



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**Análisis geoquímico de microbialitas leiolíticas
selectas contenidas en calizas Cipit de la Formación
San Casiano (Triásico Medio-Superior, NE de Italia)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGO

PRESENTA :

César Augusto Espinoza Campuzano



**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Juan Francisco Sánchez Beristáin
(2013)**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
Director General
Dirección General de Administración Escolar
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

Análisis geoquímico de microbialitas leiolíticas selectas contenidas en calizas Cipit de la Formación San Casiano (Triásico Medio-Superior, NE de Italia)

realizado por **Espinoza Campuzano César Augusto** con número de cuenta **4-0800633-8** quien ha decidido titularse mediante la opción de **tesis** en la licenciatura en **Biología**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi
Propietario Dr. José Celestino Guerrero García
Propietario Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain
Tutor
Suplente Dra. Ligia Lucina Pérez Cruz
Suplente Dra. Cecilia Irene Caballero Miranda

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., a 30 de noviembre de 2012
El JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

MAG/mdm

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del Alumno
Espinoza
Campuzano
César Augusto
01 (492) 4913770
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Biología
408006338
2. Datos del tutor
Dr.
Juan Francisco
Sánchez
Beristáin
3. Datos del sinodal 1
Dr.
Jaime
Urrutia
Fucugauchi
4. Datos del sinodal 2
Dr.
José Celestino
Guerrero
García
5. Datos del sinodal 3
Dra.
Ligia Lucina
Pérez
Cruz
6. Datos del sinodal 4
Dra.
Cecilia Irene
Caballero
Miranda
7. Datos del trabajo escrito
Análisis geoquímico de microbialitas leiolíticas selectas contenidas en calizas Cipit de la Formación San Casiano (Triásico Medio-Superior, NE de Italia)
104 pp.
2012

Loquere terræ, et respondebit tibi

Habla a la tierra, y ella te enseñará
-Job 12:8

A mis **padres** por todo el apoyo a lo largo de mi vida

A mi **hermano** por soportarme en ausencia o presencia

A mi **familia**, por todo el apoyo, interés y ejemplo que me han legado

En especial a **Octavio y Nelly**, por todo lo vivido y la ayuda en estos largos años

A **Viridiana**, por lo que ha sido y es ahora

A los **amigos** de mis dos áreas de distribución

Y finalmente **Viri y Oli**, mi otra familia en la ciudad de México

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al *Taller de Paleobiología de Invertebrados* y al *Museo de Paleontología de la Facultad de Ciencias*, por todo el saber y por mi formación como paleobiólogo, es especial al **Dr. Pedro García Barrera** por toda su ayuda y comprensión. A mi asesor, el **Dr. Juan Francisco Sánchez Beristáin**, por su tiempo, interés y por darme la oportunidad de entrar a este campo de estudio que me gusta tanto, la geoquímica.

A los miembros de mi Jurado: **Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi**, **Dr. José Celestino Guerrero García**, **Dra. Ligia Lucina Pérez Cruz** y **Dra. Cecilia Irene Caballero Miranda** por su interés en mejorar este trabajo. En especial a la **Dra. Ligia Lucina Pérez Cruz** por librar a este trabajo de arcaísmos y de una visión mecanicista. También agradezco especialmente a la **Dra. Cecilia Irene Caballero Miranda** por las correcciones que hicieron de este un trabajo menos oscuro y confuso, mejorando al también el marco geológico.

Al la Universidad de Göttingen, Alemania y al **Dr. Klaus Simon** por el procesamiento de el material estudiado en este trabajo. A la **M. en C. Claudia Martha Campuzano Cardona** por su ayuda con la pesada parte estadística de este trabajo y a la **Bióloga Viridiana Lizardo Briseño** por su ayuda y comentarios con la edición y presentación de mis resultados.

A **Sergio González Mora** por que gracias a él me enteré de mi tema de tesis.

Por último agradezco mi familia, especialmente a mis padres: **Dr. Augusto Espinoza Garrido** y **M en C. Claudia Martha Campuzano Cardona** por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de estos años para poder estudiar en la UNAM.

“México es un país megadiverso”

Frase con la que comienzan la mayor parte de las tesis en biología, según comentó un día un querido profesor de la Facultad de Ciencias. Dicho lo anterior, esta no es una tesis sobre México ni sobre biodiversidad.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	1
ÍNDICE DE TABLAS.....	2
RESUMEN.....	3
INTRODUCCIÓN.....	5
• OBJETIVOS.....	5
• JUSTIFICACIÓN.....	6
• PALABRAS LIMINARES.....	7
ÁREA DE ESTUDIO.....	10
• LAS DOLOMITAS.....	10
• BREVE RESEÑA GEOLÓGICA.....	11
• FORMACIÓN SAN CASIANO.....	12
OBJETO DE ESTUDIO.....	19
• MICROBIALITAS.....	19
• CALIZAS CIPIT.....	22
• PARCHES ARRECIFALES.....	24
METODOLOGÍA.....	26
• GEOQUÍMICA (MARCO TEÓRICO GENERAL).....	29
1. IMPORTANCIA DE LA GEOQUÍMICA.....	29
2. ELEMENTOS TRAZA.....	30
3. TIERRAS RARAS + ITRIO (REY).....	34
4. ALGUNOS ESTUDIOS PREVIOS EN MICROBIALITAS.....	38
5. ESTUDIOS GEOQUÍMICOS RECIENTES EN LA FORMACIÓN SAN CASIANO.....	40
RESULTADOS.....	42
DISCUSIÓN.....	57
• DIAGÉNESIS.....	57
• MINERALOGÍA.....	57
• CONDICIONES REDOX.....	58
• OTROS ELEMENTOS (S Ni, P, Si, AL, ZR, CU, MO, TH, TI).....	60
• TERRÍGENOS.....	62
• IMPORTANCIA REY.....	64
• REY.....	64
• ESTADÍSTICA.....	66
• COMPARACIONES Ce/Ce*.....	67
RECONSTRUCCIÓN PALEOAMIENTAL.....	69
CONCLUSIÓN.....	70
REFERENCIAS.....	73
REFERENCIAS CIBERNÉTICAS.....	73
ANEXO I. GRÁFICAS REDOX.....	82
ANEXO II. PATRONES DE REE.....	87
ANEXO III. TABLAS DE ANOMALÍAS.....	92
ANEXO IV. GRAFICAS DE Ce/Ce*/Pr/Pr*.....	102

Índice de Figuras

Figura 1. Área de estudio, ubicación de las dos localidades estudiadas.....	13
Figura 2. Sección estratigráfica conjunta de la Formación San Casiano (Triásico Medio-Superior).....	14
Figura 3. Esquema que representa la diversidad de ambientes en distintos puntos de la Formación San Casiano.....	16
Figura 4. Ejemplo de una caliza Cipit	18
Figura 5. Fotografía de una microbialitas.....	19
Figura 6. Métodos seguidos en este trabajo.....	28
Figura 7. V/Cr vs. Ni/Co.....	45
Figura 8. V/V+Ni vs. Ni/Co.....	45
Figura 9. Correlación r^2 entre Al y Si	46
Figura 10. Comparación de Patrones <i>REE</i> de la microbialitas 6.....	52
Figura 11. Ce/Ce* vs. Pr/Pr* (Bau & Dulski, 1996).....	54
Figura 12. Ce/Ce* vs. Pr/Pr* (Olivier & Boyet, 2005).....	54
Figura 13-32. Graficas Redox (elementos traza) para cada microbialitas....	Anexo I
Figura 33-41. Comparación de patrones <i>REE</i> para cada microbialita.....	Anexo II
Figura 42-51. Ce/Ce* vs. Pr/Pr* con distintos datos y <i>PAAS</i>	Anexo IV

Índice de Tablas

Tabla 1. Resumen de indicadores geoquímicos de preservación.....	37
Tabla 2. Resumen de indicadores geoquímicos ambientales.....	38
Tabla 3. Resultados de LA-ICP-MS.....	43
Tabla 4. Relaciones geoquímicas Redox.....	44
Tabla 5. Relaciones de terrígenos.....	47
Tabla 6. r^2 Al vs. Varios elementos.....	48
Tabla 7. r^2 Al vs. <i>REY</i>	48
Tabla 8. Normalización de <i>REY</i> con el <i>PAAS</i> de McLennan (1989).....	49
Tabla 9. Normalización de <i>REY</i> con el <i>PAAS</i> de Byrne & Sholkovitz (1996).....	50
Tabla 10. Anomalías de <i>REY</i> calculadas numéricamente.....	51
Tabla 11. Calculo de aplanamiento o “ <i>flatness</i> ”	53
Tabla 12. Resultados de la prueba de Wilcoxon a la selección de datos.....	55
Tabla 13. Resultados de la prueba de Friedman a los dos valores de <i>PAAS</i>	56
Tabla 14. Resultados de la comparación de anomalías de Ce/Ce*.....	56
Tabla 15-24. Tablas de anomalías calculadas para cada microbialita.....	Anexo III

Resumen

En este trabajo se realizó una reconstrucción paleoambiental a partir del análisis de 10 muestras de rocas calizas de origen microbiano (microbialitas), contenidas en Calizas Cipit -que son elementos re TRABAJADOS recolectados en la Formación San Casiano del Noreste de Italia-, con el fin de obtener datos más precisos del ambiente de depósito de estas rocas a partir de estudios geoquímicos.

El material fue colectado por Sánchez-Beristain y Reitner en las localidades de Misurina (46° 35' 0" N; 12° 15' 89" E) y Alpe di Specie o Seelandalpe (46° 38' 29" N 12° 11' 44" E) en 2008 y procesadas en 2009. Este material se encuentra albergado en la Colección del Centro de Geociencias de la Universidad de Göttingen, Alemania.

Las microbialitas incluyen una gran variedad de depósitos organosedimentarios que precipitan minerales debido a la actividad metabólica (Webb & Kamber, 2000). El término "*leiolite*" hace alusión a una textura microcristalina que no muestra ningún macroentramado diferenciado (Braga et al., 1995). Estas rocas reflejan las concentraciones de elementos del agua en la cual se depositaron, lo cual las hace útiles para análisis geoquímicos.

Se obtuvieron láminas delgadas del material, que fueron sometidas a espectrometría de masa inductivamente acoplada con plasma a ablación láser (LA-ICP-MS) por el Dr. Klaus Simon (técnico del laboratorio de LA-ICP-MS de la Universidad de Göttingen, Alemania) en 2009 y 2012.

La ablación de las muestras por láser fue realizada utilizando un equipo Excimer 193 nm COMPEX 110 equipado con un equipo GEOLAS con potencia de aproximadamente cada 3 J/cm² con diámetro de láser de 120 µm. La muestra fue transportada al equipo ICP-MS DRC II por medio de gas argón.

El procedimiento para obtener las muestras consistió en permitir al láser penetrar en un punto fijo de la muestra sin desplazamiento del rayo. Fueron analizados 28 isótopos con tiempos de retención y series de ablación establecidas (Sánchez-Beristain, 2010). Separadamente, las 13 tierras raras fueron analizadas. El Tantalio no fue considerado debido a sus bajas concentraciones.

Se midió la concentración de distintos elementos, según la clasificación de Wedepohl (1995): Mayores, con más de 1% del peso de la corteza de la Tierra (wT) como Mg, Al, Si, Fe. Elementos Menores con entre el 1% y 0.1% wT como P, Ti, Mn, y Elementos Traza, que constituyen menos del 0.1% del wT: S, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, Th y U, entre los cuales se encuentran las tierras raras + Itrio (REY): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Yb y Lu.

En este estudio se trabajó a partir de los datos arrojados por el LA-ICP-MS: haciendo la estadística descriptiva de los datos, obteniendo relaciones geoquímicas, e interpretándolas para obtener las condiciones paleoambientales

del ambiente de depósito, analizando estadísticamente los resultados obtenidos con distintos métodos presentes en la literatura.

Las 10 microbialitas que se analizaron en este estudio fueron revisadas para encontrar indicadores de diagénesis tardía que pudieran ayudar a reconocer muestras no aptas para el estudio geoquímico debido a su grado de diagénesis.

Se determinó una mineralogía de calcita alta en Mg. La relación Mn/Sr y la baja concentración de Fe y Mn indican una preservación libre de diagénesis tardía.

Las condiciones paleo-Redox obtenidas al analizar las muestras fueron las siguientes: Los valores de Mo indican condiciones anóxicas en las microbialitas 1, 5-10 e indican valores óxicos para las microbialitas 2-4. En la comparación gráfica de Ni/Co vs. V/Cr se observaron ambientes óxicos en las microbialitas 2-4, y con algún grado de disoxia y anoxia en las otras microbialitas. En la comparación de Ni/Co y V/V/(V+Ni), se muestran condiciones óxicas para las microbialitas 3 y 4; disódico/ódicas para la microbialita 2, y con mayor grado de anoxia en el resto de las microbialitas.

El análisis de terrígenos refleja la excelente viabilidad de las muestras para análisis de Tierras Raras + Itrio (*REY*), mostrando un bajo grado de aporte continental.

Se encontraron las siguientes anomalías de *REY*: valores de Gd relacionados con agua marina. Al graficar los valores de Ce/Ce* obtenidos con la fórmula de Olivier y Boyet (2005), la anomalía de La/La* muestra ambientes marinos para todas las muestras, mientras que la anomalía de Ce/Ce* muestra ambientes óxicos para las microbialitas 2-4.

Además de obtener las condiciones paleoambientales, se analizaron las diferencias estadísticas entre 3 métodos de selección de datos, entre los cuales no se encontraron diferencias estadísticamente significativas.

Se analizaron las diferencias estadísticas entre el uso de la normalización propuesta por McLennan (1989) y Byrne & Sholkovitz (1996), en las cuales se encontraron diferencias estadísticamente significativas.

Las anomalías negativas de Ce, al ser calculadas de manera gráfica muestran valores anóxicos para las muestras 1, 5 y 10, resultados consistentes con los métodos redox calculados con V, Ni, Co, Mo.

En este estudio los datos fueron analizados con el paquete estadístico Excel (Office 2007), desarrollado por Microsoft para obtener la estadística descriptiva. Los análisis de los distintos tratamientos fueron realizados en el software estadístico SPSS versión 15 (*Statistical Package for the Social Sciences*, desarrollado por IBM), bajo la metodología indicada por Juárez et al. (2002).

Introducción

Objetivo Primario

Obtener información sobre las condiciones paleoambientales donde se depositaron las microbialitas leiolíticas de la Formación San Casiano, a partir de análisis geoquímicos de elementos mayores (Si, Al, Fe y Mg), elementos menores (Ti, Mn, y P) y Traza (S, V, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, Th y U) incluyendo tierras raras + Itrio (*REY*).

Objetivos Particulares

Analizar la preservación de las muestras, el cambio en la mineralogía, las características geoquímicas, la contaminación por terrígenos y la viabilidad de las muestras para el análisis de tierras raras + Itrio (*REY*).

Analizar la congruencia de las condiciones Redox obtenidas mediante *REY* y otros elementos traza (V, Ni, Mo, Co, Cr).

Analizar la congruencia de los resultados paleoambientales obtenidos al procesar los datos mediante tres métodos estadísticos (media, moda y moda cuando el coeficiente de varianza sea igual o mayor a 10%) y al utilizar dos distintos valores de *PAAS* (*Post Archean Australian Shales*; McLennan, 1989; Byrne y Sholkovitz, 1996) para estandarizar los valores de *REY*

Justificación

Este estudio es importante debido a que aumenta el conocimiento del ambiente de depósito en el cual se desarrollaron las microbialitas leiolíticas estudiadas. Al precisar las condiciones del ambiente de depósito se corroboran las condiciones en las que estas bioconstrucciones se desarrollaron durante el Triásico Medio-Superior.

El método utilizado en este estudio fue la espectrografía de masa acoplada inductivamente con plasma a ablación con láser (LA-ICP-MS). Si las muestras no están libres de diagénesis tardía, este método puede ayudar a obtener una interpretación paleoambiental precisa a través de proxies geoquímicos.

Las microbialitas están contenidas en las Calizas Cipit, que son elementos retrabajados de la Formación San Casiano. Al obtener información complementaria y precisa sobre el ambiente de depósito en donde se precipitaron las microbialitas es posible inferir las condiciones físico-químicas que prevalecían en los ambientes de depósito donde se originaron las Calizas Cipit.

Además es importante debido a que no se han conducido este tipo de estudios en México. Se decidió utilizar muestras italianas debido a que las Calizas Cipit ya habían sido procesadas y el material se encontraba en Alemania. Cuatro de las muestras ya habían sido sometidas al LA-ICP-MS y el análisis de la totalidad de las muestras no reflejó un costo para la UNAM.

Es importante indagar sobre la pertinencia de la reconstrucción paleoambiental y de cómo puede cambiar nuestra interpretación de los datos a partir de las bases bibliográficas utilizadas.

En el caso del análisis geoquímico de microbialitas, la falta de procesos estadísticos de los datos más allá de la estadística descriptiva, se encuentra ampliamente difundido (e.g. Webb & Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004).

Es por ello que en este estudio se comparan estadísticamente distintos aspectos del procesamiento de datos que usualmente no son evaluados en otros estudios

geoquímicos, como por ejemplo el corroborar si la desviación en las mediciones influye en los resultados.

Con base en lo estipulado en la literatura (Eggins et al., 1997 y Kamber et al., 2003), se usa la media de los datos o la moda. Asimismo, es necesario elegir la normalización que se dará a los datos, debido a que existen dos valores diferentes de estandarización (McLennan, 1989; Byrne & Sholkovitz, 1996).

Palabras liminares

En los siguientes párrafos se dará una breve introducción a conceptos sobre aspectos de la geoquímica aquí empleados y sobre el tipo de materiales sedimentarios aquí estudiados.

En este trabajo se realizó una reconstrucción paleoambiental a partir del análisis de 10 muestras de rocas calizas de origen microbiano (microbialitas) de la Formación San Casiano del Noreste de Italia. El material fue colectado por Sánchez-Beristain y Reitner en las localidades de Misurina (46° 35' 0" N; 12° 15' 89" E; microbialitas 1, 2, 4, 5 7 y 8) y Alpe di Specie o Seelandalpe (46° 38' 29" N 12° 11' 44" E; microbialitas 3, 6, 9 y 10) en 2008. Este material se encuentra albergado en la Colección del Centro de Geociencias de la Universidad de Göttingen, Alemania.

Las microbialitas incluyen una gran variedad de depósitos organosedimentarios que precipitan minerales debido a la actividad metabólica microbiana o a la descomposición asociada con materia orgánica en los tapetes microbianos bénticos, que pueden o no incorporar sedimentos. Los estromatolitos son las microbialitas más conocidas (Webb & Kamber, 2000).

Las microbialitas son calizas de grano fino. Según la clasificación de Folk (1959) pueden ser consideradas como micritas porque carecen de elementos alóctonos, como pellets o elementos esqueléticos. Estas rocas tienen tamaño de partícula pequeño, menos de 10 % de partículas embebidas en una matriz micrítica.

Debido a estas características y según la clasificación de Dunham (1962), podrían ser consideradas como *mudstones*, aclarando que los componentes originales eran un tapete microbiano, el cual permitió que se depositaran los carbonatos de calcio.

Esta textura también podría ser considerada como *bindstone*, un tapete algal que atrapa sedimentos, excepto que en realidad en las microbialitas el depósito de carbonatos es mediado (propiciado o permitido por) por el tapete microbiano, no por la incorporación de sedimentos. El término "*leiolite*" fue definido por Braga et al. (1995) y hace alusión a una textura microcristalina que aglutina partículas, pero que no muestra ningún macroentramado diferenciado.

La técnica para realizar las mediciones en las microbialitas fue la espectrometría de masa inductivamente acoplada con plasma a ablación láser (LA-ICP-MS), el cual arrojó la concentración de distintos elementos en partes por millón (ppm).

Un proxy es un indicador indirecto (extraído de un archivo o registro geológico) cuantificable que, por su naturaleza física, química o biológica, está relacionado con diferentes variables paleoambientales o paleoclimáticas y sus oscilaciones reflejan los cambios temporales acontecidos en estas variables (Tenorio, 2011). Es decir, que tiene la función de un paleosensor.

La relación que guardan algunos elementos mayores, menores, traza y tierras raras (*REE*) entre sí y con respecto a la concentración de los mismos en el agua marina actual puede ser usada como proxy de las condiciones que existían en ambientes antiguos.

La viabilidad, en geoquímica, se considera como la evaluación de las muestras para determinar si los resultados arrojados por estas al someterlas a un análisis geoquímico detallado y costoso (LA-ICP-MS) serán datos útiles o si estarán enmascarados ya sea por propiedades de las muestras (aporte de terrígenos), o por alteraciones post deposicionales (diagénesis tardía, intemperismo, etc.).

Los datos geoquímicos de las tierras raras (*REE*) se analizan en forma de anomalías; por ejemplo para la anomalía de Ce es representada como Ce/Ce^* y la

anomalía para cada *REE* es calculada después de normalizar los datos y realizar relaciones geoquímicas, dando como resultado anomalías positivas (mayores a 1) o negativas (menores a 1).

Se consideran en este estudio las siguientes condiciones Redox dadas en concentración de Oxígeno molecular por litro de agua para las condiciones de Oxígeno en el agua: >2.0 para las condiciones óxicas, 2.0–0.2 para las condiciones disóxicas, < 0.2 ml para las condiciones subóxicas, y 0ml/l para las condiciones anóxicas. Para las condiciones de euxinia se consideran valores de 0 ml de O₂, y la presencia de H₂S disuelto en el agua. (Tyson & Pearson, 1991. Algeo & Maynard, 2004). Las condiciones reflejadas por estos valores pueden ser interpretadas con ayuda de la relación de las concentraciones de ciertos elementos traza (Rimmer, 2004).

Área de estudio

La región de las Dolomitas

Las calizas Cipit, de las cuales se obtuvieron las 10 muestras analizadas fueron obtenidas de las localidades de Misurina (microbialitas 1, 2, 4, 5 7 y 8) y Alpe di Specie o Seelandalpe (microbialitas 3, 6, 9 y 10) que se encuentran en el noreste de Italia, en la región conocida como las Dolomitas (Figura 1).

Las Dolomitas son una cadena montañosa expuesta al Este de los Alpes del Sur, en la zona del Norte de Italia, cuyo origen corresponde al proceso de orogénesis que se dio cuando el mar del Tethys se cerró (Bosellini et al., 2003). Esta región fue nominada en 2007 y aceptada como patrimonio natural mundial por la UNESCO en 2009 (*World Heritage List* (UNESCO), 2010).

Según el *Dolomites Nomination Committee* de la UNESCO (2008), la historia del estudio de las Dolomitas comienza en 1789, el año en el cual Deodat de Dolomieu identificó las propiedades del mineral dolomita, constituyente principal de las rocas que conforman estas montañas. Las Dolomitas fueron nombradas en su honor unos años más tarde por Nicolas de Saussure, quien analizó muestras provenientes de estas montañas en el laboratorio. Otro episodio importante fue en 1822, cuando Leopold von Buch estudió la estratigrafía de estas montañas por largo tiempo, con la colaboración eventual de Alexander von Humboldt.

Las Dolomitas empezaron a conocerse mundialmente gracias a los libros de viajes en la región de los Alpes del Sur. Los primeros fueron *Murray's handbook*, de Murray (1838) y *Reisehandbuch durch Tirol*, de Weber (1842). Gilbert y Churchill (1864) publicaron *The Dolomite Mountains*. Este libro difundió el nombre de "Dolomitas", trascendiendo de un nombre común a uno usado en la cartografía oficial, por ejemplo, la guía *The Eastern Alps*, de J. Ball (1870).

Las Dolomitas triásicas son consideradas mundialmente como ejemplos típicos de plataformas carbonatadas antiguas. Desde la segunda mitad del siglo XIX se ha estudiado el área a fondo. Los estudios de Richthofen (1860) y de Mojsisovics en 1879 (Stanley, 2002) ya habían reconocido la naturaleza arrecifal de estas montañas (Bosellini et al., 2003).

Breve reseña geológica

La región de las Dolomitas tuvo un episodio tectonomagmático en el Pérmico-Jurásico. Este episodio dio inicio en el Pérmico, seguido por un episodio de rápida surgencia y vulcanismo en el Triásico Medio. Finalmente, culminó con la apertura oceánica del Jurásico (Bosellini et al., 2003).

Las formas del relieve en la región de las Dolomitas están dominadas por carbonatos triásicos, depositados mayoritariamente del Anisiano al Carniano. Es durante la parte inferior del Carniano (Juliano) cuando la cantidad de carbonatos lodosos se incrementa a medida que la profundidad de la cuenca oceánica disminuye. La última parte de esta evolución arrecifal coincide con la aparición de parches ricos en corales coloniales (escleractínidos) (Bosellini et al., 2003).

La secuencia sedimentaria de las Dolomitas yace sobre un basamento metamórfico y empieza con depósitos continentales del Pérmico Medio con un espesor variable de 50 a 200 m. Estos depósitos son sobreyacidos por rocas transicionales y sedimentos marinos del Pérmico Tardío. Sobre estos sedimentos empiezan los del Triásico Temprano, que consisten en tidalitas y sedimentos de ambientes someros (Russo et al., 1991; Bosellini et al., 2003).

Grandes áreas de las Dolomitas sufrieron erosión subaérea severa durante el Anisiano, seguida por una transgresión marina (Biddle 1984). Durante el Carniano Temprano nuevas plataformas carbonatadas se desarrollaron en las zonas someras (Bosellini et al., 1980).

Las muestras analizadas en este trabajo, y de las cuales se obtuvieron los datos geoquímicos, proceden de dos localidades donde aflora la Formación San

Casiano, en las Dolomitas, provincia autónoma de Bolzano-Alto Adigio (Tirol del Sur, NE de Italia). Las muestras 1, 2, 4, 5, 7 y 8 fueron colectadas en la localidad de Misurina ($46^{\circ} 35' 0''$ N; $12^{\circ} 15' 89''$ E). La otra localidad donde el material fue colectado (microbialitas 3, 6, 9 y 10) es el Alpe di Specie o Seelandalpe ($46^{\circ} 38' 29''$ N $12^{\circ} 11' 44''$ E), una de las más conocidas dentro de las localidades arrecifales triásicas (Sánchez-Beristain & López-Esquivel, 2011) (Figura 1).

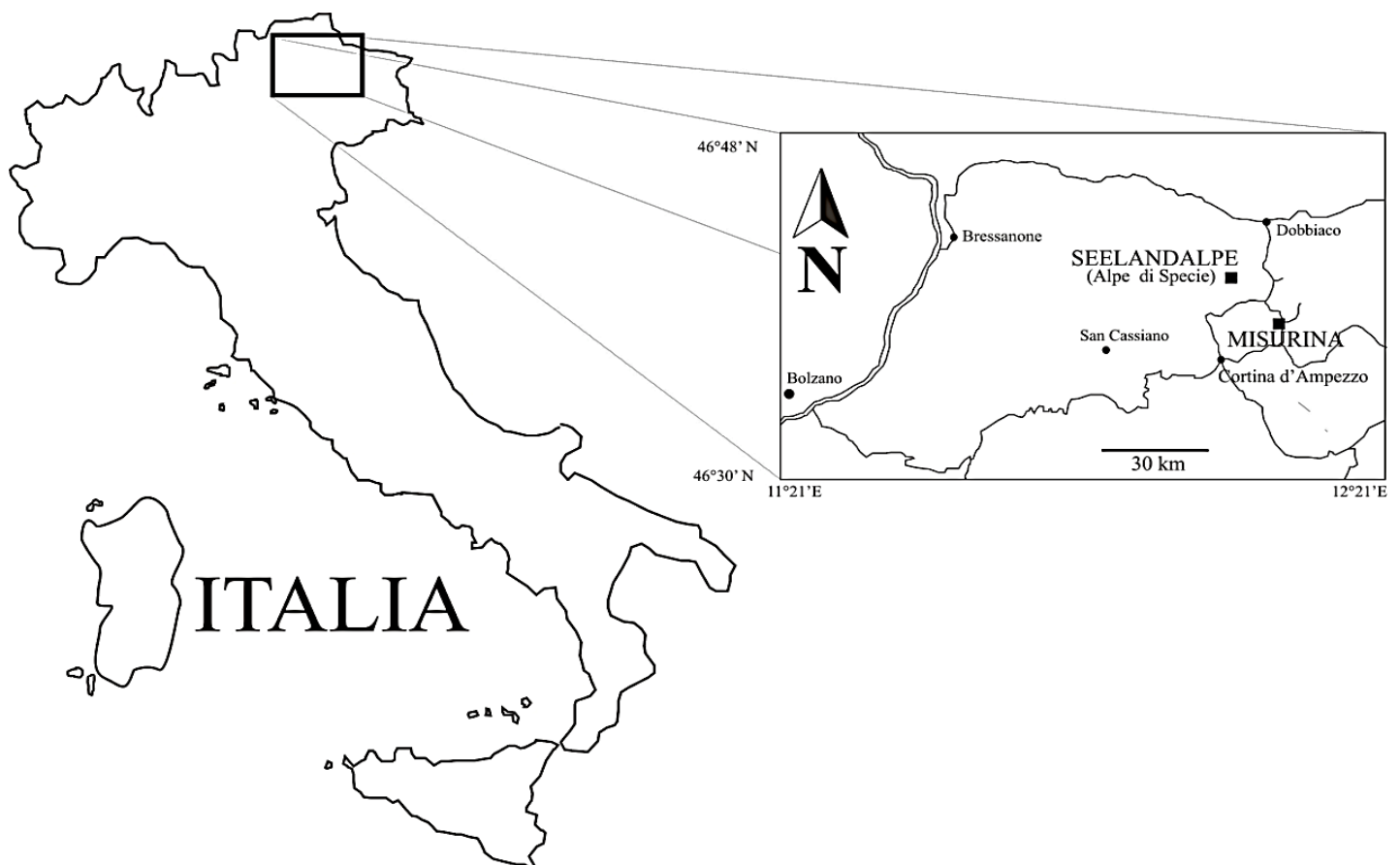


Figura 1: Área de estudio, se representan las dos localidades estudiadas con cuadros negros. Tomada de Sánchez-Beristain & López-Esquivel (2011).

Formación San Casiano

La investigación de la Formación San Casiano empieza en el siglo XIX con los trabajos de Nicolas de Saussure y la investigación estratigráfica de Leopold von Buch y Alexander von Humboldt. Los trabajos de von Richthofen (1860) y von

Mojsisovics (1879), como también se mencionó previamente, son importantes por determinar la naturaleza arrecifal original de estas montañas (*Dolomites Nomination Committee*, 2008).

