turbidítica volcanoclástica, flujos de detritos calcáreos y conglomerática. Éstas se repiten e interdigitan predominando como matriz la turbidítica volcanosedimentaria relacionada a expansión de fondo oceánico (*rift*).

En la región cercana a Tianguistengo presenta numerosas unidades turbidíticas con secuencias tipo *bouma* completas (Arellano-Gil *et.al.*, 1998). En algunos puntos en el estado de Hidalgo se encuentra en contacto discordante sobreyaciendo al Gneis Huiznopala y en su contacto superior es sobreyacida, también discordantemente, por los lechos rojos de la Formación Huizachal del Triásico Superior (Arellano-Gil *et.al.*, 1998).

Esta unidad paleozoica presenta abundante fauna de fusulínidos, braquiópodos, pelecípodos, así como trilobites (Sour-Tovar *et al.*, 2005). Con base en lo anterior le asignó una edad del Wolfcampiano y posiblemente Leonardiano en su cima.

TRIÁSICO

Formación Huizachal

Consta de una secuencia de areniscas de color rojo a rosado, o pardo; arenisca cuarcítica de grano muy fino y de color gris claro, conglomerados cuarcíticos de color gris, los cuales contienen fragmentos de cuarzo, arenisca y arenisca conglomerática de color gris verdoso reportados por Carrillo- Bravo (1965) en el Anticlinorio de Huayacocotla.

Esta formación fue descrita originalmente por Imlay (1948), tomando como localidad tipo una sección situada al SO del valle de Huizachal, aproximadamente a 20 km. al S-SO de Ciudad Victoria, Tamaulipas.

La Formación Huizachal tiene una amplia distribución en la región de Molango y aflora hacia el oriente de Naopa, en el camino que comunica Ixtlahuaco con Calnali, así como en los ríos Pochutla y Moyutla. Esta formación descansa discordantemente sobre la Formación Tuzancoa y subyace también discordantemente a la Formación Huayacocotla. Hacia la parte superior de dicha Formación se encuentran entre los planos de estratificación, plantas del género *Holofitaceas*, identificadas como Otozamites; Estas plantas son importantes como fósiles índice, debido a que son representativas del Triásico Superior. (Silva-Pineda,1963; Olivares-Robles.1978).

JURÁSICO INFERIOR

Formación Huayacocotla

Fue descrita en el año 1948 formalmente por Imlay, Cepeda, Álvarez y Díaz en un reporte para la *American Association of Petroleum Geologist* (AAPG). La localidad tipo de ésta formación se localiza en un tramo a lo largo del río Vinasco, al sur de Huayacocotla, Veracruz. (Carrillo-Bravo, 1965). Está compuesta, de la base a la

cima, por conglomerado formado por fragmentos de arenisca y lutita cementadas por material arcillo-arenoso de color gris oscuro.

En la región del Distrito Manganesífero la Formación Huayacocotla se encuentra subyaciendo discordantemente al Formación Cahuasas, y sobreyace, también en discordancia, a la Formación Huizachal. En la región de Naopa, se encuentra sobreyaciendo discordantemente a rocas precámbricas y a la Formación Tepexic.

En base a su contenido fosilífero, a la Formación Huayacocotla, se le ha asignado una edad Sinemuriana Superior (Esquivel-Macías *et al.*, 2005), pero también es probable que contenga sedimentos del Pliensbachiano (Carrillo-Bravo, 1965). El miembro superior está constituido principalmente por arenisca, lutita y limolita con flora continental, por lo que se sugiere un ambiente fluvial para su deposición (Ochoa-Camarillo *et al.*, 1998).

JURÁSICO MEDIO

Formación Cahuasas

Fue definida por Carrillo-Bravo (1958) como una secuencia de más de 1000 m. de espesor de arenisca, conglomerado y limolita de color rojo, que aflora en la porción central de la Sierra Madre Oriental (estados de Hidalgo y Veracruz) y al sur de la región petrolera de Pánuco-Ébano (Carrillo-Bravo,1965). La localidad tipo se encuentra en el Rancho Cahuasas, sobre el río Amajac, al SE de Chapulhuacán, Hidalgo.

Según Ochoa-Camarillo (1998) consta de dos litologías, por brechas y conglomerados de color rojizo y por limolita y arenisca masiva de color rojo y verde; éstas observaciones realizadas en la región de Molango. También existen

afloramientos en el río Chinameca (área de Tianguistengo) y en la zona del río Claro, donde se observan areniscas de color gris y verde (Carrillo-Bravo, 1965).

Debido a que la Formación Cahuasas carece de fósiles su edad se ha determinado entre el Aleniano y el Batoniano mediante amonites presentes en las rocas que le supra e infrayacen (Ochoa-Camarillo et.al., 1998).

Ochoa Camarillo (1998) propone un ambiente de depósito de abanico aluvial, de planicie aluvial por encima de la supramarea, de planicie aluvial marina y de inundación fluvial.

Formación Tepexic

La Formación Tepexic fue descrita formalmente por Erben (1956) denominándola "Calcarenita Tepexic". Junto con la Formación Santiago representa la base de denominada Serie Huasteca, depositada en el Este de México sobre rocas continentales de la Formacion Cahuasas y en ocasiones sobre rocas ígneas (Cantú-Chapa, A., 1998).

La Formación Tepexic está compuesta hacia su base por calcarenita que varía de color gris a gris oscuro con intercalaciones de lutita calcárea, dispuestas en capas de poco espesor y que presentan abundantes pelecípodos (Peralta- Maldonado, 1985). Hacia la cima muestra una secuencia de caliza impura de color gris a gris oscuro, así como calizas de grano grueso con abundantes granos de cuarzo. La localidad tipo de esta formación se localiza en un punto cercano a la Planta Hidroeléctrica Tepexic, perteneciente a la presa de Necaxa en el estado de Puebla.

Descansa concordantemente sobre la Formación Cahuasas, y en algunas zonas donde no existe esta última, sobreyace a la Formación Huayacocotla en discordancia angular (Ochoa-Camarillo *et al.,* 1998).

Según Ochoa-Camarillo (1998) la Formación Tepexic se depositó en un ambiente de plataforma muy somero, cercano a la costa, esto evidenciado por la estratificación ondulada y la presencia de oncolitos y oolitos.

La depositación de la Formación Tepexic indica un cambio notable en la naturaleza química de los sedimentos, lo que indica dos inicios, el de la sedimentación de los carbonatos y el de una fase transgresiva que duró hasta el Cretácico Superior.

JURÁSICO SUPERIOR

Formación Santiago

Fue propuesta originalmente por Reyes (1964) llamándole "lutita Santiago" a la parte arcillosa de la Formación Tamán. Antes de ser elevada al rango de Formación, sus estratos fueron tomados en cuenta como una parte de la Formación Tamán (Suter, 1980).

