03060

## **UNIVERIDAD NACIONAL AUTOMA DE MEXICO**



Programa de Prosgrado en Ciencias de la Tierra

Instituto de Geología

# GEOQUÍMICA E ISOTOPÍA DE UNA SECUENCIA CARBONATADA DEL POZO YUCATAN # 1

## TESIS

Que para obtener el grado de Maestra en Ciencias (Geoquímica)

Presenta:

Marcia Erika Vollbert Romero

۲۸ 1999 مرکب مرکب

México D. F.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

## DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

. .

Con todo mi amor

•

A mi hija

## Amada Aurora

Y

A mis padres

hermanos

## AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial, a mi profesor y asesor el Doctor Peter Schaaf, quien dirigió este trabajo, por todo el apoyo brindado a lo largo de este.

Al Dr. Dante Morán Zenteno, a la Dra. Elena Centeno García, al Dr. Raymundo Martínez Serrano y al Dr. Esteban Cedillo Pardo por la revisión y comentarios a esta tesis.

Al Dr. Manuel Grajales Nishimura, quien hizo posible mi participación en el proyecto FIES-95-75-1, convenio realizado por la UNAM y el IMP, bajo el financiamiento de este último.

Agradezco, la contribución en el desarrollo del presente trabajo al M.C. Juan Julio Morales por la medición de las muestras en el espectrómetro de masas y a la M.C. Gabriela Solís quién participó en el procedimiento de preparación de muestras para análisis isotópicos de Sr. Por sus sugerencias y comentarios a los Ingenieros Pedro Vera Sánchez y Luis Antonio Flores de Dios.

A mis compañeros del Posgrado Dalia, Eloísa, Carlos, Betty y Rafael de quienes recibí muestras de apoyo durante el desarrollo del presente trabajo.

## CONTENIDO

## RESUMEN

Ŋ	GENERALIDADES	1
1. 1. 1.4 1.4	1) Antecedentes 2) Localización y límites 3) Metas y objetivos 4) Metodología	1 2 4 5
II)	MARCO GEOLOGICO REGIONAL	8
11. 11.	1) Estratigrafía del pozo Yucatán 2) Discusión del intervalo de estudio	10 16
III)	DESCRIPCION Y CLASIFICACION PETROGRAFIA DE LAS MUESTRAS DENTRO DEL INTERVALO DE ESTUDIO	17
<u>IV</u> )	CRISTALOQUÍMICA	28
IV	:I) Carbonatos	28
	Calcita	28
	Dolomita	31
DZ	2) Evanoritae	22
14	Anhidritas	33
IV.	3) Incorporación de elementos traza en carbonatos y coeficiente de	25
		55
V)	GEOQUIMICA	36
V.1	) Resultados de los análisis de REE en dolomías y anhidritas	
	del Pozo Yucatán 1	36
V.2	l) Representación gráfica de los análisis de REE	37
V.3	) Anomalias de Ce" y Eu"	42
۷.4	e) Paron de normanzación	45
VI)	GEOQUIMICA ISOTOPICA	49
VI.1	) Relaciones isotópicas de Sr en agua de mar y continentales	50
VI.2	2) <sup>87</sup> Sr/ <sup>85</sup> Sr en rocas carbonatadas	51
VI.3	) Estratigrafía isotópica de estroncio	52
VI.4	) Resultados	- 54

.

VII)	DISCUSION DE RESULTADOS	56
VIII)	CONCLUSIONES	59
IX)	BIBLIOGRAFIA	61

## **APENDICES**

Apéndice 1. Procedimiento químico de preparación de las muestras	67
Apéndice 2. Elementos de REE en reservorios cosmoquímicos y	
Geoquímicos (ppm)	69
Apéndice 3. Elementos de REE	70
Apéndice 4. Abundancias de REE en reservorios cosmoquímicos y	
Geoquímicos (ppm)	71
Apéndice 5. Concentraciones de algunas REE (ppm) de origen químico	
(recopilación) y su representación gráfica	72
Apéndice 6. REE en aguas naturales	74

.

### RESUMEN

En el presente trabajo, se realizaron estudios petrográficos y análisis geoquímicos, estos últimos basados en el análisis de elementos traza como los elementos de tierras raras (REE= rare earth elements) y relaciones isotópicas de estroncio (<sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr) en rocas sedimentarias químicas pertenecientes al pozo Yucatán 1.

El pozo Yucatán 1, esta situado aproximadamente en la parte central de la Península de Yucatán entre los paralelos 19°30' a 20° 00' latitud norte y los meridianos 88°30' a 89° 00' longitud oeste. El segmento litoestratigráfico objeto de este estudio, se encuentra aproximadamente entre los 300m y 2100m de profundidad representado principalmente por una alternancia rítmica de rocas carbonatadas y evaporíticas de edad cretácica tardía.

El análisis petrográfico de las rocas cortadas por el pozo Yucatán 1 dentro del intervalo de estudio, indican la presencia de rocas de composición dolomítica asociadas a rocas evaporíticas como es la anhidrita que en muestra de mano presenta una estructura nodular (chicken wire) característica de ambientes sabkha, además de rocas calcáreas micríticas depositadas en ambientes lagunares y calizas con escasos moldes de bioctastos micríticos y rocas calizas formados por granos cubiertos de micrita.

Los análisis de los elementos de tierras raras y determinación de relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr se hicieron en las muestras de los núcleos 16 y 17 de donde se obtuvo roca de composición dolomítica y de los núcleos 17, 19, 23 y 28 se eligieron anhidritas, lo anterior fue con el objeto de determinar ambientes de depósito en rocas sedimentarias químicas de edad Cretácico superior, posteriormente esta edad fue confirmada con el uso de las relaciones isotópicas de estroncio, ubicadas en la curva de las variaciones isotópicas de Sr del agua marina a través del tiempo geológico.

El patrón de las REE en las evaporitas como en las dolomías, refleja un comportamiento característico de rocas sedimentarias químicas, con enriquecimiento de los elementos de tierras raras ligeras (LREE=light rare earth elements) en relación a las tierras raras pesadas (HREE=heavy rare earth elements). La anomalía de (Ce/Ce\*) calculada para cada una de las anhidritas de los núcleos 19, 23 y 28 arrojan valores próximos a la unidad a excepción de la muestra de anhidrita del núcleo 17 donde su valor de (Ce/Ce\*) se encuentra por arriba de 1, también para las dolomías pertenecientes a los núcleos 16 y 17 sus valores de (Ce/Ce\*) son muy cercanos a la unidad. Además, las concentraciones totales de tierras raras para cada una de las muestras mencionadas son menores a 10 ppm, típicas de rocas sedimentarias químicas.

Los valores de cerio son muy próximos a la unidad o ligeramente por arriba de ésta, nos indican que la fuente de donde se precipitaron estas rocas no fue exclusiva de agua marina si no que existe una mezcla con agua freática en la formación de las dolomías y de las anhidritas.

Las relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr , medidas en muestra de roca total de los mismos núcleos, fueron utilizados como estudios complementarios de fechamientos. Las relaciones isotópicas de Sr obtenidas varían de 0.70731 a 0.70742. Estos valores caen dentro del rango de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr igual a 0.7073 y 0.7074 representativos de rocas marinas de edad cretácica. Los valores fueron graficados sobre la curva isotópica de Sr de agua de mar y dieron edades aproximadas entre 84 y 90 M.a., las cuales corresponden a la edad en el momento de precipitación de los minerales que constituyen las rocas.

#### I) GENERALIDADES

#### I.1) ANTECEDENTES

El Sureste de México ha sido objeto de diversos estudios geológicos con diferentes enfoques. Se tienen aquellos puramente descriptivos de la geología de la península de Yucatán como es la guía de la New Orleans Geological Society (1962); otros con fines petroleros como han sido los realizados por PEMEX y publicados de manera sintetizada por López Ramos (1973, 1975) y Viniegra (1971,1981); algunos, como Ward *et al.* (1985) en donde la línea de investigación fue la hidrogeología en la península de Yucatán. Por último, donde el objetivo fue determinar la relación entre la geología y la estructura de impacto del Cráter Chicxulub por ejemplo Hildebrand *et al.* (1991) y Ward *et al.* (1995).

Tanto la Península de Yucatán como el Gran Banco Calcáreo adyacente, han sido investigados con fines dirigidos a la exploración y explotación de yacimientos petroleros, por lo cual, tanto en el banco calcáreo como en la península se han realizado estudios de detalle a través de las perforaciones realizadas principalmente por PEMEX. Estas perforaciones fueron iniciadas en el año 1952, con la perforación del pozo Chicxulub 1. En los años sesentas, PEMEX puso en marcha las perforaciones en Chiapas y Tabasco a parte de los pozos exploratorios en la Península de Yucatán. Por lo que a partir de 1972 numerosos campos petroleros fueron descubiertos en el área de Reforma, al norte de Chiapas y sur-centro de Tabasco, así como en la plataforma marina al norte y oeste del estado de Campeche. La base para el descubrimiento de los campos petroleros fue por la presencia de rocas evaporíticas, carbonatos y halitas desde el Cretácico hasta el Terciario de ambiente lagunal conocidas por la perforación de pozos exploratorios en toda la amplitud de la península de Yucatán.

Por lo tanto, existen varias investigaciones sobre la historia diagenética y ambientes de formación de las rocas carbonatadas y de las evaporitas dentro de la plataforma de Yucatán. Los estudios generalmente son apoyados en las características texturales observadas en muestras de mano y en microscopio. Las técnicas tradicionales para estudiar la geología y los ambientes de depósito se apoyan en estudios sedimentológicos y petrográficos, permitiendo la elaboración de mapas paleogeográficos que nos muestran como han evolucionado los límites de ambientes de depósito.

Existen herramientas adicionales apoyadas en criterios químicos como son las distribuciones de los elementos traza (tierras raras) y datos isotópicos como las relaciones de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr que nos permiten reforzar la información sedimentológica y petrográfica anteriormente obtenida, a partir de la cuantificación de la composición química de las rocas. Esto nos permite conocer de manera más precisa el origen de las rocas, sus ambientes de depósito y la edad en que ellas se formaron.

Existen publicaciones a partir aproximadamente de los sesentas que se apoyan en el análisis de REE como herramientas adicionales para estudiar la evolución de los oceános, desde como fueron incorporadas las REE en ellos; así como, su distribución y concentración a diferentes profundidades; además, del comportamiento de las tierras raras en el ciclo sedimentario. Entre los trabajos que se pueden mencionar, primero, en relación con el comportamiento de REE en aguas oceánicas, tenemos a Elderfield y Greaves (1982), DeBaar *et al.* (1983, 1985), Elderfield y Sholkovitz (1987); y segundo, en cuanto a las rocas dentro del ciclo sedimentario, están: Haskin y Gehl (1962) y Haskin *et al.* (1966), Ronov *et al.* (1967 y 1974), Wang *et al.* (1986); Banner *et al.* (1988); Qing y Mountjoy (1994).

Una técnica diferente, pero de igual importancia como herramienta adicional de apoyo, es la geoquímica isotópica de estroncio, también de gran utilidad para entender la evolución de las aguas naturales, así como un trazador en la interacción agua-roca, a través del monitoreo de las razones isotópicas de Sr tanto de la roca como del agua. Además, la estratigrafía isotópica de Sr, es usada para fechamientos comparativos de rocas sedimentarias. Algunas publicaciones relacionadas a este tipo de estudios son Faure et al. (1965); Peterman *et al.* (1970), Dasch y Biscaye (1971), Faure *et al.* (1978), Burke *et al.* (1982), también Howarth y McArthur (1997).

Es evidente la carencia de investigaciones estratigraficas y geoquímicas apoyadas en técnicas analíticas avanzadas en la península de Yucatán y el adyacente Banco Calcáreo. En el presente trabajo, se realizaron por estas razones estudios petrográficos, análisis geoquímicos e isotópicos de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr para llevar a cabo la interpretación sobre ambientes de formación y edad de las rocas de carbonatos y evaporitas en este estudio.

### I.2) LOCALIZACIÓN DEL POZO YUCATAN 1 Y LÍMITES DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN.

El pozo Yucatán 1 se localiza al sureste de la ciudad de Mérida entre los paralelos 19°30' a 20°00' latitud norte y 88°30' a 89°00' longitud oeste. Se ubica en el estado de Quintana Roo casi en el límite fronterizo con el estado de Yucatán (fig. 1.1).

La península de Yucatán esta comprendida entre los paralelos 16°00' a 22° 00' LN y 86° 00'a 91° 00' LW del meridiano de Greenwich; cubriendo una superficie aproximada de 300,000 Km<sup>2</sup>. Los límites geomorfológicos de la Península de Yucatán, incluyendo sus alrededores submarinos, son los siguientes (López Ramos, 1975): al norte y parte del noreste se tiene el talud continental del Banco de Campeche; al sur con un relieve positivo del Arco de la Libertad, que incluye el Petén de Guatemala y las montañas Maya de Belice; al oriente por el talúd continental del mar del Caribe y al oeste por la planicie costera del Golfo de México.





FIG.1.1. Localización del pozo Yucatán 1Ø y los pozos exploratorios en la península de Yucatán dentro de los paralelos 19°30'-21°30'LN y los meridianos 87°30'-90°00' LW. Las líneas punteadas concéntricas representan el diámetro de alcance aproximado de la estructura del Chicxulub.

### I.3) METAS Y OBJETIVOS PRINCIPALES.

La meta en este trabajo es poner a prueba los métodos químicos (tierras raras); así como, la geoquímica isotópica del <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr como herramientas adicionales en el análisis y solución de problemas estratigráficos y ambientes de depósito relacionados tanto a rocas carbonatadas como evaporíticas en rocas petenecientes al pozo Yucatán 1.

Los objetivos específicos a resolver, son principalmente:

- Realizar interpretaciones a partir del comportamiento del patrón de REE como un indicador de ambientes de depósito en rocas de precipitación química del pozo Yucatán 1.
- Conocer las condiciones REDOX del ambiente depósito de las dolomías y anhidritas en el tiempo de su precipitación.
- Investigar, si la dolomita asociada con evaporitas son precipitadas de agua marina o existe alguna mezcla con agua meteórica.
- Saber si las aguas oceánicas participantes en la formación de la dolomita y anhidritas, fueron de origen Atlántico o del Pacífico.
- Utilizando las relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>S, determinar la edad de cada una de las muestras de dolomita y anhidritas ubicando los datos sobre la curva isotópica de estroncio de agua marina.

### I.4) METODOLOGIA

El desarrollo de este trabajo consistió del muestreo del Pozo Yucatán 1, perforado por PEMEX, con una profundidad total de 3200m. El muestreo se hizo en base a los horizontes que presentaron los cambios sedimentológicos a lo largo del intervalo ubicado aproximadamente entre los 300 y 2100m de profundidad, obteniendo un total de 22 muestras.

La selección del pozo Yucatán 1, se fundamento en el hecho de que es uno de los más completos, tanto en su recuperación de las muestras durante la perforación, como de la conservación de las mismas, además de ser uno de los pozos centrales y que por lo tanto tiene mayor representatividad geológica dentro de la península de Yucatán.

La descripción y la clasificación de los núcleos muestreados se hizo de la siguiente manera: en lo que se refiere a las rocas calcáreas se utilizaron las clasificaciones composicionales de Folk (1962) y textural de Dunham (1962). Para los carbonatos como la dolomita se aplicó la terminología usada por Friedman (1965), apoyada en la fábrica (xenotópica, idiotópica) que muestran los cristales de dolomita. En el caso de las evaporitas se consideraron rasgos petrográficos y texturales en muestra de mano indicativos para su clasificación. Para las diferentes rocas se utilizaron como un elemento más de apoyo en su clasificación tablas que consideran el tamaño del cristal (apéndice 2, tabla 1) para determinar si son de grano fino, medio o grueso. Por último, se menciona de manera general y cualitativa el grado de porosidad (baja, media, alta) observada en los carbonatos y a partir de toda la información obtenida se pretende definir su ambiente de formación de las diferentes rocas.

A continuación, se realizó la descripción petrográfica y clasificación de las diferentes rocas formadas en la plataforma yucateca. Se hizo la selección de muestras con anhidrita  $(CaSO_4)$ > 90% y dolomita  $(CaMg (CO_3)_2)$ >90%, para realizar los análisis químicos como la determinación de elementos de tierras raras (REE) que se llevaron a cabo en Ontario, Canada; por los laboratorios ACTLABS (Activation Laboratories LTD) utilizando ICP-MS.