La Formación San Casiano fue descrita por Ogilvie (1893) y consiste en dos miembros (Ulrichs, 1974; ver Figura 2). En primer lugar, un Miembro Inferior constituido por una secuencia intercaladas de lutitas, margas y calizas depositado durante el final del Ladiniano, (Triásico Medio) y hasta principios del Carniano (Triásico Superior), durante el Cordevoliano. Sobreyaciendo al anterior, se encuentra el Miembro Superior, que está constituido por una secuencia de lutitas, margas y calizas (en las cuales se encuentran incluidas las Calizas Cipit que son elementos retrabajados probablemente provenientes de parches arrecifales, de las cuales se obtuvieron las muestras), depositado durante el Juliano, a mediados del Carniano (Sánchez-Beristain & López-Esquivel Kranksith, 2011; Bosellini et al., 1980; Bosellini et al., 2003). Las secuencias de rocas de los dos miembros son muy parecidas, y la división entre Miembro Superior e Inferior se da por criterios bioestratigráficos con base en amonites: zona aon en el Miembro Inferior y zonas aonoides y austriacum en el Miembro Superior (Ulrichs, 1974) (Ver Figura 2).

La Formación San Casiano sobreyace a la Formación Wengen (secuencia volcánica de tipo flysch). El límite entre estas formaciones es arbitrario, generalmente es tomado como el primer estrato calcáreo dentro de la secuencia vulcanoclástica de tipo flysch. Esta Formación es sobreyacida por dolomía de la Dolomita Dürrenstein (Wendt & Fürsich, 1980).

La Formación San Casiano tiene un grosor de entre 300 y 500m de secuencias intercaladas de estratos de tufita (pseudoflysch), caliza, marga, lutitas con elementos embebidos que rodaron desde la plataforma carbonatada (*Cipit Boulders*).

Ogilvie (1893) realizó la caracterización de la Formación Wengen y la Formación San Casiano. Ogilvie-Gordon (1929) definió las dos subdivisiones de esta última por biozonas de amonites. Ya entrado el siglo XX, los trabajos de Leonardi (1961

y 1967) y Baccelle (1965) se centraron en las facies de la Formación San Casiano (Sánchez-Beristain, 2010).

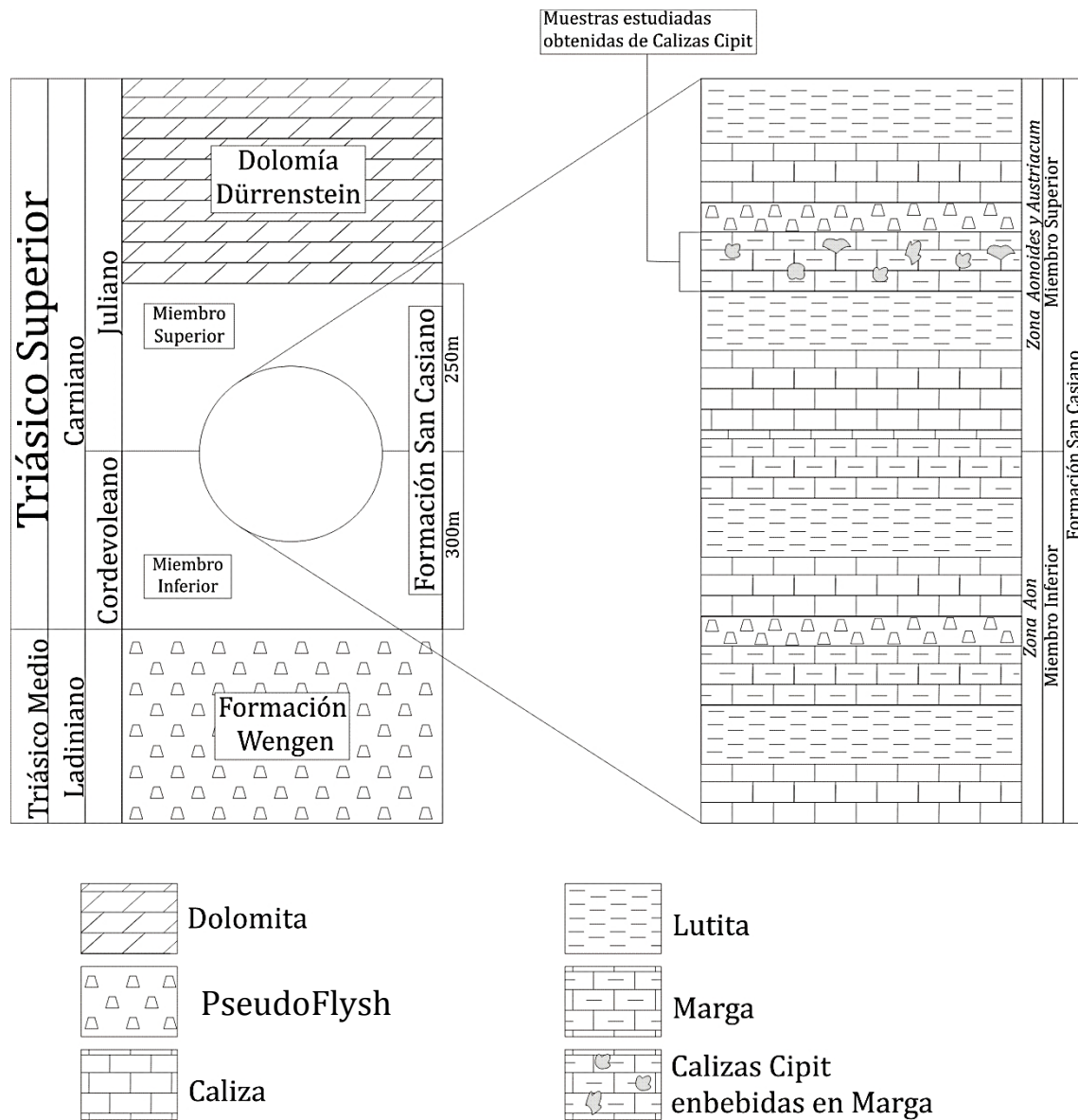


Figura 2. Sección estratigráfica conjunta de la Formación San Casiano (Triásico Medio-Superior) en las localidades de Misurina y Alpe di Specie. La secuencia en ambas localidades es la misma, con espesores de cada estrato cercanos a 50cm, pero su espesor total varía en aproximadamente 50m para cada miembro (mayores en Misurina). Los Miembros Inferior y Superior de la Formación San Casiano se distinguen por biozonación por la presencia de amonites (Ulrichs, 1974): Zona aon en el Miembro Inferior y Zona aonoides y austriacum en el Miembro Superior. Las muestras fueron obtenidas de las calizas Cipit, elementos retrabajados inmersos en marga del Miembro Superior, provenientes ya sea de la Dolomía Casiana o de los parches arrecifales (ver Figura 3).

En la totalidad de la Formación San Casiano están representados los siguientes ambientes: ambientes arrecifales (consistentes en parches arrecifales), cuenca marginal somera, plataforma carbonatada, talud y cuenca profunda. En las localidades estudiadas (Misurina y Seelandalpe) sólo afloran facies de talud y cuenca profunda. Las calizas Cipit embebidas en las margas representan facies de plataforma (bioconstrucciones arrecifales).

En un estudio de facies de toda la Formación San Casiano, Fürsich & Wendt (1977) identificaron las siguientes facies:

(1) Areniscas vulcanoclásticas de laminación cruzada y turbiditas clásticas (pseudoflysch).

(2) (a) Parches arrecifales con extensiones de 10 a 20 m y 10 m de profundidad que en general han sido afectados por la diagénesis.

(b) Secuencias de sedimentos intercalados, influenciados por actividad volcánica y plataformas carbonatadas cercanas, calizas fosilíferas, margas fosilíferas alternadas con dismicritas, tapetes algales, bancos de oolitos y estratos de oncolitos; todo esto con areniscas de grano fino-mediano intercaladas con laminación cruzada y restos vegetales.

(c) Tidalitas cíclicas, dolomías masivas, laminitas algales, pisolitas vadosas y oncolitos retrabajados.

(3) (a) Carbonatos masivos dolomitizados, evidencias de carstificación como cavidades de disolución, sedimentos residuales, costras de limolita.

(b) Masas de detritos marinos estratificados.

(4) Sedimentos arcillosos o calcáreos interrumpidos por turbiditas de origen volcánico o de detritos carbonatados **que están representados en las localidades pertinentes a este trabajo (Figura 3).**

(a) Calizas Cipit (de donde se obtuvieron las muestras estudiadas en este trabajo) consistentes predominantemente de biolitas algales, corales asociados

con calizas pelletales o micriticas (que corresponden a microbialitas, que fueron seleccionadas para el análisis geoquímico).

(b) Sedimentos arcillosos o calcáreos con estratos de oolitos, oncolitos, tufitas y turbiditas, calcarenitas abundantes de bivalvos y gasterópodos.

(c) Tufitas que alcanzan los 300 m con estratos gradados donde se encuentran calciruditas, calcarenitas y calizas Cipit. La mayor parte de los elementos faunales son alóctonos.

(d) Arcillas y calizas con laminación delgada, intercaladas con turbiditas de grano fino; calcarenitas turbidíticas se encuentran esporádicamente.

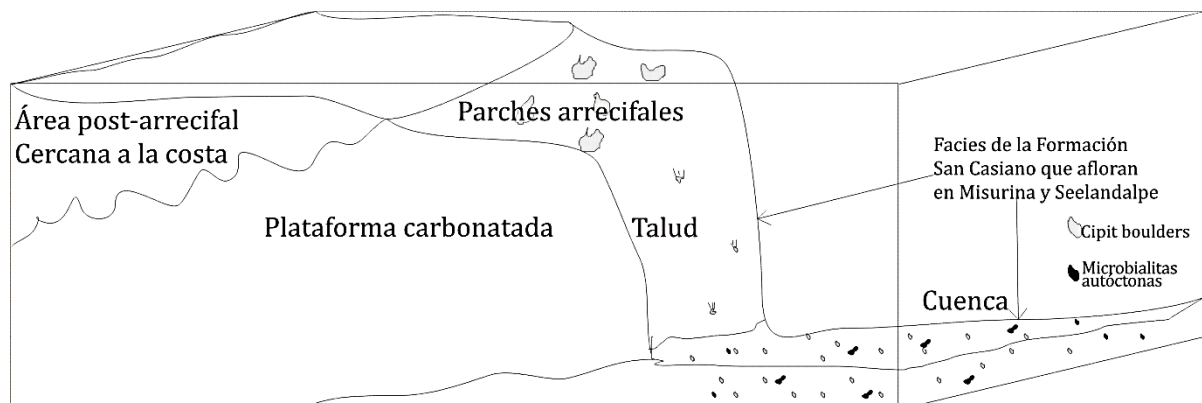


Figura 3. Esquema que representa la diversidad de ambientes en distintos puntos de la Formación San Casiano y aclaración de las facies presentes en las localidades de Misurina y Seelandalpe: talud y cuenca (modificado de Rech, 1998).

Estas facies son interpretadas por Fürsich & Wendt (1977) como los siguientes ambientes de depósito: **(1)** formaciones e islas volcánicas; **(2)** área arrecifal cercana a la costa (a) parches arrecifales; (b) una secuencia de sedimentos variables intercalada entre los parches arrecifales; (c) área postarrecifales de las plataformas carbonatadas; plataforma carbonatada; **(3)** plataforma carbonatada; **(4) cuenca;** (a) Calizas Cipit; (b) cuenca marginal somera; (c) talud (300 m) y (d) cuenca profunda. (Fürsich & Wendt, 1977; Rech, 1998)

La parte menos afectada por la diagénesis son los bloques aislados (Calizas de Cipit, lo cual las hace aptas para estudios geoquímicos) y los parches arrecifales

de Valle di Rimbiano que presentan una fauna muy diversa de esponjas calcáreas, corales, braquiópodos, bivalvos, gasterópodos y equinodermos. Las Calizas de Cipit son relictos erosionados de la plataforma carbonatada.

Grandes partes de la cuenca no son fosilíferas. En la cuenca profunda y partes del talud la fauna consiste sólo en amonites y bivalvos pseudoplanctónicos. El talud y la cuenca profunda carecen de fósiles a excepción de elementos alóctonos y de las Calizas Cipit.

La correlación en la Formación San Casiano es difícil. Los amonites son raros; hay partes empobrecidas o carentes de microfósiles. Por otra parte, el análisis autoecológico puede ser complicado debido a las asociaciones dominadas por gasterópodos.

Es difícil la correlación debido a que antes de 1974 no se tenía la sucesión estratigráfica completa para la sección tipo. La paleoecología también es difícil de interpretar debido a que hay microfósiles retrabajados y el bajo número de elementos autóctonos dificulta las pruebas estadísticas. Finalmente, la morfología de algunos organismos encontrados con frecuencia, como los gasterópodos no es de mucha utilidad al tratar de reconstruir hábitos de vida (Fürsich & Wendt, 1977).

El presente estudio geoquímico es útil para determinar las condiciones ambientales donde se desarrollaron originalmente las Calizas Cipit (Figura 3), debido a que son elementos retrabajados (Figura 4) y las microbialitas contenidas en ellas no reflejan las condiciones ambientales del talud o la cuenca, sino que pueden brindar información muy precisa de las condiciones existentes en la plataforma carbonatada y los parches arrecifales.



Figura 4. Ejemplo de una caliza Cipit, vía <http://blogs.scientificamerican.com>

Objeto de estudio

En este trabajo se aborda el estudio del paleoambiente inferido a partir de indicadores de tipo geoquímico de calizas del tipo de las microbialitas, de textura leiolítica, contenidas en los elementos re TRABAJADOS (calizas Cipit) de la Formación San Casiano, Noreste de Italia. El objeto de estudio en esta tesis, son pues, las microbialitas contenidas en las calizas Cipit.

Microbialitas

Las microbialitas modernas pueden desarrollarse en ambientes marinos y dulceacuícolas, desde ambientes intertidales a profundidades abisales, en ambientes óxicos o anóxicos y pueden aparecer en distintos ambientes de depósito con distintos grados de aporte de sedimento. Por lo tanto, las microbialitas no necesariamente indicadoras de un ambiente de depósito en particular. A pesar de esto, las microbialitas arrecifales tuvieron una distribución particularmente amplia en el pasado en arrecifes someros, grandes plataformas carbonatadas y montículos profundos (Webb & Kamber, 2000).

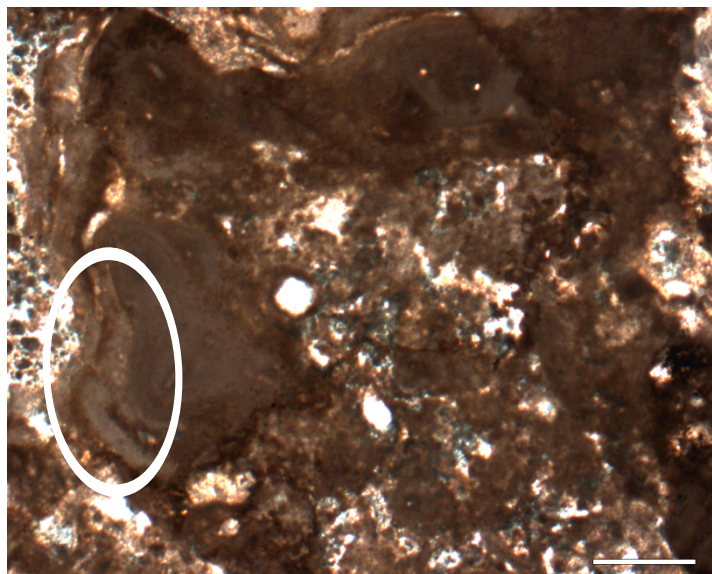


Figura 5. Fotografía de una microbialita (señalada en un círculo blanco, escala =500 μm) bajo el microscopio petrográfico, tomada por Sánchez-Beristain en 2009.

Las microbialitas consisten principalmente en minerales precipitados directamente de agua, normalmente sin fraccionamiento isotópico. El fraccionamiento isotópico de elementos por actividad biológica se presenta cuando los organismos usan preferencialmente un isótopo de algún elemento en su metabolismo. Este fraccionamiento puede cambiar la señal dada por los proxies. Por ejemplo, provocando una excursión negativa del $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos biogénicos (Webb & Kamber, 2000).

Los carbonatos microbianos son formados en microambientes controlados o afectados por materia orgánica viva o muerta; por lo tanto, representan una precipitación inducida biológicamente y no una precipitación biológicamente controlada (esqueletogénesis) (Webb & Kamber, 2000).

Las microbialitas (ver Figura 5), por otro lado también pueden ser consideradas como un tipo de automicritas (Reitner, 1993; Flajs et al., 1995). Éstas se definen como carbonatos de grano ultrafino precipitadas *in situ*. Las automicritas microbialíticas pueden conformar, entre otras, las siguientes bioconstrucciones: estromatolitos con micrita densa o fenestrados, entramados trombolíticos, y entramados masivos relacionados con microbialitas enriquecidas con partículas de mayor tamaño (ooides, peloides, etc.) (Reitner & Neuweiler, 1995).

La definición de estas rocas ha cambiado conforme al estado del conocimiento en la materia. Originalmente el término *mud mound* se refería a carbonatos biodetríticos en áreas como Florida Bay (Reitner & Neuweiler, 1995), aunque antes había sido definido por Aitken (1967) y alterado por Monty (1976), llegando a significar “un megadesarrollo de texturas microbianas” (Reitner & Neuweiler, 1995). En estos *mud mound* se pueden encontrar microbialitas.

Según Burne y Moore (1987), las microbialitas son “depósitos organosedimentarios que fueron acumulados como resultado de una comunidad microbiana béntica que atrapaba e incorporaba sedimentos y detritos y/o formando acumulaciones de minerales precipitados”.

Los procariontes son capaces de concentrar cationes metálicos como parte de una gran variedad de procesos metabólicos, algunos de esos elementos pueden

precipitarse en carbonatos singenéticos. Además las Tierras Raras (*Rare Earth elements: REE*) forman complejos con la materia orgánica como una matriz extracelular de polisacáridos (eps) y materia orgánica muerta. Por ello, los tapetes microbianos pueden aumentar la abundancia local de *REE*. (Northduff et al 2004.)

Este tipo de roca (microbialita) tiene un proceso de formación como el de las automicritas, que comprende glicoproteínas calcificantes probablemente enriquecidas en ácido aspártico y ácido glutámico (Asp y Glu), dando así lugar al desarrollo de estromatolitos, trombolitos y entramados masivos (Burne & Moore 1987), además de leiolitos (Braga et al., 1995).

Las microbialitas pueden incluir sustancias ricas en proteínas en espacios confinados, resultando en estructuras peloidales. El decaimiento de tejidos suaves de esponjas, probablemente enriquecidos con bacterias simbióticas, puede propiciar la depositación de microbialitas (Reitner & Neuweiler, 1995).

Este modo de precipitación de carbonatos corresponde a una mineralización biológicamente inducida y mediada por una matriz, que da normalmente como resultado calcitas altas en Magnesio y en equilibrio isotópico con el medio de depósito (Reitner & Neuweiler, 1995).

Los *REE* pueden incorporarse a los carbonatos precipitándose como $REE(CO_3)_2$, los tapetes microbianos inducen la precipitación de carbonatos incrementando el pH y favoreciendo al CO_3^{-2} como ion inorgánico dominante es importante notar que los *REE* son incorporados a la calcita en lugar del Ca (Northduff et al., 2004).

La mineralización producida por las proteínas liberadas por una película de materia orgánica y bacterias es sugerida como el origen de estas estructuras, relacionadas con episodios de muy bajo aporte de sedimentos y con un desarrollo independiente de luz (Northduff et al., 2004).

La fuente principal de material orgánico parece restringida al ecosistema microbiano como los tapetes o películas bacterianas. Al parecer, la falta de

aporte de sedimentos da lugar a la precipitación rítmica, pero continua y biológicamente controlada, de los estromatolitos. Las tasas de sedimentación intermedias dan lugar a entramados trombolíticos y masivos. En la Formación San Casiano, aunque la mayor parte de la micrita es automicrita, si el aporte de sedimento aumenta, la sedimentación mecánica prevalecerá. La excelente preservación fósil de las organomicritas de las calizas de Cipit del Carniano las hace apropiadas para análisis geoquímicos (Reitner & Neuweiler, 1995).

Las microfacies consisten principalmente en calizas micríticas (60%). Las partes esqueléticas suelen ser menos del 10%. Los cementos primarios son abundantes y consisten en aragonita botroidal, calcita en forma de abanico, cementos isopacos de calcita alta en Magnesio y calcita radial fibrosa (neomórfica). La mayor parte de las micritas en las calizas de Cipit son microbialitas (Russo et al., 1997). Estas rocas (microbialitas) se encuentran contenidas en las calizas Cipit de la Formación San Casiano.

Calizas de Cipit (*Cipit Boulders*)

Distintos conceptos sobre el origen y definiciones de las calizas de Cipit:

Las calizas de Cipit de la Formación Wengen y San Casiano inicialmente fueron consideradas como pequeños cuerpos arrecifales aislados, siendo en realidad bloques erráticos que se desprendieron de los márgenes o de cerca de la plataforma carbonatada y resbalaron por el talud, llegando en ocasiones a la cuenca.

La comunidad de esponjas calcáreas-corales es la mejor contraparte de la fauna de Alpe di Specie que sólo se conoce de los bloques erráticos. Las comunidades coralinas también se encuentran en algunos bloques erráticos en Sasso di Stria (Wendt, 1982).

El origen de las calizas de Cipit del Carniano es probablemente la acumulación de bloques a lo largo del margen de una plataforma y el eventual desplazamiento hacia la cuenca profunda. Muchas calizas de Cipit contienen organomicritas, que

han sido descritas como cubiertas algales o asociaciones trombolíticas encrustantes de bacterias (Flajs et al., 1995).

En grandes partes de la cuenca, son típicos los bloques de caliza o, en casos raros, dolomías de hasta varios cientos de metros cúbicos. Consisten principalmente de biolititas algales y, menos comúnmente, en calizas coralinas que se relacionan con calizas micríticas o peloidales.

Aunque se conoce desde hace décadas la excelente preservación de las calizas de Cipit, pocos estudios geoquímicos se han realizado al respecto. Los análisis geoquímicos pueden ser muy útiles para determinar condiciones paleoecológicas y paleoambientales de los ambientes arrecifales (Sánchez-Beristain, 2010) debido a que los elementos contenidos en las microbialitas reflejan la composición del agua marina y las microbialitas contenidas en las calizas Cipit son útiles para obtener datos geoquímicos, pues no sufrieron diagénesis tardía.

Al emerger y carstificarse, las plataformas carbonatadas sufrieron micritificación total y dilución extensiva. Debido a procesos erosivos se deslizaron de los márgenes de la plataforma, deformando los sedimentos subyacentes en varios grados (Fürsich & Wendt 1977).

Como podemos observar, el concepto de caliza de Cipit ha variado. A pesar del consenso sobre su ambiente de depósito y de que fueron transportadas, la hipótesis sobre su origen ha cambiado, aceptándose para 1997 un origen microbialítico para muchas de estas calizas (Russo et al., 1997).

Las microbialitas son la única forma de estudiar las características y microbiofacies de las plataformas de la Formación San Casiano, ya que escaparon a la dolomitización de la plataforma (Russo et al., 1997).

Los restos esqueléticos presentes en las calizas de Cipit, al igual que las microbialitas, escaparon a la diagénesis. Pero las últimas tienen la ventaja de proveer material adecuado para diversos análisis geoquímicos debido a que en éstas no hay fraccionamiento isotópico (Reitner, 1993; Sánchez-Beristain, 2010),

además pueden proveer información del aporte de terrígenos en los sedimentos y sobre el papel del metabolismo bacteriano en la depositación de los mismos.

Muchas calizas de Cipit fueron poco alteradas por la dolomitización por haberse desplazado hacia el talud, evitando la carstificación que afectó a los parches arrecifales, por ende, reflejan de manera realista lo que fueron los márgenes de la plataforma (Fürsich & Wendt 1977).

Parches arrecifales

La fauna del Miembro Superior de la Formación San Casiano está formada por organismos arrecifales que se conocieron por mucho tiempo a partir de material transportado a los sedimentos de cuenca profunda y talud, estos elementos provienen de pequeños parches arrecifales.

En éstos parches arrecifales se han encontrado 4 principales comunidades faunísticas: la comunidad trombolito-algas calcáreas; la comunidad de esponjas calcáreas-corales; la comunidad Spongiomorpha-Solenomorpha; la comunidad coralina. Estas construcciones, junto con los estromatolitos, probablemente son la fuente de la fauna alóctona (Calizas de Cipit) de la Formación San Casiano.

El parche arrecifal de esponjas y corales se desarrollaba en un ambiente turbulento y muy somero, como lo sugiere la diversidad de organismos constructores de arrecifes, la presencia de estromatolitos y la intercalación de oolitos, oncolitos, areniscas y detritos arrecifales y en condiciones de salinidad normal. El origen de los organismos transportados de la Formación San Casiano puede ser los parches de esponjas-corales o las construcciones de las Dolomías Casianas, que son contemporáneas (Wendt, 1982).

Las plataformas están dolomitizadas. Las calizas de Cipit son muy útiles para los estudios geoquímicos debido a que la dolomitización sólo afecta un volumen restringido de estas por estar embebidas en una matriz impermeable a los fluidos diagenéticos. (Russo et al., 1997)

Material y Métodos

El proceso realizado para analizar las microbialitas contenidas en las Calizas Cipit de este estudio fue similar al proceso que describen Sánchez-Beristain & López-Esquivel (2011). Los datos arrojados por las microbialitas analizadas en este estudio, no fueron analizados ni publicados en trabajos anteriores.

Las Calizas Cipit fueron procesadas por Sánchez-Beristain con el método que se describe detalladamente en Sánchez-Beristain & López-Esquivel (2011). A continuación se describe de manera breve el proceso seguido por los autores: Obtención láminas delgadas de cada caliza en formato 10 x 15 cm y 7.5 x 10 cm, determinación del estado de preservación por medio de análisis de microfacies y catodoluminiscencia fría.

Los autores seleccionaron para el análisis geoquímico las contrapartes pulidas de las láminas delgadas con buena preservación en donde se observaban microbialitas. La ablación de las muestras por láser fue realizada utilizando un equipo Excimer 193 nm COMPEX 110 equipado con un equipo GEOLAS (controlador de forma del haz, homogeneizador del haz y controlador de diámetro de salida) aproximadamente cada 3 J/cm² con diámetro de láser de 120 µm. La muestra fue transportada al equipo ICP-MS DRC II por medio de gas argón.

28 isótopos fueron analizados con tiempos de retención de 20 milisegundos (ms). Las series de tiempo de ablación tuvieron una duración de 165 s, que incluyeron 402 puntos de lectura (PL). Sólo se consideraron las mediciones incluidas entre 10 y 130 s (280 PL en total) después del inicio de la ablación. Separadamente, las 13 tierras raras fueron analizadas.

La estandarización y cuantificación fue realizada tomando el estándar NBS610. El isótopo interno utilizado fue ⁴³Ca. El procedimiento para obtener las muestras consistió en permitir al láser penetrar en un punto fijo de la muestra

sin desplazamiento del rayo. El Tantalio no fue considerado debido a sus bajas concentraciones.

Los datos proporcionados por Sánchez-Beristain, con la metodología descrita anteriormente, son analizados en este estudio utilizando el paquete estadístico Excel (Office 2007), desarrollado por Microsoft. Las actividades realizadas por Sánchez-Beristain y las actividades realizadas en este trabajo se muestran en la Figura 6. En cada serie de datos se obtuvieron las medias de tendencia central y el coeficiente de variación de los valores dados en los PL de cada isótopo medido.

Se realizaron todas las proporciones geoquímicas por triplicado, utilizando como datos la media de los datos, la moda de los datos y una selección mixta que consistió en utilizar la media de los datos siempre y cuando el coeficiente de variación no sobrepasara o fuera igual a 10%.

Se analizaron los datos obtenidos al utilizar la media aritmética para evaluar la preservación de cada microbialita, además de la reconstrucción paleoambiental que pudiera obtenerse sin el análisis de las Tierras Raras + Itrio (*REY*). Además de obtener de manera gráfica los valores Redox determinados por V, Cr, Ni, Co.

Se evaluó también la viabilidad (grado de diagénesis tardía y el aporte de terrígenos en el ambiente de depósito) de las muestras para el análisis de *REY*. Se procedió a normalizar los datos de *REY* con los estándares de *Post Archean Australian Shales (PAAS)* (McLennan, 1989; Byrne & Sholkovitz, 1996). Se obtuvieron las anomalías de *REY* matemáticamente y gráficamente.

Para determinar si existían diferencias estadísticamente significativas se determinó si los datos obtenidos mostraban una distribución normal. En este trabajo no se utilizó el análisis de Kolmogorov-Smirnov, que es utilizado usualmente para evaluarla si un conjunto de datos tiene una distribución normal, debido a que se analizaron siempre grupos de menos de 30. Por lo cual se utilizó el análisis de Shapiro-Wilk (Juárez et al., 2002).

El análisis para grupos con un número de datos menor a 30 puede llevarse a cabo con una prueba t o una prueba de Wilcoxon, dependiendo de la

normalidad de los grupos de datos, si se comparan 2 grupos pareados. La prueba de Friedman es útil para comparar un número “k” de grupos pareados, cuando no hay normalidad en los grupos de datos (Juárez et al., 2002).

Todos los análisis de los distintos tratamientos fueron realizados en el software estadístico SPSS versión 15 (*Statistical Package for the Social Sciences*, desarrollado por IBM), bajo la metodología indicada por Juárez et al., (2002).

Se evaluó la congruencia de los resultados al utilizar la media, moda o datos mixtos además de evaluar la congruencia entre los resultados arrojados por elementos traza y REY utilizando los distintos datos y distintas fórmulas presentes en la literatura.

Después se procedió a hacer la reconstrucción final del paleoambiente utilizando los resultados más congruentes.

