



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio geoquímico del Paleógeno en una secuencia de
rocas carbonatadas del cráter Chicxulub**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Ciencias de la Tierra

P R E S E N T A :

Raúl Alberto Silva Aguilera



DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Ligia Lucina Pérez Cruz

2016

Ciudad Universitaria, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

1. Datos del alumno

Silva
Aguilera
Raúl
Alberto
55 68 75 38 08
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Ciencias de la Tierra
30913016-7

2. Datos de la tutora

Dra.
Ligia
Lucina
Pérez
Cruz

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Frank
Raúl
Gío
Argáez

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Francisco
Sour
Tovar

5. Datos del sinodal 3

Dr.
José
Manuel
Grajales
Nishimura

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Juan
Francisco
Sánchez
Beristain

7. Datos del trabajo escrito

Estudio geoquímico del Paleógeno en una secuencia de rocas carbonatadas del cráter Chicxulub.

Agradecimientos académicos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, quien desde hace 9 años, cuando entré al bachillerato, me ha brindado la oportunidad de saber y conocer infinidad de cosas y me ha formado como una persona que siempre estará en deuda con la sociedad. La increíble experiencia de ser universitario es invaluable.

A la **Facultad de Ciencias**, primera casa de ciencia de Latinoamérica, porque a través de estos años fue mi segundo hogar y me permitió conocer y apreciar la ciencia desde donde se hace. Sin duda soy otra persona después de mi paso por este maravilloso lugar que siempre llevaré en mi corazón.

A la **Licenciatura en Ciencias de la Tierra**, un gran proyecto en el que me aventuré y que vi crecer a través de mis años como estudiante de licenciatura. Agradezco ser egresado de esta licenciatura que me brindó una formación integral y me dejó apreciar las diferentes disciplinas que son necesarias para comprender los procesos terrestres. Por las extraordinarias experiencias que viví en las salidas de campo, donde pude estudiar a la naturaleza desde la naturaleza.

A todos aquellos profesores y profesoras, desde el jardín de niños y hasta la universidad, que dejaron una huella en mi formación y en mi persona

A la **Dra. Ligia Pérez Cruz**, ¡por tanto!: por apoyarme no sólo como estudiante, sino como un ser humano; por sus enseñanzas tanto en tierra firme como en medio del mar. Por brindarme su confianza que jamás defraudaré. Por enseñarme el maravilloso mundo de la paleoceanografía.

Al **Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi**, por su gran compromiso y pasión por la ciencia y en particular por el maravilloso proyecto de Chicxulub. Por el legado que está dejando a través de su incansable labor científica.

Al jurado y comité revisor de esta tesis, **Dr. José Manuel Grajales Nishimura**, **Dr. Francisco Sour Tovar**, **Dr. Frank Gío Argáez** y **Dr. Francisco Sánchez Beristain**, quienes se tomaron un fragmento de su valioso tiempo para leer esta Tesis y brindarme un poco de su experiencia y conocimientos a través de sus comentarios, los cuales sin duda permitieron mejorar el trabajo.

Al **Instituto de Geofísica** de la UNAM, por la beca que me fue otorgada para la realización de esta tesis.

Este trabajo se desarrolló dentro del contexto del proyecto **DGAPA – PAPIIT IG101115/RG101115 “Chicxulub, Plataforma de Yucatán, Paleoclimas y Paleoceanografía”**.

Agradecimientos personales

A mi mamá, la luz que ha iluminado mi vida desde el momento en que comencé a desarrollarme dentro de ella. Por todas y cada una de sus enseñanzas, pequeñas y grandes, por su cariño, entrega y esfuerzo hacia mí y mi hermano. Por su eterna e invaluable amistad y por dejarme ser una extensión de ella.

A mi papá, por todas sus enseñanzas y su cariño. Por cuidarme y dedicar toda una vida de desgastante trabajo para mi bienestar. Porque él me dijo desde niño que siempre sería mi mejor amigo y así lo ha sido. Por ver sus sueños plasmados en los míos.

A mi hermano, porque junto con él crecí y muchas de las primeras cosas que aprendí y que también enseñé, fueron con él. Porque a pesar de que podamos decir que somos muy diferentes, el uno ha contribuido en la formación del otro.

A todas aquellas personas que considero importantes para mí (a mis amigos del alma y a mi familia), pues representan una parte fundamental en mi vida y han contribuido de una u otra manera en lo que hasta el momento soy. Deseo con el corazón que sigan cerca de mí.

Dedicada a mi madre y a mi padre

A la memoria de mi abuela Rosa y de Frida, a quienes también dediqué mi primer paso en la Facultad de Ciencias.

Contenido

i. Índice de Figuras	
ii. Índice de Tablas	
iii. Resumen.....	1
1. Introducción.....	2
1.1. Objetivos	3
2. Área de Estudio	
2.1. El Golfo de México: paleogeografía.....	4
2.2. Marco geológico de la península de Yucatán.....	6
2.3. Cráter de impacto Chicxulub.....	7
2.4. Península de Yucatán.....	8
2.4.1. Hidrografía.....	9
2.4.2. Fisiografía.....	9
3. Antecedentes	
3.1. Programa Universitario de Perforaciones en Océanos y Continentes de la UNAM (PUPOC-UNAM).....	10
3.1.1. Pozo UNAM 7 (Tekax).....	10
3.1.2. Litología del Pozo UNAM 7 (Tekax).....	12
3.2. Ambiente sedimentario.....	15
4. Geoquímica	
4.1. Carbonatos.....	15
4.1.1. Dolomitización.....	24
4.2. Otros elementos químicos.....	26
5. Material y método	
5.1. Intervalo de estudio.....	28
5.2. Cuantificación de elementos químicos.....	29
5.3. Análisis estadísticos.....	32
6. Resultados.....	35
6.1. Distribución química elemental en el Pozo Tekax (UNAM-7).....	35
7. Discusión.....	42
8. Conclusiones.....	48
9. Literatura citada.....	49

Índice de figuras

- Figura 1.** Distribución paleogeográfica de América del norte y parte de América del sur en el límite Paleoceno-Eoceno. Se puede observar que la actual Península de Yucatán se encontraba sumergida en un mar somero (Tomada de Iturralde-Vinent, 2004). **6**
- Figura 2.** Localización de los sitios de muestreo de los diferentes proyectos de perforación en el cráter, incluido el de la UNAM. Se enfatiza la localización del pozo UNAM-7. (Tomada de Urrutia-Fucugauchi, et al., 2011). **12**
- Figura 3.** Localización de los pozos UNAM-5, UNAM-6 y UNAM-7 sobre el modelo gravimétrico de la zona del cráter de Chicxulub. Se destaca la falla de Ticul. (Modificada de Hildebrand et al., 1995). **12**
- Figura 4.** Litología de los pozos perforados por el Chicxulub Scientific Shallow Drilling Program, incluyendo la del Pozo Yax-1. En el eje horizontal se muestra la distancia en km al centro del cráter. (Modificada de Rebolledo-Vieyra et al., 2000). **13**
- Figura 5.** Columna estratigráfica del pozo UNAM-7 de 160 a 230 m de profundidad (edades tomadas de Urrutia-Fucugauchi (1996) y de Rebolledo-Vieyra (2006). Se muestran las litofacies TK-2 y TK-3, así como la profundidad a la que fueron identificadas las microfacies MF-1, MF-2 y MF-3 (Modificada de Ortega-Nieto, 2015). **16**
- Figura 6.** Representación de la estructura cristalina de a) aragonita y b) calcita. (Tomada de Libes, 2011). **19**
- Figura 7.** Modelos de dolomitización. Representación esquemática de condiciones bajo las cuales puede ocurrir la dolomitización. A. Evaporación intensa. B. Mezcla de agua meteórica y marina en los poros. C. Bombeo de agua marina a través de los sedimentos carbonatados. Las flechas indican la dirección principal del flujo (modificado de Boggs, 2006). **27**
- Figura 8.** Esquema de las partes principales del equipo *Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD 900 Analyzer* (Tomada de Manual de características del analizador portátil de FRX Niton). **31**
- Figura 9.** Esquema que muestra el mecanismo de transición electrónica producida por los rayos-X fluorescentes (Tomado de Manual de características del analizador portátil de FRX Niton). **32**

Figura 10. Distribución de las concentraciones de Ca(%) , Si (%), Fe (%) y S(%) en el intervalo de estudio. Las líneas punteadas indican las medias de los elementos en las zonas definidas como: Zona 1 (Z1), de 224 a 220 m; Zona 2 (Z2), de 220 a 210 m y Zona 3 (Z3), de 210 a 160 m. A partir de 210 m de profundidad se realiza un cambio de escala en el eje de las abscisas en b), c) y d). **42**

Figura 11. Distribución de las concentraciones de Mg (%) y Sr (ppm) a través del intervalo de estudio. Las líneas punteadas representan las medias del intervalo que delimitan. En b), se presenta un cambio de escala en el eje de las abscisas a 213.8.6 m. **43**

Figura 12. Síntesis de información paleoambiental. Las líneas punteadas corresponden a las concentraciones de los elementos en todos los puntos, y las líneas de colores corresponden a los datos suavizados con el método de *Moving average*. Las flechas indican las tendencias principales. Los rectángulos azules indican los eventos más destacables de aporte detrítico a través del Escenario 3.

Índice de tablas

Tabla 1. Síntesis de información de litofacies del pozo UNAM-7 (basada en Ortega-Nieto, 2015).	12
Tabla 2. Síntesis de información de microfacies del pozo UNAM-7 (basada en Ortega-Nieto, 2015). Se muestran las profundidades de las muestras caracterizadas.	13
Tabla 3. Medias, máximos y mínimos del Ca, Si, Fe y S en los tres intervalos definidos.	32
Tabla 4. Medias, máximos y mínimos del Mg y Sr en los dos intervalos definidos.	32
Tabla 5. Matriz de correlación de Spearman para la Zona 1.	34
Tabla 6. Matriz de correlación de Spearman para la Zona 2.	34
Tabla 7. Matriz de correlación de Spearman para la Zona 3.	34

Resumen

En este trabajo se realiza un estudio geoquímico, de elementos mayores y traza, en un intervalo de 64.3 m correspondiente al Paleógeno en el Pozo UNAM-7 (Tekax) en la península de Yucatán, con el propósito de realizar interpretaciones paleoambientales.

Se describe la concentración de 6 elementos químicos: Ca (%), Mg (%), Fe (%), Si (%) y Sr (ppm) en el intervalo de 224.3 a 160 m de profundidad, con una resolución espacial de 10 cm. La cuantificación de las concentraciones de los elementos se realizó utilizando la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Con base en la variación de las concentraciones de Ca, Si, Fe y S, es posible distinguir tres zonas: Zona 1 (224.3-220 m), Zona 2 (220-210 m) y Zona 3 (210-160 m). Estas variaciones sugieren cambios en las condiciones ambientales durante el periodo estudiado, y a partir de éstas y su relación con la información geológica, se proponen tres principales escenarios paleoambientales:

En el **Escenario 1** se sugiere un ambiente evaporítico y altamente salino, debido a la correlación entre la curva de S y la presencia de minerales como yeso y anhidrita.

En el **Escenario 2** se presenta una disminución en la salinidad local y la desaparición gradual del ambiente evaporítico, además de una estabilización del sistema de carbonatos.

En el **Escenario 3** se evidencia la presencia de dolomita mediante el registro de Mg. Sin embargo, hacia la parte superior del intervalo se sugiere una disminución en la dolomitización por influencia de agua subterránea y se observan pulsos de aporte detrítico en el sistema. Además se sugieren condiciones estables en el sistema de carbonatos durante este escenario, evidenciadas por la curva de Ca que presenta muy pequeñas variaciones.

1. Introducción

Desde el punto de vista climático, los últimos 100 millones de años (Ma) se caracterizan por cambios mayores y una evolución compleja, pasando de intervalos cálidos y sin casquetes de hielo en los polos a intervalos fríos y glaciares masivos tanto en continentes como en regiones polares (Zachos et al. 1993).

Los cambios climáticos están relacionados y presentan estrechas conexiones y retroalimentaciones con los cambios tectónicos y ambientales. Los intervalos de cambio abrupto marcan cambios significativos en la vida, incluyendo las extinciones masivas y periodos de radiación y diversificación.

El estudio de los procesos naturales del pasado tiene fundamento en el principio del *uniformitarismo*, que establece que *“el presente es la clave del pasado”*, y cuya postulación representa el inicio de la geología como una ciencia

Como consecuencia, el estudio de los procesos del pasado puede contribuir a su vez al entendimiento de los procesos actuales. Es por ello que la investigación de los ambientes y climas del pasado es de crucial importancia, tanto para el conocimiento básico, como para el aplicado.

La ciencia paleoambiental (p. ej., paleoceanografía, paleoclimatología) se basa en la interpretación de registros geológicos, que contienen información ambiental y climática, mediante la utilización de diversas aproximaciones, como lo son la geoquímica, la paleontología, el paleomagnetismo, etc. Cabe mencionar que las reconstrucciones paleoambientales se vuelven más confiables cuando se realizan estudios con más de una fuente de información.

La geoquímica es una rama de las Ciencias de la Tierra que estudia la distribución y cantidad de los elementos químicos en los minerales, rocas, suelos, agua y atmósfera, así como la circulación de éstos a través de los diferentes reservorios (Allegre, 2012).

En particular, la geoquímica de rocas y sedimentos ha sido ampliamente utilizada para comprender las condiciones de deposición, las variaciones climáticas, el arreglo tectónico, la proveniencia de las partículas y la historia post-deposicional (Ramkumar, 2015).

La utilización de la geoquímica como herramienta en la reconstrucción de los ambientes del pasado se basa en el análisis de registros geológicos y los cambios en las concentraciones de elementos químicos, así como la relación entre éstos, como indicadores (también llamados "*proxies*") de diferentes procesos naturales (Ramkumar, 2015). Por ello, es de gran importancia que tales registros geológicos sean continuos y que presenten un buen grado de preservación.

El cráter Chicxulub -en la actual península de Yucatán y en la plataforma continental- se formó como producto del impacto de un asteroide hace 65.5 Ma (Urrutia et al., 2011), hecho que representa un evento crucial en la evolución de la Tierra, ya que desató una serie de cambios geológicos, biológicos y climáticos, que dieron paso al inicio de la era Cenozoica.

La Universidad Nacional Autónoma de México ha estudiado desde hace 25 años la zona del cráter de impacto y ha perforado 9 Pozos de exploración en la península de Yucatán, dentro del Programa Universitario de Perforaciones en Océanos y Continentes (PUPOC), cuyas valiosas muestras se encuentran en el Instituto de Geofísica en las nucleotecas I y II.

Debido a las características geológicas de la zona del cráter y al alcance y resolución estratigráfica de los pozos perforados en el área, estos representan registros geológicos

continuos (casi sin presencia de *hiatus*) únicos que almacenan gran cantidad de información ambiental previa al impacto y del periodo posterior a éste.

El propósito de este estudio se enfocan en investigar los cambios ambientales registrados en las rocas del Paleógeno de uno de los pozos perforados por el PUPOC, a través del análisis geoquímico -elementos mayores y traza- como herramienta en la interpretación de los posibles procesos paleoambientales.

1.1. Objetivos

Objetivo general:

- Documentar los cambios ambientales del Paleógeno temprano a partir del estudio de una secuencia de rocas carbonatadas del cráter Chicxulub, Pozo UNAM 7 (Tekax), mediante la interpretación de datos geoquímicos (elementos mayores y traza).