Las concentraciones de la REE en ppm fueron normalizadas con la condrita referenciada (apendice 4, tabla 3, columna 3); los resultados normalizados se graficaron en el eje Y como logaritmo base 10 contra el número atómico en el eje de las X. La interpretación de los resultados graficados se realizó, apoyándose en analogías de patrones de comportamiento característicos de rocas por precipitación química. Las inferencias acerca del origen y condiciones de oxidación-reducción en la formación de la dolomita y anhidrita fue a partir de calcular los valores de las anomalías de (Ce/Ce\*), estos datos fueron graficados en el diagrama presentado en la figura 5.5.

El presente estudio incluye también análisis de razones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en rocas carbonatadas y evaporíticas, los cuales, fueron realizados en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) ubicado en la U.N.A.M., equipado con un Espectrómetro de Masas FINNIGAN MAT 262, con fuente de ionización térmica.

Los análisis isotópicos de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr, se llevaron a cabo en muestras del mismo núcleo del que se obtuvieron las muestras para análisis de tierras raras. Los valores de <sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr de las dos dolomitas y tres anhidritas fueron referidas a la curva isotópica de Sr de Burke *et al.* (1982) y Howarth y McArthur (1997). El procedimiento gráfico consistió en localizar sobre el eje de las " Y " los valores isotópicos de estroncio hasta contactar la curva referenciada y a partir de ahí prolongar una línea punteada al eje " X " del tiempo. La construcción de curvas de agua de mar a través del tiempo geológico, fue a partir de datos isotópicos de estroncio de estroncio obtenidos de rocas de origen marino de diferentes épocas y de agua de mar actual.

Para la medición de la isotopía de estroncio en el espectrómetro de masas, se requieren muestras con contenido de estroncio ultralimpias para evitar efectos isobáricos. Por esta razón, se separaró el estroncio de los carbonatos y evaporitas trabajadas en esta tesis, con columnas de intercambio iónico.

El método analítico de preparación de muestras y la separación de Sr para muestras como las evaporitas (anhidritas) y carbonatos (dolomías) se realizó en el LUGIS con una técnica relativamente nueva, usando la resina de intercambio iónico tipo Sr-SPEC de la compañía EICHRON. Se presenta una descripción detallada del procedimiento químico de preparación muestras en el apéndice 1.

### II) MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

A continuación se presenta una síntesis sobre el marco geológico regional de la Península de Yucatán basado en la información obtenida de los pozos exploratorios de PEMEX y de aquellos realizados por la UNAM en torno al cráter Chicxulub. La ubicación de algunos pozos mencionados en este capítulo, puede ser vista en la figura 1.1.

Rocas de edad precámbrica no han sido reportadas bajo la Plataforma de Yucatán. Algunos sedimentos y rocas metamórficas paleozoicas han sido obtenidos por muy pocos pozos. Se han conocido a través de la perforación de los pozos Yucatán 1, 4 y por los afloramientos en Oaxaca, Chiapas, Guatemala, Belice y Honduras. Los pozos Yucatán 1 y 4 cortaron el basamento aproximadamente entre los 3200m y 2400m (Ward *et al*, 1985). Según López Ramos (1973), el basamento es de edad Paleozoica (Silúrico-Misisípico), la composición es riolítica (pórfido volcánico) con una edad de 410 M.a. por el método de fechamiento de Rb/Sr y un posible evento metamórfico (esquisto de cuarzo y clorita).

En general, son escasos los afloramientos mesozoicos en la península de Yucatán. Rocas del Triásico – Jurásico, no afloran en la península; sin embargo, hay reportes de una secuencia relativamente delgada de limolitas y areniscas de grano fino a muy fino, con algunas gravas de cuarzo y granos gruesos de arena cuarzosa en el pozo Yucatán 1. A esta secuencia se le ha denominado "capas rojas" o "lechos rojos" y también ha sido atribuida a la Fm. Todos los Santos con propuestas de edad que varían entre Triásico-Jurásico-Cretácico inferior. Estas sobreyacen discordantemente a rocas pre-Mesozoicas en Yucatán y áreas adyacentes. López Ramos (1973,1975) dió el nombre informal de Evaporitas Yucatán a la secuencia depositada sobre los lechos rojos. El mismo autor considera que estas evaporitas, en Guatemala y Belice, son probablemente de edad Cretácico inferior -medio y en la parte norte y central de Yucatán son probablemente edad Cretácico medio (Comancheano).

En lo que se refiere a las rocas de edad mesozoica, el Cretácico superior consiste de calizas y dolomitas con capas de anhidritas (Viniegra, 1981), la petrografía sugiere que existen variaciones regionales en el ambiente deposional. Por ejemplo, en el pozo Yucatán 6, la fauna incluye especies de globigerina, más hacia el este y sureste. En los pozos Yucatán 1, 2 y 5a así como en el Ticul 1 hay estratos de material bioclástico conteniendo fragmentos de biomicrita, caliza espática, anhidrita y calizas oolíticas (Viniegra, 1981) que significan que son sedimentos carbonatados de edad cretácica. Estos sedimentos también afloran en la Sierra de Chiapas, en el Arco de la Libertad al Norte de Guatemala y en las montañas Maya de Belice (Ward et al, 1985).

Se ha documentado por Petróleos Mexicanos aproximadamente 1275m de Cretácico superior y estratos terciarios encima de rocas andesíticas en pozos al NE de Mérida, cerca de Chicxulub y Sacapuc en el estado de Yucatán (New Orleans Geological Society, 1962). Al sur, cerca de Ticul en la parte SW- central de Yucatán, y cerca de Champotón, en la parte sur del estado de Campeche, la perforación de pozos Ticul 1 y

Champotón 1, como todos ellos tocaron base en el Cretácico, documentaron una considerable pendiente del basamento hacia el sur, desde el área de la plataforma continental, e indicaron la extensión hacia el este de la Cuenca Campeche- Tabasco dentro de la Península de Yucatán (New Orleans Geological Society, 1962).

Las rocas superficiales en la Península de Yucatán, estan caracterizadas por sedimentos carbonatados de edad cenozoica, principalmente de origen calcáreo (López Ramos, 1973). El Terciario inferior, especialmente del Paleoceno-Eoceno inferior, incluye apreciables cantidades de evaporitas en la parte central y central este de Yucatán. A excepción del Oligoceno superior, en la esquina NW de la península, todas las rocas terciarias parecen haber sido depositadas en aguas someras. En el área oriente dominan las calizas interdigitadas con dolomita, y depositos de anhidritas en ambientes parcialmente restringidos o calizas de aguas someras (Ward *et al*, 1985).

En el pozo Ticul 1 localizado aproximadamente 80 Km al Sur de la Cd. de Mérida (fig. 1.1); se perforaron unos 310m de espesor de anhidrita y calizas de banco calcáreo; en Ticul el Eoceno aflora. Hacia el sur-oeste en los pozos Champotón 1 y 2, respectivamente penetraron 3175 m y 2434 m del Cenozoico y Cretácico, el Eoceno temprano que consiste en margas de ambiente nerítico y dolomitas. El Eoceno medio al superior esta formado por calizas depositadas en aguas someras, típicas de bancos calcáreos (Viniegra, 1981). En otros pozos, como los de Yucatán 1 y 6, el Eoceno consiste de 320m de margas blancas y grises con alternancia de lutitas grises (Viniegra, 1981).

El Oligoceno-Mioceno de acuerdo con la información de los pozos perforados en la península, está formado por 105- 210m de marga gris claro verdosa con fragmentos café claro de calizas a verdosas. El ambiente de depósito es variable y muestra a veces facies lagunares y, en otras, franco depósito marino hacia las áreas exteriores del banco. El Mioceno se limita a la franja que forma la parte externa de la península de Yucatán; el Plio-Pleistoceno de 0-250m de espesor es una columna de calizas de tipo banco calcáreo, localizado en el área perimetral de la península, o sea, costa afuera (Viniegra, 1981).

Las rocas de edad Mioceno-Plioceno, están ampliamente distribuidas en la península, frecuentemente yacen con una ligera discordancia sobre rocas más antiguas. Su litología es muy variable, entre caliza cristalina blanca cremosa a coquina y conglomerado. Las rocas pertenecientes al intervalo Pleistoceno-Holoceno, afloran en las márgenes de la península y cubren un área grande del Banco de Campeche. Consisten de calcarenitas y calcilutitas; caliche superficial cubre gran parte de la península de edad Reciente (López Ramos, 1975).

La parte norte de la Península de Yucatán, cercana a la latitud de Mérida, incluyendo la adyacente plataforma continental, es aparentemente sostenida por rocas graníticas (New Orleans Geological Society, 1962).

Tanto la secuencia cretácica que se encuentra en el subsuelo, como la secuencia Cenozoica, no presentan mayores perturbaciones estructurales, aparentemente ha permanecido estable desde el Paleozoico (Morán Zenteno,1984 y 1994). No existen plegamientos en la plataforma calcárea de Yucatán por hallarse sobre un cratón (Viniegra, 1981).

Debido a que materiales evaporíticos fueron encontrados en muchas de las secuencias terciarias y cretácicas perforadas por estos pozos, Salas aplicó el término de Cuenca Salina de Yucatán al área evaporítica en Campeche y áreas adyacentes de la Península de Yucatán (New Orleans Geological Society, 1962).

El levantamiento estructural que se localiza en la parte norte de Guatemala cerca del extremo SE del estado de Chiapas se piensa que pueda ser un domo relacionado a sales o intrusiones evaporíticas. La amplia dispersión de estos materiales demuestra por consiguiente, la probable existencia de un material de edad Cretácica o cuenca evaporítica pre-Cretácica para una extensa área de la Península de Yucatán (New Orleans Geological Society, 1962).

#### II.1) ESTRATIGRAFIA DEL POZO YUCATAN 1.

La siguiente descripción de las diferentes unidades litólogicas en el subsuelo de la Península de Yucatán es una síntesis de las aportaciones de los autores como López Ramos (1973) y Ward et al. (1995); la estratigrafía es apoyada en el pozo Yucatán 1; este es el más representativo de la geología regional ya que está localizado en el centro de la península (fig.1.1). Además, es uno de los más completos en su recuperación (realizado por PEMEX al sureste de la Cd. de Mérida ). En la figura 2.1, se presentan las columnas estratigraficas del pozo Yucatan 1 propuestas por López Ramos (1973) y Ward (1995), así como la interpretación del mismo hecha en este trabajo.

Al término del análisis de las descripciones litológicas y edades aproximadas aportadas por los autores mencionados arriba; primero, se observa una clara diferencia en aquella columna estratigráfica publicada por Ward et al. (1995) y las descripciones realizadas por López Ramos (1973) y segundo, las edades asignadas a lo largo de la columna estratigráfica no son bien definidas en ambos autores. La columna propuesta en este trabajo con un muestreo hasta el núcleo 32 de aproximadamente 2100m de profundidad es comparable dentro del mismo intervalo con la información propuesta por López Ramos (1973) y no siendo así principalmente para las descripciones de las unidades propuestas por Ward et al. (1995) en el intervalo de aproximadamente los 1800m a 300m de profundidad como podremos observar en la figura 2.1.

Según Ward et al.(1995), la información la obtuvo, a través de un muestreo de pequeñas piezas de la recuperación de los núcleos (3-5m de largo) del Pozo Yucatán 1 en PEMEX; apoyándose en registros de resistividad-potencial espontáneo y registros litológicos hechos desde los cortes, mencionando que los registros de resistividad son de calidad variable, pero que pueden ser usados para correlaciones estratigráficas en las 2/3 partes inferiores de los intervalos registrados.

De lo anterior, se puede concluir que la columna estratigráfica de Ward et al. (1995) solamente aporta información general. Por el contrario, López Ramos (1973) y en estre trabajo, se aporta información más detallada, la cual, es indispensable para llevar a cabo un estudio geoquímico e isotópico de mayor calidad y precisión en los resultados por arrojar. A continuación se describen las unidades litoestratigráficas (apoyándose en las columnas estrátigráficas de la fig. 2.1) desde el basamento, pasando por las rocas de edad mesozoica donde se ubica el intervalo de estudio (300m- 2100m de profundidad) y por último se describen los afloramientos del cenozoico.

El intervalo de estudio con un espesor aproximado de 1800m consiste principalmente de rocas de composición calcárea, dolomitas, anhidrita nodular y brecha calcárea; este es comparado con las unidades litoestratigráficas descritas por López Ramos (1973) y Ward et al. (1995).



FIG. **1**,1. Comparación estratigráfica del pozo Yucatan 1 y edades aproximadas para las diferentes unidades. a) muestra las diferentes edades asignadas por Ward et al. (1995) y la localización de algunos núcleos como puntos de refencia; b) Se muestran edades relativas a lo largo de las diferentes unidades liotológicas (López Ramos, 1973) y en c)se señala el intervalo de los núcleos (3-32) muestreados y dentro de este, la ubicación de los núcleos 16, 17, 19, 23 y 28 de las muestras que fueron analizadas por REE e isótopos de estroncio. La base bajo el intervalo de estudio fue tomada de López Ramos (1973).

#### **BASAMENTO** (Paleozoico)

Según López Ramos (1973) el basamento está localizado aproximadamente a 3,200m de profundidad con una edad probable del Silúrico-Misisípico. La composición es riolítica (pórfido volcánico), y edad calculada de 410 M.a. (Rb/Sr), y un posible evento metamórfico (esquisto de cuarzo y clorita) (fig. 2.1 b). Este no esta mencionado en el trabajo de Ward et al.(1995).

#### **CAPAS ROJAS (Triásico-Jurásico)**

Sobreyaciendo al basamento cratónico se depositaron las "CAPAS ROJAS" que pertenecen a la Fm. Todos los Santos con edad asignada del Triásico-Jurásico. En el pozo Yucatán 1 (fig. 2.1a, b) se perforaron secuencias relativamente delgadas que constan de limolitas y areniscas de grano fino a muy fino; contienen algunas gravas de cuarzo y granos gruesos de arena cuarzosa. Los colores son blanco, blanco amarillento, blanco verdoso y café rojizo, con intercalaciones de capas de bentonita verde y verde esmeralda. Intercalado en el cuerpo arenoso entre los 3176-3140m, aparece un tramo de 36m de espesor con caliza dolomítica criptocristalina de color gris claro. Esta secuencia litológica, localizada por Ward et al. (1995) en el intervalo aproximado de 3200m a 3089m de profundidad, la describe como areniscas de color gris y rojas, lutita y dolomía. La edad asignada por retación estratigráfica es del Jurásico a Cretácico tardío (Ward et al., 1995).

#### Horizonte-Nummoloculina (Cretácico).

Sobreyaciendo discordantemente a las "capas rojas" aproximadamente entre los 3089m y 2265m de profundidad se encuentra el horizonte-Nurmoloculina de edad asignada Albiano-Cenomaniano, representado por un paquete de rocas de composición variable de anhidrita, bentonita, toba pelítica y algunas intercalaciones notables de caliza. Además de algunas intercalaciones delgadas de caliza dolomítica que graduan a dolomía y caliza cristalina, fina a media, sacaroide, en partes criptocristalina, de color café ligeramente grisáceo, café claro y ocasionalmente crema; la mayor parte de estas capas contienen clastos de caliza crema; criptocristalina y microfósiles de color café claro, por impregnación de aceite ligero; además de otro tramo de caliza y caliza dolomítica, también de espesor muy grande. A través de este cuerpo aparecen capas muy delgadas de bentonita,que son más abundantes en la parte superior y en la parte inferior.

El tramo descrito entre 3089-2265m de profundidad sobre el pozo Yucatán 1 (fig.2.1b) según López Ramos (1973), también mencionado por (Ward et al, 1995), se encuentra localizado aproximadamente entre los 3100-2300m de profundidad; la composicion que predomina es la dolomia en la parte inferior y llega a ser rica en anhidrita y dolomita hacia arriba. Nummoloculina fue identificada y reportada para esta unidad, sugiriendo una edad Albiana para el intervalo.