Ya hacia 1971 fue definida formalmente por Cantú-Chapa como una secuencia sedimentaria de limolitas calcáreas y carbonosas que varían de color gris oscuro a negro y que presentan intercalaciones de capas de caliza con espesores de 40 centímetros aproximadamente. Los afloramientos de esta formación están restringidos a los núcleos de los Anticlinorios de Huayacocotla y Pisaflores (Suter, 1980). En la región de Molango está constituida por un paquete de limolita negra calcárea; existiendo ocasionalmente capas de caliza (Ochoa-Camarillo *et al.* 1998).

La Formación Santiago descansa concordantemente sobre la Formación Tepexic (Erben., 1956) y en al área de Huiznopala descansa sobre el Gneis Huiznopala (Ochoa-Camarillo *et al.*, 1998). En la zona de estudio la Formación Santiago subyace concordantemente a la facies manganesífera de la Formación Chipoco.

En base a su contenido fosilífero se le asignó una edad de Calloviano-Oxfordiano (Alexandri y Martínez, 1991). La composición limolítica calcárea de la Formación Santiago y la ausencia de fósiles en su parte media, señala que se depositó en condiciones marinas tranquilas reductoras en facies de cuenca (Pedrazzini y Basañez-Loyola, 1978; Ochoa-camarillo *et al.*, 1998).

Horizonte Manganesífero

El horizonte de manganeso está formado por caliza manganesífera con intercalaciones de lutita de color gris y estratificación delgada a mediana con ocasionales horizontes de pirita de 1 a 2 mm de espesor. Presenta fracturamiento de bajo grado, el cual generalmente está relleno de calcita y de rodocrosita hacia la base del horizonte. En algunas zonas presenta contenido faunístico, caracterizado principalmente por pelecípodos y amonites característicos del Oxfordiano Superior Imlay (1948).

La mineralización se presenta como carbonato de manganeso estratiforme que consta de rodocrosita, kutnohorita, calcita rica en manganeso y como mineral supergénico óxido de manganeso (pirolusita).

El estrato de mineral de carbonato (manto) consta de rodocrosita de grano fino y materia orgánica dispersa, magnetita y maghemita pero generalmente sólo pequeñas cantidades de pirita (Okita, 1992).

Los óxidos son productos de la meteorización secundarios de los horizontes de carbonato de Mn (Alexandri y Martínez, 1988).

El espesor total de este horizonte o "facies manganesífera" de la Formación Chipoco es de aproximadamente 75 m; sin embargo, la parte de interés económico varía en espesor entre 8 y 10 m. En la zona de carbonatos con alto contenido de manganese (27 y 30 %) las capas son laminares, físiles y de poco espesor; presentando en algunos pliegues crucero bien definido (Peralta-Maldonado, 1985). Mientras que hacia su parte superior, donde la concentración de manganeso va disminuyendo, los estratos tienden a engrosarse hasta 1 m.

Este horizonte se encuentra subyacido de manera concordante por la Formación Santiago (Ochoa–Camarillo, 1998).

Laminaciones finas y texturas coaguladas sugieren deposición en un ambiente marino restringido (Okita, 1992).

Formación Chipoco

Se define Formación Chipoco al conjunto de rocas sedimentarias dispuestas en una alternancia de calizas cristalinas y lutitas calcáreas de color gris oscuro, las cuales representan la transición entre el depósito de cuenca y de plataforma (Aguayo- Camargo, 1977).

La Formación Chipoco, a la que Cantú-Chapa (1969 y 1971) llamó "Miembro San Andrés" de la Formación Tamán, fue definida originalmente por Hermoso de la Torre y Martínez-Pérez (1972) como: "una litología mixta, compuesta por *grainstones* y *mudstone* de color gris oscuro, que alterna con lutita calcárea. Presentando en algunas capas clásticas sedimentación graduada y estratificación lenticular. La localidad tipo se encuentra en el tajo Tetzintla, cerca de la localidad denominada Chipoco, zona de explotación manganesífera por la compañía minera Autlán. Ochoa-Camarillo (1996) distingue cuatro unidades litológicas de esta formación:

Miembro 1: Constituido por caliza manganesífera con intercalaciones de lutita calcárea.

Miembro 2: Caracterizada por arenisca calcárea con intercalaciones de lutita calcarea arenosa.

Miembro 3: Presenta limolita y lutita calcárea con intercalaciones de caliza arcillosa.

Miembro 4: Constituida por una secuencia de caliza interestratificada en forma rítmica con lutita negra.

El miembro 1 (figura 5), también llamado facies manganesíferas de la Formación Chipoco, se encuentra distribuido ampliamente en el distrito manganesífero de Molango y está constituido por calizas manganesíferas con intercalaciones de lutitas que varían de color gris oscuro a negro; las calizas son rocas físiles y sus fracturas se presentan rellenas de calcita y ocasionalmente rodocrosita (Olivares-Robles, 1978; Alexandri y Martínez, 1986).

El espesor total de las calizas manganesíferas fluctúa entre los 75 y 85 m; sin embargo, el espesor de importancia económica solo es de 8 a 10 m y se ubica en la parte basal de la Formación Chipoco, sobreyaciendo concordantemente a la Formación Santiago. En algunos puntos sobreyace de manera concordante sobre el Gneis Huiznopala (Camarillo-Ochoa *et al.*, 1998). La Formación Chipoco se encuentra sobreyacida por la Formación Pimienta.

Existen diversas opiniones sobre el ambiente de depósito de la Formación Chipoco, algunos autores proponen que corresponde a un ambiente sedimentario marino de plataforma somera. Pedrazzini y Basañez (1978) suponen un cambio transicional de sedimentos someros y profundos para esta formación. Basáñez y Fernández (1989) consideran que el carácter litológico de la Formación Chipoco corresponde a un ambiente somero cubierto por facies pelágicas transgresivas. Ochoa-Camarillo (1998) propone que el depósito ocurriera en un ambiente de cuenca, mientras que Hermoso de la Torre y Martínez (1972) proponen que ésta formación se depositó en un ambiente de talud.

La edad del Kimeridgiano temprano-Titonioano temprano que se le asigna a la Formación Chipoco se basa en amonites de los géneros *Idoceras y Glochiceras* (Cantú-Chapa, 1971).





Modificada de Olivares-Robles, 1978.

Formación Pimienta

La Formación Pimienta fue propuesta originalmente por Heim (1926) para una secuencia de sedimentos arcilloso-calcáreos de coloración obscura y estratificación delgada que incluye capas de pedernal negro (Carrillo-Bravo, 1965; Ochoa- Camarillo *et al*, 1998).

