



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE
LAS FORMACIONES HIDROTERMALES DE LA LAGUNA
DE TAMIAHUA, VERACRUZ

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

ING. ISRAEL PORRAS TORIBIO

TUTOR:

Dra. Teresa Pi Puig (Instituto de Geología, UNAM)

JURADO EXAMINADOR:

Dra. Teresa Pi Puig (Instituto de Geología, UNAM)

Dr. Eduardo González Partida (Centro de Geociencias, UNAM)

Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada (Instituto de Geofísica, UNAM)

Dra. María Aurora Armienta Hernández (Instituto de Geofísica, UNAM)

Dr. Daniel Pérez Zárate (Instituto de Geofísica, UNAM)

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2020



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 AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA



CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE
LAS FORMACIONES HIDROTERMALES DE LA LAGUNA
DE TAMIAHUA, VERACRUZ

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

ING. ISRAEL PORRAS TORIBIO

TUTOR:

Dra. Teresa Pi Puig (Instituto de Geología, UNAM)

JURADO EXAMINADOR:

Dra. Teresa Pi Puig (Instituto de Geología, UNAM)
Dr. Eduardo González Partida (Centro de Geociencias, UNAM)
Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada (Instituto de Geofísica, UNAM)
Dra. María Aurora Armienta Hernández (Instituto de Geofísica, UNAM)
Dr. Daniel Pérez Zárate (Instituto de Geofísica, UNAM)

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2020

Declaratoria

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría.

Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.



Israel Porras Toribio
Octubre 2020

Dedicatoria

A mi madre Selene S. Toribio Navarro por darme la vida, por educarme, por proporcionarme las herramientas para enfrentar los problemas y por enseñarme a nunca rendirme.

A mi hermana S. Sarai Porras Toribio por estar en los momentos difíciles, animarme a seguir a pesar de todas las adversidades y ser la persona a la que puedo llamar hermana.

A mi abuela M. Silvia Navarro Morales por ser mi segunda madre, que todos los días ha estado presente, que me ha reconfortado con sus palabras y su sabiduría a lo largo de mi vida.

A mi abuelo F. Javier Toribio Arzate por ser la inspiración para encaminarme en la Geología y sus consejos a lo largo de mi vida.

A mis amigos Alejandro Chavira, Porfirio Cortés, Bárbara Carrillo, Verónica Morales, Daniel y Ricardo Rodríguez, Rocío González, Guillermo Berrocal, Carlos Covarrubias, Marcela Ramírez, Claudia Bautista, Enrique Canseco, Laura Martínez, Erick Lora, Karen Porras, Carlos Miguel, Valeria Martínez, Edmundo Pineda, Mar López, y a quienes conocí durante este proceso y me animaron a continuar en todo momento, por las risas y los enojos. Saber que el tiempo no importa y que siempre podemos confiar entre nosotros.

*“Como el ciervo brama por las corrientes de las aguas, así clama por
tí, oh Dios, el alma mía”*

Salmo 42:1

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme realizar mis estudios de maestría en la máxima casa de estudios de México y por todo el apoyo brindado a lo largo de estos años.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM, por darme la oportunidad de seguir estudiando y darme las bases para seguir creciendo profesionalmente.

A CONACyT por otorgarme la beca que me ayudó durante mis estudios de maestría, ya que sin ella no hubiera podido finalizar este proyecto.

Agradeciendo de manera especial a mi tutora la Dra. Teresa Pi Puig, por todo el apoyo brindado desde el primer momento en que la conocí, hasta la culminación de este trabajo. Le agradezco su disposición para ayudar, sus conocimientos, su orientación e interés pues gracias a ello logré finalizar este proyecto.

Al Ing. Carlos Uriel Miguel Morales por su apoyo durante la maestría, por todos los momentos vividos y las salidas a campo.

Al Mtro. Marco Rubio por invitarme a la zona de estudio en la Laguna de Tamiahua.

Al Dr. Raymundo Martínez Serrano, por sus enseñanzas, consejos y apoyo a lo largo de la maestría.

A mis sinodales: la Dra. Ruth E. Villanueva Estrada, el Dr. Daniel Pérez Zárate, la Dra. M. Aurora Armenta Hernández y el Dr. Eduardo González Partida por sus consejos para finalizar este trabajo y ayudarme a mejorarlo.

A mis profesores: El Dr. Giovanni Sosa Ceballos, el Dr. Jesús Solé, la Dra. Rosa M. Prol Ledesma, la Mtra. Ana Rosa Rosales Tapia, el Dr. Peter Schaaf y el Dr. José Luis Arce Saldaña por todos los conocimientos que me transmitieron y sus consejos a lo largo de la maestría.

A la Dra. A. Margarita Reyes Salas y a la Quím. Blanca Sonia Ángeles García por orientarme y enseñarme como usar el Microscopio Electrónico de Barrido y emplearlo con las muestras de mi proyecto.

Al Mtro. Francisco Javier Otero Trujano por permitirme aprender del laboratorio de Isótopos Estables del LANGEM y analizar mis muestras.

Al Dr. Augusto Antonio Rodríguez por facilitarme las herramientas para trabajar con las muestras obtenidas en campo.

Al equipo de trabajo del laboratorio de la Unidad de Geoquímica de Fluidos Geotérmicos del Instituto de Geofísica, UNAM por el apoyo en campo, por enseñarme y permitirme involucrarme con las muestras de agua recolectadas en campo.

A la Dra. Águeda E. Ceniceros Gómez del laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM procesar las muestras de agua para la determinación de elementos traza.