#### Horizonte Rudista (Turoniano)

López Ramos (1973) define al "Horizonte Rudista" de edad Turoniano (localizado entre los 2265 y 1317), como un cuerpo basal constituido casi en su totalidad por calizas con algunas intercalaciones de anhidrita, la parte inferior comprende al Turoniano y esta formado por caliza cristalina fina a media, sacaroide, café claro y café cremoso, deleznable, en partes compacta, gradua en la cima a criptocristalina con zonas cretosas y ocasionalmente contiene clastos finos de caliza crema criptocristalina. Aparecen algunas capas delgadas de caliza dolomítica y de dolomía cristalina fina a media, sacaroide, de color café claro a café ligeramente grisáceo. El techo de este intervalo es de edad Turoniano-Maastrichtiano y consta de caliza cristalina fina a media, sacaroidea de color café ligeramente grisáceo. Aparecen intercalaciones de caliza dolomítica a dolomía cristalina fina a media, sacaroidea de color café ligeramente grisáceo. Anhidrita blanca, blanca cremosa, crema, café claro y gris claro, translúcida, con tramos o con zonas de yeso, hay algunas intercalaciones delgadas entre 1 y 4m de caliza dolomítica y de caliza cristalina fina a media. Caliza y caliza dolomítica cristalina fina a media, en partes cretosa de color café claro a café ligeramente grisácea y crema, con clastos finos a medios de caliza crema criptocristalina fina a media, en partes cretosa de color café claro a café ligeramente grisácea y crema, con clastos finos a medios de caliza crema criptocristalina fina a media, en partes cretosa de color café claro a café ligeramente grisácea y crema, con clastos finos a medios de caliza crema criptocristalina fina a media, en partes cretosa de color café claro a café ligeramente grisácea y crema, con clastos finos a medios de caliza crema criptocristalina y microfósiles. La base de este tramo contiene oolitas, pseudoolitas y microfósiles en cantidad tal, que se transforma en caliza oolítica y/o calcarenita.

El intervalo descrito anteriormente por López Ramos (1973) (fig.2.1b) le corresponden las unidades definidas aproximadamente entre los 2,300-1,317m por (Ward et al., 1995) de la siguiente manera, en la parte inferior se tiene caliza, siendo más dolomítica hacia arriba. Se reporta en la base de esta unidad un horizonte con gran cantidad de foraminíferos orbituninidos bentónicos "Diciclina". La Nummoloculina está también presente en la parte inferior de esta unidad, esto es en el núcleo 38 (fig.2.1a), y la anhidrita es intercalada con dolomita en la parte superior de la unidad. La asociacion fósil indica una edad Albiano-Cenomaniano. De los 1,800m a 1,600m de profundidad, predomina caliza, mármol, foraminíferos planctónicos (trochospiral) identificados en las muestras del núcleo 24 (fig.2.1a). La siguiente unidad, se localiza entre los 1,600-1,317m de profundidad. La composición de este intervalo consiste de caliza con intervalos que contienen abundantes foraminíferos planctónicos. La unidad de caliza con rudistas, es considerada por López Ramos (1975) como de edad Turoniana; también con una edad similar indicada por la presencia de Marginotruncana pseudolinneiana y Dicarinella imbricata es indicada en muestras del núcleo 25 en la fig. 2.1a (Ward et al., 1995).

#### Horizonte Valvulamina (Cretácico Superior)

De acuerdo a la información de López Ramos (1973) el Horizonte Valvulamina de edad Maestrichtiano se encuentra ubicado entre los 1.317 y 265m de profundidad aproximadamente y se compone de caliza dolomítica cristalina fina a media, sacaroidea, en partes cretosa, de color café claro, crema ligeramente grisácea; contiene clástos finos a medios de caliza crema criptocristalina, microfósiles, oolitas y pseudoolitas, lo que da lugar a una calcarenita. De los 1.317m a los 1.175 se tiene un cuerpo constituido casi en su totalidad por anhidrita blanca, blanca cremosa, crema, café claro y café ligeramente grisáceo, translúcida en parte yesífera. En seguida de los 1,175m a los 1,015m, se tiene caliza con escasas intercalaciones de anhidrita de espesor entre uno y diez metros, en parte yesífera. Continuando de los 1015m hasta los 657m de profundidad, se representa un cuerpo de anhidrita gris clara, blanca y blanca cremosa, translúcida, con esporádicas capas delgadas de caliza brechosa y caliza de textura cristalina, fina a media, sacaroide, deleznable, en partes dolomítica de color gris y blanca; en algunas porciones contiene clastos o pseudoclastos de anhidrita. Entre los 657m y los 440m de profundidad predomina anhidrita, que contiene escasas intercalaciones más o menos delgadas de caliza. La anhidrita predominante es de color gris claro y en su base cambia a color blanco translúcido. Para el ultimo intervalo entre los 440m y los 265m de profundidad, las rocas representativas son la anhidrita gris claro y blanca, translúcida, con intercalaciones esporádicas de cuerpos potentes de caliza brechoide y caliza cristalina fina a media, deleznable, de color gris a gris claro. En la base del tramo, es una caliza criptocristalina con capas delgadas de bentonita verde.

El horizonte arriba mencionado por López Ramos (1973) es ubicado y descrito por Ward et al.(1995) de la siguiente manera. Un primer intervalo entre los 1,300m a los 800m de profundidad, consiste de caliza dolomitizada con foraminíferos bentónicos. Aparecen abundantes textuláridos y foraminíferos miliólidos en lo alto de esta unidad (fig.2.1a). Para el segundo tramo comprendido entre 800 y 265m de profundidad sobre el pozo Yucatán 1 (fig.2.1a) le corresdponde la siguiente descripción de un intervalo grueso de brecha con abundantes fragmentos de dolomía tamaño arena a grava, subredondeados a angulares, anhidrita y menos caliza que son suspendidas en una matriz de dolomicrita. La escasa clasificación de la fábrica es similar a aquella del depósito de flujo detrítico. La matriz contiene foraminíferos bentónicos y planctónicos que incluyen Abathomphalus maya roensis, Globotruncanita conica, Rosita patelliformis, Pseudoguembelina palpebra, Racemiguembelina fructicosa y Hedbergella monmouthensis, indicadores de una edad Maestrichtiano tardío para el depósito de esta brecha.

### Fm. Icaiché (Paleoceno)

Entre los 265m y 180m de profundidad en el pozo Yucatán 1; se desconocen las características petrográficas por no haber podido recuperar muestras en el proceso de circulación de lodo de perforación, pero mediante el corte de los núcleos y con el auxilio de las curvas de los registros eléctricos, fue posible señalar los límites de este cuerpo que en lo general, está constituido por calizas cristalinas, finas a gruesas de color blanco, café claro y en partes gris oscuro con cavernas muy pequeñas e intercalaciones o bandas de bentonita verde. Contiene abundantes macrofósiles (López Ramos, 1973).

#### Fm. Icaiché Superior y Fm. Pisté (Eoceno)

Pertenecen a una edad del Eoceno y en el pozo Yucatán 1 (fig. 2.1b) se encuentran a una profundidad aproximada que va de los 180m a los 25 m y por el poco material recuperado se infiere que estan constituidas por calizas de textura cristalina a muy finas, en su mayor parte deleznables de colores blanca y crema a café claro. Contiene microfósiles, principalmente (López Ramos, 1973).

#### Fm. Carrillo Puerto

Con una edad del Mioceno –Plioceno para el pozo Yucatán 1 y una profundidad entre los 25 y 5m (fig. 2.1b), se encontró caliza pulverizada a cretosa, blanca con ligero contenido de arcilla café amarillento y con abundantes microfósiles (López Ramos, 1973).

#### **Plioceno-Pleistoceno**

En la región en la que se perforó el Pozo Chicxulub 1, afloran calizas de color crema y blanco cremoso, suaves, porosas, en partes oolíticas y otras con grandes cavidades, originadas por disolución conteniendo fragmentos de conchas de macrofósiles. La edad de estas calizas es probable que pertenezcan al Plioceno. Por la observación en los cambios de velocidad de perforación, se han marcado a estas calizas un espesor de 205m, determinando a esta profundidad el contacto calizas-margas (Lopez Ramos; 1973).

#### **II.2) DISCUSION LITOESTRATIGRAFICA DEL ÁREA DE ESTUDIO.**

En el intervalo descrito anteriormente entre los 2,265m y 265m de profundidad para las fig.2.1a y fig.2.1b se encuentra ubicado (entre los 2100m y 300m de profundidad) el segmento de estudio que contiene a los núcleos que van de mayor a menor profundidad desde el núcleo 32 hasta el núcleo 3 (Fig.2.1c). La petrografía realizada en el intervalo mencionado consiste principalmente de un paquete grueso de carbonatos alternando con evaporitas. Entre el núcleo 32 y 22 localizados en la parte mas baja, a una profundidad de 2100m a 1300m, se tiene principalmente una secuencia alternada de carbonatos (calizas y dolomías) y evaporitas casi similar a la propuesta por López Ramos (1973) y con una mayor abundancia de carbonatos para el mismo tramo según Ward et al. (1995). En el mismo intervalo es asignada por la presencia de Rudistas la edad Turoniano - Maastrichtiano (López Ramos, 1973); y para Ward et al. (1995) la edad es de Albiano- Cenomaniano-Turoniano apartir de la presencia de Nummoculina y Diciclina. Del núcleo 21 al 11, con una profundidad de 1300m a 800m y con un aumento en la rocas de composición evaporitica para la columna de este trabajo es comparable con columna de López Ramos (1973), a diferencia de la columna de Ward et al. (1995) donde el predominio de carbonatos es sobresaliente. Según López Ramos (1973) a este intervalo se le asignó "Horizonte Valvulamina" con edad de correspondencia Conaciano-Maastrichtiano y para Ward et al. (1995) fue asignada una edad Conaciano-Maastrichtiano-Maastrichtiano tardío por la presencia Marginotruncana y Dicarinella. Por último, un horizonte de brecha de impacto compuesta de clastos de anhidrita y carbonatos en una matriz de dolomicrita es localizada en el núcleo cuatro (fig. 2.1c) de este trabajo a una profundidad aproximada de 400m justamente dentro del potente intervalo (800m - 300m) de brecha de impacto propuesto por Ward et al. (1995). Esta última litología es asociada al impacto del meteorito Chicxulub; sin embargo, por no estar dentro del segmento de muestras seleccionadas para hacerles análisis químicos en este trabajo, no será discutida dentro de los capítulos cinco y seis.

## **III) PETROGRAFIA**

## III.I) Descripción y clasificación petrográfica de las muestras seleccionadas en el Intervalo del pozo Yucatan No. 1.

La petrografía se realizó en muestras del pozo Yucatán 1 perforado por PEMEX; la parte de muestreo del pozo para realizar los estudios petrográficos, se encuentra entre los 300 y 2100m que incluye los núcleos 3 al 32 mostrados en la figura 2.1.

En el estudio petrográfico de los 32 núcleos muestreados, se distinguieron cuatro tipos diferentes de rocas sedimentarias, las cuales son integradas de la siguiente manera: rocas evaporíticas, rocas calcáreas, roca dolomítica y caliza brechoide.

a) Evaporitas: anhidrita nodular (Foto # 3.1, 3.2 y 3.3).

Las evaporítas estan representadas principalmente por anhidrita de textura nodular, en menor cantidad enterolítica y escasamente masiva. La anhidrita nodular es observada en muestra de mano. En las láminas delgadas la anhidrita, esta formada por un mosaico de anhidrita fina (10µm-25µm) con birrefringencia característica que va de moderada-alta. En ocasiones se observan cristales de anhidrita aciculares de mayor tamaño (100µm-250µm) rodeando a la anhidrita mas fina (foto 3.1). La anhidrita acicular o subpararela esta generalmente asociada a un material color cafe probablemente dolomicrita y en otras ocasiones es un material arcilloso color café grisaceo (foto 3.2, 3.3). Este tipo de sedimentos se repite en varias ocasiones a lo largo de la columna en estudio en las muestras de los núcleos (N3, N4, N11, N13, N14, N15, N17, N19, N20 N22, N23, N24, N28, N31 y N32) (fig.2.1).

Este tipo de anhidrita nodular/enterolítica es característica de un ambiente de Sabkha que corresponde a la facie 9 de Wilson (Schlager, 1992) de un sistema de plataforma carbonatada de tipo restringido por encima de dolomias o calizas con una estructura sedimentaria de intermarea (estromatotitos planares y ojo de pájaro) en Tucker (1991).

fotos#3.1. ANHIDRITA -Y1N15- (escala 2.5x).



Cristales de anhidrita fina (de mediana a alta birrefringencia) son rodeados por cristales tabulares de la misma composición pero mayor tamaño dispuestos radialmente. Esta vista de anhidrita pertenece a una anhidrita con textura nodular( observable en muestra de mano) característica de ambientes sabkha. La foto inferior muestra una amplificación (escala 10x) de la textura radial característica de la anhidrita. En ambas fotos se utilizaron nicoles cruzados.



fotos#3.2. ANHIDRITA -Y1N17- (escala 2.5x).



Mosaico de anhidrita fina en tonalidad gris, hospedada por material microcristalino color negro y cristales de dolomita. Ambiente de formación sabkha. Abajo se tomo un acercamiento (10x) donde se observa nítidamente un cristal rómbico de dolomita.





Cristales tabulares de anhidrita en tonos de gris blanquisco son asociados a un material micritico color negro. Ambiente de formación sabkha.

#### b) Calizas: Mudstone, mudstone-wackstone, wackstone-packstone (Foto#3.4, 3.5, 3.6).

La identificación de las rocas calcáreas (mudstone, mudstone-wakcstone y wakcstone-packstone fue realizada dentro de la clasificación de Dunham, 1962) se ubicarón principalmente a partir del núcleo 18 hasta el núcleo 29 (fig.2.1c). Las calizas clasificadas como mudstone-wackstone o micrita fosilífera, son rocas principalmente compuestas de sedimento micrítico que soportan escasos moldes (aprox. 15%) de bioclastos cementados; son parcialmente dolomitizadas (foto #3.4) y se observaron en los núcleos 18, 23, 24 y 30 del pozo Yucatán 1 (fig.2.1c). Algunas presentan una porosidad media (25% a 30%) con bordes presumiblemente de material evaporítico (núcleo 21). La clasificación de wackstone-packstone (biopelmicrita) contiene pellets micritizados y huellas de bioclastos. También material de origen evaporítico es observado en los bordes de huecos entre partículas. El grado de porosidad de estas rocas es moderadamente alto ( 25% a 35%) (foto#3.5 y #3.6). El tamaño promedio de las partículas que forman a esta roca es de 242.5µm –533.5µm y de acuerdo a Folk (AAPG, 1962) según el tamaño de grano, estas son clasificadas calcarenitas media-gruesa. Son parcialmente dolomitizadas y formadas en aguas someras (N18,20,21,22,25,27 y 29).



foto#3.4. MICRITA FOSILIFERA (MUDSTONE-WACKSTONE) -Y1N23- (escala 10x).

Sedimento micritico gris obscuro con escasos moldes de bioclastos cementados en tonos claros. Parcialmente dolomitizado. Ambiente de depósito para este sedimento lagunar (sabkha).

fotos# 3.5. BIOPELMICRITA (WACKSTONE-PACKSTONE) -Y1N18- (escala 2.5x).



Se observan formas peloidales micritizadas y escasas huellas de bioclastos con paredes micritizadas (foraminíferos) en gris oscuro. Estas particulas tienen un tamaño entre 242.5µm –533.5µm, también se aprecia una porosidad (color negro) que va de media-alta (25%-35%), escasamente material microcristalino (birrefringencia moderada) se encuentra en los bordes de la porosidad. El ambiente de depósito es considerado de aguas someras (facies 9 de Wilson; Schlager, 1992). Abajo, acercamiento (10x) de las partículas micriticas. En ambas fotos se usaron nicoles cruzados.



### fotos#3.6. BIOPELMICRITA (WACKSTONE - PACKSTONE) -Y1N29-(escala 2.5x).



La clasificación según el tamaño de las partículas (Folk,1962) es de calcarenita bioclástica. El tamaño de las partículas es de 242.5µm –533.5µm formadas de peloides micriticos, moldes de bioclastos con paredes micriticas y cemento espato calizo entre las partículas. Porosidad moderadamente alta (25%-35%). Ambiente de depósito de aguas someras. Abajo, acercamiento (10x) de formas peloidales y bioclastos, ambas micriticas y de color negro. Las parte claras representas la porosidad; se utilizó luz paralela.



#### c) Microdolomita (foto #3.7 y 3.8).

En la foto#3.7, se tiene una dolomita de cristales finos entre 15.28µm-49.66µm (apéndice 2, tabla 1), los cristales rómbicos con aristas que van de bien definidas (textura idiotópica) a semicurvas (textura hipidiotópica) según Friedman (1965). En la fotografía #3.8, se observa una dolomita de grano que varia de fino a medio (38.8µm- 126.1µm) (apéndice 2, tabla 1), pero con cristales rómbicos de aristas bien definidas (textura idiotópica) según Friedman (1965). Ambas rocas presentan porosidad media a alta y en sus bordes se ve un material microcristalino de birrefringencia que va de moderada a alta. Su ambiente de depósito es de un sabkha (Warren, 1989; Schlager, 1992), es asociada a depósito evaporíticos como la anhidrita nodular. Las muestras fueron de los núcleos 16 y 17 (fig.2.1).

fotos#3.7. DOLOMITA FINA -Y1N16- (escala 10x).