Objetivos particulares:

- Identificar escenarios ambientales a partir de las variaciones en las concentraciones de elementos mayores y traza y su correlación con las características geológicas del intervalo de estudio.
- Proponer una reconstrucción de las condiciones paleoambientales que prevalecieron a través del intervalo de estudio en la localización del pozo "Tekax".

2. Área de estudio

2.1. El Golfo de México: paleogeografía

El Golfo de México se abrió como una cuenca comunicada con el Pacífico en el Bathoniano Tardío - Calloviano, y en el Calloviano se depositaron grandes extensiones de evaporitas, sobre las que se acumularon sedimentos marinos del Oxfordiano y más jóvenes. Hasta el Jurásico Superior esta cuenca estuvo separada del Caribe por una península del continente norteamericano que se extendía desde la Florida hasta el bloque Maya (Yucatán). Desde la segunda mitad del Jurásico Superior gran parte de la cresta recién mencionada se hundió y el Golfo de México se convirtió en una cuenca marina comunicada con el Caribe (Iturralde-Vinent, 2005).

En el Caribe, de acuerdo a los registros estratigráficos de los terrenos Guaniguanico, Pinos y Escambray, entre el Calloviano y el Oxfordiano ocurrió una transición entre ambientes sedimentarios siliciclásticos a carbonatados, reflejando el proceso de transgresión regional que tenía lugar en ese momento.

Al comienzo del Cretácico Inferior el Golfo de México había alcanzado su máxima extensión estructural, ya que durante el Berriasiano (142 Ma) el bloque Maya (Yucatán) había alcanzado su posición actual respecto a Norteamérica (Marton & Buffler, 1999).

A finales del Cretácico se refleja una situación de máxima ocurrencia de tierras emergidas (máximo terrestre) y un extenso desarrollo de plataformas carbonatadas de aguas someras en el Maastrichtiano.

El impacto de Chicxulub, en el límite Cretácico – Paleógeno (K/Pg) fue un evento particularmente especial en la evolución del Caribe. En el Caribe Occidental, el impacto en Yucatán provocó un terremoto de gran intensidad que generó enormes derrumbes en los márgenes continentales de Yucatán, Florida, las Bahamas y el archipiélago antillano del Cretácico (Tada et al., 2003).

El escenario paleogeográfico del Caribe posterior al impacto se ilustra en general en la Figura 1. En aquella etapa del Paleoceno al Eoceno superior temprano (65 a 37 Ma), no abundaban las tierras emergidas, y algunas islas volcánicas estaban situadas tanto en el área del Pacífico (futura América Central), como en la porción central del Caribe.

En el Eoceno Medio dominaron los depósitos de calizas, tanto en condiciones de aguas profundas como someras, lo que sugiere la limitada presencia de tierras emergidas. En estas condiciones, es poco probable que hubiese alguna barrera eficiente que limitara el paso de corrientes marinas por el Caribe entre el Paleoceno y el Eoceno superior (Iturralde-Vinent, 2004).

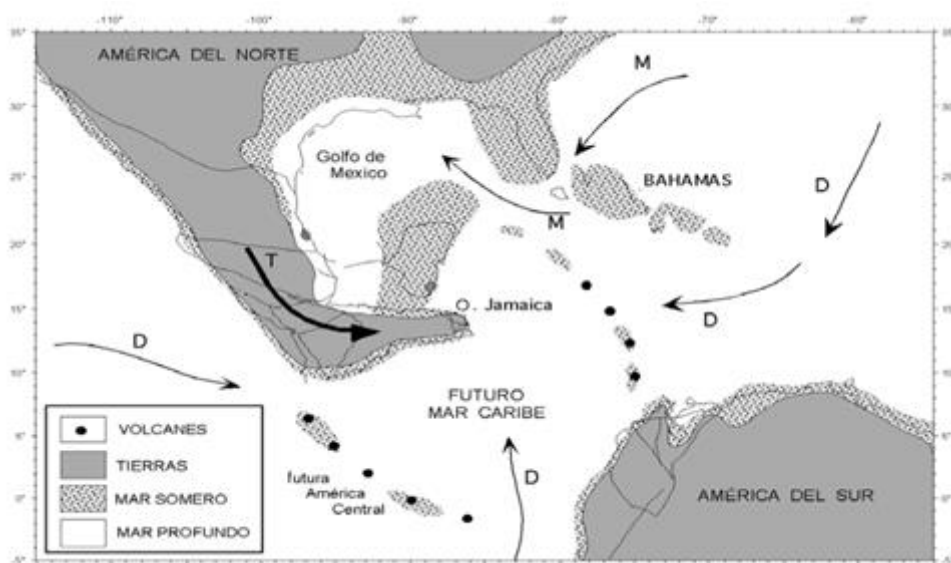


Figura 1. Distribución paleogeográfica de América del norte y parte de América del sur en Paleógeno temprano. Se puede observar que la actual Península de Yucatán se encontraba sumergida en un mar somero (Tomada de Iturralde-Vinent, 2004).

2.2. Marco geológico de la península de Yucatán

Este apartado presenta una síntesis de la información geológica de la península de Yucatán recabada por López-Ramos (1973).

En el Paleozoico gran parte de la Península era de carácter platafórmico, la cual estuvo emergida hasta el Triásico-Jurásico, como lo indica la presencia de capas rojas (Fm. Todos

Santos) en los distintos pozos perforados, incluso aquellos ubicados en Guatemala. Es a partir del Cretácico Inferior cuando se inicia el depósito de grandes masas de evaporitas llegando a realizarse en ocasiones una evaporación total, lo cual dio lugar a la formación de masas salinas que aparecen en el subsuelo, tanto al Norte de Petén, como en el Pozo La Pita No. 1. Sin embargo, en el resto de la Península que corresponde a México y Belice, no se ha encontrado sal y tal parece que la sedimentación de las evaporitas (calizas dolomías y anhidritas) se inicia a partir del Aptiano-Albiano (Comancheano), prevaleciendo estas condiciones de depósito durante el Cretácico Superior en la parte media y sur de la Península y casi todo el Paleógeno.

La composición geológica de la Península de Yucatán consiste en carbonatos autigénicos y anhidritas precipitadas desde el Comancheano hasta el Mioceno, y con características muy semejantes a las de la Plataforma de Florida (Whilhelm y Ewing, 1972). Los espesores de los sedimentos cretácicos de la península de Yucatán, varían de 1,300 a más de 3,150 m, lo cual indica el hundimiento continuo del piso marino del Cretácico, hasta parte del Eoceno en el que también prevalecieron condiciones evaporíticas y de hundimiento. Tanto el Oligoceno como el Mioceno-Plioceno son discordantes sobre las rocas del Eoceno y más antiguas.

Es interesante hacer notar que el Cretácico Superior y parte del Paleógeno, al Norte de la Península, se presenta alto contenido de margas, indicando una profundización de los mares en ese sentido.

La península de Yucatán aparece durante el Paleógeno medio y superior como una plataforma sumergida con oscilaciones a poca profundidad y en la que predominantemente se han depositado calizas litorales y neríticas.

Al final del Plioceno y Cuaternario la Península adquiere su forma actual, no obstante, siguen desarrollándose grandes alineamientos de arrecifes de tipo biostromal al Norte del Banco de Campeche, el cual está formado esencialmente de material calcáreo, ya que la carencia de ríos en la Península limita al máximo la presencia de material terrígeno.

2.3. Cráter de impacto Chicxulub

Durante los años 80 Alvarez y colaboradores propusieron la hipótesis de que un impacto meteorítico había sido el responsable de los eventos que marcan el límite Cretácico/Paleógeno (K/Pg) (Alvarez, 1980). Entre las evidencias se presentó la existencia de una capa fina de arcilla enriquecida en iridio (Ir) y se sugirió que era poco probable poder ubicar el sitio del impacto.

A finales de los años 70's y principios de los 80's, Antonio Camargo Zanoguera condujo estudios geofísicos como parte del programa de exploración de Petróleos Mexicanos (PEMEX) junto con Glen Penfield (consultor de PEMEX), quienes documentaron una anomalía gravimétrica semicircular en el sector noroeste de la Península de Yucatán (Penfield y Camargo-Zanoguera, 1982). La estructura fue caracterizada por patrones semicirculares observados en anomalías gravimétricas y aeromagnéticas sobre un área de aproximadamente 200 km sugiriendo una asociación entre esta estructura y el límite K/Pg. Sin embargo, no fue sino una década después que estudios adicionales confirmaron tal relación.

Hildebrand et al. (1991) sintetizaron los estudios realizados en el cráter Chicxulub, proponiéndolo como un candidato para el sitio de impacto del límite K/Pg. Estudios subsiguientes en la litología de impactitas recuperadas por el programa de perforación de PEMEX, confirmaron un origen meteorítico de la estructura y los fechamientos realizados en estas rocas, arrojaron una edad de 65.5 Ma, lo cual confirmaba la correlación con el límite K/Pg (Sharpton et al., 1992; Swisher et al., 1992; Urrutia-Fucugauchi et al., 1994).

El cráter Chicxulub constituye uno de los tres cráteres de mayores dimensiones identificados en el planeta Tierra. Su edad y las características de estabilidad tectónica en la zona carbonatada en el sur de México han permitido la preservación de la estructura y de las litologías formadas en el impacto. El cráter tiene un diámetro de aproximadamente 200 km y cuenta con un "levantamiento central", producto del "rebote" del material del centro después del impacto. Tales características le confieren a Chicxulub la categoría de

un cráter de multi-anillos, como los que se han reconocido en la superficie de la Luna y en otros planetas del sistema solar. Es considerado como el cráter de impacto más grande que haya ocurrido en la Tierra en los últimos 1500 millones de años (Urrutia-Fucugauchi et al., 2011).

La península de Yucatán, antes del impacto, se encontraba sumergida y formaba un mar con características muy similares a las del mar Caribe actual; era una plataforma rica en carbonatos de calcio y de azufre, que al ser “vaporizados” por el impacto liberaron grandes cantidades de dióxido de carbono y de ácido sulfhídrico. Actualmente el cráter de Chicxulub está cubierto por una secuencia de sedimentos carbonatados, lo cual complica su estudio, pero a su vez esta cubierta sedimentaria lo ha protegido de procesos erosivos. La porción sur del cráter, casi exactamente la mitad, se localiza en tierra, con Chicxulub Puerto en el centro geométrico de la estructura, mientras que la porción norte se encuentra en el Golfo de México.

2.4. Península de Yucatán

Actualmente la Península de Yucatán cubre una superficie de 300,000 km². Los límites geomorfológicos de la Península de Yucatán, incluyendo el Banco de Campeche, son los siguientes:

- a. Al norte y parte noroeste: el talud continental del banco de Campeche.
- b. Al sur por el relieve positivo del Arco de la libertad, que incluye el Petén de Guatemala y las montañas Maya de Belice.
- c. Al oriente por el Talud continental del Mar Caribe, ya que la plataforma continental es muy angosta.
- d. Al oeste la Planicie Costera del Golfo de México.

2.4.1. Hidrografía

En la porción central y norte de la Península de Yucatán, no existen ríos; el agua de lluvia y de condensación se infiltra en el subsuelo, lo cual produce que la superficie freática se

encuentre muy cercana a la superficie. El flujo subterráneo ocasionalmente disuelve las calizas, dando lugar a fracturas y en particular a estructuras como los cenotes. Además del Río Candelaria, al oeste de la Península, se encuentra el Río Hondo (López-Ramos, 1973).

2.4.2. Fisiografía

La Península de Yucatán puede dividirse en tres regiones que presentan características distintivas:

- a) La amplia planicie Mérida Valladolid - Puerto Juárez comprende el norte de la península desde la Sierra de Ticul hasta el Golfo de México; se extiende con una pendiente suave de norte a sur, elevándose sólo unos cuantos metros del nivel del mar.
- b) Contrastando con la topografía plana de la Península y a unos 60 km al sur de Mérida, se extiende la Sierra de Ticul, con un rumbo de NW-SE. Está constituida por un conjunto de lomas, cuya altura varía de 50 a 100 m con respecto a la planicie y tiene una longitud de 110 Km; sólo en las cercanías de Tekax llega a tener elevaciones de 150 m. De las laderas de la Sierra, la del NE desciende con mayor pendiente, formando escarpes de poca longitud, en tanto que la pendiente de la ladera opuesta, es ligera y da origen a un terreno sensiblemente ondulado.
- c) La tercera unidad fisiográfica la constituye la "Planicie central" de la Península de Yucatán, extensa área que se encuentra al sur y suroeste de la Sierra de Ticul, hallándose su límite sur en territorio guatemalteco, en la parte norte de la Península de Petén y las montañas Mayas al SE. Es un terreno plano en partes ligeramente rugoso u ondulado según las rocas aflorantes, el cual no tiene orientación fija, con excepción de algunas lomas en la parte sur y SE de Quintana Roo que se unen entre sí y forman pequeñas cadenas orientadas de norte a sur. Los límites este y oeste de la planicie central los constituyen el Mar Caribe y el Golfo de México, respectivamente (López-Ramos, 1973).

3. Antecedentes

3.1. Programa Universitario de Perforaciones en Océanos y Continentes de la UNAM (PUPOC-UNAM).

Entre los años 1994 y 1996, dentro del Programa Universitario de Perforaciones en Océanos y Continentes, se perforaron ocho pozos en la península de Yucatán (Fig. 2) cuyas profundidades van de 60 m hasta 702.4 m. Tres de los pozos perforados (UNAM-5, UNAM-6 y UNAM-7) tienen alcance hasta las brechas de impacto (Fig. 3).

3.1.2. Pozo UNAM 7 (Tekax)

El Pozo UNAM 7 está localizado a 126 Km al sur del centro del cráter de impacto, al sureste del Puerto de Chicxulub, a 3.4 Km al este del poblado Tekax y de la sierra y falla de Ticul (Figura 2). El sitio se encuentra entre los anillos 3 y 4 del modelo gravimétrico de Sharpton et al. (1993).

Cuenta con una profundidad de 702.4 m y la profundidad de contacto entre los carbonatos del Paleógeno y las brechas de impacto se encuentra a 222.2 m, marcador estratigráfico global conocido como límite Cretácico/Paleógeno (K/Pg) (Urrutia-Fucugauchi et al., 1996; Rebolledo-Vieyra, et al., 2000).

