

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**INGENIERÍA GEOLÓGICA**

**“GEOQUÍMICA DE LAS ROCAS CARBONATADAS DE LA FORMACIÓN EL  
ABRA (ACTOPAN), MÉXICO: IMPLICACIONES DE CONDICIONES PALEO-  
REDOX Y PROCEDENCIA”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO GEÓLOGO**

PRESENTA:

**ARTURO SANDOVAL CASTILLO**

**DIRECTOR: Dr. John S. Armstrong-Altrin**

CD. UNIVERSITARIA ABRIL 2013

## DEDICATORIA

Con toda mi buena voluntad y sinceros sentimientos de felicidad, dedico esta mi tesis, a todos aquellos que me han apoyado toda la vida con su incondicional, amorosa y grata compañía. Que sin duda alguna me ha ayudado a llegar a donde me encuentro ahora, que es el de la obtención del título de Ingeniero Geólogo.

Por lo tanto dedico este importante logro a mi familia; mi madre María del Socorro Castillo Vergara y padre Benito Arturo Sandoval Rodríguez, y hermanos. También a mi tía Aida Castillo Vergara y a su hijo, primo-hermano mío, Joaquín Iracheta Castillo; descanse en paz.

También dedico esta tesis a mis abuelos, demás tíos, primos, sobrinos y amigos.

Por último y no por eso menos importante, al gran pueblo de México, que ha depositado su confianza y su espíritu en la UNAM, institución que me ha dado la oportunidad de aprender a servir ayudando al pueblo, pueblo que al final somos todos.

A todos los presentes en este escrito, dedico esta mí tesis.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco de todo corazón el término de esta tesis, a toda mi familia, amigos, compañeros y profesores, al gran pueblo de México y a la UNAM.

Agradezco al Director de mi tesis el Dr. John S. Armstrong-Altrin y al co-director, el Dr. J. Madhavaraju, por ser unos grandes guías en este trabajo. También agradezco a los proyectos Institucional de ICMYL (No. 616; contribución No. 3) y PAPIIT-UNAM (No. IA101213; contribución No. 1) por patrocinar este trabajo de tesis.

Sin la ayuda de los profesores de la carrera no hubiera sido posible empezar este trabajo, de igual manera sin la ayuda de los sinodales no hubiera sido posible terminarlo, es por eso que también a ellos les agradezco inmensamente su ayuda.

# ÍNDICE

CAPÍTULO 1. CONCEPTOS GENERALES.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 LOCALIZACIÓN Y VÍAS DE ACCESO.....	2
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	5
1.4 OBJETIVO GENERAL .....	5
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
1.5 METODOLOGÍA GENERAL.....	6
CAPÍTULO 2. GEOLOGÍA.....	7
2.1 GEOLOGÍA LOCAL .....	7
2.2 FISIOGRAFÍA .....	8
2.3 GEOLOGÍA REGIONAL .....	10
2.3.1 FORMACIÓN TAMAULIPAS INFERIOR (Neocomiano).....	12
2.3.2 FORMACIÓN OTATES (Aptiano Inferior- Barremiano Superior).....	12
2.3.3 FORMACIÓN TAMAULIPAS SUPERIOR (Albiano-Cenomaniano).....	12
2.3.4 FORMACIÓN TAMABRA (Aptiano Superior – Turoniano) .....	12
2.3.5 FORMACIÓN EL ABRA (Albiano-Cenomaniano).....	13
2.3.6 FORMACIÓN AGUA NUEVA (Turoniano) .....	13
2.3.7 FORMACIÓN SAN FELIPE (Coniaciano - Campaniano).....	14
2.3.8 FORMACIÓN MÉNDEZ (Maestrichtiano).....	14
2.3.9 GRUPO PACHUCA (Terciario-Cuaternario).....	14
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS PETROGRÁFICO .....	16
3.1 INTRODUCCIÓN.....	16
3.2 CLASIFICACIÓN DE ROCAS CARBONATADAS .....	16
3.2.1 Clasificación de Folk.....	16
3.2.2 Clasificación de Dunham.....	16
3.2.3 Clasificación de Embry y Klovan.....	17
3.3 CLASIFICACIÓN DE FACIES DE WILSON.....	18
3.4 PETROGRAFÍA.....	20
3.4.1. <i>Mudstone</i> .....	20
3.4.2 <i>Wackestone</i> .....	24
3.4.3 <i>Grainstone</i> .....	26
3.4.4 <i>Boundstone</i> .....	28
3.5 COLUMNA LITOLÓGICA.....	32

CAPÍTULO 4. GEOQUÍMICA.....	36
4.1 INTRODUCCIÓN.....	36
4.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	39
4.3 RESULTADOS .....	42
4.3.1 Elementos mayores.....	42
4.3.2 Elementos traza.....	44
4.3.3 Elementos de tierras raras.....	47
4.4 DISCUSIÓN.....	52
4.4.1 Fuente de REE en las calizas del El Abra .....	52
4.4.2 Comportamiento del Europio .....	55
4.4.3 Anomalía de Ce y condiciones de oxigenación.....	58
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	64
5.1 CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

## **ESTRUCTURA DE TESIS**

El presente trabajo de tesis está comprendido por cinco capítulos, los cuales se dividieron en: 1) conceptos generales 2) geología, 3) análisis petrográfico, 4) geoquímica, 5) conclusiones.

El capítulo 1, está conformada por una introducción general, basada en una reseña histórica sobre los estudios previos realizados en las áreas aledañas a la zona de estudio, incluyendo una descripción geológica regional muy descriptiva, con el fin de entender de una mejor manera el modelo paleogeográfico de la región.

El capítulo 2, trata primordialmente sobre la evolución paleogeográfica y el comportamiento geológico-ambiental que determinó el depósito de las calizas de la Formación El Abra durante la evolución de la Plataforma de Actopan en el Cretácico, de igual forma se hará mención de la geología regional, con el propósito de entender la estratigrafía del área de estudio.

El capítulo 3, está formado por el análisis petrográfico y la interpretación de los resultados obtenidos. Incluye esquema de facies y dos columnas litológicas pertenecientes al área de estudio.

El capítulo 4, análisis geoquímico e interpretación y discriminación de datos, los cuales serán mencionados y anexados en tablas para poder ser consultados de una manera rápida.

El capítulo 5, conclusiones basadas en los resultados del análisis petrográfico y geoquímico. Se incluye bibliografía consultada.

## RESUMEN

El cerro de Dengantzha 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, las cuales son consideradas como un depósito lagunar o post-arrecife. Nuestro estudio detalla claramente las variaciones petrográficas y geoquímicas de las calizas de la Formación El Abra basadas en los ambientes diagenéticos.

Basados en la clasificación de Dunham (1962) y Embry y Klovan (1971), en las rocas carbonatadas analizadas, se han encontrado cuatro tipos petrográficos: *Mudstone*, *Wackestone*, *Grainstone* y *Boundstone*. Además basados en la clasificación de facies de Wilson, los anteriores modelos petrográficos se relacionan principalmente con la *facies marina de plataforma abierta* (7) y *facies de plataforma de circulación restringida* (8).

En este estudio, hemos hablado acerca de la geoquímica de elementos mayores, traza y de elementos de tierras raras (ETR) de las calizas de la Formación El Abra. El objetivo es el de documentar la influencia de los materiales terrígenos sobre las características de ETR de las rocas carbonatadas; identificar la probable razón del significado de las variaciones en los patrones de ETR; entender las causas de las variaciones en la anomalía del Ce y la utilidad de los elementos traza en la predicción de condiciones paleo-redox.

La mayoría de las muestras de caliza de la Formación El Abra están libres de contaminantes, sin embargo algunas han sido contaminadas por una pequeña cantidad de materiales terrígenos. La mayoría de las calizas del presente estudio muestran valores Mn/Sr  $<2$ , que comprueba que las calizas de la Formación El Abra mantienen sus principales señales geoquímicas de aguas de mar del Cretácico.

Los elementos litófilos de radio iónico grande (LILE, por sus siglas en inglés) como el Rb y Ba muestran una disminución en comparación con el Post-Archean Australian Shale (PAAS). Las calizas muestran una concentración similar de Sr al ser comparadas con

el PAAS. El contenido de elementos de alto potencial iónico (Zr, Y, Nb, Hf y Th) y elementos traza ferromagnesianos (Co, Ni, Cr y V) disminuye altamente en comparación con el PAAS. Los patrones de calizas normalizados con el PAAS muestran una moderada disminución de Cu, Pb y U.

Los contenidos de ETR se encuentran en el intervalo de 0.179 a 5.194 ppm con un promedio de 0.906 ppm. Es claro que en las calizas de la Formación El Abra, se observan bajas concentraciones de  $\Sigma$ ETR, consistentes con los carbonatos marinos, los cuales muestran significativa disminución en el contenido de ETR en comparación con los materiales terrígenos.

Dadas las condiciones de intensa diagénesis, entrada eólica y contenido de feldespato, no halladas en la Formación El Abra, las anomalías positivas de Eu observadas, pueden deberse a fluidos hidrotermales o co-precipitación de sulfuros hidrotermales de Fe. Particularmente la anomalía negativa de Ce es típica de carbonatos marinos. Los valores de  $Ce/Ce^*$  en calizas de la Formación El Abra están en un intervalo de 0.22 a 1.00.

La concentración de remanentes de  $Al_2O_3$  es constante con el aumento del contenido de  $SiO_2$ , lo cual sugiere que el incremento de  $SiO_2$  no puede ser relacionado con el aumento de minerales arcillosos contenidos en las calizas. La falta de co-variaciones de Ce vs  $Al_2O_3$  y Zr proporciona evidencia contra la contaminación cortical en las calizas estudiadas.

Las relaciones de V/Cr de las calizas de la Formación El Abra están en un intervalo entre 1.05 y 4.76. Esto sugiere que la plataforma de Actopan experimentó grandes fluctuaciones en sus niveles de oxígeno, lo cual marca un intervalo de condiciones óxicas y anóxicas en ambientes de depósito.

# **CAPÍTULO 1. CONCEPTOS GENERALES**

## **1.1 INTRODUCCIÓN**

El cerro de Dengantzha 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%; Fig. 1).

Las calizas presentan diversos tipos de cristalización, que desde el punto de vista de la geología económica, representan un potencial para su explotación para la obtención de carbonato de calcio con alta pureza. Horizontes de caliche son utilizados para la obtención de cal, cemento, pintura, alimento balanceado para ganado, fertilizante y gases.

El objetivo de éste estudio es el de detallar claramente las variaciones petrográficas y geoquímicas de las calizas de la Formación El Abra basadas en los ambientes diagenéticos. Se ha seleccionado una cantera abandonada de roca caliza en las inmediaciones del cerro de Dengantzha en donde existe estratificación visible y de fácil acceso para la obtención de muestras.

Estudios petrográficos de láminas delgadas nos ayudarán a entender las variaciones texturales y mineralógicas de las calizas de El Abra. En los estudios de geoquímica se informará sobre la influencia de los materiales terrígenos en las características de elementos de tierras raras (ETR) de las rocas carbonatadas; se identificará la probable razón del significado de las variaciones en los patrones de ETR; se explicarán las causas de las variaciones en la anomalía del Ce y la utilidad de los elementos traza en la predicción de condiciones paleo-redox. Finalmente se relacionarán resultados de petrografía y geoquímica para llegar a conclusiones más certeras sobre la diagénesis de las calizas de la Formación El Abra.



Figura 1.- Se observan manchas oscuras que representan fragmentos de fósiles de *Bivalvia – hippuritoida* (Rudista), Phylum Mollusca - Albiano – Cenomaniano (Cretácico Superior †).

## 1.2 LOCALIZACIÓN Y VÍAS DE ACCESO

El área de estudio se ubica en la región del Valle del Mezquital, en las inmediaciones del poblado de Dengantzha, Municipio de Francisco I. Madero, entre las poblaciones de Actopan y Progreso de Obregón en el Estado de Hidalgo (Figuras 2 y 3). Sus coordenadas geográficas de acuerdo a la carta topográfica F14-11 del Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI, 1983) son las siguientes: 20° 16'34" y 20°17'00" N, 99°07'00" y 99°07'10" W y una altitud de 2,200 m sobre el nivel del mar.



Figura 2.- Cerro de Dengantzha en las inmediaciones de la comunidad de Dengantzha. Se observa la cantera de roca caliza de donde fueron obtenidas las muestras de estudio. Imagen tomada de Google Earth.

El acceso se lleva a cabo a través de una red de carreteras y caminos secundarios entre los cuales se encuentra la carretera estatal número 19 que comunica a la ciudad de Actopan con los poblados Tepatepec y Progreso. Tomando como punto de referencia Tepatepec, se recorren 2.5 km de caminos secundarios dirección norte, hasta llegar al poblado de San José Boxay, posteriormente se recorren 3 km en dirección noroeste para llegar a la comunidad de Dengantzha (Fig. 3). El área de estudio se ubica específicamente en una de las canteras abandonadas de roca caliza de Dengantzha, a la cual se llega recorriendo medio kilómetro en dirección norte a partir del centro de la comunidad, las coordenadas UTM de la cantera son las siguientes: 487323 m E y 2242367 m N.



Figura 3. Vías de acceso al área de estudio (INEGI, 1983).

### **1.3 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 Luís Potosí y a la Plataforma de Actopan, en la región central de México. Pero ninguno de estos estudios se enfoca exactamente en la descripción y caracterización de 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 (correspondiente a la ya mencionada área de estudio) basadas en los ambientes diagenéticos.

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

### **1.4 OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general de este estudio es realizar un análisis petrográfico y geoquímico de las calizas de la Formación El Abra para entender su evolución diagenética y paleoambiente. También determinar las condiciones de oxigenación que existieron en antiguas aguas oceánicas en donde se depositaron estas calizas.

#### **1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Analizar la petrografía de calizas de la Formación El Abra, para determinar sus características texturales y de composición mineralógica para así poder entender la evolución diagenética.
2. Analizar e interpretar las diferencias en la composición geoquímica de elementos mayores, traza y de tierras raras, encontradas en las calizas de la Formación El Abra, para corroborar y sumar información que ayude entender su evolución diagenética.

## **1.5 METODOLOGÍA GENERAL**

La obtención de las muestras se realizó en una cantera del cerro de Dengantzha. A diferencia de las otras canteras aledañas, ésta cuenta con buena estratificación y es de fácil acceso, por lo que fue el lugar más apropiado para hacer el estudio. Dentro de la cantera se ubicaron dos lugares de los cuales se obtuvieron las muestras. El objetivo fue obtener como mínimo una muestra de cada estrato de roca (caliza), sin que ésta correspondiera a una zona en particular del estrato (cima, base o centro del estrato), sin embargo la mayoría de las muestras fueron obtenidas del centro de cada estrato, dado su mejor estado de conservación (en esta zona la alteración es menor). Cuando el estrato era mayor a 2 metros se tomaban muestras a cada metro con el objetivo de simular un cambio litológico-estratigráfico significativo.

De los dos lugares ubicados dentro de la cantera, en total se obtuvieron más de 20 muestras de un total de 14 estratos, sin embargo sólo 20 fueron seleccionadas dadas sus mejores condiciones (libres de alteración) para los estudios de petrografía y geoquímica.

Con los resultados petrográficos se construyeron dos columnas litológicas que incluyen una clasificación sencilla de microfacies en base a Wilson (1975). Al final se relacionaron los resultados de petrografía y de geoquímica para obtener resultados y conclusiones.

## CAPÍTULO 2. GEOLOGÍA

### 2.1 GEOLOGÍA LOCAL

La geología local en el cerro de Denganthza está representada principalmente por dos unidades litológicas (rocas ígneas y sedimentarias) y una parte donde se llevó a cabo un proceso de dolomitización. La litología está formada por estratos de calizas fosilíferas, principalmente moluscos y protistas (Figuras 5 y 5a). El espesor de los estratos se encuentra en el intervalo de 5 a 10 cm, hasta los 2 y 3 m. Los detritos de caliza también están formados 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 (Fig. 4). En la zona de estudio no se encuentran exposiciones de rocas ígneas, como lo marca el contexto geológico regional.



Figura 4.- Afloramiento de estratos masivos de caliza de la Formación el Abra. Los fósiles identificados corresponden al Albiano-Cenomaniano. Las líneas rojas punteadas representan planos de estratificación. Escala mochila 0.5m.



Figura 5. Phylum Mollusca. Fragmento de *Bivalvia ostreoides* (Cretácico-Reciente)



Figura 5a. Phylum Mollusca. *Bivalvia Toucasia hippuritoides* (Rudista) (Albiano-Cenomaniano)

## 2.2 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 está representada por estructuras montañosas de mediana altura. Numerosos volcanes y fosas tectónicas que están cubiertos por depósitos lacustres, vulcanoclásticos y material aluvial reciente (López-Ramos, 1976).

El sitio de estudio se caracteriza por su relieve inclinado, formado por caliza masiva y estratificada, con superficies kársticas que consiste en pequeñas cavernas y zonas de fracturamiento, afectadas por procesos de intemperismo químico de disolución de carbonatos de calcio y de magnesio (Figuras 6 y 6b).



Figura 6.- Afloramiento de caliza masiva. Superficie kárstica dentro del círculo rojo. En la siguiente figura se puede ver más de cerca de ésta superficie.



Figura 6b.- Superficie kárstica, perteneciente a la imagen anterior. Se observan procesos de intemperismo químico por disolución de carbonatos de calcio y magnesio, dando lugar a espeleotemas y zonas de fracturamiento.

## 2.3 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 Inferior (Albiano), cuando los mares cubrieron totalmente las áreas positivas de la región, 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), 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 calciocalino que dio como resultado la gruesa secuencia de 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. 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 al pie de las sierras (Fig. 7).

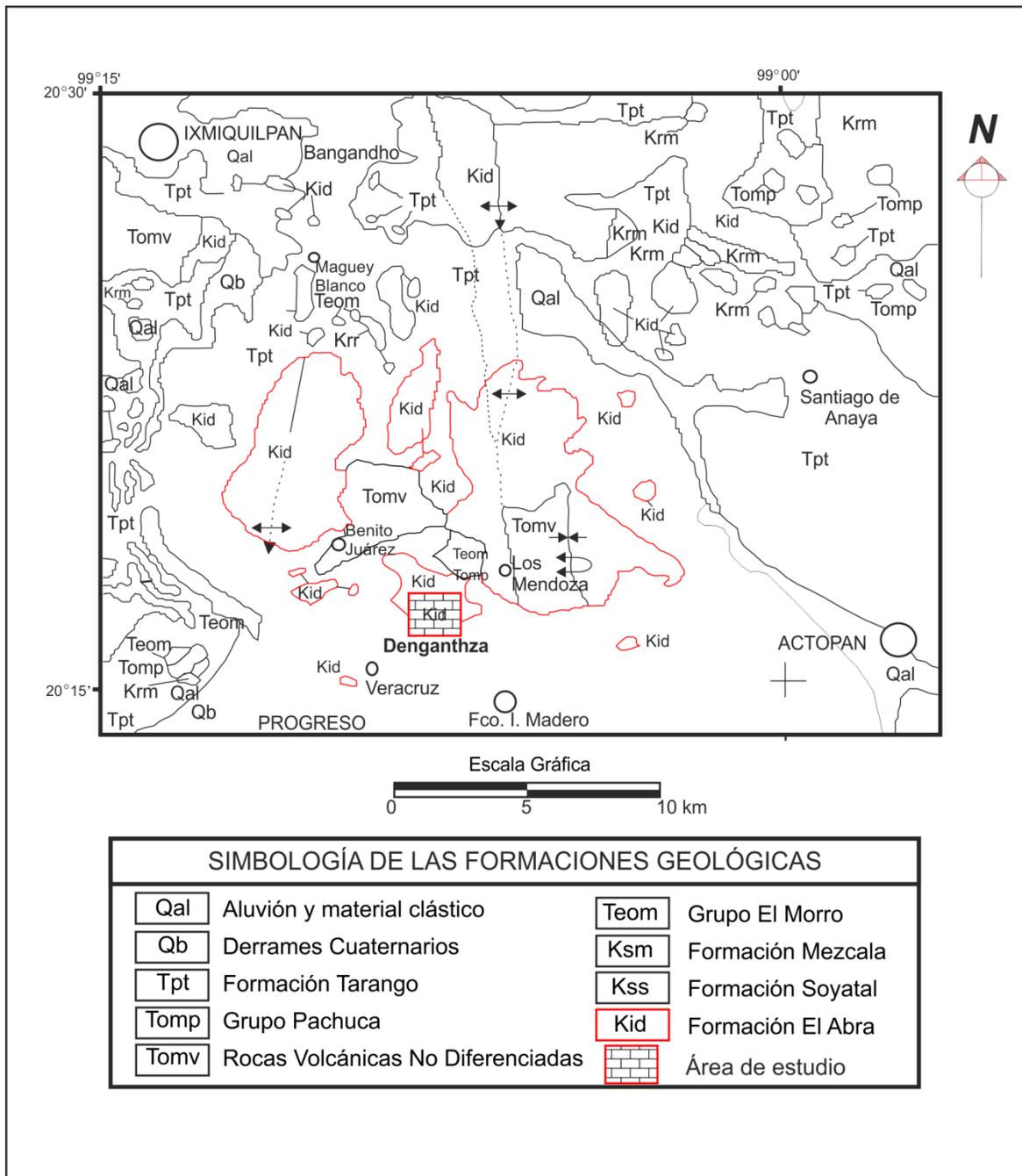


Figura 7. Plano Geológico Regional. Geología adaptada de Fries (1962).

### **2.3.1 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 (Fig. 8).

### **2.3.2 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 (Fig. 8).

### **2.3.3 FORMACIÓN TAMAULIPAS SUPERIOR (Albiano-Cenomaniano)**

La Formación Tamaulipas Superior de facies pelágicas lateralmente gradúa a las facies de banco de la Formación El Abra, que constituye la Plataforma Valle San Luís 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.

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 (Fig. 8).

### **2.3.4 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 Valle 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 está 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 (Fig. 8).

### **2.3.5 FORMACIÓN EL ABRA (Albiano-Cenomaniano)**

La Formación El Abra es la zona donde ocurre el cambio de facies de las Formaciones 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 (Fig. 8).

La caliza arrecifal, post- arrecifal y de dolomita son consideradas en la Formación El Abra, como el área que pasa lateralmente a formar la caliza pre-arrecifal de talud, descrita como Formación Tamabra y en la Formación Tamaulipas Superior como la caliza 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 tiene las siguientes litofacies:

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

### **2.3.6 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 es de *mudstone-wackestone* con nódulos o capas de pedernal negro e intercalaciones de limolita, en su parte superior se tienen algunas intercalaciones de arenisca.

### **2.3.7 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 (Fig. 8).

### **2.3.8 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 está cubierta concordantemente por los depósitos del Paleoceno. La Formación Méndez representa un depósito pelágico en aguas de considerable profundidad (Fig. 8).