Dolomita hipidiotópica fina (15.28µm-49.66µm). Porosidad moderada-alta (20% a 30%). Ambiente de formación es asociada a sabkha. Foto inferior, muestra un acercamiento (25x) de los huecos (en color negro), en los bordes se tiene escaso material microcristalino (birrefringencia moderada) y los cristales de dolomita se observan de color claro.





Dolomita idiotópica fina a mediana (38.8 µm-126.1µm). Porosidad moderada a alta; ambiente de formación sabkha. Foto inferior, muestra acercamiento (25x) de los cristales rómbicos de dolomita en tonos gris claros a obscuros, las parte obscuras representan la porosidad con escaso material de mediana birrefringencia; en esta se usaron nicoles cruzados.



### d) Caliza Brechoide (foto#3.9).

Esta compuesta por fragmentos subangulosos de anhidrita y caliza soportados por una matriz principalmente micrítica. El tamaño promedio de los fragmentos subangulosos es de 375µm a 3000µm. Esta roca corresponde a la muestra del núcleo 4. El probable origen de esta brecha calcárea es por el impacto de un meteorito (Chicxulub) o cometa ocurrido en NW de la plataforma de Yucatán.

foto#3.9. BRECHA -Y1N14- (escala 2.5x).

Formada por fragmentos de anhidrita (blanca), caliza (gris oscuro) y dolomía todas dentro de una matriz micrítica. Los fragmentos de caliza con un tamaño de arena a grava (375 µm a 3000µm), subredondeados a angulares; los clastos con tamaño de arenas y formas subangulosas son anhidritas formadas por cristales en hojas dispuestas acicularmente.

#### IV) CRISTALOQUIMICA

En el siguiente capítulo se describe brevemente la estructura cristalina y la química de los minerales carbonatados y evaporíticos con el objeto de facilitar el entendimiento de las sustituciones químicas; además, conocer los enlaces atómicos. Los enlaces construiran celdas unitarias con arreglos diferentes para las estructuras cristalinas. Las propiedades físico-químicas de los minerales nos permiten comprender las diferentes composiciones cristalográficas. La siguientes descripciones sobre la cristaloquímica de la calcita, dolomita y anhidrita fueron tomadas de Chang et al., (1996).

### CARBONATOS

Los carbonatos caen dentro de 2 divisiones basadas en su cristalización. La primera división consiste de minerales con forma y estructura hexagonal/rombohedral, similar a la calcita (CaCO<sub>3</sub>), especie mineral mas común de los carbonatos. La otra división incluye minerales pseudo-hexagonales, tales como aquellos del grupo aragonita. Un subconjunto bajo cada una de estas divisiones son los carbonatos dobles como dolomita, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y la alstonita,BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Las estructuras de todos estos minerales son dominados por el grupo de carbonatos trigonales  $(CO_3)^{2^*}$  cuyas distancias del enlace de C-O son 1.28±0.02 Angstrom, y ángulos entre los enlaces 0-C-O de 120°±2°. El grupo planar en los carbonatos hexagonal/romboedral llega a ser ligeramente plegados en las formas rómbicas/monoclínicas.

#### CALCITA (CaCO<sub>3</sub>)

La calcita es muy común y ampliamente distribuida en la corteza de la Tierra. Su ocurrencia es en las rocas sedimentarias como el principal constituyente de calizas, en rocas metamórficas calcáreas como mármoles a gneiss y en algunas rocas ígneas alcalinas. Como mineral secundario, la calcita se forma en venas y cavidades de algunas rocas ígneas.

La calcita es una de las tres formas polimórficas de carbonatos (CaCO<sub>3</sub>) de ocurrencia natural, las otras dos son aragonita y vaterita. La mayoría de la calcita es relativamente pura. Impurezas comunes incluyen al magnesio, fierro y manganeso. Las variedades de formas cristalinas de la calcita excede la de todos los otros minerales.

#### ESTRUCTURA

La calcita ha sido descrita como una estructura de NaCl con átomos de Ca y grupos de CO<sub>3</sub> en lugar de átomos de Na y Cl, respectivamente. El grupo CO<sub>3</sub> tiene forma de un triángulo equilátero, con átomos de oxígeno en las esquinas y un átomo de carbón en el centro (fig.4.1), son planares y tienen simetría trigonal; forman capas alternando con capas de iones metálicos divalentes en coordinación octahedra!
con seis oxígenos desde seis grupos de carbonatos. Todas las capas son perpendiculares al eje c, con triángulos de carbonatos en las capas sucesivas apuntando en dirección opuesta. Los tres átomos de oxígenos ocupan aproximadamente 2.3 Angstrom y la distancia entre C-O es de aproximadamente 1.24 Angstrom. El grupo CO<sub>3</sub> triangular tiene orientaciones opuestas en las capas de carbonatos sucesivas a lo largo del eje del tercer plano.

La estructura cristalina de la calcita puede ser descrita desde una celda unitaria romboedral como desde la celda unitaria hexagonal. La pequeña celda unitaria romboedral contiene dos CaCO<sub>3</sub>. Los átomos de Ca toman las esquinas como las posiciones centrales, y dos grupos de CO<sub>3</sub> yacen sobre el centro del eje de tres planos con orientación opuesta. La celda unitaria tiene  $a_{rh}$ = 6.375 Angstrom y  $\alpha$ =46°07' del rombo elongado (fig. 4.2). En las figura 4.3, los átomos de Ca y los grupos de CO<sub>3</sub> ocupan capas alternadas a lo largo del eje Z ,y entre capas sucesivas los grupos de CO<sub>3</sub> tienen orientaciones opuestas. Las más recientes dimensiones de las celdas desde el refinamiento de las estructuras son a=4.896 Angstrom y c=17.0610 Angstrom, con z=6CaCO<sub>3</sub>.

#### QUIMICA:

Las sustituciones solidas más importantes para el calcio en la calcita son el magnesio, manganeso y hierro ferroso, y para un menor alcance es el estroncio y el bario. También, las sustituciones de elementos traza como son los elementos de tierras raras (REE) en rocas carbonatadas de origen marino, se dan en concentraciones muy bajas, iguales o menores a las 10ppm (Taylor y McLennan, 1985).



Fig. 4.1. Grupo de CO<sub>3</sub> con un oxígeno coordinando con dos calcios.



Fig.4.2. Relaciones entre la verdadera celda unitaria de calcita ( $\alpha$ =46°07'), el crucero rómbico ( $\alpha$ =101.91°), y el prisma hexagonal.



Fig. 4.3.Celda unitaria hexagonal de calcita conteniendo  $6CaCO_3$ . Presenta una forma rectilinea aparente debido a la perspectiva:  $a_1=a_2=a_3=4.99$  Angstrom y c=17.06 Angstrom.

## DOLOMITA (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

El grupo de la dolomita, cuatro carbonatos dobles de cationes divalentes, tienen la fórmula general:

## AB(CO3)<sub>2</sub>

Donde A=Ca B=Mg, (Fe<sup>2+</sup>,Mg), Mn<sup>2+</sup>, Zn

Los minerales del grupo dolomita muestran similaridades con el grupo calcita. Los grupos  $(CO_3)^{2^-}$  planares son perpendiculares al eje c y alternan con capas de cationes. Los dos tipos de cationes son segregados dentro de las mismas capas dando un aumento a una secuencia ordenada A-(CO<sub>3</sub>)-B-CO<sub>3</sub>-A-(CO<sub>3</sub>)-B(CO<sub>3</sub>).... a lo largo del eje c.

La dolomita es un mineral común de rocas sedimentarias. Este es formado principalmente como un producto diagenético de calizas. Es también encontrado en mármol y otras rocas metamórficas y en evaporitas. Las carbonatitas pueden contener dolomita como un mineral ígneo primario.La dolomita tiene una composición cercana a CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Es común que el Mg pueda ser sustituido por Fe y/o Mn para producir ankerita Ca(Mg,Fe,Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El nombre de la dolomita fue en honor del ingeniero frances Déodat de Dolomieu (1750 -1801), quien describió la ocurrencia y características de este mineral.

#### **ESTRUCTURA**

La estructura cristalina de la dolomita puede ser descrita a partir de conservar la estructura de la calcita pero sustituyendo las otras capas de calcio con capas de magnesio( fig.4.4). Estos ordenamientos eliminan la rotación del eje de dos planos los cuales intersectan los átomos de carbón en la estructura de la calcita. Las capas de carbonatos se mantienen sin cambio en la secuencia de seis capas a lo largo del eje z, y la configuración de la celda unitaria es comparable con la de la calcita. Cada oxígeno del grupo de CO<sub>3</sub> coordinada con un calcio y un magnesio (fig.4.5). Los cationes coordinando con seis oxígenos, cada uno forma un diferente grupo de carbonatos. Los parámetros de la estructura de la calcita y del tipo de la dolomita en el grupo de CO<sub>3</sub> son las distancias entre C-O, los ángulos C-O-C y las distancias O-O y son consistentes con aquellos en la calcita, magnesita y otros carbonatos rombohedrales. Algunos valores dados son 1.2835 Angstrom, 119.95 y 2.22 Angstrom (Althoff, 1977) ;1.2826 Angstrom, 119.983 y 2.228 Angstrom (Beran and Zemann, 1977).

#### QUIMICA

La sustitución es limitada en la posición de los cationes; pero muchas dolomitas contienen algo de Fe en lugar del Mg. La sustitución de Fe produce una serie completa para la ankerita, Ca(Fe,Mg)(CO3)2, la cual es considerada separadamente. Las dolomitas ferriferas es el término utilizado para las dolomitas con

contenido mayor que 0.2Fe/(Mg+Fe). El manganeso también puede reemplazar el Mg en las dolomitas para dar origen a la kutnahorita, CaMn(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El reemplazamiento es hecho en presencia de Fe. La sustitución de los elementos de tierras raras en las dolomías al igual que en las calcitas son muy bajas igual o menores a las 10ppm (Taylor y McLennan, 1985). La concentración de REE en dolomitas es determinada por un número de factores, incluyendo la concentración de las tierras raras en la roca original sin alterar.



Fig.4.4. Proyección estereoscopica de la celda unitaria hexagonal de la dolomita. Los grupos de CO<sub>3</sub> están en una secuencia de sus capas a lo largo de la dirección vertical (z): a1=a2=a3=4.80 Angstrom y c=16.01 Angstrom.



Fig.4.5. Grupo de CO<sub>3</sub> con un oxígeno coordinando con un calcio y un magnesio.

رغرزان

## **EVAPORITAS**

## ANHIDRITA (CaSO<sub>4</sub>)

Es uno de los principales minerales de depósitos evaporíticos, también es encontrado como un mineral accesorio en ciertas dolomitas y calizas.

## ESTRUCTURA

.La celda unitaria es ortorrómbica, con parámetros de a=6.993, b=6.995 y c=6.245 Angstrom, y un grupo de espacio Amma. La celda unitaria tiene dos bordes aproximadmente iguales, pero la estructura no es pseudotetragonal. Los átomos de azufre están en el centro de un tetrahedro regular (SO<sub>4</sub>) y átomos de calcio yacen sobre las líneas de intersección de dos planos. Los planos contienen eventualmente iones de Ca y SO<sub>4</sub> espaciados que yacen paralelos (100) y (010), no siendo paralelas a (001). Los átomos de calcio son coordinados con ocho oxígenos en un dodecahedro triangular distorsionado. Cada polihedro de Ca tiene vértices comunes con cuatro tetrahedros de SO<sub>4</sub> y bordes comunes con dos tetrahedros más (fig 4.5).

### QUIMICA

La composición de la anhidrita aparentemente varia ligeramente solamente desde la fórmula teórica a través de sustituciones isomórfas para Ca. El Sr y Ba han sido reportados en cantidades menores a 1%. El reemplazamiento de tierras raras en las anhidritas marinas, han sido reportadas con concentraciones <10ppm (Taylor y McLennan, 1985).



Fig. 4.5. Atomos de Ca y tetrahedros (SO<sub>4</sub>) alternan en las tres direcciones, pero el grupo de los sulfatos son considerados planos en la dirección a, y hacia el centro.

,

#### **IV.3) SUSTITUCION DE ELEMENTOS TRAZA EN CARBONATOS**

Las tierras raras al igual que otros elementos traza, pueden ser incorporados dentro de los minerales carbonatados de varias maneras (Arthur et al, 1983). Ellas pueden sustituir al Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup> en la red cristalina, ocurren como minerales carbonatados de REE separados, ocupando posiciones libres en la red cristalina debido a defectos estructurales y pueden ser adsorbidos debido a cargas iónicas remanentes. Además, pueden ocurrir en inclusiones fluidas o intersticios entre planos cristalinos, o pueden estar presentes en formas tales como oxyhidroxidos (Fe-Mn), minerales arcillosos, feldespatos autigénicos, cuarzo, sulfuros y fluorita (Qing y Mountjoy, 1994).

#### COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN K<sub>D</sub>.

La substitución de REE en la red cristalina de carbonatos, está gobernada por el coeficiente de distribución (K<sub>D</sub>). Para un elemento individual de REE en CaCO<sub>3</sub>, en un sistema abierto en equilibrio, K<sub>D</sub> puede ser calculada usando la equación dada por Palmer (1985):

 $K_{D} = \frac{(m_{REE} / m_{Ca})_{calcula}}{(m_{REE} / m_{Ca})_{fluido}} ; m = \text{concentración molar}$ 

(ecuación 1)

#### V) GEOQUIMICA

La aplicación de análisis geoquímicos con elementos de tierras raras (REE= rare earth elements) en rocas de precipitación química (dolomías y anhidritas) pertenecientes al pozo Yucatán 1, tienen como fin el inferir a través de sus patrones el ambiente de formación o de depósito; además, de conocer las condiciones de oxido-reducción presentes en el momento de su precipitación. Esto se ha podido determinar a través del valor calculado de la anomalía de cerio (Ce/Ce\*). Este tipo de información de REE también puede ser utilizada con el propósito de realizar correlaciones estratigráficas.

Las REE son un grupo de 15 elementos traza que incluyen la serie de elementos de transición con números atómicos que van del 57 al 71 (La-Lu) y se pueden clasificar en dos subgrupos principales: los miembros de número atómico bajo de la serie (57 al 62) clasificados como tierras raras ligeras (LREE) y aquellos con número atómico mayor (64 al 71) son llamados tierras raras pesadas (HREE). Sin embargo, algunos autores consideran que los elementos con números atómicos que van del 61 al 67 (Pm-Ho), se clasifican como tierras raras intermedias (MREE) (Rollinson, 1993) (apendice 3, tabla 2).

Las tierras raras tienen características químicas y físicas muy similares debido a que todas ellas forman iones estables 3+ de tamaño similar; sin embargo, existe un pequeño grupo de tierras raras en otros estados de oxidación diferentes a la valencia 3+; y son el Ce con valencia 4+ y el Eu con valencia 2+(Rollinson, 1993).

Es común, la presencia de una anomalia de (Ce/Ce\*) en rocas formadas desde el agua de mar, que es enriquecida (anomalia positiva de Ce) o empobrecida (anomalía negativa de Ce) relativamente a otros REE en diagramas normalizados con condritas; esta puede ser cuantificada por el término Ce/Ce\* (ver capítulo V.3), donde Ce\*, es el valor de cerio esperado para un patrón de normalización suave con condritas contra el número atómico.

## V .1) Resultados de los análisis de REE en dolomías y anhidritas del pozo Yucatán No. 1.

Se determinaron las concentraciones de elementos de tierras raras en rocas de precipitación química del pozo en estudio, las muestras se encuentran localizadas dentro del intervalo de 300m a 2100m de profundidad del pozo exploratorio Yucatan 1. Las muestras de composición dolomítica pertenecen a los núcleos 16 y 17, y las anhidritas a los núcleos 17, 19, 23 y 28 (fig. 2.1). Los análisis fueron realizados en roca total, por lo tanto, se escogieron rocas con contenido de dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)>90% y de anhidrita (CaSO<sub>4</sub>)>90%.

Los valores reportados en ppm de REE para cada una de las seis muestras de los diferentes núcleos, se pueden observar en la siguiente tabla V.1.

Tabla V .1. Concentraciones de REE en partes por millón ( n.d=valores no detectados ) para muestras evaporíticas como carbonatos pertenecientes al pozo Yucatán 1. La anomalía de Ce(Ce/Ce\*) esta explicada en el capítulo V.3.