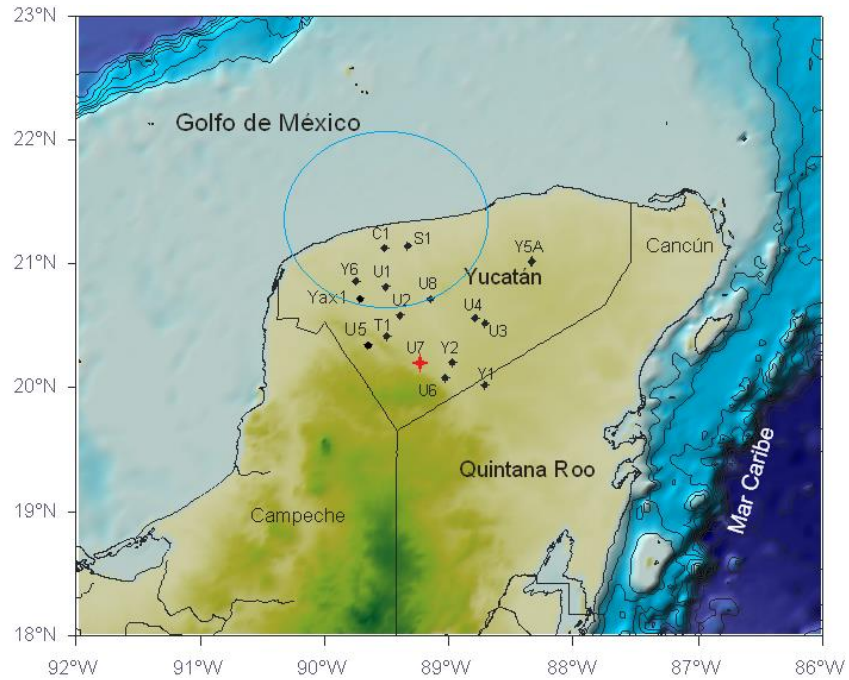


Figura 2. Localización de los sitios de muestreo de los diferentes proyectos de perforación en el cráter de Chicxulub, incluido el de la UNAM. Se enfatiza la localización del pozo UNAM-7. (Tomada de Urrutia-Fucugauchi, et al., 2011).

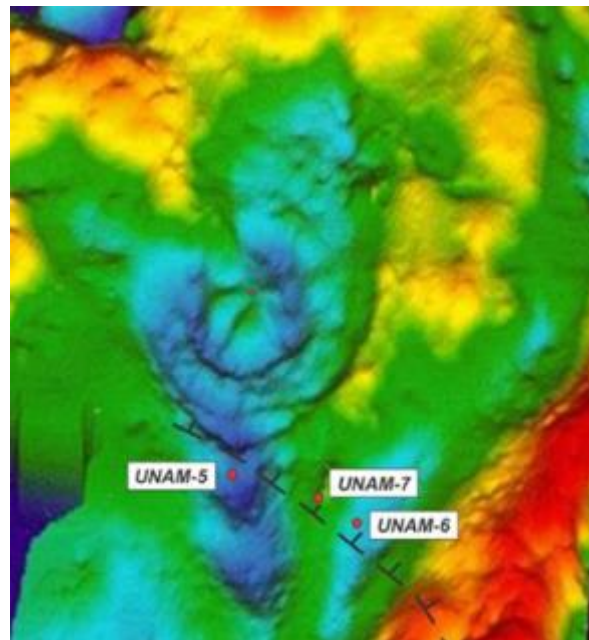


Figura 3. Localización de los pozos UNAM-5, UNAM-6 y UNAM-7 sobre el modelo gravimétrico de la zona del cráter de Chicxulub. Se destaca la falla de Ticul. (Modificada de Hildebrand et al., 1995).

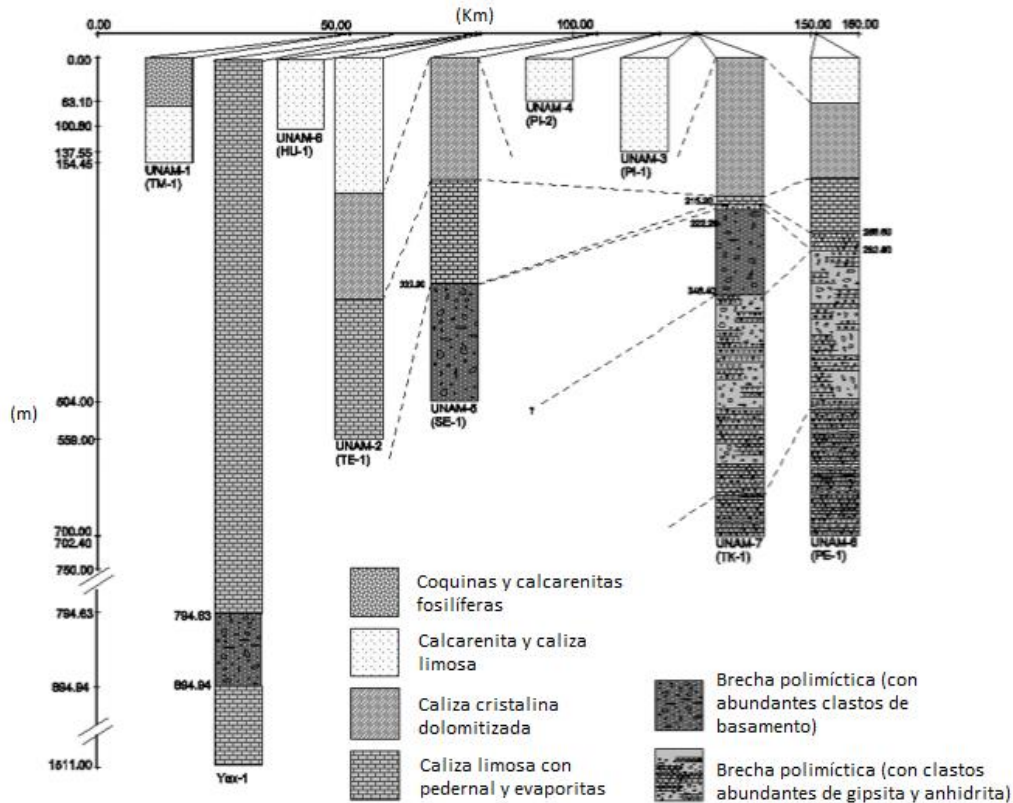


Figura 4. Litología de los pozos perforados por el Chicxulub Scientific Shallow Drilling Program, incluyendo la del Pozo Yax-1. En el eje horizontal se muestra la distancia en km al centro del cráter. (Modificada de Rebolledo et al., 2000).

3.1.3. Litología del Pozo UNAM 7 (Tekax)

De la superficie al fondo, la columna consiste en una delgada cobertura de suelo (de aproximadamente 20 cm), seguida de una secuencia carbonatada del Paleógeno, así como una secuencia de brechas con un espesor de 400-500 m. La secuencia carbonatada del Paleógeno consiste en calizas cristalinas dolomitizadas con intercalaciones de calizas arcillosas dolomitizadas, lutitas carbonosas, calizas cristalinas y margas (Urrutia-Fucugauchi, et al. 1996; Rebolledo-Vieyra, et al. 2000).

Recientemente se han obtenido descripciones litológicas de muy alta resolución para el Pozo UNAM-7 (Ortega-Nieto, 2015), que brindan información acerca de las microfacies y los procesos deposicionales en la zona, así como la columna estratigráfica asociada (Fig. 4). Además se proporciona información acerca de los minerales arcillosos presentes a lo

largo de la secuencia carbonatada, los cuales son de gran utilidad en las reconstrucciones paleoambientales.

A continuación se sintetizan las características principales de las lito y microfacies presentes en el intervalo de estudio.

Tabla 1. Síntesis de información de litofacies del pozo UNAM-7 (basada en Ortega-Nieto, 2015)

<i>Litofacies</i>	<i>Rasgos principales</i>
<p>TK-3 [207.05 m – 160 m]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Potentes espesores de brechas dolomíticas de tonalidad cremosa con fragmentos angulosos, soportados por un cemento de dolomita en tonalidades de café claro a oscuro. - Intercalación con horizontes dolomíticos de espesores variables. - Presencia de disolución selectiva que afecta en su mayoría al cementante.
<p>TK-2 [222.2 m – 207.05 m]</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Caliza pulverulenta (calcreta), de 207.05 a 213.1 m. - De 213.1 m y hasta los 222.2 m, la litología cambia a caliza cristalina de tonalidad gris a blanca, con abundante contenido evaporítico a manera de nódulos. - Abundante contenido arcilloso en tonalidades verde a blanca.

Tabla 2. Síntesis de información de microfacies del pozo UNAM-7. Entre paréntesis se presentan las profundidades de las muestras analizadas en el estudio petrográfico (basada en Ortega-Nieto, 2015).

<i>Microfacies</i>	<i>Rasgos principales</i>
<p>MF-3 (172 m y 178 m)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Posee cemento que soporta partículas no-esqueletales: pellets y cortoides. - El contenido bioclástico es escaso (ostrácodos micritizados y recristalizados, así como fragmentos de conchas de moluscos). - Zonas con textura original afectada por dolomitización. - Texturas típicas: Grainstone con abundantes peloides micritizados y dolomitizados. Grainstone con abundantes cortoides y trazas de moluscos micritizados.
<p>MF-2 (207 m y 192 m)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Escaso contenido bioclástico - Presencia de zonas con dolomitización incipiente. - Se observan granos bioclásticos fragmentados por compactación, así como abundantes estilolitas. - Texturas mudstone a wackestone (formadas por ostrácodos y trazas de gasterópodos dentro de una matriz micrítica).
<p>MF-1 (217 m)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Potentes horizontes evaporíticos de yeso y anhidrita por encima de la brecha de impacto.

Columna estratigráfica

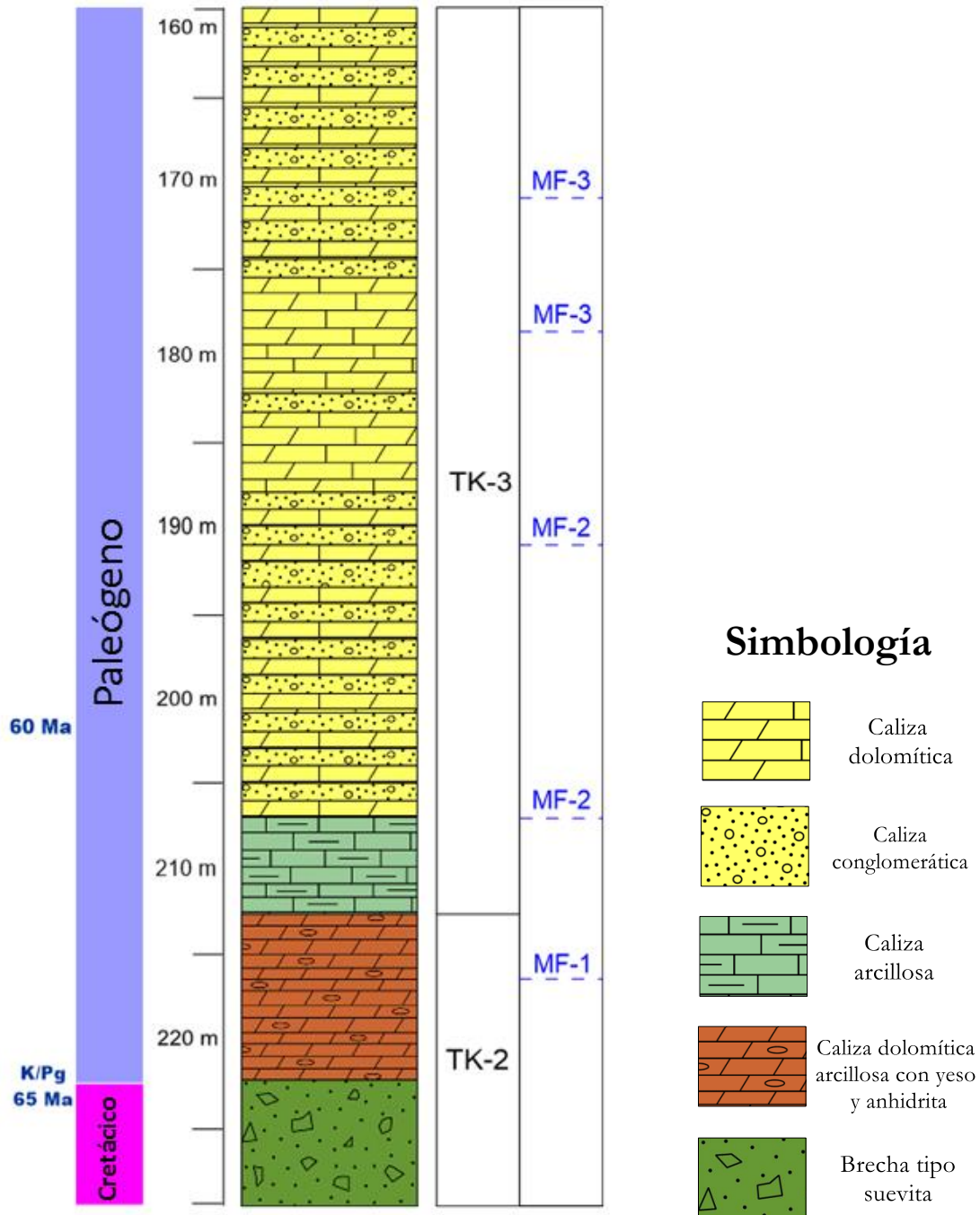


Figura 5. Columna estratigráfica del pozo UNAM-7 de 160 a 230 m de profundidad (edades tomadas de Urrutia-Fucugauchi et al. (1996) y de Rebolledo-Vieyra (2006). Se muestran las litofacies TK-2 y TK-3, así como la profundidad a la que fueron identificadas las microfacies MF-1, MF-2 y MF-3 (Modificada de Ortega-Nieto, 2015).

4. Geoquímica

4.1. Carbonatos

Los procesos de intemperismo químico liberan iones de las rocas continentales, los cuales son transportados en su forma disuelta a través del agua subterránea y del agua superficial hasta llegar a los lagos o al océano. Estos iones definen parte de la composición química de estos cuerpos acuáticos. En particular en el agua de mar, los elementos mayores presentes son: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ . (Boggs, 2006).

El carbono inorgánico (ΣCO_2) disuelto en el océano ocurre principalmente en tres formas: dióxido de carbono acuoso ($\text{CO}_2_{(ac)}$), ion bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}). En menor proporción también está presente el ácido carbónico (H_2CO_3). La mayoría del carbono inorgánico disuelto en el océano está en la forma de bicarbonato (> 85%). (Zeebe, 2012).

Los iones de bicarbonato y carbonato forman el 49% por ciento de los sólidos totales disueltos en el agua de río promedio. En cambio, estos iones forman menos del 1% de los sólidos disueltos en el agua de mar (Livingston, 1963; Mason, 1966). Por su lado, los iones de calcio forman el 12% en los ríos y el 1% en el océano. La explicación para la diferencia en las abundancias relativas de estos iones tiene relación con la formación de rocas carbonatadas. Los iones de carbonato, bicarbonato y calcio han sido removidos preferencialmente de los océanos a través del tiempo geológico para formar rocas carbonatadas, con lo cual se explica su baja abundancia relativa en el océano (Boggs, 2006).

A las rocas sedimentarias formadas por carbonatos de calcio, de magnesio, de hierro y de otros elementos, se les conoce colectivamente como carbonatos o rocas carbonatadas (Nichols, 2009).

La química elemental de las rocas carbonatadas está dominada por iones de calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y carbonato (CO_3^{2-}). Numerosos elementos están presentes en las rocas

carbonatadas en cantidades menores y traza. La mayoría de estos elementos se encuentran en forma de impurezas. Por ejemplo, Si, Al, K, Na y Fe ocurren principalmente en minerales silicatados como el cuarzo, el feldespato y en minerales arcillosos. Los elementos traza comunes en los carbonatos incluyen B, Be, Ba, Sr, Br, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, Ge y Li. La concentración de estos elementos además de estar controlada por la mineralogía de las rocas también es el resultado del tipo de esqueletos fósiles presentes, ya que diversos organismos incorporan elementos traza en sus estructuras (Boggs, 2006).