### **2.3.9 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 por K/Ar en la Sierra de Actopan proporcionó una edad del Plioceno Tardío (2.38 Ma; Córdoba-Méndez, 1992), lo que indica que estas Sierras se formaron por erupciones múltiples durante un tiempo largo.

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

Figura 8. 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).

## **CAPÍTULO 3. ANÁLISIS PETROGRÁFICO**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

La petrografía de láminas delgadas es uno de los métodos más importantes para entender las características de microfacies de rocas carbonatadas, por lo que ha sido usado por muchos investigadores (Have y Heijnen, 1985; McKay *et al.*, 1995; Nicolaidis, 1995; Chafetz *et al.*, 1999). Una descripción petrográfica a detalle de varios tipos de rocas carbonatadas, de la Formación El Abra, ha sido documentada aquí, basada en la clasificación de Dunham (1962) y Embry y Klovan (1971). Además después de cada clasificación petrográfica se hizo una correlación con las facies de Wilson (1975).

### **3.2 CLASIFICACIÓN DE ROCAS CARBONATADAS**

Dos esquemas de clasificación son comúnmente usados por aquellos investigadores que trabajan en rocas carbonatadas: la clasificación de Folk (1959, 1962) y la de Dunham (1962). El uso de la primera se limita al estudio de láminas delgadas, realizado en laboratorio, mientras que la segunda se aplica tanto en campo como en laboratorio.

#### **3.2.1 Clasificación de Folk**

La clasificación divide los carbonatos dentro de dos grupos, aloquímicos y ortoquímicos. En el primero encontramos aquellas rocas compuestas por granos de orígenes diferentes. En el segundo encontramos aquellas rocas en las cuales los carbonatos cristalizan in situ. Las rocas del primer grupo (aloquímicas) pueden consistir de material fosilífero, biocláston, ooides, peloides e intraclastos, los cuales son envueltos en una matriz de carbonato microcristalino (calcita o dolomita) llamada micrita, o cristales de carbonato vistos a simple vista, llamados espatita. La espatita es un carbonato granular formado por la recristalización de la micrita, o por la cristalización de huecos, o espacios vacíos durante la diagénesis.

#### **3.2.2 Clasificación de Dunham**

Se basa en el concepto de grano soportado. La clasificación divide rocas carbonatadas dentro de dos amplios grupos, el primero cuyos componentes originales no estaban juntos

durante el depósito, y el segundo cuyos componentes originales si estaban juntos durante el depósito y que consisten de intercrecimientos de material esquelético; éste último grupo es llamado *boundstone* (similar a biolitita, “rocas de biohermas imperturbadas”, de la clasificación de Folk). El primer grupo es dividido en soportado por lodo (matriz) y soportado por granos (esqueleto). Si la roca consiste de menos del 10% de granos es llamada *mudstone*, mientras que si contiene más del 10% es llamado *wackestone*. Si la roca es soportada por grano, es llamada *packstone*, y *grainstone* si no hay lodo entre los granos.

### 3.2.3 Clasificación de Embry y Klovan

Es una extensión de la de Dunham (1962). Ellos incluyeron más subdivisiones en la de soportado por granos: floatstone (más del 10% en componentes mayores a 2mm soportados por lodo) y rudstone (más del 10% en componentes mayores a 2 mm soportados entre sí). Además, dividieron la *boundstone* en tres categorías: *framestone* (organismos unidos durante el depósito que construyen una estructura rígida), *bindstone* (organismos incrustados y unidos durante el depósito de la caliza) y *bafflestone* (los organismos actúan como deflectores durante el depósito de la caliza) (Fig. 9).

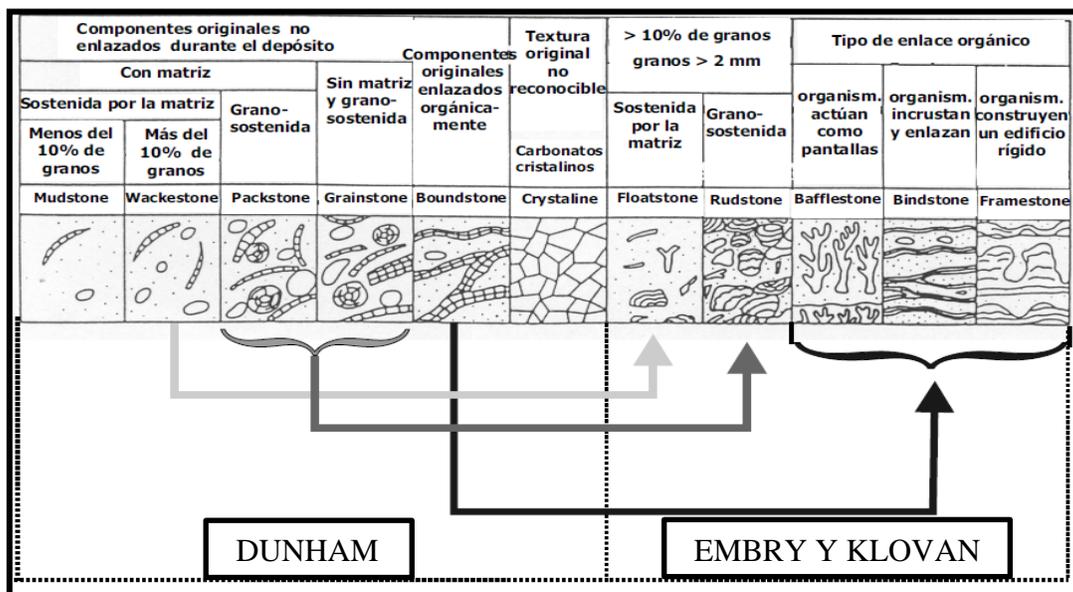


Figura 9: Esquema de clasificación de rocas carbonatadas. Dunham (1962) y Embry y Klovan (1971)

### 3.3 CLASIFICACIÓN DE FACIES DE WILSON

El término facies se refiere a las características litológicas y biológicas de un depósito sedimentario, definido por el ambiente de depósito. El modelo de facies de Wilson (1975) resulta de una combinación de efectos de la pendiente, edad, energía del agua y clima, en donde las características del depósito también son afectadas por el aporte de clásticos. Este modelo define nueve facies en un perfil de plataforma con un margen y pendiente ligera (Fig. 10).

A continuación se hace un pequeño resumen de las características de las nueve facies de Wilson (1975):

1.- *Facies de cuenca*: El agua es muy profunda para la producción y depósito de carbonatos, dependiendo de la cantidad del influjo de sedimentos finos argiláceos y material silíceo.

2.- *Facies de plataforma*: El agua con una profundidad de decenas o aún cientos de metros generalmente es oxigenada y con salinidad marina normal.

3.- *Facies de margen de cuenca*: Se encuentra en el límite o al pie de la plataforma carbonatada de material conchífero derivado de la misma.

4.- *Facies de pendiente frontal de la plataforma carbonatada*: La estratificación presenta derrumbes, montículos, frentes en forma de cuña y bloques grandes.

5.- *Facies de arrecifes de margen de plataforma (construcción orgánica)*: Se distinguen tres márgenes de plataforma lineares.

6.- *Facies de arenas de barrera arenosa de borde de plataforma*: Éstas toman las formas de bancos, playas, barras de marea de mar abierto en abanicos, cinturones o islas de dunas.

7.- *Facies marina de plataforma abierta*: Este ambiente se localiza en estrechos, lagunas y bahías abiertas detrás del borde de plataforma externa. La profundidad del agua

es generalmente somera, a veces solo algunos metros de profundidad. La salinidad es normal, a veces variable y con circulación moderada.

8.- *Facies de plataforma de circulación restringida*: corresponde al ambiente de planicies de mareas.

9.- *Facies de plataforma evaporítica*: es común encontrar minerales como yeso y anhidrita.

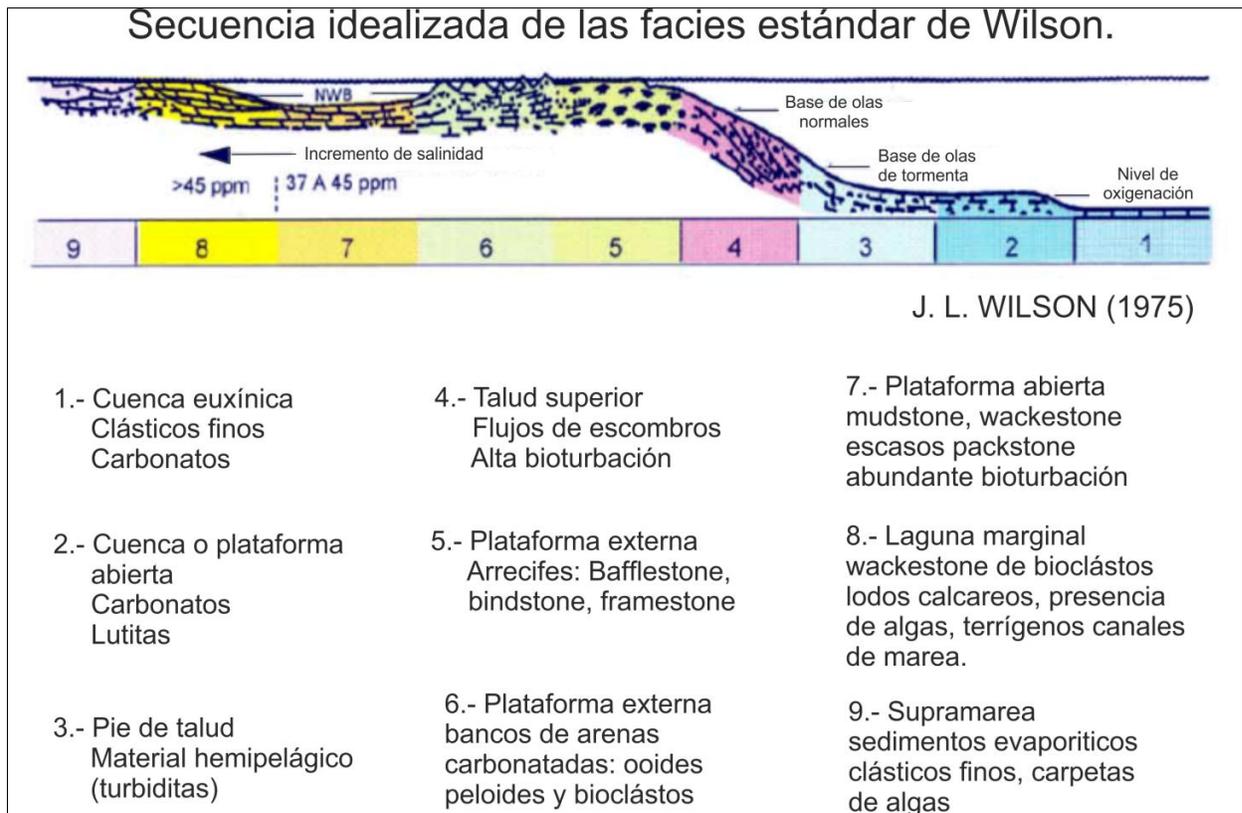


Figura 10. Distribución de las nueve facies principales en una plataforma carbonatada. Modificada de Wilson (1975)

### 3.4 PETROGRAFÍA

Basados en la clasificaciones de Dunham y Embry y Klovan, en las rocas carbonatadas analizadas, se han encontrado cuatro tipos petrográficos: *Mudstone*, *Wackestone*, *Grainstone* y *Boundstone*. Además, basados en la clasificación de facies de Wilson, los anteriores modelos petrográficos se relacionan principalmente con la *facies marina de plataforma abierta* (7) y *facies de plataforma de circulación restringida* (8). Las calizas *Boundstone* que pertenecen principalmente a la facies de arrecife (5), también podría asociarse a bancos de arrecife ubicados en la facies 7; y por su parte, las calizas *mudstone* también puede asociarse a la facies 7 dadas sus características, quedando los cuatro modelos dentro de las facies 7 de Wilson (1975).

#### 3.4.1. *Mudstone*

Las calizas tipo *mudstone* son rocas carbonatadas con lodo las cuales contienen menos del 10 % de granos medidos como un porcentaje del volumen total. En la naturaleza, la roca de carbonato lodoso es de grano muy fino, mostrando una matriz micrítica. De acuerdo a los componentes encontrados (bioclastos, tipo de porosidad, etc.) en las muestras de calizas *mudstone*, se ha establecido tres subtipos: *mudstone* de vetillas de calcita, *mudstone* de porosidad fenestral y *mudstone* de foraminíferos.

El *mudstone* de vetillas de calcita presenta pequeños espacios porosos y es cortada en varias ocasiones por vetillas de calcita (Fig. 11 A), de ahí el nombre de la roca. Los espacios porosos más grandes están rellenos de microespatita.

El *mudstone* de porosidad fenestral exhibe cavidades del tamaño de milímetros y centímetros (Fig. 11 B, C y D). La porosidad fenestral es originada principalmente por la descomposición de algas y cianobacterias. Basado en el patrón de crecimiento de algas, las cavidades también se pudieron desarrollar como techos irregulares (stromatactis; Fig. 11 B), o como un solo relleno de espatita en las cavidades, “*birdseye*” (Fig. 11 C). Una delgada capa interior de calcita cubre la textura fenestral. La matriz está compuesta principalmente por microbiolitos no laminados o pobremente estructurados (cianobacterias; Fig. 11 D).

El *mudstone* de foraminíferos contiene restos fósiles micritizados que flotan en la matriz micrítica (Fig. 11 E y F), la mayoría de ellos no son reconocibles, a excepción de algunos foraminíferos que se distinguen por conservar su estructura. Los pequeños espacios porosos están rellenos con microespatita.

En la tabla 3.1 se agrupan las características litológicas macro y microscópicas de los tres subtipos de caliza *mudstone* encontradas en este estudio.

<b>DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA</b>	
<b>COLOR</b>	PARDO, GRIS OSCURO.
<b>ESTRUCTURA Y TEXTURA</b>	ESTRATIFICADA, NO CLÁSTICA.
<b>MINERALES OBSERVABLES</b>	CALCITA, RELLENANDO OQUEDADES COMO MICROFRATURAS Y POROS.
<b>DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA</b>	
<b>TEXTURA</b>	MICROCRISTALINA.
<b>MINERALES ESENCIALES</b>	CALCITA (MICRITA).
<b>MINERALES SECUNDARIOS</b>	OXIDOS DE Fe.
<b>MATRIZ O CEMENTANTE</b>	MICRITA COMO CEMENTANTE.
<b>ALOQUÍMICOS, OTROS.</b>	BIOCLASTOS COMO FORAMINÍFEROS.
<b>PORCENTAJE DE GRANOS</b>	MENOS DEL 10%
<b>CARACTERES ESPECIALES</b>	VETILLAS DE CALCITA, POROSIDAD FENESTRAL
<b>ORIGEN DE LA ROCA</b>	BIOQUÍMICA, SEDIMENTARIA DE AMBIENTE MARINO.
<b>CLASIFICACIÓN</b>	CALIZA TIPO <i>MUDSTONE</i> (DUNHAM 1962).

Tabla 3.1. Características litológicas de la roca caliza tipo *mudstone* encontrada en este estudio.

Dadas las características de las calizas *mudstone* estudiadas, éstas se pueden relacionar con la *facies marina de plataforma abierta* (7) y la *facies de plataforma de circulación restringida* (8). En las Tablas 3.2 y 3.3 se presentan algunas de las características de las facies 7 y 8, en donde se aprecia que la parte de estructuras y biota se relacionan con las características de las calizas *mudstone* estudiadas aquí. También Shinn (1968) señala la relación de los “*birdseye*” y *stromatactis* con el ambiente de mareas, los cuales entran dentro de las facies 7 y 8 de Wilson (1975).

Facies	Cuerpos de arena calcárea Biohermas de wackestone-mudstone Áreas de clásticos
Litología	Carbonatos variables y clásticos
Textura	Gran variedad de texturas de <i>grainstone</i> a <i>mudstone</i>
Clásticos terrígenos entremezclados o interestratificados	Clásticos y carbonatos en estratos bien determinados
Biota	Carencia de fauna marina de mar abierto como equinodermos, cefalópodos, braquiópodos Abundantes moluscos, esponjas, foraminíferos, algas, parches de arrecife presentes

Tabla 3.2. Características de la facies 7 de Wilson (1975): Plataforma de circulación abierta. Apuntes de Vera Ocampo (2010).

Facies	<i>Wackestone</i> bioclástico en lagunas y bahías Arenas lito-bioclásticas en canales de marea Lodo calcáreo en llanuras de marea Unidades clásticas finas
Litología	Generalmente dolomía y caliza dolomítica
Textura	<i>Mudstone</i> y <i>grainstone</i> peletífera <i>Mudstone</i> laminado <i>Wackestone</i> litoclástico grueso en canales
Estructuras	Textura fenestral: <i>Stromatactis</i> , <i>birdseyes</i> , etc.
Clásticos terrígenos entremezclados o interestratificados	Clásticos y carbonatos en capas bien separadas
Biota	Fauna muy limitada, principalmente gasterópodos, algas, ciertos foraminíferos (miliólidos) y ostrácodos

Tabla 3.3. Características de la facies 8 de Wilson (1975): Plataforma de circulación restringida. Apuntes de Vera Ocampo (2010).

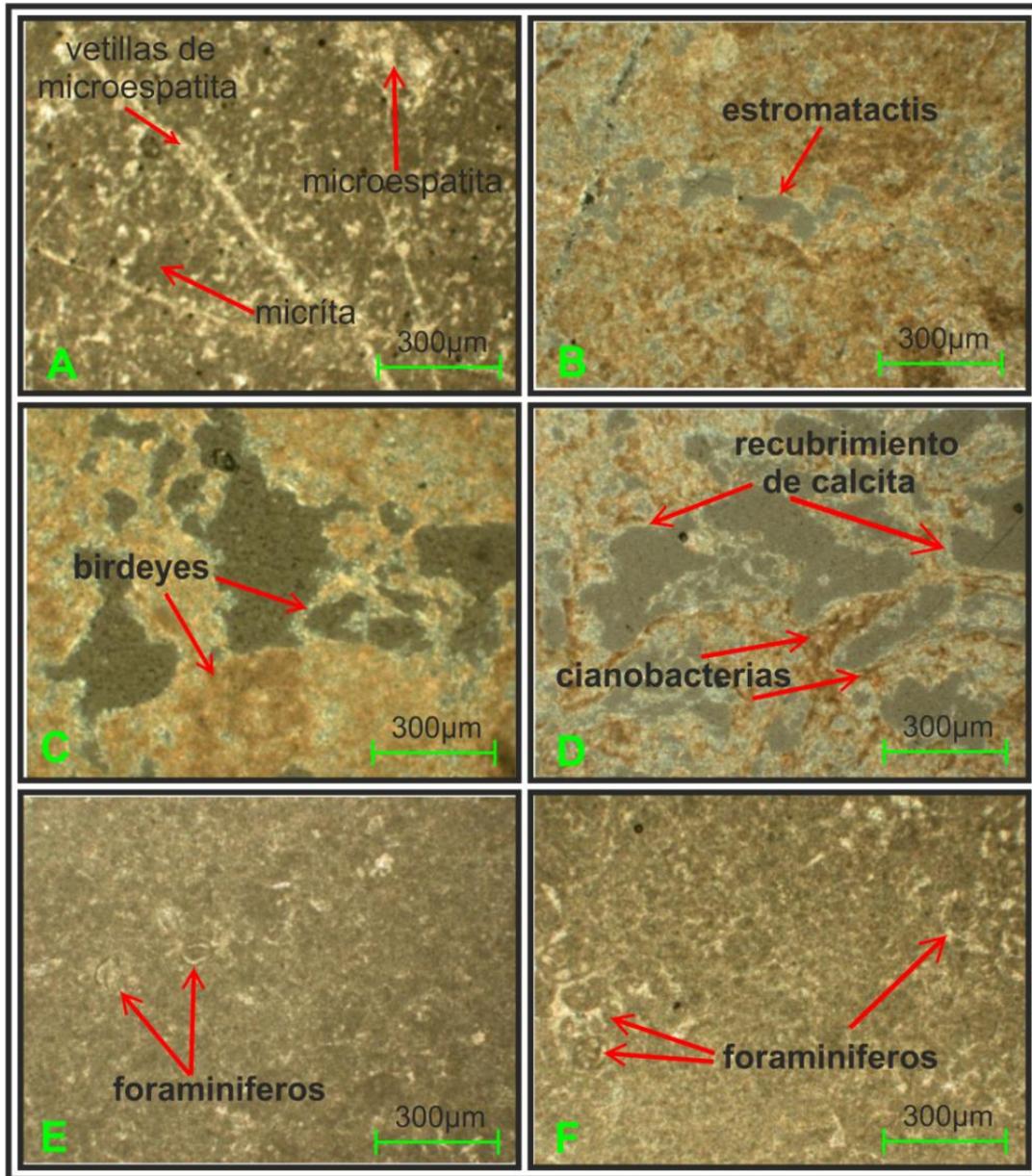


Figura 11. Imágenes de láminas delgadas de calizas *mudstone* pertenecientes al área de estudio. Micrita como principal cementante. Textura fenestral: *stromactatis* y *birdeyes*. Cianobacterias y foraminiferos envueltos en micrita y microespatita (Nicoles paralelos X 40).

### 3.4.2 *Wackestone*

Las calizas tipo *wackestone* son rocas carbonatadas con lodo, las cuales contiene más del 10% de grano como esqueleto. Se ha encontrado un solo tipo de *wackestone* el cual presenta fragmentos micritizados de origen desconocido (posiblemente bioclásticos e intraclastos) y foraminíferos.

El *wackestone* de foraminíferos tiene más del 10% de restos de fragmentos orgánicos, los cuales están flotando en una matriz micrítica. Los restos orgánicos incluyen bivalvos como miliolidos y textularidos que muestra conchas micritizadas. Una delgada capa de cemento de calcita microcristalina isopaca es formada alrededor de los bioclastos. Las cámaras internas de los miliolidos y textularidos son parcialmente o totalmente rellenas con microespatita. La calcita muestra pequeñas vetillas de microespatita (Fig. 12 B). Los tamaños de los fragmentos micritizados están en el intervalo de <100 µm a varios milímetros y generalmente son redondeados, alargados o con forma de vara en sección transversal, su superficie es lisa y opaca en apariencia. Los fragmentos muestran un acomodamiento aleatorio, el cual provee una primera aproximación de las condiciones hidrodinámicas (Wanless *et al.*, 1981). Estas calizas exhiben numerosos espacios porosos los cuales están rellenos de microespatita (Figuras 12 A y B).

En la tabla 3.4 se agrupan las características litológicas macro y microscópicas de la roca caliza *wackestone* encontrada en este estudio.

Dadas las características de las calizas *wackestone* estudiadas aquí, se pueden relacionar con la *facies marina de plataforma abierta (7)*. En la Tabla 3.2 se presentan algunas de las características de la facies 7.