	Dolo	mita	Evaporitas					
La	0 47	0 29	0 19	0 28	0.24	0 18		
Ce	0.82	0 50	0.81	0 34	0.40	0.29		
Pr -	0 088	0 059	0 047	0.051	0 037	0 034		
Nd	0 32	0 20	0 17	0 15	0 13	0.10		
Sm	0 05	0.04	0 02	0 02	0.03	0.02		
Éu	0 0 1 3	0 008	nd	n.d	n.d	n.d		
Gd	0.05	0.03	nd	0.01	0.02	0.02		
Tb	лđ	nd	nd	лđ	nd	n.d		
Dy	0 04	0.03	nd	0.01	0.02	0.03		
Ho	nd	nd	nd	nd	n.d	n.d		
Er	0 02	0.02	nd	nd	0.01	0.02		
Tm	nd	nd.	nd	nd	n.d	n.d		
Yb	0 02	0 02	nd	n.d	0.01	0.02		
Lu	0 004	0 002	nd	n.d	n.d	0.003		
Ce/Ce*	0 85277	0 83123	2 0625	0.61905	0.88888	0 78571		
nucleo	N16	N17	N17	N19	N23	N28		
Metodo	ICP	-MS		ICP-	MS			

Las concentraciones reportadas en la tabla anterior son muy bajas (<1ppm) para ambos tipos de roca, con un mayor número de elementos detectados como concentraciones mas altas en los elementos de tierras raras ligeras de las rocas de composición dolomítica en comparación con las muestras evaporíticas..

#### V.2) Representación gráfica de los valores reportados en la Tabla V.1.

En la figura 5.1, se muestra el patrón de elementos de tierras raras para las rocas dolomíticas de los núcleos 16 y 17 con profundidades entre los 1000m y 1100m. El patrón de las REE arrojado por las dolomías muestra un aumento de las tierras raras ligeras en comparación a las tierras raras intermedias y pesadas como se puede apreciar en la figura 5.1. Las concentraciones de los elementos de REE son <1.4 ppm. Gráficamente no es perceptible la anomalía de cerio y los valores calculados de (Ce/Ce\*) son presentados en la tabla V.1. Se observa una ligera anomalía negativa de Eu. El patrón de comportamiento a lo largo de las REE es casi similar entre las muestras de los núcleos 16 y 17.

De igual forma, las cuatro rocas evaporíticas de composición de anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) (fig,5.2), muestran un patrón de REE con una trayectoria casi homogénea para las REE ligeras (núcleos 19,23 y 28) entre la mismas muestras de anhidritas de los diferentes núcleos y no siendo así para la anhidrita del núcleo 17; también, con un aumento de las REE ligeras en comparación con las tierras raras intermedias y pesadas. Esto es similar al patrón de REE para las dolomías. Las anomalías de Ce de las anhidritas son ligeramente más empobrecidas tanto gráficamente (fig. 5.2) como cuantitativamente (tabla V.1) para 3 de las muestras más profundas (núcleos 19,23 y 28) y por el contrario para el núcleo 17 el menos profundo tiene un enriquecimiento de Ce (tabla V.1, fig. 5.2). Las concentraciones de REE para estas rocas son generalmente menores que 1ppm.

Los sedimentos químicos son los que mejor reflejan la composición del agua marina desde la cuat fueron precipitados mostrando patrones de REE inversos a aquellos patrones típicos del agua del mar. Esto puede ser observado en los patrones de REE que muestran las rocas dolomíticas y anhidritas junto con el patrón de REE de agua oceánica (figs. 5.3 y 5.4).

En la fig. 5.3 y 5.4, se presenta el patrón de REE de las rocas de precipitación química (dolomías y evaporitas de los núcleos 16, 17,19, 23 y 28) junto el patrón de REE para agua oceánica del Pacífico (Goldberg et al, 1963). Las concentraciones generales para estas rocas son aproximadamente de 0.1 a 1.4 ppm, y para el agua oceánica de 0.1 ppm; por lo tanto, en este caso particular las concentraciones de las rocas precipitadas son enriquecidas aproximadamente en 1.3 ordenes de magnitud relativas al agua de mar; se observa que las LREE se incrementan de manera inversa con una disminución en el empobrecimiento de Ce hasta el caso de anomalias enriquecidas (anomalia positiva) para la anhidrita (núcleo 17) en las rocas evaporíticas.



Fig.5.1 Patrón de REE de rocas dolomíticas normalizadas con condrita referenciada.

N16-PY1,dolomía cristalina fina; Cretácico tardío. N17, dolomía cristalina mediana; Cretácico tardío.

Fig.5.2.Patrón de REE de anhidritas normalizadas con condrita referenciada.



N17, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Coniaciano-Maastrichtiano). N19, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Coniaciano-Maastrichtiano). N23, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Turoniano). N28; ANHIDRITA NODULAR (Cenomaniano-Turoniano).



Fig.5.3. Patrón de REE de dos muestras de roca total de dolomita comparadas con el patrón de REE de agua oceanica.

N16,dolomía cristalina fina; Cretácico tardio. N17, dolomía cristalina mediana; Cretácico tardio. AO- agua oceánica



Fig.5.4. Patrón de REE de 4 muestras de roca total de anhidritas comparadas con el patrón de REE de agua oceánica.

<sup>N17, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Coniaciano-Maastrichtiano).
N19, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Coniaciano-Maastrichtiano).
N23, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Turoniano).
N28; ANHIDRITA NODULAR (Cenomaniano-Turoniano).
AO- agua oceánica</sup> 

#### V .3) Anomalías de Ce\* y Eu\*.

Es común, dentro de un patrón de REE en rocas de precipitación química, la presencia de las anomalías de Ce y Eu. Estas pueden ser enriquecidas (anomalías positivas) o empobrecidas (anomalías negativas) relativamente a las otras REE en los diagramas normalizados con condritas referenciadas. Las anomalías de Ce nos indican ambientes de oxidación-reducción en que fueron formadas las rocas. La cuantificación de la anomalía de Ce esta definida por la siguiente ecuación (DeBaar et al, 1983).

$$\frac{Ce}{Ce^{*}} = \frac{3\left(\frac{Ce}{Ce_{shale}}\right)}{\left[\frac{2La}{La_{shale}} + \frac{Nd}{Nd_{shale}}\right]}$$

ecuación 2

Tabla 5.2. Muestra los valores de Ce/Ce\* calculados a partir de a ecuación 2. Las seis muestras presentan un valor muy cercano al valor de uno. También se muestran los dos valores de Eu/Eu\* para las dolomías.

	DOLO	MITAS				
	Núcleo 16	Núcleo17	Núcleo17	Núcleo19	Núcleo23	Núcleo29
Ce/Ce*	0.85277	0.83123	2.0625	0.61905	0.8888	0.78571
Eu/Eu*	0.70574	0.79455				

Las anomalías de Ce/Ce\* calculadas para las muestras de los núcleos mostrados en la tabla V.1, son valores cercanos a la unidad y que gráficamente (Figs. 5.1 y 5.2) son en general anomalías negativas poco visibles. Los valores obtenidos a partir de la ecuación 2 (DeBaar et al., 1983) y mostrados en la tabla 5.2 son interpolados dentro del diagrama (DeBaar et al., 1983) de distribución de las superficies de Ce/Ce\* en un medio aeróbico (fig. 5.5 ). Los datos de dos dolomías (núcleos 16 y 17) y 3 anhidritas (núcleos 19, 23 y 28) son localizados en el diagrama entre los valores de Ce/Ce\* de 0.5 y 1, que interpolados nos indican valores que pertenecen a aguas de origen Atlántico Norte en sedimentos reductores de plataforma. Una muestra de anhidrita



Fig. 5.5. Diagrama que muestra la distribución de las superficies de Ce/Ce\* en un medio aeróbico (típicamente en o debajo de la interfase sedimento/agua) debido a terrminos de transporte. Se asume, fuente continental (p.ej., rios con Ce/Ce\*=1, en las aguas superficiales Atlánticas. La circulación general de los oceános, llega a ser más empobrecida de Ce en las aguas a medida que se remueve el proceso oxidante de Ce, excediendo la regeneración reductiva del mismo. El Transecto W-E en el oeste del Atlántico Norte, exhibe anomalías positivas en aguas superficiales, resultando en un enriquecimiento de Ce a partir de un flujo regenerativo desde sedimentos de plataforma reductores (DeBaar et al, 1983).

## ANOMALIAS DE EUROPIO (EU\*)

El cálculo de las anomalías de Eu\* en las muestras por precipitación química de los mismos núcleos pertenecientes a ambientes cercanos a las costas (sabkhas), tiene por objeto determinar la existencia de residuos de procedencia continental. Por lo tanto, la cuantificacion de una anomalía positiva o negativa de EU\* relativamente a otras REE en diagramas de normalización con condritas, es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\left(Sm_N^* Gd_N\right)^{0.5}}$$

ecuación 3

Donde Eu\* es el valor esperado para los núcleos 16 y 17 de las muestras de composción dolomítica. Los valores pueden observarse en la tabla 5.2.

### V .5) Patrón de Normalización para rocas dolomíticas y anhidritas.

La elección del patrón para la normalización de las muestras carbonatadas y evaporiticas en este trabajo, fue del hecho de hacer varias pruebas de normalización con 3 patrones de REE con diferente origen. Estos patrones de REE utilizados en la normalización de las 6 muestras del Pozo Yucatan 1 son: meteoritos condríticos, NASC (North American Shale Composite) (apéndice 4, tabla 3, columna 3 y 5) y agua de mar (apendice 6, tabla 5, columna 2). Después de llevar a cabo las tres normalizaciones, se observó que en la normalización con NASC (fig. 5.6 y 5.7), las dolomías presentan concentraciones de aproximadamente 1x10<sup>-02</sup> a 7.1x10<sup>-03</sup> veces menores que NASC para las REE ligeras con empobrecimientos suaves de Ce y con concentraciones ligeramente menores para las REE pesadas. Estas últimas con comportamientos entre las muestras de dolomias menos heterogeneos a lo largo de todas las REE, en el caso de las anhidritas, el patrón de comportamiento de REE es diferente para cada una de las muestras, principalmente en las REE pesadas y no siendo así para las dolomías. El comportamiento es heterogéneo a lo largo de las REE para cada una de las muestras de anhidrita; en general las concentraciones se encuentran de 1x10<sup>-02</sup> a 1x10<sup>-03</sup> veces menores NASC, con diferentes empobrecimientos e enriquecimientos de Ce, Pr, Nd y Sm en relación con el mismo patrón. Las muestras normalizadas con agua de mar (fig. 5.8 y 5.9) muestran aproximadamente entre 1x10<sup>05</sup> a 1x10<sup>06</sup> veces más las REE ligeras con anomalias positivas de Ce y aproximadamente 1x10<sup>4</sup> a 1x10<sup>05</sup> veces mas las REE pesadas en comparación con el patrón de tierras raras utilizado en agua de mar. En este caso, las muestras de dolomia presentan patrones de comportamiento homogéneo a lo largo de las REE para cada una de las muestras; y una notable diferencia de las REE ligeras en relación con las pesadas; en las anhidritas las REE pesadas muestran una notable heterogeneidad.

Por último, en relación con meteoritos condríticos, los carbonatos y las evaporitas presentan patrones de REE característicos de rocas de precipitación química con un incremento de las REE ligeras en relación con aquellas REE pesadas y concentraciones bajas menores a las 10ppm tanto para las dolomitas como para las anhidritas. Las rocas dolomíticas tienen de 0.8 a 1.3 veces mas las REE ligeras y aproximadamente 0.1 mayor el contenido de REE pesadas en comparación con la condrita, muestran una suave anomalía negativa de europio y una anomalía negativa poco perceptible de Cerio (fig. 5.1 y 5.2). Para las anhidritas, no fue detectado valor alguno de europio; sin embargo, las anomalías de Cerio, para estas son ligeramente más pronunciadas (fig. 5.1). En las anhidritas las REE ligeras son de 0.1 a 0.9 veces más y las REE pesadas 0.1 veces mayores

en relación con la condrita; el comportamiento es casi homogéneo a lo largo del patrón de comportamiento para cada una de las muestras.

Después, de las observaciones hechas con las diferentes normalizaciones se concluyo que la normalización en relación con la condrita (apéndice 4, tabla3, columna 3) muestra un patrón más homogéneo, esto es, un aumento de las REE ligeras comparadas con las REE intermedias y pesadas, también la presencia de dos anomalias Ce y Eu características de roca precipatadas de agua de mar y concentraciones menores a las 10 ppm.



Fig.5.6. Patrón de REE de dolomías normalizadas con NASC referenciado.

Fig.5.7. Patrón de REE de anhidritas normalizadas con NASC referenciado.



N17, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardio (Coniaciano-Maastrichtiano).
N19, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardio (Coniaciano-Maastrichtiano).
N23, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardio (Turoniano).
N28; ANHIDRITA NODULAR (Cenomaniano-Turoniano).



Fig.5.8. Patrón de REE de dolomías normalizadas con agua de mar referenciada.

N16,dolomía cristalina fina; Cretácico tardío. N17, dolomía cristalina mediana; Cretácico tardío.

Fig.5.9. Patrón de REE de anhidritas normalizadas con agua de mar referenciada.



N17, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardío (Coniaciano-Maastrichtiano). N19, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardio (Coniaciano-Maastrichtiano). N23, ANHIDRITA NODULAR; Cretácico tardio (Turoniano). N28; ANHIDRITA NODULAR (Cenomaniano-Turoniano).

## **VI) GEOQUIMICA ISOTOPICA DE ESTRONCIO**

La composición isotópica del estroncio es variable, ya que el estroncio 87 es el producto de un decaimiento radiactivo natural del Rubidio-87. La abundancia relativa de estroncio-87 en comparación a los otros isótopos estables de estroncio (<sup>88</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, <sup>84</sup>Sr) se incrementa como una función casi lineal del tiempo en un grado proporcional a la constante de decaimiento del <sup>87</sup>Rb y la razón Rb/Sr del sistema, en el cual, el estroncio es localizado (Faure et al, 1965).

Wickman (1948) propuso que las relaciones de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en el agua de mar deberían incrementar en función del tiempo; ya que, los océanos son el depósito de los productos de intemperismo continental. Además, consideró que este incremento debería ser preservado por calizas, yeso y anhidrita, dado que estos sedimentos químicos incorporan en su estructura atómica Sr marino en su precipitación de mar.

Es asumido que el Sr en el agua oceánica ha sido suficientemente bien mezclado en todos los tiempos; así que, las relaciones de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr para cualquier tiempo particular, deberían haber sido esencialmente constantes a través de los océanos del mundo (Burke et al, 1982). En los océanos actuales la relación isotópica de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr disuelta, es constante (.70923). La uniformidad de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr es esperada hasta el quinto decimal; ya que, el tiempo de residencia en los océanos es de ( $\approx 10^6$  años) mucho mayor que el tiempo que esto toma para una mezcla de los océanos ( $\approx 10^3$  años), así los océanos son bien mezclados a escalas cortas de tiempo relativamente a las tasas de ganancia o pérdida de Sr (McArthur, 1994).

La composición isotópica de estroncio en los océanos, es originada principalmente desde varias fuentes. Son reconocidas tres principales variedades isotópicas de estroncio, las cuales son liberadas dentro de los océanos como un resultado de la desintegración química de minerales y rocas expuestas en la superficie de los continentes o dentro de la cuencas oceánicas (Faure et al, 1965). El estroncio en los océanos, es originado principalmente del intemperismo de: (1) rocas igneas y metamórficas antiguas y las derivadas rocas sedimentarias detríticas, (2) rocas volcánicas jóvenes de composición basáltica a andesítica y (3) rocas carbonatadas marinas del Fanerozoico. En general, las rocas silíceas antiguas son enriquecidas en Sr-87 radiogénico y por consiguiente tienen elevadas razones <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr con valores promedio de 0.720; sin embargo, rocas volcánicas jóvenes típicamente tienen bajas relaciones <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en el rango de 0.703 a 0.706. Las razones de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en calizas marinas del Fanerozoico, se encuentran entre 0.7065 a 0.7090, este último dato es el valor de la relación de estroncio en las aguas modernas (Faure *et al*, 1978).

## VI.1) Relación Isotópica de Sr en Agua de Mar y Continentales

Una recopilación de análisis isotópicos de Sr hecha por Veizer y Compston (1974), para aguas continentales como meteóricas han arrojado las siguientes conclusiones.

La tabla VI.1, muestra análisis isotópicos Sr de diferentes autores, de donde se observa y se puede concluir que los océanos son producto de una buena mezcla con respecto a los isótopos de Sr, incluyendo aguas de cuencas con semi-barra y lagunares.