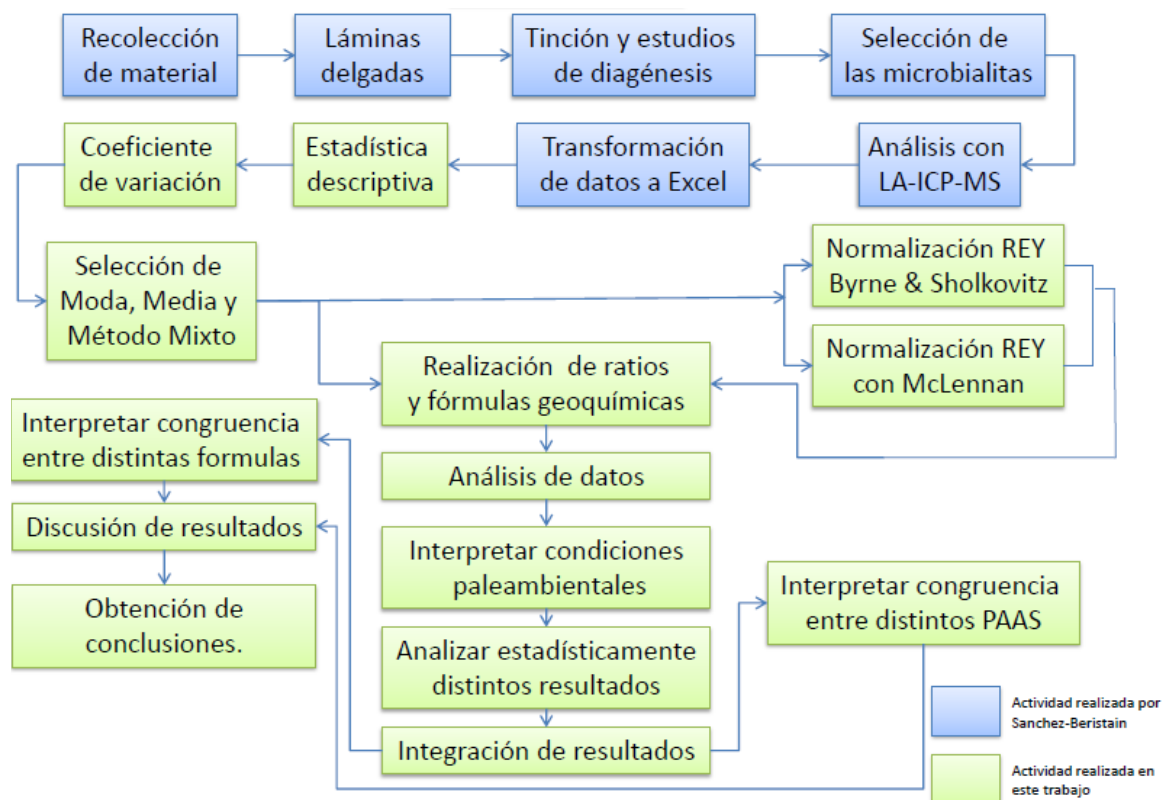


Figura 6. Métodos seguidos en este trabajo.

Geoquímica (Marco teórico general)

Importancia de la Geoquímica

La geoquímica nos permite indagar en aspectos paleontológicos como la relación de los organismos con las condiciones físico-químicas de su medio con una gran precisión. Tradicionalmente, los estudios paleobiológicos y paleoecológicos se establecían en un marco estrictamente basado en rocas y asociaciones fósiles; por ejemplo, en estudios sobre la polinización por insectos (Crepet, 2007), comunidades del mar profundo (Oji, 2007), sobre zooplancton (Rigby & Milsom, 2007), etc.

Sin embargo, recientemente es posible reconstruir esta información de manera más precisa con ayuda de la geoquímica, sin menospreciar el conocimiento que proviene de disciplinas como la estratigrafía, la tafonomía, etc. Por ejemplo, en trabajos que refieren distintos aspectos como batimetría (Orr, 2007) o de tafonomía (Wilson, 2007).

Ciertos trabajos concluían condiciones anóxicas con base en condiciones como la presencia de pirita y ausencia de bioturbación (Levin et al., 2003). La comprobación de estas condiciones con gran detalle es posible con ayuda de indicadores redox geoquímicos como las relaciones de V/Cr, Ni/Co y V/(V+Ni) (Rimmer, 2004).

Otras implicaciones de la geoquímica son por ejemplo el determinar la ubicación de cierto organismo en la cadena alimenticia, el tipo de alimentos consumidos, la ubicación geográfica de su hábitat, etc. Por ejemplo, en la paleodieta obtenida para neandertales y humanos por Richards & Trinkaus (2009).

Estos estudios, aunados a los tradicionales en los cuales estos aspectos se verían desde una aproximación de caracteres morfológicos (por ejemplo, hábitos predatorios de dinosaurios maniraptores (Gishlick, 2007) o de felinos dientes de sable (Van Valkenburgh, 2007)), permiten una aproximación más precisa a la realidad.

A pesar de que las herramientas geoquímicas para entender el pasado permiten discernir entre una amplia gama de condiciones paleoambientales, es recomendable efectuar de igual forma una gama lo más completa posible de análisis, que cubra la determinación de todas las condiciones posibles en un paleoambiente.

La historia de la composición química del agua oceánica puede ser reconstruida a través de proxies en fases que se precipitaron del agua marina. Por ejemplo, conchas de braquiópodos articulados, carbonatos, etc. Un prerrequisito para descifrar la composición del agua marina antigua es que la muestra esté libre, tanto como sea posible, de alteraciones diagenéticas o metamórficas (Korte et al., 2005).

El grado de preservación puede ser obtenido por el análisis de elementos traza, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y/o catodoluminiscencia. Las micritas y cementos marinos también son buenos proxies, debido a que no sufren fraccionamiento isotópico debido a actividad biológica y registran la composición del agua donde se precipitaron (Webb & Kamber, 2000).

Elementos Traza

Los elementos traza se describen como elementos químicos que tienen una abundancia baja en el planeta, es decir, menos del 0.1% del peso de la Tierra (<0.1% wT.) (Trace-Element Geochemistry MIT Open Course). De este modo, quedan separados de los elementos mayores (más del 1% wT.) como; Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na y K, y de los elementos menores (0.1-1% wT.) como Ti, Mo, P, C.

Los elementos traza usados para hacer inferencias paleoambientales a partir de carbonatos son Sr, Mg o a veces Mn. Para proxies de paleo óxido-reducción (paleoredox), se utilizan también Mo, Ni, Co y V, debido a que son elementos multivalentes, así como también las tierras raras (de las cuales se hablará en el apartado Tierras Raras + Itrio (*REY*)).

La incorporación del Sr a las calizas depende de varios factores, como la mineralogía primaria, la temperatura del agua, la salinidad, los efectos bióticos y el contenido promedio de Cs/Sr en el agua marina. El Sr es muy susceptible a los cambios diagenéticos (Flügel et al., 2004).

La incorporación de Mn en los carbonatos marinos depende de factores como la mineralogía primaria, controles cristalográficos, concentración de Manganeseo en el agua marina, condiciones Eh, materia orgánica y procesos microbianos.

Según Flügel (2004), es posible asumir que hay una relación entre el contenido de tierras raras de los carbonatos y la concentración de estos elementos en el agua marina de la cual se precipitaron. Según el mismo autor las tierras raras pueden ser indicadoras o útiles para efectuar inferencias y efectuar inferencias sobre los siguientes aspectos:

Condiciones de depósito

- Diferencia condiciones físico-químicas pre y post-deposicionales.
- Factores paleoambientales.
- Paleosalinidad.
- Paleobatimetría.
- Diferencias entre sedimentos producto de ambientes de alta y baja energía.

Mineralogía primaria

- Reconocer mineralogía original de micritas y microsparitas (las micritas originalmente aragoníticas están enriquecidas en Sr, mientras que las calcíticas tienen valores bajos de Sr).
- Reconocer la composición aragonítica o calcítica original de fósiles.

Diagénesis

- Rastrear diagénesis marina, meteorítica y post-enterramiento.
- Reconocer meteorización (enriquecimiento de Fe y Mn y reducción de la concentración de Sr y Na).

- Comprobar posible diagénesis de conchas usadas para estudios isotópicos.

Patrones sedimentológicos

- Reconocer el vaciamiento de una cuenca (niveles decrecientes de Sr).
- Reconocer pausas en la sedimentación.
- Distinguir aporte de sedimentos alóctonos (detritos ricos en silicatos) y autóctonos o marinos.
- Entender las secuencias de carbonatos estatificados.

Arrecifes y plataformas carbonatadas

- Diferenciar los sedimentos carbonatados formados en las distintas partes de un arrecife.
- Diferenciar las plataformas internas y externas.

Estratigrafía

Delimitación de límites estratigráficos

- Establecer correlaciones quimioestratigráficas ([Sr] y [Mg]).

Fluctuaciones paleoceanográficas a corto y largo plazo

- El contenido de Sr indica variaciones a largo plazo influenciadas por la diagénesis, cambios en la proporción de Sr/Ca en el agua marina (aporte hidrotermal), o variaciones a corto plazo controladas por fluctuaciones en el nivel del mar.

Para determinar las condiciones redox, el Molibdeno (Mo) ha sido sugerido como indicador de condiciones anóxicas por Dean et al. (1997), debido a que las concentraciones de Mo aumentan en ambientes reductores (valores mayores a 200 ppm; Rimmer, 2004). Este aumento de concentración se debe a que en condiciones anóxicas y en presencia de H_2S , el MoO_4^{2-} cambia a MoS_4 , el cual puede quelarse con la materia orgánica y así aumentar su concentración (Dean et al., 1997; Morford & Emerson, 1999).

Otros estudios han usado Ni/Co, V/Cr y V/(V+Ni) para evaluar las condiciones paleoredox. Jones & Manning (1994) sugirieron que las proporciones de Ni/Co menores a 5 indican condiciones oxidantes, valores de 5 a 7 indican ambientes disódicos y valores mayores a 7 indicaban condiciones subódicas o anódicas. El Ni y el Co están presentes en la pirita, pero la concentración de Ni decrece con el aumento de sulfuro, probablemente por la quelación de la molécula (Jones & Manning, 1994).

Hatch & Leventhal (1992) utilizan también la proporción de V/Cr: valores menores a 2 indicando condiciones oxidantes, valores de 2 a 4.25 indicando condiciones disódicas y valores mayores a 4.25 indicando condiciones subódicas o anódicas. Estos autores y Rimmer (2004), sugirieron las siguientes interpretaciones para las proporciones de V/(V+Ni): valores de 0.46 a 0.60 indicando condiciones disódicas, valores de 0.54 a 0.82 indicando anoxia y valores mayores a 0.84 indicando euxinia.

El V en condiciones óxicas se encuentra en forma de vanadato (H_2VO_4^-) e interactúa con oxi-hidróxidos de Mn o Fe, en condiciones anódicas y en presencia de H_2S el Fe y el Mn se reducen y el Vanadio cambia a V(IV)O_2^+ (Morford & Emerson, 1999) en este estado el V puede quedar quelado con la materia orgánica (Jones & Manning, 1994). El Cr se deposita sustituyendo al Al en las arcillas o como cromita y es incorporado continuamente en los sedimentos, por esta razón las relaciones geoquímicas aumentan cuando decrece la concentración de O_2 (Jones & Manning, 1994).

Tierras raras + Itrio (REY)

Los lantánidos o tierras raras (*Rare Earth Elements: REE*) incluyen a los elementos a partir del Lantano (La) hasta el Lutecio (Lu). La mayoría de las tierras raras tienen una carga de +3. El tamaño de estos cationes junto a su elevada carga los hace incompatibles (McSween et al., 2003). A estos elementos suele añadirse el Itrio (Y) debido a que tiene un comportamiento químico similar).

Los criterios establecidos por German & Elderfield (1990) para identificar un buen proxy geoquímico para el Ce son:

“Relación predecible del estado de oxidación del Ce con respecto al nivel de Oxígeno en el agua marina.

El proxy debe reflejar un registro instantáneo del agua marina.

El proxy debe incorporar *REE* en proporción a los niveles del agua marina.

El proxy no debe estar diagenéticamente alterado.”

Webb & Kamber (2000) establecieron que las microbialitas son útiles para obtener buenos proxies debido a que incorporan *REE+Y* proporcionalmente a su concentración en el agua marina (Webb & Kamber 2000).

La conservación de los *REE* en carbonatos no puede ser asumida. Para medir los efectos diagenéticos se deben realizar pruebas como: catodoluminiscencia, relaciones entre Sr y O, contenidos de Fe y Ca, y patrones de *REE*. La concentración de Mg debe demostrar la preservación de la mineralogía original.

Un indicador útil de la pureza de los carbonatos marinos es la relación Y/Ho mayor a 44; es decir, supercondrítico (siendo 26-28 en condritas). Otro indicador de pureza es la anomalía positiva de La. También la relación entre Y/Ho y la anomalía de Ce es muy marcada, ya que aún con niveles muy bajos de contaminación por terrígenos se reduce significativamente la relación Y/Ho y la anomalía de La (Kamber & Webb, 2001). Las anomalías de *REE* son representadas como N/N^* siendo N cualquier *REE*. Las implicaciones paleoambientales y la forma de calcular las anomalías se muestran más adelante en este apartado.

Una acumulación mayor a 1% de terrígenos puede enmascarar la señal de *REE*, reduciendo la anomalía de Ce y el enriquecimiento de las tierras raras pesadas (*HREE*) con respecto a las tierras raras medias (*MREE*) y las tierras raras ligeras (*LREE*) (Olivier & Boyet, 2006).

La abundancia natural de las tierras raras en roca caliza varía con un factor de 30. Para facilitar la comparación, las concentraciones de tierras raras en rocas son normalizadas dividiéndolas entre la concentración presente en otras rocas (usualmente meteoritas o esquistos; McSween et al., 2003).

Para la normalización de las calizas se usa el estándar de *Post Archean Australian Shales (PAAS)* (Bolhar et al., 2004).

El Europio (Eu) es el único elemento de las tierras raras que existe en un estado divalente (Eu^{2+} o Eu^{3+} , dependiendo de las condiciones redox). El Eu^{2+} actúa parcialmente como un elemento compatible por tener el mismo tamaño y carga que el Ca^{2+} (McSween et al., 2003).

Bajo condiciones oxidantes, el Cerio (Ce) se oxida a Ce^{4+} (a diferencia de otros iones trivalentes de las tierras raras), disminuyendo su radio iónico y permitiendo que el Cerio se precipite en nódulos de Manganeso (Mn) en los océanos, provocando un empobrecimiento de este elemento en el agua marina (McSween et al., 2003).

El Itrio (Y) y el Holmio (Ho) se presentan en estado trivalente de oxidación y tienen un radio iónico casi idéntico, por lo cual el Itrio tiene un comportamiento muy parecido a las tierras raras (Bolhar et al., 2004) motivo por el cual se puede analizar junto con las tierras raras.

Según Bolhar et al. (2004), la sistemática de las tierras raras + Itrio (*REE+Y* o *REY*) en el agua marina moderna presenta las siguientes anomalías:

Positiva de La en diagramas de *REE+Y* normalizadas con caliza.

Negativa de Ce en diagramas de *REE+Y* normalizadas con caliza.

Positiva de Gd en diagramas de *REE+Y* normalizadas con caliza.

Positiva de Y en diagramas de *REE+Y* normalizadas con caliza.

Empobrecimiento de las (*LREE*) y medias (*MREE*) con respecto a las tierras raras pesadas (*HREE*).

Las anomalías individuales de cada tierra rara se han expresado con respecto a sus vecinos inmediatos, es decir $[REEn/REEn^*]=2REEn/(REEn-1+REEn+1)$. Este principio es aplicado en la geoquímica ígnea, pero se deben hacer ajustes a los cálculos para una interpretación correcta de las anomalías de tierras raras provenientes de ambientes marinos:

$La/La^*= La/(3Pr-2Nd)$ Bolhar et al. (2004).

$Ce/Ce^*=$

- $Ce/(2Pr-1Nd)$ Bolhar et al. (2004).
- $Ce/(La^{2/3}*Nd^{1/3})$ Olivier & Boyet (2005).

$Gd/Gd^*=$

- $Gd/(2Tb-1Dy)$ Bolhar et al. (2004).
- $Gd/(0.33Sm+0.67Tb)$ Nothdurft et al. (2004).

Anomalía de $Y=Y/Ho$.

La relación de *LREE* con respecto a *HREE* se puede expresar como Pr/Yb .

Debido a que las anomalías necesitan de muchos datos para ser expresadas correctamente, es importante tener datos completos; es decir, los valores de todas las tierras raras (Bolhar et al., 2004).

En las Tablas 1 y 2 se puede encontrar una síntesis del marco teórico general de geoquímica, utilizado para procesar los datos, obtener la preservación de las muestras y determinar condiciones paleoambientales en este estudio.

Tabla 1. Resumen de las relaciones geoquímicas utilizadas en este trabajo para verificar la preservación de las señales geoquímicas originales de las muestras.

Indicadores de buena preservación, aporte de terrígenos y viabilidad para estudios geoquímicos				
Tipo de Estudio	Indicador de	Resultados	Inferencia	
[Sr]	Diagénesis tardía	Baja []	Buena preservación de la mineralogía original	Laghi et al., 1984
r ² Sr vs. Al	Diagénesis y aporte de Terrígenos	> 5 < 5	Mineralogía original, bajo aporte de terrígenos Diagénesis tardía alta, alto aporte de terrígenos	Estadístico
r ² Sr vs. Si	Diagénesis y aporte de terrígenos	> 5 < 5	Mineralogía original, bajo aporte de terrígenos Diagénesis tardía alta, alto aporte de terrígenos	Estadístico
Relación Mn/Sr	Preservación de la mineralogía original	> 5% < 5%	Buena preservación de la mineralogía original La mineralogía original ha sufrido alteraciones	Russo et al., 1991
[Fe]	Diagénesis meteórica	Baja []	Muestras libres de diagénesis meteórica	Flügel et al., 2004
[Mn]	Diagenesis metrórica	Baja []	Muestras libres de diagénesis meteórica	Flügel et al., 2004
% Mg	Tipo de roca Carbonatada	> 4% < 4%	Calcita alta en Mg Calcita baja en Mg	Flügel et al., 2004
r ² Al vs. (V, Cr, Ni, Mo)	Viabilidad para estudios Redox	r ² Baja r ² Alta	Buenos indicadores de condiciones redox Elementos afectados por el aporte de terrígenos	Estadístico
[P]	Enriquecimiento de <i>HREE</i>	Baja []	Buena viabilidad	Byrne et al., 1996
r ² Al vs. Si	Origen de la [Si]	Alta (> .8) Baja (< .1)	[Si] influenciada por aporte continental [Si] principalmente biogénica	Estadístico
r ² Al vs. (Zr, Sn, Sb, Cu, Mo, Rb, Ti)	Origen de la concentración de Zr, Sn, Sb	Alta (> .8) Baja (< .1)	[] influenciada por el aporte continental [] influenciada por posible bioacumulación	Estadístico
[Si]	Aplanamiento de patrones <i>REY</i> y aporte de terrígenos	> 1% < 1%	Muestras inviábiles, alto aporte de terrígenos Muestras viables, libres de terrígenos	Van Kranendonk et al., 2003
Th/U	Aporte de Terrígenos	< 0.1	Bajo aporte continental	McLennan, 1989
Y/Ho	Grado diagénesis	35-74	Muestras libres de diagénesis tardía	Bau, 1996
r ² Y/Ho vs. Co/Ni	Alteración de Y/Ho por Redox	Alta (> .8) Baja (< .1)	Y/Ho influenciada condiciones Redox Y/Ho con baja influencia de condiciones Redox	Bau, 1997
[Zr]	Aplanamiento de <i>REY</i>	> 1 ppm	Señales de <i>REE</i> aplanadas, muestras inviábiles	Webb & Kamber, 2000
Pr/Yb	Aplanamiento <i>LREE/HREE</i>	Cerca de 0.5	Viabilidad de las muestras para análisis <i>REY</i>	Olivier & Boyet, 2006
Nd/Yb	Aplanamiento <i>LREE/HREE</i>	Cerca de 0.5	Viabilidad de las muestras para análisis <i>REY</i>	Olivier & Boyet, 2006

Tabla 2. Relaciones geoquímicas utilizadas en el presente estudio para realizar interpretaciones paleoambientales

Indicadores ambientales				
r^2 S vs (Fe, Mn)	Coprecipitación con S	Alta (> .8)	Coprecipitación en condiciones euxinicas	Dean et al., 1997
[Mo]	Condiciones Redox	Baja (< .1) > 200	No hay fenómeno de coprecipitación Ambientes anóxicos	Rimmer, 2004
V/Cr	Condiciones Redox	< 200 < 2	Ambientes óxicos Ambientes óxicos	Morford & Emerson 1999 Rimmer, 2004
V/(V+Ni)	Condiciones Redox	2-4.5 > 4.5 < 0.54	Ambientes disóxicos Ambientes anóxicos Ambientes óxicos	Morford & Emerson 1999 Jones & Manning 1994 Rimmer, 2004
Ni/Co	Condiciones Redox	0.54-0.82 > 0.84 m < 5 5-7	Ambientes anóxicos Ambientes euxínicos Ambientes óxicos Ambientes disóxicos	Jones & Manning 1994 Rimmer, 2004 Dean et al., 1997
Comparaciones	Condiciones Redox	> 7 Ni/Co vs. V/Cr	Ambientes subóxicos o anóxicos Variedad de combinaciones	Rimmer, 2004
Gráficas La/La* numérica	Condiciones de salinidad	Ni/Co vs. V/(V+Ni)	Para Una mejor interpretación de Redox	
Ce/Ce* numérica	Condiciones Redox	Negativa < 1 Positiva > 1	Agua dulce Agua marina	Bolhar et al., 2004 Webb & Kamber, 2000
Eu/Eu* numérica	Condiciones Redox	Negativa < 1 Positiva > 1	Ambientes óxicos Ambientes anóxicos	Bolhar et al., 2004 Webb & Kamber, 2000
Gd/Gd* numérica	Aporte Hidrotermal	Negativa < 1 Positiva > 1	Bajo aporte hidrotermal Aporte hidrotermal alto	Bolhar et al., 2004 Webb & Kamber, 2000
Ce/Ce*/Pr/Pr*	Ambientes marinos	Negativa < 1 Positiva > 1	Poco comprendido con valores de entre 0.30 y 1.15 en microbialitas	Bolhar et al., 2004 Allwood, 2010
	Anomalía de La y de Ce	1er Cuadrante 2do Cuadrante 3er Cuadrante 4to Cuadrante	La- y Ce- La- y Ce+ La+ y Ce+ La+ y Ce-	Bolhar et al., 2004 Webb & Kamber, 2000

Algunos estudios previos en microbialitas

Webb & Kamber (2000) trabajaron con microbialitas arrecifales del Holoceno, analizando *REE+Y* y condiciones redox. A pesar de no contar con la serie completa de valores para todas las tierras raras, sugirieron que la diagénesis afecta en poca medida a las concentraciones *REE*. Sin embargo, la señal de las

REE es afectada en gran medida por la presencia de detritos terrígenos, fosfatos autigénicos marinos o diagenéticos e incrustaciones ferromagnesianas. De este modo, las microbialitas pueden constituir buenos proxies para complementar los estudios de C, Sr y O pues reflejan la composición del agua marina donde se depositaron, en virtud a que en este tipo de rocas las concentraciones de *REE* son poco afectadas por la diagénesis.

Kamber & Webb (2001) trabajaron con microbialitas del Arqueano, obteniendo señales de *REE* con grandes diferencias con respecto a las del agua marina moderna: la ausencia de anomalía de Ce y la anomalía positiva de Eu, las relaciones bajas de Sr radiogénico y relaciones isotópicas de Nd que indican que los océanos del Arqueano eran principalmente anóxicos y dominados por el aporte hidrotermal.

Rimmer (2004) utilizó indicadores paleoredox en calizas negras del Devónico y Carbonífero de los Apalaches. Utilizando tanto Molibdeno como algunas relaciones geoquímicas, tales como Ni/Co, V/Cr y V/(V+Ni) para tratar de discernir el papel de la anoxia en la acumulación de materia orgánica. Estos estudios geoquímicos fueron de la mano con el análisis de carbono-sulfuro-hierro que concordaron en que la anoxia fue el control primario para el depósito de las calizas negras.

Bolhar et al. (2004) caracterizaron sedimentos del Arqueano con base en elementos traza, utilizando valores completos para todas las *REE+Y*, demostrando la importancia de obtener los valores de Pr y Tb para un análisis riguroso y una identificación de sedimentos químicos realmente marinos.

Olivier & Boyet (2006) analizaron elementos traza y tierras raras en microbialitas del Jurásico superior. Los análisis de *REE+Y*, Zr, Pb, Th y U fueron realizados con dos métodos de digestión (sin láser), demostrando la poca o nula contaminación por terrígenos y dando un paleoambiente de aguas bien oxigenadas cuando las microbialitas se depositaron por una película bacteriana en los arrecifes de coral y esponjas.

Kamber & Webb (2007) usaron un sistema de ablación láser acoplado por plasma a un espectrómetro de masa para medir abundancias de metales de transición in situ en muestras de microbialitas del Devónico Tardío. Se identificó un gran enriquecimiento de V, Sn, Cu y Zn, y enriquecimiento menos significativo de Mn, Cd y Cr, en la microbialita *Renalcis*, con respecto a esponjas y cementos (dando evidencias en contra del enriquecimiento equivalente de metales de transición en microbialitas).

Rodríguez-Martínez et al. (2012) estudiaron un estromatolito del Turoniano Superior de la Formación Muñecas, España. Midiendo isótopos estables de Carbono y Oxígeno, además de concentraciones de Al, Si y relaciones de Mn/Sr, que indicaron una buena preservación de este estromatolito marino somero, con una contribución de carbón orgánico derivado de la oxidación de materia orgánica por bacterias reductoras de sulfato.

Estudios geoquímicos de la Formación San Casiano

Korte et al. (2005) realizaron un estudio del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos y braquiópodos para el Carniano, mostrando las tendencias isotópicas para el Triásico. Ellos estudiaron muestras de la Formación San Casiano, encontrando que el registro isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ presenta varias anomalías positivas en el Triásico Temprano, lo cual sugiere cambios en la productividad primaria, seguidas de un periodo estable (Triásico Medio) y una anomalía positiva en el Carniano-Noriano (Triásico Medio- Triásico Tardío), reflejando inestabilidad biológica.

El $\delta^{18}\text{O}$ en braquiópodos muestra que las temperaturas para la Formación San Casiano variaron de 18°C a 34°C con algunos mínimos de 16°C. Según el autor, el aumento de $\delta^{18}\text{O}$ en el Carniano Temprano refleja probablemente el efecto de la disminución de temperatura y aumento en la salinidad (Korte et al., 2005).

Nützel et al. (2010) analizaron el $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de tres conchas aragoníticas de bivalvos (megaldóntidos) de la Formación San Casiano, encontrando una

alteración diagenética mínima; los valores del $\delta^{13}\text{C}$ (de 3.6 a 5.8 ‰) mostraron ciclicidad en dos de las conchas. El $\delta^{18}\text{O}$ mostró valores de -3.6 a -1.4‰, lo cual sugiere una variación estacional de la temperatura entre 24 y 32°C.

Resultados

Se midió la concentración de distintos elementos, según la clasificación de Wedepohl (1995): Mayores, con más de 1% del peso de la Tierra (wT) como Mg, Al, Si y Fe. Elementos Menores con entre el 1% y 0.1% wT como P, Ti y Mn. Elementos Traza que constituyen menos del 0.1% del wT: S, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Mo, Sn, Sb, Th y U, entre estos Elementos Traza se encuentran las tierras raras + Itrio (*Rare Earth Elements + Ytrium; REY*): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Yb y Lu. Las concentraciones en ppm obtenidas para las microbialitas de este estudio se encuentran en la Tabla 3.

Las 10 microbialitas que se analizaron en este estudio fueron revisadas para encontrar indicadores de diagénesis y tipo de mineralogía original (Mn/Sr, [Fe] y [Mn])

Las 10 microbialitas que se analizaron en este estudio arrojaron distintos valores al evaluarse sus concentraciones de Mo y sus relaciones Ni/Co, V/Cr y V/V/(V+Ni).

El análisis de terrígenos (Y/Ho) y de aplanamiento (Pr/Yb y Nd/Yb) fueron realizados para todas las microbialitas.

Para las tierras raras (*REE*) se encontraron distintos valores para las anomalías de Gd/Gd*, Ce/Ce* y La/La*, estos valores varían además al utilizar distintas fórmulas presentes en la literatura.

Se analizaron las diferencias estadísticas entre 3 métodos de selección de datos (prueba de Friedman). Se analizaron las diferencias estadísticas entre los datos normalizados mediante el *PAAS* de McLennan (1989) y los datos normalizados con el *PAAS* Byrne & Sholkovitz (1996) (prueba de Wilcoxon). Se analizaron los resultados de las anomalías de Ce/Ce* (pruebas de Friedman y Wilcoxon)

A continuación (Tabla 3) se presentan los resultados que fueron obtenidos al analizar las 10 microbialitas mediante LA-ICM-MS.

Tabla 3. Resultados de los análisis por medio del LA-ICP-MS en muestras de la Formación San Casiano. 10 microbialitas, Las concentraciones están expresadas en partes por millón (ppm), en M6 la [Rb] no fue medida.