Suter (1990) describe a la Formación Pimienta como una secuencia de lutita de color café - rojizo y grisáceo, caliza arcillosa oscura y limolita que se presentan en capas delgadas con nódulos de pedernal. Su espesor es de aproximadamente 300 m, pero este varía considerablemente en una u otra localidad, condicionada por la actividad tectónica (Peralta-Maldonado, 1985).

La localidad tipo de la Formación Pimienta se localiza en el Rancho del mismo nombre, situado a aproximadamente 300 m al Oeste de la carretera México-Laredo, en el estado de San Luis Potosí.

La Formación Pimienta se encuentra aflorando hacia el SW de Naopa, extendiéndose ampliamente en dirección NW-SE (Olivares-Robles., 1968). También se encuentra aflorando sobre la Carretera Federal 105, a la altura de la localidad de Nonoalco, donde muestra pliegues de tipo chevron.

En afloramientos cercanos al distrito manganesífero de Molango, esta formación se encuentra constituida por estratos de 5 a 30 cm de caliza negra con intercalaciones rítmicas de lutita negra en espesores de 1 a 5 cm. (Ochoa-Camarillo *et al.*, 1998).

La Formación Pimienta sobreyace transicional y concordantemente a la Formación Chipoco. Este límite está marcado en la zona donde la micrita de la Formación Pimienta se vuelve más arcillosa (Olivares-Robles., 1978); además, la presencia de pedernal y los pliegues de tipo chevrón que se presentan dentro de la Formación Pimienta son un criterio para poder diferenciar la parte inferior de la Formación Pimienta de la parte superior de la Formación Chipoco (Ochoa-Camarillo *et al.*, 1998). Es sobreyacida también de manera concordante por rocas del Cretácico Inferior correspondientes a la Formación Tamaulipas Inferior (Carrillo-Bravo, 1965).

La edad Titoniana de la Formación Pimienta se determinó en base a la presencia de amonites (Cantú-Chapa, 1971). Ochoa-Camarillo (1998) propone un ambiente de depósito pelágico para esta formación.

Con base en la microfauna pelágica que contiene y a su arcillosidad se considera que la Formación Pimienta corresponde a un ambiente de Cuenca intraplatafórmica de tipo euxínico (Pedrazzini y Basáñez, 1976 y 1978).

TERCIARIO

Formación Tlanchinol

La Formación Tlanchinol está formada por rocas ígneas extrusivas de tipo basáltico a riolítico y algunos depósitos piroclásticos. Las cuales descansan en discordancia angular, en ocasiones, sobre el Precámbrico (Gneis Huiznopala) y otras sobre sedimentos marinos pérmicos, jurásicos o cretácicos (Ochoa-Camarillo, 1996).

En la figura 6 se muestra la geología del distrito manganesífero de Molango.



Fig. 6. Geología del distrito manganesífero de Molango.

4.2 Geología del yacimiento

En el área de estudio afloran únicamente rocas sedimentarias del Jurásico, las cuales están representadas por las siguientes formaciones (tabla 2).

Formación Huayacocotla (Jih), consta yendo de la base a la cima, por un conglomerado compuesto por fragmentos de cuarzo de diferentes tamaños y de areniscas cementadas por material arcillo-arenoso y lutitas de color gris oscuro; se encuentra aflorando ampliamente enmarcando al yacimiento, se encuentra sobreyaciendo discordantemente a rocas precámbricas y a la Formación Tepexic.

Formación Tepexic (Jsx) está constituida por calizas arcillosas de textura arenosa, con intercalaciones de lutitas calcáreas, ambas de color gris oscuro; presentan abundantes fósiles de las familias de los ostrácodos y rudistas. Se distingue por presentar pequeños acantilados y por el color pardo amarillento que presenta al intemperizarse. Se encuentra ampliamente distribuida en la barranca de Tetzintla, así como en la carretera dé Casetas a Chachala, en algunos cortes de la carretera federal no. 105 y en varios afloramientos en el poblado de Otongo, Hgo.

Formación Chipoco (JsChp) actualmente se define como una secuencia de calizas limolitas calcáreas alternadas. ambas de color gris oscuro, ٧ presentándose en estratos delgados y medianos. El horizonte manganesífero está integrado en esta formación; dicho horizonte se encuentra en la base, constituida por una secuencia de calizas manganesíferas de grano fino de color gris oscuro a que se intemperizan a color pardo, de estratificación laminar. negro, Ocasionalmente presenta laminaciones de 1 a 2 mm; presenta fracturas rellenas de cuarzo, calcita y en ocasiones rodocrosita. Su localidad tipo se encuentra en el poblado de Chipoco, Hgo. Se compone yendo de la base a la cima, por una capa brechoide de aproximadamente 0.50 m de caliza manganesífera con porcentajes de Mn sobre ésta se encuentran 7 m de espesor de calizas manganesíferas, las

cuales representan el horizonte económico de la mina de Tetzintla, Con matriz de grano fino y estratificación laminar; hacia la parte superior los estratos tienden a engrosar hasta 1 m de espesor a medida que disminuye el contenido de Mn hasta 10%; este espesor es aproximadamente de 18 m. Sobre este paquete de rocas se encuentra una secuencia rítmica de calizas cristalinas color gris claro y limolitas calcáreas de color gris oscuro. En las zonas donde aflora el horizonte manganesífero se presenta la transformación de carbonatos a óxidos producida por procesos de meteorización, originándose el enriquecimiento secundario del horizonte manganesífero. De acuerdo con Hermoso de la Torre (1974), la Formación Chipoco tiene espesor de 207 m.

Formación Santiago (JsS), compuesta por limolitas de color gris oscuro a negro, que contienen pirita diseminada, además de amonites, presenta fractura subconcoide; contiene intercalaciones de calizas arcillosas en capas de 40 cm de espesor, además en la parte superior de la formación presenta abundantes concreciones negras calcáreas, donde frecuentemente se encuentran amonites bien conservados. En el área de estudio presenta un espesor estimado de 100 m, y se encuentra supraciendo a la Formación Tepexic y subyaciendo concordantemente al horizonte manganesífero, a esta formación se le asigna una edad oxfordiana.