Autor	No.de muestras analizadas	Promedio de <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr de agua de mar y conchas mannas normalizadas con el estándar E &A= 0.70814	Región
Peterman et al. (1970)	19	0.7092	Océano Pacífico, Atlántico, Indico y
Hamilton (1966)	<u>م</u>	0 7090	Artico
Faure et al. (1965)	12	0 7090	Océano Atlántico Norte
Murthy v Beiser (1968)	23	0.7092	Océanos Pacífico. Atlántico e Indico.
Kaushall y Wetherill (1969)	9	0.7093	Océanos Pacífico, Atlántico e Indico
Hildreth y Henderson (1971)	1*	0.7092	Conchas
Faure et al. (1967)	8	0.7093	Bahla Hudson
Veizer y Compston (1974)	2	0 7093	Laguna Coorong
Número total de muestras	8	0.70923	<b>σ</b> м±0.0002

\*= compuesto de muestras



Mientras, que los análisis de Sr en aguas meteóricas recientes (tabla VI.2) dan un promedio de la razón de <sup>87</sup>Sr/ <sup>86</sup>Sr de 0.7160±0.0033. El rango de valores es muy alto, dependiendo de la composición geoquímica y edad de la cuenca.

Autor	No. de muestras analizadas	Promedio de <sup>86</sup> Sr/ <sup>87</sup> Sr de agua meteórica y conchas de agua marina y precipitados, normalizados con el estandar E&A= 0.7081	Región
			Afectada por:
Faure et al. (1963)	5	0.7183	Orogenia Kenorana
	2	0.7173	Orogenia Hudsoniana
	6	0.7153	Orogenia Grenviliana
	4	0.7112	Grandes Lagos
	2	0.7113	Rio St. Laurence
	1	0.7110	Provincia Apalachiana
Hart and Tilton (1966)	3	0.7164	Lago superior
Faure et al. (1967)	1	0.7210	Río Payne
Jones and Faure (1967)	13	0.7147	Lago Vanda
Jones and Faure (1967)	3	0.7144	<b>Ř</b> ίο Οπίχ
Jones and Faure (1967)	10	0.7130	Lago Bonney
Jones and Faure (1967)	1	0,7184	Lago George
	1	0.7219	Rio Bear
	1	0.7206	Rio Jordan
	1	0.7129	Rio Weber
	9	0.7174	Gran lago salado
	4	0.7133	Gran lado salado
			(salmueras))
Pudshkar in Jones and			
Faure (1972)	1	0.7193	Lago Manitouwade
Veizer y Compston (1974)	1	0.7168	Cuenca Amadeus
			(caliche)
Promedio 3 muestras	19	0.7160	opromedo±0.0033

Tabla 17.2. Relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de agua meteórica (tomada de Veizer y Compston, 1974).

#### VI.2) <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr en Rocas Carbonatadas.

La composición elemental e isotópica de las rocas carbonatadas no es función solamente de las soluciones desde las cuales las rocas fueron precipitadas. También dependen de los efectos diagenéticos y procesos epigenéticos. Debido a que la mayoría de las rocas carbonatadas son precipitadas del agua de mar, es importante conocer la composición de Sr en el agua de mar y los posibles cambios de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr por factores sinsedimentarios y postdeposicionales (Veizer y Compston, 1974).

El agua marina de edad Jurásica- Cretácica contiene las relaciones de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr más bajas que cualquier intervalo de tiempo geológico. Intensa actividad ígnea y amplia sumersión continental global, pudieron hacer efecto en las bajas relaciones isotópicas de Sr para estos períodos (Peterman et al., 1970). En la tabla 6.3, se presenta una recopilación de relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de edad cretácica, donde el cuarto digito decimal varía entre 2 y 5, valores por debajo del valor <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de agua de mar actual.

Tabla VI.3,	Recopilación	de a	lgunos	análisis	isotópicos	de	Sr en	rocas marinas	de	edad
Cretácica.										

#	Edad	Localidad	Descripción	Sr (ppm)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	Referencia
1	Barremiano-Aptiano	Valle Bobrovecká	Caliza oscura-biomicrita empacada	300	0.70749	Veizer
2	Barremiano-Aptiano	Kýcera	Caliza oscura-biomicrita empecada	300	0.70731	and
3	Barremiano-Aptiano	Valle Bobrobecká	Caliza crinoidal oscura-biomicrita empacada	770	0.70751	Compston
						(1974)
4	Campaniano- Maastrichtiano	Vancouver Island	S/D	ND	0.7072	Peterman et al., (1970)
5	Albiano	31* 51'N. 157-20'E	S/D	ND	0.7073 ±0.0001	Dasch and Biscaye (1971)
6	Hauteriviano		S/D	ND	0.7072	Peterman et al., (1970)

#### VI.3) ESTRATIGRAFIA ISOTOPICA DE ESTRONCIO.

La estratigrafía isotópica de Sr es un método para fechar relativamente sedimentos marinos y el que complementa al fechamiento bioestratigráfico sobre el cual se tienen ventajas. Primeramente, es un método numérico con incertidumbre cuantificable y alta resolución y segundo al menos en ambientes marinos, es independiente (Emery and Robinson, 1993)

La construcción de curvas de relaciones isotópicas de Sr de agua de mar, pueden ser usadas como una herramienta de fechamiento. El procedimiento incluye análisis de relaciones de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de carbonato marino sin alterar o fosfato en una muestra para ser fechada, localizando este valor sobre una curva referencia y dibujando una línea punteada hacia abajo al eje del tiempo (Emery and Robinson, 1993).

Burke et al. (1982), construyeron una curva de las variaciones de <sup>67</sup>Sn<sup>86</sup>Sr a través del tiempo geológico, apoyados en la medición de Sr de rocas de origen marino. Una variación temporal sistemática del Sr contenido en el agua de mar es observada (fig. 6.1). La curva provee las bases para resolver problemas de correlación temporal de estratos marinos (calizas, dolornías, megafósiles de carbonatos, evaporitas y muestras de conodontos). Las relaciones isotópicas de Sr originales de carbonatos marinos y sulfatos de todas las edades del Fanerozoico están confinadas a un rango estrecho de 0.7067 a 0.7091 como muestra la fig. 6.1 (Burke et al, 1982).



Millones de años

Fig. 6.1. Curva isotópica de Sr. En el eje "Y", son representados los valores isotópicos de Sr, medidos en rocas marinas y en el eje "X", esta representado el tiempo geológico (tomada de Burke et al, 1982).

σ

La curva a detalle (fig. 6.2), entre el intervalo de tiempo 50 a 100 M.a. le corresponden valores de Sr entre 0.7073 y 0.7078 (Howarth y McArthur, 1997), es un trabajo de refinamiento para curvas de períodos específicos en trabajos realizados anteriormente (Burke et al., 1982; Elderfield et al., 1982; Veizer 1989; McArthur 1994).

Para esta sección del trabajo escrito, se consideró importante realizar la determinación de algunos valores isotópicos de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr de las mismas muestra que también fueron analizadas por REE, con el fin de apoyar los resultados arrojados por las REE.

#### VI.4) Relaciones isotópicas de Sr en dolomía y anhidrita del Pozo Yucatán 1.

Los valores de las relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr obtenidas para las 6 muestras de precipitación química de este trabajo están compilados en la tabla VI.4, los valores son entre 0.70731-0.70747. Estas relaciones isotópicas de estroncio son característicos de rocas marinas de edad Cretácica y valores relativamente bajos en relación con el valor de Sr del agua de mar actual. La edad para cada una de las muestras fue calculada oráficamente en la curva de Burke et al., 1982 y en las propuestas por Howarth y McArthur (1997). Para esta última entre el período de 50 a 100 M.a. (fig.6.2), aquí las edades interpoladas para las muestras del pozo Yucatán 1 varían entre 84 y 90 M.a., las cuales corresponden dentro de la escala geológica del tiempo a las edades del Turoniano al Santoniano (también los resultados isotópicos de Sr en este trabajo fueron comparados positivamente con algunos datos recopilados mostrados en la tabla VI.3). Estas edades habían sido registradas a partir de la identificación de fósiles índice cavendo en las edades correspondientes al Cenomaniano-Turoniano-Maastrichtiano (Ward et al., 1995; López Ramos, 1973); por lo tanto, la edad de las muestras de los núcleos 16,17, 19, 23 y 28 dentro del intervalo de 1,030m a 1,650m de profundidad del pozo Yucatan 1, gueda restringida dentro de un intervalo de tiempo más corto de aproximadamente 6 M.a. que abarca las del Turoniano-Conaciano-Santoniano.

Tabla VI.4. Análisis isotópicos de Sr en rocas sedimentarias químicas, pertenecientes al Pozo Yucatán No.1.

Nucleo Composicion Profundidad 87Sr/86 Muestra (m)		20M
N16F2Dolomicrita~1,0300.70741N17F6Dolomicrita~1,0500.70732N17F7Anhidrita~1,0500.70746N19F4Anhidrita~1,2000.70738N23F2Anhidrita~1,4000.70732N28F1Anhidrita~1,6500.70730	15     40     60       24     57     57       60     47       33     34     57       22     42     59       39     47     59	10 15 18 9 11 12

n= número de las relaciones isotópicas medidas  $2\sigma_M = 2\sigma/(n)^{1/2}$ 



Fig. 6.2. Curva isotópica de Sr a detalle. Los valores de estroncio, se encuentran en un rango de valores entre 0.7073 y 0.7078 aproximadamente; y el tiempo geológico representado esta entre los 50 y 100 m.a. Las muestras de este trabajo se ven en gris (figura tomada de Howarth y McArthur, 1997).

## **VII) DISCUSION DE RESULTADOS**

La presencia de una potente secuencia rítmica de carbonatos y evaporitas de edad cretácica es característica del pozo Yucatán 1. Los carbonatos están representados principalmente por calizas con moderado contenido de moldes de fósiles, dolomías como un proceso de diagénesis. Estas últimas son asociadas a las anhidritas con textura nodular, la cual es evidencia de la presencia de un ambiente de formación muy cercano a la costa como son los ambientes sabkhas. La presencia de bioclastos ha sido mencionada anteriormente por algunos autores como López Ramos (1973) y Ward et al. (1995), con los cuales se han determinado edades desde el Cenomaniano-Turoniano-Conaciano- Maestrichtiano; además de ambientes de formación para las rocas carbonatadas y evaporitícas comprendidas en el intervalo de 1,030m a 1,650m de profundidad del pozo Yucatán 1.

Sin embargo, desde la representación gráfica de los resultados de las REE presentados en la tabla V.1 y el cálculo de las anomalias de Ce\* y Eu\* (tabla V.2) en combinación con las relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr se ha intentado explicar a partir de estas dos metodologías el origen y edades para cada una de las muestras de roca dentro del mismo intervalo de profundidad y para los mismos núcleos pertenecientes al Pozo Yucatán 1.

El patrón de REE que muestran las rocas dolomíticas y anhidritas en las gráficas de las figs.
 5.1 y 5.2 respectivamente es característico para rocas formadas por precipitación química, con concentraciones muy bajas (<10 ppm). Además, reflejan un incremento relativo de las REE ligeras en relación con las REE pesadas. Estas dos características podrían ser comparadas con las concentraciones de REE en evaporitas de ambientes continentales a subcontinentales (Ronov et al., 1974) y las dolomitas de cristales fino a medios en ambientes de barreras (Qing y Mountjoy, 1994) (apéndice 5, tabla 4, columnas 5, 6, 7 y 8; y sus respectivas representaciones gráficas).</li>

Una tercera característica de estas muestras de los núcleos 16,17,19, 23 y 28 es la de un incremento en las concentraciones de REE ligeras en comparación con las concentraciones de REE ligeras en patrones de agua océanica de la cual ellas son precipitadas (Figs. 5.3 y 5.4).

2) Para las dolomías, se observa una suave anomalía negativa de Europio con valores que van de 0.70574 a 0.79455 (fig. 5.1), valores muy cercanos a algunos datos de corteza continental superior proporcionados por Taylor y McLennan (1985). Estos valores probablemente indican una fuente a partir de la corteza continental superior emergida similarmente empobrecida en Eu; por lo tanto, los valores de las dolomitas probablemente indican que no hubo fraccionamiento importante de Eu durante la formación y cristalización de los carbonatos.

- Además, la fuente puede haber sido empobrecida en Eu, relacionado a la producción de rocas graníticas ricas en K, las cuales poseen anomalías negativas de Eu. En el caso de las anhidritas no fue detectado ningún valor de Europio (fig.5.2).
- 4) La suave anomalía negativa de Cerio está presente tanto en las dolomitas de los núcleos 16 y 17 como en las anhidritas de los núcleos 19, 23 y 28 con excepción de la muestra del núcleo 17, la cual, presenta una anomalia positiva como puede ser apreciada en las figuras 5.1 y 5.2. Los valores calculados en el caso de las dolomitas son: (Ce/Ce\*)<sub>N16</sub>= 0.852774 y (Ce/Ce\*)<sub>N17</sub>= 0.83123 y para las rocas evaporíticas, tenemos los siguientes valores, (Ce/Ce\*)<sub>N19</sub>=0.6i905, (Ce/Ce\*)<sub>N23</sub>= 0.8888, (Ce/Ce\*)<sub>N28</sub>= 0.78571 y (Ce/Ce\*)<sub>N17</sub>= 2.0625 (tabla V.2). Estos valores son muy cercanos a la unidad y graficados en el diagrama de DeBaar et al., (1983), nos han proporcionado información tal corno el origen de aguas marinas del Atlántico en sedimentos reductores de plataformas continentales. Solamente existe una muestra que arroja un valor mayor a la unidad este es Ce\*=2.0625, este valor también fue localizado dentro del mismo diagrama y que interpolado nos da la misma fuente de origen desde el mar Atlantico Norte en sedimentos reductores de plataforma. Esta información viene a reforzar la proporcionada por la anhidrita con textura nodular característica de ambientes sabkhas, los cuales son ubicados en zonas costeras.

En cuanto a los datos isotópicos de Sr (tabla VI.4), obtenidos en rocas sedimentarias químicas (dolomías y anhidritas) de este trabajo, siendo estas las que mejor representan la composición isotópica de Sr en el agua marina, tenemos las siguientes observaciones:

- 5) Las edades obtenidas sobre la curva isotopica de Sr del agua de mar dentro del rango de valores obtenidos entre 0.70731 y 0.70742 de las muestras analizadas corresponden al período Cretácico. Los valores calculados gráficamente nos dan edades aproximadas entre 77 y 80M.a. para la gráfica de Burke (1982) y 84-90 M.a. para la gráfica de Howarth y McArthur, 1997. Las edades de 84-90 M.a. corresponden dentro de la escala geológica del tiempo a edades del Turoniano al Santoniano que comparadas con aquellas edades determinadas paleontológicamente con edades Cenomaniano-Turoniano-Conaciano-Maestrichtiano. Por lo tanto, el método gráfico viene a reforzar la determinación de edades en intervalos más cortos para rocas originadas desde la precipitación de aguas marinas.
- 6) Las anhidritas pertenecientes al pozo Yucatán 1, muestran las relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr entre 0.70731-0.70747; así también con valores semejantes de Sr, las dolomitas presentan relaciones de estroncio en un rango de 0.70732 a 0.70742. Estos valores, tambien son comparables con análisis isotópicos de Sr en rocas marinas del mismo tiempo geológico, como se puede obsevar en los reportes publicados por diferentes autores (tabla VI.3) y por lo

tanto son representativos de la composición isotópica de Sr en el agua oceánica del Cretácico tardío.

7) En la tabla VI.4, se observa un ligero aumento de la relación isotópica de Sr, a medida que disminuye la profundidad, esto es, un aumento de Sr radiogénico (0.70747-0.70742) para la anhidrita del N17 y la dolomita fina del N16 y una ligera disminución de Sr (0.70732) en la dolomita primaria del núcleo 17 y en las anhidritas (0.70731-0.70738) pertenecientes a los núcleos 19, 23, 28. Este aumento en la relación isotópica de Sr en las muestras de los núcleos más someros probablemente indican la existencia de una mayor fuente continental de Sr emergida de las aguas.

## **VIII) CONCLUSIONES**

La determinación estratigráfica del subsuelo de Yucatán sobre un análisis estratigráfico de núcleos a partir de registros geofísicos (López Ramos, 1973 y Ward et al, 1995) no es totalmente satisfactoria, ya que si comparamos el intervalo comprendido aproximadamente entre los 1000-1800m de pronfundidad de las columnas estratigráficas propuestas por los dos autores mencionados arriba y la columna estratigráfica propuesta en este trabajo, se notan claras diferencias en cuanto las unidades litológicas tanto en el espesor de las unidades como en sus límites y en las edades definidas. Estas quedan definidas según Ward (1995) entre Cenomaniano-Maastrichtiano y Turoniano-Maastrichtiano en López Ramos (1973); estos amplios rangos de edades a partir de fósiles, corresponden a una diferencia de aproximadamente 22M.a. En el caso de este trabajo, el rango de edades queda resumido del Turoniano al Santoniano con una diferencia del intervalo de aproximadamente 6 M.a. obtenida a partir de las relaciones isotópicas de <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup>Sr.