A continuación se presentan las descripciones de Tucker y Wright (2009) de los principales minerales carbonatados:

Calcita

El mineral más común dentro de los carbonatos es la calcita (CaCO_3). Como un mineral puro es incoloro o blanco y tiene una estructura cristalina trigonal. Los iones de magnesio pueden sustituir al calcio en la estructura cristalina de la calcita debido a que son similares en tamaño y carga. Por lo anterior, dos formas de calcita son reconocidas:

- a) calcita baja en magnesio, que contiene menos del 4% de Mg.
- b) calcita rica en magnesio, que contiene de 11% a 19% de Mg.

El estroncio (Sr) también puede sustituir al calcio en la estructura cristalina de la calcita.

Aragonita

No existe diferencia en la fórmula química de la calcita y la aragonita; sin embargo, sus estructuras cristalinas son diferentes, ya que la estructura de la aragonita es ortorrómbica.

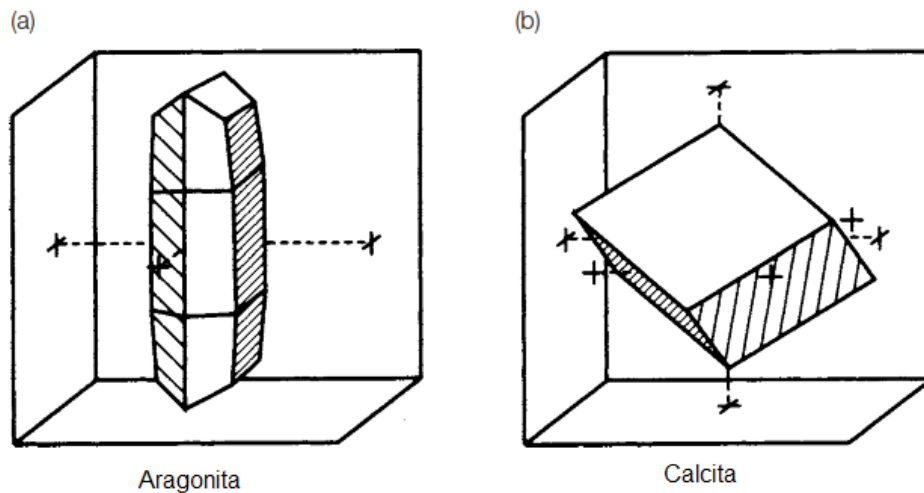


Figura 6. Representación de la estructura cristalina de a) aragonita y b) calcita. (Tomada de Libes, 2009).

Dolomita

Es un mineral de carbonato de calcio con magnesio cuya fórmula química es $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$. Este mineral es similar en apariencia a la calcita y a la aragonita. Aunque las rocas formadas por este mineral existen ampliamente en el registro geológico, aparentemente no se forman en grandes cantidades en el presente, y por tanto los grandes cuerpos de roca encontrados son considerados diagenéticos, como se discute más adelante.

Siderita

La siderita es un carbonato de hierro (FeCO_3) con la misma estructura cristalina que la calcita. Es raramente encontrada en su manera pura, pues usualmente contiene magnesio o manganeso sustituyendo al hierro en la estructura. Este mineral se forma dentro de los sedimentos como un mineral diagenético.

Minerales evaporíticos

Asociados a los minerales carbonatados suelen encontrarse los minerales evaporíticos. Estos se forman por la precipitación de una solución cuya concentración en iones aumenta como consecuencia de la evaporación del agua en la que se encuentran disueltos. La combinación de aniones y cationes para formar minerales ocurre cuando estos se vuelven

más concentrados y el agua se satura con respecto a cierto compuesto, donde los compuestos menos solubles son los primeros en precipitar.

Los minerales evaporíticos más comunes en las rocas sedimentarias son la gipsita y la anhidrita (sulfatos de calcio). Estos minerales precipitan del agua de mar una vez que la evaporación ha concentrado el agua al 19% de su volumen original.

El yeso es la forma hidratada del mineral sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En cambio, la estructura cristalina de la anhidrita no contiene agua (CaSO_4) y se forma por precipitación directa o como resultado de la alteración de yeso por enterramiento (Nichols, 2009).

Composición de las rocas carbonatadas

Las rocas carbonatadas están compuestas de agregados de partículas o granos transportados mecánicamente antes de la deposición. Folk (1959) sugirió denotar a estas partículas con el término de *aloquímico*. Estos granos varían en tamaño de limo grueso (0.02 mm) a arena (>2 mm) y pueden dividirse en cinco tipos, cada uno caracterizado por su forma, estructura interna y origen:

- i. litoclastos
- ii. partículas esqueléticas
- iii. ooides
- iv. peloides
- v. granos agregados.

Adicionalmente, las rocas carbonatadas pueden estar formadas por calcita microcristalina (micrita), que puede presentarse como matriz entre otros aloquímicos o puede formar unidades completas de roca (Nichols, 2009).

Producción biogénica

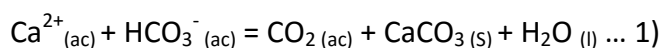
El CaCO_3 presente en los sedimentos marinos es principalmente biogénico, proveniente de las estructuras de organismos calcificadores. La producción biogénica es aproximadamente 4 veces mayor que el aporte continental vía ríos de Ca y HCO_3^- . Las

ecuaciones 1, 2 y 3 muestran las reacciones principales involucradas en la deposición biogénica de carbono inorgánico. En ellas se ilustra que la formación de calcita genera CO_2 que puede ser utilizado en la formación de materia orgánica.

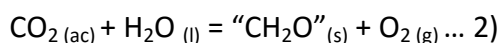
Los organismos calcificadores planctónicos son principalmente: foraminíferos (la mitad del carbonato encontrado en los sedimentos), cocolitofóridos y gasterópodos. Cabe mencionar que estos organismos se volvieron importantes en la producción global de CaCO_3 hasta los inicios de la Era Mezozoica (Libes, 2011).

En cuanto a las zonas neríticas, la deposición bentónica de CaCO_3 ha propiciado la formación de depósitos conocidos como plataformas carbonatadas. En aguas tropicales y someras, los principales organismos calcificadores son corales hermatípicos y algas verdes, que en su conjunto forman arrecifes. En aguas más templadas, los organismos que predominan son: moluscos, foraminíferos, equinodermos, briozoarios, crustáceos, ostrácodos, esponjas, gusanos y algas coralinas (Libes, 2011).

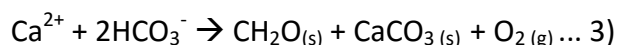
Deposición biogénica de carbonato de calcio



Formación de materia orgánica

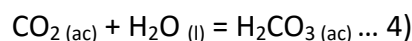


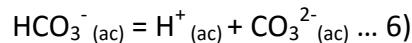
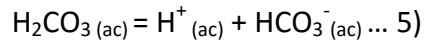
Balance neto de producción biogénica



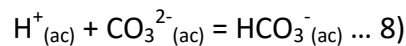
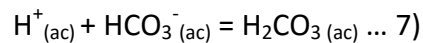
Sistema de carbonatos

Cuando el dióxido de carbono se encuentra disuelto en el agua, las siguientes reacciones tienen lugar:





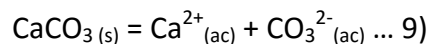
Se observa en las ecuaciones 5 y 6, que un aumento en el CO_2 promueve la liberación de iones hidrogeno libres, con lo cual se disminuye el pH de la disolución. Las especies carbonatadas pueden en general actuar como amortiguador contra cambios en el pH vía las siguientes reacciones:



A este conjunto de reacciones se les conoce como el sistema de carbonatos.

Disolución de carbonatos

La disolución del carbonato de calcio, ya sea en su trayecto hacia los sedimentos o dentro de ellos, ocurre si el agua de mar se encuentra subsaturada con respecto a cierta fase mineral (calcita o aragonita). La reacción general que describe la disolución se muestra en la ecuación 9).



En el equilibrio termodinámico, la tasa de disolución es igual a la tasa de precipitación. Cuando el medio no puede disolver más CaCO_3 se dice que se encuentra saturado.

La constante de solubilidad de la ecuación 4 está dada por:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{saturado}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{saturado}} \dots 10)$$

Existen diversos factores que tienen influencia en esta constante de solubilidad:

- i. **Temperatura:** La solubilidad de la calcita y la aragonita se relacionan de manera inversa con la temperatura. A este comportamiento inusual se le conoce como solubilidad retrógrada.

- ii. **Presión:** La solubilidad se relaciona de manera lineal con la presión.
- iii. **Fuerza iónica (salinidad):** La fuerza iónica es función de la concentración de iones en solución y las cargas de estos iones; por tanto, la fuerza iónica aumenta a medida que aumenta la salinidad. La solubilidad del CaCO_3 es disminuida cuando disminuye la salinidad, pues a su vez se disminuye la concentración de iones adicionales (e.g., Mg^{2+}). Los iones adicionales tienen la función de intervenir en la formación de la estructura cristalina del carbonato de calcio, haciendo más difícil a la calcita o aragonita precipitar. Es por esta razón que el carbonato de calcio precipita más fácilmente en agua dulce.

Debido a los efectos en conjunto de la T y la P, el carbonato de calcio es más soluble en el mar profundo que en aguas superficiales (Morse y Mackenzie, 1990). Cabe mencionar que sólo el 20% del CaCO_3 producido biológicamente escapa la disolución en la columna de agua y llega a los sedimentos.

Saturación

La mayoría de las masas de agua no se encuentran en equilibrio con respecto a la calcita o la aragonita. El grado del que se aleja una masa de agua del equilibrio para cierta fase mineral se define como el *grado de saturación* (Ω) (Libes, 2011), donde:

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{observado}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{observado}} / [\text{Ca}^{2+}]_{\text{saturación}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{saturación}} \dots 11)$$

$$\Omega = \frac{\text{Producto iónico}}{k_{sp}} \dots 12)$$

Por tanto se tiene que:

$\Omega > 1 \rightarrow$ medio supersaturado \rightarrow se favorece la precipitación

$\Omega < 1 \rightarrow$ medio subsaturado \rightarrow se favorece la disolución.

La profundidad a la cual $\Omega = 1$ es conocida como horizonte de saturación.

Alcalinidad

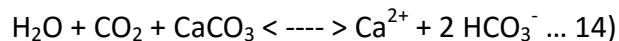
A la cantidad de ácido (H^+) requerida para consumir toda la carga titulable en una muestra de agua de mar se le conoce como alcalinidad total (A.T.). Esta es reportada como una concentración en unidades de moles de carga por kg (o L) de agua. La A.T. del agua de mar varía entre 2.3 a 2.6 mmol carga por kg (Libes, 2011).

A la porción de la alcalinidad que es atribuible al carbonato y bicarbonato se le conoce como alcalinidad carbonatada

$$\text{Alcalinidad carbonatada} = \text{A.C.} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \dots 13)$$

Influencia en el CaCO_3 de la variación de CO_2

Si la calcita o aragonita son puestas en una disolución de ácido carbónico, estos minerales se disolverán fácilmente vía la siguiente reacción:



La reacción muestra que la presión parcial del dióxido de carbono ejerce un control fundamental en la precipitación y/o en la disolución del carbonato de calcio. Cualquier factor que cause una pérdida de CO_2 induce la precipitación, pues el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la izquierda.

Dos mecanismos inorgánicos que pueden causar la pérdida de CO_2 son (Boggs, 2006):

- i. Incremento en la temperatura, lo cual disminuye la solubilidad de los gases en el agua.
- ii. Disminución en la presión del agua, lo cual causa la volatilización del CO_2 a la atmósfera.

Por otro lado, las variaciones temporales y espaciales de A.C, ΣCO_2 y pH, también pueden verse controladas por los siguientes mecanismos biológicos (Libes, 2011):

- I. Remoción de CO_2 a causa de la fotosíntesis.
- ii. Aporte de CO_2 a causa de la remineralización de materia orgánica.

Preservación del CaCO₃ en los sedimentos marinos

El estado de saturación del agua de mar puede ser usado para predecir si la calcita y la aragonita son termodinámicamente favorecidas para sobrevivir el trayecto hasta el fondo oceánico y acumularse en los sedimentos. Cualquier partícula de carbonato de calcio debería se disolverá ante un medio subsaturado. El grado de saturación disminuye cuando incrementa la profundidad por dos razones:

- i. La solubilidad de la calcita y la aragonita biogénica incrementa con la profundidad debido al incremento en la presión y la disminución en la temperatura.
- ii. El CO₃²⁻ es removido del agua de mar como resultado de la reacción con CO₂.

Toda el agua de mar superficial está supersaturada con respecto a calcita y aragonita biogénica con un valor de omega de 2.5 en altas latitudes a 6 en bajas latitudes (Libes, 2009).

4.1.2. Dolomitización

Como ya se mencionó, la dolomita es un mineral cuya fórmula molecular es [CaMg(CO₃)₂]. En condiciones experimentales no ha sido posible precipitar este mineral a temperatura y presión ambiente (25°C y 1 atm, respectivamente). En cambio, son requeridas temperaturas muy elevadas (arriba de los 60°C) para producir dolomita estequiométrica en el laboratorio. Por ello, no ha sido posible determinar cuáles son las condiciones geoquímicas que favorecen la precipitación en ambientes naturales. No obstante, la evidencia geológica sugiere que la dolomita se forma naturalmente a temperaturas ambiente (Boggs, 2006).

Se ha sugerido que los afloramientos modernos de dolomita provienen de la alteración de precipitados iniciales de CaCO₃, en un proceso que es conocido como *dolomitización*. (Tucker, 2009).

La razón por la cual la precipitación directa de dolomita requiere de temperaturas altas con respecto a la temperatura ambiente, son poco entendidas. Se ha sugerido que

probablemente exista una relación con el hecho de que el Mg^{2+} está fuertemente hidratado en solución y que por lo tanto debe ser separado de las moléculas de agua para poder ser incorporado en la estructura cristalina de la dolomita, lo cual se logra bajo condiciones de alta temperatura (Boggs, 2006).

Las consideraciones teóricas (Machel, 1986) sugieren que la formación de dolomita se ve favorecida cinéticamente por:

- Valores altos de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+}
- Valores bajos de la relación Ca^{2+}/CO_3^{2-}
- Baja salinidad.
- Temperaturas altas.

Bajo estas consideraciones, a continuación se describen tres modelos de formación de dolomita:

1. Modelo de hipersalinidad
2. Modelo de zona de mezcla
3. Modelo de agua de mar.

Los modelos 1 y 3 involucran agua de mar concentrada como el fluido dolomitizante. En el caso del modelo 2 se requiere la mezcla de agua de mar con agua meteórica.

Modelo de hipersalinidad:

Bajo condiciones de fuerte evaporación, el agua de mar que se encuentra en los poros de los sedimentos se vuelve más concentrada, con lo cual se favorece la precipitación de aragonita y yeso, que preferencialmente remueven Ca^{2+} del agua e incrementan la relación Mg/Ca. El valor típico de esta relación en el agua de mar es 5:1, y cuando alcanza valores altos (posiblemente por arriba de 10:1), se cree que se forma la dolomita. La ocurrencia de dolomitas Holocénicas se ha reportado en ambientes hipersalinos como en los sabkhas (planicies costeras caracterizadas por la presencia de evaporitas) del Golfo Pérsico (Hardie, 1987).