<b>DESCRIPCIÓN MACROSCOPICA</b>	
<b>COLOR</b>	PARDO, GRIS CLARO, GRIS OSCURO, ROJIZO CLARO.
<b>ESTRUCTURA Y TEXTURA</b>	ESTRATIFICADA-MASIVA, NO CLASTICA.
<b>MINERALES OBSERVABLES</b>	CALCITA RELLENANDO OQUEDADES COMO MICROFRACTURAS Y POROS.
<b>DESCRIPCIÓN MICROSCOPICA</b>	
<b>TEXTURA</b>	MICROCRISTALINA.
<b>MINERALES ESENCIALES</b>	CALCITA (MICRITA).
<b>MINERALES SECUNDARIOS</b>	OXIDOS DE Fe, CALICITA (MICROESPATITA).
<b>MATRIZ O CEMENTANTE</b>	MICRITA COMO CEMENTANTE.
<b>ALOQUÍMICOS, OTROS.</b>	BIOCLASTOS COMO FORAMINIFEROS Y BIVALVOS.
<b>PORCENTAJE DE GRANOS</b>	MÁS DEL 10%
<b>CARACTERES ESPECIALES</b>	VETILLAS DE CALCITA.
<b>ORIGEN DE LA ROCA</b>	BIOQUÍMICA, SEDIMENTARIA DE AMBIENTE MARINO.
<b>CLASIFICACIÓN</b>	CALIZA WACKSTONE (DUNHAM, 1962).

Tabla 3.4. Características litológicas de la roca caliza tipo *wackstone* encontrada en este estudio.

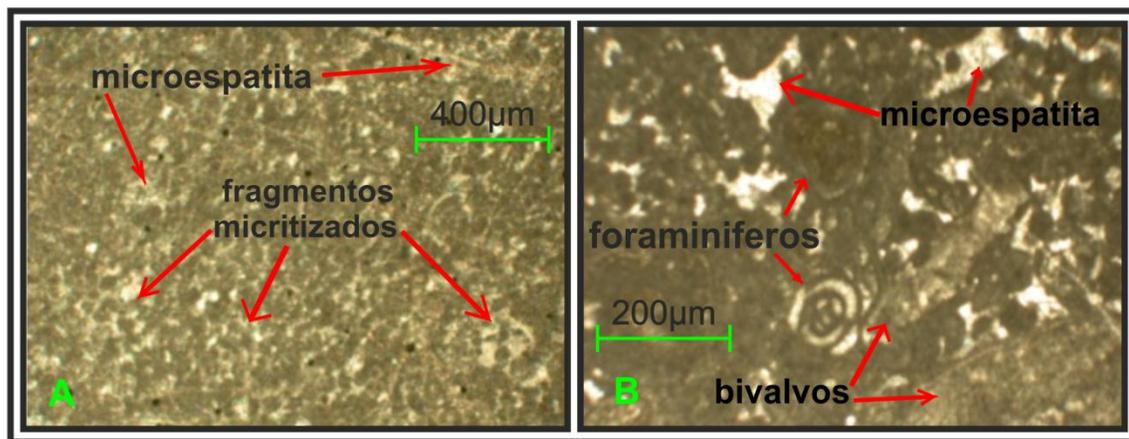


Figura 12. Imágenes de láminas delgadas de las calizas *wackstone*. Se observan clastos micritizados y foraminiferos con un porcentaje mayor al 10 %. (Nicoles paralelos X 40)

### 3.4.3 Grainstone

La caliza tipo *grainstone* es una roca carbonatada libre de lodo y soportada por granos cementados por espatita y microespatita, la cual consiste principalmente de granos esqueléticos y no esqueléticos. Se ha encontrado un solo tipo de *grainstone* el cual presenta foraminíferos y fragmentos micritizados.

La mayoría de los fragmentos son de diversos tamaños con formas esféricas y alargadas (bioclastos; Fig. 13 B) los cuales están principalmente redondeados. Algunos fragmentos presentan una estructura interna, sin llegar a ser ooides u oncoides, posiblemente ésta estructura interna se deba al reemplazamiento de micrita por microespatita.

En la tabla 3.5 se agrupan las características litológicas macro y microscópicas de la roca caliza *wackestone* encontrada en este estudio.

<b>DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA</b>	
<b>COLOR</b>	CREMA, ROSADO, GRIS CLARO, ROJIZO CLARO.
<b>ESTRUCTURA Y TEXTURA</b>	ESTRATIFICADA-MASIVA, NO CLÁSTICA.
<b>MINERALES OBSERVABLES</b>	CALCITA RELLENANDO O QUEDADAS COMO MICROFRACTURAS Y POROS.
<b>DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA</b>	
<b>TEXTURA</b>	MICROCRISTALINA, GRANUDA.
<b>MINERALES ESENCIALES</b>	CALCITA (ESPATITA)
<b>MINERALES SECUNDARIOS</b>	OXIDOS DE Fe
<b>MATRIZ O CEMENTANTE</b>	ESPATITA COMO CEMENTANTE
<b>ALOQUÍMICOS, OTROS.</b>	BIOCLASTOS COMO FORAMINÍFEROS. INTRACLASTOS Y FRAGMENTOS DE BIOCLASTOS MICRITIZADOS.
<b>PORCENTAJE DE GRANOS</b>	ESTRUCTURA DE GRANOS.
<b>CARACTERES ESPECIALES</b>	VETILLAS DE CALCITA.
<b>ORIGEN DE LA ROCA</b>	BIOQUÍMICA, SEDIMENTARIA DE AMBIENTE MARINO.
<b>CLASIFICACIÓN</b>	CALIZA <i>GRAINSTONE</i> (DUNHAM 1962).

Tabla 3.5. Características litológicas de la roca caliza tipo *grainstone* encontrada en este estudio.

Dadas las características de las *grainstone* estudiadas aquí, éstas se pueden relacionar con la *facies marina de plataforma abierta* (7). En la Tabla 3.2 se presentan algunas de las características de la facies 7.

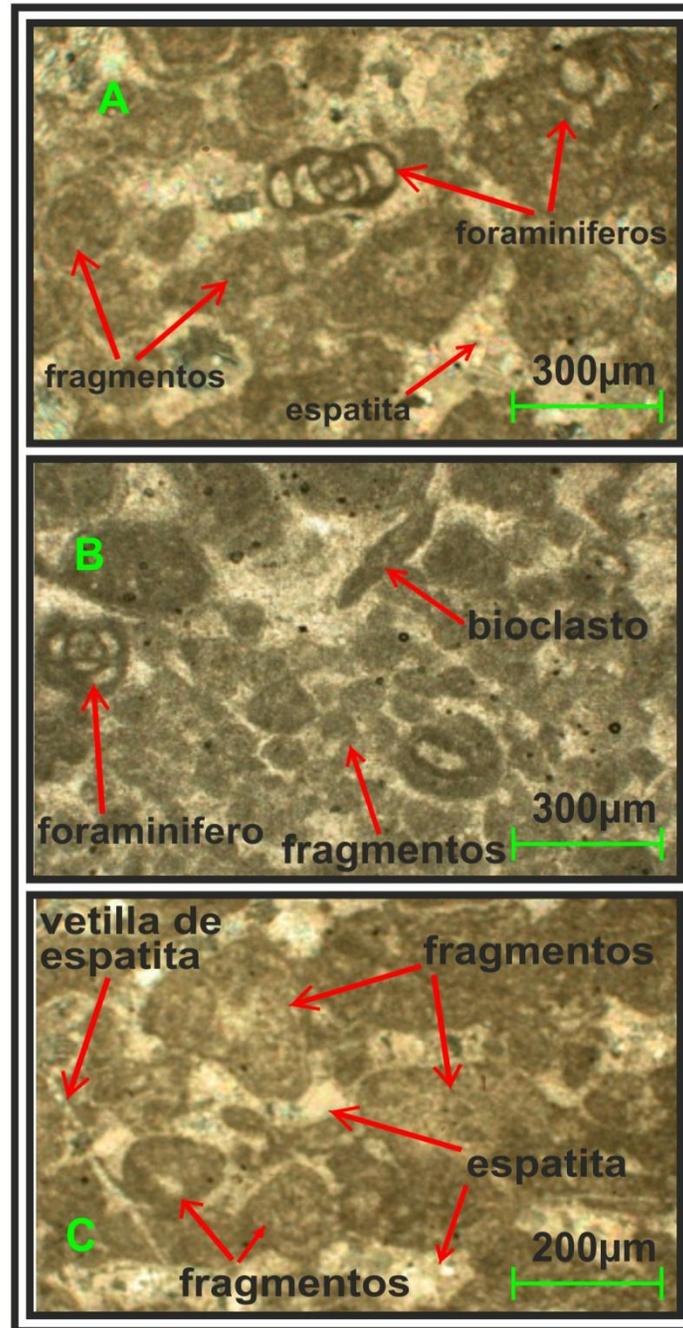


Figura 13. Imágenes de láminas delgadas de *grainstone* del área de estudio en la Formación El Abra. Estructura de fragmentos redondeados (intraclastos, foraminíferos, etc.) cementados con espatita. (Nicoles paralelos X 40).

#### 3.4.4 *Boundstone*

La caliza tipo *boundstone* está dominada por organismos incrustados, los cuales permanecen juntos formando una estructura significativa. Un solo tipo petrográfico de *boundstone* ha sido identificado: *boundstone* laminado.

El *boundstone* laminado muestra tres capas principales: una capa de costra microbiana spongiostromate, una de fragmentos espatíticos y, por último, una capa rica en peloides micritizados. La capa microbiana contiene fragmentos de espatita, los cuales están ordenadas en capas delgadas y casi paralelas a las capas principales (Figuras 14 A y C). Estos fragmentos presentan formas alargadas y esféricas que presentan poca redondez (Fig. 13 C). En los contactos entre la espatita y la costra de spongiostromate se presentan ondulaciones que pueden ser interpretadas como límites de reacción: estilolitas (Fig. 14 B).

El *boundstone* laminado puede deber su composición mineralógica a la ausencia o existencia de ciertos componentes químicos y biológicos (peloides, espatita, spongiostromates) durante su depósito, los cuales han sido modificados por reacciones químicas (estilolitas). Además cambios en el nivel del mar, entre otros procesos, pudieron haber ocasionado los contactos casi nítidos entre las capas principales de *boundstone*.

En la tabla 3.6 se agrupan las características litológicas macro y microscópicas de la roca caliza *wackestone* encontrada en este estudio.

Dadas las características de la caliza *boundstone* estudiada aquí, se puede relacionar con la *facies de arrecife* (5), sin embargo como se mencionó al principio, en la *facies 7* se presentan bancos arrecifales en los que también se pueden presentar las condiciones para formar *boundstone*. También, siguiendo un patrón relativamente ordenado y por lo tanto lógico, es más probable que la caliza *boundstone* encontrada en este estudio pertenezca a la *facies de arenas sobre límite de plataforma* (7). En la Tabla 3.7 se presentan algunas de las características de la *facies 5*.

<b>DESCRIPCIÓN MACROSCOPICA</b>	
<b>COLOR</b>	CREMA, PARDO, GRIS CLARO, GRIS OSCURO.
<b>ESTRUCTURA Y TEXTURA</b>	ESTRATIFICADA, NO CLASTICA.
<b>MINERALES OBSERVABLES</b>	CALCITA RELLENANDO OQUEDADES COMO MICROFRACTURAS Y POROS.
<b>DESCRIPCIÓN MICROSCOPICA</b>	
<b>TEXTURA</b>	MICROCRISTALINA.
<b>MINERALES ESENCIALES</b>	CALCITA.
<b>MINERALES SECUNDARIOS</b>	OXIDOS DE Fe.
<b>MATRIZ O CEMENTANTE</b>	MICRITA Y ESPATITA COMO CEMENTANTES.
<b>ALOQUÍMICOS, OTROS.</b>	FRAGMENTOS DE INTRACLASTOS Y BIOCLASTOS. ESTRUCTURA LAMINAR MICROBANA.
<b>PORCENTAJE DE GRANOS</b>	MÁS DEL 10%
<b>CARACTERES ESPECIALES</b>	LAMINACIÓN, ESTILOLITAS.
<b>ORIGEN DE LA ROCA</b>	BIOQUÍMICA SEDIMENTARIA MARINA.
<b>CLASIFICACIÓN</b>	CALIZA <i>BOUNDSTONE</i> (DUNHAM 1962).

Tabla 3.6. Características litológicas de la roca caliza tipo *boundstone* encontrada en este estudio.

Facies	Masas de <i>boundstone</i> Cortezas sobre acumulación de residuos orgánicos y lodo calcáreo <i>bindstone</i> <i>bafflestone</i>
Litología	Caliza masiva Dolomía
Color	Claro
Textura	<i>Boundstone</i> , bolsas de <i>grainstone</i> <i>Packstone</i>
Clásticos terrígenos entremezclados o interestratificados	Ninguno
Biota	Colonias masivas constructoras de estructuras ramificadas en bolsas Comunidades edificadas <i>in situ</i> en ciertos nichos

Tabla 3.7. Características de la facies N° 5 de Wilson (1975): Facies de arrecife. Apuntes de Vera Ocampo (2010)

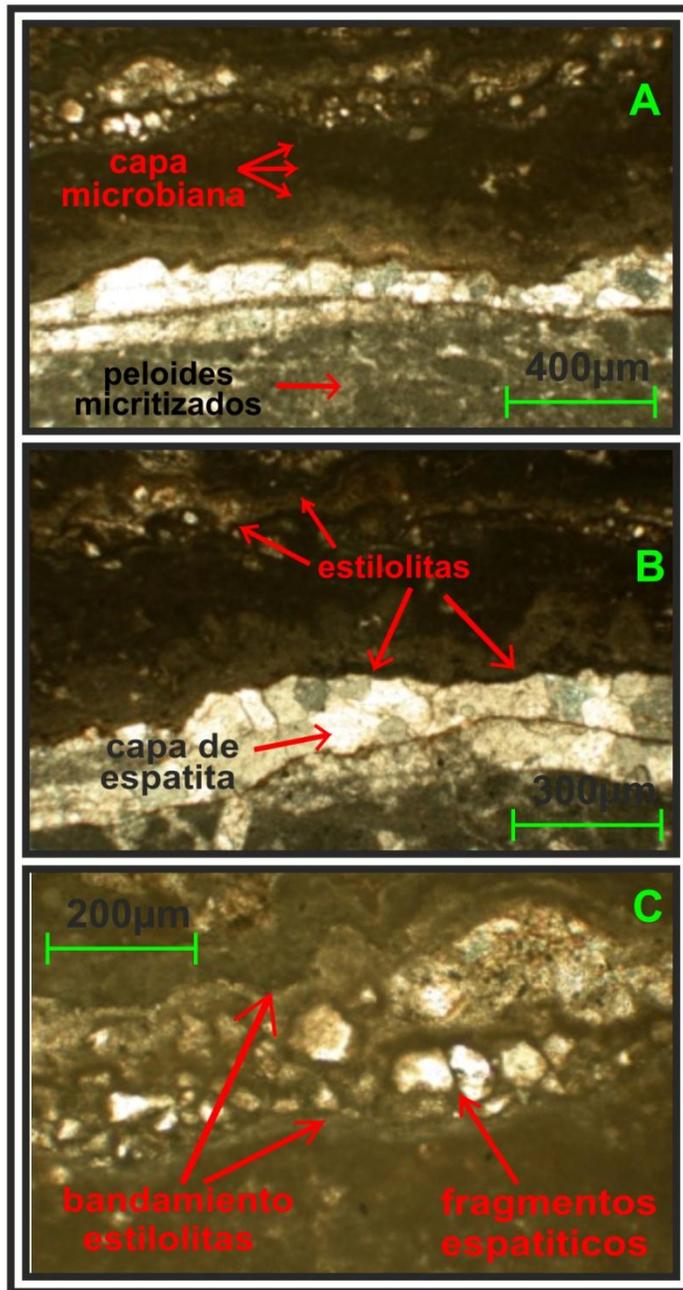


Figura 14. Fotos de láminas delgadas de *boundstone* del área de estudio en la Formación El Abra. Capa de peloides, de espátita y microbiana. B y C envuelven fragmentos de diferente forma y tamaño. (Nicoles paralelos X 40)

Las siguientes imágenes (Figuras 15 y 16) corresponden a la sitios de donde se obtuvieron las muestras. Ambos lugares se ubican dentro de una misma cantera. La separación longitudinal entre ambos puntos es de  $\pm 130$  metros de Norte a Sur.

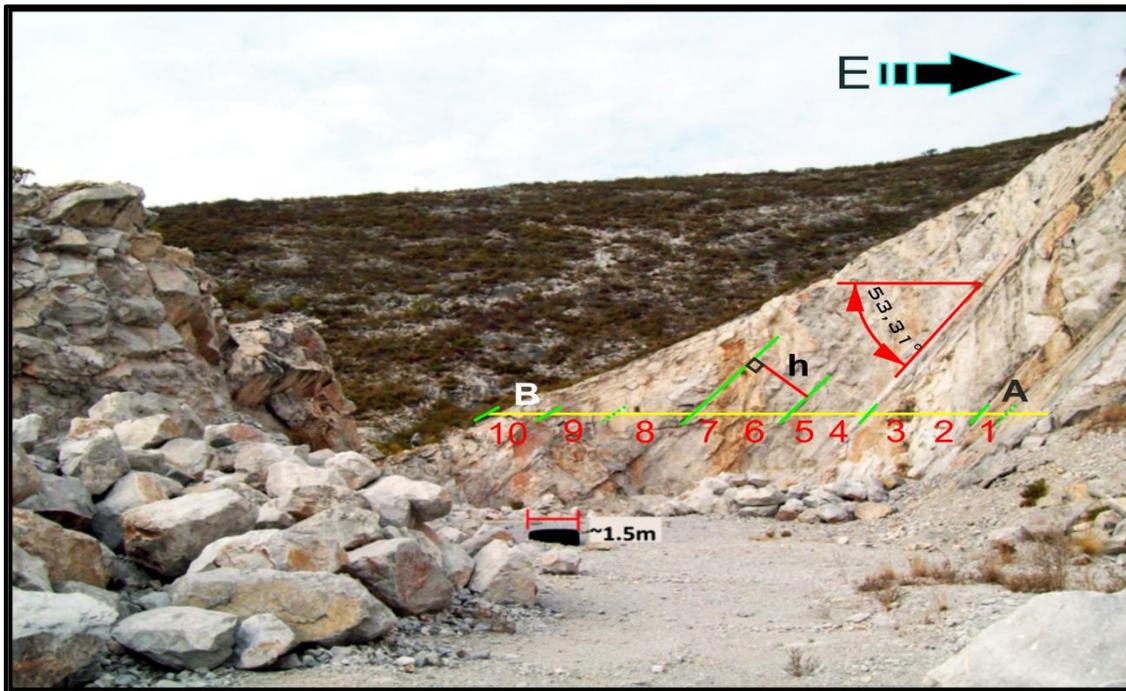


Figura 15.- Cantera de caliza Norte (Sección 1). La línea amarilla A-B (11m) corta a los estratos con espesores variables (**h** es espesor real). Las líneas verdes indican los planos de estratificación. Los números rojos indican la ubicación de las primeras 10 muestras obtenidas. El rumbo preferencial de estos estratos es N-S con un echado de  $53^\circ$  hacia el Oeste. Escala: llanta de camión 1.5 metros.

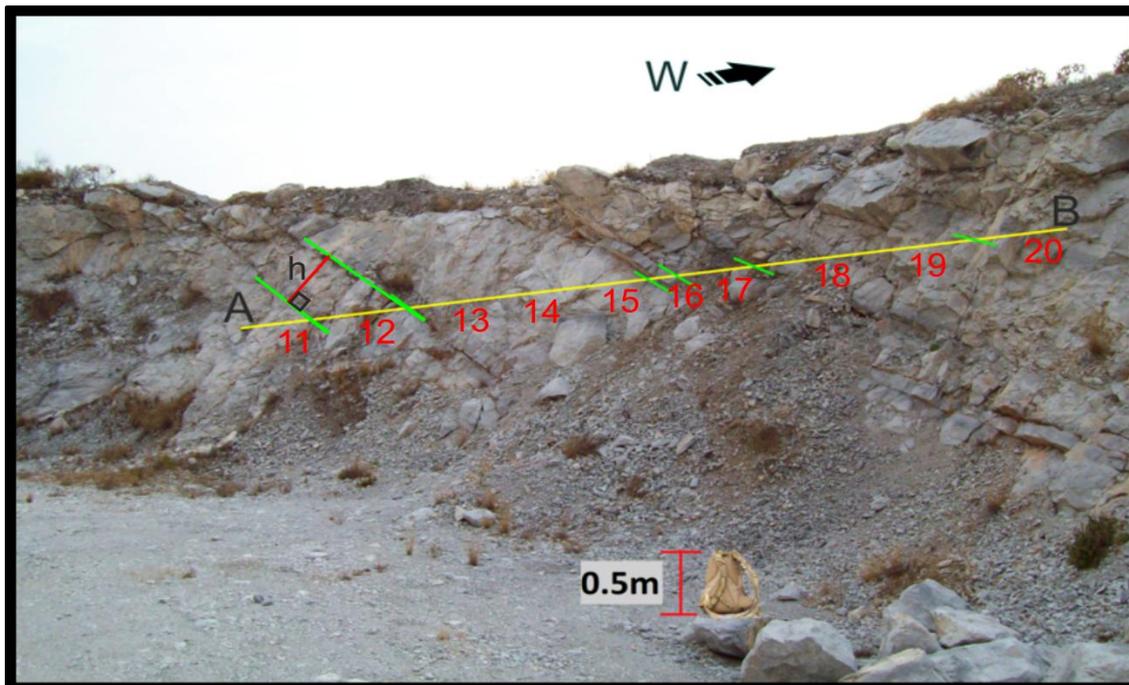


Figura 16.- Cantera de caliza Sur (Sección 2). La línea amarilla A-B (11m) corta a los estratos con espesores variables (**h** indica el espesor real). Las líneas verdes indican los planos de estratificación. Los números rojos indican la ubicación de las siguientes 10 muestras obtenidas. El rumbo preferencial de estos estratos es N-S con un echado hacia el Oeste. Escala: mochila 0.5 metros.