El manejo de los elementos traza (REE) como una herramienta adicional en el estudio de rocas carbonatadas y evaporíticas es de gran utilidad, ya que proporcionan información útil desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo.

- La semejanza tanto en su comportamiento como en las concentraciones que reflejan los patrones de REE de las dolomitas de grano fino como las anhidritas, fueron formadas en un mismo ambiente de depósito. El patrón inverso en cuanto a las concentraciones de REE ligeras en comparación con las concentraciones de REE en agua de mar nos apoya en cuanto una ratificación sobre la fuente de la cual fueron precipitados.
- Las anomalías de Cerio presentes en las seis muestras analizadas del pozo Yucatan 1, nos proporcionan información muy valiosa. Las suaves anomalías negativas y sus valores calculados nos indican que la precipitación de las rocas del pozo fue en un ambiente de sedimentación reductivo y muy cercano a una zona superficial. También, nos indican que el agua de donde se originaron no fue exclusivo de un ambiente de agua marina si no que fueron precipitadas en una zona de mezcla, donde, el límite entre el ambiente marino freático y el freático de aguas dulcesestá marcado por una mezcla aguas de ambos ambientes. Además, las aguas oceánicas participantes en la formación de la secuencia evaporítica-carbonatada son del Atlántico Norte. Las anomalías característica de estas muestras de edad cretácico superior están regidas por ligeros empobrecimientos de cerio.

Los datos obtenidos utilizando la curva isotópica de Sr en agua marina, confirman la utilidad de las anhidritas y dolomitas como rocas que pueden ser fechadas; ya que los valores al ser interpolados caen dentro de un rango de edades entre los 84 y 90 m.a. (Cretácico tardío); además de, cerrar el intervalo de tiempo que ya con anterioridad habían sido definidas bioestratigráficamente en un rango de edades Cenomaniano-Mastrichtiano.

- Por lo tanto, se puede decir que las relaciones isotópicas de Sr para las anhidritas (0.70731-0.70747) y para las dolomitas (0.70732-0.70742) reflejan la composición isotópica del agua en el momento de su precipitación.
- Los bajos valores relativos de Sr obtenidos para las muestras evaporíticas y carbonatadas, nos indican la existencia en la disminución de Sr-87 radiogénico para estas rocas formadas por aguas de edad Cretácica; dicha disminución es a partir de una probable introducción de material primitivo con bajas relaciones isotópicas de <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. También estas relaciones isotópicas de Sr relativamente bajas, probablemente son indicativos de zonas continentales sumergidas y gran depósito de carbonatos, esto es, no existia en aquella época corteza continental de composición ígnea, emergida que pudiera suministrar estroncio-87 radiogénico.

# **IX) BIBLIOGRAFIA**

- ADAMS, J.E. AND RODHES, M.L., 1960. *Dolomitization by seepage refluxion*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, **44**, 1912-1920.
- ARTHUR, M.A., ANDERSON, T.F., KAPLAN, I.R., VEIZER, J. AND LAND, L.S., 1983. *Stable Isotopes in Sedimentary Geology.* Soc. Econ. Palent. Miner. Short Course No.10.
- BADIOZAMANI,K., 1973. The Dorag dolomitization model-application to the middle Ordovician of Wisconsin. Journal of Sedimentary Petrology, 43, 965-984.
- BANNER, J.L., HANSON, G. N. AND MEYERS, W.J., 1988. Rare earth element and Nd isotopic variation in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississipian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. J. Sed. Pet., 58, 415-432.
- BAUMER, A., BLANC, P., CESBRON, F., AND OHNENSTETTER, D., 1997. Cathodoluminescence of synthetic (doped with rare-earth elements) and naturals anhydrites. Chemical Geology, 138, 73-80.
- BLATT, H., MIDDLETON, G., AND MURRAY, R., 1980. *Origin of sedimentary rocks*. Prentice-Hall, New Jersey, 782p.
- BREWER, P.G., 1975. *Minor elements in seawater*. In: J.P. Riley and G.Skirrow (eds.). Chemical Oceanography, 1. Academic Press, New York, N.Y., 2n ed., 451-489.
- BÜNZLI, J.C.G., 1989. Lantanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciencies: theory and practice/ ed. By J.C.G. Bunzli and G.R. Choppin. Amsterdam. Elsevier, 432p.
- BURCHETTE, T.P. AND V.P. WRIGHT, 1992. Carbonate ramp depositacional Systems. Sedimentary Geology, 79, 3-53.
- BURKE, W.H., DENISON, R.E., HETHERINGTON, E.A., KOEPNICK, R.B., NELSON, H.F. AND OTTO, J.B., 1982. Variation of seawater <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr throughout Phanerozoic time. Geology, **10**, 516-519.
- CHANG, L.L.Y., HOWIE, R.A. AND ZUSSMAN, J., 1996. *Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides.* Longman, 383p.
- DASCH, E.J. AND BISCAYE, P.E., 1971. *Isotopic composition of strontium in Cretaceous-to-Recent Pelagic Foraminifera*. Earth and Planetary Science Letters 11, 201-204.
- DeBAAR, H.J.W., BACON, M.P., AND BREWER, P.G., 1983. Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. Nature, 301, 324-327.

- DeBAAR, H.J.W., BACON, M.P., BREWER, P.G. AND BRULAND, K.W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 1943-1959.
- DOROBEK, S.L. AND FILBY, R.H., 1988. Origin of dolomites in downslope biostrome, Jefferson Formation (Devonian), central Idaho:evidence from REE patterns, stable isotopes, and petrography. Bull. Can. Petrol. Geol., 36, 202-215.
- DUNHAM, R.J., 1962. Clasification of carbonate rocks according to depositional texture. Am. Assoc. Petroleum Geologist: Memoir 1, p.108-121.
- EHLERS, E.G. AND BLATT, H., 1982. *Petrology: igneous, sedimentary and metamorphic*. W.H. Freeman and Company, San Francisco, 732p.
- ELDERFIELD, H. AND GREAVES, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. Nature, 296, 214-219.
- ELDERFIELD, H., AND SHOLKOVITZ, E.R., 1987. Rare earth elements in pore waters of reducing nearshore sediments. Earth Planet. Sci. Lett., 82, 280-288.
- EMERY, D. AND ROBINSON, A., 1993. *Inorganic Geochemistry: Aplications to Petroleum Geology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 254p.
- FAURE, G., HURLEY, P.M. AND POWELL, J.L., 1965. The isotopic composition of strontlum in surface water from the North Atlantic Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 29, 209-220.
- FAURE, G., ASSERETO, R. AND TREMBA, E.L., 1978. Strontium isotope composition of marine carbonates of middle Triassic to early Jurassic age, Lombardic Alps, Italy. Sedimentology, 25, 523-543.
- FOLK, R.L., 1962. Spectral subdivision of limestone types. Am. Assoc. Petroleum Geologist: Memoir 1, p.108-121.
- FOLK, R.L., 1974. Petrology of sedimentary rocks. Austin, Texas, Hemphill, 182p.
- FRIEDMAN, G.M., 1965. Terminology of cristallization textures and fabrics in sedimentary rocks. Journal of Sedimentary Petrology, 35, 643-655.
- GLASBY, G.P., 1973. Mechanism of enrichment of rare elements in marine manganese nodules. Marine Chem., 1, 105-125.
- GOLDBERG, E.D., KOIDE M., SCHMITT, R.A. AND SMITH, R.H., 1963. Rare-oarth distribution in the marine environment. J.Geophys. Res., 68, 4209-4217.
- GOLDSTEIN, J.S. AND JACOBSEN, B.S., 1988. REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec. Earth Planet. Sci.Letters, 88, 241-252.
- GOLDSTEIN, J.S. AND JACOBSEN, B.S., 1988. Rare earth elements in rivers waters. Earth Planet, Sci. Letters, 89, 35-47.

- GREGG, J.M. AND SIBLEY, D.F., 1984. *Epigenetic dolomitization and the origen* of xenotopic dolomite texture. Journal of sedimentary Petrology, 54, 908-931.
- HAM, W.E., PRAY, L.C. AND OTHERS, 1962. *Classification of Carbonate Rocks* A Symposium. AAPG memoir 1, 279p.
- HASKIN, L. A. AND GEHL, M.A., 1962. The rare-earth distribution in sediments. Journal Geophys. Res. 67, 2537-2541.
- HASKIN, L.A., WILDMAN, R.T., FREY, F.A., COLLINS, K.A., KEEDY, C.R. AND HASKIN, M.A., 1966. *Rare earth in sediments*. Journal Geophysic Res. **71**, 6091-6105.
- HILDEBRAND, A.R., PENFIELD, G.T., KRING, D.A., PILKINGTON, M., CAMARGO-ZANOGUERA, A., JACOBSON, S., AND BOYTON, W.V., 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Península, México. Geology, 19, 867-871.
- HOWARTH, R.J. AND McARTHUR, J.M., 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: A robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. Journal of Geology, 105, 441-456.
- HOYLE, J., ELDERFIELD, H., GLENDHILL, A. AND GRAVES, M., 1984. *The behavior of the rare earth elements during mixing of river and seawaters*. Geochim.Cosmochim. Acta 48, 143-149.
- ILLING, L.F., WELLS, A.J. AND TAYLOR, J.C.M., 1965. *Penecontemporaneous dolomite in the Persian Gulf*. in Pray, L.C. and Murray, R.C. (eds.), Dolomitization and limestone diagenesis: Society of Economic Paleontologist and Mineralogist Special Publication 13, 89-113.
- LÓPEZ RAMOS, E., 1973. *Estudio geológico de la península de Yucatán*: Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, Boletín, **25**, 23-76.
- LÓPEZ RAMOS, E., 1975. *Geologic summary of the Yucatan peninsula*, in Naim, A.E.M., and Stehli, F.G., eds., The ocean basins and margins, v.3, The Gulf of Mexico and the Caribbean: New York, Plenum Press, 257-282.
- MARTIN, J.M., H¢GDAHL,O. AND PHILIPOTT, S.C., 1976. Rare earth element supply to the ocean. J. Geophys. Res., 81, 3119-3124.
- MARTIN, E.E. AND MACDOUGALL, J.D., 1991. Seawater Sr isotopes at the Cretaceous/Tertiary boundary. Earth Planet. Sci. Lett., 104, 166-180.
- MASON, B. AND MOORE, B.C., 1982. *Principles of Geochemistry*. John Wiley and Sons, New York, 344p.
- McARTHUR, 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. Terra Nova, 6, 331-358.

- McLENNAN, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (ed. by B.R. Lipin & G.A. McKay), Miner. Soc. Am. Short Course, 21, 169-200.
- MICHARD, A. AND ALBEREDE, F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. Chem. Geol, 55, 51-60.
- MICHARD, A., BEANCAIRE, C. AND MICHARD, G., 1987. Uranium and rare earth elements in CO2- rich waters from Vals-les-Bains (France). Geochim. Cosmochim. Acta 51, 901-909.
- MORAN-ZENTENO, D.J., 1984. *Geología de la República Mexicana*. Facultad de Ingeniería (UNAM)-INEGI, 80P.
- MORAN-ZENTENO, D.J., 1994. *The Geology of the Mexican Republic*. Am. Assoc. of Petroleum Geologist, 160p.
- MORGAN, J.W. AND WANDLESS, G.A. 1980. Rare earth element distribution in some hydrotermal minerals: evidence for crystallographic control. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, 973-980.
- MORROW, D.W., 1982. *Diagenesis 2. Dolomite Part 2, Dolomitization models and ancient dolostones*. Geocience Canada, 9, 95-107.
- NEW ORLEANS GEOLOGICAL SOCIETY, 1962. Guide Book, Field Trip to Peninsula of Yucatan, 120p.
- PALMER, M.R., 1985. *Rare earth elements in foraminifera tests*. Earth Planet. Sci. Lett, **73**, 285-298.
- PAREKH, P.P., MÖLLER, P. AND DULSKI, P, 1977. Distribution of trace elements between carbonate and non- carbonate phases of Limestone. Earth and Planetary Science Letters, 34, 39-50.
- PETERMAN, Z.E., HEDGE, C.E. AND TOURTELOT, H.A., 1970. *Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 34, 105-120.
- PIN, C., BRIOT, D., BASSIN,C., POITRASSON, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymlum for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. Analytica Chimica Acta 298, 209-217.
- QING, H. AND MOUNTJOY, E.W., 1994. Rare earth element geochemistry of dolomite in the Middle Devonian Presqu'ile barrier, Western Canada Sedimentary Basin : implications for fluid-rock ratios during dolomitization. Sedimentology, 41, 787-804.
- RICHARDSON, S.M. AND McSWEEM, JR., 1989. *Geochemistry*: pathways and processes. Prentice-Hall, New Jersey, 488 p.
- ROLLISON, H.R., 1993. Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation. Wiley, New York, 352p.
- RONOV, A.B., BALASHOV, Y. A. AND MIGDISOV, A.A., 1967. Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. Geochem. Int. 4, 1-17.
- RONOV, A.B., BALASHOV, Y.A., GIRIN, Y. P., BRATISHKO, R. K. AND KAZAKOV, G.A. (1974). Regularities of rare-earth element distribution in the sedimentary shelf and in the crust of earth. Sedimentology, 21, 171-193.
- SCHLAGER, W., 1992. Sedimentology and sequence stratigraphy of reef and carbonate plataforms: Continuing education course note series #34. AAPG, 71p.
- SCHOLLE, P.A., BEBOUT, D.G., MOORE, C.H., 1983. *Carbonate depositional enviroments.* AAPG Mmoir 33, 708p.
- SCOFFIN, T.P., 1987. An Introduction to Carbonate Sediments and Rocks. Chapman and Hail, New York, 275p.
- TAYLOR, S.R., AND McLENNAN, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution.* Blackwell, Oxford, 312p.
- TUCKER, M.E, 1991. Sedimentology Petrology. Blackwell, Oxford, 261p.
- VEIZER, J. AND COMPSTON, W., 1974. <sup>87</sup>Sr/<sup>66</sup>Sr composition of seawater during the Phanerozoic. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 1461-1484.
- VEIZER, J., 1989. *Strontium isotopes in seawater through time*. Earth Planet. Sci., **17**, 141-167.
- VINIEGRA-O, F., 1971. *Age and evolution of salt basins of southeastern Mexico:* Amer.Assoc.Petrol. Geol. Bull, **55**, 478-494.
- VINIEGRA-O, F., 1981. Great carbonate bank of Yucatan, Southern Mexico. Journal of Petroleum Geologist, 3, 3-56.
- VON DER BORCH, C.C., 1965. The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 29, 781-799.
- VON DER BORCH, C.C. AND LOCK, D., 1979. *Geological significance of Coorong dolomites*. Sedimentology, **26**, 813-824.
- WANG, Y.L., LIU, Y.G., AND SCHNITT, R.A., 1986. Rare Earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at ~54My. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 1337-1356.
- WARD, W.C., WEIDIE, A.E. AND BACK,W., 1985. Geology and Hydrology of the Yucatan and quaternary geology of northeastern Yucatan Peninsula. New Orleans Geological Society.

- WARD, W.C., KELLER, G., STINNESBECK, W., AND ADATTE, T., 1995. Yucatan subsurface stratigraphy: implications and constraints for the Chicxulub impact. Geology, 23, 873-876.
- WARREN, J.K., 1989. *Evaporite* Sedimentology (Importance in Hydrocarbon Accumulation). Prentice Hall, New Jersey, 285pp.
- WICKMAN, F.E., 1948. Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments. J. Geol., 56, 61-66.
- WILDEMAN, T.R. AND HASKIN, L., 1965. *Rare earth elements in ocean sediments*. J. Geophys. Res. **70**, 2905-2910.

### PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ANALISIS ISOTÓPICOS DE Sr LUGIS (1999)\*

### a) DIGESTIÓN.

- Limpiar las bombas de teflón en agua regia (2x destilada, 6N HCl: HNO<sub>3</sub>,3:1) dejando hervir toda la noche.
- 2) Enjuagar las bombas en agua desionizada (Milli Q: ultralimpio).
- Repetir los pasos 1 y 2 usando ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 50% (2x destilado) y por último hervir en agua MQ.
- 4) Secar las bombas.
- 5) Se pesa la muestra en polvo (usar 2 a 5 mg por cada 1000 ppm Sr en la muestra para obtener 2 a 5 microgramos de carga) dentro de las bombas de teflón.
- 6) Se añaden 10 ml de ácido a las muestras. Para carbonatos se utiliza ácido acético al 10 %, para sulfatos 2N HCl y para fosfatos 2N HNO<sub>3</sub>.
- 7) Calentar sobre una parrilla a 180 °C hasta la disolucion total.
- 8) Destapar las bombas y dejar secar sobre la parrilla.
- 9) Disolver las muestras en 2 a 5 ml de 8N HNO<sub>3</sub> y tapar fuertemente las bombas.
- 10) Calentar sobre la parrilla en 2 a 3 horas, verificar que la muestra se disuelva.
- 11) Si la muestra no está disuelta, se deja secar y se agregan en 2 ml de 6N HCI.
- 12) Evaporar hasta aproximadamente 1.5ml y transferir a un tubo de centrífuga para separar posibles sólidos remanentes. Centrifugar de 20 a 30 minutos.
- 13) Regresar la muestra a la bomba de digestión y dejar secar totalmente.
- 14) Disolver la muestra en 0.6 ml de 8N HNO3.