Tabla de medias de concentración en ppm												
	²⁴ Mg	²⁷ Al	²⁹ Si	³¹ P	³⁴ S	⁴⁷ Ti	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni
M1	19470.87	43.99	102.04	113.08	411.74	5.30	20.67	9.02	35.22	122.72	3.92	20.75
M2	20418.04	45.66	103.13	117.48	405.02	4.94	15.92	8.51	29.89	89.32	3.26	11.16
M3	16365.55	37.26	76.51	104.19	394.59	3.08	13.07	8.68	31.70	65.32	4.94	20.06
M4	24081.10	29.47	62.02	110.99	292.70	2.34	14.25	10.04	45.56	70.64	6.50	18.12
M5	26098.93	23.80	67.32	104.12	1083.52	3.01	35.41	8.77	29.39	99.59	0.69	5.30
M6	27900.80	13.39	39.39	113.62	1392.47	1.75	41.17	8.95	26.77	77.66	0.74	6.37
M7	21775.41	18.63	56.62	142.08	1576.01	1.94	45.37	9.13	34.56	90.79	0.70	6.46
M8	28520.76	18.54	46.44	133.51	963.86	1.93	34.13	8.73	34.26	114.95	0.71	3.66
M9	21769.33	16.76	56.02	111.41	1227.60	2.96	45.70	10.36	21.89	85.89	0.75	6.16
M10	26108.66	16.73	61.22	136.46	1139.86	3.17	48.89	9.51	27.69	90.46	0.90	6.58
\bar{x}	23250.95	26.42	67.07	118.69	888.74	3.04	31.46	9.17	31.69	90.73	2.31	10.46
	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	⁸⁹ Y	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo	¹²⁰ Sn	¹²¹ Sb	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr
M1	1.97	5.74	1.36	1266.34	1.59	0.19	210.84	0.71	0.86	1.29	1.56	0.19
M2	1.45	4.70	1.11	1109.15	1.48	0.18	86.42	0.63	0.73	1.46	1.76	0.25
M3	1.80	5.08	0.85	1248.42	1.42	0.13	92.18	0.65	0.80	1.41	1.72	0.23
M4	2.07	4.36	0.70	1648.45	1.10	0.09	146.92	0.81	0.86	1.34	1.62	0.20
M5	2.46	5.73	0.84	1295.16	1.02	0.10	261.12	0.81	0.84	1.26	2.46	0.17
M6	2.59	4.72		1425.17	1.00	0.07	322.91	0.92	1.43	1.14	2.34	0.14
M7	3.00	5.23	0.69	1227.21	0.72	0.07	338.76	0.77	0.95	1.26	2.47	0.17
M8	2.57	7.05	0.65	968.40	1.01	0.08	212.66	0.90	0.72	1.13	2.38	0.14
M9	3.03	5.54	0.75	1064.88	1.65	0.07	223.32	0.79	1.08	1.23	2.46	0.15
M10	3.60	5.23	0.81	1614.09	1.73	0.08	215.46	0.73	1.23	1.08	2.29	0.09
\bar{x}	2.45	5.34	0.85	1286.73	1.27	0.11	211.06	0.77	0.95	1.26	2.11	0.17
	¹⁴² Nd	¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Eu	¹⁴⁶ Gd	¹⁴⁷ Tb	¹⁴⁸ Dy	¹⁴⁹ Ho	¹⁵⁰ Er	¹⁵² Yb	¹⁵³ Lu	²³² Th	²³⁸ U
M1	0.86	0.14	0.06	0.19	0.03	0.18	0.03	0.11	0.13	0.02	0.10	1.15
M2	0.90	0.16	0.04	0.15	0.03	0.17	0.03	0.12	0.14	0.02	0.07	0.90
M3	0.86	0.14	0.02	0.13	0.02	0.15	0.02	0.10	0.13	0.02	0.05	0.86
M4	0.78	0.12	0.02	0.11	0.02	0.13	0.03	0.11	0.11	0.02	0.06	0.86
M5	0.83	0.12	0.05	0.17	0.02	0.16	0.01	0.08	0.12	0.02	0.09	1.26
M6	0.74	0.10	0.04	0.15	0.01	0.14	0.02	0.07	0.10	0.02	0.07	1.17
M7	0.82	0.11	0.05	0.16	0.02	0.16	0.01	0.07	0.12	0.01	0.09	1.62
M8	0.75	0.10	0.04	0.14	0.02	0.14	0.01	0.07	0.11	0.02	0.09	1.16
M9	0.74	0.13	0.08	0.16	0.03	0.19	0.03	0.07	0.16	0.04	0.10	1.45
M10	0.69	0.10	0.05	0.18	0.02	0.22	0.02	0.10	0.19	0.03	0.06	1.50
\bar{x}	0.80	0.12	0.05	0.15	0.02	0.16	0.02	0.09	0.13	0.02	0.08	1.19

Las relaciones geoquímicas calculados para determinar las condiciones redox arrojaron los siguientes resultados (Tabla 4).

Tabla 4. Resultados de las relaciones geoquímicas para obtener las condiciones paleoambientales a partir de elementos traza no REY.

Microbialita 1		Microbialita 2	
Mo	210.84	Mo	86.42
V/Cr	2.29	V/Cr	1.87
V/(V+Ni)	0.50	V/(V+Ni)	0.59
Ni/Co	5.29	Ni/Co	3.42
Microbialita 3		Microbialita 4	
Mo	92.18	Mo	146.92
V/Cr	1.51	V/Cr	1.42
V/(V+Ni)	0.39	V/(V+Ni)	0.44
Ni/Co	4.06	Ni/Co	2.79
Microbialita 5		Microbialita 6	
Mo	261.12	Mo	322.91
V/Cr	4.04	V/Cr	4.60
V/(V+Ni)	0.87	V/(V+Ni)	0.87
Ni/Co	7.67	Ni/Co	8.55
Microbialita 7		Microbialita 8	
Mo	338.76	Mo	212.66
V/Cr	4.97	V/Cr	3.91
V/(V+Ni)	0.88	V/(V+Ni)	0.90
Ni/Co	9.29	Ni/Co	5.16
Microbialita 9		Microbialita 10	
Mo	223.32	Mo	215.46
V/Cr	4.41	V/Cr	5.14
V/(V+Ni)	0.88	V/(V+Ni)	0.88
Ni/Co	8.22	Ni/Co	7.28

Para realizar un buen análisis de las condiciones paleoredox es recomendable graficar los valores obtenidos con distintas relaciones geoquímicas para obtener una interpretación final más adecuada (Figuras 7 y 8). A continuación (Figura 7) se presenta la comparación gráfica de las 10 microbialitas con respecto a las relaciones $(V/Cr)/(Ni/Co)$.

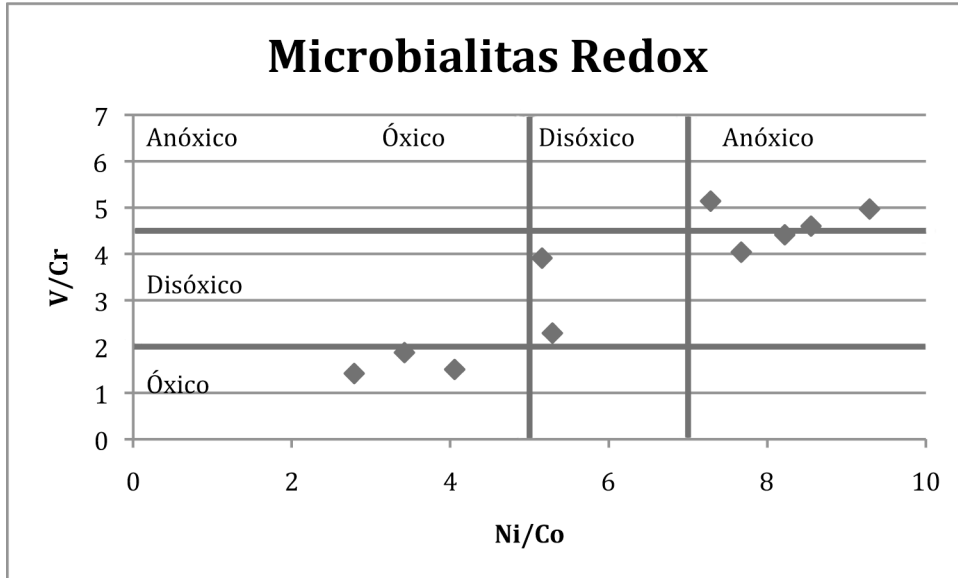


Figura 7. Comparación gráfica de los valores obtenidos para las 10 microbialitas en las proporciones (V/Cr)/(Ni/Co).

En seguida (Figura 8) se muestra la comparación grafica entre $[V/(V+Ni)]/(Ni/Co)$ para las 10 microbialitas, calculadas utilizando la media de los datos, la comparación de estos resultados gráficamente al utilizar la media, moda o selección mixta de datos pueden revisarse en el Anexo I.

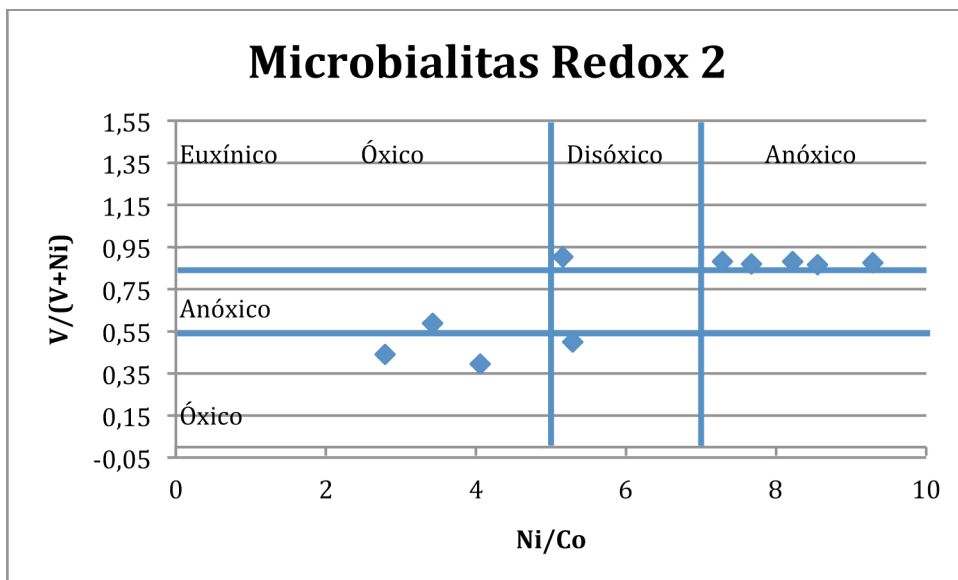


Figura 8. Comparación gráfica de los valores obtenidos para las 10 microbialitas en las proporciones $[V/(V+Ni)]/(Ni/Co)$.

La influencia de terrígenos en las muestras fue evaluada con distintos métodos, la r^2 entre Si y Al se muestra de manera gráfica (Figura 9)

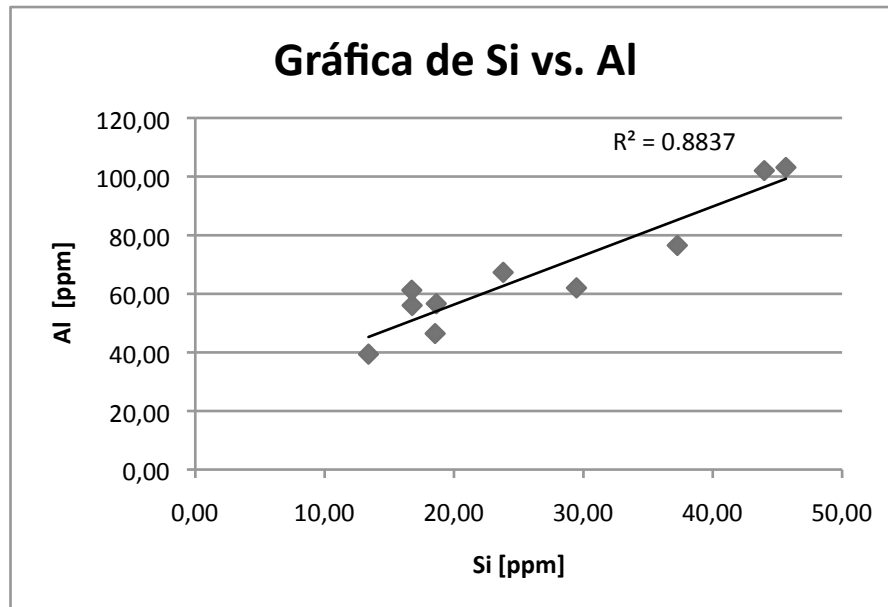


Figura 9. Correlación r^2 entre Al y Si para determinar la influencia de terrígenos.

Otras proporciones que pueden indicar buena viabilidad (que las muestras tienen baja alteración diagenética y bajo aporte de terrígenos y por lo tanto pueden arrojar datos precisos en las pruebas de *REY*) aparecen en la Tabla 5.

Tabla 5. Relaciones y datos para la determinación de la influencia de terrígenos y efectos diagenéticos.

Microbialita 1		Microbialita 2	
Sr	1,266.34	Sr	1,109.15
Fe/Mn	3.48	Fe/Mn	2.99
Mn/Sr	0.03	Mn/Sr	0.03
Y/Ho	54.68	Y/Ho	48.87
Th/U	0.08	Th/U	0.08
Microbialita 3		Microbialita 4	
Sr	1,248.42	Sr	1,648.45
Fe/Mn	2.06	Fe/Mn	1.55
Mn/Sr	0.03	Mn/Sr	0.03
Y/Ho	59.78	Y/Ho	43.18
Th/U	0.06	Th/U	0.06
Microbialita 5		Microbialita 6	
Sr	1,295.16	Sr	1,425.17
Fe/Mn	3.39	Fe/Mn	2.90
Mn/Sr	0.02	Mn/Sr	0.02
Y/Ho	68.77	Y/Ho	66.62
Th/U	0.07	Th/U	0.06
Microbialita 7		Microbialita 8	
Sr	1,227.21	Sr	968.40
Fe/Mn	2.63	Fe/Mn	3.36
Mn/Sr	0.03	Mn/Sr	0.04
Y/Ho	49.32	Y/Ho	68.37
Th/U	0.05	Th/U	0.08
Microbialita 9		Microbialita 10	
Sr	1,064.88	Sr	1,614.09
Fe/Mn	3.92	Fe/Mn	3.27
Mn/Sr	0.02	Mn/Sr	0.02
Y/Ho	65.61	Y/Ho	69.96
Th/U	0.07	Th/U	0.04

La correlación r^2 de distintos elementos con Aluminio aparecen en las Tablas 6 y 7. Esta correlación se hace con Al debido a que su origen es totalmente continental, a diferencia del Si que puede tener un origen biológico.

Tabla 6. Correlación r^2 entre Al y distintos elementos

Correlación r^2			
Si vs Al	0.884	S vs Ni	0.683
Al vs Ti	0.900	Si vs Ti	0.680
Al vs V	0.414	Si vs V	0.737
Al vs Cr	0.102	Si vs Cr	0.143
Al vs Cu	0.437	Si vs Cu	0.580
Al vs Zn	0.031	Si vs Zn	0.048
Al vs Rb	0.877	Si vs Rb	0.660
Al vs Zr	0.910	Si vs Zr	0.900
Al vs Mo	0.368	Si vs Mo	0.523
Al vs Sn	0.701	Si vs Sn	0.583
Al vs Sb	0.285	Si vs Sb	0.404
Al vs Th	0.003	Si vs Th	0.008
Al vs Sr	0.016	Si vs Sr	0.015
Al vs Mg	0.511	Si vs Mg	0.480
Al vs P	0.166	Si vs P	0.087
Al vs S	0.732	Si vs S	0.492
Al vs Mn	0.113	Si vs Mn	0.020
Al vs Fe	0.011	Si vs Fe	0.060
Al vs Co	0.503	Si vs Co	0.259
Al vs Ni	0.595	Si vs Ni	0.395
Al vs Sr	0.015	Si vs Sr	0.035
Al vs Y	0.127	Si vs Y	0.246
Al vs U	0.441	Si vs U	0.166

Tabla 7. Correlación r^2 entre Al y REY

Correlación r^2	
Al vs La	0.69
Al vs Ce	0.75
Al vs Pr	0.69
Al vs Nd	0.71
Al vs Sm	0.72
Al vs Eu	0.09
Al vs Gd	0.00
Al vs Tb	0.23
Al vs Dy	0.00
Al vs Y	0.13
Al vs Ho	0.50
Al vs Er	0.75
Al vs Yb	0.00
Al vs Lu	0.09

Los datos de la normalización de *REY* con distintos *PAAS* se muestran en las Tablas 8 y 9

Tabla 8. Resultados de la normalización de *REY* con los distintos métodos de selección de datos y al *PAAS* de McLennan (1989)

<i>PAAS</i>	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd	¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Eu	¹⁴⁶ Gd	¹⁴⁷ Tb	¹⁴⁸ Dy	¹⁴⁹ Ho	¹⁵⁰ Er	¹⁵² Yb	¹⁵³ Lu
McLennan, 1989	38.20	79.60	8.83	33.90	5.55	1.08	4.66	0.77	4.68	0.99	2.85	2.82	0.43
Microbialita 1													
Normalización													
Media	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05
Normalización Moda	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.07	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05
Normalización Mixta	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.07	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05
Microbialita 2													
Normalización													
Media	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05
Normalización Moda	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05
Normalización Mixta	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
Microbialita 3													
Normalización													
Media	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.05	0.05
Normalización Moda	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.05	0.03	0.01	0.02	0.05	0.02
Normalización Mixta	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.05	0.03	0.01	0.02	0.05	0.02
Microbialita 4													
Normalización													
Media	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06
Normalización Moda	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.07
Normalización Mixta	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.07
Microbialita 5													
Normalización													
Media	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01	0.03	0.04	0.04
Normalización Moda	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.06	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.05	0.05
Normalización Mixta	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.06	0.04	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	0.05
Microbialita 6													
Normalización													
Media	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.05
Normalización Moda	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.04	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Normalización Mixta	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02
Microbialita 7													
Normalización													
Media	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03
Normalización Moda	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.06	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02	0.05	0.02

Tabla 9. Resultados de la normalización de REY con los distintos métodos de selección de datos y al PAAS de Byrne & Sholkovitz (1996)

PAAS	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴² Nd	¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁵ Eu	¹⁴⁶ Gd	¹⁴⁷ Tb	¹⁴⁸ Dy	¹⁴⁹ Ho	¹⁵⁰ Er	¹⁵² Yb	¹⁵³ Lu
Byrne & Sholkovitz 1996	41.00	83.00	10.10	38.00	7.50	1.61	6.36	1.23	5.49	1.34	3.75	3.51	0.61
Microbialita 1													
Normalización Media	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03
Normalización Moda	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
Normalización Mixta	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
Microbialita 2													
Normalización Media	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03
Normalización Moda	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03
Normalización Mixta	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03
Microbialita 3													
Normalización Media	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03
Normalización Moda	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02
Normalización Mixta	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02
Microbialita 4													
Normalización Media	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04
Normalización Moda	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.05
Normalización Mixta	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.05
Microbialita 5													
Normalización Media	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
Normalización Moda	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.03
Normalización Mixta	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03
Microbialita 6													
Normalización Media	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03
Normalización Moda	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
Normalización Mixta	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
Microbialita 7													
Normalización Media	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
Normalización Moda	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02

Las anomalías de REY fueron calculadas de manera numérica (Tabla 10), con las distintas fórmulas presentes en la literatura (en el Anexo IV se muestran las tablas de anomalías para cada microbialita y su variación con la fórmula utilizada y el PAAS utilizado al calcularlas).

Tabla 10. Anomalías calculadas numéricamente calculadas usando la media de los datos y el PAAS de McLennan (1989).

	Anormalidades	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
Fórmula	Bolhar et al 2004 Bau & Dulski 1996 Olivier & Boyet 2005 Nothdurft et al, 2004	La/(3Pr- 2Nd)	Ce/(2Pr-1Nd)		Eu/0.5Sm+0.5Gd	Gd/2Tb-1Dy
			Ce/0.5La+0.5Pr	Pr/0.5Ce+0.5Nd		Gd/0.33Sm+0.67Tb
			Ce/(La2/3 * Nd1/3)			
Microbialita 1	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	2.42	1.10 0.71 0.20		0.96	0.77 0.95
Microbialita 2	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	1.20	0.74 0.67 0.21		1.16	0.88 0.92 0.79
Microbialita 3	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	1.37	0.82 0.69 0.20		1.10	0.95 0.86
Microbialita 4	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	1.56	0.90 0.70 0.20		1.05	1.02 0.98 1.02
Microbialita 5	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	3.82	2.22 1.18 0.32		0.69	0.86 1.45 1.99
Microbialita 6	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	7.91	2.99 1.29 0.34		0.62	0.90 1.64 3.47
Microbialita 7	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	3.50	2.16 1.19 0.32		0.70	0.88 1.78
Microbialita 8	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	8.02	3.05 1.31 0.35		0.61	0.90 1.44 2.32
Microbialita 9	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	3.92	2.42 1.25 0.33		0.66	0.75 1.52 0.71
Microbialita 10	Bolhar et al. Bau & Dulski Olivier & Boyet Nothdurft et al.	-2.80	-2418.96 1.50 0.35		0.41	0.72 2.27 1.43

En la Figura 10 se muestran los patrones de *REE* para una microbialita (ver el Anexo II para observar los patrones gráficos de *REE* en otras microbialitas).

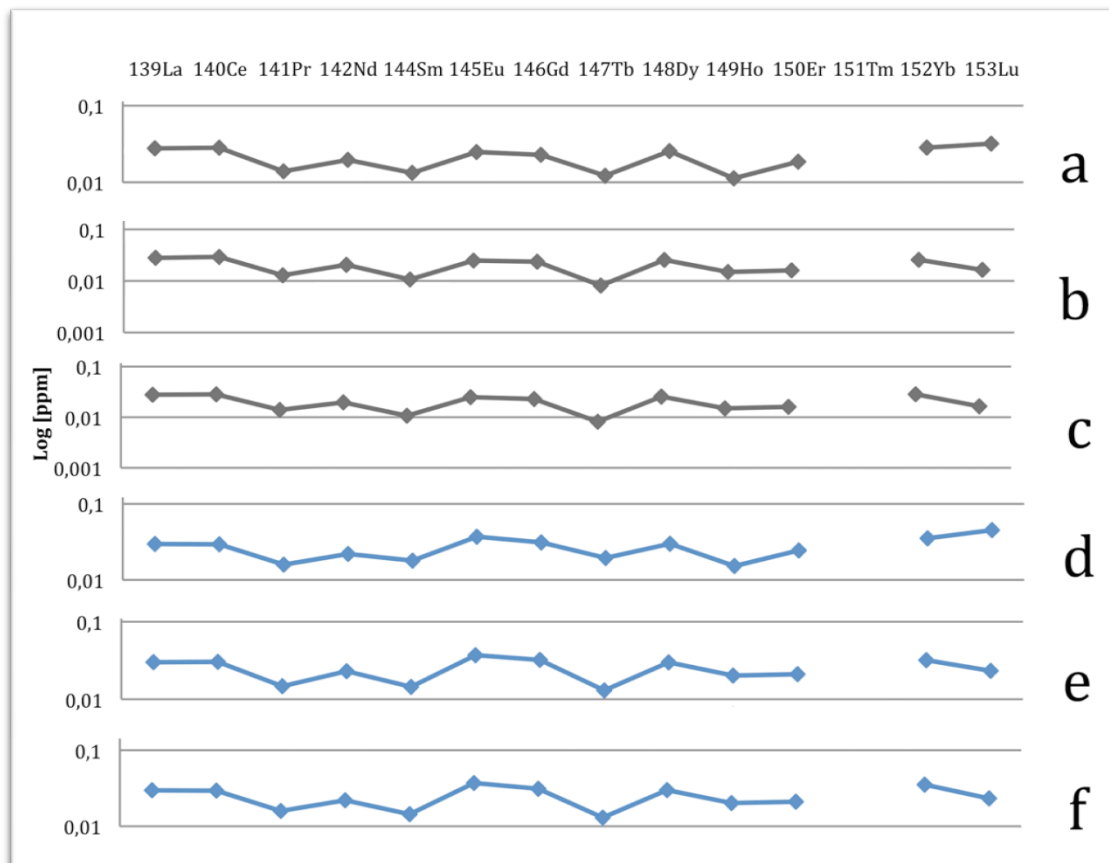


Figura 10. Comparación de los patrones de *REE* obtenidos para la microbialita 6; a, b y c utilizando el *PAAS* de Byrne & Sholkovitz (1996): a) calculado con la moda de los datos, b) calculado con la media de los datos y c) calculado con una selección mixta de los datos. Los patrones d, e y f fueron calculados con *PAAS* de McLennan (1989): d) calculado con la moda de los datos, e) calculado con la media de los datos y f) calculado con una selección mixta de los datos.

El aplanamiento o “*flatness*” de los patrones de tierras raras fue calculado para los datos normalizados con el *PAAS* de McLennan (1989) y de Byrne & Sholkovitz (1996) haciendo la relación Pr/Yb y Nd/Yb.

Tabla 11. Aplanamiento de los patrones de REY calculado para las normalizaciones de McLennan (1989) y Byrne & Sholkovitz (1996)

	Pr	Nd	Yb
McLennan, 1989	8.83	33.90	2.82
	Pr/Yb	Nd/Yb	
M1	0.47	0.55	
M2	0.57	0.53	
M3	0.56	0.55	
M4	0.59	0.59	
M5	0.47	0.59	
M6	0.45	0.62	
M7	0.45	0.57	
M8	0.41	0.56	
M9	0.32	0.40	
M10	0.15	0.30	
	Pr	Nd	Yb
B & S, 1996	10.10	38.00	3.51
	Pr/Yb	Nd/Yb	
M1	0.51	0.61	
M2	0.62	0.59	
M3	0.61	0.61	
M4	0.64	0.66	
M5	0.51	0.66	
M6	0.49	0.69	
M7	0.49	0.63	
M8	0.44	0.62	
M9	0.34	0.44	
M10	0.16	0.33	

Al igual que con las condiciones redox calculadas con V, Ni, Co y Cr es aconsejable el utilizar una aproximación gráfica para obtener la anomalía de Ce y La, graficando los valores de Ce/Ce*/Pr/Pr*.

A continuación se muestra esta aproximación para todas las microbialitas (Figuras 11 y 12):

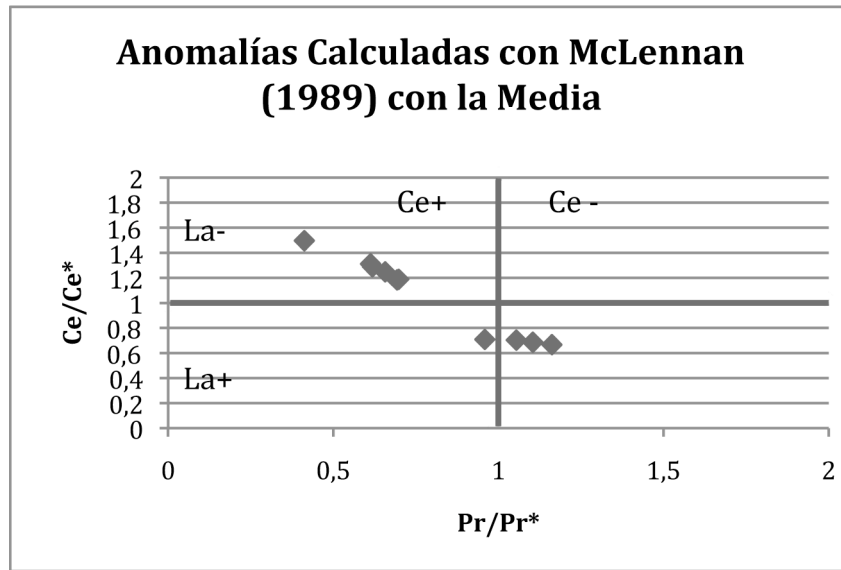


Figura 11. Anomalías calculadas en una gráfica de Pr/Pr^* vs Ce/Ce^* (calculadas según Bau & Dulski, 1996).

Las gráficas individuales de las microbialitas pueden ser revisadas con detenimiento en el Anexo II. En la Figura 12 se muestra el comportamiento de la anomalía de La/La^* al utilizar la fórmula de Olivier & Boyet (2005) para calcular la anomalía de Ce/Ce^* (En el Anexo IV se muestran las gráficas por microbialita utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996) para distintos criterios de selección de datos).

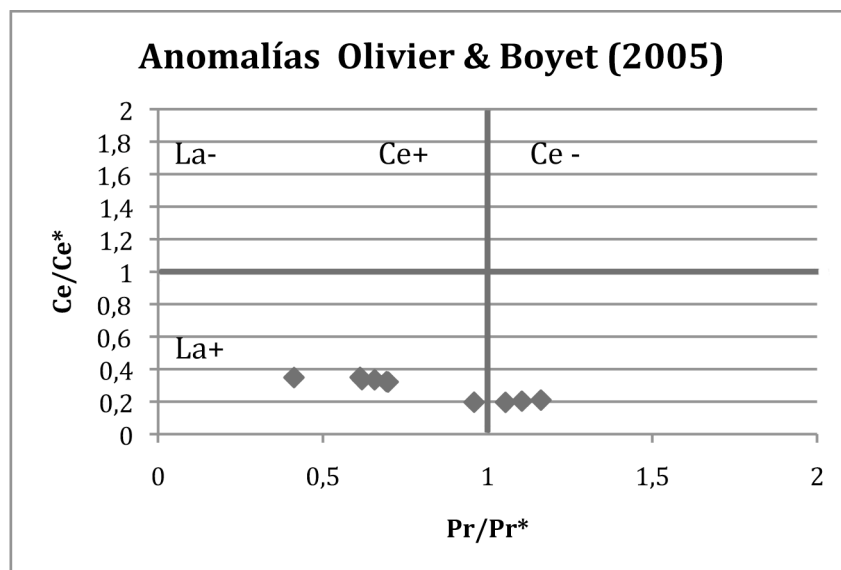


Figura 12. Anomalías calculadas en una gráfica de Pr/Pr^* vs Ce/Ce^* (calculadas según Olivier & Boyet (2005)).

Las gráficas individuales de las microbialitas pueden ser revisadas con detenimiento en el Anexo IV.

Los análisis estadísticos de las diferencias entre los datos arrojados por distintos criterios de selección de datos se dan en la Tabla 12

Tabla 12. Resultados de la prueba no paramétrica de los rangos con signo de Wilcoxon aplicada a los distintos criterios de selección de datos.

Prueba de los rangos con signo de Wilcoxon		
Microbialita	z	Significancia asintótica bilateral
1 media	-3.18	0.001
2 media	-3.18	0.001
3 media	-3.18	0.001
4 media	-3.18	0.001
5 media	-3.18	0.001
6 media	-3.18	0.001
7 media	-3.18	0.001
8 media	-3.18	0.001
9 media	-3.18	0.001
10 media	-3.18	0.001
1 moda	-3.18	0.001
2 moda	-3.18	0.001
3 moda	-3.18	0.001
4 moda	-3.18	0.001
5 moda	-3.18	0.001
6 moda	-3.18	0.001
7 moda	-3.18	0.001
8 moda	-3.18	0.001
9 moda	-3.18	0.001
10 moda	-3.18	0.001
1 mixto	-3.18	0.001
2 mixto	-3.18	0.001
3 mixto	-3.18	0.001
4 mixto	-3.18	0.001
5 mixto	-3.18	0.001
6 mixto	-3.18	0.001
7 mixto	-3.18	0.001
8 mixto	-3.18	0.001
9 mixto	-3.18	0.001
10 mixto	-3.18	0.001

Los resultados al comparar los datos normalizados con el PAAS de McLennan (1989) y de Byrne & Sholkovitz (1996) se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de la prueba no paramétrica de Friedman aplicada a los datos arrojados al normalizar los datos con distintos PAAS.