Modelo de zona de mezcla:

Diversos estudios (e.g., Hanshaw, et al., 1971; Badiozamani, 1973; Folk y Land, 1975) han sugerido que las aguas subterráneas salobres, producto de la mezcla de agua de mar con agua meteórica, podrían estar saturadas con respecto a dolomita a Mg^{2+}/Ca^{2+} mucho menores que aquellos requeridos bajo condiciones hipersalinas. Se piensa que la mezcla de agua en la subsuperficie de zonas costeras baja la salinidad lo suficiente para que la dolomita pueda formarse a Mg^{2+}/Ca^{2+} que van de valores normales de agua de mar 5:1 a valores de 1:1. Es posible que esto ocurra debido a que en agua con menor salinidad existe menos competencia con otros iones.

Modelo de agua de mar:

Se ha propuesto que la dolomitización puede llevarse a cabo en condiciones de agua de mar normales. Según este modelo, la dolomitización puede ocurrir en el océano si un volumen suficiente de agua de mar es forzada a través del sedimento, de tal manera de que el agua contenida en los poros es removida constantemente (e.g., Carballo, 1989; Land, 1991). De esta forma, iones de Mg^{2+} son constantemente suministrados, mientras que iones de Ca^{2+} u otros que podrían contaminar la estructura cristalina de la dolomita son removidos.

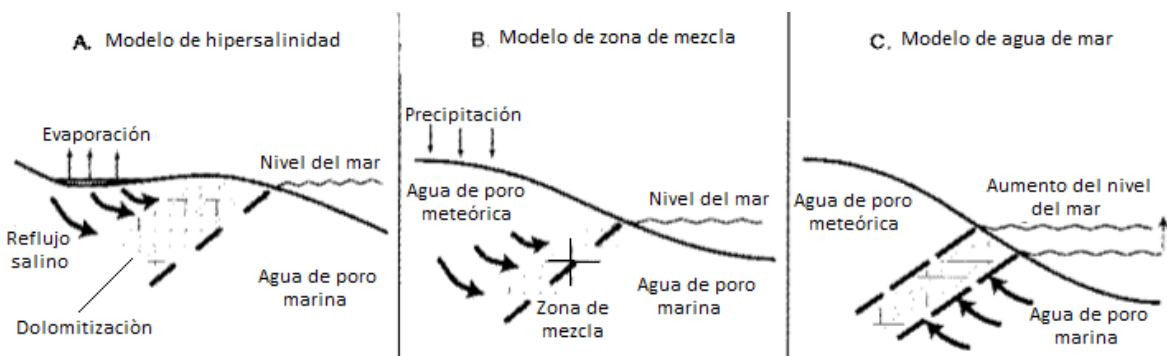


Figura 7. Modelos de formación de dolomita. Representación esquemática de condiciones bajo las cuales puede ocurrir la dolomitización. A. Evaporación intensa. B. Mezcla de agua meteórica y marina en los poros. C. Bombeo de agua marina a través de los sedimentos carbonatados. Las flechas indican la dirección principal del flujo (modificada de Boggs, 2006).

4.2. Otros elementos químicos

El Mg, Fe y Sr son elementos que han sido seleccionados clásicamente para analizar carbonatos en términos de ambientes deposicionales y de procesos diagenéticos (Veizer et al., 1971; Veizer y Demovic, 1974; Walgenwitz et al., 1992; Emmanuel et al., 1999-9).

Magnesio (Mg)

El Mg forma parte de los elementos mayores del agua de mar, siendo el cuarto elemento más abundante. En los sedimentos carbonatados, la variación en la concentración de Mg está relacionada con las fases minerales presentes, como lo son la calcita rica en magnesio, la calcita baja en magnesio, la aragonita y la dolomita.

Stanley y Hardie (1999) proponen que las concentraciones de Mg en el agua de mar disminuyen en etapas de altas tasas de expansión del piso oceánico, en las cuales ocurre una absorción de Mg^{2+} en los rifts oceánicos, con lo que se favorece la precipitación de calcita con respecto a la aragonita (mares calcíticos). El proceso inverso ocurre cuando las tasas de expansión disminuyen y el proceso de absorción también lo hace, con lo que se favorece la precipitación de aragonita con respecto a calcita (mares aragoníticos).

Hierro (Fe)

El **Fe** es el segundo metal más abundante en la Tierra y constituye el 5% de la corteza terrestre, mientras que en el océano se encuentra como un elemento traza. Raramente se presenta como un metal puro ya que reacciona rápidamente para formar óxidos. Los minerales de hierro más comunes son: magnetita [Fe_3O_4], hematita [Fe_2O_3], goethita [$FeO.OH$] y limonita [$FeO(OH).nH_2O$].

Las fuentes principales de **Fe** en los carbonatos marinos son: 1) la actividad hidrotermal en las cordilleras oceánicas (Emmanuel and Renard 1993; Von Damm 1995) y 2) los aportes detríticos producto de la erosión en las masas continentales expuestas (Pascal 1985). En

los carbonatos, el Fe puede encontrarse como sustituyente en la estructura cristalina de los minerales carbonatados.

Estroncio (Sr)

En el agua de mar, el estroncio se encuentra como un elemento menor, principalmente en su forma iónica $\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$. En cuanto a sus fases minerales, el **Sr** se encuentra principalmente en sus formas de celestita (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3); no obstante, estos minerales son poco comunes.

La disminución de Sr en ambientes proximales y restringidos puede ser resultado de procesos diagenéticos que involucran exposición sub-aérea y cementación y/o disolución por agua dulce (Dini et al. 1998; Strasser et al. 1999). También se ha propuesto que las variaciones en los contenidos de Sr reflejan la paleosalinidad del agua de mar en la que precipitaron los carbonatos (Renard, 1975; Pascal, 1984), presentándose una relación lineal entre la salinidad y la cantidad de Sr.

Silicio (Si)

El **Si** es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, presente principalmente en los minerales silicatados. El intemperismo químico de las rocas continentales solubiliza a este elemento, que es transportado vía escorrentía superficial hasta el océano, siendo esta la fuente principal de Si disuelto. (Libes, 2011).

Azufre (S)

De los elementos mayores del agua de mar, el **S** ocupa el tercer lugar en abundancia en su forma iónica de SO_4^{2-} . En las rocas, el S se encuentra principalmente en las evaporitas (rocas formadas por minerales evaporíticos), ya sea en su forma mineral de yeso o anhidrita. Los minerales evaporíticos se forman por la precipitación de una disolución que se encuentra concentrada debido a procesos de evaporación. Por lo anterior, es probable

que las altas concentraciones de S en el registro geoquímico sugieran un aumento en las condiciones evaporíticas (Nichols, 2009).

5. Material y método

Los núcleos del Pozo UNAM 7 fueron obtenidos en el año de 1995 con un equipo rotatorio de perforación. Las herramientas consisten en tuberías de diámetros estándar (HQ de 8.89 cm, NQ de 6.69 cm y BQ de 5.55 cm), barrenas de muestreo con corona de diamante y un equipo de bombeo de agua utilizado como fluido de perforación. Se recuperaron 651.1 m de la secuencia, lo cual representa el 99% de la longitud total del pozo.

Las muestras de roca del Pozo UNAM 7 se encuentran en la Nucleoteca II del Instituto de Geofísica. Las mediciones se realizaron en los laboratorios de Paleoceanografía y Paleoclimas y de Análisis de Núcleos de Perforación del mismo instituto.

5.1. Intervalo de estudio

El intervalo de estudio se seleccionó ubicando el intervalo correspondiente al Paleógeno temprano y tratando de alcanzar el límite con el Eoceno.

Se tomó en cuenta la profundidad del límite Cretácico/Paleógeno (K/Pg) asociado a una edad de 65.5 Ma (Urrutia-Fucugauchi et al., 1996), así como el estudio magnetoestratigráfico de Rebolledo-Vieyra (2006) que sugiere que el inicio del cron 27 n (60 Ma) se encuentra a una profundidad de 202 m en este pozo.

Tomando esto en consideración, se eligió el intervalo de 224 m a 160 m de profundidad.

Se llevó a cabo la limpieza de la secuencia de rocas y se marcó cada 10 cm a través del intervalo de estudio. Asimismo se realizó una documentación digital de las muestras sometidas a análisis (toma de fotografías).

5.2. Cuantificación de elementos químicos

Se realizó una cuantificación de elementos mayores y traza en el intervalo de estudio con una resolución de 10 cm, utilizando la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). El equipo utilizado es un equipo de FRX *Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD 900 Analyzer* (Fig. 8).

La penetración de los rayos X del equipo Niton es de menos de 1 mm, por lo que se puede decir que es un análisis puntual; no obstante, lleva a cabo un análisis no destructivo y que resulta muy conveniente en la estimación de variaciones elementales en rocas y/o sedimentos sin necesidad de procesamiento previo. Este tipo de análisis es comúnmente utilizado en la identificación de cambios ambientales a partir de la interpretación de variaciones de los elementos químicos en muestras geológicas (e.g. Pérez-Cruz, 2013).



Figura 8. Esquema que muestra las partes principales del equipo *Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD 900 Analyzer* (Tomado de Manual de características del analizador portátil de FRX Niton, 2011).

Los sistemas de FRX determinan la química elemental de una muestra a partir de la medición del espectro de rayos-X emitidos por los diferentes elementos en la muestra. Los rayos-X son emitidos ya sea por un tubo generador o por una pequeña cápsula de material radiactivo (Harvey, 2000). El proceso general se describe a continuación:

1. Los rayos-X fluorescentes son generados cuando rayos-X con suficiente energía interceptan un átomo en la muestra, desplazando a un electrón de alguna de las capas de orbitales del átomo.
2. El átomo recupera estabilidad, ocupando el lugar disponible en el orbital desalojado con un electrón proveniente de alguno de los orbitales de mayor energía.
3. El electrón cae al estado de menor energía liberando rayos-X fluorescentes, y la energía de estos rayos-X es equivalente a la diferencia específica en energía entre dos estados cuánticos del electrón.

Cuando una muestra es medida usando FRX, cada elemento presente en ella emite un espectro único de emisión de rayos-X. El equipo mide simultáneamente los rayos-X emitidos por los diferentes elementos en la muestra y determina sus concentraciones relativas.



Figura 9. Esquema que muestra el mecanismo de transición electrónica producida por los rayos-X fluorescentes (Tomado de Manual de características del analizador portátil de FRX Niton)

El equipo Niton toma mediciones en dos modos, los cuales miden en unidades de partes por millón (ppm) y de porcentaje (%), respectivamente. Ambos modos realizan la medición mediante la utilización de cuatro filtros que detectan diferentes elementos en función de su número atómico: filtro principal, filtro bajo, filtro alto y filtro ligero. El

tiempo total de medición en una muestra corresponde a la suma del tiempo de medición de cada filtro. El procedimiento de medición se describe a continuación:

- Se elige el modo de medición (en ppm o en %).
- Se fijan los tiempos de medición de cada filtro.
- Se lleva a cabo una corroboración de la correcta calibración del equipo mediante la medición de muestras estándar certificadas¹: se utiliza el estándar NIST-2780 para el modo que realiza las mediciones en ppm, mientras que el HISS-1 se utiliza para el modo de %.
- Se considera que el equipo tiene una correcta calibración y está listo para comenzar la medición, si los valores recomendados por el manual del equipo.
- Se apunta el generador de rayos X hacia la muestra procurando que ambas superficies se encuentren paralelas y fijas durante el tiempo de medición.
- Una vez terminada la medición, los datos son desplegados en la pantalla del equipo mostrando la concentración de cada elemento junto con el error asociado. Los datos son almacenados automáticamente en la memoria del mismo.

La penetración de los rayos X con el equipo Niton es de menos de 1 mm, por lo que se puede decir que es un análisis puntual y se considera que la naturaleza de las mediciones es semicuantitativa.

¹Un Material de Referencia Certificado se define como un producto de origen natural caracterizado mediante un procedimiento metrológicamente válido para una o más propiedades especificadas, acompañado por un certificado que indica los valores de la propiedad especificada, su incertidumbre asociada y una definición de su trazabilidad metrológica.

5.3. Análisis estadísticos

Se realizaron pruebas estadísticas básicas (cálculo de medias, máximos y mínimos) en los valores de las concentraciones de los elementos químicos medidos a través del intervalo estudiado (160 – 224.3 m). De manera específica, se eligieron los siguientes intervalos:

Para el caso de Ca, Fe, Si y S: [224.3 - 210 m), [210 a 200 m) y [200 a 160 m)

Para el caso de Mg y Sr: [224.3 a 210) y de [210-160)

Los valores calculados se presentan en las tablas 3 y 4.

Tabla 3. Medias, máximos y mínimos de las concentraciones de Ca, Si, Fe y S en los tres intervalos definidos.

224.3-220	<i>Ca (%)</i>	<i>Si (%)</i>	<i>Fe (%)</i>	<i>S (%)</i>
Media	18.25	7.77	0.93	20.04
Máximo	27.45	23.82	3.79	39.27
Mínimo	1.58	0.579	0.034	0.65
220-210				
Media	21.44	1.50	0.059	17.77
Máximo	27.86	10.71	0.31	41.041
Mínimo	12.05	0.14	0.007	0.177
210-160				
Media	23.89	0.36	0.043	0.57
Máximo	25.46	21.27	0.75	7.227
Mínimo	12.16	0.058	0.007	0.095

Tabla 4. Medias, máximos y mínimos del Mg y Sr en los dos intervalos definidos.

224.3-210	<i>Mg (%)</i>	<i>Sr (ppm)</i>
Media	5.43	1640.11
Mínimo	2.17	65.93
Máximo	8.53	19414.54
210-160		
Media	7.63	113.78
Mínimo	3.63	77.99
Máximo	9.71	209.72

Análisis de correlación

La correlación en estadística puede definirse como una medida de la fuerza de asociación entre dos variables con un número de mediciones individuales y es cuantificada utilizando el llamado coeficiente de Pearson de correlación lineal (r). Los valores de r están definidos en un intervalo que va de -1 a 1 . Cuando $r = 1$, existe una correlación perfecta, que indica una relación lineal entre las variables x y y . Si $r = 0$, no existe relación alguna entre x y y . Por otro lado, el valor de r^2 representa una medida de la fracción de la varianza total de x y y que puede ser explicada por la relación lineal.

Es importante saber si cierto valor calculado de r representa una relación estadísticamente significativa entre las variables x y y . Es decir, la relación observada en la muestra aplica para la población. La probabilidad de que este es el caso puede ser estimada para diferentes grados de significancia, usualmente al nivel de 5%. Para un número dado de grados de libertad (número de muestras menos 2), los valores de r se encuentran tabulados para diferentes niveles de significancia. Los valores representan los valores mínimos para rechazar la hipótesis nula de que el coeficiente de correlación de la población es cero ($r = 0$) a cierto nivel de significancia.

Suposiciones en el cálculo de la correlación de Pearson:

- 1) Las unidades de medición son equidistantes para ambas variables.
- 2) Existe una relación lineal entre las variables.
- 3) Ambas variables deben estar normalmente o casi normalmente distribuidas.

Algunas veces los datos geoquímicos no pueden ser utilizados en una correlación de Pearson debido a que no cumplen con los requisitos mencionados. Por ejemplo, algunas poblaciones no se encuentran normalmente distribuidas y otras incluyen valores atípicos. Por esta razón se recurre a la Correlación de Spearman. Este tipo de correlación es aplicable en elementos mayores o traza medidos en un *ranking scale*. Para esta correlación la única suposición es que x y y son variables aleatorias continuas (Rollinson, 2014).