Con estos pasos, las muestras están listas para las columnas de separación iónica.

 Procedimientos tomados de John Chesley y Rick Conrey, 1995, Universidad de Arizona, modificados en el LUGIS (1998 y 1999).

## b) PREPARACIÓN Y OPERACIÓN DE LAS COLUMNAS DE RESINA Sr SPEC.

- Quitar la resina Sr-Spec usada de las columnas ya sea esperando a que seque y vaciando el polvo, o forzándola hacia fuera con agua MQ a chorro directo con la botella de lavado, dirigiendo el agua por la parte más angosta de la columna hacia la parte más ancha. Si hay burbujas, eliminarlas ejerciendo presión con los dedos.
- Limpiar las columnas poniéndolas en baño de ácido 3-5N HNO<sub>3</sub> (2x destilado). Calentar ligeramente sin hervir porque el teflón encoge con el calor.
- Enjuagar las columnas cuidadosamente con agua MQ, especialmente forzar el agua a través del tapón de cuarzo colocado en la parte inferior de la columna.
- 4) Preparar el soporte para colocar las columnas.
- 5) Forzar con agua MQ a través del tapón de cuarzo y llenar la columna inferior. Inmediatamente llenar aproximadamente hasta la mitad de la columna superior. Permitir que drene y observar que drena libremente. Si no drena libremente checar la presencia de burbujas en la columna inferior. Las burbujas se deben eliminar o la columna no operará correctamente. Estas burbujas se pueden eliminar por arriba de la columna con la ayuda de una pipeta limpia.
- 6) Cuando el nivel del agua de la columna haya bajado hasta cerca de la base de la columna superior, agregar 10 –20 gotas o un pequeño chorro de solución de Sr-spec agitada previamente.
- Colocar cuidadosamente las columnas en su soporte, quitar cualquier gota externa de agua y no tocar la punta de la columna. Colocar vasos de precipitado bajo las columnas para recibir el efluente.
- 8) Agregar suficiente solución de Sr-spec para llenar la columna inferior hasta una altura de 23mm (no se require de mucha resina, si se sobrellena, quitarla con agua MQ).
- 9) Al menos una vez llenar la columna con agua MQ hasta el tope para enjuagar y dejar asentar la resina.
- 10) Llenar la mitad de la columna con HNO<sub>3</sub> 3N para lavar la resina.
- 11) Enjuagar nuevamente con agua MQ.
- 12) Preparar la columna con aproximadamente 1/3 de HNO<sub>3</sub> 8 N (Todo este efluente anterior se desecha y la columna está lista para cargar la muestra).
- 13) Con una pipeta limpia, cargar la muestra en 0.6 ml de HNO<sub>3</sub> 8 N.
- 14) Mientras la muestra está goteando en los vasos de vidrio, agregar algo de HNO<sub>3</sub> concentrado a los viales de teflón, taparlos y ponerlos en parrilla caliente por 5-10 minutos para limpiarlos antes de recibir en ellos el estroncio.
- 15) Eluir con 0.6 ml de HNO<sub>3</sub> 8N.
- 16) Ahora eluir con 2.5 ml de HNO<sub>3</sub> 3N.
- 17) Eluir con 0.3 ml de HNO<sub>3</sub> 0.3 N.
- Enjuagar las bombas de teflón con agua MQ y colocartos debajo de las columnas.
- 19) Colectar el Sr con 3mi de agua MQ.
- 20) Evaporar la muestra hasta secarse en bombas de teflón de 1 mi.

## CLASIFICACIÓN DE CALIZAS

- Esquema sencillo pero útil que divide a las calizas considerando el tamaño de grano según Folk (1962) y el tamaño de los cristales en carbonatos:
- Calcirudita (granos>2mm)
- Calcarenita (granos 2mm-62µm)
- Calcilutita (granos <62µm)

2) Esquema de clasificación de Folk (1962), basado principalmente en la composición, donde distingue tres componentes :

- Aloquímicos pueden ser partículas o granos
- Matriz, principalmente micrita
- Cemento, generalmente espatita densa
- 3) La clasificación de Dunham (AAPG, 1962), divide a las calizas sobre las bases de su textura:
- Grain-stone, granos sin matriz (tales como una bio-o- ooespatita)
- Packstone, granos en contacto, con matriz (biomicrita)
- Wackstone, granos gruesos flotando en una matriz (también podría ser una biomicrita).
- Mudstone, micrita con pocos granos

A	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	B	
Cristal extremadamente grueso	>4mm	Tamaño-Micrón	0-10µm
Cristal muy grueso	1-4mm	Tamaño- decimicrón	10-100µm
Cristal grueso	1-250µm	Tamaño-centimicrón	100-1000µm
Cristal mediano	62-250µm	Tamaño-milimétrico	1-10mm
Cristal fino	16-62µm	Tamaño-centimetro	10-100mm
Cristal muy fino	16-4µm		
Criptocristalino o afanocristalino	1–4µm		

Tabla 1. Terminología útil en el tamaño del cristal en calizas y dolomitas. (A) Después de Folk (1962). (B) Después de Friedman (1965).

Número stómico	Nombre	Simbolo	Radio Ionico para de coord	a el octavo enlace linación*
57	Lantano	La	La <sup>3+</sup>	1.160
58	Cerio	Ce	Ce <sup>3+</sup>	1.143
	1		Ce <sup>4+</sup>	0.970
59	Praseodimio	Pr	Pr <sup>3+</sup>	1.126
60	Neodimic	Nd	Nd <sup>3+</sup>	1.109
61	Prometio	Pm	Ocurrencia no	natural
62	Samario	Sm	Sm <sup>3+</sup>	1.079
63	Europio	Eυ	Eus	1.006
			Eu <sup>2*</sup>	1.250
64	Gadolinio	Gđ	Gď <sup>3+</sup>	1.053
65	Terbio	n n	<u>™</u>	1.040
65	Disprosio	Dy	Dy <sup>3+</sup>	1.027
67	Holmio	Ho	Hos	1.015
68	Erbio	Er	Er	1.004
69	Tutio	Tm	Tm <sup>3+</sup>	0.994
70	tterbio	Yb	Yb <sup>3*</sup>	0.985
71 ·	Lutecio	Lu	Lu <sup>34</sup>	0.977
39	ttrio	Y	•دې	1.019

## Tabla 2. Elementos de las tierras raras, sus valencias y radios lónicos (tomada de Rollinson, 1993).

De Shannon (1976), en Angstroms (10<sup>-10</sup>m)

í	Abundance Atomica (Si=10 <sup>5</sup> )		(S⊧=10 <sup>5</sup> )				Conteza		Conteza	Rocas Igneas <sup>V</sup>	
	Solar'	C1Condrita <sup>2</sup>	condrita"	PAAS	NASC	ES"	LOESS	Conti.Sup.	Total	Andesita	MORB
La	0.31	0.46	0.367	38.2	32	41.1	35.4	30	16	19	3.7
Ce	0.81	1.2	0.957	79.6	73	81.3	78.6	64	33	38	11.5
Pr	0.12	0.18	0.137	8.83	7.9	10.4	8.46	7.1	3.9	4.3	1.8
Nd	0.39	0.85	0.711	33.9	33	40.1	33.9	26	16	16	10.0
Sm	0.14	0.27	0.231	5.55	5.7	7.3	6.38	4.5	3.5	3.7	3.3
Eu	0.1	0.099	0.087	1.08	1.24	1.52	1,18	0.88	1.1	1.1	1.3
Gd	0.30	0.34	0.306	4.66	5.2	6.03	4.61	3.8	3.3	3.6	4.6
ть	•	0.060	0.058	0.774	0.85	1.05	0.81	0.64	0.60	0.64	0.87
Dy	0.26	0.40	0.381	4.68	5.8	-	4.82	3.5	3.7	3.7	5.7
Ho	-	0.089	0.0851	0.991	1.04	1.20	1.01	0.80	0.78	0.82	1.3
Er	0.19	0.26	0.249	2.85	3.4	3.55	2.85	2.3	2.2	2.3	3.7
Tm	0.042	0.039	0.0356	0.405	0.50	0.56	•	0.33	0.32	0.32	0.54
Yb	0.2	0.25	0.248	2.82	3.1	3.29	2.71	2.2	2.2	2.2	3.7
Lu	0.13	0.038	0.0381	0.433	0.48	0.58	-	0.32	0.30	0.30	0.56
∑REE			3.89	184.8	173	204	181	146	87	96	52.6
La <sub>n</sub> /Yb <sub>N</sub>			1.00	9.15	88.6	8.44	8.83	9.21	4.91	5.84	0.68
La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>			1.00	4.33	3.53	3.54	3.49	4.20	2.88	3.23	0.71
Eu/Eu*			1.00	0.65	0.70	0.70	0.66	0.65	0.99	0.92	1.02
Sc	28	34.5	8.64	16	14.9	-	8.4	11	30	30	38
Y	4.0	4.33	2.25	27	27	•	25	22	20	22	32

Tabla 3. Abundancias de REE in varios reservorios cosmoquímicos y geoquímicos (ppm) tomada de McLennan (1989).

1 De Ross & Aller (1976); Aller (1987)

5 Compuesto de 40 lutitas, principalmente N.America (Haskin et al., 1968, Gromet et al., 1984)

2 De Evensen et al. (1978); Schmitt et al. (1964)

6 Compuesto de numerosas lutitas Europeas (Heskin & Haskin, 1966)

3 De Taylor & McLennan (1985). Nota que Abundancuas del Manto Primitivo de Tierra (p. ej. Presenta manto mas cortaza), valores tomados en 1.5 veces.

7 Loss sin carbonatos (Taylor et al., 1983). 8 De Taylor and McLennan (1985).

4 Promedio de 23 lutitas post-Arqueenas desde Australia (edaptadas por 9 Promedios (Taylor & McLennan, 1985), Taylor & McLennan, 1985); ver texto para detailes.

	Evaporitas					Dolomita		Caliza			Sedimentos Carbonatados				,			
La Ce	1 30 69 54,95	2 0.23 1.27	3 91* 180*	4 52" 102 a	5 10 2.2	0 1.1 2.2	7 0.632 1.194	8 1.101 0.584	9	10	11 3.8 6.1	12 1.23	13 4.7h 10h	-60 -80	14 32 54	2.3	15 2.0 3.0	16 3.55
Nd Nd	5 93 22 56	<u>041</u> 4.45		55b	1.0	1.0	0.132	0 150	1 42	$-\frac{1}{3.6}$		- 0.22	2 3h 5.9h	2.0 6.5	30	0.9 2.4	<u>1.3</u> 3.1	3.05
Sm Eu	3 21 1 57	3.93	23.6b 4.22*	13.2b 5.01 a	0.44	0.44	0.102	0 113	0.320	0.64	0.6	0.17	2.1h 1,9h	<u>1,7</u> 0.7	1.1 0.9	0.7 0.7	1.1 1.0	0.58
Gd Tb	2 56	<u>3.20</u> 0.43	3.49*	1.57*	0.32	0.32	0.098	0 171	0.359	0.79	0.10			. <u> </u>				0.43
<u>Dy</u>	1.73	1 42			0.23	0.23	0.098	0.165	0.280	0 26	0.9	-0 031	_1.4h_	0.4	0.6	0,4	0,6 0 10	0.21
Ēr	074	0.28			0.41	0.41	0 050	0 124	0.138	0.38		0.082	0.45	_0.48	0 40	0.25	0.35	0.21
Yb	0.09	0.02	1.106 5.5c	0.6/C 3.6C	0.50	0 50	0.005	0 015	0.106	0.063	0.31	0.134	0.40	0.35	ō 35	0.20	0.30	0.54
<u>L</u> U SREE	0.06	0.02	0.63d	.0.41_			0.003	0.010	· ·	0.07	0.05	_ 0.013_	34	- <b>3</b> 2 -	20	13	16	_0.063
LayYby LaySmy Eu/Eu					<u>2.1</u>	2.1		· ·		· · · · · ·	·	· _ · · · · · · ·	26	3,1	24	26	1.8	
Sc Y	127 ICP	6.1 .MS	N		2.4 Panerti	24		·		1 4 5 N	42	1 05 -	50	45 Panel	j∃ ŝ	2.1	3,8	4.15 NAA
Referencie	Baume 19	er et al., 97.	Morga Wandlei	in and as 1980.	Ronov 19	ret el., 174	Qing Mountjo	and 9, 1994.	Banner et el, 1988	Haskin a 19	ind Gehl, 62.	Haskin et al., 1968		Rond	ovetsi.,	1967.		Heskin and Gehl, 1962

#### Tabla 4. Concentración de algunos elementos REE (ppm) de sedimentos de origen químico (recopilación).

1 anhidrita natural de la Mina Faraday, Brancroft, Ontarlo , Cánada (7).

2 anhidrita natural probablemente desde Hall, Tyrol, Austria (8).

3 anhidrita de la Sierrita Pit, Arizona, E.U. (PBB-2-78).

4 anhidrita del Cerro Colorado, Panamá (PBB-3-78).

5 promedio de evaporitas Caucásicas en un ambiente continental a subcontinental.

6 promedio de evaporitas en un ambiente de geosinclinal, Rusia.

7 dolomita cristalina fina (5-25µm), barrera Presquita, Cánada, Devónico medio (NWT-AO5-4609).

8 dolomita cristalina media (200µm), barrera Presquite, Cánada, Devónico medio (PP-2813-472).

9 roca total, Formación Burlington-Keokuk, Misisipico, (25).

10 caliza Leavenworth, Bałdwin, Kansas, Pensilvánico.

11 caliza, sedimentos del Océano Atlántico Sur, pozo 530º (55-1); Maastrichtiano.

12 caliza, Formación Byron, Wisconsin, Silúrico.

13 promedio de sedimentos carbonatados, costeros, clima húmedo, plataforma Rusa.

Promedio de sedimentos carbonatados, costeros, clima árido, plataforma Rusa.

14 promedio de sedimentos carbonatados, facie pelágica, clima húmedo-árido, plataforma Rusa

15 promedio de carbonatos, facie legunal, clima árido, plataforma Rusa.

16 sedimento carbonatado, Bahla de Florida, Reciente.



Fig. 1. Patrón de REE de carbonatos y agua oceánica normalizados con condrita referenciada.

Fig. 2. Patrón de REE de tres evaporitas y agua oceánica normalizados con condrita referenciada.



4 anhidrita del Cerro Colorado, Panama (PBB-3-78).

5 promedio de evaporitas caucásicas en un ambiente continental a subcontinental,

	Rios	Agua de mar <sup>2</sup>	Aguas Subterráneas <sup>3</sup> Bajo Na Alto Na		Oceánico <sup>4</sup> Continental Alto pH <sup>3</sup> bajo pH <sup>6</sup>				
La	192	4.08		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
Ce	451	3.68	75.7	33.1	325	52	46000		
Nd	264	3.61	60.0	34.8	175	21.4	32000		
Sm	58.9	0.71	20,0	14.7	39	5.3	8400		
Eu	14.7	0.13	6.99	6.38	158	0.6	1700		
Gd	57.7	1.13	37.1	33.0	32	3.2	8170		
Dy	43.4	0.991	51.0	63.1	22	2.8	6500		
Er	23.6	0.851	39.0	53.0	8	1,7	2570		
Yb	19.7	0.829	45.9	56.1	6	1.3	2700		
Eu/Eu*	0.77	0.46	0.78	0.89	13.7	0.45	0.63		

Tabla 5. REE en aguas naturales seleccionadas (partes por trillón) (tomada de McLennan, 1989).

1-Rio Luce, fittrado <12µm (Hoyle et al., 1984)

.

2-Oceano Atlántico, >2500m (Elderfield and Greaves, 1982) 3-Vais-les Bains, rice en CO<sub>2</sub> (Michard et al., 1987)

4- Cordillera Atlantica media (Michard, 1989)

.

5- Bulgaria (Michard and Alberede, 1985) 6- Caldera Valles (Michard, 1989)

74