TABLA DE CORRELACIÓN ESTRATIGRÁFICA										
ERA	PERIODO	ÉPOCA	EDAD	ÁREA TETZINTLA	ÁREA NAOPA	ÁREA NONOALCO				
C E N O 7		HOLOCENO	RECIENTE			ALUVIÓN				
	COATERNANIO	PLEISTOCENO	CALABRIANO							
	T E R	PLIOCENO	ZANCLEANO	VOLCÁNICAS	VOLCÁNICAS	S VOLCÁNICAS				
			TORTONIANO			Concerning of the standard and standard and standard in				
		MIOCENO	SERRAVALIANO		///////					
			LANGHIANO BURDIGALIANO		CONGLOMERA					
			AQUITANIANO							
õ	С	OLIGOCENO	RUPELIANO							
Ĭ	I A R I O		PRIABONIANO							
C		EOCENO	BARTONIANO	//////						
0			LUTETIANO							
			YPRESIANO			///////				
			THANETIANO		///////	///////				
		PALEOCENO	DANIANO		X//////	V///////				
0	C R E T	SUPERIOR	MAE STRICHTIANO		(//////	///////				
			CAMPANIANO SANI ONIANO			////////				
			CONIA CIANO I URONIANO		///////	////////				
IVI			CE NOMANIANO		///////	///////////////////////////////////////				
F	A C	INFERIOR	ALBIANO APTIANO		///////	////////				
-	Ĭ		NEO BARREMIANO		///////	///////////////////////////////////////				
S	ċ		MIA VALANGINIANO		///////	TAMAULIPAS				
	0		BERRIASIANO		///////	INFERIOR (Kit)				
0		SUPERIOR	TITONIANO		///////	PTMTENTA (JSp)				
-	U U		KIMMERIDGIANO	CHIPOLO(Jsch)	CHTPOCO(Jsch)	I A M A N (JSI)				
2	R			S A N T I A G O (JSS)	MIE MBRO MANGANE SIFERO	MIE MBRO MANGANE SIFERO				
					SAN LAG () (JSS)	SANTIAGO (Jss)				
ó	Á		CALLOMANO	TEPEXIC (Jsx)	TE P E XIC (Jss)	SANTIAGO(Jss)				
ó	ÁS	MEDIO	CALLOVIANO BATONIANO	TE P E X I C (Jsx) C A H U A S A S (Jmc)	TE PE XIC (Jss)	S A N T I A G O (Jss)				
Ó I	ÁSI	MEDIO	CALLOVIANO CALLOVIANO BATONIANO BAJONIANO	TE P E X I C (Jsx) C A H U A S A S (Jmc)	TEPEXIC (Jss)	S A N TI A G O (Jss)				
Ó I C	Á S I C O	MEDIO	OX+ONDATIO CALLOVANO BATONIANO BATONIANO AALANIANO AALANIANO TOARCIANO DUFUGBACIUM NO	TE P E X I C (Jsx) C A H U A S A S (Jmc)	TEPEXIC (Jss)	S A N T I A G O (JSS)				
о́ I С	Á s – c o	MEDIO	CALLOVANO CALLOVANO BATONANO BAJONANO AALANIANO TOARCIANO PLIENSBACHIANO SINEMURIANO	TE PE XIC (Jss) C A H U A S A S (Jmc) H U A Y A C O C O T L A (Jm)	SARTIAGO (JSS) TE PEXIC (JSS) HUAYACOCOTLA (JIII)	S A N T I A G O (JSS)				
ó I C O	Á S C O	MEDIO	OXI ORDARIO CALLOVARIO BATONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHIANO SINE-NURIANO HETTANGIANO	TE PE XIC (Jss) C A H U A S A S (Jmc) H U A Y A C O C O T L A (Jh)	SARTIAGO (JSS) TE PEXIC (JSX) HUAYACOCOTLA (JIh)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O	Á S I C O	MEDIO INFERIOR SUPERIOR	OXFORDARIO CALLOVARIO BATONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHIANO NENSBANO HETTANGIANO NORIANO	TE PEXIC (Jss) C A H U A S A S (Jmc) H U A Y A C O C O T L A (Jih) H U I Z A C H A L (Tih)	SARTIAG 0(J95) TE PEXIC (J93) HUAYACOCOTLA (Jih)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O	Á S I C O TRIÁS	MEDIO INFERIOR SUPERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BATONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHIANO NETTANGIANO HETTANGIANO INORIANO CARNIANO	TE PEXIC (Jss) C A H U A S A S (Jmc) H U A Y A C O C O T L A (Jih) H U I Z A C H A L (Tih)	SARTIAG 0(J35) TE PEXIC (J3x) HUAYACOCOTLA (Jih)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O	Á S I C O T _{RIÁSICO}	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHIANO SINE MURIANO HETTANGIANO NORIANO CARNIANO ANISIANO	TE PE XIC (Jss) C A H U A S A S (Jmc) H U A Y A C O C O T L A (Jih) H U I Z A C H A L (Tih)	SARTIAGO (J38) TE PEXIC (J3x) HUAYACOCOTLA (J1h)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O	Á S I C O TRIÁSICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO HETTANGIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO ANISIANO ANISIANO	TE PE XIC (Jss) C A H U A S A S (Jmc) H U A Y A C O C O T L A (Jih) H U IZ A C H A L (Tih) T U Z A N C O A (PIt)	SARTIAGO (JSS) TE PEXIC (JSX) HU AYACOCOTLA (JIII)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O	Á S I C O TRIÁSICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO ANISIANO ANISIANO SCYTIANO	TE PE XIC (Jss) C A HU A S A S (Jmc) HU A Y A C O C O T L A (Jih) HU I Z A C H A L (Tih) TU Z A N C O A (Pit)	SARTIAGO (J98) TE PEXIC (J9x) HUAYACOCOTLA (JIII)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O P A L	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO ANISIANO ANISIANO SCYTIANO	TE PEXIC (Jss) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (Pit)	SARTIAGO (J98) TE PEXIC (J9x) HUAYACOCOTLA (JIII)	S A N T I A G O (JSS)				
Ó I C O P A L E Q	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO ANISIANO ANISIANO SCYTIANO	TE PEXIC (Jss) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (PR)	SARTIAGO (J98) TE PEXIC (J9x) HUAYACOCOTLA (JIII)	S AN TI A G O (JSS)				
Ó I C O PALEOZÓ	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO SII ÚRICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO ANISIANO ANISIANO SCYTIANO	TE PEXIC (Jss) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (Pit)	SARTIAGO (J98) TE PEXIC (J9x) HUAYACOCOTLA (Jh)	S AN TIA G O (JSS)				
Ó I C O PALEOZÓ -	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO SILÚRICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO LADINIANO ANISIANO SCYTIANO	TE PEXIC (Jss) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (PR)	SARTIAGO (J98) TE PEXIC (J9x) HUAYACOCOTLA (J9)	S AN TI A G O (JSS)				
Ó I C O PALEONÓ-CO	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO SILÚRICO ORDIVÍCICO CÁMBBICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJONIANO BAJONIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO CARNIANO LADNI IANO ANISIANO SCYTIANO	TE PEXIC (Jas) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (PR)	SARTIAGO (J98) TE PEXIC (J9x) HUAYACOCOTLA (J9)	S AN TI A G O (JSS)				
Ó I C O PALEOZÓ-CO	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO SILÚRICO ORDIVÍCICO CÁMBRICO	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR	CALLOVARIO CALLOVARIO BAJORIANO BAJORIANO AALANIANO TOARCIANO PLENSBACHANO SINE MURIANO NORIANO CARNIANO LADIRIANO CARNIANO SCYTLANO	TE PEXIC (Jas) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih)		S AN TI A G O (JSS)				
Ó I C O PALEOZÓ-CO	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO SILÚRICO ORDIVÍCICO CÁMBRICO P R E	MEDIO INFERIOR SUPERIOR INFERIOR	САL СУАНО САLL ОУАНО ВАЛОНАНО ВАЛОНАНО ВАЛОНАНО ТОАРСІАНО ТОАРСІАНО ТОАРСІАНО ОТОАРСІАНО ОТОАРСІАНО ВАЛОНАНО САРНІАНО САРНІАНО САРНІАНО АЛІЗІАНО ЯКТЕ О	TE PEXIC (Jas) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (PR)	A TIAGO (JAS) TE PEXIC (JAX) HUAYACOCOTLA (JIII)					
Ó I C O P A L E O Z Ó I C O	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONIFERO DEVÓNICO SILÚRICO ORDIVICICO CÁMBRICO P R E	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR EC Á M B EROSIÓN PO	CALLOVANO CALLOVANO BATOMANO BATOMANO BAJOMANO TOARCIANO TOARCIANO TOARCIANO SINEMURIANO HETTANGIANO LADMANO LADMANO ANISIANO SCYTIANO RECOSIÓN O HIATUS	TE PE XIC (Jss) CAHUASAS (Jmc) HUAYACOCOTLA (Jm) HUIZACHAL (Th) TUZANCOA (Pit) B	A TIAGO (JAS) TE PEXIC (JAX) HUAYACOCOTLA (Jih)	S AN TI A G O (JSS)				
Ó I C O PALEOZÓ-CO	Á S I C O TRIÁSICO PÉRMICO CARBONÍFERO DEVÓNICO SILÚRICO ORDIVÍCICO CÁMBRICO P R E	MEDIO INFERIOR SUPERIOR MEDIO INFERIOR EROSIÓN PO CONTACTO I	CALLOVAND CALLOVAND BAJOHANO BAJOHANO BAJOHANO AALANIANO TOARCIANO PEIENSBACHANO NETTANGIANO NETTANGIANO LADIHANO ANISIANO SCYTIANO RECOSIÓN O HIATUS	TE PE XIC (Jas) CAHUASAS (Jmc) HUASAS (Jmc) HUASACOCOTLA (Jih) HUIZACHAL (Tih) TUZANCOA (PR) B B	A TI A O QUESI TE P E XIC (J9X) HU A Y A C O C O T L A (JIII) A S A M E N					