Con el objetivo de investigar la relación entre los diferentes elementos del registro químico obtenido, se realizó un análisis de correlación de Spearman en cada uno de los tres intervalos definidos para el Ca, Si, Fe y S en el cálculo de estadística básica (i.e., [224.3 - 210 m), [210 a 200 m) y [200 a 160 m).

En las tablas 5, 6 y 7, se muestran los valores de los coeficientes de correlación de Spearman (ρ) entre los elementos, para cada uno de los intervalos. Los valores en color azul indican una correlación positiva, mientras que los valores en rojo indican una correlación negativa (los valores en color negro indican una correlación no significativa):

Tabla 5. Matriz de correlación de Spearman para la Zona 1.

Zona 1	Ca	Fe	Si	Mg	Sr	S
Ca	1.000000	-0.899641	-0.860526	0.046087	-0.179683	0.926721
Fe		1.000000	0.900450	0.075652	0.155598	-0.845691
Si			1.000000	0.176522	0.179987	-0.836842
Mg				1.000000	0.524348	-0.220870
Sr					1.000000	-0.195273
S						1.000000

Tabla 6. Matriz de correlación de Spearman para la Zona 2.

Zona 2	Ca	Fe	Si	Mg	Sr	S
Ca	1.000000	-0.492395	-0.243353	0.793040	0.513166	0.642918
Fe		1.000000	0.518088	-0.342623	-0.139334	-0.363525
Si			1.000000	-0.425519	-0.087816	-0.287301
Mg				1.000000	-0.348398	-0.437118
Sr					1.000000	0.731943
S						1.000000

Tabla 7. Matriz de correlación de Spearman para la Zona 3.

Zona 3	Ca	Fe	Si	Mg	Sr	S
Ca	1.000000	0.139130	0.001245	0.400977	0.412771	-0.117073
Fe		1.000000	0.576856	-0.163197	0.287636	0.015942
Si			1.000000	-0.169094	0.253084	0.059117
Mg				1.000000	-0.119746	-0.221811
Sr					1.000000	0.069708
S						1.000000

6. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las mediciones realizadas con el equipo de Fluorescencia de Rayos X (Niton XL3t GOLDD 900). Se cuantificaron las concentraciones elementales del Pozo Tekax (UNAM 7) en el intervalo de 224 a 160 m, correspondiente al Paleógeno.

Los datos aquí considerados fueron filtrados eliminando aquellos valores que se encontraran por debajo del límite de detección del equipo (<LOD) (así como los que presentaran desviaciones muy altas. Se calcularon las desviaciones de cada elemento y en este estudio se consideran únicamente los elementos que presentan una desviación menor al 10%, los cuales son: **Ca, Si, Fe, S, Mg, y Sr**. Con estos datos se obtuvo una matriz de datos de 6 variables y 602 casos, la cual se utilizó para las interpretaciones que se reportan más adelante.

6.1. Distribución química elemental en el Pozo Tekax (UNAM-7)

Se graficaron las concentraciones de cada elemento en sentido estratigráfico (i.e., profundidad vs concentración) (Fig. 10 y 11) y su distribución se describe a continuación.

Es importante mencionar que las curvas presentan algunos puntos de discontinuidad por tres razones:

- i) ausencia de muestra en determinados puntos del intervalo.
- ii) valores eliminados por encontrarse por debajo del límite de detección (<LOD).
- iii) valores eliminados por presentar una desviación mayor al 10%.

En la Figura 10 se puede observar que la variación en las concentraciones de Ca a través del intervalo medido se caracteriza por tres cambios principales, los cuales también se observan en el caso de Si, Fe y S. A los intervalos a través de los cuales se observan estos tres comportamientos distintivos, se les define como zonas: Zona 1 (de 224.3 a 220 m), Zona 2 (de 220 a 210 m), Zona 3 (de 210 a 160 m).

Calcio

Zona 1 (de 224.3 a 220 m).

La concentración promedio de Ca es de 18.25%, la máxima es de 27.45% (a 223.6 m de profundidad) y la mínima de 1.58% (a 221.7 m de profundidad). Se observan fluctuaciones de poca amplitud alrededor de la media. A partir de 221 m las variaciones son menores.

Zona 2 (de 220 a 210 m)

En esta zona la concentración promedio de Ca es de 21.44%, la máxima es de 27.86% (a 216 m de profundidad) y la mínima de 12.04% (a 210.6 m de profundidad). La tendencia general observada es de disminución en la concentración hasta que aproximadamente a 211 m comienza un incremento.

Zona 3 (de 210 a 160 m)

El Ca presenta un promedio de 23.89%, la concentración máxima es de 25.96% (a 166.2 m de profundidad) y la concentración mínima es de 12.16% (a 207.9 m de profundidad). Desde la base del intervalo se presentan fluctuaciones en la concentración a través de la media, hasta que a partir de 190 m se observa un aumento en la densidad de valores por debajo de la media hasta 172 m. De 173 m a 160 m se observa una tendencia de aumento en la concentración.

De las tres zonas descritas, la zona 1 es la que presenta la mayor variación en la concentración de Ca con respecto a la media, en comparación con las zonas 2 y 3.

Silicio

Zona 1 (de 224 a 220 m)

La concentración promedio de Si es de 7.77%, la máxima es de 23.82 % (a 221.7 m de profundidad), mientras que la mínima es de 0.57% (a 220.1 m de profundidad). Se observa una tendencia general de disminución en la concentración hacia la cima de la zona.

Zona 2 (de 220 a 210 m)

En esta zona la concentración promedio de Si es de 1.50%, la máxima es de 10.71% (a 211.3 m de profundidad) y la mínima de 0.14% (a 219.5 m de profundidad). La tendencia general es de aumento en la concentración hasta que aproximadamente a 214 m comienzan variaciones de gran amplitud hasta los 210 m.

Zona 3 (de 210 a 160 m)

El Si presenta un promedio de 0.36%, la concentración mínima es de 0.05 (a 178.8 m de profundidad), mientras que la máxima es de 21.27% (a 207.9 de profundidad). En esta zona las fluctuaciones por arriba de la media tienen una mayor amplitud que las que se encuentran por debajo de la misma. Este comportamiento se mantiene hasta el final del intervalo.

Las concentraciones de Si decrecen hacia la superficie del intervalo de estudio: la zona 1 es la que presenta las mayores concentraciones, seguida de la zona 2 y con la zona 3 presentando las menores concentraciones.

Hierro

Zona 1 (de 224 a 220 m)

En esta zona es en la que se observan las concentraciones más altas de Fe a todo lo largo del intervalo medido. La concentración promedio es de 0.93%, la máxima es de 3.79% (a 222.8 m de profundidad) y la mínima de 0.034% (a 220.6 m de profundidad). La tendencia general observada es decreciente.

Zona 2 (de 220 a 210 m)

En esta zona la concentración promedio de Fe es de 0.059%, la máxima es de 0.31% (a 213.7 m de profundidad) y la mínima de 0.007% (a 212.0 m de profundidad). Se observan fluctuaciones por debajo de la media hasta una profundidad de 218 m, a partir de la cual las fluctuaciones se ubican en torno a la media y con amplitudes mayores.

Zona 3 (de 210 a 160 m)

El Fe presenta un promedio de 0.043% y la concentración máxima es de 0.75% a 164 m de profundidad. Los valores mínimos son de 0.007% y se presentan a 189.2m 189.7, 204.1 y 205.4 m. Se observa que muchos de los valores se encuentran por debajo de la media, con picos episódicos. Este comportamiento prevalece hasta aproximadamente 176 m de profundidad, en donde se observa que la mayoría de valores se encuentra por arriba de la media.

De las tres zonas, la zona 1 es la que presenta tanto las mayores concentraciones, como las mayores amplitudes en las fluctuaciones, seguida de la zona dos, que presenta fluctuaciones cercanas a la media. La zona 3 presenta las menores concentraciones de todo el intervalo, con algunos valores máximos, incluso mayores a los de la zona 2.

Azufre

Zona 1 (de 224 a 220 m)

En este intervalo las concentraciones de S fluctúan entre un valor máximo de 39.27% (a 221.6 m de profundidad) y uno mínimo de 0.65% (a 222.8 m de profundidad), con una concentración promedio de 20.04%.

Zona 2 (de 220 a 210 m)

La concentración promedio de S es de 17.77%, la máxima es de 41.04% (a 216 m de profundidad) y la mínima de 0.17% (a 210 m de profundidad). Las concentraciones se encuentran por arriba de la media de 220 m a 215 m, y a partir de esta profundidad se observa una tendencia de disminución, con valores por debajo de la media hasta el final del intervalo.

Zona 3 (de 210 a 160 m)

El S presenta un promedio de 0.57%, la concentración máxima es de 7.22% (a 208.2 m de profundidad) y la mínima es de 0.09% (a 174.4 m de profundidad). La ocurrencia de valores alejados de la media se incrementa a partir de 187 m.

Las mayores concentraciones y amplitudes de las fluctuaciones de S se presentan en la zona 1. Se puede observar una tendencia de aumento en la concentración en la transición de las zonas 1 y 2. En la zona 3 se encuentran las menores concentraciones y la amplitud de las fluctuaciones también es menor.

Magnesio

En la Figura 11 se puede observar que las menores concentraciones de Mg se encuentran de 224.3 m a 210 m. La concentración promedio en este intervalo es de 5.43%, con un valor máximo de 8.53% (a 213.6 m de profundidad) y un valor mínimo de 2.17% (a 222.8 m de profundidad). De 224.3 m a 220 m se observa una tendencia de disminución, mientras que de 214 m a 210 la tendencia es de aumento.

A partir de 208 m las concentraciones aumentan y fluctúan entre 9.71% (a 188.3 m de profundidad) y 3.63% (a 173.8 m de profundidad) con una media de 7.63%.

Estroncio

Como es posible apreciar en la Figura 11, las concentraciones más altas de Sr se encuentran en la parte basal del intervalo estudiado (de 224.3 a 213.8 m). En este intervalo, se observan variaciones de gran amplitud con una concentración promedio de 1640.11 ppm, una máxima de 19414.54 ppm (a 215 m de profundidad) y una mínima de 65.93 ppm (a 214.7 m de profundidad). A partir de 213.7 m las concentraciones disminuyen de manera significativa fluctuando alrededor de una media de 113.78 ppm, con un máximo de 209.72 ppm (a 163.4 m de profundidad) y un mínimo de 77.99 ppm (a 211.35 m de profundidad). A partir de 177 m, la mayoría de los valores se encuentra por arriba de la media.

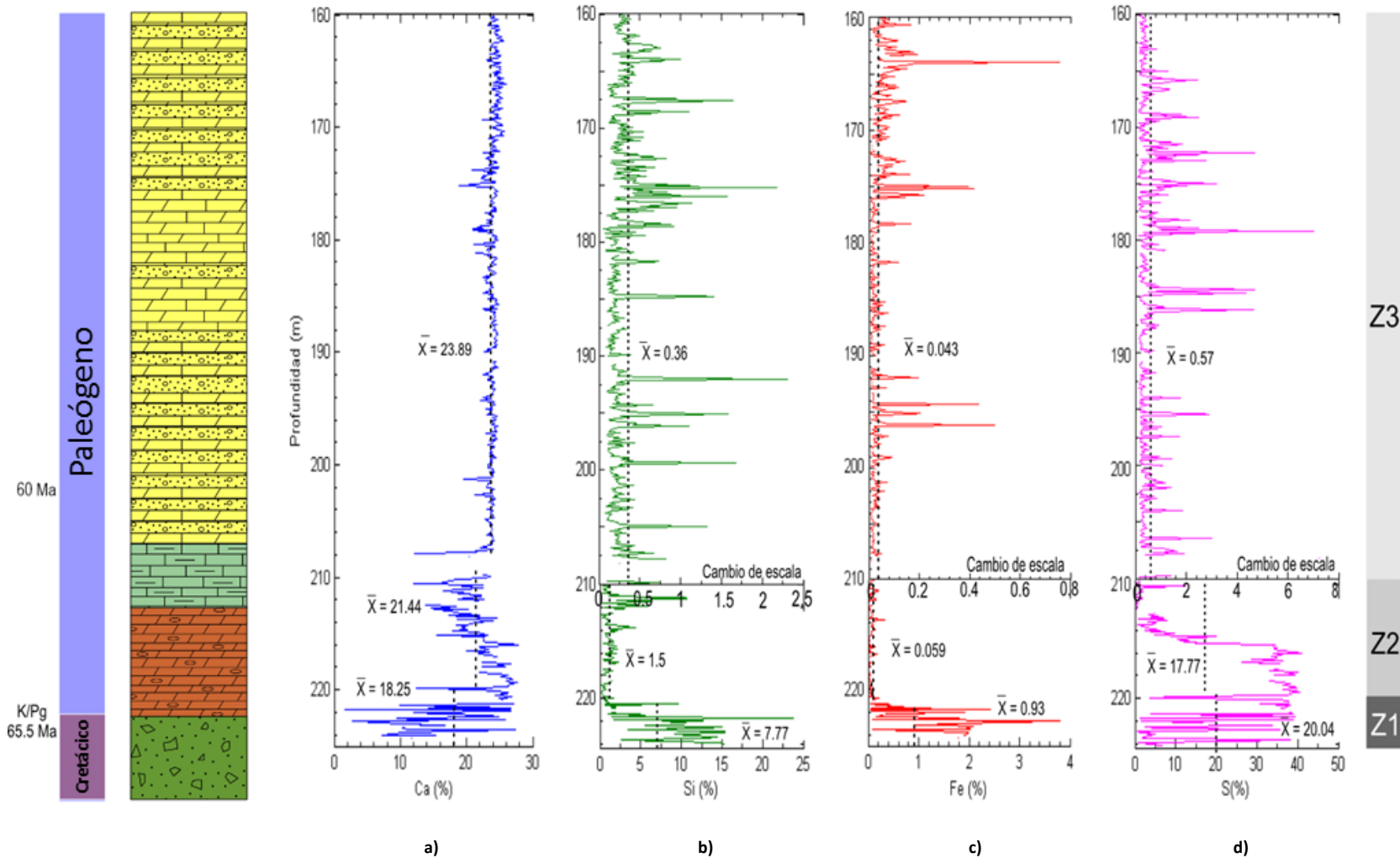


Figura 10. Distribución de las concentraciones de Ca(%), Si (%), Fe (%) y S(%) en el intervalo de estudio. Las líneas punteadas indican las medias de las concentraciones de los elementos en las zonas definidas como: Zona 1 (Z1), de 224 a 220 m; Zona 2 (Z2), de 220 a 210 m y Zona 3 (Z3), de 210 a 160 m. A partir de 210 m de profundidad se realiza un cambio de escala en el eje de las abscisas en el caso de b), c) y d).