### 3.5 COLUMNA LITOLÓGICA

Columnas litológicas correspondientes al área de estudio en las calizas de la Formación El Abra:

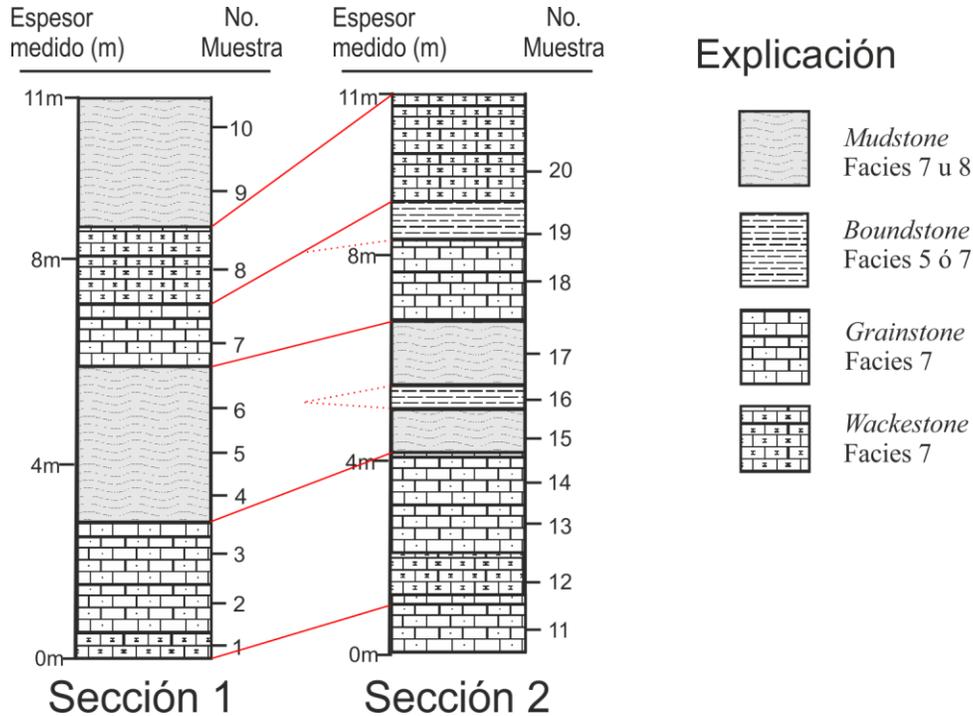


Figura 17. Secciones litológicas (1 y 2). Las líneas rojas continuas señalan lo que se cree puede ser la mejor interpretación de correlación. Las líneas rojas discontinuas señalan posibles estratos sin continuidad lateral como para poder ser correlacionados. Se hace una relación entre el tipo de roca y las facies de Wilson (1975).

Al incluir las facies de Wilson (1975) en la columna litológica, es posible ver cambios en la química y en la profundidad del agua mar que ocurrieron en el Albiano-Cenomaniano. En la Figura 17 se observan que *mudstone* y *boundstone*, de pertenecer realmente a las facies 8 y 5 (muy probablemente no es el caso ya que también se pueden ubicar, en la facies 7), representarían un cambio significativo en la ubicación espacial-temporal del nivel del agua de mar que se tiene sobre una plataforma carbotada (Fig. 19), pues a diferencia, *wackestone* y *grainstone* permanecen en una misma facies. Con esta información se comprueba que las calizas estudiadas pertenecen a la Formación El Abra que son de plataformas poco profundas, protegidas por las facies de post-arrecife o depósito lagunar en un intervalo de 7 a 8 km (Carrillo-Bravo, 1971; López-Doncel, 2003; Carrasco-Velázquez *et al.*, 2004).

En la siguiente imagen (Fig. 18), perteneciente al cerro de Dengantzha y la cantera de roca caliza, se ubican las dos secciones de las que se obtuvieron las 20 muestras y con las que se construyeron las dos columnas litológicas.

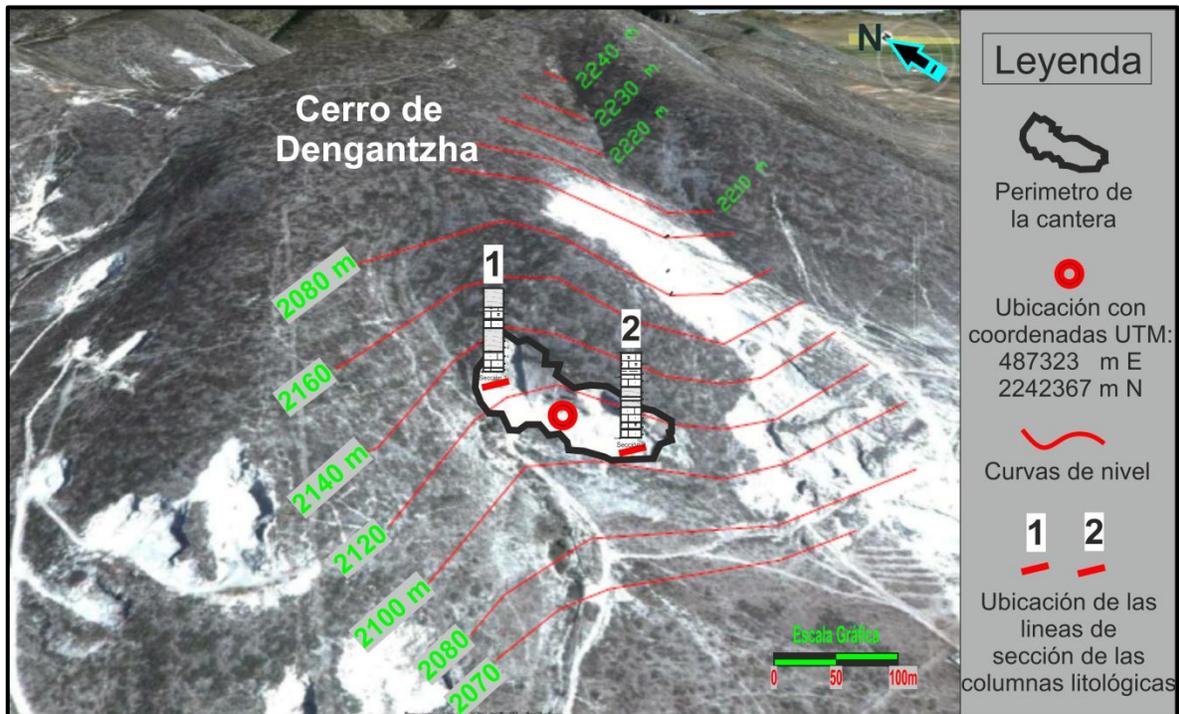


Figura 18. Imagen perteneciente al cerro de Dengantzha. Se pueden ver la ubicación de las dos secciones y sus columnas litológicas correspondientes, dentro de la cantera de roca caliza. Imagen tomada de Gogle Earth.

El siguiente esquema (Fig. 19) ejemplifica una plataforma carbonatada con sus principales características, también ubica de perfil las facies de Wilson (1975), con la finalidad de representar en el espacio la posible ubicación de las muestras estudiadas aquí.

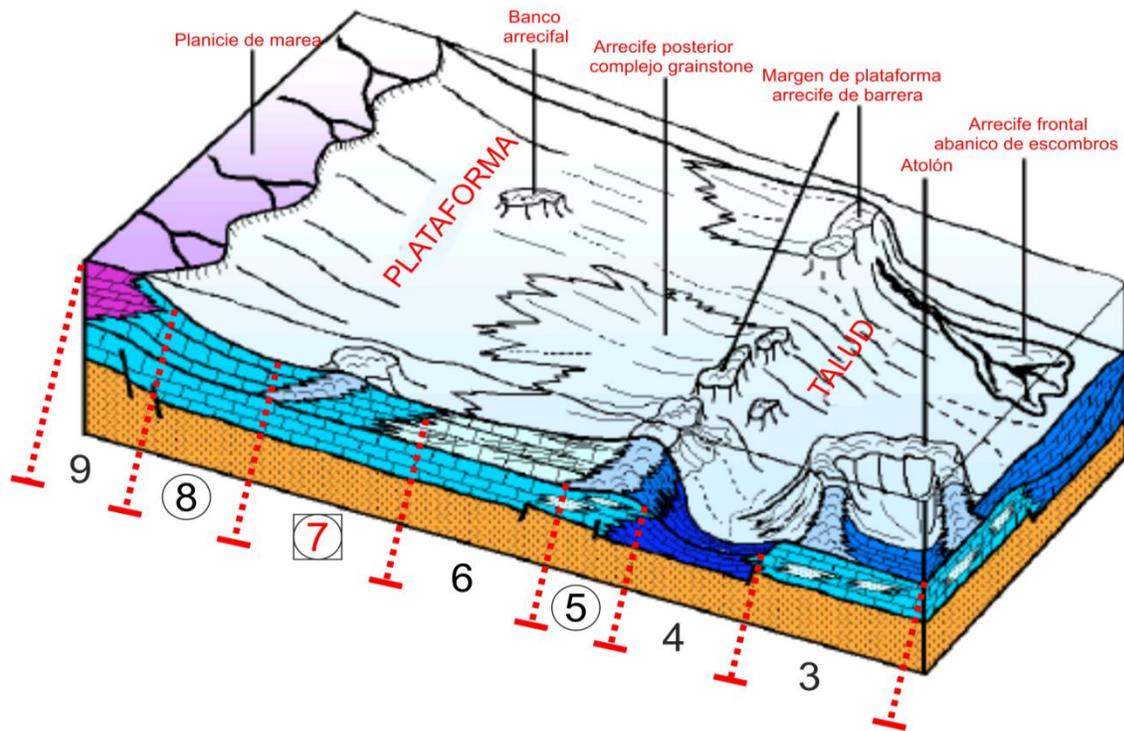


Figura 19. Plataforma carbonatada. Los números encerrados en círculos (5, 7, 8) señalan las posibles facies de Wilson (1975) encontradas en este estudio: El numero rojo encerrado en cuadro y círculo señala la facies que muy probablemente sea la contenedora de todos los tipos petrográficos identificados, ya que *mudstone* de la facies 8 y *boundstone* de la facies 5, se relacionen bien con la facies 7 donde hay textura fenestral y bancos de arrecifes.

En la siguiente tabla (Tabla 3.8) se resumen las características que presentan las facies de Wilson (1975) al compararse con los tipos de rocas de Dunham (1962).

	<i>Mudstone</i>	<i>Wackestone</i>	<i>Packstone</i>	<i>Grainstone</i>
<b>1.- Cuenca</b>	Arcilloso oscuro Pelágico	Arcilloso oscuro Pelágico	Grano muy fino	Grano muy fino
<b>2.- Mar abierto</b>	?	Organismos completos Bioclástico	Grano muy fino <i>Packstone- wackestone</i>	Grano muy fino
<b>3.- Margen de cuenca</b>	Pelágico	Pelágico	Grano muy fino Bioclástico- litoclástico	Grano muy fino
<b>4.- Pendiente continental</b>			Bioclástico- litoclástico	<i>Grainstone- packstone</i>
<b>5.- Arrecife (edificaciones)</b>			Bioclástico	Bioclastos
<b>6.- Borde arrecifal</b>			Bioclástico	Bioclastos cubiertos Concentraciones de organismos Oncoides
<b>7.- Laguna de plataforma</b>		Organismos completos Bioclástico	<i>Packstone- wackestone</i>	Peletes Agregados de granos
<b>8.- Llanura de marea</b>	<i>Mudstone- wackestone</i> Estromatolítico Espongioestromas	Oncoides		Peletes Agregados de granos Foraminíferos
<b>9.- Sabkha</b>	Estromatolítico algáceo			

Tabla 3.8. Relaciones entre las facies de Wilson (1970) y los tipos de rocas de Dunham (1962). Tabla obtenida de los apuntes de Vera Ocampo (2010).

## CAPÍTULO 4. GEOQUÍMICA

### 4.1 INTRODUCCIÓN

La distribución de los elementos de tierras raras (ETR) en aguas marinas, sedimentos y rocas carbonatadas ha sido discutido por muchos investigadores (Piper, 1974; Klinkhammer *et al.*, 1983; De Baar *et al.*, 1988; Elderfield *et al.*, 1990; Madhavaraju y Ramasamy, 1999; Armstrong-Altrin *et al.*, 2003, 2009; Webb y Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju *et al.*, 2010; Nagarajan *et al.*, 2011; Kasper-Zubillaga *et al.*, 2008, 2008, 2010). La concentración de ETR en agua de mar esta principalmente influenciada por las diferentes fuentes de entrada (aguas hidrotermales y terrígenos por erosión continental) y procesos degradativos (disminución gradual de cualidades o características) relacionados a la profundidad, niveles de oxígeno y salinidad (Elderfield, 1988; Greaves *et al.*, 1999). La única característica en el patrón de ETR del agua de mar, revela un comportamiento uniforme de los elementos trivalentes (excepto el Ce y Eu que exhiben múltiples valencias) y procesos degradativos de mares y estuarios (Nothdurft *et al.*, 2004). Los sedimentos químicos marinos presentan principalmente patrones de ETR+Y de agua de mar que aparecen independientes de la edad geológica (Shields y Webb, 2004; Bolhar y Van Kranendonk, 2007). Las características típicas de los patrones de ETR en la lutita marina normalizada son: reducción uniforme de elementos de tierras ligeras (ETRL), anomalía negativa de Ce, anomalía positiva de La, relaciones altas de Y/Ho (De Baar *et al.*, 1991; Bau y Dulski, 1996) y diferencia en las señales de entrada detrítica (patrón lineal) e hidrotermales (anomalía positiva de Eu y enriquecimiento de ETRL e intermedias (ETRI)). Los fluidos hidrotermales ácidos y reductores reflejan un diferente patrón de ETR+Y con anomalía positiva de Eu, y un ligero a mediano enriquecimiento en los patrones de ETR cuando se comparan con la composición de la lutita normalizada (Michard *et al.*, 1983; Bau y Dulski, 1999; Wheat *et al.*, 2002). Por el contrario, el agua de río muestra patrones constantes de ETR, sin anomalías y con una pequeña reducción de ETRL (Goldstein y Jacobsen, 1988; Lawrence *et al.*, 2006; García *et al.*, 2007), lo que las distingue claramente de los carbonatos marinos y lacustres (Bolhar y Van Kranendonk, 2007).

Las concentraciones de ETR, los patrones de ETR, y las anomalías de Ce y Eu en sedimentos marinos proveen información útil sobre ambientes de depósito marino. Muchos investigadores han realizado estudios detallados en ETR para entender los caminos de los flujos biogénicos y fuentes terrígenas de los sedimentos marinos (Piper, 1974; Murray y Leinen, 1993; Sholkovitz *et al.*, 1994). Los estudios sobre las anomalías de Ce de antiguos sedimentos marinos autógenos sirven como una potente herramienta para establecer condiciones de paleoredox de antiguos océanos (Wright *et al.*, 1984, 1987; Liu *et al.*, 1988).

Los patrones de ETR de antiguos ambientes marinos proveen información sobre variaciones seculares en materiales detríticos y condiciones de oxigenación en la columna de agua (Holser, 1997; Kamber y Webb, 2001). En antiguas rocas carbonatadas, las señales de ETR proveen información con respecto a la paleoceanografía (Liu, *et al.*, 1988; Holser, 1997; Shield y Webb, 2004), historia redox de estuarios y mares (Liu, *et al.*, 1988; Holser, 1997; Shield y Webb, 2004), y cuestiones relativas a la biogénesis de precipitados marinos (Webb y Kamber, 2000; Van Kranendonk *et al.*, 2003).

Además, el efecto trivalente es considerado como una de las características observadas en los patrones de ETR que son una prometedora herramienta que deduce información geoquímica de ejemplos naturales (Masuda y Ikeuchi, 1979; Kawabe *et al.*, 1991; Bau, 1996). En general, el efecto trivalente modelo-W y la curva cóncava hacia abajo, se observan en los patrones de ETR relacionados a aguas marinas y aguas subterráneas (Masuda y Ikeuchi, 1979; Masuda *et al.*, 1987) mientras el efecto trivalente modelo-M y la curva cóncava hacia arriba se observan para materiales sólidos que reaccionan con estos tipos de agua.

En estudios recientes, las calizas han sido consideradas como una opción pobre de indicadores marinos de ETR porque como resultado del enriquecimiento diagenético son altas sus concentraciones en estos elementos, sin embargo los carbonatos de esqueletos modernos (ejemplo: biominerales) no presentan estas características (Shaw y Wasseburg, 1985). Posteriormente, Webb y Kamber (2000) mostraron que los carbonatos de agua de mar sin esqueleto (microbialitas), comúnmente incorporan ETR en equilibrio con

coeficientes altos de partición como ocurre en los carbonatos con esqueleto. Las calizas pérmicas de la región paleo-pacífica, muestran patrones de ETR similares a las calizas modernas del Pacífico (Webb y Kamber, 2000; Tanaka *et al.*, 2003); calizas de agua de mar del Precámbrico (estromatolitos) también exhiben estos patrones de ETR (Kamber y Webb, 2000). Estudios en carbonatos en corales (Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010; Olivier y Boyet, 2006) también presentan patrones de ETR asociados al agua de mar. Nothdurft *et al.* (2004) distingue control paleogeográfico en los patrones de ETR de microbialitas, las cuales son confiables por su formación en arrecifes y franjas de estuarios *vs* tierras continentales, además de entornos de mar abierto. Estos estudios indican que el origen de los patrones de ETR en aguas de mar puede ser por su retención en antiguas calizas.

Las calizas Cretácicas de El Abra de Valles-San Luis Potosí (VSLP), y Actopan, son de plataformas poco profundas, protegidas por las facies de post-arrecife o depósito lagunar en un intervalo de 7 a 8 km (Carrillo-Bravo, 1971; López-Doncel, 2003; Carrasco-Velázquez *et al.*, 2004) y desarrolladas en varias plataformas de aguas poco profundas en el Este de México (Carrillo-Bravo, 1971; Enos, 1974). La Formación El Abra se ha dividido en la facies Taninul y la facies El Abra. La facies Taninul está formada de rocas carbonatadas de la margen de plataforma arrecifal (Bonet, 1952; Aguayo-Camargo, 1978) mientras la facies El Abra es considerada como un depósito lagunar o post-arrecife (Johnson *et al.*, 1988). Para el presente estudio, se han recolectado muestras de calizas de la Formación El Abra, de una cantera cerca de Actopan.

La mayoría de las muestras de caliza de la Formación El Abra están libres de contaminantes continentales, sin embargo algunas han sido contaminadas por una pequeña cantidad de materiales terrígenos. Una menor cantidad de contaminación de lutita alterara los patrones de ETR debido a la gran disparidad en relación a las concentraciones de ETR entre sedimentos terrígenos y el agua de mar. El presente estudio sugiere que las calizas libres de materiales terrígenos y alteraciones diagenéticas mayores, principalmente guardan la geoquímica de ETR de las aguas en las cuales se precipitaron.

En este estudio, hablaremos acerca de la geoquímica de elementos mayores, traza y de ETR de las calizas de la Formación El Abra. El objetivo de nuestro estudio es el de

documentar la influencia de los materiales terrígenos sobre las características de ETR de las rocas carbonatadas; identificar la probable razón del significado de las variaciones en los patrones de ETR; entender las causas de las variaciones en la anomalía del Ce y la utilidad de los elementos traza en la predicción de condiciones paleo-redox.

## 4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Las calizas de la región de Actopan fueron seleccionadas para el presente estudio. Veinte muestras fueron seleccionadas para el estudio de geoquímica, las cuales fueron pulverizadas en un mortero ágata. La composición de los elementos mayores se obtuvo por fluorescencia de rayos-X en fusión de discos de  $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  usando un espectrómetro Siemens SRS-3000 de Fluorescencia de rayos-X con un tubo de rayos-X ánodo-Rh como fuente de radiación. Los efectos de absorción/aumento de los rayos X fueron corregidos usando el método de Lachance y Traill (1966), incluido en el software SRS-3000. Un gramo de cada muestra fue calentado a  $1000^\circ\text{C}$  en crisoles de porcelana por una hora para medir la pérdida por ignición (PPI). El estándar geoquímico ES-3 fue usado para determinar la calidad de los datos (Tabla 4.1). Los errores de precisión analítica fueron mayores a  $\pm 2\%$  para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ , mayores a  $\pm 3\%$  para  $\text{MnO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  y mayores de  $\pm 7\%$  para  $\text{MgO}$ . Los mayores errores de precisión ( $\pm 10\%$ ) se detectaron para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$ .

Los elementos traza y de tierras raras fueron determinados por un Agilent 7500 ce Espectrómetro de Masa de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) conforme a los procedimientos analíticos estándar sugeridos por Eggins *et al.* (1997). Los estándares geoquímicos JLS1 y OU8 fueron usados para controlar la reproductibilidad analítica (Tabla 4.2). Los resultados analíticos obtenidos para el JLS1 y OU8 en el presente estudio son comparados con los valores reportados y publicados (Tabla 4.2) por Govindaraju (1994) que permiten conocer la calidad y precisión de los análisis. Los errores de precisión analíticos por Ba, Sc, Y y Sr fueron mayores a  $\pm 2\%$ , mientras que Cr, Zn, V, Zr, Nb y Rb fueron mayor al  $\pm 4\%$ , para Zn y Pb fueron mayores al  $\pm 6\%$ . Los errores precisión analíticos de ciertos elementos traza (Cu, Ni, Th y U) fueron mayores al

±10%. Los análisis se realizaron en la Escuela de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente, Universidad de Seúl, Corea.

Tabla 4.1 Comparación de los datos de óxidos mayores en referencia a las muestras ES-3, con certificado de análisis de datos, así como los análisis de límites de detección (LOD) para XRF.

<b>Óxidos/ Elementos</b>	<b>Este estudio*</b>	<b>Valores de literatura</b>	<b>LOD**</b>
SiO <sub>2</sub>	4.85	4.84	0.050
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.52	1.10	0.018
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.61	0.006
CaO	50.28	50.50	0.040
MgO	0.79	0.85	0.015
K <sub>2</sub> O	0.61	0.51	0.030
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.08	0.050
MnO	0.06	0.06	0.004
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.08	0.004
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.43	0.42	0.004
LOI	40.45	/-	-

\* = Elementos mayores en wt% son por XRF.

\*\* = LOD (límite de detección) en wt%.

- = no determinado o no reportado.

Tabla 4.2 Comparación de datos de elementos traza y de REE en referencia a las muestras JSL1 y OU8

Elementos	OU8	Este estudio*	LOD**
		OU8	
Ba	528	534.52	2.9712
Co	-	2.91	0.0213
Cr	21.50	20.97	2.4233
Cu	8.36	8.40	0.0290
Zn	-	8.72	1.4882
Sc	3.63	3.58	0.0472
V	29.80	31.54	1.3595
Y	16	17.43	0.1902
Sr	264.40	288.04	6.0714
Zr	182.70	163.03	4.3175
Nb	4.46	4.63	0.0102
Ni	-	8.65	0.5802
Pb	9.64	9.65	0.3249
Rb	64.60	66.23	0.4833
Th	9.50	9.53	0.0151
U	0.74	0.58	0.0217
La	13.80	12.50	0.0136
Ce	41.80	42.50	0.0351
Pr	3.12	2.70	0.0088
Nd	12.40	11.62	0.0107
Sm	2.42	2.62	0.0918
Eu	0.67	0.65	0.0435
Gd	2.32	2.09	0.0028
Tb	0.36	0.40	0.0535
Dy	2.25	2.21	0.1087
Ho	0.51	0.53	0.0070
Er	1.59	1.59	0.0360
Tm	0.24	0.26	0.0071
Yb	1.66	1.68	0.0605
Lu	0.26	0.27	0.0077

\* = Elementos traza y tierras raras en ppm por ICP-MS.