Friedman con 2 grados de libertad		
Microbialita	Chi-cuadrado	Significancia asintótica
1 McLennan	2.923	0.232
2 McLennan	0.146	0.929
3 McLennan	0.154	0.926
4 McLennan	3.846	0.146
5 McLennan	3.231	0.199
6 McLennan	1.077	0.584
7 McLennan	0.154	0.926
8 McLennan	1.077	0.584
9 McLennan	3.846	0.146
10 McLennan	0.154	0.926
1 Byrne & Sholkovitz	2.923	0.232
2 Byrne & Sholkovitz	0.146	0.929
3 Byrne & Sholkovitz	0.154	0.926
4 Byrne & Sholkovitz	3.846	0.146
5 Byrne & Sholkovitz	3.231	0.199
6 Byrne & Sholkovitz	1.077	0.584
7 Byrne & Sholkovitz	0.154	0.926
8 Byrne & Sholkovitz	1.077	0.584
9 Byrne & Sholkovitz	3.846	0.146
10 Byrne & Sholkovitz	0.154	0.926

Al comparar los resultados de las distintas fórmulas para obtener la anomalía de Ce se encontraron los resultados de la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados de la prueba no paramétrica de Friedman aplicada a las anomalías de Ce/Ce* y la diferencia de medias entre los resultados

Prueba de Friedman			
Ce/Ce*	1 Bolhar et al., 2004	No (0.74)	2 Bau & Dulski, 1996
	2 Bau & Dulski, 1996	No (0.74)	3 Olivier & boyet, 2005
	1 Bolhar et al., 2004	Si (0.005)	3 Olivier & boyet, 2005
Al eliminar la microbialita 10			
1 Bolhar et al., 2004	No (0.74)	2 Bau & Dulski, 1996	
	1.821 Si (0.008)		0.998
2 Bau & Dulski, 1996		3 Olivier & boyet, 2005	
	0.998 Si (0.008)		0.274
1 Bolhar et al., 2004		3 Olivier & boyet, 2005	
	1.821 Si (0.008)		0.274

Discusión

Diagénesis (Sr, Mn)

Un indicador de diagénesis es el bajo contenido de Estroncio en muestras calcíticas y aragoníticas (Laghi et al., 1984, Russo et al., 1991). En el caso de las muestras procesadas, el Sr varía de 968.40 a 1648.45 ppm, lo que indica una buena preservación de la mineralogía original para calcitas altas en Magnesio.

El Sr tiene una correlación r^2 muy baja con Si (0.01535) y con Al (0.01604), lo cual indica que este elemento procede de la mineralogía original de la muestra, y no de aportes de terrígenos.

La Relación Mn/Sr en las muestras presenta valores de 0.02 a 0.04; es decir, menos de 0.05%, lo cual indica una buena preservación. La concentración de Fe encontrada en las microbialitas de este estudio fue en promedio 90.73, junto a los bajos valores obtenidos para Mn, que en promedio fueron de 31.39 ppm, indicando asimismo una buena preservación prácticamente libre de diagénesis meteórica.

Mineralogía (Mg, Fe)

Los valores de Magnesio en las microbialitas revisadas varían de 16365.55 a 28520.76 ppm; es decir, de 16.36 a 28.52% de Mg, lo cual indica una mineralogía de calcita alta en Magnesio, cuyo valor mínimo aceptado es del 4% de Mg, siendo el promedio de las microbialitas de 23.25% (Flügel, 2004; Sánchez-Beristain & López-Esquivel Kranksith, 2011).

El método usual para medir las concentraciones de Magnesio en carbonatos es a través de óxidos. Pero en estudios previos (Sánchez-Beristain & López-Esquivel Kranksith, 2011, Rodríguez Martínez et al., 2012) se ha demostrado la concordancia de los valores obtenidos por el método ortodoxo y las mediciones

obtenidas con LA-ICP-MS, a pesar de posibles errores de normalización provocados por la calibración interna del proceso de normalización con el Ca.

El Hierro varía de 65.32 a 122.72, lo cual muestra valores mucho menores en comparación con aquellos de las alomicritas, que varían entre 7903 y 15784 ppm (Sánchez-Beristain y López-Esquivel Kranksith, 2011). El Mn varía de 21.89 a 45.56 ppm, lo cual es también menor a los valores usuales en alomicritas (984 a 1248 ppm). Los valores encontrados son más parecidos a aquellos reportados por Russo et al. (1997) que a los reportados por Sánchez-Beristain y López-Esquivel Kranksith (2011).

Redox (S, Fe, Mn, Mo, V, Ni, Co, Cr)

La correlación (r^2) que se encontró para el S y Fe fue de 0.27 y para el S y Mn fue de 0, lo cual indica que las concentraciones bajas de estos elementos no fueron afectadas por procesos como coprecipitación con S, fenómeno comúnmente asociado a condiciones reductoras (Jørgensen & Kasten 2006; Sánchez-Beristain y López-Esquivel Kranksith, 2011).

Otros proxies importantes para determinar condiciones redox paleoambientales son las concentraciones y proporciones entre elementos como V, Cr, Ni y Mo; por ejemplo en los trabajos de Hatch & Leventhal (1992) y Rimmer (2004). Se descarta de antemano su posible origen terrigénico, debido a los valores relativamente bajos de la concentración de éstos con el Al: ($r^2 = 0.41, 0.1, 0.59$ y 0.36 , respectivamente).

La concentración de Molibdeno, junto con la de otros elementos como Cd, U, V, Zn y S, es afectada por los niveles de O_2 en el ambiente de depósito, así como por la presencia de H_2S (Hatch & Leventhal, 1992; Rimmer, 2004), siendo indicativo de ambientes reductores al presentar concentraciones mayores a 200 ppm.

Los valores en ppm de Molibdeno son mayores a 200 ppm en las microbialitas 1 y 5-10, mientras que se muestran valores menores en las microbialitas 2 (86.42), 3 (92.18) y 4 (146.92), los cuales podrían reflejar ambientes óxicos para éstas.

En cuanto la proporción de V/Cr, los valores menores a 2 indican ambientes de depósito óxicos, valores de 2 a 4.5 indican ambientes disóxicos y, por último, valores mayores a 4.5 indican ambiente de depósito subóxicos o anóxicos.

Valores de la proporción V/V+Ni mayores a 0.84 indican ambientes euxínicos, mientras que para los ambientes anóxicos se obtendrán valores de 0.82 a 0.54; finalmente, los valores menores a 0.54 son propios de ambientes óxicos.

En el caso de la proporción Ni/Co, los valores menores a 5 indican ambientes óxicos, valores de 5 a 7 se obtienen en ambientes disóxicos, y valores mayores a 7 en ambientes de depósito subóxicos o anóxicos.

Es conveniente efectuar los tres análisis de manera simultánea, para reforzar las interpretaciones y obtener resultados más exactos. Se recomienda siempre utilizar los valores de la proporción Ni/Co como variable independiente (Figuras 7 y 8), debido a que esta la proporción es más precisa que las demás (Rimmer, 2004).

En la Tabla 4 podemos observar que la proporción Ni/Co indica ambientes oxidantes para las microbialitas 2-4, ambiente disóxico para las microbialitas 1 y 8 y un ambiente subóxico o anóxico para las microbialitas 5-7, 9 y 10.

Como se puede apreciar en la Tabla 4, los valores de la proporción V/Cr menores a 2.0 en las microbialitas 2, 3 y 4 indican condiciones óxicas; mientras que para la 1, 5, 8 y 9, condiciones de disóxía (2-4.5), y de anoxia o suboxia para las microbialitas 6, 7 y 10.

Al comparar las proporciones Ni/Co y V/Cr en la Figura 7, podemos observar que hay congruencia en los tipos de condiciones redox de las microbialitas, mostrando valores para ambientes óxicos las microbialitas 2-4, disóxicos para las microbialitas 1 y 8, disóxicos-anóxicos para las microbialitas 5 y 9 y anóxicos para las microbialitas 6, 7 y 10.

Los valores de la relación de V/(V+Ni) (ver Tabla 4) indican ambientes óxicos para las microbialitas 1, 3 y 4; ambiente anóxico para la microbialita 2, y ambientes euxínicos para las microbialitas 5 a 10.

Al observar la gráfica de Ni/Co y V/(V+Ni) (Figura 8), observamos valores de condiciones óxicas para las microbialitas 3 y 4; óxicas-anóxicas para la microbialita 2; disóxico-óxicas para la microbialita 1; disóxicas-euxínicas en la microbialita 8, y anóxicas-euxínicas en las microbialitas 5, 6, 7, 9 y 10.

Otros elementos analizados (S, Ni, P, Si, Al, Zr, Cu, Mo, Th, Ti)

En las microbialitas analizadas el S se encuentra en concentraciones 292.70 a 1576.01 ppm, con un promedio de 888.74 ppm. Estos valores tienen mínimos menores y máximos mayores a los reportados para alomicritas (entre 575 y 962 ppm).

Existe una correlación relativamente alta entre S y Ni ($r^2=0.68$), lo cual podría eventualmente respaldar un origen metabólico relacionado con actividades enzimáticas propias del tapete microbiano (Krüger et al., 2003). No obstante, existe una correlación relativamente alta entre S y Al (0.73), lo cual puede indicar un origen para la mayor parte de las concentraciones del primer elemento a partir de la corteza terrestre. Sin embargo, es necesario considerar que este elemento posee una importancia biológica esencial (Fraustro da Silva & Williams, 1991) y, asimismo, que juega papeles incluso indispensables en el metabolismo primario de algunos organismos, como las bacterias reductoras de sulfato (Methanosarcinales; Krüger et al., 2003).

El P en las microbialitas es en promedio 136.46 ppm, cantidades mucho menores a las reportadas en alomicritas (789 a 1538 ppm), pudiendo así respaldar la selectividad de su incorporación a los tapetes microbianos.

El Si en las microbialitas analizadas tiene concentraciones de entre 39.39 y 103.13 ppm, con un promedio de 61.22 ppm, que es considerablemente menor al reportado para alomicritas (4178 y 6878 ppm). La baja concentración de Si, junto con el bajo contenido de P, hace a estas microbialitas aptas para el análisis de REE+Y. (Bau y Dulski, 1996; Webb & Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004).

La correlación del Si y Al es muy alta (0.88; ver Figura 9) indicando un origen no biogénico para la mayor parte del Si.

El Al varía de 13.39 a 45.66 ppm, siendo su valor medio 26.42, mucho menor a los reportados en alomicritas (1800 a 2828 ppm). El Al se comporta de manera parecida al Si, pero este elemento no tiene una importancia biológica conocida, a diferencia del Si (radiolarios, esponjas, diatomeas). Por esta razón, es posible asumir que es un elemento terrígeno (Wedepohl, 1995).

El Zirconio presenta concentraciones promedio de 0.11ppm; mientras que el Estaño muestra concentraciones en promedio de 0.77 ppm, es decir, muy baja. Por su parte, el Antimonio tiene concentraciones promedio de 0.95ppm. Estos elementos muestran una correlación r^2 de Al-Zr=0.91, Al-Sn=0.7 y Al-Sb=0.28. Debido a la baja correlación del Antimonio, podría esperarse un posible efecto biológico para este elemento.

El Cobre y el Molibdeno muestran correlaciones medianas con el Aluminio: r^2 Al-Cu=0.46 y Al-Mo=0.36, a pesar de que en otras microbialitas se encuentra un enriquecimiento de estos elementos o una baja correlación con los terrígenos (Sánchez-Beristain et al., 2011). En las microbialitas analizadas parece haber poca evidencia de bioacumulación.

El Níquel presenta una acumulación de 3.66 a 20.75ppm (r^2 Al-Ni=0,59 y una media de 10.7ppm), y el Cobalto manifiesta concentraciones de 0.69 a 6.65ppm, con un r^2 Al-Co=0.50. La proporción Ni/Co es de 10.46/2.31=4.52, lo que lo acerca a la proporción esperada en la corteza terrestre (Wedepohl, 1995), respaldando así la correlación no muy alta del Ni y el S (0.68) de la cual se habló previamente.

En el caso del Zirconio, vemos valores máximos de 0.19 ppm y de 1.36 para el Rb, menores a los obtenidos por Sánchez, 2011 (Zr <3.91 ppm, y Rb < 2.86 ppm). El Ti muestra una concentración promedio de 3.04 ppm. Estos tres elementos tienen la siguiente correlación (r^2) con Al respectivamente 0.91, 0.87 y 0.9, indicando su procedencia de la corteza terrestre.

El Torio se presenta en concentraciones de 0.08 en promedio y con correlaciones muy bajas tanto con Al como con Si (0.003 y 0.008 respectivamente). Este valor de r^2 mejoró levemente al no tomar en cuenta valores disparados de Si y Al (microbialitas 1 y 2), dando una correlación de 0.138 y 0.289, respectivamente.

El eliminar tantos *outliers* es un método artificial para mejorar una correlación. Es más natural atribuir la baja correlación encontrada a las bajas concentraciones de Th (cerca al límite de detección) o a un posible efecto de bioacumulación).

Se observa una alta correlación (r^2 mayor a 0.5) entre el Al y los siguientes elementos: Si=0.88, Ti=0.9, Rb=0.87, Zr= 0.91 y Sn= 0.7, y una correlación menor con: V = 0.41, Cr = 0.1, Cu=0.43, Mo= 0.36, Sb= 0.28. En el caso del Si, su correlación alta se da con un mayor número de elementos: Ti=0.68, V=0.73, Cu=0.58, Rb=0.66, Zr=0.9, Mo=0.52 y Sn=0.58.

Terrígenos

A pesar de la utilidad de los patrones *REE* o *REY*, estos son susceptibles a alteraciones. Algunos agentes que pueden modificar los patrones son el aporte de material de la corteza terrestre (terrígenos) y la contaminación por fosfatos. El aporte de la corteza puede aplanar totalmente un patrón *REY* (Nothdurft et al., 2004; Van Kranendonk et al., 2003), mientras que los fosfatos promueven el enriquecimiento de las tierras raras pesadas (*HREE*) (Byrne et al., 1996).

Para obtener un patrón de *REY* que refleje las condiciones paleoambientales es necesario que las muestras estén relativamente libres de terrígenos y fosfatos.

Como se indica en el apartado de mineralogía, el Sr tiene una r^2 muy bajo con respecto al Si y Al, lo cual indica que el origen de este elemento no está relacionado con el aporte de terrígenos y, por lo tanto, las muestras están prácticamente libres de ellos.

Como se indica en el apartado anterior (otros elementos analizados), las concentraciones encontradas de P, Si y Al son muy bajas a comparación de las

reportadas en alomicritas y otras microbialitas de la Formación San Casiano, lo cual las hace perfectas para análisis de *REE+Y*. Para obtener patrones fidedignos es necesario que se presente una contaminación siliciclástica menor a 1%, debido a que apenas 1% enmascara las señales originales de *REY* (Van Kranendonk et al., 2003). En las muestras analizadas, el Si tiene en promedio 67.7 ppm, es decir, las muestras son relativamente libres de terrígenos y conservan sus patrones originales.

El aporte de terrígenos también puede ser monitoreado por la relación Th/U, cuyo valor varía entre 0.04 y 0.08 en las muestras. Estos valores bajos indican un muy bajo aporte continental (Ver Tabla 6).

A pesar de que Bau et al. (1997) reportaron que la variación de la proporción Y/Ho puede ser influenciada por las condiciones redox, usualmente se toma esta relación como un indicador de la viabilidad de la muestra ante la diagénesis. Esta proporción varía en las muestras estudiadas, de 43.18 a 69.96, (muy cercano a lo aceptado como falta de contaminación por terrígenos (35 y 74).

Al comparar esa proporción con el inverso de la proporción Ni/Co, se obtuvo un r^2 de 0.44, lo cual indica que, en alguna medida, las condiciones paleo-Redox influenciaron la relación Y/Ho. Este r^2 es lo suficientemente bajo como para seguir confiando en el Y/Ho para determinar la viabilidad de la muestra.

Para altas concentraciones de Zr, las señales originales de *REY* pueden perderse (Bau y Dulski, 1996). En las muestras analizadas, la concentración de Zr varía de 0.07 a 0.19 ppm, lo cual significa que, en promedio, hay una concentración prácticamente desestimable de Zr y no se debe temer que las señales originales de *REY* puedan haberse perdido (Bau y Dulski, 1996).

Existen también algunas correlaciones significativas entre Al y *REY* (Ver Tabla 7).

Esta correlación debe ser discutida, pero no es debida a la contaminación de terrígenos, debido a que otros indicadores señalan un grado prácticamente desestimable de contaminación continental.

Importancia de las tierras raras (*REE*)

Las tierras raras (*REE*) contienen todos los elementos a partir del Lantano ($Z = 57$) y hasta el Lutecio ($Z = 71$). Su química los hace muy útiles en los estudios de química acuática: la determinación del estado de oxidación y la temperatura de un ambiente marino, debido a que todos poseen un radio iónico similar y la mayoría de ellos tienen un estado de oxidación trivalente (Elderfield y Greaves, 1982; Elderfield et al., 1988).

Las abundancias naturales de los elementos que resultan de la nucleosíntesis muestran una variación rítmica con el número atómico. Esta variación puede ser corregida por medio de la normalización con un estándar. En el caso de este estudio, se utilizarán los valores de *PAAS* de McLennan (1989) y Byrne & Sholkovitz (1996). Esta normalización produce los patrones de tierras raras ("*REE patterns*").

Elderfield (1988) propuso el primer patrón *REE* basado en la normalización de los valores de las concentraciones de *REE* en caliza con respecto a condrita. El Itrio no pertenece a estos elementos, pero se comporta de una manera químicamente muy similar a la mayoría de las *REE* y puede ser insertado entre el Dy y el Ho, de acuerdo con su radio iónico (Byrne & Lee, 1993; Bau et al., 1997), generándose así los patrones *REE + Y* (o bien, *REY*).

REY

La anomalía de Pr es negativa con valores muy cercanos a 0.6 en las microbialitas 5-10, con su valor más bajo en la microbialita 10; siendo positiva en las microbialitas 2, 3, 4 y muy ligeramente negativa en la microbialita 1.

Las anomalías calculadas para el La en las microbialitas arrojan valores positivos (indicadores de agua marina) en todas las microbialitas, a excepción de la microbialita 10, en la cual los valores se conservan negativos sin importar si se utiliza la moda, media o el método mixto ni su combinación con el *PAAS* de McLennan (1989) o de Byrne & Sholkovitz (1996).

Llaman la atención valores obtenidos para la microbialita 10, debido a que son extremadamente negativos, en especial en el valor calculado a partir de Bolhar et al. (2004), el cual puede estar relacionado con una baja concentración de Pr en dicha microbialita (0.09 ppm).

Las anomalías calculadas para el Ce y sus diferencias al ser medidas numérica y gráficamente serán discutidas más adelante. Estas anomalías calculadas según Bolhar et al. (2004) son negativas (ambientes oxidantes) sólo en las microbialitas 2, 3, 4 y 10. Por otra parte, al calcularlas según Bau & Dulski (1996) resultan negativas las microbialitas 1, 2, 3 y 4. Al utilizar la fórmula de Olivier & Boyet (2005) todas las muestras son aparentemente positivas (ambientes reductivos).

El Eu muestra una anomalía ligeramente positiva sólo en la microbialita 4 ($\text{Eu}/\text{Eu}^*=1.02$), siendo negativa en las otras muestras, implicando un aporte hidrotermal bajo.

El Gd tiene una anomalía negativa y congruente entre Bolhar y Nothdurft et al. (2004) en las microbialitas 2, 3 y 9, y positivos congruentes en las microbialitas 5, 6, 7 y 8, teniendo contradicción en las microbialitas 1 y 4, con valores muy cercanos a 1. No es posible concluir el origen marino para las muestras a partir de anomalías positivas de Gd, dada la inconsistencia de los valores.

Según Allwood (2010), los valores para la anomalía de Gd en microbialitas varían de 0.30 a 1.15, lo cual es consistente con los valores de la Tabla 10, mostrando una anomalía aún más positiva sólo en las microbialitas 6 y 7. Los valores según la fórmula de Northdurft et al. (2004) se asemejan mucho a los valores reportados por Bau (1996).

El aplanamiento o *flatness* de las tierras raras pesadas, con respecto a las ligeras *HREE/LREE*, se puede calcular al dividir los valores normalizados de Pr/Yb. Los valores obtenidos varían de 0.15 a 0.59, siendo menor a 0.3 sólo en la microbialita 10 (Tabla 11).

Se observó que una baja concentración de Pr, por lo cual se calculó también la proporción de Nd/Yb, el cual parece obtener valores de aplanamiento mayores, siendo el menor un valor de 0.3 (microbialita 10). Este patrón se repite al utilizar los valores de PAAS de Byrne & Sholkovitz (1996), aunque los valores son levemente mayores con esta normalización. Los valores encontrados son muy cercanos a 0.5, lo esperado para la pendiente de LREE/HREE.

Las anomalías de Ce y La pueden llegar a ser engañosas y se recomienda observar las anomalías gráficamente al cotejar Ce/Ce* / Pr/Pr* (Bau, 1996).

La microbialita 1 cae en la tercer cuadrante, lo que muestra una anomalía positiva de La y Ce, evidenciando un ambiente marino y reductor (Figura 11).

Las microbialitas 2, 3 y 4 caen en el cuarto cuadrante (anomalías negativa de Ce y positiva de La), lo que indica un ambiente marino oxidante; y las microbialitas 5-10, en el segundo cuadrante (anomalía negativa de La y positiva de Ce), es decir, presentan una baja salinidad y condiciones reductoras (Figura 11).

En contraste, al graficar con el valor de Ce/Ce* obtenido con la fórmula de Olivier & Boyet (2005) encontramos anomalías de La más congruentes con la litología del lugar (Figura 12).

Las anomalías de Ce se mantienen constantes al calcular la anomalía de Ce/Ce* gráficamente y utilizando la fórmula de Olivier & Boyet (2005). Se percibe un cambio drástico en la anomalía de La, la cual pasa de variar a ser consistente en todas las muestras (dando valores propios de ambientes marinos, consistentes con indicadores no geoquímicos).

Estadística

Al utilizar la prueba de Shapiro-Wilk para determinar normalidad, ésta mostró que tan sólo 6 de 30 pares de datos tuvieron distribución normal. En vista de que pocos pares de datos tienen una distribución normal, se optó por utilizar una prueba no paramétrica (Wilcoxon; Ver Tabla 12).

Para determinar si existían diferencias estadísticamente significativas entre los valores de las medias de los datos de *REE* normalizados con el *PAAS* de McLennan (1996), o Byrne & Sholkovitz (1996), se utilizó la prueba de rangos con signo de dos muestras con observaciones pareadas de Wilcoxon (Juárez et al., 2002).

Este análisis arrojó resultados de que hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de los datos normalizados con el *PAAS* de McLennan (1989) y los valores de los datos normalizados con el *PAAS* de Byrne & Sholkovitz (1996), además de mostrar que la mediana de los datos siempre es mayor al normalizar los datos con el *PAAS* de McLennan (1989).

Para comparar los 3 valores obtenidos en cada microbialita (es decir al utilizar la Media, la Moda y el Método Mixto propuesto) se utilizó la prueba no paramétrica de Friedman para *k* tratamientos. Esta prueba arrojó como resultado que no hay diferencias estadísticamente significativas entre los valores de los distintos grupos de datos.

Con base en estos resultados, podemos interpretar que no habrá diferencias muy grandes al utilizar la media o moda de los datos arrojados por LA-ICP-MS, y es conveniente utilizar la media de los datos sólo porque la mayoría de los trabajos de geoquímica utilizan esta medida de tendencia central.

Con respecto a utilizar el *PAAS* de McLennan (1989) o el de Byrne & Sholkovitz, (1996) en los cuales sí hay diferencias estadísticamente significativas, es recomendable utilizar el *PAAS* de McLennan (1989), puesto que es el más utilizado en la literatura.

Comparaciones Ce/Ce*

Al examinar los valores de las anomalías de Ce/Ce*, obtenidos con las fórmulas de Bolhar et al. (2004), Bau & Dulski (1996) y Olivier & Boyet (2005) mediante la prueba de Friedman, se demostró que había diferencias estadísticamente significativas entre los tres métodos.

Al aplicar la prueba de Wilcoxon a cada par de muestras, se observó que sólo existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos según Bau & Dulski (1996) y Olivier & Boyet (2005).

Al eliminar valores problemáticos (los valores de la microbialitas 10), las diferencias fueron significativas entre todas las muestras.

Con base en lo anterior, parece apropiado utilizar la fórmula dada por Olivier & Boyet (2005), debido a que al utilizar los valores arrojados por ésta en la determinación gráfica de las anomalías de Ce/Ce* y La/La*, la anomalía de La cambia y se hace consistente con los valores esperados para ambientes marinos, mientras que la anomalía de Ce/Ce* se mantiene constante y congruente con los valores de otros elementos.

Reconstrucción Paleoambiental

El paleoambiente que fue reconstruido a partir del análisis de las muestras es un ambiente arrecifal marino sin aporte hidrotermal; las condiciones paleoredox con las siguientes:

Las microbialitas 2 y 4 (localidad de Misurina) y 3 (localidad de Seelandalpe) se depositaron en partes del arrecife con condiciones Redox marcadamente óxicas, como muestran distintas relaciones geoquímicas de elementos traza, *REE* y la [Mo].

Las microbialitas 1 y 8 (localidad de Misurina) provienen de la mineralización a partir la actividad de un tapete microbiano que se desarrollaba en lugares disódicos o subódicos dentro del arrecife, como muestran principalmente las relaciones geoquímicas de elementos traza y de manera menos precisa las *REE* y la [Mo].

Finalmente podemos indicar que las microbialitas 5, 7 (Misurina) y 6, 9 y 10 (Seelandalpe) se desarrollaron en partes del ambiente arrecifal con condiciones anódicas indicadas por las relaciones geoquímicas de elementos traza y de manera menos precisa las *REE* y la [Mo].

Esta reconstrucción paleoambiental del ambiente arrecifal del Carniano en el área de las Dolomitas, parece indicar que los factores limitantes para el desarrollo de las microbialitas fueron un ambientes de baja energía y un bajo aporte de sedimentos. La [O₂] parece no haber afectado el desarrollo de estas bioconstrucciones, debido a la variedad de condiciones redox que mostraron las muestras, con la excepción de que en los ambientes anódicos, subódicos o disódicos (7 de 10 microbialitas) había menos probabilidad de bioturbación que en ambiente óxicos (3 de 10 microbialitas).

Conclusiones

Las 10 microbialitas que se analizaron en este estudio fueron revisadas para encontrar indicadores de diagénesis, encontrando que las muestras conservan su mineralogía original de calcita alta en Mg. la baja concentración de Fe y Mn indican una buena preservación libre de diagénesis tardía.

La concentración de Si tiene una alta correlación con Al, lo que habla de un origen no biogénico para la mayor parte de la concentración de este elemento. El Sb muestra una correlación muy baja, con un posible efecto biológico. Existe evidencia no concluyente de la bioacumulación de Cu y Mo.

En cuanto a las condiciones paleo-Redox: las concentraciones de Fe y Mn no fueron afectadas por la coprecipitación de S. Los valores de Mo, mayores a 200 ppm indican valores anóxicos para las microbialitas 1, 5-10 y valores óxicos para las microbialitas 2-4.

En la comparación gráfica de Ni/Co vs. V/Cr se observaron ambientes óxicos en las microbialitas 2-4, y con algún grado de disoxia y anoxia en las otras microbialitas.

En la comparación de Ni/Co y V/V/(V+Ni), se muestran condiciones óxicas para las microbialitas 3 y 4; disóxico/óxicas para la microbialita 2, y con mayor grado de anoxia en el resto de las microbialitas.

En cuanto a la contaminación por terrígenos, el análisis demostró la excelente viabilidad de las muestras para análisis de REY. Elementos como Si y Al tienen una alta correlación. Y el aplanamiento de los patrones de REE nunca fue extremo, lo cual indica buena viabilidad.

La proporción Th/U muestra un bajo aporte continental, mientras que la proporción de Y/Ho muestra valores muy cercanos a los esperados (0.5) en la mayor parte de las muestras estudiadas, con una correlación mediana con el inverso de Ni/Co, es decir, con las condiciones redox.

Para las tierras raras (*REE*), se encontraron de forma numérica las siguientes anomalías:

Anomalías de La positivas (ambientes marinos) en 1-9, y negativa en la microbialita 10 (que posee valores de Pr muy pequeños).

Ce negativo (ambientes oxidantes), según Bolhar et al. (2004), en las microbialitas 2-4 y 10. Según Bau & Dulski (1996) hay anomalías negativas en las microbialitas 1-4. Y según Olivier & Boyet (2005), todas las microbialitas muestran anomalías positivas (ambientes reductores).

El Eu es generalmente negativo (sin aporte hidrotermal) y ligeramente positivo sólo en la microbialita 4. El Gd muestra valores esperados para su anomalía, relacionados con agua marina.

Las anomalías de Ce y La calculadas gráficamente con el método de Bau & Dulski (1996) dan valores conflictivos para La. Al graficar los valores de Ce/Ce* obtenidos con la fórmula de Olivier y Boyet (2005), la anomalía de La/La* se vuelve positiva para todas las muestras, mientras que la anomalía de Ce/Ce* se mantiene positiva para las microbialitas 1, 5-10.

La prueba de Shapiro-Wilk mostró que hay normalidad en pocos grupos de datos, por lo cual se optó por utilizar la prueba de Wilcoxon, con la cual se determinó que sí hay diferencias estadísticamente significativas entre las medianas de los datos normalizados con el PAAS de McLennan (1989) y con los datos normalizados con el PAAS Byrne & Sholkovitz (1996). La prueba de Friedman mostró que no hay diferencias estadísticamente significativas al utilizar la media, moda o el método mixto en la selección de datos.

La prueba de Friedman mostró que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medianas, al calcular la anomalía de Ce/Ce* con las fórmulas de Bolhar et al. (2004), Bau & Dulski (1996) y Olivier & Boyet (2005). Las pruebas de Wilcoxon mostraron diferencias estadísticamente significativas al comparar los tratamientos en pares al omitir el valor disparado de la microbialita 10.

Con base en este estudio, se puede concluir que es mejor utilizar los valores de PAAS de McLennan (1989), por ser el más difundido en los estudios de geoquímica de REY. Con respecto a las anomalías de Ce/Ce* y La/La*, se puede concluir que la fórmula de Olivier & Boyet (2005) es apropiada para obtener los valores que se utilizarán en las gráficas de Ce/Ce* vs. Pr/Pr*.

Se recomienda siempre detectar las anomalías de Ce/Ce* y La/La* de manera gráfica. Al utilizar la fórmula antes mencionada para el Ce/Ce* se obtiene una anomalía de La/La* congruente con la litología de la Formación San Casiano. La anomalía de Ce/Ce* se mantiene constante, mostrando valores negativos para las microbialitas 2-4, lo cual es consistente con los valores obtenidos para Mo y para las gráficas de V/Ni, V/(V+Ni) y Ni/Co.