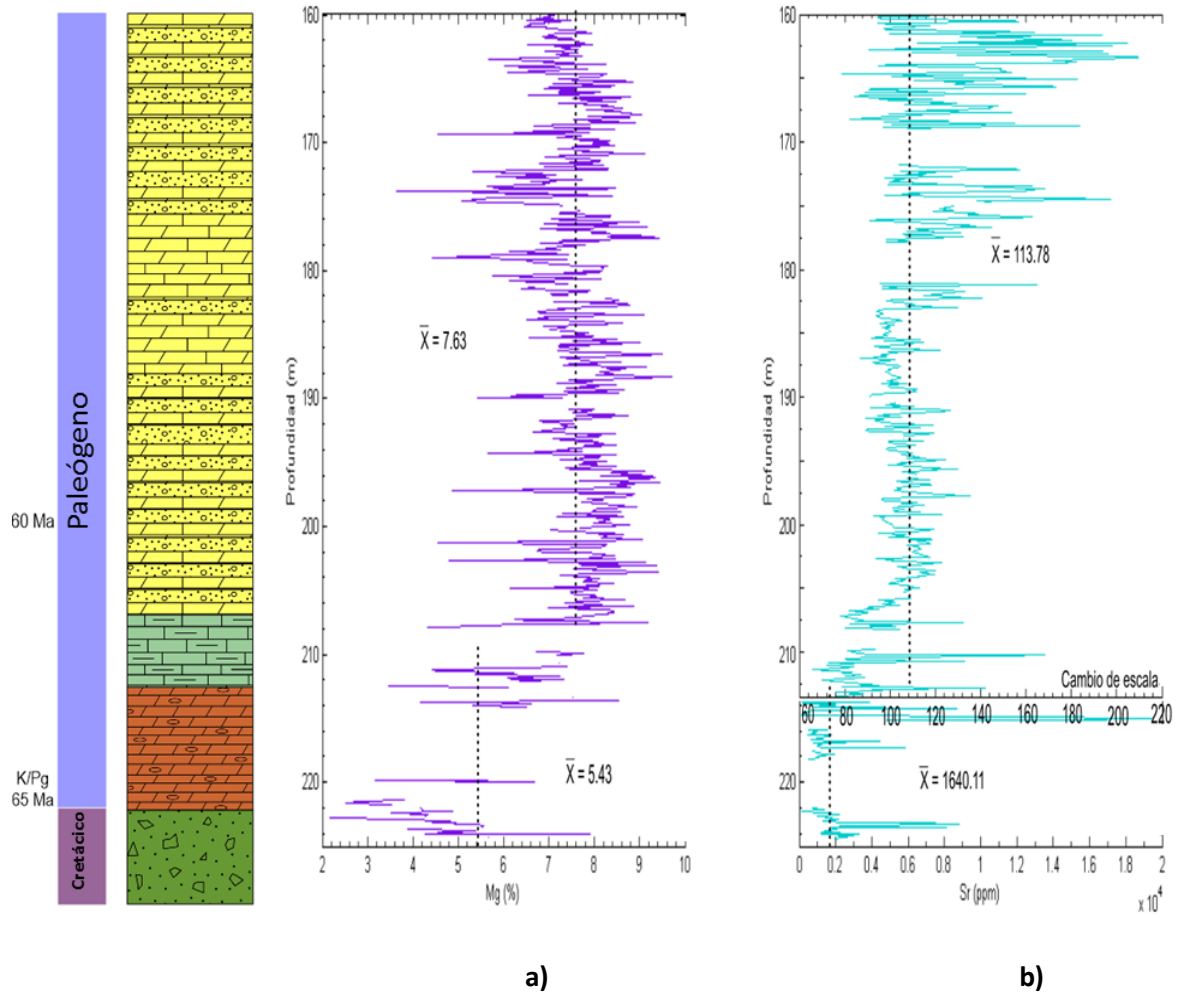


Figura. 11. Distribución de las concentraciones de Mg (%) y Sr (ppm) a través del intervalo de estudio. Las líneas punteadas representan las medias de las concentraciones de los elementos a través del intervalo que delimitan. En b), se presenta un cambio de escala en el eje de las abscisas a 213.8 m.

7. Discusión

A continuación se sugieren escenarios paleoambientales para cada una de las zonas definidas, las cuales sugieren cambios en las condiciones ambientales durante el periodo estudiado. La interpretación de éstas se realiza con base en los registros de Ca, principalmente, y de Fe, Si, S, Mg y Sr. Además se considera la información geológica de la región (p. ej. López-Ramos, 1973) y la descripción litológica detallada previamente (Ortega-Nieto, 2015). Así mismo, se refieren los procesos diagenéticos que pudieron haber ocurrido, con el propósito de evaluar las posibles alteraciones en las rocas, en las que las proporciones de los elementos pueden cambiar dependiendo de la firma geoquímica de la solución diagenética, pero tomando en consideración que si estos procesos modifican los valores absolutos de cierto elemento, éstos afectan a la curva entera preservando la señal de variación (Frank y Lohmann, 1996).

Por último, para tener un marco de referencia temporal, se consideran los datos de polaridad magnética que se tienen para la parte basal de la secuencia (Rebolledo-Vieyra y Urrutia-Fucugauchi, 2006).

Zona 1 (de 224 a 220 m)

La zona 1 corresponde a los primeros 4 m por encima del límite K/Pg y por lo tanto representa la parte inicial del Piso Daniense en el Paleógeno temprano. Esta zona está dominada por calizas cristalinas y parches evaporíticos, litologías que están relacionadas con ambientes de deposición de baja energía.

Las fluctuaciones del Ca son de gran amplitud (la mayor de las observadas a lo largo del intervalo estudiado); no obstante, también se presentan las concentraciones más bajas. Por otro lado, se observan las mayores concentraciones de Fe, Si, y en particular de S, con respecto a las zonas 2 y 3.

El Fe y el Si muestran una correlación alta ($\rho = 0.9$), mientras que el S se correlaciona con el Ca ($\rho = 0.92$). Lo anterior sugiere que cada uno de estos pares de elementos podría tener un origen común.

Las altas concentraciones de Fe y Si coinciden con la abundancia de arcillas reportadas en este intervalo (Ortega-Nieto, 2015). El origen de tales arcillas, presentes en diferentes registros por todo el territorio yucateco, es aún ampliamente debatido y no existe un consenso.

Otra posible fuente del enriquecimiento en Fe y Si podría ser actividad hidrotermal, pues se ha propuesto que ésta es una de las fuentes principales de estos elementos en los carbonatos marinos (Emmanuel y Renard 1993; Von Damm 1995),

Se sabe que los impactos meteoríticos generan fracturación en las rocas impactadas, producen grandes volúmenes de brechas porosas y provocan el levantamiento de basamento con altas temperaturas en el centro del cráter. Esto induce condiciones ideales para que el agua se infiltre a través de las rocas fracturadas y para que sea calentada por la anomalía térmica presente, dando paso al desarrollo de sistemas hidrotermales. Una gran proporción de los metales presentes en los fluidos hidrotermales precipita cerca del sitio de descarga, mientras que otra parte es transportada en suspensión a través de una pluma hidrotermal (Rowe et al., 2004).

Rowe *et al.* (2004) reportaron evidencia geoquímica de actividad hidrotermal en la zona del pozo Yaxcopoil-1 que asocian con el impacto meteorítico de Chicxulub y estimaron con base en magnetoestratigrafía y bioestratigrafía una duración de 300 mil años. Por otra parte, Escobar-Sánchez y Urrutia-Fucugauchi (2010) proponen que la firma geoquímica de los primeros 10 metros por encima del límite K/Pg en el Pozo Santa Elena es también un reflejo de la actividad hidrotermal post-impacto, y estimaron mediante magnetoestratigrafía una duración de 2 Ma.

En el caso del Pozo UNAM-7, a pesar de que la Zona 1 sobreyace al límite K/Pg, es poco probable que el enriquecimiento observado en Fe, Si y S, corresponde a aporte

hidrotermal. Esto, por el hecho de que el Pozo UNAM-7 se encuentra a mayor distancia del centro del cráter (130 km) que el Pozo Yaxcopoil-1 y el UNAM-5. Por ello, sería necesario realizar estudios complementarios para determinar si las muestras presentan la firma geoquímica típica de sedimentos distales a un sistema hidrotermal, i.e., enriquecimiento en Mn y B y la presencia de elementos que son transportados en forma de oxianiones como lo son P, Cr, V, As y Se (Rowe, et al., 2004).

La abundancia de S y su alta correlación con el Ca muy probablemente están relacionados con la presencia de sulfatos de calcio, la cual es reportada en la litología de este intervalo, que es definido como una facies evaporítica (Ortega-Nieto, 2015). Por lo anterior, es probable que en esta zona el S sea un indicador de cambios en las condiciones evaporíticas.

Como se menciona en los antecedentes, se considera que las variaciones en los contenidos de Sr reflejan cambios en la salinidad del agua de mar en la que precipitaron los carbonatos (Renard 1975; Pascal 1985), por lo que, las altas concentraciones de Sr en esta zona probablemente son un reflejo de valores altos de salinidad.

El pozo Tekax se encuentra entre los anillos 3 y 4 del cráter, en el modelo gravimétrico de Sharpton et al. (1993). Esta configuración post-impacto de la topografía marina pudo haber inducido la presencia de ambientes restringidos en las zonas proximales de la plataforma carbonatada. Lo anterior dificulta la mezcla efectiva con las aguas de mar abierto, lo cual en un ambiente somero es propicio para altas tasas de evaporación, que a su vez aumentan la salinidad local.

En conjunto, la información sugiere un ambiente marino carbonatado en una zona con régimen energético bajo, caracterizado por valores altos de salinidad, lo cual es propicio para el desarrollo de condiciones evaporíticas.

Zona 2 (de 220 a 210 m)

El inicio de esta zona se encuentra dentro de la segunda mitad del C29 n (que da inicio a 64.745 Ma) y termina en el C27 r (que da inicio a 62.499 Ma), según el estudio magnetoestratigráfico realizado por Rebolledo-Vieyra y Urrutia-Fucugauchi (2006) en este pozo. Este intervalo de edades se encuentra dentro de la parte terminal del Piso Daniense en el Paleoceno temprano.

El intervalo se caracteriza por su gran contenido de caliza pulverulenta. Al igual que en la zona 1, existe correlación entre los pares Ca-S y Fe-Si ($\rho = 0.64$ y $\rho = 0.51$, respectivamente), por lo que es posible sugerir un origen común para cada par.

El Ca muestra una tendencia decreciente hacia la parte superior de esta zona (Fig. 10-a), hasta 213 m, en donde las concentraciones se mantienen casi constantes por debajo de la media. Este cambio concuerda con la transición de carbonatos con alto contenido evaporítico a calizas pulverulentas reportado por Ortega-Nieto (2015). El cese en contenido evaporítico se refleja en la disminución de S en esta zona (Fig. 10-d), el cual muestra una tendencia decreciente.

Las concentraciones de Fe y Si disminuyen drásticamente al inicio de esta zona y sus variaciones son muy pequeñas. Esto podría sugerir una disminución en el aporte detrítico en el sistema. Lo anterior concuerda con el intervalo sin variaciones mayores en la concentración de Ca recién mencionado.

La curva de Sr muestra una disminución significativa (dos órdenes de magnitud) en sus concentraciones a 213.8 m (Fig. 11-b). El descenso en Sr podría indicar una disminución sustancial en la salinidad local (Renard, 1975).

Un descenso en la temperatura se descarta como el mecanismo causante de la disminución sugerida en los procesos de evaporación, pues los registros globales de $\delta^{18}\text{O}$ (e.g., *DSDP Hole 577*) indican que el Paleoceno temprano presentó una tendencia creciente en la temperatura global hacia el final del Piso Daniense. Por lo anterior, se

infiere que el mecanismo tuvo que ser a escala local. Es posible que las condiciones de alta evaporación disminuyeran como consecuencia de un rearrreglo topográfico que indujera la transición de un ambiente restringido a uno más abierto, y que por lo tanto permitiera una mezcla efectiva de las aguas. Esta idea de un aumento en el régimen energético concuerda con la presencia de zonas de laminación cruzada reportadas para este intervalo (Ortega-Nieto, 2015).

En conjunto, la información sugiere un escenario paleoambiental en el que:

1. La salinidad local disminuye y el ambiente evaporítico desaparece gradualmente.
2. La estabilización del sistema de carbonatos se ve favorecida a causa de la disminución en la presencia de material detrítico

Zona 3 (de 210 a 160 m)

En esta zona el Ca muestra un comportamiento muy homogéneo a través de los 50 m que abarca el intervalo, presentando pequeñas variaciones en torno a la media. Este comportamiento sugiere que el sistema de carbonatos mantuvo condiciones estables en general. El Fe, Si y S disminuyen sus concentraciones de manera significativa con respecto a los valores presentes en las zonas 1 y 2.

El Ca presenta una correlación baja, pero significativa, con el Mg ($\rho = 0.40$). Se infiere que esta correlación y el aumento en la concentración de Mg (que pasa de una media de 5.43% en la zona 2, a una de 7.63% en esta zona) son una evidencia de la presencia de algún mineral carbonatado rico en magnesio, que en particular podría ser dolomita. Esto concuerda con los análisis petrográficos que indican que en esta zona (a diferencia de las zonas 1 y 2) se presentan procesos de diagénesis acentuados y en particular intensos procesos de dolomitización (Ortega-Nieto, 2015).

Como ya se mencionó, existen diferentes modelos que sugieren condiciones bajo las cuales puede efectuarse la dolomitización. En el caso de la plataforma yucateca, el modelo

más factible es el de zona de mezcla, pues se sabe que existe una gran influencia de agua subterránea en la zona.

Se ha reportado una variación en la profundidad de la superficie freática (Perry, 2002), que cambia de este a oeste en la Sierra de Ticul, la cual es menor en el área de Santa Elena, en comparación con el área de Tzucacab, que se ubica cerca de los Pozos Peto y Tekax. Ortega-Nieto (2015) corrobora esto en sus observaciones, pues reporta que las zonas con mayor influencia meteórica, reflejada en la dolomitización, se registran a mayor profundidad en los pozos Peto y Tekax que en el pozo Santa Elena.

Por todo lo anterior, es probable que la curva de Mg sea indicadora de las fluctuaciones en la entrada de agua subterránea al sistema.

La correlación baja, pero significativa entre Ca y Sr ($\rho = 0.41$), sugiere que el Sr podría estar presente como sustituyente en la estructura de los minerales carbonatados. La tendencia de aumento en el Sr, que se presenta a partir de 182.5 m, podría reflejar una disminución en el efecto de alteración diagenética que presenta la influencia de agua subterránea, como proponen Dini *et al.* (1998).

La idea de una disminución en la influencia del agua subterránea coincide con la tendencia de disminución en la concentración de Mg observada a través del mismo intervalo (Fig. 11-a), que podría reflejar un descenso en la abundancia de dolomita como consecuencia de la disminución de la entrada del fluido dolomitizante.

La correlación positiva entre Fe y Si ($\rho = 0.57$), sugiere un origen común, que probablemente es el resultado de aportes detríticos, sin embargo para este estudio no se tiene una interpretación conclusiva.

A partir de la información brindada por los registros químicos elementales y los rasgos geológicos, así como de la discusión realizada para cada sección, en la Figura 12 se sintetizan los aspectos paleoambientales sugeridos a través del intervalo de estudio.