\*\* = LOD (límite de detección) en ppm.

- = no determinado o no reportado.

Los errores de reproducción de análisis de ETR tal como Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er y Yb fueron mayores al  $\pm 4\%$ , y La y Pr fueron mayores al  $\pm 6\%$ . La precisión de Gd, Tb, Tm y Lu fueron mayores al  $\pm 10\%$ . Los límites detectados para los instrumentos usados en este estudio están dados en la Tabla 4.2. Ellos generalmente obedecen a los hallados por Verma *et al.* (2002), Santoyo y Verma (2003) y Verma y Santoyo (2005). Los valores del Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor y McLennan, 1985) fueron usados para normalizar los ETR que se utilizaron para hacer las gráficas. Los elementos normalizados se expresan con un subíndice N; por ejemplo el elemento Ce al ser normalizado, se expresara como  $Ce_N$  el cual se obtiene dividiendo el valor hallado de Ce, entre el valor promedio de Ce del PAAS (ej.  $Ce_N = 0.517 / 80 = 0.0065$ ; donde 0.517 es el valor Ce de este estudio y 80 el valor promedio de Ce del PAAS ). Las anomalías en los patrones de ETR normalizados con el PAAS (Taylor y McLennan, 1985) son expresadas como  $Ce/Ce^* = Ce / (2Pr - 1Nd)$ ,  $Pr/Pr^* = Pr / (0.5Ce + 0.5Nd)$  y  $La/La^* = La / (3Pr - 2Nd)$  (Bau y Dulski, 1996; Bolhar *et al.*, 2004).

## 4.3 RESULTADOS

### 4.3.1 Elementos mayores

Las concentraciones de elementos mayores en calizas de la Formación El Abra son dadas en la Tabla 4.3. Pequeñas variaciones en las concentraciones de  $Al_2O_3$  son observadas en un intervalo de 0.76 a 1.34 %. Una baja concentración de  $SiO_2$  es observada con un intervalo de variación de 0.18 a 1.29 %. Altas concentraciones de CaO varían de 53.4 a 55.2 %. El contenido de MgO varía de 0.18 a 1.06 %.

Las calizas muestran bajas concentraciones de  $Na_2O$  y  $K_2O$ . La concentración de Na en las rocas carbonatadas principalmente está relacionada al contenido original de Na en el agua de mar (Meyers *et al.*, 1997). Por lo tanto, la baja concentración observada de estos óxidos, pudo no ser alterada durante los primeros procesos diagenéticos. Los contenidos de  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $P_2O_5$  son muy bajos en las calizas de la Formación El Abra (Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Concentración de elementos mayores (wt%) para calizas de la Formación el Abra

No de muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
A20	0.68	1.34	0.030	53.6	0.25	0.023	0.003	0.001	0.022	42.99	98.903
A19	0.27	1.05	0.017	54.1	0.28	0.005	0.003	0.001	0.023	42.89	98.657
A18	0.79	1.18	0.178	53.4	0.18	0.005	0.003	0.009	0.015	43.10	98.896
A17	0.39	0.99	0.021	54.6	0.31	0.005	0.003	0.007	0.023	42.93	99.306
A16	0.27	1.01	0.012	54.3	0.24	0.005	0.003	0.009	0.032	43.07	98.933
A15	0.25	1.11	0.023	54.4	0.37	0.005	0.003	0.009	0.025	43.50	99.650
A14	0.80	1.09	0.021	53.9	0.45	0.005	0.003	0.007	0.025	43.16	99.488
A13	0.20	1.15	0.018	54.1	0.56	0.005	0.003	0.014	0.013	43.18	99.252
A12	0.19	0.95	0.006	54.6	0.24	0.005	0.003	0.007	0.030	43.15	99.199
A11	0.34	1.01	0.014	54.4	0.29	0.005	0.003	0.005	0.021	43.03	99.145
A10	0.28	0.98	0.006	55.0	0.37	0.005	0.003	0.004	0.021	43.18	99.849
A9	0.21	0.94	0.003	55.0	0.29	0.005	0.003	0.006	0.019	43.30	99.730
A8	0.42	0.84	0.008	54.7	0.44	0.005	0.003	0.013	0.026	42.99	99.427
A7	0.26	0.89	0.002	54.2	0.52	0.005	0.003	0.001	0.027	43.54	99.412
A6	1.29	0.76	0.012	55.1	0.25	0.005	0.003	0.003	0.015	43.59	100.518
A5	0.73	0.76	0.002	55.2	0.30	0.005	0.003	0.012	0.018	43.04	100.286
A4	0.18	1.07	0.015	54.4	0.37	0.031	0.003	0.006	0.022	43.25	99.270
A3	0.37	1.07	0.001	54.6	0.42	0.054	0.003	0.008	0.013	43.20	99.816
A2	0.38	1.15	0.015	54.2	1.06	0.005	0.003	0.008	0.013	43.29	99.829
A1	0.50	1.24	0.009	54.6	0.32	0.005	0.003	0.012	0.013	43.08	100.263

Nota: los valores marcados de rojo corresponden a los más altos y los de azul a los más bajos.

### 4.3.2 Elementos traza

Las concentraciones de elementos traza se muestran en la Tabla 4.4. Los elementos de alto potencial iónico (HFSE, por sus siglas en inglés), normalmente Zr, Y y Th, comparados con otros elementos traza, son resistentes al intemperismo y procesos de alteración (Taylor y McLennan, 1985). Las calizas de la Formación El Abra muestran pequeñas variaciones en el contenido de Zr de 3.32 a 7.41 ppm. Las calizas muestran bajos contenidos de Sc, Co, Rb, Nb, Mo, Cs, Hf y Th. Se observan variaciones en el contenido de V de 1.9 a 10.3 ppm. La concentración máxima de Y es encontrada en la muestra A20 (2.79 ppm; Tabla 4.4). Se observan bajos contenidos de Mn y Sr. Las concentraciones de elementos traza normalizadas con el PAAS están graficadas en la Figura 19. Los elementos litófilos de radio iónico grande (LILE, por sus siglas en inglés) como el Rb y Ba muestran una disminución en comparación con el PAAS. Las calizas muestran una concentración similar de Sr al ser comparadas con el PAAS. El contenido de elementos de alto potencial iónico (Zr, Y, Nb, Hf y Th) y elementos traza ferromagnesianos (Co, Ni, Cr y V) disminuyen altamente en comparación con el PAAS. Los patrones de calizas normalizados con el PAAS muestran una moderada disminución de Cu, Pb y U (Fig. 20).

Tabla 4.4 Concentración de elementos traza (ppm) para calizas de la Formación El Abra

No de muestra	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
A20	0.27	7.8	2.20	54	0.77	2.40	7.6	2.68	0.42	169
A19	0.14	3.4	1.82	40	0.23	1.85	7.7	2.01	0.31	208
A18	0.48	10.0	2.10	260	0.45	2.34	8.0	4.44	0.30	108
A17	0.14	2.8	1.63	60	0.21	2.60	7.4	1.97	0.31	258
A16	0.16	3.4	2.10	80	0.20	1.93	8.4	2.41	0.31	157
A15	0.18	3.5	2.57	50	0.24	2.21	9.2	3.01	0.46	179
A14	0.40	3.0	1.53	60	0.22	2.17	9.9	2.70	0.27	360
A13	0.12	3.4	1.54	100	0.18	1.67	7.7	1.54	0.36	239
A12	0.17	7.0	1.73	80	0.29	1.82	9.4	1.93	0.32	162
A11	0.16	1.9	2.31	40	0.24	1.74	9.6	2.37	0.27	187
A10	0.11	2.9	1.67	20	0.23	3.08	8.1	0.97	0.23	245
A9	0.12	3.6	1.12	50	0.26	3.12	7.5	0.96	0.27	182
A8	0.12	10.3	2.24	60	0.25	3.01	6.8	1.32	0.22	191
A7	0.15	2.4	1.59	40	0.24	2.86	11.4	0.93	0.26	211
A6	0.28	4.4	2.30	20	0.37	2.92	10.0	2.31	0.53	170
A5	0.13	4.9	4.68	80	0.17	1.88	21.6	4.47	0.51	198
A4	0.15	4.4	2.21	70	0.26	3.27	7.0	1.49	0.30	173
A3	0.17	6.7	2.21	30	0.27	3.17	8.0	1.10	0.33	184
A2	0.17	5.8	3.27	60	0.41	3.70	7.4	2.20	0.40	171
A1	0.20	6.6	3.60	70	0.36	2.14	11.7	3.71	0.52	163

No de muestra	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	Hf	Pb	Th	U
A20	2.79	7.41	0.19	0.07	0.05	5.3	0.11	0.94	0.07	0.44
A19	0.93	4.45	0.04	0.07	0.02	5.7	0.02	1.08	0.02	0.43
A18	0.65	4.49	0.05	0.20	0.04	80.8	0.03	1.41	0.03	0.66
A17	0.06	4.68	0.03	0.09	0.02	2.9	0.01	6.44	0.01	0.43
A16	0.10	4.15	0.03	0.07	0.02	3.5	0.01	1.34	0.01	0.67
A15	0.17	4.54	0.04	0.13	0.03	3.9	0.02	11.96	0.02	0.60
A14	0.13	4.24	0.02	0.07	0.02	2.6	0.01	1.02	0.01	0.51
A13	0.19	6.05	0.03	0.10	0.03	3.3	0.02	1.09	0.02	0.49
A12	0.67	4.96	0.03	0.08	0.03	3.2	0.02	0.84	0.02	0.71
A11	0.19	4.45	0.02	0.08	0.02	3.0	0.01	1.26	0.01	0.28
A10	0.04	3.95	0.02	0.07	0.02	3.0	0.01	1.21	0.01	0.26
A9	0.07	4.52	0.04	0.08	0.02	4.4	0.02	1.19	0.02	0.47
A8	0.14	3.42	0.03	0.06	0.02	2.9	0.01	12.06	0.01	1.02
A7	0.04	3.32	0.03	0.05	0.02	4.1	0.02	1.77	0.01	0.39
A6	0.59	4.81	0.10	0.09	0.04	15.2	0.05	3.74	0.08	0.79
A5	0.14	5.61	0.04	0.12	0.04	2.7	0.02	4.67	0.02	0.57
A4	0.28	3.97	0.03	0.07	0.02	5.4	0.01	0.85	0.01	0.71
A3	0.30	3.32	0.04	0.06	0.03	4.4	0.01	1.06	0.02	0.58
A2	0.49	4.55	0.04	0.07	0.06	2.0	0.02	0.97	0.03	0.76
A1	0.71	3.68	0.06	0.07	0.07	3.2	0.03	0.79	0.03	0.95

Nota: los valores marcados de rojo corresponden a los más altos y los de azul a los más bajos.

La muestra A18 presenta valores anómalos de Mn, Zn y Ba, esto se debe a que está alterada, ya que la relación de Mn/Sr es mayor a 2 (Jacobson y Kaufman, 1999). En la página 47 párrafo 1 se explica con más detalle la relación Mn/Sr.

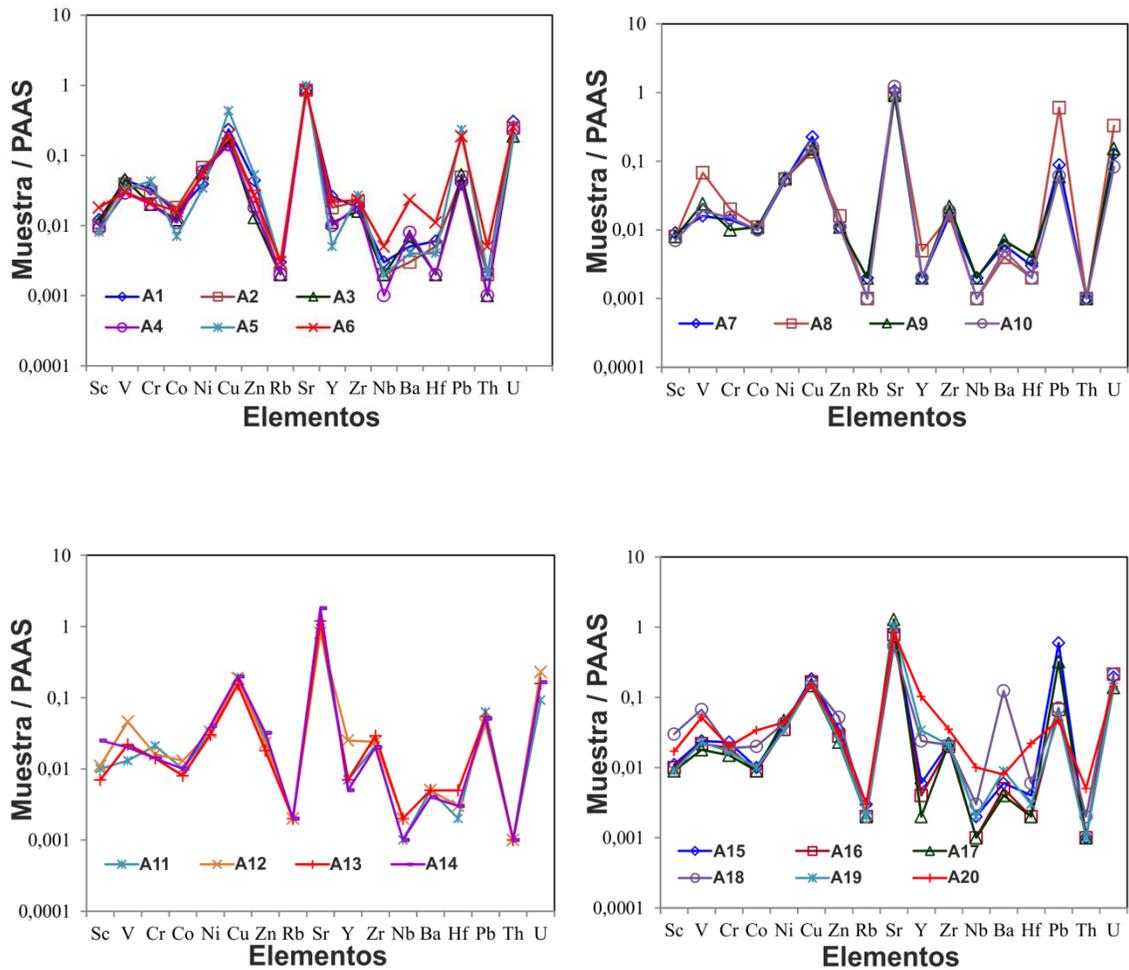


Figura 20. Concentraciones de elementos traza normalizadas con el PAAS. Se grafican las muestras separadas con la finalidad de obtener una mejor resolución.

PAAS	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
	38	80	8.9	32	5.6	1.1	4.7	0.77	4.4	1.0	2.9	0.40	2.8	0.43	183.0

Tabla de valores promedio de PAAS (Taylor y McLennan, 1985) utilizados en la normalización de ETR.

### 4.3.3 Elementos de tierras raras

Las concentraciones de ETR son presentadas en la Tabla 4.5. Los contenidos de ETR se encuentran en el intervalo de 0.179 a 5.194 ppm con un promedio de 0.906 ppm. Es claro que en las calizas de la Formación El Abra, se observan bajas concentraciones de  $\Sigma$ ETR, consistentes con los carbonatos marinos, los cuales muestran significativa disminución en el contenido de ETR en comparación con los materiales terrígenos (Piper, 1974).

Tabla 4.5 Concentración de elementos de tierras raras (ppm) para calizas de la Formación El Abra

No de Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
A20	1.172	0.517	0.291	1.463	0.342	0.059	0.345	0.065	0.357	0.078	0.222	0.036	0.215	0.031	5.194
A19	0.211	0.092	0.049	0.252	0.064	0.012	0.076	0.014	0.095	0.024	0.076	0.012	0.078	0.013	1.069
A18	0.278	0.485	0.066	0.299	0.068	0.018	0.067	0.013	0.077	0.017	0.052	0.008	0.055	0.008	1.510
A17	0.049	0.060	0.008	0.034	0.007	0.002	0.008	0.002	0.010	0.002	0.007	0.001	0.008	0.001	0.200
A16	0.062	0.070	0.010	0.043	0.010	0.002	0.011	0.002	0.012	0.003	0.010	0.001	0.009	0.002	0.247
A15	0.105	0.141	0.018	0.080	0.016	0.004	0.020	0.003	0.022	0.005	0.015	0.003	0.015	0.002	0.449
A14	0.058	0.039	0.008	0.035	0.008	0.002	0.008	0.002	0.012	0.003	0.010	0.002	0.011	0.002	0.199
A13	0.086	0.121	0.015	0.071	0.018	0.004	0.020	0.004	0.025	0.006	0.017	0.003	0.017	0.002	0.411
A12	0.315	0.126	0.069	0.324	0.066	0.014	0.070	0.013	0.077	0.017	0.049	0.008	0.048	0.008	1.204
A11	0.074	0.049	0.012	0.053	0.011	0.003	0.013	0.002	0.016	0.004	0.013	0.002	0.015	0.003	0.270
A10	0.062	0.036	0.013	0.025	0.009	0.002	0.006	0.001	0.008	0.002	0.006	0.001	0.006	0.001	0.179
A9	0.079	0.158	0.018	0.057	0.014	0.003	0.014	0.003	0.012	0.003	0.010	0.002	0.010	0.002	0.384
A8	0.097	0.065	0.017	0.046	0.013	0.003	0.012	0.002	0.015	0.004	0.014	0.002	0.014	0.002	0.306
A7	0.060	0.140	0.015	0.035	0.010	0.002	0.008	0.001	0.008	0.002	0.006	0.001	0.006	0.001	0.294
A6	0.405	0.600	0.084	0.370	0.079	0.016	0.080	0.015	0.083	0.018	0.053	0.009	0.053	0.009	1.874
A5	0.112	0.136	0.019	0.067	0.017	0.004	0.016	0.003	0.018	0.004	0.013	0.002	0.013	0.002	0.425
A4	0.170	0.193	0.027	0.108	0.025	0.005	0.027	0.005	0.029	0.007	0.020	0.003	0.019	0.003	0.640
A3	0.208	0.351	0.045	0.173	0.037	0.006	0.035	0.007	0.037	0.008	0.024	0.004	0.025	0.004	0.963
A2	0.241	0.202	0.043	0.184	0.043	0.008	0.048	0.009	0.053	0.013	0.040	0.006	0.037	0.006	0.932
A1	0.310	0.384	0.058	0.253	0.056	0.011	0.065	0.013	0.078	0.019	0.057	0.009	0.056	0.009	1.379

Nota: La muestra A20 exhiben valores anómalos (tendencia positiva) de ETR, posiblemente debido a una mayor contaminación de terrígenos. Las muestras A19 y A20 presentan en menor grado valores anómalos de ETR y al igual que A20 se justifican por una mayor contaminación terrígena.

El área de estudio perteneciente a la Formación El Abra, presenta calizas con insignificante contribución de contaminantes no carbonatados a su composición  $\text{CaCO}_3$ . El agua de mar contiene bajas concentraciones de ETR mientras que materiales terrígenos contienen altas concentraciones de ETR con patrones no relacionados a agua de mar (Nothdurft *et al.*, 2004). Los patrones de ETR relacionados a agua de mar normalizados con el PAAS exhiben una disminución de ETRL, anomalía negativa de Ce, anomalía positiva de La (Baar *et al.*, 1991; Bau y Dulski, 1996) y relaciones condriticas altas de Y/Ho (asociación del valor promedio del PAAS con el valor condrítico; Bau, 1996).

Los patrones de REE de las calizas de la Formación El Abra, normalizados con el PAAS, están dados en la Figura 21. La mayoría de las muestras exhiben patrones de REE+Y relacionados al agua de mar, con:

1. Disminución de ETRL ( $\text{Nd}_N/\text{Yb}_N = 0.26 - 0.58$ ; Tabla 4.6;  $\text{Nd}_N/\text{Yb}_N$  de aguas modernas poco profundas = 0.205 a 0.492 para 50 m de agua profunda, Zhang y Nozaki, 1996; de Baar *et al.*, 1985).
2. Anomalías negativas de Ce y ausencia de las mismas ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.26 - 1.00$ ; Tabla 4.6).
- 3) Anomalías positivas de La ( $\text{La}/\text{La}^* = 1.06 - 2.75$ ; Tabla 4.6) y
- 4) Alta relación condrítica Y/Ho (26.8 - 44.9, 35.9; Y/Ho de agua de mar = 44 - 74, Bau, 1996; Tabla 4.6).

Las muestras A7, A8, A9 y A10 no presentaron patrones de ETR+Y relacionados al agua de mar, exhibieron ausencia de anomalía positiva de La ( $\text{La}/\text{La}^* = 0.52 - 0.78$ ,  $0.64 \pm 0.14$ ,  $n = 4$ ) y baja relación condrítica de Y/Ho (19.7 - 37.7,  $25.7 \pm 8.2$ ,  $n = 4$ ), pero conservaron sus anomalías negativas de Ce (0.22 - 0.80,  $0.52 \pm 0.3$ ,  $n = 4$ ). Además, estas muestras también exhiben el efecto trivalente del modelo W (Fig. 21).