A pesar de que se asume *a priori* que no hay razón química para la existencia de anomalías de Pr o Nd (Bau 1996), debemos cerciorarnos de esto, pues las variaciones en el Pr o en el Nd pueden afectar gravemente los resultados para anomalía de elementos como el La y el Ce. La fórmula de Olivier y Boyet (2006) tiene la ventaja de utilizar estos dos elementos y así evitar que haya un error grande en las anomalías calculadas; por ejemplo, en la microbialita 10.

Referencias

- Aitken, J. D. (1967). Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of Southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Research*, 37(4), 1163–1178.
- Algeo, T. J., & Maynard (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3-4), 289–318.
- Allwood, A. C., Kamber, B. S., Walter, M. R., Burch, I. W., & Kanik, I. (2010). Trace elements record depositional history of an early Archean stromatolitic carbonate platform. *Chemical Geology*, 270(1-4), 148–163.
- Baccelle, L. (1965). Contributo alla conoscenza petrografica e sedimentologica degli strati di S, Cassiano nelle Dolomiti. *Studi. Trent. Sc. Nat.*, 42(2), 1–19.
- Ball, J. (1870). *A Guide to the Eastern Alps*.
<http://catalog.hathitrust.org/Record/008601576>: Longmans, Green and co.
- Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3), 323–333.
- Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of Yttrium and Rare-Earth elements in the penge and kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79(1-2), 37–55.
- Bau, M., Möller, P., & Dulski, P. (1997). Yttrium and lanthanides in eastern mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56(1-2), 123–131.
- Biddle, K. T. (1984). Triassic sea level change and the Ladinian-Carnian stage boundary. *Nature*, 308(5960), 631–633.

Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., & Whitehouse, M. J. (2004). Characterisation of Early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 43–60.

Bosellini, A., Gianolla, P., & Stefani, M. (2003). Geology of the dolomites. *Episodes*, 26(3).

Braga, J. C., Martin, J. M., & Riding, R. (1995). Controls on microbial dome fabric development along a carbonate-siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, SE Spain. *PALAIOS*, 10(4), 347–361.

Burne, R. V., & Moore, L. S. (1987). Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *PALAIOS*, 2(3), 241+.

Byrne, R. H., & Lee, J. H. (1993). Comparative Yttrium and Rare Earth element chemistries in seawater. *Marine Chemistry*, 44(2-4), 121–130.

Byrne, R. H., Liu, X., & Schijf, J. (1996). The influence of Phosphate coprecipitation on Rare Earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17), 3341–3346.

Byrne, R. H., & Sholkovitz, E. R. (1996). Chapter 158 Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides, vol. 23, (pp. 497–593). Elsevier.

Crepet, W. L. (2007). Plant-Animal interactions: Insect pollination. (pp. 426–429).

da Silva, J. J. R. F., & Williams, R. J. P. (2001). *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*. Oxford University Press, USA, 2 ed.

Dean, W. E., Gardner, J. V., & Piper, D. Z. (1997). Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21), 4507–4518.

Eggins, S. M., Woodhead, J. D., Kinsley, L. P. J., Mortimer, G. E., Sylvester, P., McCulloch, M. T., Hergt, J. M., & Handler, M. R. (1997). A simple method for the precise determination of 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134(4), 311–326.

Elderfield, H., & Greaves, M. J. (1982). The Rare Earth elements in seawater. *Nature*, 296(5854), 214–219.

Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J. D., Bacon, M. P., & Liss, P. S. (1988). The oceanic chemistry of the Rare-Earth elements [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 325(1583), 105–126.

Flajs, G., Vigener, M., Keupp, H., Meischner, D., Neuweiler, F., Paul, J., Reitner, J., Warnke, K., Weller, H., Dingle, P., Hensen, C., Schäfer, P., Gautret, P., Leinfelder, R. R., Hüssner, H., & Kaufmann, B. (1995). Mud mounds: A polygenetic spectrum of fine-grained carbonate buildups. *Facies*, 32(1), 1–69.

Flügel, E. (2004). *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application*. Springer, 1 ed.

Folk, R. L. (1959). Practical petrographic classification of limestones. *AAPG Bulletin*, 43(1), 1–38.

Fürsich, F. T., & Wendt, J. (1977). Biostratigraphy and palaeoecology of the Cassian Formation (Triassic) of the Southern Alps. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 22(4), 257–323.

German, C. R., & Elderfield, H. (1990). Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography*, 5(5), null+.

Gilbert, J., & Churchill, G. C. (1864). *The Dolomite Mountains: Excursions Through Tyrol, Carinthia, Carniola*. Longman, Green, Longman, Roberts & Green.

Gishlick, A. D. (2007). Predatory behaviour in maniraptoran theropods. (pp. 414–417).

Hatch, J. R., & Leventhal, J. S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1-3), 65–82.

Jones, B., & Manning, D. A. C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1-4), 111–129.

Jørgensen, B. B., & Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation marine geochemistry. In H. D. Schulz, & M. Zabel (Eds.) *Marine Geochemistry*, chap. 8, (pp. 271–309). Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Juárez, F., Villatoro, J. A., & López, E. K. (2002). *Apuntes de Estadística Inferencial*. Dirección de Investigación Epidemiológicas y Psicosociales.

Kamber, B. S., Greig, A., Schoenberg, R., & Collerson, K. D. (2003). A refined solution to earth's hidden Niobium: implications for evolution of continental crust and mode of core formation. *Precambrian Research*, 126(3-4), 289–308.

Kamber, B. S., & Webb, G. E. (2001). The geochemistry of Late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), 2509–2525.

Kamber, B. S., & Webb, G. E. (2007). Transition metal abundances in microbial carbonate: a pilot study based on in situ LA-ICP-MS analysis. *Geobiology*, 5(4), 375–389.

Korte, C., Kozur, H. W., & Veizer, J. (2005). $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 226(3-4), 287–306.

Krüger, M., Meyerdierks, A., Glöckner, F. O. O., Amann, R., Widdel, F., Kube, M., Reinhardt, R., Kahnt, J., Böcher, R., Thauer, R. K., & Shima, S. (2003). A conspicuous Nickel protein in microbial mats that oxidize methane anaerobically. *Nature*, 426(6968), 878–881.

Laghi, G. F., Martinelli, G., & Russo, F. (1984). Localization of minor elements by EDS microanalysis in aragonitic sponges from the St. Cassian beds, Italian Dolomites. *Lethaia*, 17(2), 133–138.

Leonardi, P. (1961). Triassic coralligenous reefs in the Dolomites (Annali. Nuova ser. Sez. IX: Scienza geologiche e mineralogiche). Università degli studi di Ferrara.

Leonardi, P. (1967a). *Le Dolomiti Geologia Die Monti tra Isarco E Paive (Volume 1)*. A Cura Del Consiglio Nazionale Delle R., 1st ed.

Leonardi, P. (1967b). *Le Dolomiti. Geologia Die Monti tra Isarco e Piave. Vol. 2.. A Cura del Consiglio Nazionale delle Ricerche e della Giunta Provinciale di Trento*.

Levin, L. A., Rathburn, A. E., Gutiérrez, D., Muñoz, P., & Shankle, A. (2003). Bioturbation by symbiont-bearing annelids in near-anoxic sediments: Implications for biofacies models and paleo-oxygen assessments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 199(1-2), 129–140.

McLennan, S. M. (1989). Rare Earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 21(1), 169–200.

McSween, H. Y., Richardson, S. M., & Uhle, M. (2003). *Geochemistry: Pathways and Processes*. Columbia University Press, 2nd ed.

Monty, C. L. V. (1976). Chapter 5.1 The Origin and Development of Cryptalgal Fabrics, vol. 20, (pp. 193–249). Elsevier.

Morford, J. L., & Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(11), 1735–1750.

Murray, J. (1839). *Murray's Handbook for Travellers in Switzerland*. New York: Humanities Press.

Nothdurft, L. D., Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2004). Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(2), 263–283.

Nützel, A., Joachimski, M., & Correa, M. L. (2010). Seasonal climatic fluctuations in the late Triassic tropics: High-resolution oxygen isotope records from aragonitic bivalve shells (Cassian Formation, Northern Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 285(3-4), 194–204.

Ogilvie, M. M. (1893). Contributions to the geology of the Wengen and St. Cassian strata in southern Tyrol. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 49(1-4), 1–78.

Ogilvie-Gordon, M. M. (1929). *Geologie des gebietes von Piave (Buchenstein), St. Cassian und Cortina d'Ampezzo*. *Jahrbuch Geologische Bundesanstalt*, 79, 357–424.

Oji, T. (2007). Deep-Sea communities. (pp. 444–447).

Olivier, N., & Boyet, M. (2006). Rare Earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs. *Chemical Geology*, 230(1-2), 105–123.

Orr, P. J. (2007). Bathymetric indicators. (pp. 475–478).

Rech, H. (1998). Geobiologie der sogenannten "Cipit-Kalke" der Beckenfazies der Cassianer-Schichten, S'St. Kassian, Dolomiten. In Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Georg-August, (pp. 136pp.+). Institut für Geologie und Paläontologie, Göttingen: Universität Göttingen.

Reitner, J. (1993). Modern cryptic microbialite/metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia) formation and concepts. *Facies*, 29(1), 3–39.

Richards, M. P., & Trinkaus, E. (2009). Isotopic evidence for the diets of European Neanderthals and early modern humans. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(38), 16034–16039.

Richthofen, F. (1860). Geognostische Beschreibung der Umgegend von Predazzo, Sanet Cassian und der Seisser Alpe in Süd-Tyrol. J. Perthes Verlag, Gotha.

Rigby, S., & Milsom, C. V. (2007). Zooplankton. (pp. 451–454).

Rimmer, S. M. (2004). Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, central Appalachian basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3-4), 373–391.

Rodríguez-Martínez, M., Sánchez, F., Walliser, E. O., & Reitner, J. (2012). An Upper Turonian fine-grained shallow marine stromatolite bed from the Muñecas Formation, northern Iberian ranges, Spain. *Sedimentary Geology*, 263-264, 96–108.

Russo, F., Neri, C., Mastandrea, A., & Baracca, A. (1997). The mud mound nature of the Cassian platform margins of the Dolomites: a case history: the Cipit boulders from Punta Grohmann (Sasso Piatto massif, Northern Italy). *Facies*, 36(1), 25–36.

Russo, F., Neri, C., Mastandrea, A., & Laghi, G. (1991). Depositional and diagenetic history of the Alpe di Specie (Seelandalpe) fauna (Carnian, Northeastern Dolomites). *Facies*, 25(1), 187–210.

Sánchez-Beristain, F., & López-Esquivel, L. (2011). Análisis geoquímico (elementos mayores, menores, traza, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y tierras raras) de microbialitas selectas provenientes de la Formación Fan Casiano (Triásico Medio - Superior, NE de Italia). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 63(3), 399–420.

Sánchez-Beristain, F., Schäfer, N., Simon, K., & Reitner, J. (2011). New geochemical method to characterise microbialites from the St. Cassian Formation, Dolomites, northeastern Italy advances in stromatolite geobiology. vol. 131 of *Lecture Notes in Earth Sciences*, chap. 26, (pp. 435–451). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg.

Sánchez-Beristain, J. F. (2010). Paleoeological and geochemical studies on sponge/microencruster -bearing communities contained in selected Cipit Boulders from the St. Cassian Formation (Lower Carnian, Upper Triassic) of the Dolomites, northeastern Italy. Ph.D. thesis, Universidad de Göttingen, Göttingen, Alemania,.

Stanley, G. S. (2002). Eberhard gischler (ed): Mojsisovics on the Triassic reefs of the Dolomites (1879). *Coral Reefs*, 21(2), 229–230.

Tenorio-Peña, A. (2011). Paleooceanografía holocénica de la Cuenca Farallón (Golfo de California): integración de datos geoquímicos y biológicos. Master's thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, México.

Tyson, R. V., & Pearson, T. H. (1991). Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, 58(1), 1–24.

Urlichs, M. (1974). Zur stratigraphie und ammonitenfauna der cassianer schichten von Cassian [Dolomiten, Italien]. *Schrift. Erdwiss. Komm. Österr. Ak. Wiss.*, 2, 207–222.

Van Kranendonk, M. J., Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2003). Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 ga stromatolitic carbonates in the Pilbara craton, and support for a reducing archaean ocean. *Geobiology*, 1(2), 91–108.

Van Valkenburgh, B. (2007). Predation in Sabre-Tooth cats. (pp. 420–423).

Webb, G. E., & Kamber, B. S. (2000). Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9), 1557–1565.

Weber, B. (1842). *Reisehandbuch durch Tirol*. University and Regional Library of Tyrol.

Wedepohl, K. A. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232.

Wendt, J. (1982). The Cassian patch reefs (Lower Carnian, Southern alps). *Facies*, 6(1), 185–201.

Wendt, J., & Fürsich, F. T. (1980). Facies analysis and paleogeography of the Cassian Formation, Triassic, southern alps. *Riv. Ital. Paleont. Strat.*, 85, 1003–1028.

Wilson, M. V. H. (2007). Taphonomic evidence. (pp. 467–470).

Referencias cibernéticas

(2008). Nomination of the dolomites for inscription on the world natural heritage list UNESCO. Online.

URL <http://www.dolomiti-unesco.org/>

Frey, F. (2009). Trace-Element geochemistry, spring 2009 — home. Online.

URL <http://ocw.mit.edu/courses/earth-atmospheric-and-planetary-sciences/12-479-trace-element-geochemistry-spring-2009/>

(2010). World Heritage List. Online.

URL <http://whc.unesco.org/en/list>

Bressan, D. (2012). The birth of the Dolomites “ beautiful mountains born out of the sea”. Online

URL <http://blogs.scientificamerican.com/history-of-geology/2012/06/13/the-genesis-of-the-dolomites-from-the-sea-to-the-sky/>

Microbialita 1 Redox

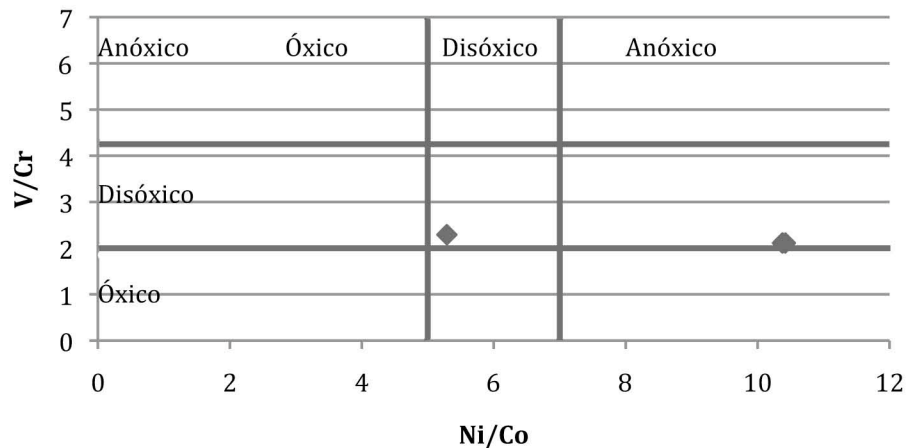


Figura 13. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 1 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Microbialita 1 Redox

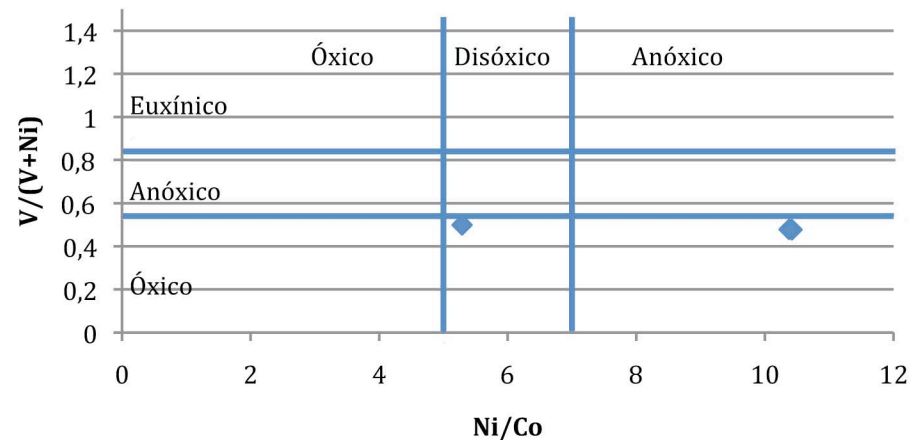


Figura 14. Comparación gráfica de las relaciones $[(V/(V+Ni))]$ y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 1 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Microbialita 2 Redox

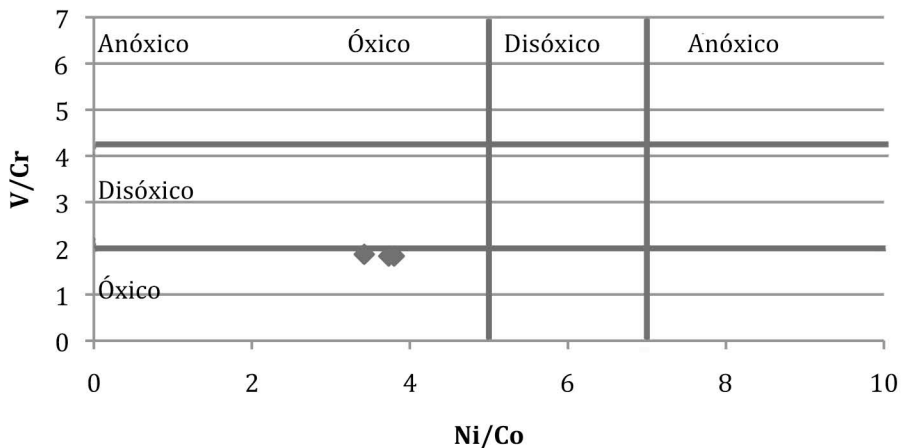


Figura 15. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 2 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Microbialita 2 Redox

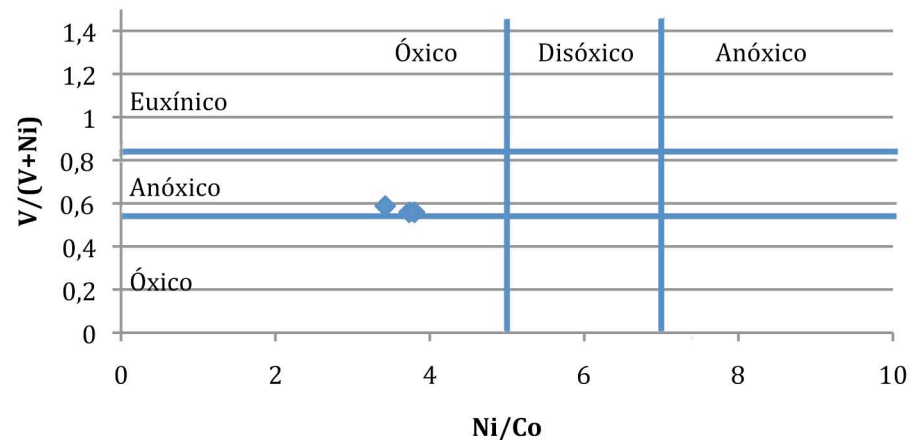
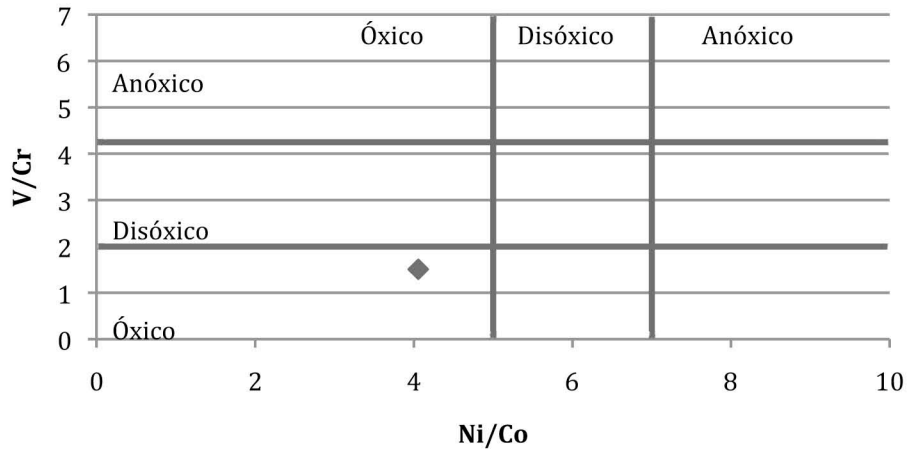


Figura 16. Comparación gráfica de las relaciones $[(V/(V+Ni))]$ y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 2 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Microbialita 3 Redox



Microbialita 3 Redox

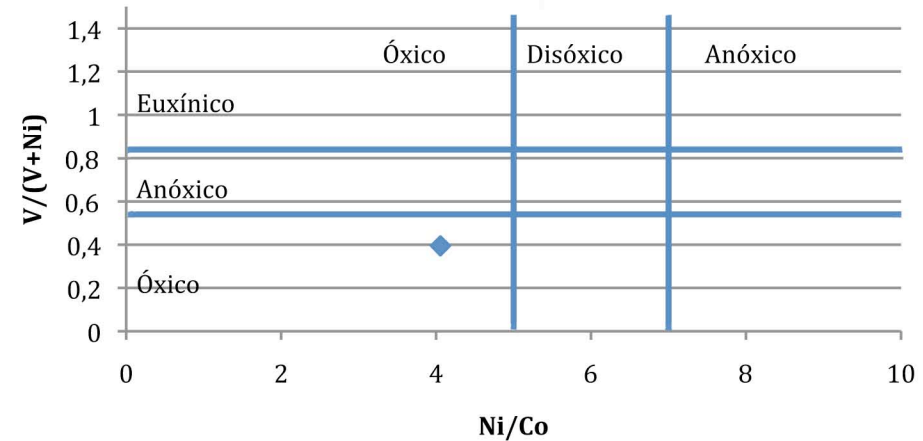
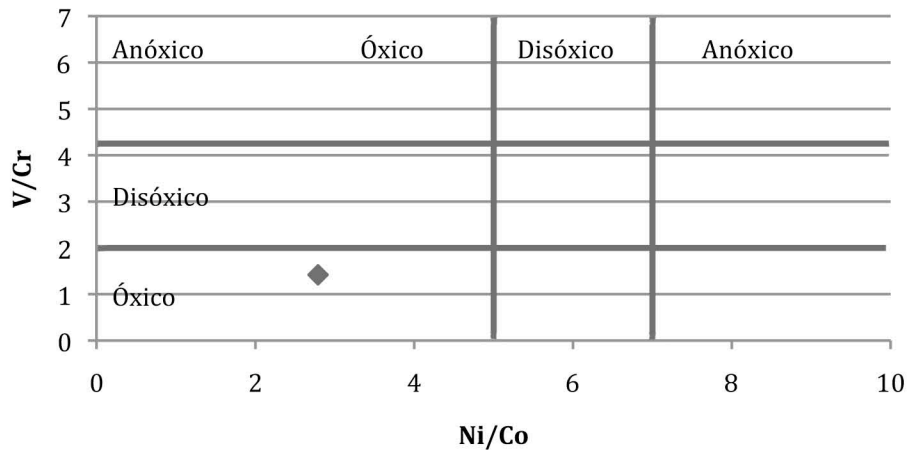


Figura 17. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 3 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 18. Comparación gráfica de las relaciones $[(V/(V+Ni))]$ y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 3 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 4 Redox



Microbialita 4 Redox

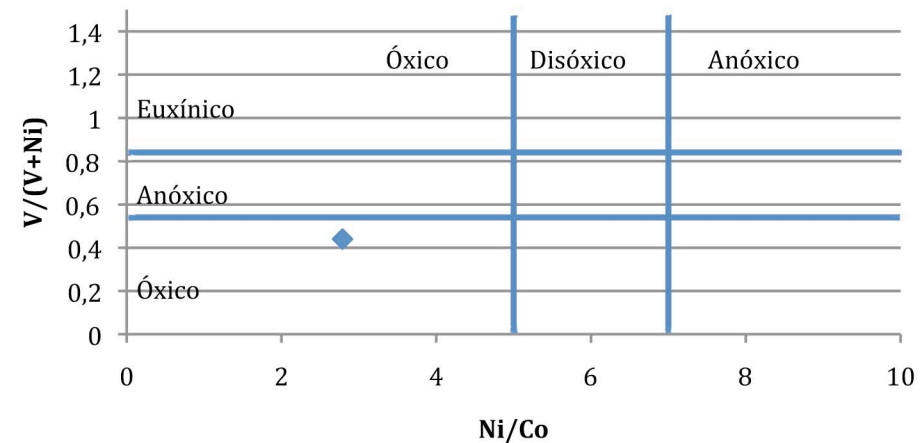
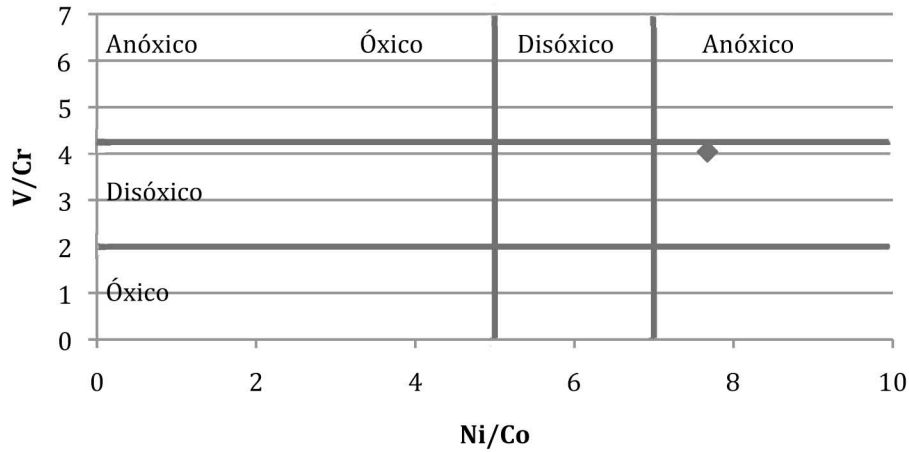


Figura 19. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 4 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 20. Comparación gráfica de las relaciones $[(V/(V+Ni))]$ y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 4 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 5 Redox



Microbialita 5 Redox

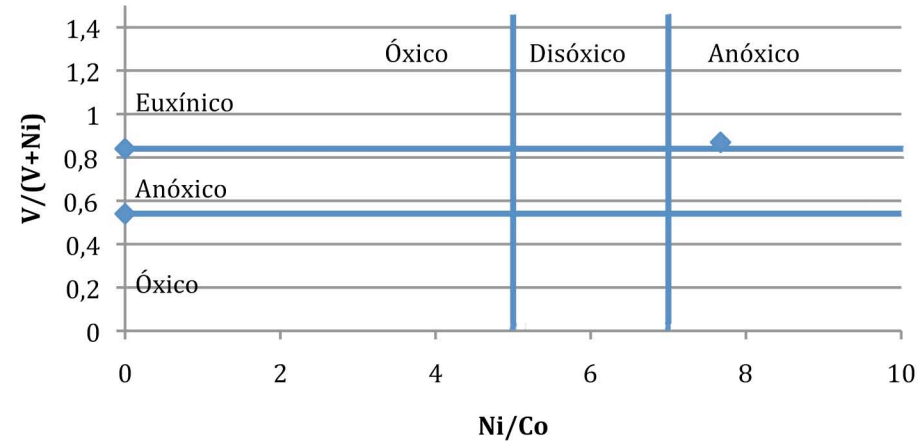
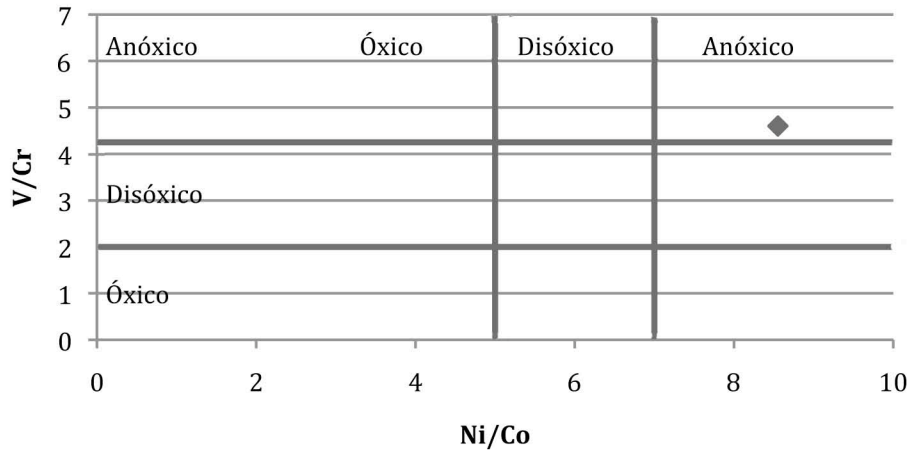


Figura 21. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 5 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 22. Comparación gráfica de las relaciones [(V/(V+Ni))] y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 5 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 6 Redox



Microbialita 6 Redox

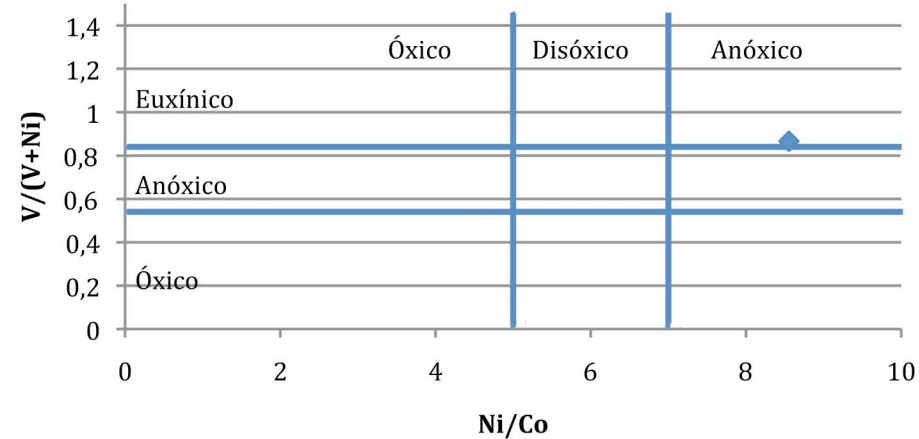
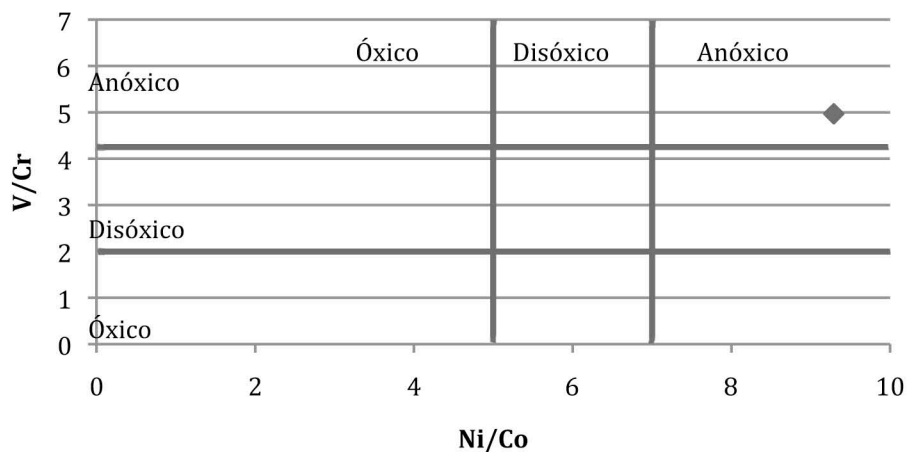