Tabla 2. Correlación estratigráfica del área de Naopa. Modificada de Alexandri y Martínez, 1991.

CAPÍTULO V

METODOLOGÍA

5.1 Muestreo en campo

Se realizó una visita de campo para obtener las muestras de roca que incluían los niveles más característicos del manto y de los óxidos de manganeso tanto del núcleo como del tajo.

En esta visita se obtuvieron 5 muestras de las cuales tres son del núcleo y dos del tajo, las cuales se geoposicionaron con la ayuda de un equipo de posicionamiento global (GPS) marca Garmin, modelo EtrexLegend H, fueron envueltas primeramente con papel aluminio y después se depositaron en bolsas de polietileno, finalmente se etiquetaron para ser identificadas. Posteriormente se trasladaron al laboratorio de Geoquímica del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

5.1.1 Descripción de muestras

Las muestras fueron seleccionadas tomando en cuenta el manto, los contactos entre el manto y el área oxidada obteniendo los niveles más característicos del núcleo proporcionado por la Minera Autlán.

En esta investigación se trabajó con una muestra núcleo procedente del barreno 56290, localizado por las coordenadas geográficas 20° 52. 501 N y 98° 46.210 W y 1200 m de altitud. Se perforó verticalmente hasta 110 m cortando las secuencias marinas jurásicas (intensamente deformadas) correspondientes las formaciones Huayacocotla, Tepexic, Chipoco y Santiago.

A continuación se describen las muestras megascópicamente:

- TN14

La sección del núcleo correspondiente a la muestra TN14 procede de 102 m de profundidad y representa la sección basal inmediata al manto manganesífero que en esta porción está conformado por limolitas filíticas laminares de la Formación Chipoco que tienen una coloración gris oscuro mate, intensamente fracturadas y que al corte exhiben una inclinación de 45° con respecto a la verticalidad del barreno. Las abundantes fracturas presentes se encuentran rellenas por calcita en su mayor parte y obedecen a por lo menos dos sistemas de deformación que se llegan a cortar. En menor proporción se observan incipientes cristales de color rosa pálido de rodocrosita, además de pirita escasa y dispersa relacionada a la roca siliciclástica. En general la roca presenta abundante porosidad primaria y carbonatos primarios que la consolidan irregularmente, lo que redunda en fragilidad y disgregación hacia las partes donde los clásticos de grano fino, que la abundante tornándola constituyen, carecen de cementante, deleznable parcialmente y muy compacta donde los carbonatos abundan.



Figura 7. Muestra TN14 que consta de limolitas filíticas laminares de la Formación Chipoco.

- TN15:

Esta sección del núcleo del barreno 56 procede de 100.75 m de profundidad y corresponde con una caliza de color gris claro intensamente fracturada de la parte basal de la Formación Chipoco. El fracturamiento se encuentra totalmente sellado por minerales de rodocrosita (mineral de color rodado pálido a rojizo) y calcita (mineral blanco lechoso) en estructura de relleno de cavidad, tipo "Diente de Perro" que en conjunto representan de un 20 a un 40% del volumen total de la roca en esta porción del barreno. También es visible a simple vista pirita de grano fino en forma de parches y diseminada. Esta caliza se exhibe compacta, densa que se fractura al impacto por las vetas más gruesas de los carbonatos que las rellenan. Esta porción del barreno se considera dentro del área de influencia del manto manganesífero carbonatado y su espesor total es de 10 m.



Fig. 8. Muestra TN15 correspondiente al manto manganesífero caliza de color gris claro intensamente fracturada de la parte basal de la Formación Chipoco.