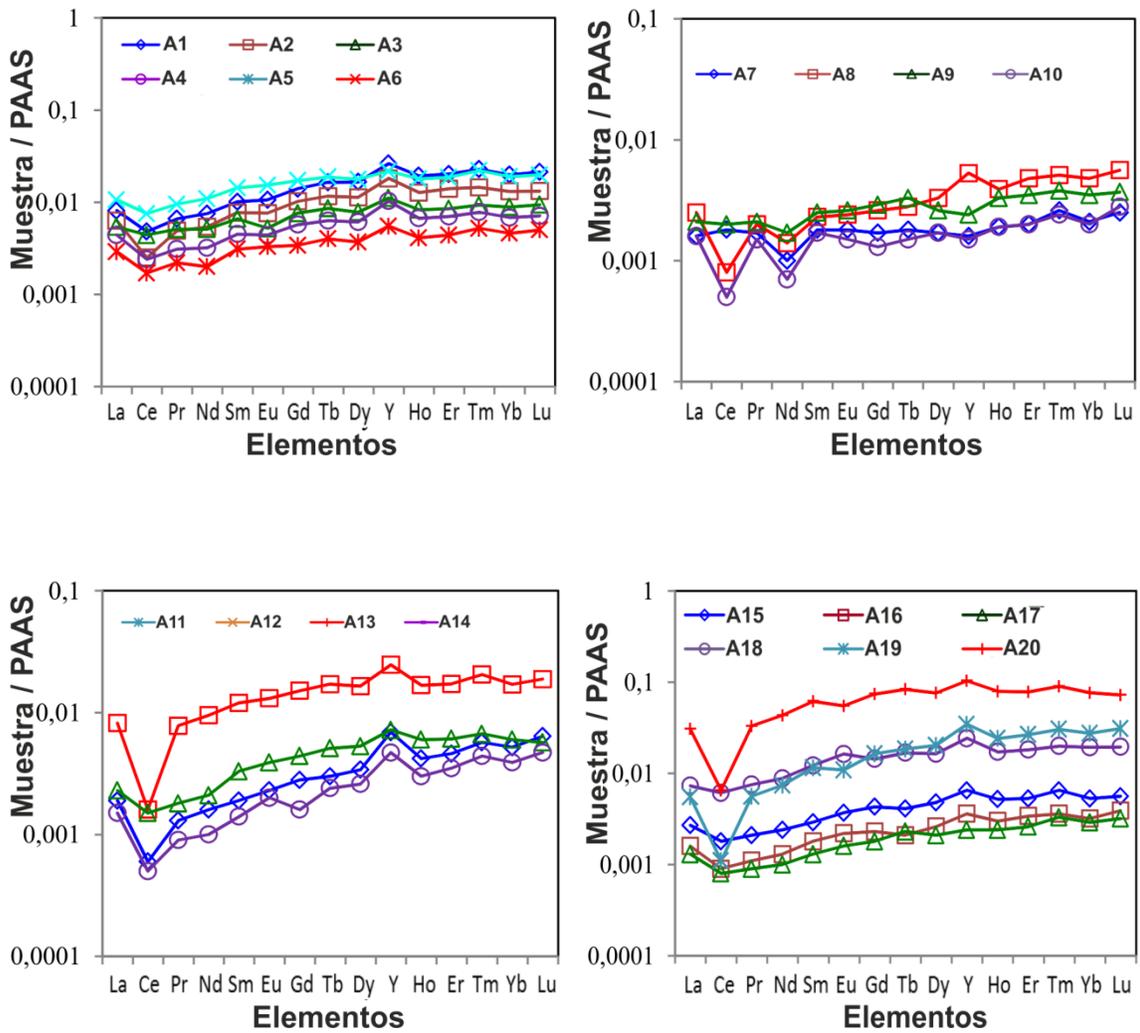


Figura 21. Patrones de REE de las calizas de la Formación El Abra, normalizados con el PAAS.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ REE
<b>PAAS</b>	38	80	8.9	32	5.6	1.1	4.7	0.77	4.4	1.0	2.9	0.40	2.8	0.43	183.0

Tabla de valores promedio de PAAS (Taylor y McLennan, 1985) utilizados en la normalización de ETR.

Las calizas de la Formación El Abra muestran ambas anomalías de Eu, positivas y negativas (Tabla 4.6). Once de las 20 muestras presentan débiles anomalías positivas de Eu en el intervalo de 1.00 a 1.33 ppm, y las que restan, presentan anomalías negativas en el intervalo de 0.73 a 0.9 ppm (Tabla 4.6).

Tabla 4.6 Relaciones elementales y anomalías en calizas de la Formación El Abra.

No de muestra	Ce/Ce*	La/La*	Pr/Pr*	Gd/Gd*	Eu/Eu*	La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	Nd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	Dy <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	Y/Ho	Autigénico U (ppm)	Mn/Sr
A28	0.29	2.44	1.33	0.81	0.81	0.40	0.57	1.00	35.5	0.42	0.32
A26	0.29	2.75	1.32	0.98	0.78	0.20	0.27	0.74	39.0	0.42	0.19
A23	0.98	1.49	1.01	0.84	1.23	0.38	0.46	0.85	38.5	0.65	2.41
A22	1.00	1.86	1.00	0.72	1.03	0.45	0.34	0.72	26.8	0.43	0.23
A21	1.00	2.29	1.00	1.44	1.07	0.50	0.41	0.81	32.6	0.67	0.51
A20	1.00	1.80	1.00	1.26	1.03	0.51	0.45	0.91	33.9	0.59	0.28
A18	0.63	2.14	1.20	0.73	1.33	0.38	0.26	0.67	41.7	0.51	0.17
A17	1.00	1.92	1.00	0.90	1.01	0.38	0.35	0.88	32.5	0.48	0.42
A16	0.26	1.86	1.41	0.85	0.97	0.48	0.56	0.97	40.0	0.20	0.49
A15	0.60	2.71	1.18	1.08	0.98	0.37	0.31	0.65	44.9	0.28	0.21
A14	0.22	0.52	2.50	1.00	1.00	0.80	0.35	0.85	21.4	0.26	0.82
A13	0.80	0.72	1.14	0.73	0.96	0.60	0.49	0.74	19.7	0.46	0.27
A12	0.31	0.78	1.82	1.13	0.98	0.52	0.29	0.69	37.7	1.02	0.31
A11	0.75	0.52	1.21	0.89	1.03	0.76	0.48	0.81	23.8	0.39	0.19
A7	0.93	1.58	1.03	0.86	0.97	0.56	0.58	0.94	33.1	0.76	0.12
A6	0.71	1.12	1.19	0.79	1.02	0.63	0.43	0.80	36.5	0.56	0.40
A5	0.80	1.52	1.11	0.88	0.86	0.65	0.47	0.90	41.8	0.71	0.40
A4	0.86	1.06	1.07	0.81	0.73	0.61	0.57	0.88	36.4	0.57	0.16
A3	0.57	1.62	1.24	0.86	0.85	0.48	0.41	0.86	38.9	0.75	0.35
A2	0.84	1.69	1.07	0.86	0.88	0.41	0.38	0.83	37.1	0.94	0.43

La variación de los elementos traza ha sido usada como una técnica para identificar la alteración diagenética (Brand y Veizer, 1980; Ditchfield *et al.*, 1994; Jones *et al.*, 1994a, b; Price y Sellwood, 1997; Podlaha *et al.*, 1998; Hesselbo *et al.*, 2000; Price *et al.*, 2000; Jenkyns *et al.*, 2002; Grocke *et al.*, 2003). La alteración diagenética de calcita baja en Mg exhibe disminución en los contenidos de Sr e incremento en las concentraciones de Mn (Veizer, 1983). Tal tendencia no es observada en las calizas de La Formación el Abra (Mn vs Sr:  $r = -0.43$ , Fig. 22). Derry *et al.* (1992) y Kaufman *et al.* (1992, 1993) sugirieron que las calizas con  $Mn/Sr < 2-3$  generalmente muestran una señal elemental inalterada. Jacobson y Kaufman (1999) descubrieron estas calizas con  $Mn/Sr < 2$  y concentraciones de Sr con intervalos de 150 a 2500 ppm, muestran una señal elemental inalterada. La mayoría de las calizas del presente estudio muestran valores  $Mn/Sr < 2$  (Tabla 4.6), que comprueba que las calizas de la Formación El Abra mantienen sus principales señales geoquímicas de aguas de mar del Cretácico.

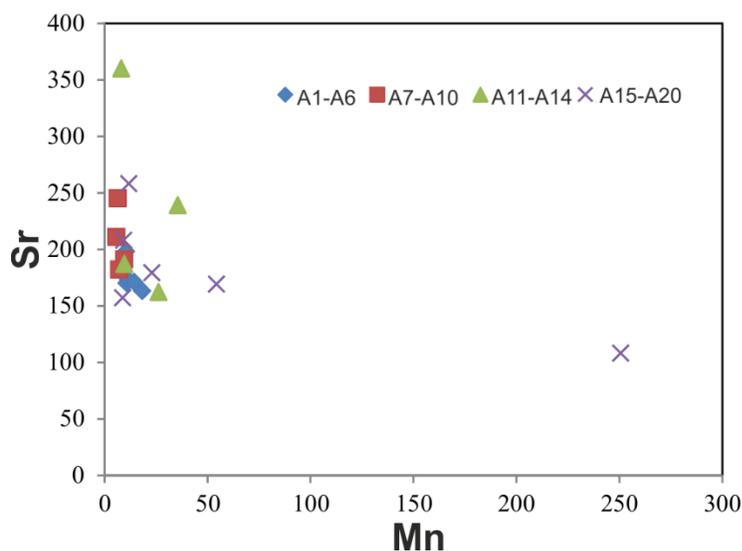


Figura 22. No se observa disminución en los contenidos de Sr e incremento en las concentraciones de Mn.

En la figura anterior se observa claramente una anomalía representada por la muestra A18 donde su relación de Mn/Sr es mayor a 2.

## 4.4 DISCUSIÓN

### 4.4.1 Fuente de REE en las calizas del El Abra

En la actualidad, la evaluación química de agua de mar del pasado geológico depende principalmente de indicadores geoquímicos que reflejen una composición. Las señales de los elementos de tierras raras han sido usadas ampliamente para identificar patrones de REE en antiguas aguas de mar, aun cuando la estabilidad de estos elementos durante la diagénesis aún sigue siendo tema de debate (Banner *et al.*, 1988; McLennan, 1989; Holser, 1997; Webb y Kamber, 2000; Shields y Webb, 2004; Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010) porque el refraccionamiento puede ocurrir durante la precipitación marina del mineral. Sin embargo, los estudios recientes han mostrado que los carbonatos microbiales son considerados confiables para ser indicadores para una valoración de señales de ETR de antiguas aguas de mar (Webb y Kamber, 2000; Olivier y Boyet, 2006; Oliveri *et al.*, 2010; Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010).

Las muestras de caliza con patrones de ETR+Y no asociados a agua de mar fue el resultado de la presencia de contaminantes detríticos que pudieron enmascarar señales geoquímicas debido a su alta concentración de ETR (patrón lineal: German y Elderfield, 1990; Elderfield *et al.*, 1990; Bau y Dulski, 1996; Byrne *et al.*, 1996; Webb y Kamber). Para las calizas de El Abra, el contenido de  $\Sigma$ ETR tiene una moderada correlación positiva con los elementos detríticos representativos de grano fino y del tamaño de arenas tal como el Al y Si ( $r = 0.49$ ;  $r = 0.40$ ; respectivamente). Sin embargo, las muestras exhiben ausencia de tal correlación positiva entre  $Nd_N/Yb_N$  y  $Al_2O_3$  ( $r = -0.02$ ,  $n = 20$ ; Fig. 23). Por lo tanto, la ausencia de correlación entre  $Nd_N/Yb_N$  y  $Al_2O_3$  puede resultar de heterogeneidad en las muestras. En cualquier caso, no hay correlación total entre el alto contenido de  $Al_2O_3$  y la baja disminución de ETRL (alta  $Nd_N/Yb_N$ ) en las calizas de la Formación El Abra. Las relaciones  $La_N/Yb_N$  en las calizas ( $La_N/Yb_N$ : 0.20 a 0.80,  $0.50 \pm 0.14$ ,  $n = 20$ ) son significativamente bajas, dados los valores propuestos por Condie (1991; alrededor de 1.0) y Sholkovitz (1990; alrededor de 1.3) para materiales terrígenos. Además, los contenidos relativos de ETR en las calizas pueden analizarse usando los parámetros, tales como  $Pr_N/Yb_N$  y  $Pr_N/Sm_N$  los cuales no son correlacionados con  $Al_2O_3$  (Fig. 24). Esto sugiere que las variaciones observadas de ETR en estas calizas son controladas por otros factores más que por la contaminación de lutita.

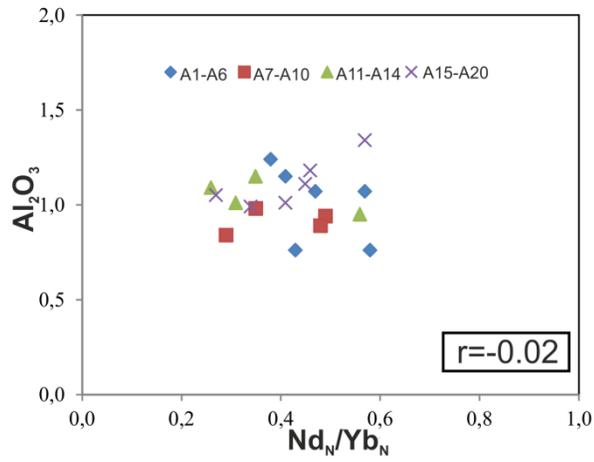


Figura 23. Correlación negativa entre  $Nd_N/Yb_N$  y  $Al_2O_3$ .

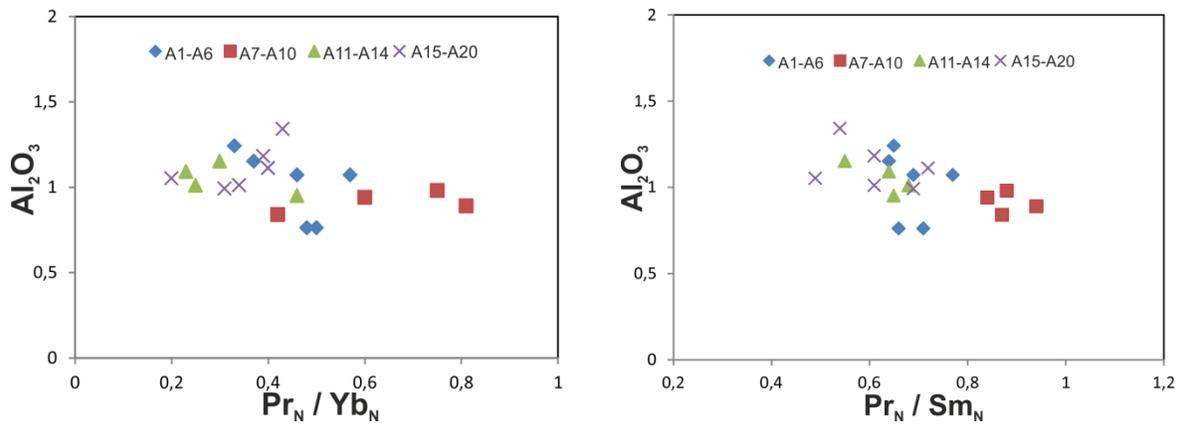


Figura 24. Correlación de  $Pr_N/Yb_N$  y  $Pr_N/Sm_N$  y  $Al_2O_3$ .

Las anomalías positivas de La en sedimentos químicos y rocas sedimentarias, son consideradas como un confiable indicador de la química del agua (Bau, 1996; Kamber y Webb, 2001; Kamber *et al.*, 2004; Shields y Webb, 2004). La anomalía de La en agua dulce es pequeña comparada con el agua de mar (valor promedio de  $La/La^*$  en el agua de mar es 2.62, Lawrence *et al.*, 2006). La mayoría de las muestras presentaron anomalías positivas de La, a excepción de A7, A8, A9 y A10. Las anomalías positivas de La en la calizas significa que son más o menos similares a los carbonatos marinos (Webb y Kamber, 2000; Van Kranendonk *et al.*, 2003; Shields y Webb, 2004) lo cual sugiere que estas calizas fueron depositadas bajo condiciones marinas y la mayoría de los ETR fueron derivados de fuentes marinas. La presencia de débiles anomalías positivas de La en las muestras A3, A4, A5 y A18 sugiere variaciones ligeras en las condiciones de depósito. Así, las muestras que marcan ausencia de anomalías positivas de La, sus patrones de ETR+Y no están relacionados a agua de mar.

Las relaciones de Y/Ho en carbonatos marinos son más altos que las relaciones encontradas en los carbonatos de agua dulce (Webb y Kamber, 2000; Van Kranendonk *et al.*, 2003; Bolhar *et al.*, 2004; Shields y Webb, 2004). El enriquecimiento relativo de Y a Ho en las aguas generalmente revela las diferencias en el comportamiento complejo de los elementos Y y Ho, los cuales muestran idéntica carga y un radio iónico efectivo igual o muy parecido (Bau y Dulski, 1999; Nozaki *et al.*, 2000).

Los sedimentos químicos marinos desprovistos de contaminantes continentales muestran la relación Y/Ho entre 44 y 74 (Kamber *et al.*, 2005). Las calizas contaminadas con partículas terrestres y ceniza volcánica tienen valores condriticos constantes Y/Ho de ~ 28. Las relaciones de Y/Ho en las muestras, a excepción de A7, A9 y A10, son altas, lo cual sugiere que estas relaciones aparecen porque las calizas retuvieron sus propiedades geoquímicas originales (no hubo alteración). Las relaciones Y/Ho de A7, A9 y A10 están en el intervalo de 19.7 a 23.8 ppm (21.6), lo cual está cerca de un promedio de corteza continental superior (Kamber *et al.*, 2005) y aguas dulces carbonatadas (Bolhar y Van Kranendonk, 2007) (Tabla 4.6).

Los patrones de ETR normalizados con el PAAS de las muestras A7, A8, A9 y A10 presentan (Fig. 21) un típico efecto trivalente en dos regiones del modelo W (La-Ce-Pr-Nd y (Pm)-Sm-Eu-Gd). Basado en el efecto trivalente modelo-W y las relaciones Y/Ho observadas en las muestras A7, A9 y A10 de la Formación El Abra, se sugiere que las interacciones de agua de mar con aguas subterráneas iniciaron la incorporación de disueltos ETR dentro de la estructura reticular de los carbonatos marinos durante la co-precipitación.

#### 4.4.2 Comportamiento del Europio

Las calizas de la Formación El Abra muestran una gran variación en las anomalías positivas y negativas de Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.73$  a  $1.33$ ). La composición de ETR de sedimentos clásticos y precipitados químicos de agua de mar contemporánea, muestran principalmente una composición de corteza superior así como distintas anomalías negativas de Eu (Piper, 1974; Elderfield y Greaves, 1982). Las anomalías positivas de Eu normalizadas con el PAAS no son comunes en agua de mar, lo cual se debe a soluciones hidrotermales (Michard *et al.*, 1983; Klinkhammer *et al.*, 1983, 1984; German *et al.*, 1990, 1993, 1999; Douville *et al.*, 1999; Sherrell *et al.*, 1999), sedimentos afectados por entradas eólicas (Elderfield, 1988), diagénesis (MacRae *et al.*, 1992) y enriquecimiento de feldespatos (Murray *et al.*, 1991b; Madhavaraju y Ramasamy, 1999; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju *et al.*, 2010).

MacRae *et al.* (1992) mencionó que los lodos de abanicos aluviales del Amazonas exhiben significativas anomalías positivas de Eu, lo cual es debido a la precipitación de  $\text{Eu}^{2+}$  en poros rellenos de agua durante la diagénesis. Como se mencionó anteriormente, los estudios sobre ciertos elementos traza y sus relaciones (Mn, Sr y Mn/Sr) en las calizas sugiere que éstas no estuvieron sujetas a una intensa diagénesis. Además, el contenido de Eu muestra una correlación positiva con el Y ( $r = 0.98$ ; Fig. 25), que apoya el origen no diagenético de este elemento. Hasta aquí, el área de estudio no mostró mucha influencia de materiales eólicos en las rocas sedimentarias del Cretácico. Por lo tanto, la posibilidad de una fuente eólica que provocara anomalías positivas de Eu en las calizas del El Abra puede ser descartada.

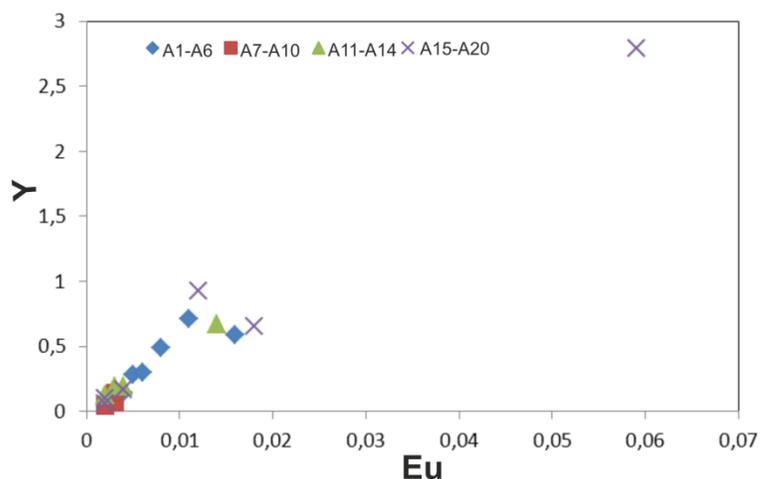


Figura 25. Contenido de Eu muestra una correlación positiva con el Y.

La inclusión de pequeñas cantidades de feldespatos detríticos puede llevar a una anomalía positiva de Eu en el total de los sedimentos (Murray *et al.*, 1991b; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju *et al.*, 2010). La comparación de los patrones de ETR entre diferentes tipos de calizas de la Formación El Abra, sugiere que las variaciones en las anomalías de Eu son independientes del total del contenido de ETR y por lo tanto no pueden estar relacionadas con contaminación de lutita. Además, las relaciones elementales como K/Al y Na/Al no están correlacionadas con  $Eu/Eu^*$  ( $r = 0.13$ ;  $-0.53$ , respectivamente; Fig. 26). Por lo tanto, las anomalías positivas de Eu observadas en estas calizas, no han sido influenciadas por cantidades de feldespato. Además, las anomalías de Eu no están relacionadas con la relación P/Al ( $r = 0.28$ ). Dadas todas estas condiciones (alteración química, intensa diagénesis, entrada eólica y contenido de feldespato) no halladas en la Formación El Abra, las anomalías positivas de Eu observadas aquí, pueden deberse a fluidos hidrotermales o co-precipitación de sulfuros hidrotermales de Fe.

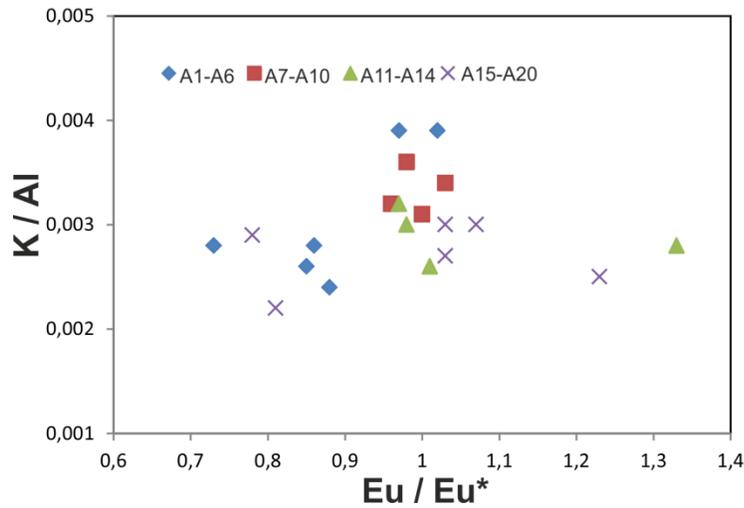


Figura 26. La relación elemental K/Al no está correlacionada con  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ .

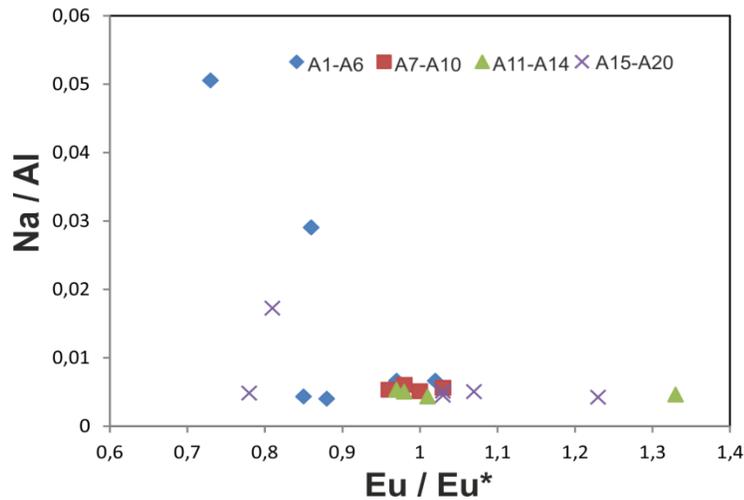


Figura 26. La relación elemental Na/Al no está correlacionada con  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ .

El potencial redox de  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  en las soluciones acuosas depende principalmente de las variaciones en la temperatura y un pequeño aumento en la presión, pH y especiación de ETR (Bau, 1991) lo que explica las anomalías positivas de Eu encontradas en fluidos hidrotermales ácidos y reducidos (Michard *et al.*, 1983; Kamber *et al.*, 2004). Las relaciones  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  de las estas calizas no exhiben correlación con las relaciones  $\text{Pr}_N/\text{Yb}_N$  y  $\text{Pr}_N/\text{Sm}_N$ , lo cual implica que el Eu estuvo desacoplado de otros ETR susceptibles a los procesos redox, debido a la interacción de soluciones hidrotermales con el agua de mar Cretácica durante el depósito de las calizas de la Formación El Abra. En consecuencia, las

anomalías positivas de Eu en las muestras pueden ser producto de fluidos hidrotermales o co-precipitación de sulfuros hidrotermales de Fe.

#### 4.4.3 Anomalía de Ce y condiciones de oxigenación

Las anomalías de Ce han sido consideradas indicadores confiables de ambientes marinos y también para entender las condiciones paleo-redox (Liu *et al.*, 1998). Particularmente la anomalía negativa de Ce es típica de carbonatos marinos y de corales masivos (Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010), lo que muestra una inclusión directamente de ETR provenientes de agua de mar, o de poros con agua bajo un ambiente óxico. Durante condiciones óxicas en el agua de mar, el  $Ce^{3+}$  tetravalente es oxidado a  $Ce^{4+}$  menos soluble resultando en su disminución. Por otra parte, bajo condiciones anóxicas a sub-óxicas el Ce está removilizado y liberado dentro de la columna de agua resultando en una anomalía de Ce de menos negativa a positiva. Muchos investigadores han estado usando la anomalía de Ce en rocas sedimentarias para conocer las condiciones paleo-redox del agua de mar en el tiempo en que los ETR fueron incorporados en los sedimentos marinos (Grandjean *et al.*, 1987, 1988; Liu *et al.*, 1988; German y Elderfield, 1990; Armstrong-Altrin *et al.*, 2003; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju *et al.*, 2010; Madhavaraju y González-León, 2012; Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010).

Los valores de  $Ce/Ce^*$  en calizas de la Formación El Abra están en un intervalo de 0.22 a 1.00 (Tabla 4.6). Las anomalías negativas de Ce son interpretadas como un indicador de condición óxica, mientras que las anomalías positivas resultan de un ambiente anóxico. Estudios de corales masivos y microbialitas sugieren que las anomalías negativas de Ce son por crecimiento de corales en aguas someras (Oliver y Boyet, 2006; Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010). Sin embargo la interpretación de las anomalías de Ce puede ser problemático debido a las variaciones de las concentraciones de La en las soluciones (Shields y Stille, 2001) y también por el efecto trivalente (Masuda y Ikeuchi, 1979). Además, las anomalías negativas de Ce son sobreestimadas debido al enriquecimiento de La (Bau y Dulski, 1996; Shields y Stille, 2001). Bau y Dulski (1996) han propuesto un nuevo diagrama al evaluar la naturaleza de las anomalías del La y Ce.

En el presente estudio, las anomalías de La y Ce fueron calculadas usando las relaciones  $Ce/Ce^*$  y  $Pr/Pr^*$  siguiendo las técnicas de Bau y Dulski (1996) (modificadas por Webb y Kamber, 2000). La mayoría de las muestras presentan anomalías negativas de Ce y positivas de La, sin embargo algunas áreas exhiben ausencia de anomalías de Ce (Fig. 27). La relación  $Ce/Ce^*$  es una función de las proporciones relativas de precipitados de agua de mar y contaminación terrígena, con el incremento de contaminación clástica la relación  $Ce/Ce^*$  se aproxima a 1. La ausencia de anomalías de Ce se debe a las condiciones paleo-redox (Liu *et al.*, 1988; German y Elderfield, 1990; Mazumdar *et al.*, 2003), diagénesis (Armstrong-Altrin *et al.*, 2003), procesos degradativos (Masuzawa y Koyama, 1989; Madhavaraju y González-León, 2012) y entrada de detríticos (Nath *et al.*, 1997; Madhavaraju y Ramasamy, 1999; Madhavaraju y Lee, 2009; Kasper-Zubillaga *et al.*, 2010; Madhavaraju *et al.*, 2010; Nagarajan *et al.*, 2011).

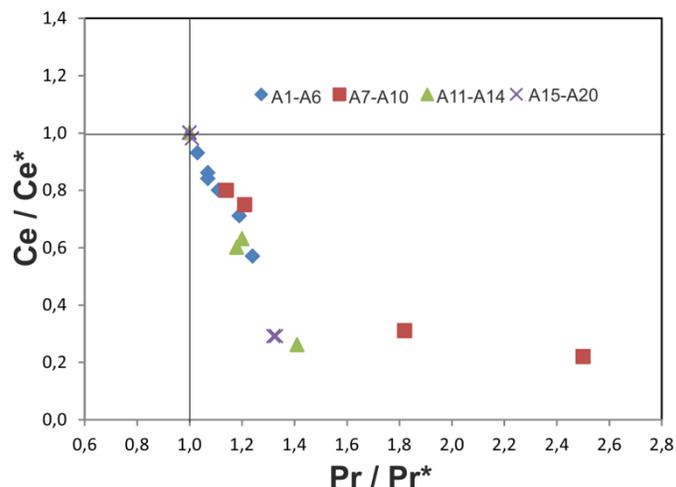


Figura 27. Anomalías de La y Ce fueron calculadas usando las relaciones  $Ce/Ce^*$  y  $Pr/Pr^*$ .

Agua de mar y carbonatos marinos muestran una reducción de Ce debido al proceso degradativo de óxidos  $Ce^{4+}$  por Fe-Mn en ambientes de mar profundo (Elderfield, 1998). Las anomalías significativas de Ce en asentamientos de partículas comprueba la degradación de Ce sobre los remanentes de ETR (Masuzawa y Koyama, 1989). En el presente estudio, los valores de  $Ce/Ce^*$  no se correlacionaron con el elemento reactivo de partícula tipo degradativa, tal como Mn, Fe y Pb ( $Ce/Ce^*$  vs Mn,  $r = 0.30$ ;  $Ce/Ce^*$  vs Fe,  $r = 0.24$ ;  $Ce/Ce^*$  vs Pb,  $r = 0.09$ ; Fig. 28) lo que sugiere la ausencia de procesos degradativos en el área de estudio. Además, la Formación El Abra representa ambientes marinos pocos profundos donde los procesos degradativos son despreciables.

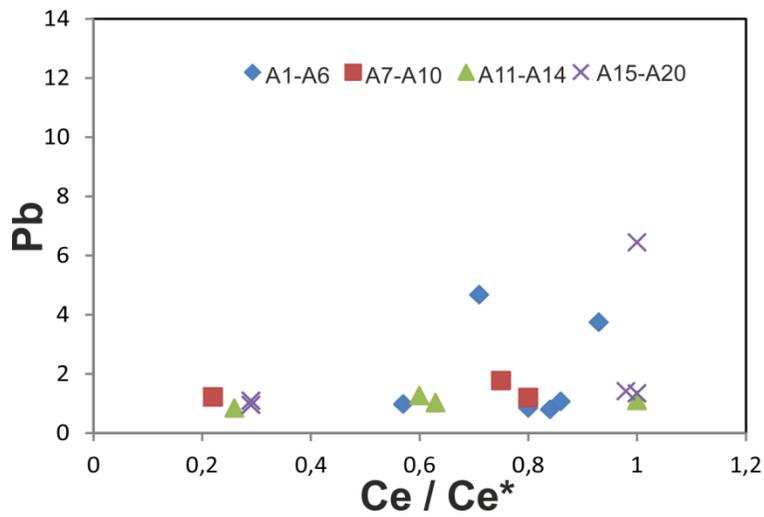
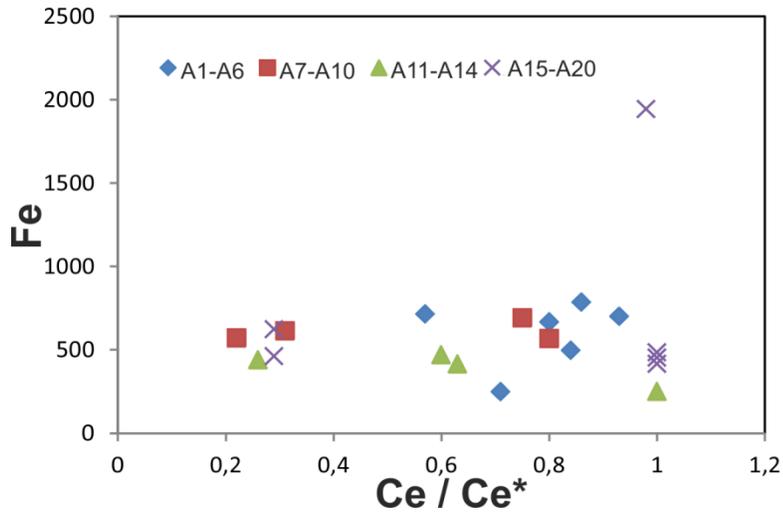
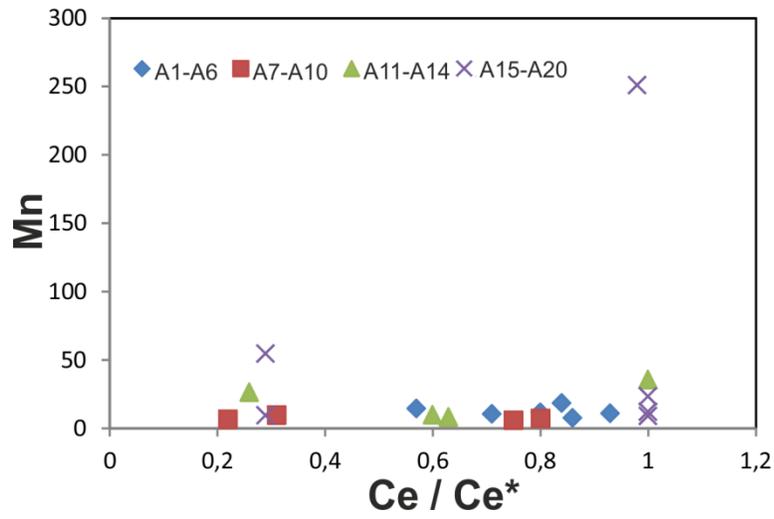


Figura 28. Los valores de Ce/Ce\* no se correlacionaron con el elemento reactivo de partícula tipo degradativa, tal como Mn, Fe y Pb

Las calizas de la Formación El Abra muestran un mínimo de contaminación por materiales terrígenos ( $\text{SiO}_2 = 0.15 - 1.29\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.76 - 1.34\%$ ; Tabla 4.3). Los contenidos de  $\text{SiO}_2$  medidos en las calizas, dependen principalmente de las cantidades presentes de partículas terrígenas. La concentración de remanentes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es constante con el aumento del contenido de  $\text{SiO}_2$ , lo cual sugiere que el incremento de  $\text{SiO}_2$  no puede ser relacionado con el aumento de minerales arcillos contenidos en las calizas. Conforme a Santana-Casino *et al.* (1997), la presencia de Al en agua de mar tiene una influencia significativa en la cinética de absorción del hierro debido a las diatomeas marinas y algas verdes. Por lo tanto, la concentración de Al en estas calizas podría haber tenido algún significado con respecto a las actividades biológicas que iniciaron la precipitación del Si. Además, los contenidos de Ce no se correlacionaron con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Zr ( $r = -0.26, -0.41$ ; Fig. 29). La falta de co-variaciones de Ce vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Zr proporciona evidencia contra la contaminación cortical en las calizas estudiadas.

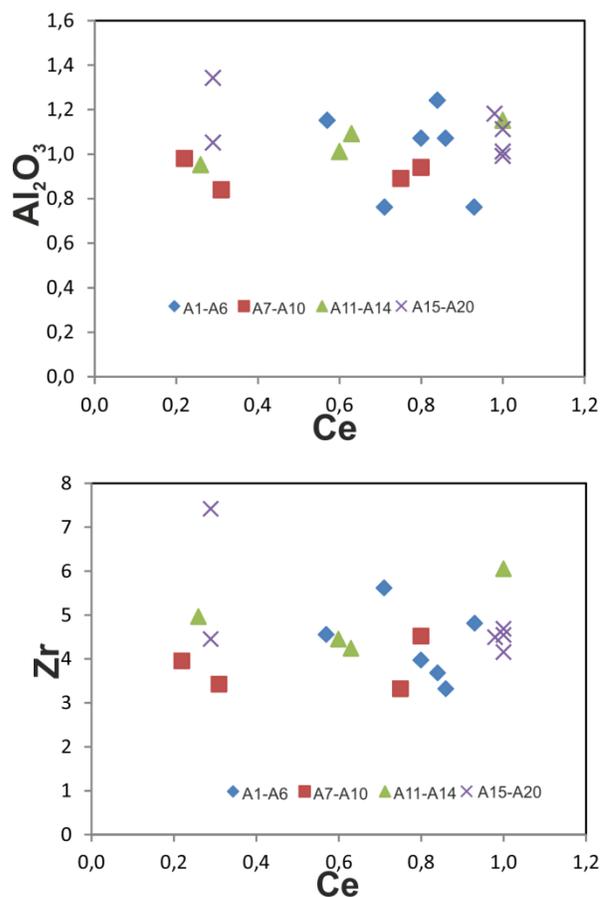


Figura 29. Los contenidos de Ce no se correlacionaron con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Zr.

En algunos casos, la variación en las anomalías de Ce, pueden ser vinculadas a su comportamiento redox. Las anomalías de Ce son usadas principalmente para identificar las condiciones redox de sus vecinos los ETR, éstas condiciones redox predominan en la columna de agua durante el tiempo de asimilación de ETR. Particularmente, la extensa disminución de Ce indica condiciones de oxigenación del agua de mar (German y Elderfield, 1990; Bellanca *et al.*, 1997). La mayoría de las muestras presentan anomalías negativas de Ce, excepto A13, A15, A16 y A17 que presentan anomalías apenas positivas (Tabla 4.6). En general, las muestras de caliza ricas en calcita y pobres en sílice mostrarían valores bajos de  $Ce/Ce^*$  (el valor más bajo de  $Ce/Ce^*$  es 0.22), que las calizas pobres en calcita y ricas en sílice (tan alto como 1). Los valores de  $Ce/Ce^*$  del agua de mar contemporánea están en un intervalo entre 0.4 y 0.7 (Elderfield y Greaves, 1982) mientras que el promedio de los valores de  $Ce/Ce^*$  de lutitas es alrededor de 1.0 (Cullers y Stone, 1991; Cullers, 1994b; Cox *et al.*, 1995; Cullers y Berendsen, 1998). En el presente estudio, las calizas con altos valores de  $Ce/Ce^*$  ( $Ce/Ce^* = 1$ ) no contienen cantidades significativas de materiales terrígenos. Por lo tanto, las anomalías de Ce observadas en estas calizas pueden ser relacionadas a condiciones paleo-redox en el agua de mar en el tiempo en el que los ETR fueron incorporados en los sedimentos marinos. Además estas calizas muestran grandes variaciones en las anomalías de Ce, lo cual sugiere a éstas últimas en el nivel de oxígeno más bajo encontrado en el agua. Además, los cambios paleo-redox pueden comprobarse usando otros elementos susceptibles de redox y sus relaciones (valores  $Mn^*$  y relación V/Cr).

El manganeso es soluble bajo condiciones óxicas, incorporándose fácilmente en sedimentos marinos como oxihidroxidos (Calvert *et al.*, 1996) asociado con hundimiento de materia orgánica, carbonatos y materiales terrígenos. Los oxihidroxidos de manganeso están disueltos principalmente bajo reducción subóxica de Mn, y el enriquecimiento ocurre en poros rellenos de agua anóxica-subóxica. El manganeso puede ser incorporado en carbonatos autógenos Mn-Ca bajo condiciones reductoras (Thomson *et al.*, 1986; Calvert *et al.*, 1996).

La relación V/Cr ha sido empleada como un indicador de paleo-oxigenación en numerosos estudios (Ernst, 1970; Bjorlykke, 1974; Krecji-Graf, 1975; Dill, 1986; Dill *et*

*al.*, 1988; Nagarajan *et al.*, 2007). Generalmente el Vanadio está ligado a materia orgánica por la incorporación de  $V^{4+}$  en las porfirinas, y se concentran en depósitos sedimentarios bajo ambientes reductores (Shaw *et al.*, 1990; Emerson y Huested, 1991). El Cr en contraste es organizado dentro de partículas terrígenas clásticas donde puede sustituir al Al dentro de una estructura arcillosa. Las relaciones V/Cr por encima de 2 sugiere condiciones anóxicas, con presencia de  $H_2S$  en el agua suprayacente a los sedimentos, mientras las relaciones por debajo de 2 indican condiciones óxicas de depósito, y los valores alrededor de 1 revelan la interface  $O_2-H_2S$  en los sedimentos (Ernest, 1970). Acorde a Jones y Manning (1994), la relación de V/Cr de  $\sim 4.25$  indica una transición de disódico a subódico y anódico. Las relaciones de V/Cr de las calizas de la Formación El Abra están en un intervalo entre 1.05 y 4.76. Esto sugiere que la plataforma de Actopan experimento grandes fluctuaciones en sus nivel de oxígeno, lo cual marca un intervalo de condiciones óxicas y anóxicas en ambientes de depósito.

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

1.- Los tipos petrográficos de roca caliza encontrados en este estudio (*mudstone*, *wackestone*, *grainstone* y *boundstone*) dado su contenido mineralógico, texturas, y aloquímicos, pertenecen principalmente a la facies 7 de Wilson (1975): ***Facies marina de plataforma abierta***.

2.- La correlación de las dos columnas litológicas está determinada por los resultados petrográficos y geoquímicos. Sin los análisis geoquímicos se podría hacer una correlación más sencilla entre las dos columnas litológicas, pero también implicaría un mayor error. Por ejemplo, las muestras A11, A13, y A14 obtenidas de la sección 2 no se correlacionan geoquímicamente con ninguna muestra obtenida de la sección 1, aunque la secuencia litológica sea la misma o muy parecida. Se concluye que se puede presentar el mismo tipo de roca, pero su origen es diferente.

3.- La relación que engloba los resultados petrográficos con los de geoquímica es que ambos señalan un ambiente de depósito igual o muy parecido, que es el de una laguna post-arrecifal. Las variaciones petrográficas y geoquímicas dentro de una misma facies o ambiente de depósito pueden ser explicadas por las diferentes fuentes de entrada (aguas hidrotermales, sedimentos por erosión continental) que cambian la química del agua y los procesos de sedimentación.

4.- Las calizas de la Formación El Abra muestran un mínimo de contaminación por materiales terrígenos ( $\text{SiO}_2 = 0.15 - 1.29\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.76 - 1.34\%$ ). Además, los contenidos de Ce no se correlacionaron con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Zr ( $r = -0.26, -0.41$ , respectivamente), lo que proporciona evidencia contra la contaminación cortical en las calizas estudiadas.

5.- Los contenidos de ETR se encuentran en el intervalo de 0.179 a 5.194 ppm con un promedio de 0.906 ppm. Es claro que en las calizas de la Formación El Abra, se observan bajas concentraciones de  $\Sigma\text{ETR}$ , consistentes con los carbonatos marinos, los cuales

muestran significativa disminución en el contenido de ETR en comparación con los materiales terrígenos.

6.- La mayoría de las muestras exhiben patrones de ETR+Y relacionados al agua de mar, ya que no presentan significativa contribución de contaminantes no carbonatados a su composición  $\text{CaCO}_3$ . Por lo tanto exhiben las siguientes características:

A . Disminución de ETRL ( $\text{Nd}_N/\text{Yb}_N = \sim 0.26 - 0.58$ ).

B . Anomalías negativas de Ce y ausencia de las mismas ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.26 - 1.00$ ).

C . Anomalías positivas de La ( $\text{La}/\text{La}^* = 1.06 - 2.75$ ) y

D . Alta relación de condrita Y/Ho (26.8 - 44.9, 35.9; Y/Ho de agua de mar =  $\sim 44 - 74$ ).

7.- La mayoría de las muestras, a excepción de A7, A9 Y A10, presentaron altas relaciones de Y/Ho lo que comprueba que son carbonatos de origen marino. Sin embargo las muestras anteriores más A8 también son de origen marino pero con una mayor contaminación terrígena.

8.- Las calizas de la Formación El Abra, las cuales son ricas y calcita y pobres en Mg, presentan una baja alteración diagenética ya que la mayoría muestran una relación Mn/Sr < 2 y concentraciones de Sr dentro del intervalo de 150 a 2500 ppm.

9.- El contenido de elementos detríticos en las calizas de la Formación El Abra y su relación de ETR con éstos elementos está controlado por otros factores más que por la contaminación de lutita, porque no hay correlación entre el alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la baja disminución de ETRL, además las relaciones  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  son significativamente bajas y por último los parámetros  $\text{Pr}_N/\text{Yb}_N$  y  $\text{Pr}_N/\text{Sm}_N$  no se correlacionan con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

10.- El contenido de Eu muestra una correlación positiva con el Y ( $r = 0.98$ ), que apoya el origen no diagenético de este elemento. Por lo tanto, la posibilidad de una fuente eólica que provocara anomalías positivas de Eu en las calizas del El Abra puede ser descartada.

11.- En este estudio, las variaciones en las anomalías de Eu son independientes del total del contenido de ETR y por lo tanto no pueden estar relacionadas con contaminación de lutita. Las anomalías positivas de Eu observadas, pueden deberse a fluidos hidrotermales o co-precipitación de sulfuros hidrotermales de Fe.

12.- La mayoría de las muestras presentan anomalías negativas de Ce que se relacionan con aguas oxigenadas, sin embargo algunas áreas exhiben ausencia de anomalías de Ce, debido a condiciones paleo-redox, diagénesis, procesos degradativos y entrada de detríticos.

13.- En el presente estudio, los valores de  $Ce/Ce^*$  no se correlacionaron con el elemento reactivo de partícula tipo degradativa, tal como Mn, Fe y Pb ( $Ce/Ce^*$  vs Mn,  $r = 0.30$ ;  $Ce/Ce^*$  vs Fe,  $r = 0.24$ ;  $Ce/Ce^*$  vs Pb,  $r = 0.09$ ) lo que sugiere la ausencia de procesos degradativos en el área de estudio, lo que comprueba el paleoambiente de poca profundidad donde se depositaron las calizas de la Formación El Abra.