Figura 23. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 6 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 24. Comparación gráfica de las relaciones [(V/(V+Ni))] y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 6 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 7 Redox



Microbialita 7 Redox

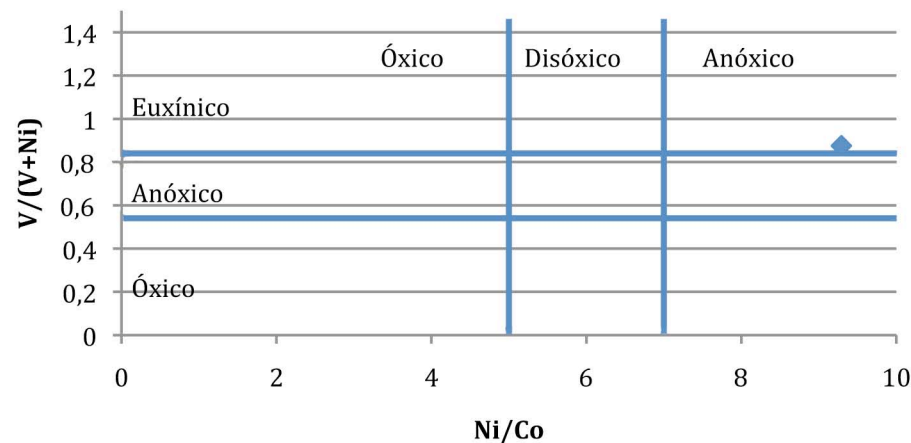
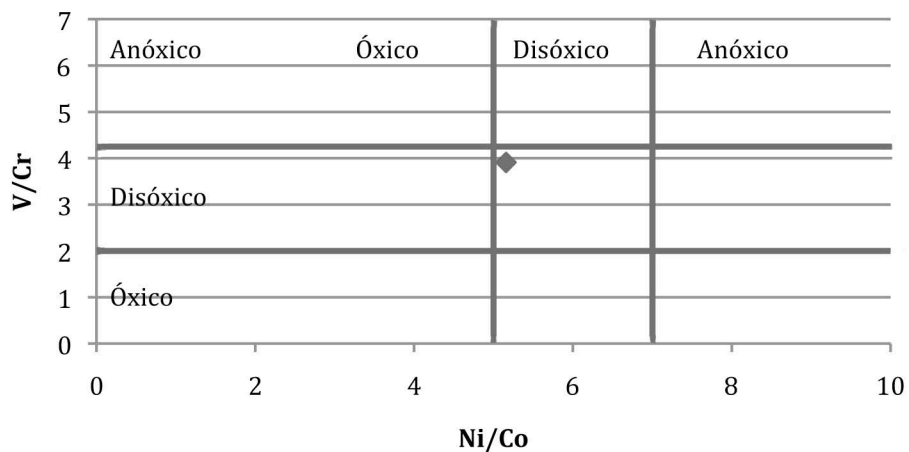


Figura 25. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 7 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 26. Comparación gráfica de las relaciones [(V/(V+Ni)) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 7 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 8 Redox



Microbialita 8 Redox

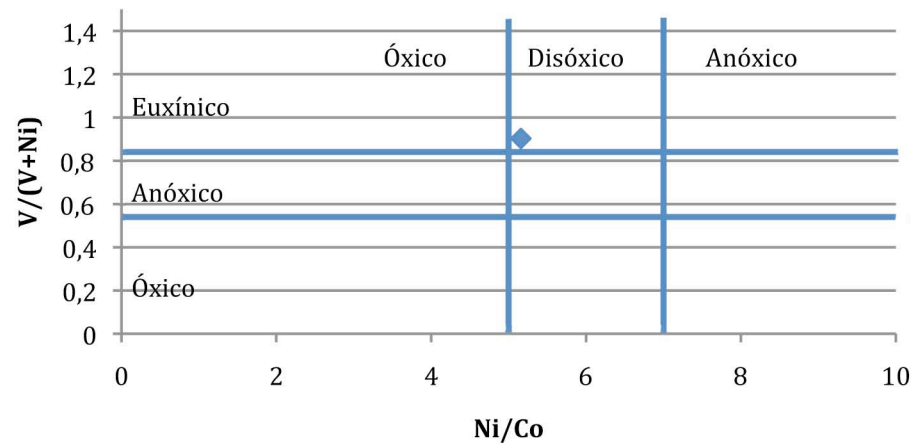
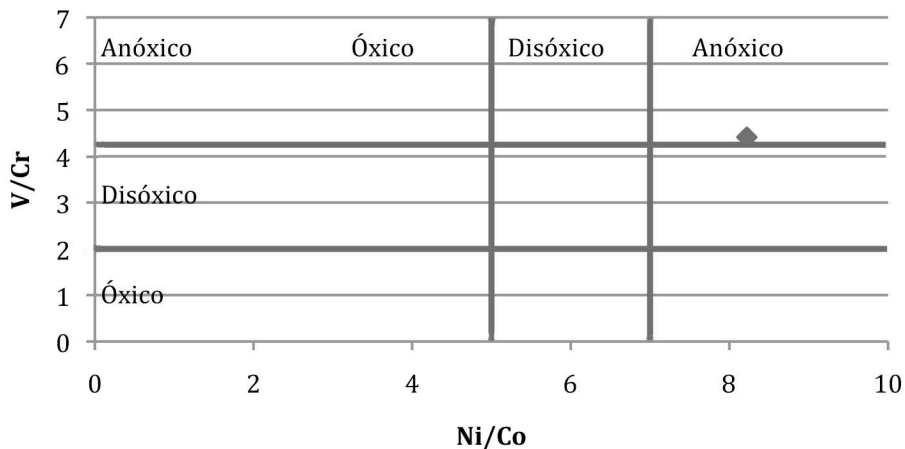


Figura 27. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 8 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 28. Comparación gráfica de las relaciones [(V/(V+Ni)) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 8 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 9 Redox



Microbialita 9 Redox

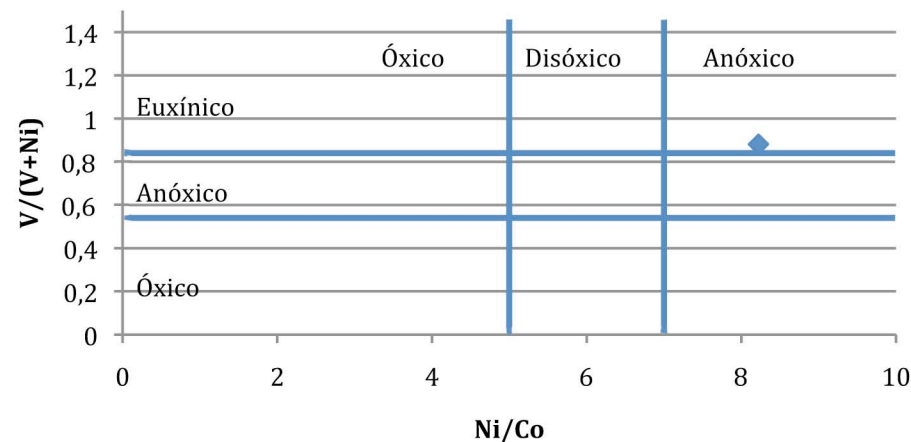
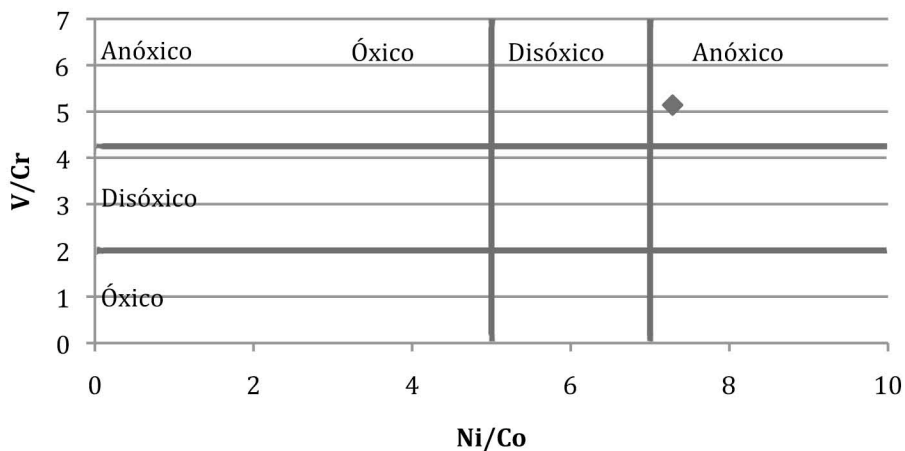


Figura 29. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 9 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 30. Comparación gráfica de las relaciones [(V/(V+Ni)) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 9 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Microbialita 10 Redox



Microbialita 10 Redox

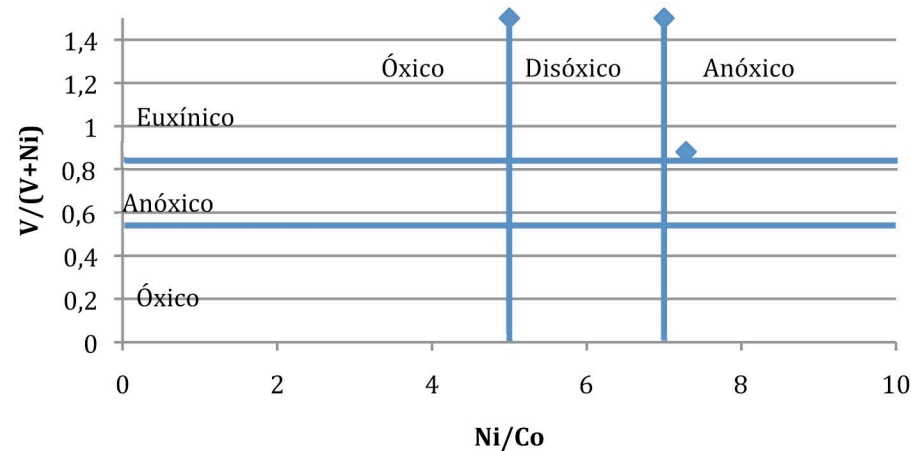


Figura 31. Comparación gráfica de las relaciones (V/Cr) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 10 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de datos.

Figura 32. Comparación gráfica de las relaciones [(V/(V+Ni)) y (Ni/Co) obtenidas para la microbialita 10 al utilizar la media, moda y método mixto de selección de

Anexo II

Comparación de los patrones de *REE* obtenidos las microbialitas estudiadas; a, b y c utilizando el *PAAS* de Byrne & Sholkovitz (1996): a) calculado con la moda de los datos, b) calculado con la media de los datos y c) calculado con una selección mixta de los datos. Los patrones d, e y f fueron calculados con *PAAS* de McLennan (1989): d) calculado con la moda de los datos, e) calculado con la media de los datos y f) calculado con una selección mixta de los datos.

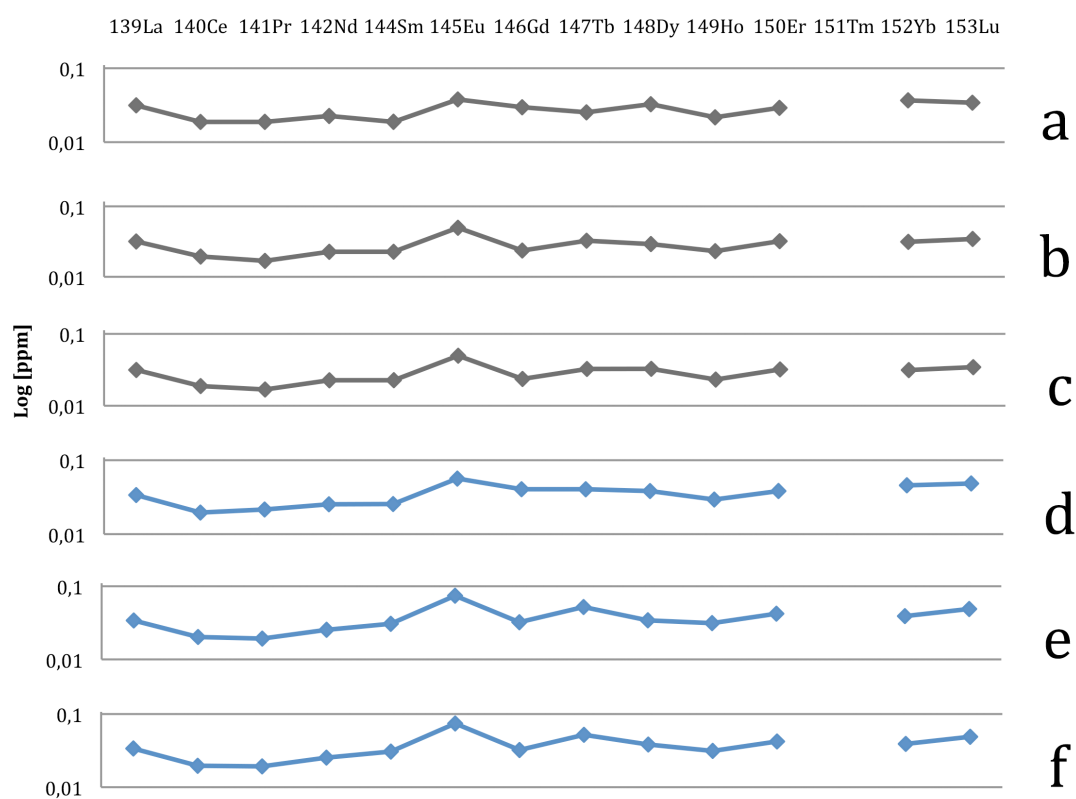


Figura 33. Comparación de los patrones de *REE* obtenidos para la microbialita 1.

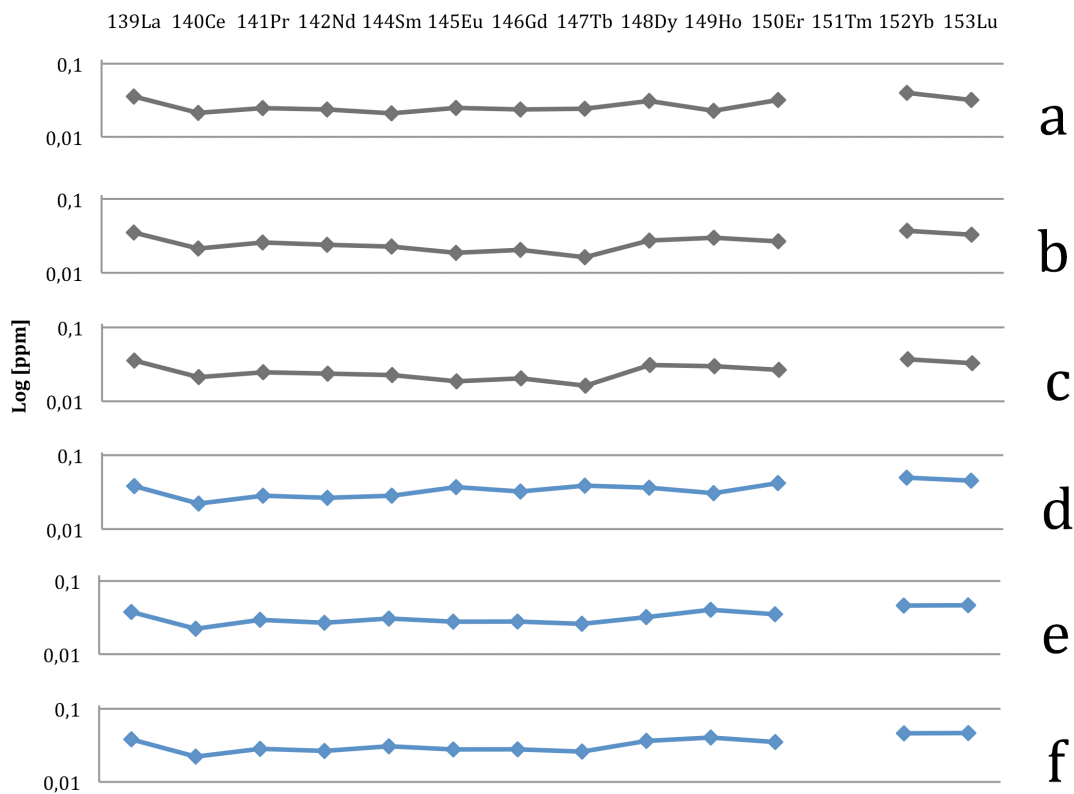


Figura 34. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 2.

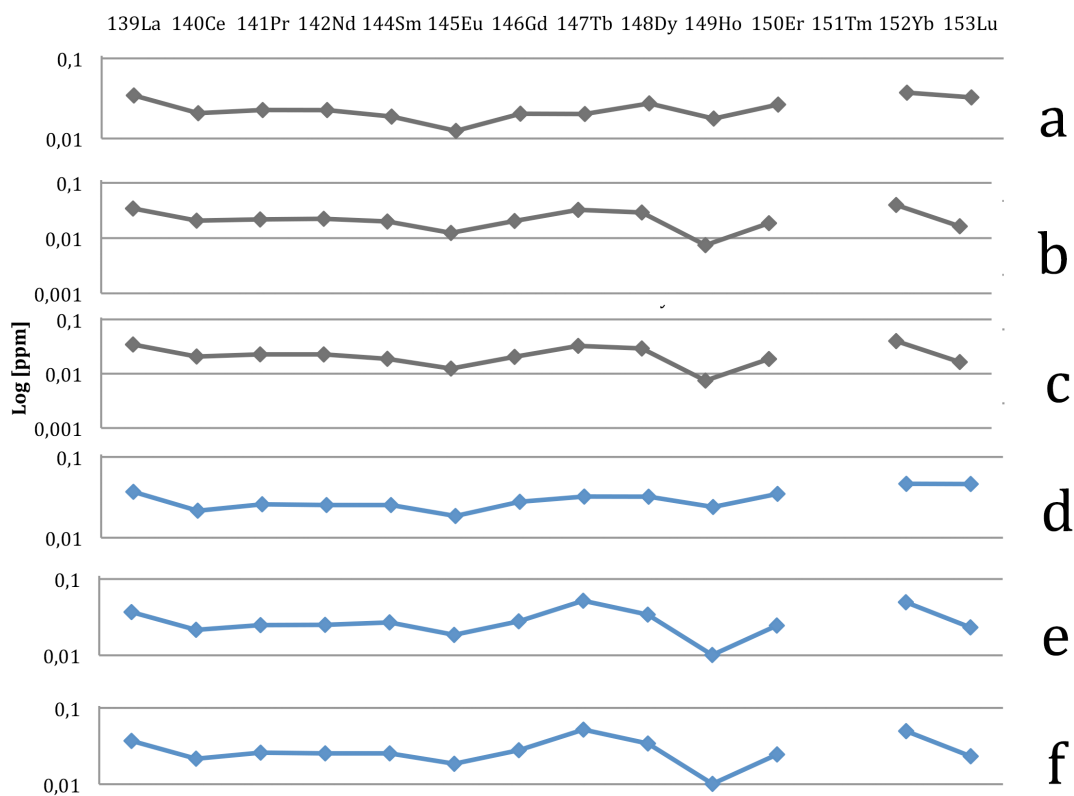


Figura 35. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 3.

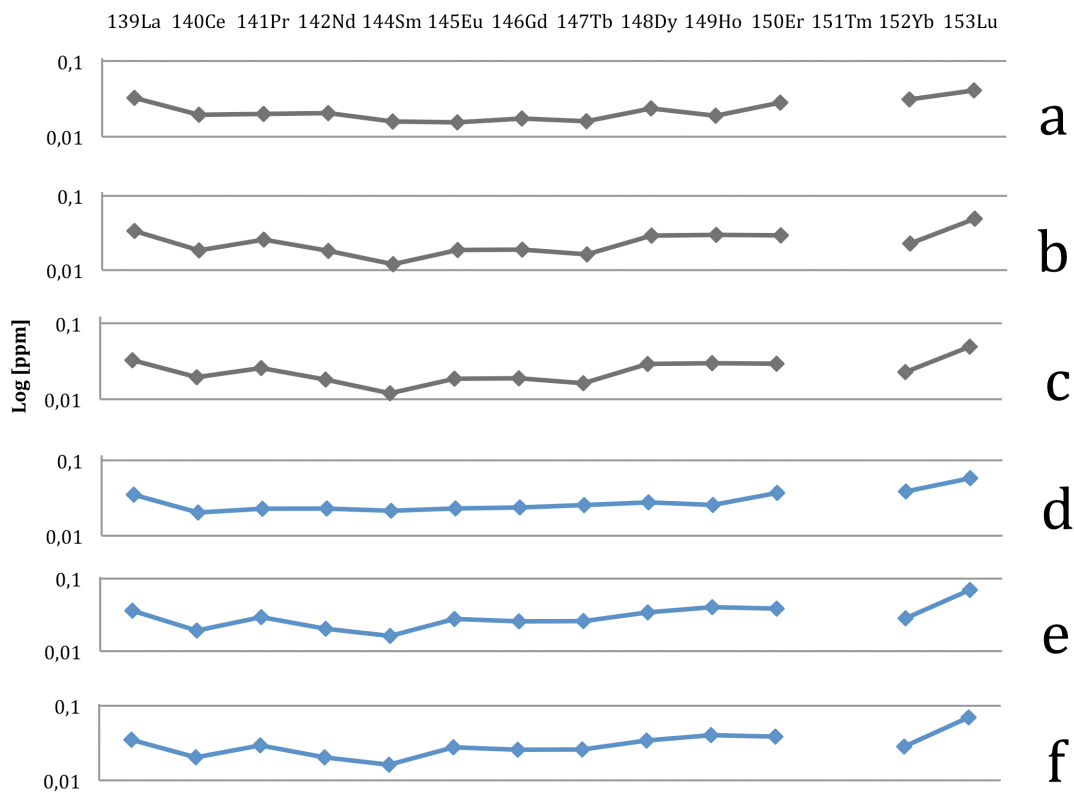


Figura 36. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 4.

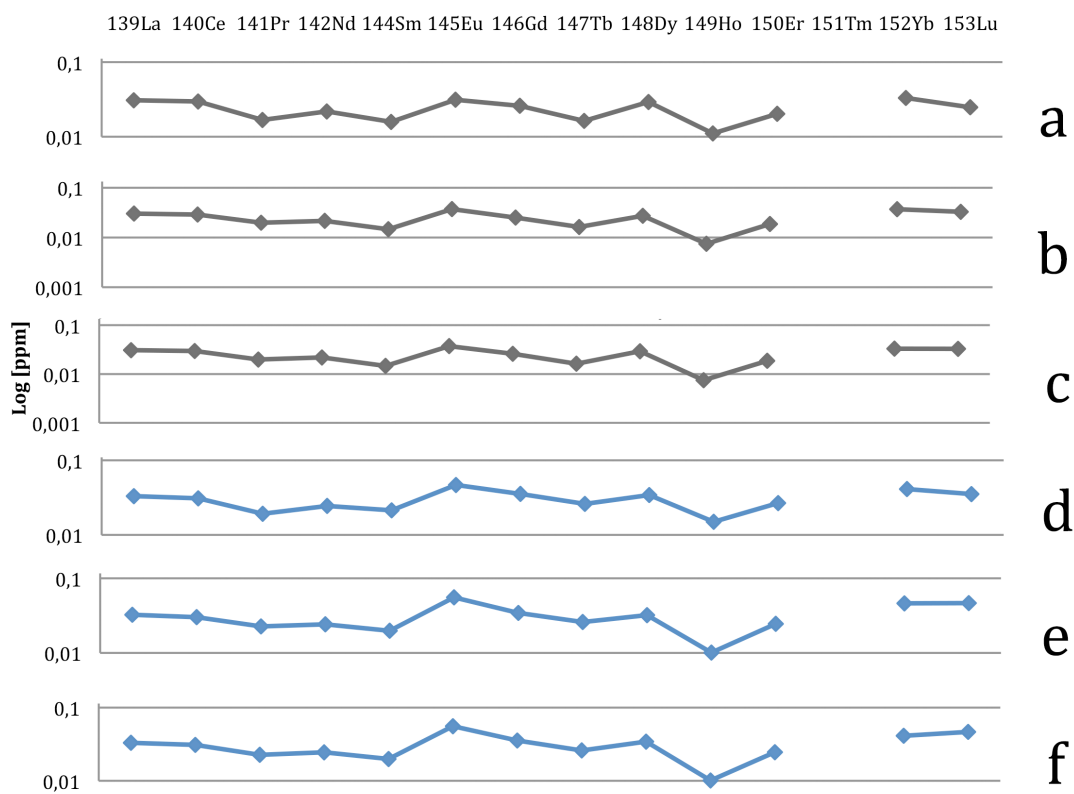


Figura 37. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 5.

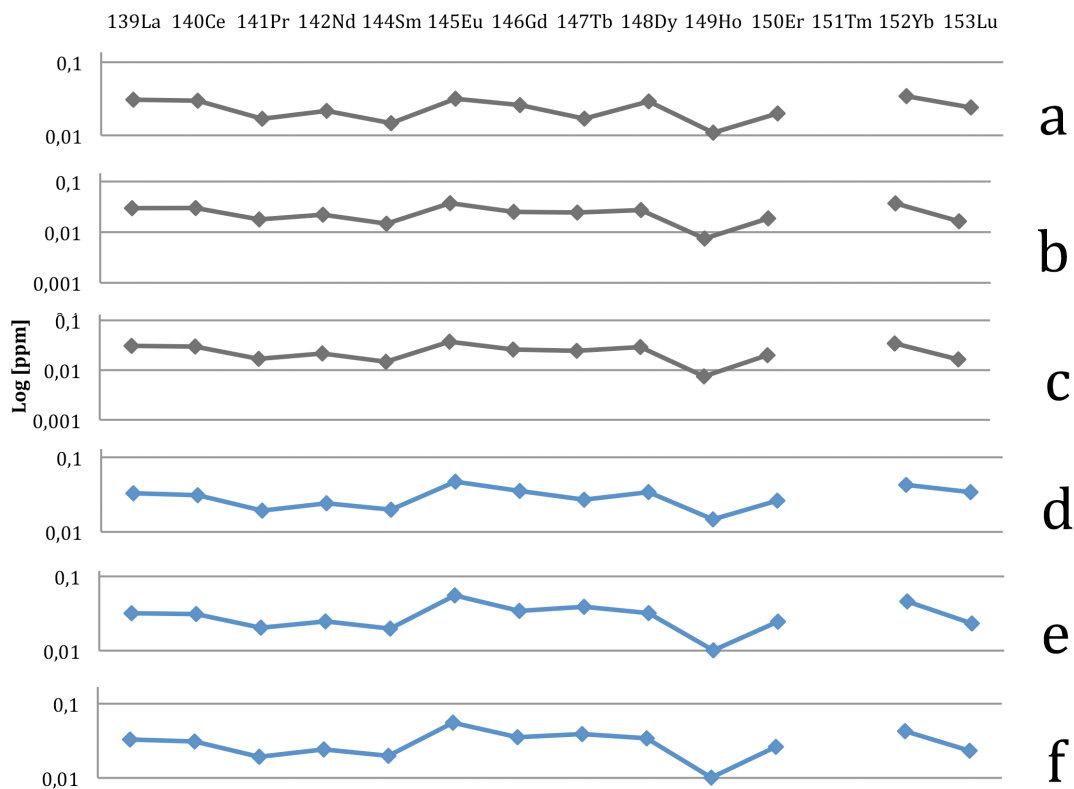


Figura 38. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 7.

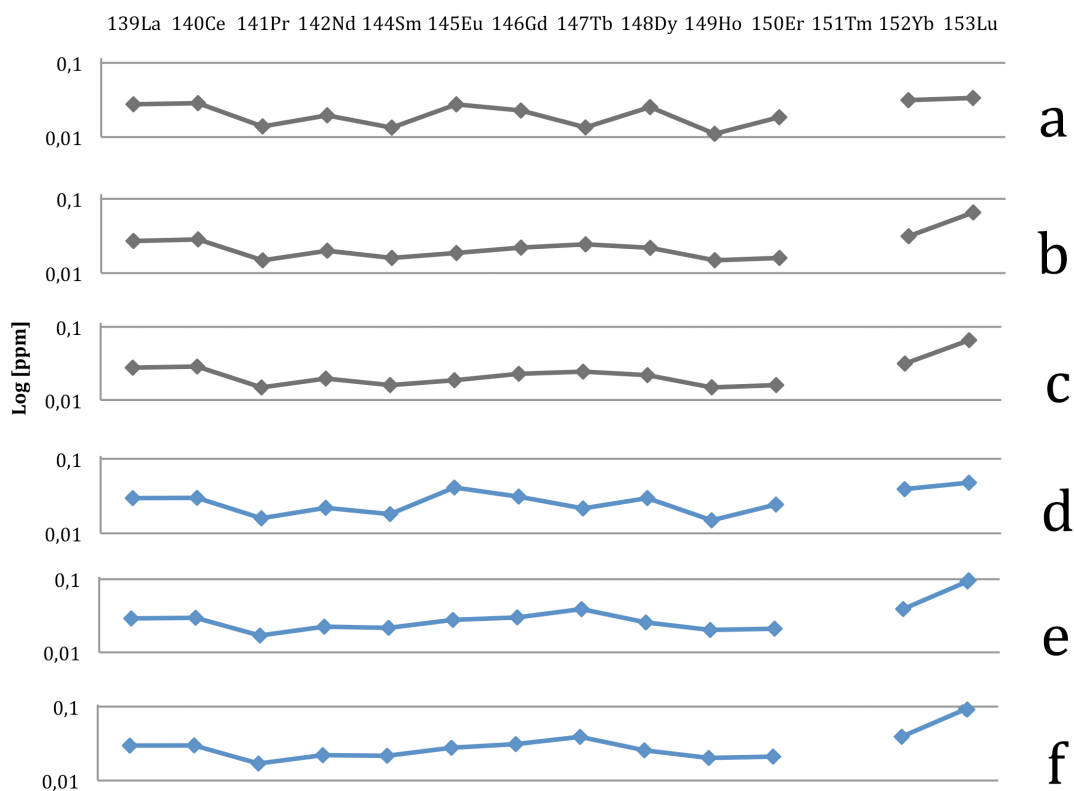


Figura 39. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 8.