- TN16:

La muestra de barreno TN16 corresponde con una caliza laminar filítica, de color gris claro, por el contenido de limos y arcillas que le confieren ese carácter de forma irregular. A simple vista se observa deformada, intensamente fracturada con rellenos de calcita asociada en estructura de relleno de cavidad en varias generaciones de depósito, cristalización y deformación.



Figura 9. Muestra TN16 caliza laminar filítica de color gris claro.

5. 2 Preparación de muestras

Se trituraron las muestras seleccionadas con un marro quedando en forma de espículas para ser pulverizadas en un equipo de marca Fritsch modelo Pulverisette 2 (figura 10).



Fig. 10. Pulverisette 2.

Posteriormente teniendo las muestras completamente disgregadas, se pesaron en una balanza analítica marca *Adam*®, obteniendo así 100 g de cada una de ellas. Teniendo las muestras ya pesadas, se colocaron los 100 g en matraces Balón con fondo plano de 1000 ml.

5. 3 Método de extracción de bitumen

Una vez colocadas las muestras en los matraces se inició la extracción de la fracción soluble(bitumen),para eso se comenzó por someterlas a reflujo mediante un sistema de recirculación termoregulada, agregando a cada uno de los matraces 250 ml de disolventes orgánicos comenzando por el diclorometano, acetato de etilo y metanol abarcando así un amplio rango de polaridad. Estos matraces fueron conectados a los refrigerantes y sellados con papel parafina, para ser colocados dentro de mantillas; al final se cubrieron con algodón y papel aluminio.

El proceso de extracción se inició mediante reflujos sucesivos en un tiempo aproximado de 48 horas para los tres disolventes utilizados, obteniendo tres submuestras.

Concluido el ciclo de los tres disolventes se filtraron cada una de las muestras por gravedad usando papel filtro de marca Whatman #40, el disolvente obtenido fue vertido en matraces balón.

A continuación, se concentraron los extractos de bitumen respectivos de cada disolvente utilizando un rotavapor Heating Bath de marca Büchi modelo B-490 (mediante un ciclo de rotación de baño María), los cuales se recuperaron con la ayuda de pipetas Pasteur en viales de 8 ml previamente pesados y etiquetados. Se procedió entonces a dejar evaporar el disolvente restante a temperatura ambiente y después fueron pesados una vez más para obtener el peso final del extracto (peso real de la fracción soluble de la MOS) (Flores-Castro et al., 2011).

Cabe mencionar que primeramente se llevó a cabo el proceso con diclorometano y después de realizado todo el proceso el sedimento se dejó secar a temperatura ambiente; posterior a esto se añadió el disolvente acetato de etilo (AcOEt), llevando a cabo el mismo proceso y por último con metanol.

Al secarse los extractos ya contenidos en los viales, fueron pesados una vez más y por diferencia de pesos se obtiene el peso real de la fracción soluble de la Materia Orgánica (bitumen).

5.4 Análisis de Cromatografía de Gases-Masa

Finalmente, los extractos se analizaron mediante un cromatógrafo de gases *Hewlett-Packard Agilent 5973 Network*, acoplado a un Espectrómetro de Masa *Hewlett Packard 6890N* del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Como resultado de este análisis se obtuvieron los cromatogramas correspondientes, los cuales se analizaron utilizando el programa *HpChem* y se compararon con la base de datos *Wiley138* y dieron como resultado algunos compuestos orgánicos y biomarcadores, de los cuales su interpretación fue soportada con bibliografía existente.

CAPÍTULO VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al aplicar la técnica de extracción secuencial termoregulada por reflujo continuo utilizando disolventes orgánicos, se obtuvo el bitumen contenido en cada una de las muestras; la cantidad de materia orgánica obtenida así como su equivalente porcentual se observan en la Tabla 4.

Tomando en cuenta los porcentajes de materia orgánica obtenida en los análisis, se observa que el valor más alto se presentó en la muestra TN14 con un valor de 1.7% con diclorometano, 1.9 % con acetato de etilo y 1.1 % con metanol. Del mismo modo, se observa que la muestra TN15 tiene el valor más bajo de obtención de materia orgánica con 0.4% con diclorometano, 1.2 % con acetato de etilo y 0.6% con metanol.

	Disolvente	Peso del vial (g)	Peso del vial	Materia	Materia
Muestra			con muestra	Orgánica	Orgánica
			(g)	(g)	(%)
	Diclorometano	8.2920	8.2937	0.0017	1.7
TN14	AcOet	8.2774	8.2793	0.0019	1.9
	Metanol	8.2394	8.2405	0.0011	1.1
	Diclorometano	8.3138	8.3142	0.0004	0.4
TN15	AcOet	8.3251	8.3263	0.0012	1.2
	Metanol	8.3065	8.3071	0.0006	0.6
	Diclorometano	8.2499	8.2508	0.0009	0.9
TN16	AcOet	8.2327	8.2447	0.0120	1.2
	Metanol	8.3175	8.3190	0.0015	1.5

Tabla 3. Cantidad de materia orgánica obtenida.

Posteriormente los cromatogramas resultantes fueron analizados con el programa *HpChem* y la base de datos actualizada *Wiley138*, dando como resultado varios compuestos orgánicos y/o biomarcadores que permitieron llevar a cabo el

reconocimiento de las condiciones paleoambientales prevalecientes en la zona de estudio.

En las muestras analizadas se identificaron alcanos lineales que van del *n*C16 al *n*C24, tomando en cuenta que en ninguna de las muestras se observan los alcanos de mayor peso molecular (del *n*C25 en adelante).

TN14

En este extracto se encontraron diversos n-alcanos (figura 11), de los cuales $C_{19}H_{40}$ indica la aportación de algas y sugiere un ambiente de depósito lacustre y/o marino (Tissot y Welte,1984), mientras que la presencia de $C_{27}H_{56}$ y $C_{29}H_{60}$ indican la aportación de plantas superiores terrestres (Tissot y Welte, 1984), indicando que el ambiente de depósito tenía cercanía a la costa.

También fue identificado el escualeno, molécula que indica un ambiente con condiciones de hipersalinidad (Haven *et al.,* 1986).



Fig. 11. Cromatograma de la muestra TN14.

- TN15

La presencia de pristano y fitano indican que esta muestra pertenecía a un ambiente de depósito en condiciones anóxicas, comúnmente hipersalino y carbonatado (Didyk, 1978).

La identificación de escualeno en este extracto indica condiciones de hipersalinidad en el ambiente de depósito (Haven *et al.,* 1986) (Fig. 12). Esta condición corrobora lo establecido en la relación Pr/Ph.



Fig. 12. Cromatograma de la muestra TN15.

En este extracto (figura 13) se identificó S₈ el cual indica que el ambiente de depósito tenía características de anoxia, alta actividad bacteriana.