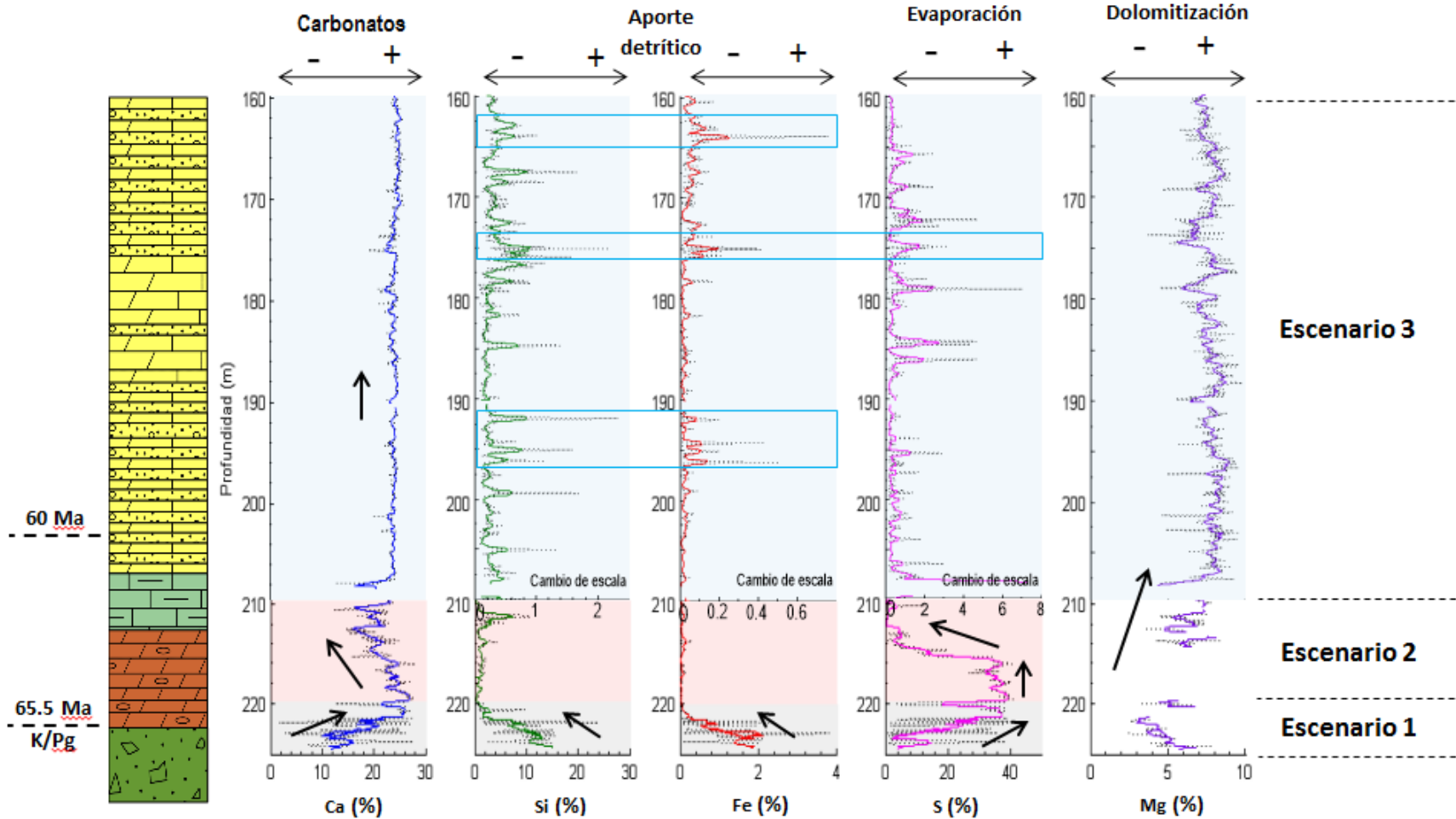


Figura 12. Síntesis de información paleoambiental. Las líneas punteadas corresponden a las concentraciones de los elementos en todos los puntos, y las líneas de colores corresponden a los datos suavizados con el método de *Moving average*. Las flechas indican las tendencias principales. Los rectángulos azules indican los eventos más destacables de aporte detrítico a través del Escenario 3.

8. Conclusiones

- Se obtuvieron los registros de Ca, Fe, Si, Mg y Sr del Pozo UNAM-7 (Tekax), a partir de la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X, para el intervalo de 224.3 a 160 m, con una resolución de 10 cm.
- Estos registros hacen posible distinguir cambios ambientales durante el Paleógeno temprano que al comparar con la información geológica nos permiten sugerir tres escenarios paleoambientales principales:
- **Escenario 1:** Este intervalo (224.3 m a 220 m) corresponde a los primeros 4 metros superiores al límite K/Pg. Se observó una correlación entre el registro de S y la presencia de minerales evaporíticos. Además se evidenciaron valores altos de salinidad al momento del depósito mediante el registro de Sr. Por ello, se sugiere un ambiente marino carbonatado en una zona con régimen energético bajo, propicio para las condiciones evaporíticas.
- **Escenario 2:** En este intervalo (220 m a 210 m) se documentó una disminución en la salinidad local y la desaparición gradual del ambiente evaporítico. Además, el registro de Ca sugiere una estabilización del sistema de carbonatos, el cual se ve favorecido por la disminución observada en la presencia de material detrítico.
- **Escenario 3:** Corresponde a los últimos 50 m del intervalo de estudio (210 m a 160 m) y se evidencia la presencia de dolomita mediante el registro de Mg, el cual da información acerca de la variación en la influencia de agua subterránea en el sistema.
 - Se reportan pulsos de aporte detrítico en el sistema.
 - La curva de Ca presenta muy pequeñas variaciones, por lo que se sugiere una estabilidad en el sistema de carbonatos durante este escenario.

9.

Literatura citada

- Alvarez, L. W., Alvarez, W., Asaro, F., & Michel, H. V. (1980). Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208(4448), 1095-1108.
- Badiozamani, K. (1973). The Dorag dolomitization model--application to the Middle Ordovician of Wisconsin. *Journal of Sedimentary Research*, 43(4).
- Boggs, S. (2006). *Principles of sedimentology and stratigraphy*. Pearson Prentice Hall.
- Carballo, J. D., Land, L. S., & Miser, D. E. (1987). Holocene dolomitization of supratidal sediments by active tidal pumping, Sugarloaf Key, Florida. *Journal of Sedimentary Research*, 57(1).
- Dini, M., Tunis, G., & Venturini, S. (1998). Continental, brackish and marine carbonates from the Lower Cretaceous of Kolone-Barbariga (Istria, Croatia): stratigraphy, sedimentology and geochemistry. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 140(1), 245-269.
- Emmanuel, L., & Renard, M. (1993). Carbonate geochemistry (Mn, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of the late Tithonian-Berriasian pelagic limestones of the Vocontian trough (SE France). *Bull. Cent. rech. explor. prod. Elf-Aquitaine*, 17, 205-221.
- Emmanuel, L., Vincent, B., Renard, M., & De Carlo, E. H. (1999, August). Evolution of Mn contents of Neogene carbonates along the Bahamas transect (ODP Leg 166). Relationship of geochemical data to sea-level change. In *Proceedings of the 5th Int Symp Geochem Earth Surface, Reykjavik, Iceland* (pp. 16-20).
- Escobar-Sanchez, J. E., & Urrutia-Fucugauchi, J. (2010). Chicxulub crater post-impact hydrothermal activity-evidence from Paleocene carbonates in the Santa Elena borehole. *Geofísica internacional*, 49(2), 97-106.
- Folk, R. L. (1959). Practical petrographic classification of limestones. *AAPG Bulletin*, 43(1), 1-38.
- Folk, R. L., & Land, L. S. (1975). Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite. *AAPG bulletin*, 59(1), 60-68.

- Frank, T. D., & Lohmann, K. C. (1996). Diagenesis of fibrous magnesian calcite marine cement: Implications for the interpretation of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ancient equivalents. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(13), 2427-2436.
- Goldschmidt, V. M. (1954). Geochemistry. *Soil Science*, 78(2), 156.
- Hanshaw, B. B., Back, W., & Deike, R. G. (1971). A geochemical hypothesis for dolomitization by ground water. *Economic Geology*, 66(5), 710-724.
- Hardie, L. A. (1987). Dolomitization: A Critical View of some Current Views: PERSPECTIVES. *Journal of Sedimentary Research*, 57(1).
- Hildebrand, A. R., Penfield, G. T., Kring, D. A., Pilkington, M., Camargo, A., Jacobsen, S. B., & Boynton, W. V. (1991). Chicxulub crater: a possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. *Geology*, 19(9), 867-871.
- Iturralde-Vinent, M. A. (2004). La Paleogeografía del Caribe y sus implicaciones para la biogeografía histórica. *Revista del Jardín Botánico Nacional*, 49-78.
- Land, L. S. (1991). Dolomitization of the Hope Gate Formation (north Jamaica) by seawater: reassessment of mixing-zone dolomite. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein: The Geochemical Society [London], Special Publication, 3*, 121-130.
- Libes, S. (2011). *Introduction to marine biogeochemistry*. Academic Press.
- Livingstone, D. A. (1963). *Chemical composition of rivers and lakes*. US Government Printing Office.
- López-Ramos, E. (1973). Estudio geológico de la Península de Yucatán. *Boletín Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 25, 23-76.
- Machel, H. G., & Mountjoy, E. W. (1986). Chemistry and environments of dolomitization—a reappraisal. *Earth-Science Reviews*, 23(3), 175-222.
- Marton, G. L., & Buffler, R. T. (1999). Jurassic—Early Cretaceous tectono-paleogeographic evolution of the southeastern Gulf of Mexico basin. *Sedimentary Basins of the World*, 4, 63-91.

- Mason, B., & Moore, C. B. (1966). Principles of Geochemistry, John Wiley & Sons. *Inc., New York.*
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. (1990). *Geochemistry of sedimentary carbonates* (Vol. 48). Elsevier.
- Nichols, G. (2009). *Sedimentology and stratigraphy*. John Wiley & Sons.
- Ortega-Nieto, A., 2015. Análisis de microfacies en los pozos UNAM-5, 6 y 7 de Yucatán; secuencia carbonatada del Paleoceno - Eoceno. Tesis profesional de M. en C. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 141 pp.
- Pascal, A. (1985). *Les systèmes biosédimentaires urgoniens (Aptien-Albien) sur la marge nord-ibérique* (Disertación doctoral).
- Penfield, G. T., & Camargo, A. (1982, enero). Definition of a major igneous zone in the central Yucatan platform with aeromagnetism and gravity. In *Geophysics* (Vol. 47, No. 4, pp. 448-449). 8801 S YALE ST, TULSA, OK 74137: SOC EXPLORATION GEOPHYSICISTS.
- Pérez-Cruz, L. (2013). Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability. *Quaternary Research*, 79(2), 138-151.
- Ramkumar, M. (2015). *Chemostratigraphy: Concepts, Techniques, and Applications*. Elsevier.
- Rebolledo-Vieyra, M., Urrutia-Fucugauchi, J., Marín, L. E., Trejo-García, A., Sharpton, V. L., & Soler-Arechalde, A. M. (2000). UNAM scientific shallow-drilling program of the Chicxulub impact crater. *International Geology Review*, 42(10), 928-940.
- Rebolledo-Vieyra, M., & Urrutia-Fucugauchi, J. (2006). Magnetostratigraphy of the Cretaceous/Tertiary boundary and early Paleocene sedimentary sequence from the Chicxulub Impact Crater. *Earth, planets and space*, 58(10), 1309-1314.
- Renard, M. (1975). Etude géochimique de la fraction carbonatée d'un faciès de bordure de dépôt gypseux (exemple du gypse ludien du Bassin de

Paris)(geochemical study of a carbonate-rich facies in the northern border-area of the Ludian gypsum in the Paris Basin). *Sedimentary Geology*, 13(3), 191-231.

- Rollinson, H. R. (2014). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Routledge.
- Rowe, A. J., Wilkinson, J. J., Coles, B. J., & Morgan, J. V. (2004). Chicxulub: Testing for post-impact hydrothermal input into the Tertiary ocean. *Meteoritics and Planetary Science*, 39(7), 1223-1232.
- Sharpton, V. L., Dalrymple, G. B., Marín, L. E., Ryder, G., Schuraytz, B. C., & Urrutia-Fucugauchi, J. (1992). New links between the Chicxulub impact structure and the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature*, 359(6398), 819-821.
- Sharpton, V. L., Burke, K., Camargo-Zanoguera, A., Hall, S. A., Lee, D. S., Marin, L. E., ... & Urrutia-Fucugauchi, J. (1993). Chicxulub multiring impact basin: Size and other characteristics derived from gravity analysis. *Science*, 261(5128), 1564-1567.
- Stanley, S. M., & Hardie, L. A. (1999). Hypercalcification: paleontology links plate tectonics and geochemistry to sedimentology. *GSA Today*, 9(2), 1-7.
- Stanley, S. M. (2005). *Earth system history*. Macmillan.
- Strasser, A., Pittet, B., Hillgärtner, H., & Pasquier, J. B. (1999). Depositional sequences in shallow carbonate-dominated sedimentary systems: concepts for a high-resolution analysis. *Sedimentary Geology*, 128(3), 201-221.
- Swisher, C. C., Grajales-Nishimura, J. M., Montanari, A., Margolis, S. V., Claeys, P., Alvarez, W., ... & Smit, J. (1992). Coeval $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of 65.0 million years ago from Chicxulub crater melt rock and Cretaceous-Tertiary boundary tektites. *Science*, 257(5072), 954-958.
- Tada, R., Iturralde-Vinent, M. A., Matsui, T., Tajika, E., Oji, T., Goto, K., ... & Toyoda, K. (2003). K/T boundary deposits in the paleo-western Caribbean basin.
- Tucker, M. E., & Wright, V. P. (2009). *Carbonate sedimentology*. John Wiley & Sons.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Marin, L., & Sharpton, V. L. (1994). Reverse polarity magnetized melt rocks from the Cretaceous/Tertiary Chicxulub structure, Yucatan

- peninsula, Mexico. *Tectonophysics*, 237(1-2), 105-112.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Marin, L., & Trejo-Garcia, A. (1996). UNAM scientific drilling program of Chicxulub impact structure-Evidence for a 300 kilometer crater diameter. *Geophysical Research Letters*, 23(13), 1565-1568.
 - Urrutia-Fucugauchi, J., Camargo-Zanoguera, A., Pérez-Cruz, L., & Pérez-Cruz, G. (2011). The Chicxulub multi-ring impact crater, Yucatan carbonate platform, Gulf of Mexico. *Geofísica internacional*, 50(1), 99-127.
 - Veizer, J., Demovic, R. U. D. O. L. F., & Turan, J. (1971). Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. *Sedimentary Geology*, 5(1), 5-22.
 - Veizer, J., & Demovic, R. (1974). Strontium as a tool in facies analysis. *Journal of Sedimentary Research*, 44(1), 93-115.
 - Von Damm, K. L. (1995). Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, 222-247.
 - Walgenwitz, F., Le Duz, A., & Eichenseer, H. (1992). Isotope and trace element record of relative sea-level in Albian carbonates from Congo Atlantic margin. In *7th Int Symp Water–Rock Interaction, Balkema, Rotterdam* (pp. 487-491).
 - Wilhelm, O., & Ewing, M. (1972). Geology and history of the Gulf of Mexico. *Geological Society of America Bulletin*, 83(3), 575-600.
 - Zachos, J. C., Lohmann, K. C., Walker, J. C., & Wise, S. W. (1993). Abrupt climate change and transient climates during the Paleogene: A marine perspective. *The Journal of Geology*, 191-213.
 - Zeebe, R. E. (2012). History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40, 141-165.