14.- Las relaciones de V/Cr de las calizas de la Formación El Abra están en un intervalo entre 1.05 y 4.76. Esto sugiere que la plataforma de Actopan experimento grandes fluctuaciones en sus nivel de oxígeno, lo cual marca un intervalo de condiciones óxicas y anóxicas en ambientes de depósito.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUAYO-CAMARGO, J.E. 1978. Sedimentary environments and diagenesis of a Cretaceous reef complex, eastern Mexico: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Anales, v.5, pp.83-140.

ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., VERMA, S.P., MADHAVARAJU, J., LEE, Y.I., RAMASAMY, S. 2003. Geochemistry of Late Miocene Kudankulam Limestones, South India: International Geology Review, 45, 16-26.

ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., YONG IL LEE, SURENDRA P. VERMA, Y R.H. Worden. 2009. 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 - Geochemistry, vol. 69(1), pp. 45-60.

BANNER, J. L., HANSON, G.N., MEYERS, W.J. 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis. Journals of Sedimentary Petrology 58, 415-432.

BAU, M. 1991. Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of oxidation state of europium. Chemical Geology 93, 219-230.

BAU, M. 1996. Controls on fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. Contribution to Mineralogy and Petrology 123, 323-333.

BAU, M., DULSKI, P. 1996. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge And Kuruman iron formation, Transvaal Supergroup, South Africa. Precambrian Research 79, 37-55.

BELLANCA, A., MASETTI, D., NERI, R. 1997. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Abian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. Chemical Geology, 141, 141-152.

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

BOLHAR, R., KAMBER, B.S., MOORBATH, S., FEDO., C.M., WHITEHOUSE, M.J. 2004. Characterization of early Archean chemical sediments by trace element signatures: Earth and Planetary Science Letters, 222, 43-60.

BOLHAR, R., VAN KRANENDONK, M.J. 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. Precambrian Research, 155, 229-250.

- BONET, F. 1952. La facies urgoniana del Cretácico medio de la región de Tampico. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, v.4, pp.153-262.
- 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.
- BYRNE, R. H., LIU, X., SCHIJF, J. 1996. The influence of phosphate coprecipitation on rare earth elements distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3341-3346.
- CALVERT, S.E., BUSTIN, R.M., INGALL, E.D. 1996. Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1579-1593.
- CARRASCO-VELÁZQUEZ, B.E. 1971, Litofacies de la Formación El Abra en la Plataforma de Actopan, Hgo.: *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, 3, 5-26.
- CARRASCO-VELÁZQUEZ, B.E., MORALES-PUENTE, P.M., CIENFUEGOS, E. Y 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. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, v.13 (1-6), 113p.
- 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.
- CONDIE, K.C. 1991. Another look at rare earth elements in shales: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2527-2531.
- COX, R., LOWE, D.R., CULLERS, R.L. 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2919-2940.
- CULLERS, R.L. 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian e Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4955-4972.
- CULLERS, R.L., BERENDSEN, P. 1998. The provenance and chemical variation of sandstones associated with the Mid-continent rift system, USA: *European Journal of Mineralogy*, 10, 987-1002.
- DE BAAR H. J. W., BACON M. P., BREWER P. G., AND BRULAND K. W. 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochim. Acta* 49, 1943-1959.

DE BAAR H. J. W., GERMAN, C. G., ELDERFIELD, H., VAN GAANS, P. 1988. Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochim. Acta* 52, 1203-1219.

DE BAAR H. J. W., GERMAN, C. G., ELDERFIELD, H., VAN GAANS, P. 1988. Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochim. Acta* 52, 1203-1219.

DE BAAR H. J. W., SCHIJF, J., BYRNE, R. H. 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 28,357-373.

DERRY, L.A., KAUFMAN, A.J., JACOBSON, S.B. 1992. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1317-1329.

DILL, H. 1986. Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany): *Economic Geology*, 81, 889-903.

DILL, H., TESHNER, M., WEHNER, H. 1988. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian Carboniferous fan sequences ("Brandschiefer Series") FRG: constraints to their palaeogeography and assessment of their source rock potential: *Chemical Geology*, 67, 307-325.

DITCHFIELD, P.W., MARSHALL, J.D., PIRRIE, D. 1994. High latitude palaeotemperature variations: New data from the Thithonian to Eocene of James Ross Island, Antarctica: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 107(1-2), 79-101.

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.

EGGINS, S.M., WOODHEAD, J.D., KINSLEY, L.P.J., MORTIMER, G.E., SYLVESTER, P., MCCULLOCH, M.T., HERGT, J.M., HANDLER, M.R. 1997. A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardization: *Chemical Geology*, 134, 311-326.

EGUILUZ DE ANTUÑANO, S., ARANDA-GARCÍA, M., MARETT, R. 2000, *Tectónica de la Sierra Madre Oriental: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 53, p. 1-26.

ELDERFIELD, H, GREAVES, M.J. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214-219.

ELDERFIELD, H. 1988. The oceanic chemistry of rare earth elements. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 105-126.

ELDERFIELD, H., UPSTILL-GODDARD, R., SHOLKOVITZ, E. R. 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochim. Acta* 54, 971-991.

- 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.
- EMERSON S.R. Y HUESTED S.S. 1991. Ocean Anoxia and the Concentrations of Molybdenum and Vanadium in Seawater. *Mar. Chem.*, 34(3-4): 177-196.
- ENOS, P. 1974. Reefs, platforms, and basins of middle Cretaceous of northeast Mexico. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, v.58, pp.800-809.
- ERNST, T.W. 1970, *Geochemical facies analysis*, Elsevier, Amsterdam, 152 p.
- 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.
- FRIES, CARL, JR. 1962. Hoja Pachuca 14Q-e(11), con Resumen de la geología de la Hoja de Pachuca, Estados de Hidalgo y México: Univ. Nal. Autón. México, Inst. Geología, Carta Geológica de México, serie de 1:100,000, mapa.
- GARCIA, M.G., LECOMTE, K.L., PASQUINI, A.I., FORMICA, S.M., DEPETRIS, P.J. 2007. Sources of dissolved REE in mountain streams draining granitic rocks, sierras Pampeanas (Cordoba, Argentina). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5355-5368.
- GERMAN, C. R., ELDERFIELD, H. 1990. Application of Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography* 5, 823-833.
- GERMAN, C. R., HOLLIDAY, B. P., ELDERFIELD, H. 1993. A geochemical study of metalliferous sediment from the TAG hydrothermal mound, 26° 08' N, Mid-Atlantic ridge. *Journal of Geophysical Research* 98, 9683-9692.
- GERMAN, C.R., ELDERFIELD, H. 1990. Application of Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography* 5, 823-833.
- GERMAN, C.R., HERGT, J., PALMER, M.R., EDMOND, J.M. 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS ventfield, 218°N East Pacific Rise. *Chemical Geology* 155, 65-75.
- GEYNE, A.R., FRIES, C., JR., SEGERSTROM, K., BLACK, R.F., WILSON, I.F. 1963, *Geología y Yacimientos Minerales del Distrito de Pachuca-Real del Monte, Estado de Hidalgo, México: Consejo de Recursos Naturales no Renovables*, 222 p.
- GOLDSTEIN, S.J., JACOBSEN, S.B. 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47.
- GOVINDARAJU, K. 1994. Compilation of working values and descriptions for 383 Geostandards. *Geostandards Newsletter* 18, 1-158.

GRANDJEAN, P., CAPPETTA, H., AND ALBAREDE, F. 1988. The REE and End of 40-70 Ma old fish debris from the West African platform. *Geophysical Research Letter* 15, 389-392.

GRANDJEAN, P., CAPPETTA, H., MICHARD, A., ALBAREDE, F. 1987. The assessment of REE patterns and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios in fish remains. *Earth and Planetary Science Letter* 84, 181-196.

GREAVES, M. J., ELDERFIELD, H., SHOLKOVITZ, E. R. 1999. Aeolian source of rare earth elements to the Western Pacific Oceanic. *Marine Chemistry*, 68, 31-38.

GROCKE, D.R., PRICE, G.D., RUFFELL, A.H., MUTTERLOSE, J., BARABOSHKIN, E. 2003, Isotopic evidence for Late Jurassic-Early Cretaceous climate change: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202(1-2), 97-118.

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

HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, M. S. 1956. Carta geológica de la República Mexicana, escala 1:2 000 000: Congreso Geológico Internacional, XX Sesión, México.

HESELBO, S.P., MEISTER, C., GROCKE, D.R. 2000. A potential global stratotype for the Sinemurian-Pliensbachian boundary (Lower Jurassic), Robin Hood's Bay, UK: ammonite faunas and isotope stratigraphy: *Geological Magazine*, 137(6), 601-607.

HOLSER W. T. 1997. Evaluation of the application of rare earth elements to paleoceanography. *Paleoceanography Paleoclimatology Paleocology*, 132, 309-323.

Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 1983, Carta Geológica Pachuca, F 14-11, escala 1:250 000: México, Secretaría de Programación y Presupuesto, Coordinación General de los Servicios Nacionales de Estadística, Geografía e Informática.

JACOBSEN, S.B., KAUFMAN, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater: *Chemical Geology*, 161(1-3), 37-57.

JENKYN, H.C., JONES, C.E., GROCKE, D.R., HESSELBO, S.P., PARKINSON, D.N. 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for paleoceanography: *Journal of the Geological Society of London*, 159(4), 351-378.

JOHNSON, C.C., COLLINS, L.S. AND KAUFFMAN, E.G. 1988. Rudistid biofacies across the El Abra Formation (late Albian? - early middle Cenomanian) of northeastern Mexico: *Transaction of the 11<sup>th</sup> Caribbean Geological Conference*, Barbados, 1-12.

JONES, C.E., JENKYN, H.C., COE, A.L., HESSELBO, S.P. 1994, Strontium isotopes in Jurassic and Cretaceous Seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14), 3061-3074.

KAMBER, B. S., WEBB, G. E. 2001. The geochemistry of late Archean microbial carbonate. Implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2509-2525.

- KAMBER, B.S., GREIG, A., COLLERSON, K.D. 2005. A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1041-1058.
- KASPER-ZUBILLAGA, J.J., ROSALES-HOZ, L., BERNAL, J.P. 2010. Rare earth elements in corals from the Isla de Sacrificios Reef, Veracruz, Mexico. *Chemie Der Erde, Geochemistry*, 70, 55-60.
- KASPER-ZUBILLAGA, J.J., ACEVEDO-VARGAS, B., MORTON-BERMEA, O., ORTIZ-ZAMORA, G. 2008. Rare earth elements of the Altar Desert dune and coastal sands, Northwestern Mexico. *Chemie Der Erde, Geochemistry*, 68, 45-59.
- KASPER-ZUBILLAGA, J.J., CARRANZA-EDWARDS, A., MORTON-BERMEA, O. 2008. Heavy Minerals and Rare Earth Elements in Coastal and Inland Dune Sands of El Vizcaino Desert, Baja California Peninsula, Mexico. *Marine Georesources and Geotechnology*, 26, 172-188.
- KAUFMAN, A.J., JACOBSEN, S.B., KNOLL, A.H. 1993. The Vendian Record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonic and paleoclimate. *Earth and Planetary Science Letters*, 120, 409-430.
- KAUFMAN, A.J., KNOLL, A.H., AWRAMIK, S.M. 1992. Biostratigraphic and chemostratigraphic correlation of Neoproterozoic sedimentary successions: Upper Tindir Group, northwestern Canada, as a test case: *Geology*, 20(2), 181-185.
- KAWABE, I. 1992. Lanthanide tetrad effect in the Ln<sup>3+</sup> ionic radii and refined spin pairing energy theory. *Geochemical Journal*, 26, 309-335.
- KAWABE, I., KITAHARA, Y. AND NATIO, K. 1991. Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestone. *Geochemical Journal*, 25, 31-44.
- KAWABE, I., TORIUMI, T., OHTA, A., MIURA, N. 1998. Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochemical Journal*, 32, 213-229.
- KLINKHAMMER, G., ELDERFIELD, H., HUDSON, A. 1983. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, 305, 185-188.
- LACHANCE, G.R., TRAILL, R.K. 1966. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis, I. Method: *Canadian Spectroscopy*, 11, 43-48.
- LAWRENCE, M.G. AND KAMBER, B.S. 2006. The behavior of the rare earth elements during estuarine mixing – revisited: *Marine Chemistry*, 100, 147-161.
- LIU, Y. G., MIAH, M. R.U., SCHMITT, R. A. 1988. Cerium: a chemical trace for paleoceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1361-1371.

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. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, v.20 (1), pp.1-19.

LÓPEZ-RAMOS, E. 1976. Carta geológica de la república Mexicana, 4ª ed., México, D.F., Comité de la Carta Geológica de México, escala 1:2,000,000.

MACRAE, N. D., NESBITT. H. W., KRONBERG, B. I. 1992. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 109, 585-591.

MADHAVARAJU, J. AND GONZÁLEZ-LEÓN, C.M. 2012. Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 29(2), pp. 478-491.

MADHAVARAJU, J., GONZÁLEZ-LEÓN, C., LEE, Y.I., ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., REYES-CAMPERO, L.M. 2010. Geochemistry of the Mural Formation (Aptian-Albian) of the Bisbee Group, Northern Sonora, México: *Cretaceous Research*, 31, 400-414.

MADHAVARAJU, J., LEE, Y.I. 2009. Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery Basin, southeastern India: implications on provenance and paleo-redox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 26, 380-394.

MADHAVARAJU, J., RAMASAMY, S. 1999. Rare earth elements in limestones of Kallankurichchi Formation of Ariyalur Group, Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu. *Journal of the Geological Society of India* 54, 291-301.

MASUDA, A., IKEUCHI, Y. 1979. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, 13, 19-22.

MASUDA, A., KAWAKAMI, O., DOHMOTO, Y., TAKENAKA, T. 1987. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite type, W and M. *Geochemical Journal*, 21, 119-124.

MASUZAWA, , T., KOYAMA, M. 1989. Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophysical Research Letters*, 16, 503-506.

MAZUMDAR, A., TANAKA, K., TAKAHASHI, T., KAWABE, I. 2003. Characteristics of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of Late Neoproterozoic successions from India. *Geochemical Journal*, 37, 277-289.

MCKAY, J.L., LONGSTAFFE, F.J. PLINT, A.G. 1995. Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea level fluctuations (Upper Cretaceous Marshy bank Formation, Alberta and British Columbia). *Sedimentology*, 42, 161-190.

MCLENNAN, S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and Mineralogy of Rare earth*

elements, Lipinand, B.R., McKay, G.A. (Eds), Mineralogical Society of America, Review of Mineralogy 2, 169-200.

MEYERS, W.J., LU, F.H., ZACHARIAH, J.K. 1997. Dolomitization by mixed evaporative brines and freshwater, Upper Miocene carbonates, Nijar, Spain. *Journal of Sedimentary Research*, 67, 898-912.

MICHARD, A., ALBAREDE, F., MICHARD, G., MINISTER, J. F., CHARLOW, J. L. 1983. Rare earth elements and uranium in high temperature solutions from East-Pacific rise hydrothermal vent field (13°N). *Nature*, 303, 795-797.

MURRAY, R.W., LEINEN, M. 1993. Chemical transport to the seafloor of the equatorial Pacific Ocean across a latitudinal transect at 135° W: tracking sedimentary major, trace and rare earth element fluxes at the Equator and the Inter-tropical Convergence Zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 4141-4163.

MURRAY, R.W., TEN BRINK, M.R.B., BRUMSACK, H.J., GERLACH, D.C., Russ III, G.P. 1991b. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behaviour of Ce/Ce\*: Results from ODP Leg 127. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2453-2466.

NAGARAJAN, R., MADHAVARAJU, J., NAGENDRA, R., ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., MOUTTE, J. 2007a. Geochemistry of Neoproterozoic shales of Rabanpalli formation, Bhima basin, northern Karnataka, southern India: implications for provenance and paleoredox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 24(2), 150-160.

NAGARAJAN, R., MADHAVARAJU, J., ARMSTRONG-ALTRIN, J.S., NAGENDRA, R. 2011. Geochemistry of the Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnataka, southern India. *Geosciences Journal*, 15, 9-25.

NATH, B.N., BAU, M., RAMLINGESWARA RAO, B., RAO, C.M. 1997. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2375-2388.

NATH, B.N., ROELANDTS, I., SUDHAKAR, M., PLUEGER, W.L. 1992. Rare earth element patterns of the Central Indian Basin sediments related to their lithology. *Geophysical Research Letters* 19, 1197-1200.

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.

NOZAKI, Y., LERCHE, D., ALIBO, D.S., SNIDVONGS, A. 2000. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3983-3994.

- OLIVIER, E., NERI, R., BELLANCA, A., RIDING, R. 2010. Carbonate stromatolites from a Messinian hypersaline setting in the Caltanissetta Basin, Sicily: petrographic evidence of microbial activity and related stable isotope and rare earth element signatures. *Sedimentology*, 57, 142-161.
- OLIVIER, N., BOYET, M. 2006. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral and sponge-microbialite reefs. *Chemical Geology*, 230, 105-123.
- PEPPARD, D.F., MASON, G.W., LEWEY, S. 1969. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanide (III). *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 31, 2271-2272.
- PIPER, D.Z. 1974. Rare earth elements in sedimentary cycles: A summary. *Chemical Geology*, 14, 285-304.
- PODLAHA, O.G., MUTTERLOS, J., VEIZER, J. 1998. Preservation of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in belemnite rostra from Jurassic/Early Cretaceous successions. *American Journal of Science*, 298(4), 324-347.
- PRICE, G.D., RUFFELL, A.H., JONES, C.E., KALIN, R.M., MUTTERLOSE, J. 2000. Isotopic evidence for temperature variation during the early Cretaceous (late Ryazanian-mid Hauterivian). *Journal of the Geological Society of London*, 157(2), 335-343.
- PRICE, G.D., SELLWOOD, B.W. 1997. Warm palaeotemperatures from high Late Jurassic palaeolatitudes (Falkland Plateau): Ecological, environmental or diagenetic controls? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 129(3-4), 315-327.
- SANTANA-CASIANO, J.M., GONZALEZ-DAVILA, M., LAGDERA, L.M., PEREZ-PERA, J., BRAND, L., SILLERO, F.J. 1997. The influence of zinc, aluminum and cadmium on the uptake kinetics of iron by algae. *Marine Chemistry*, 59, 95-111.
- SANTOYO, E., VERMA, S.P. 2003. Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: estimation of method sensitivities and detection limits. *Journal of Chromatography A* 997, 171-182.
- SEGERSTRÖM, K. 1961. Geology of the Bernal-Jalpan area, Estado de Querétaro, México: United States Geological Survey Bulletin 1104-B, p. 19-85.
- SHAW, H.F., WASSERBURG, G.J. 1985. Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 503-518.
- SHAW, T.J., GEISKES, J.M., JAHNKE, R.A. 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1233-1246.

- SHERRELL, R.M., FIELD, M.P., RAVIZZA, G. 1999. Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 945' N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1709-1722.
- SHIELDS, G., STILLE, P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* 175, 29-48.
- SHIELDS, G.A., WEBB, G.E. 2004. Has the REE composition of seawater changed over geologic time: *Chemical Geology*, 204, 103-107.
- SHINN, E.A. 1968. Practical significance of birdseye structures in carbonate rocks: *Journal Of Sedimentary*, Vol., 38, No. 1, pp. 215-223.
- SHOLKOVITZ, E.R. 1990. Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chemical Geology* 88, 333-347.
- SHOLKOVITZ, E.R., LANDING, W.M., LEWIS, B.L. 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1567-1579.
- SUTER, M. 1990. Hoja Tamazunchale 14-Q-e(5), *Geología de la Hoja Tamazunchale, Estados de Hidalgo, Querétaro y San Luis Potosí, Carta Geológica de México, Serie de 1:100,000: México, DF, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 55 p.*
- TAKAHASHI, Y., YOSHIDA, H., SATO, N., HAMA, K., YUSA, Y., SHIMIZU, H. 2002. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, Central Japan. *Chemical Geology*, 184, 311-335.
- TANAKA, K., MIURA, N., ASAHARA, Y., KAWABE, I. 2003. Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of Chichibu Terrane, central Japan: Implications for incorporation process of seawater REE into limestones. *Geochemical Journal* 37, 163-180.
- TAYLOR, S.R., MCLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 349p.
- TEN HAVE, T. AND HEIJNEN, W. 1985. Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks: an experimental approach. *Geol. Mij.*, v. 64, pp. 456-465.
- THOMSON, J., HIGGS, N.C., JARVIS, I., HYDES, D.J., COLLEY, S., WILSON, T.R.S. 1986. The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1807-1818.
- VAN KRANENDONK, M., WEBB, G.E., KAMBER, B.S. 2003. Geological and trace evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archean ocean: *Geobiology*, 1, 91-108.

- VEIZER, J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, Reeder, R.J. (Ed.), Mineralogical Society of America 11, pp. 265-299.
- VERA, OCAMPO, M. 2010. Facies en sistemas Carbonatado-Evaporíticos: Apuntes de Petrología Sedimentaria; Presentación VII.3. Facultad de Ingeniería, C.U., UNAM.
- VERMA, S.P., SANTOYO, E. 2005. Is odd-even effect reflected in detection limits? *Accreditation and Quality Assurance*, 10, 144-148.
- VERMA, S.P., SANTOYO, E., VELASCO-TAPIA, F. 2002. Statistical evaluation of analytical methods for the determination of rare-earth elements in geological materials and implications for detection limits. *International Geology Review*, 44, 287-335.
- WANLESS, H.R. 1981. Fining upwards sedimentary sequences generated in sea grass beds. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 51, pp. 445-454.
- WEBB, G.E., KAMBER, B.S. 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1557-1565.
- WEDEPOHL, K.H. 1978. Manganese: abundance in common sediments and sedimentary rocks: Berlin, Springer, Handbook of Geochemistry, 1-17.
- WHEAT, C.G., MOTTI, M.J., RUDNICKI, M. 2002. Trace elements and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3693-3705.
- WILSON, J.L. 1975, *Carbonate Facies in Geologic History*: New York, Springer-Verlag, 471 p.
- WILSON, B. W., HERNÁNDEZ, M., MEAVE, E. T. 1955. Un banco calizo del Cretácico en la parte oriental del Estado de Queretaro: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 18, p. 1-10.
- WRIGHT, J., SCHRADER, H., HOLSER, W.T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4631-4644.
- WRIGHT, J., SEYMOUR, R. S., AND SHAW, H. F. 1984. REE and neodymium isotopes in conodont apatite. Variation with geological age and depositional environment: *Geological Society of America Special Paper*, 196, 325-340.
- ZHANG, J., NOZAKI, Y. 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4631-4644.