Fig. 13. Cromatograma de la muestra TN15.

La relación Pr/Ph indica que las condiciones del ambiente eran anóxicas (Didyk, 1978). Además se identificaron alcanos n-C₁₄H₃₆ (figura 14), por lo que los sedimentos tienen origen biológico proveniente de algas, sugiriendo un ambiente de depósito lacustre y/o marino (Tissot y Welte, 1984). Lijmbach (1975), indica que la relación Pr/Ph sugiere un ambiente de depósito marino-marginal con circulación parcialmente restringida y anóxica.



Fig. 14. Cromatograma de la muestra TN15.

- TN16

Los compuestos identificados fueron los alcanos n-C₁₇H₃₆ (figura 15) indican que el sedimento tiene un origen biológico proveniente de algas, sugiriendo que pertenece a un ambiente de depósito lacustre y/o marino (Tissot y Welte, 1984).



Fig. 15. Cromatograma de la muestra TN16.

CONCLUSIONES

Mediante técnica de Geoquímica Orgánica implementada, consistente en reflujos continuos termoregulados, se recuperó la fracción soluble de la materia orgánica sedimentaria (bitumen), la cual recuperó para la muestra TN14 0.0019 g, TN15 0.0012 g y para la muestra TN16 0.0120 g con acetato de etilo, para su análisis e interpretación, lo que permitió inferir las condiciones paleoambientales prevalecientes durante el Cretácico Superior en el área de estudio.

El compuesto orgánico identificado en la muestra TN14 fue el escualeno y se encontraron diversos n-alcanos, de los cuales son el C₁₉H₄₀, C₂₇H₅₆ y C₂₉H₆₀.

En la muestra TN15 existe la presencia de escualeno, la relación Pr/Ph, además se identificaron alcanos $_{n}$ -C₂₇H5₆. Por último para la muestra TN16 los compuestos identificados fueron los alcanos $_{n}$ -C₂₇H₃₆.

Los resultados obtenidos en el presente estudio permitieron situar las muestras en un ambiente sedimentario marino-marginal principalmente, detectando la presencia de algas que involucran la entrada de agua dulce de algún sistema superficial próximo a la línea de costa. También se reconocen condiciones reductoras ya que el manganeso precipitó en las aguas superficiales oxidantes y fue redisuelto en las aguas profundas reductoras y/o anóxicas.

REFERENCIAS

Aguayo-Camargo, J.E., 1977, Sedimentación y diagénesis de la Formación "Chipoco" (Jurásico Superior) en afloramientos, estados de Hidalgo y San Luis Potosí: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, v. 9, núm. 2, p. 11-37.

Alexandri, R.R., Martínez, V.A. (1991), Geology of the Molango Manganese District, Hidalgo, *in Salas*, G.P. ed., Economic Geology, Mexico: boulder, Colorado, Geological Society of America, The Geology of North America, v. p. 315-321.

Álvarez, E. Y. 2010. Geoquímica de las rocas valanginianas del afloramiento "El Nanthé", municipio de Tenango de Doria, Hidalgo (México): Implicaciones paleoambientales con base en biomarcadores. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra, Tesis de Licenciatura, 190 pp.

Ángeles, C. A. 2006. Geoquímica de rocas sedimentarias jurásicas en localidades fosilíferas de la Sierra Madre Oriental (Tenango de Doria – San Bartolo Tutotepec, Hidalgo): Implicaciones paleoambientales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra, Tesis de Licenciatura, 196 pp.

Arellano-Gil, J., Vachard, D., Yussim, S., Flores de Dios-González, A., 1998, Aspectos estratigráficos, estructurales y paleogeográficos del Pérmico Inferior al Jurásico Inferior en Pemuxco, Estado de Hidalgo, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 15(1), p. 9–13.

Brasell, S. C. y Eglinton, G. 1983. Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators. En: Advances in Organic Geochemistry, 1981 (M.Bjoroy,C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 684-697.

Campa, M. F., y Coney, P. J. 1983, Tectono-stratigraphic terranes and mineral resource distributions in Mexico: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 20., p. 1,040-1,051.

Cannon, W. F. & Force, E. R. 1983. Potential for high-grade shallow-marine manganese deposits in North America. *In:* SHANKS, W. C. III, (ed.) *Cameron Volume on Unconventional Mineral Deposits.*, Society of Mining Engineers, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, 175-189.

Cantú, Chapa., A., 1971. La Serie Huasteca (Jurásico Medio-Superior) del Centro – Este de México. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, 3, 17-40. Cantú-Chapa, A., 1998. Las Transgresiones Jurásicas en México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 15(1), p. 25-37.

Cantú-Chapa, Abelardo, 1969, Estratigrafía del Jurásico Medio-Superior del subsuelo de Poza Rica, Ver. (Área de Soledad-Miquetla): Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, v. 1, núm. 1, p. 3-9.

Carrillo, B. J., 1961, Geología del Anticlinorio Huizachal - Peregrina al noroeste de Ciudad Victoria, Tamps: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, v.13, p. 1-98.

Carrillo-Bravo, J. 1958. Medición de secciones geológicas en el frente Este de la Sierra Madre Oriental (Región Tamazunchale), Informe Geológico, Petróleos Mexicanos.

Carrillo-Bravo, J., 1965, Estudio geológico de una parte del Anticlinorio de Huayacocotla, Boletín Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 17(5-7), 73-96.

Degens, E. T. 1965. Geochemistry of Sediments a Brief Survey. Prentice Hall, Englewood Cliffs. 342 p.

Erben,H.K. 1956. Estratigrafía a lo largo de la Carretera México, D.F. y las áreas de Huauchinango, Pue., Necaxa, Pue. Y Huayacocotla, Ver. XX Congreso Geológico Internacional, México, 1956, Libreto-Guía de la excursión C-8, 1vol ilustr.

Esquivel-Macías, C., León-Olvera, R.G. y Flores-Castro, K. 2005. Caracterización de una nueva localidad fosilífera del Jurásico Inferior con crinoides y amonites en el Centro-Oriente de México (Temapá, Hidalgo). Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v.22, n. 1 p. 97-114.

Fries, Carl., Jr., and Rincón-Orta, Cesar, 1965, Nuevas aportaciones geocronológicas y técnicas empleadas en el laboratorio de geocronometría: Univ. Nal. Autón. México, Inst. Geología, Bol. 73, p. 57-133.

García, J. A., Sánchez, J. A. y Guzmán, M. A. 1999. Esteranos y terpenos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. Journal of the Mexican Chemical Society, Sociedad Química de México, v. 43, n. 1, pp. 1-6.

Hermoso, C. de la T. y Martínez, P. J., 1972, Medición detallada de formaciones del Jurásico Superior en el frente de la Sierra Madre Oriental: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 24, 45-63.