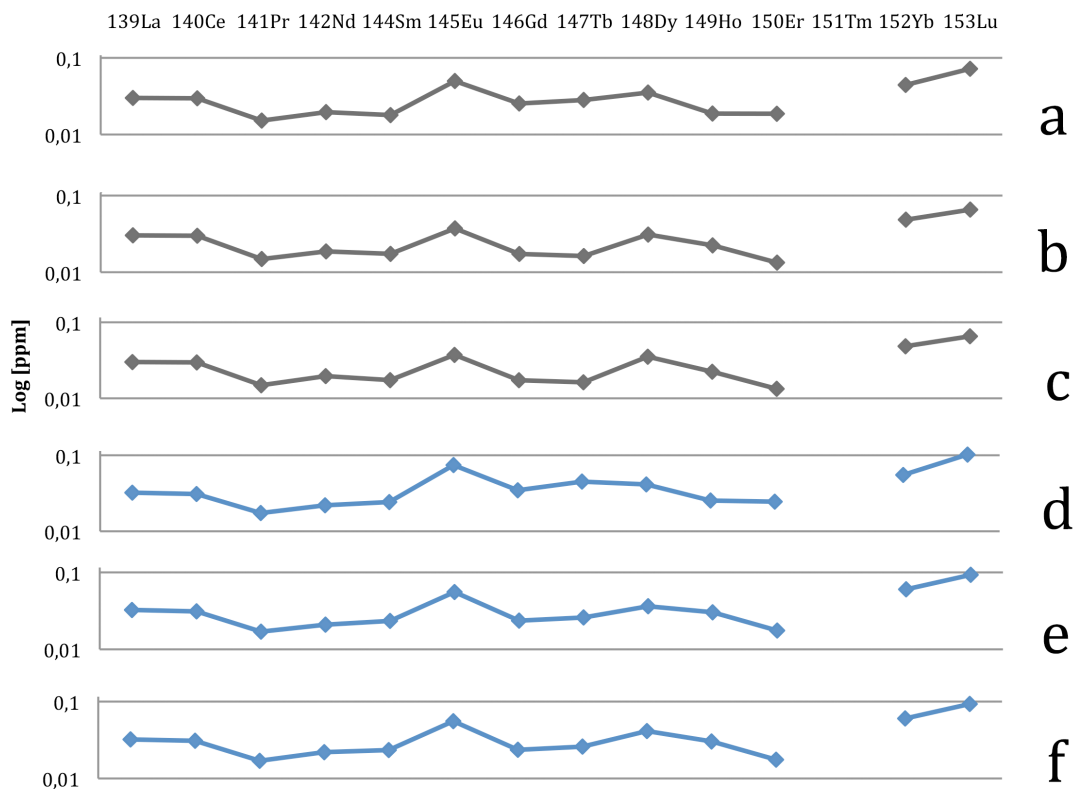


Figura 40. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 9.

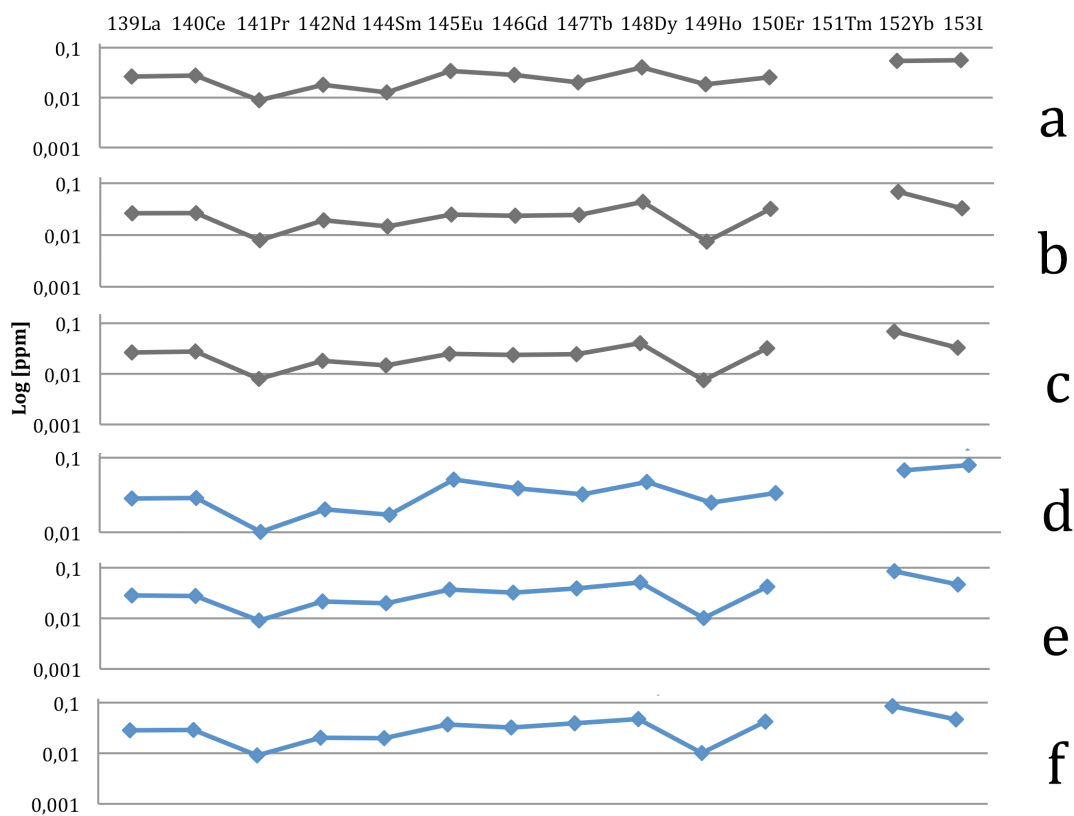


Figura 41. Comparación de los patrones de REE obtenidos para la microbialita 10.

Anexo III. Tablas de anomalías por microbialita, calculadas con la media, moda y método los valores obtenidos con la media, moda y el método mixto de los datos y normalizados con el PAAS de McLennan (1989) y de Byrne & Sholkovitz (1996)

Tabla 15. anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 1

Microbialita 1	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	2.421	1.104		0.767	0.950
Bau & Dulski (1996)		0.708	0.959		
Olivier & Boyet (2005)		0.196			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.140
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	2.787	1.247		0.931	1.646
Bau & Dulski (1996)		0.747	0.910		
Olivier & Boyet (2005)		0.667			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.280
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.848	1.540		0.808	0.462
Bau & Dulski (1996)		0.759	0.845		
Olivier & Boyet (2005)		0.655			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.717
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	6.060	1.758		0.979	0.657
Bau & Dulski (1996)		0.799	0.801		
Olivier & Boyet (2005)		0.685			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.806
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.785	1.489		0.807	0.491
Bau & Dulski (1996)		0.739	0.857		
Olivier & Boyet (2005)		0.638			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.717
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	5.975	1.701		0.978	0.728
Bau & Dulski (1996)		0.778	0.813		
Olivier & Boyet (2005)		0.667			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.806

Tabla 16. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 2

Microbialita 2	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.200	0.737		0.875	0.787
Bau & Dulski (1996)		0.667	1.162		
Olivier & Boyet (2005)		0.210			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.915
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.324	0.824		1.061	1.356
Bau & Dulski (1996)		0.705	1.101		
Olivier & Boyet (2005)		0.684			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.022
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.088	0.694		0.917	1.402
Bau & Dulski (1996)		0.662	1.200		
Olivier & Boyet (2005)		0.661			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.014
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.197	0.774		1.111	3.932
Bau & Dulski (1996)		0.701	1.137		
Olivier & Boyet (2005)		0.690			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.112
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.200	0.737		0.906	1.787
Bau & Dulski (1996)		0.667	1.162		
Olivier & Boyet (2005)		0.655			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.014
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.324	0.824		1.097	13.233
Bau & Dulski (1996)		0.705	1.101		
Olivier & Boyet (2005)		0.684			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.112

Tabla 17. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 3

Microbialita 3	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.367	0.815		0.953	0.859
Bau & Dulski (1996)		0.686	1.104		
Olivier & Boyet (2005)		0.203			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.927
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.515	0.912		1.155	1.568
Bau & Dulski (1996)		0.725	1.046		
Olivier & Boyet (2005)		0.691			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.033
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.501	0.873		0.913	0.400
Bau & Dulski (1996)		0.699	1.067		
Olivier & Boyet (2005)		0.666			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.638
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.669	0.978		1.106	0.569
Bau & Dulski (1996)		0.738	1.011		
Olivier & Boyet (2005)		0.695			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.720
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.367	0.815		0.953	0.400
Bau & Dulski (1996)		0.686	1.104		
Olivier & Boyet (2005)		0.662			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.646
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.515	0.912		1.154	0.569
Bau & Dulski (1996)		0.725	1.046		
Olivier & Boyet (2005)		0.691			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.730

Tabla 18. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 4

Microbialita 4	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.555	0.896		1.018	1.018
Bau & Dulski (1996)		0.703	1.054		
Olivier & Boyet (2005)		0.196			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.981
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.729	1.004		1.233	2.095
Bau & Dulski (1996)		0.741	0.998		
Olivier & Boyet (2005)		0.698			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.090
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	0.759	0.499		0.970	1.450
Bau & Dulski (1996)		0.586	1.488		
Olivier & Boyet (2005)		0.644			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.132
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	0.823	0.553		1.176	5.588
Bau & Dulski (1996)		0.621	1.407		
Olivier & Boyet (2005)		0.673			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.270
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	0.736	0.528		0.970	1.450
Bau & Dulski (1996)		0.631	1.447		
Olivier & Boyet (2005)		0.696			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.132
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	0.798	0.585		1.176	5.588
Bau & Dulski (1996)		0.668	1.367		
Olivier & Boyet (2005)		0.726			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.270

Tabla 19. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 5

Microbialita 5	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	3.822	2.221		0.861	1.986
Bau & Dulski (1996)		1.184	0.693		
Olivier & Boyet (2005)		0.323			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.447
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.606	2.527		1.044	7.591
Bau & Dulski (1996)		1.247	0.652		
Olivier & Boyet (2005)		1.080			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.610
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.658	1.428		0.893	1.726
Bau & Dulski (1996)		1.094	0.834		
Olivier & Boyet (2005)		1.025			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.434
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.861	1.604		1.084	4.840
Bau & Dulski (1996)		1.156	0.784		
Olivier & Boyet (2005)		1.070			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.599
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.734	1.482		0.885	2.003
Bau & Dulski (1996)		1.110	0.818		
Olivier & Boyet (2005)		1.034			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.481
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	1.950	1.666		1.073	7.802
Bau & Dulski (1996)		1.172	0.770		
Olivier & Boyet (2005)		1.080			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.651

Tabla 20. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 6

Microbialita 6	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	7.91	2.99		0.90	3.47
Bau & Dulski (1996)		1.29	0.62		
Olivier & Boyet (2005)		0.34			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.64
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	11.06	3.44		1.09	-19.90
Bau & Dulski (1996)		1.36	0.58		
Olivier & Boyet (2005)		1.14			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.82
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-16.27	4.72		0.99	-8.17
Bau & Dulski (1996)		1.36	0.55		
Olivier & Boyet (2005)		1.10			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					2.39
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-11.50	5.59		1.20	-2.55
Bau & Dulski (1996)		1.43	0.52		
Olivier & Boyet (2005)		1.15			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					2.63
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	7.91	2.99		0.96	-7.93
Bau & Dulski (1996)		1.29	0.62		
Olivier & Boyet (2005)		1.09			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					2.31
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	11.06	3.44		1.17	-2.47
Bau & Dulski (1996)		1.36	0.58		
Olivier & Boyet (2005)		1.14			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					2.54

Tabla 21. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 7

Microbialita 7	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	3.496	2.161		0.876	1.778
Bau & Dulski (1996)		1.188	0.698		
Olivier & Boyet (2005)		0.321			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.436
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.163	2.455		1.063	5.484
Bau & Dulski (1996)		1.251	0.657		
Olivier & Boyet (2005)		1.090			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.603
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	2.754	1.948		0.915	0.749
Bau & Dulski (1996)		1.191	0.729		
Olivier & Boyet (2005)		1.062			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.052
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	3.215	2.207		1.110	1.172
Bau & Dulski (1996)		1.256	0.686		
Olivier & Boyet (2005)		1.109			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.188
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	3.496	2.161		0.876	0.808
Bau & Dulski (1996)		1.188	0.698		
Olivier & Boyet (2005)		1.043			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.083
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.163	2.455		1.063	1.316
Bau & Dulski (1996)		1.251	0.657		
Olivier & Boyet (2005)		1.090			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.223

Tabla 22. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 8

Microbialita 8	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	8.020	3.049		0.895	2.324
Bau & Dulski (1996)		1.311	0.613		
Olivier & Boyet (2005)		0.350			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.523
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	11.289	3.505		1.086	13.873
Bau & Dulski (1996)		1.380	0.576		
Olivier & Boyet (2005)		1.162			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.693
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.744	2.566		0.868	0.575
Bau & Dulski (1996)		1.288	0.653		
Olivier & Boyet (2005)		1.112			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.904
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	5.944	2.930		1.052	0.818
Bau & Dulski (1996)		1.356	0.613		
Olivier & Boyet (2005)		1.162			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.018
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.274	2.498		0.835	0.595
Bau & Dulski (1996)		1.281	0.655		
Olivier & Boyet (2005)		1.113			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.935
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	5.232	2.847		1.013	0.846
Bau & Dulski (1996)		1.349	0.615		
Olivier & Boyet (2005)		1.162			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.053

Tabla 23. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 9

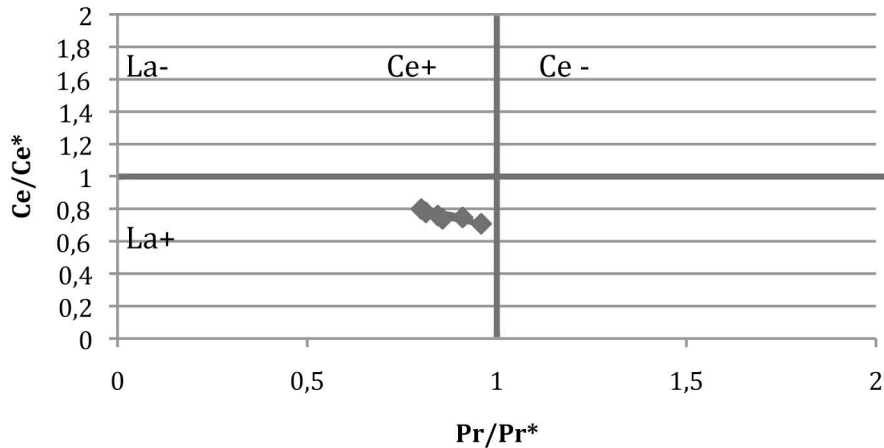
Microbialita 9	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	3.916	2.416		0.746	0.710
Bau & Dulski (1996)		1.248	0.657		
Olivier & Boyet (2005)		0.335			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.907
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.685	2.746		0.905	1.199
Bau & Dulski (1996)		1.312	0.617		
Olivier & Boyet (2005)		1.140			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.023
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	3.577	2.391		0.891	1.511
Bau & Dulski (1996)		1.260	0.652		
Olivier & Boyet (2005)		1.111			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.939
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.209	2.712		1.079	11.123
Bau & Dulski (1996)		1.325	0.612		
Olivier & Boyet (2005)		1.160			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.041
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	4.583	2.576		0.934	2.231
Bau & Dulski (1996)		1.258	0.642		
Olivier & Boyet (2005)		1.091			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.939
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	5.599	2.935		1.132	-6.300
Bau & Dulski (1996)		1.323	0.603		
Olivier & Boyet (2005)		1.140			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.041

Tabla 24. Anomalías calculadas con distintos criterios (fórmulas, PAAS y selección de datos) para la microbialita 10

Microbialita 10	La/La*	Ce/Ce*	Pr/Pr*	Eu/Eu*	Gd/Gd*
McLennan (1989) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-2.799	-2418.96		0.723	2.272
Bau & Dulski (1996)		1.496	0.413		
Olivier & Boyet (2005)		0.349			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.425
Byrne & Sholkovitz (1996) media					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-2.758	-74.310		0.878	-1958.54
Bau & Dulski (1996)		1.566	0.387		
Olivier & Boyet (2005)		1.186			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.607
McLennan (1989) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-1.779	-8.096		0.828	1.208
Bau & Dulski (1996)		1.481	0.369		
Olivier & Boyet (2005)		1.070			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.986
Byrne & Sholkovitz (1996) moda					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-1.797	-7.868		1.004	4.657
Bau & Dulski (1996)		1.547	0.347		
Olivier & Boyet (2005)		1.118			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.113
McLennan (1989) método mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-2.133	-13.569		0.778	1.050
Bau & Dulski (1996)		1.539	0.369		
Olivier & Boyet (2005)		1.136			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					0.986
Byrne & Sholkovitz (1996) mixto					
Bolhar <i>et al.</i> (2004)	-2.140	-12.459		0.944	2.780
Bau & Dulski (1996)		1.608	0.347		
Olivier & Boyet (2005)		1.186			
Nothdurft <i>et al.</i> (2004)					1.113

Anexo IV. Gráficas de Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* para calcular las anomalías de Ce/Ce^* y La/La^* , utilizando los valores arrojados por la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para los valores de la Media, Moda y Método Mixto, normalizados con el PAAS de McLennan (1989) y de Byrne & Sholkovitz (1996).

Microbialita 1



Microbialita 2

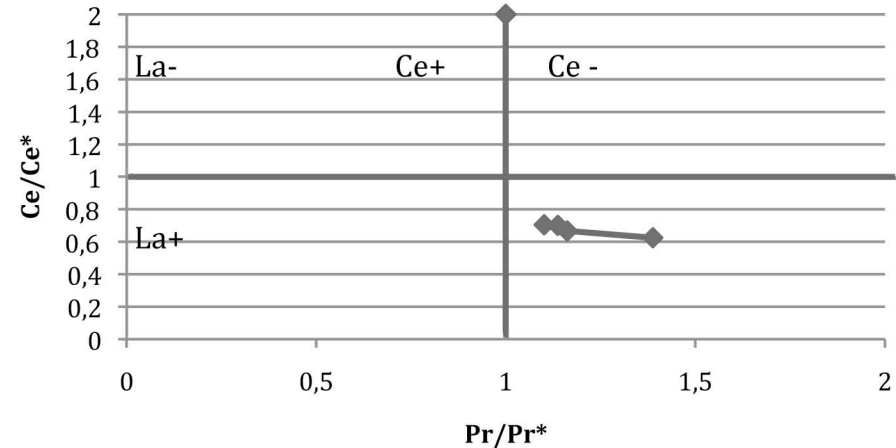


Figura 42. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce^* y Pr/Pr^* de la microbialita 1, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce^* y La/La^* . Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Figura 43. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce^* y Pr/Pr^* de la microbialita 2, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce^* y La/La^* . Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 3

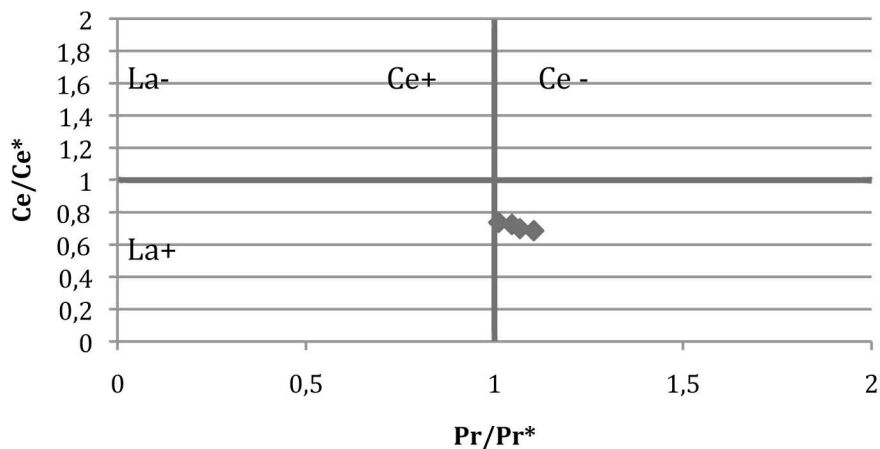


Figura 44. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce* y Pr/Pr* de la microbialita 3, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce* y La/La*. Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 4

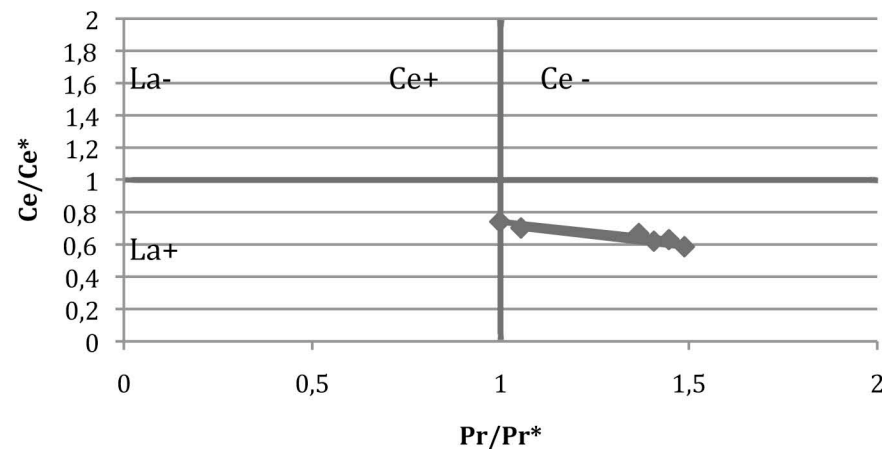


Figura 45. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce* y Pr/Pr* de la microbialita 4, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce* y La/La*. Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 5

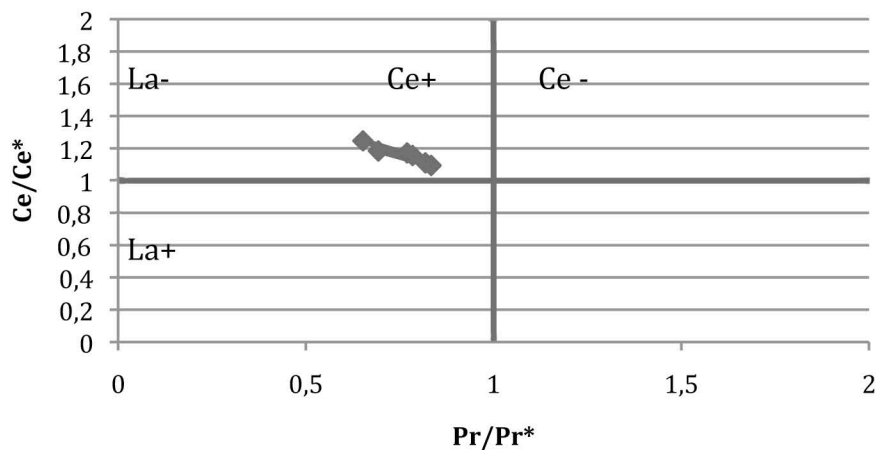


Figura 46. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce* y Pr/Pr* de la microbialita 5, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce* y La/La*. Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 6

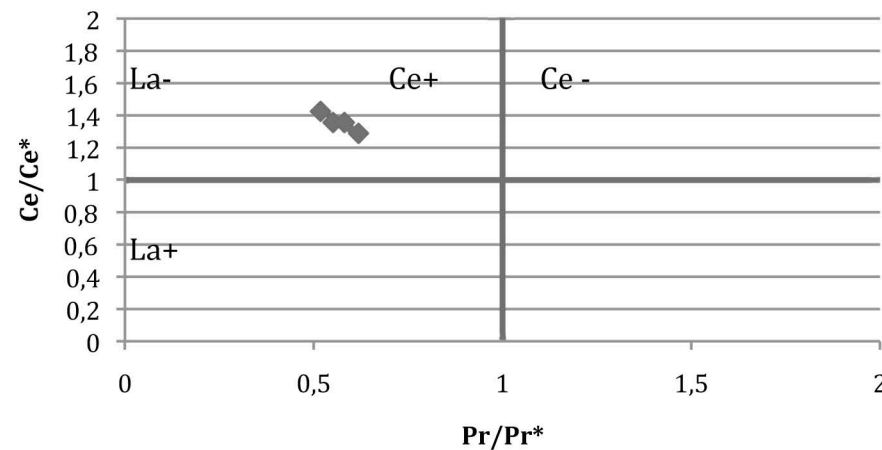


Figura 47. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce* y Pr/Pr* de la microbialita 6, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce* y La/La*. Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 7

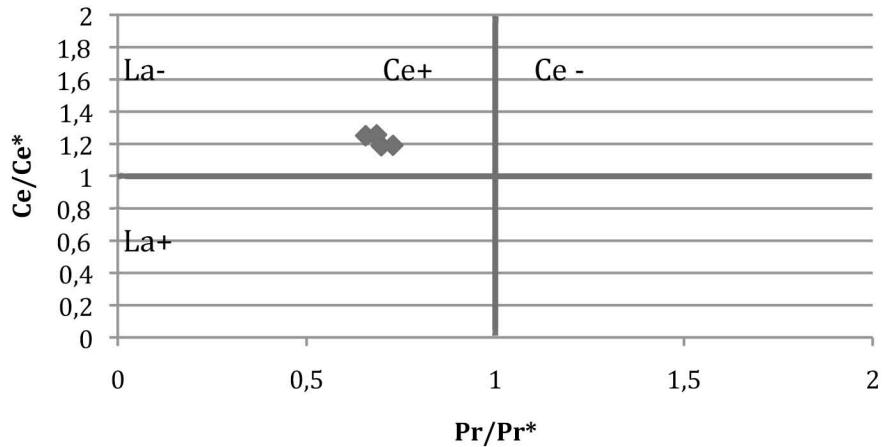


Figura 48. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce^* y Pr/Pr^* de la microbialita 7, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce^* y La/La^* . Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 8

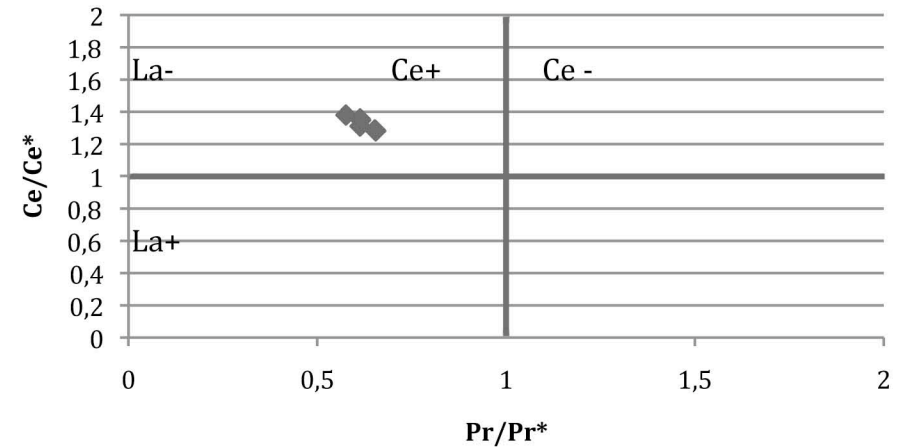


Figura 49. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce^* y Pr/Pr^* de la microbialita 8, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce^* y La/La^* . Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 9

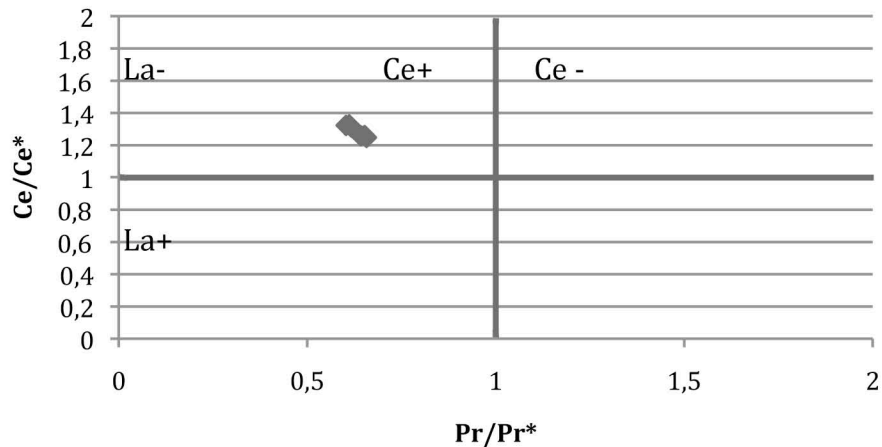


Figura 50. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce^* y Pr/Pr^* de la microbialita 9, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce^* y La/La^* . Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.

Microbialita 10

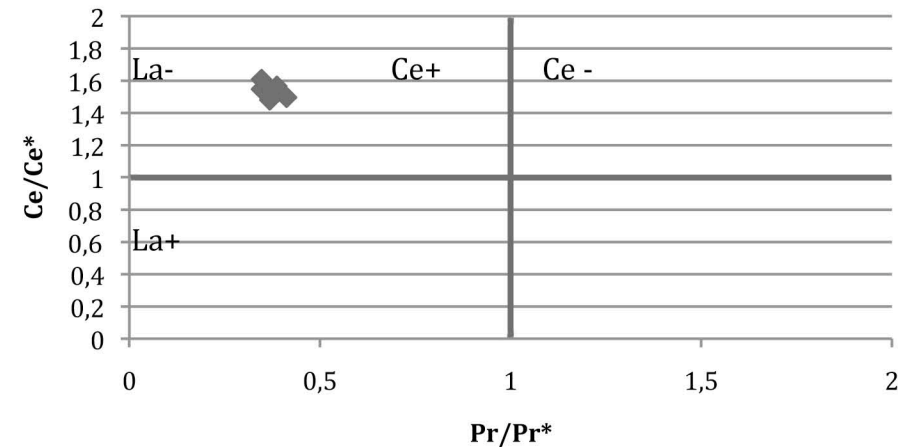


Figura 51. Gráfica de las anomalías de Ce/Ce^* y Pr/Pr^* de la microbialita 10, para obtener la anomalía gráfica de Ce/Ce^* y La/La^* . Utilizando la fórmula de Bau & Dulski (1996). Para distintos criterios de selección de datos y PAAS.