Holba, A.G., Dzou, L.I.P., Masterson, W.D., Hughes, W.B., Huizinga, B.J., Singletary, M.S., Moldowan, J.M., Mello, M.R. & Tegelaar, E.W. (1998). *Application*

of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum. In: Advances in Organic Geochemistry 1997. Proceedings of the 18th International Meeting, Maastricht NL. September 22-26. vol.

Hunt, J. M. 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman Publisher, 2nd Edition, 743 pp.

Imlay, R.W, 1980, Jurassic paleobiogeographic of the conterminous United States in its continental setting: U.S. Geological Survey Professional Paper 1062, 134 p.

Imlay, R.W.; Cepeda, Edmundo; Álvarez, Manuel, Jr.; y Díaz González, Teodoro, 1948, Statigraphic relations of certain Jurassic formations in eastern Mexico: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 32, núm. 9, p. 1750-1761.

Kuegelgen, Harold von, 1958, Der aufbau dr zentralen Sierra Madre Oriental, Mexico: Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, v. 110, núm. 1, p. 117-142.

Lawlor, P. J., Ortega-Gutiérrez, F., Cameron, K. L., Ochoa-Camarillo, H., Lopez, R., Sampson, D. E., 1999, U-Pb geochronology, geochemistry, and provenance of the Grenvillian Huiznopala Gneiss of Eastern Mexico: Precambrian Research, v. 94, p. 73–99.

Leone, G. 2000. Stable isotope record in mollusca and pedogenic carbonate from Late Pliocene soils of central Italy. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology v 163.

López Ramos, E. 2004. Geología general y de México. Editorial Trillas, Primera reimpresión, pp. 65-70, 142-157.

Marshall, C. P. y Fairbridge, R. W. 1999. Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of earth sciences series, Kluwer Academic Publishers, pp. 259, 260, 277-279, 315, 453-457, 460, 477, 478.

Martínez-Pérez, Jesús, 1962, Estudio geológico de una porción de la Sierra Madre Oriental al oriente de Zacualtipán, Hidalgo: México, D.F., Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, tesis profesional, 47 p. (inédita).

McSween Jr, H. Y., Richardson, S. M. y Uhle, M. 2003. Geochemistry: Pathways and processes. 2nd Edition, Columbia University Press, pp. 94-110.

Meléndez Hevia, F. 1982. El Origen del Petróleo. COL-PA, n. 37, Editorial Universidad Complutense, pp. 61-65.

Metzger P, Largeau C (1999). Chemicals of Botryococcus braunii. In: Cohen Z (Ed) Chemicals from microalgae. Taylor & Francis, London, pp: 205-260.

Ochoa-Camarillo, H.R., Buitrón-S., B.E., Silva-Pineda, A., 1998, Contribución al conocimiento de la Bioestratigrafía, Paleoecología y Tectónica del Jurásico (Anticlinorio de Huayacocotla) en la Región de Molango, Hidalgo, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 15(1), 57–63.

Ochoa-Camarillo,H.R., 1996, Geología del anticlinorio de Huayacocotla en la región de Molango, Estado de Hidalgo: Mexico, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias, tesis de maestría, 91 p. (inédita).

Okita, P., 1992. Manganese carbonate mineralization in the Molango District, Mexico, Economic Geology, (87)5, p.1345-1366.

Peralta-Maldonado, M.A., 1985, Rebaje experimental de "corte y relleno con tepetate" en proyecto Acuatitla, Sonora, México, Universidad de Sonora, Departamento de Minas, tesis profesional, 70p.

Peters KE, Moldowan JM (1993). The biomarker guide: Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, London. p. 363

Peters, K. E. y Moldowan, J. M. 1993. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Ed. Prentice Hall, New Jersey, 363 pp.

Rigby, J. K. 1972. Recognition of Ancient Sedimentary Environments. Society for Sedimentary Geology, SEPM Publicación Especial, v. 16, p. 340.

Rosales-Lagarde, L., 2002, Estratigrafía y Geoquímica de la secuencia volcanosedimentaria paleozoica del noreste del Estado de Hidalgo: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, tesis de maestría (geología), 89 p.

Rosales-Lagarde, L., Centeno-García, E.,Dostal.J.Sour-Tovar, F.,Ochoa-Camarillo, H., y Quiroz-Barroso, S., 2005 The Tuzancoa Formation: Evidence of an Early Permian Continental Arc in East-Central Mexico, international Geology Review, v. 47, p. 901-919.

Ruíz, J., Patchett, P. J. and Ortega, G.F., 1988. Proterozoic and Phanerozoic basement terranes of México from Nd isotopic studies. Geol. Soc. of América. Bull. v.100 p. 274-281.

Silva-Pineda, Alicia, 1963, Plantas del Triásico Superior del Estado de Hidalgo: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Paleontología Mexicana 18, 12 p. Sour-Tovar, F., Pérez-Huerta, A., Quiroz-Barroso, S.A. y Centeno-García, E. 2005, Braqiopodos y trilobites del Pérmico Inferior del Nooeste del estado de Hidalgo, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 22, n. 1, p. 24-35.

Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G. H., Chandra, D. y Teichmüller, R. 1982. Coal Petrology, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535 pp.

Suter, Max, 1980, Tectonics of external part of the Sierra Madre Oriental foreland thrust –and- fold belt between Xilitla and the Moctezuma River (Hidalgo and San Luis Potosí States): Revista Inst. Geol. Univ. Nacional Autón. México, 4(1), 19-31.

Tarbuck, E. y Lutgens, S. 2005. Una introducción a la geología física. 8a. Edición. Editorial Hall, Madrid. 736 p.

Tissot, B and Welte, D. 1984. Petroleum Formation and Ocurrence. Springer-Verlag, New York.

Tissot, B. y Welte, D. H. 1984. Petroleum formation and ocurrence. 2da edición, Springer Verlag, 699 pp.

Tucker, M., c2001. Sedimentary Petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks. 3a. Edición. Editorial Oxford Black Publisher.

Valle González, V., Oviedo de León, A. 1976-1979. Instituto Mexicano del Petróleo "Notas sobre el procedimiento para identificar el origen de los cuerpos arenosos", Publicación No. 77BH/215, Taller de Publicaciones, México.

Volkman, J. K. 1999. Organic geochemistry. In Enciclopedia of Geochemistry. Marshal, C. P. and Fairbridge, R. W. Kluwer academic publichers. 712 p.

Volkman, J. K., Banks, M. R., Denwer, K. y Aquino Neto, F. R. 1989. Biomarker composition and depositional setting Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia. 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18-22, 1989, Abstract No. 168.