Al laboratorio de Isótopos Estables de NVCLEVS de la Universidad de Salamanca, España y a su equipo de trabajo: El Dr. Antonio M. Álvarez Valero, a los técnicos Félix García García, Raquel Sáez Ayuso y a Margarita Sotelo Martínez. Por recibirme, por todas sus enseñanzas y darme su confianza durante mi estancia.

¡Gracias!

“Por mi raza hablará el Espíritu”

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. BREVE DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	5
1.2. LOCALIZACIÓN	6
1.3. ESTADO DEL ARTE.....	7
1.4. ANTECEDENTE PETROLERO	7
1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	8
1.6. OBJETIVOS GENERALES	8
1.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
1.8. HIPÓTESIS	9
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1. SISTEMAS GEOTÉRMICOS ACTUALES	11
2.1.1. <i>PLAYS GEOTÉRMICOS</i>	11
2.2. MINERALIZACIONES ASOCIADAS A AZUFRE, ARAGONITA E HIDROCARBUROS	13
2.2.1. <i>AZUFRE</i>	13
2.2.2. <i>DEPÓSITOS EPIGENÉTICOS</i>	14
2.2.3. <i>DEPÓSITOS SINGENÉTICOS</i>	14
2.3. TRAVERTINOS: FORMACIÓN DE ARAGONITA VS CALCITA	15
2.4. CLASIFICACIÓN DE LOS TRAVERTINOS	16
2.4.1. <i>METEÓGENOS</i>	17
2.4.2. <i>TERMÓGENOS</i>	17
2.5. ISÓTOPOS ESTABLES COMO HERRAMIENTAS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS Y DEPÓSITOS MINERALES ASOCIADOS A SISTEMAS GEOTÉRMICOS Y DEPÓSITOS MINERALES	19
2.5.1. <i>EQUILIBRIO ISOTÓPICO</i>	20
2.5.2. <i>ISÓTOPOS ESTABLES</i>	22
2.5.2.1. <i>OXÍGENO</i>	22
2.5.2.2. <i>CARBONO</i>	24
2.5.2.3. <i>AZUFRE</i>	27
2.5.2.4. <i>HIDRÓGENO</i>	30
2.6. AGUA METEÓRICA	31
2.6.1. <i>ORIGEN DEL AGUA EN SISTEMAS GEOTÉRMICOS</i>	32
2.7. GEOTERMÓMETROS.....	33
2.7.1. <i>GEOTERMÓMETRO SÍLICE</i>	34
2.7.2. <i>GEOTERMÓMETRO Na-K</i>	35
2.7.3. <i>GEOTERMÓMETRO Na-K-Ca</i>	35
3. MARCO GEOLÓGICO DE LA LAGUNA DE TAMIAHUA	37
3.1. PROVINCIA GEOTÉRMICA	37
3.2. TECTÓNICA REGIONAL.....	38
3.3. GEOLOGÍA REGIONAL	39
3.3.1. <i>DESCRIPCIÓN DE LAS FORMACIONES A ESCALA REGIONAL:</i>	42
3.4. FAJA DE ORO (PLATAFORMA DE TUXPAN).....	48
3.5. SISTEMAS PETROLEROS E HIDROCARBUROS	49
4. MATERIALES Y MÉTODOS	50
4.1. TRABAJO DE CAMPO Y MUESTREO	50
4.1.1. <i>DESCRIPCIÓN DEL AFLORAMIENTO</i>	50

4.1.2. MUESTREO DE ROCA.....	51
4.1.3. MUESTREO DE AGUA	53
4.1.3.1. BALANCE IÓNICO	54
4.1.3.2. CLASIFICACIÓN DEL TIPO DE AGUA	55
4.2. ANÁLISIS DE ROCAS Y MINERALES	56
4.2.1. MINERALOGÍA: PETROGRAFÍA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X	56
4.2.2. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	57
4.2.3. ANÁLISIS DE ICP/MS (ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE)	58
4.2.4. ISÓTOPOS ESTABLES EN MINERALES E HIDROCARBUROS	58
4.2.4.1. ISÓTOPOS DE CARBONO Y OXÍGENO EN CARBONATOS	58
4.2.4.2. ISÓTOPOS DE CARBONO Y AZUFRE EN HIDROCARBUROS	59
4.2.4.3. ISÓTOPOS DE AZUFRE	60
4.3. ANÁLISIS DE LAS AGUAS DEL SISTEMA HIDROTHERMAL	62
4.3.1. ELEMENTOS MAYORES (ANIONES Y CATIONES) Y ELEMENTOS TRAZA	62
4.3.2. ISÓTOPOS DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO	63
5. RESULTADOS	64
5.1. ANÁLISIS DE ROCAS	64
5.1.1. MINERALOGÍA.....	64
5.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE MUESTRAS DE MANO Y PETROGRAFÍA	64
5.1.2.1. DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS DE MANO	64
5.1.2.2. PETROGRAFÍA	70
5.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	78
5.1.4. DATOS COMPOSICIONALES SEMICUANTITATIVOS E IMÁGENES DE SEM	81
5.1.5. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA Y ELEMENTOS DEL GRUPO DE LOS LANTÁNIDOS EN CARBONATOS	84
5.1.6. ISÓTOPOS ESTABLES EN MINERALES	87
5.1.6.1. ISÓTOPOS DE CARBONO Y OXÍGENO EN CARBONATOS	87
5.1.6.2. ISÓTOPOS ESTABLES DE CARBONO, AZUFRE EN HIDROCARBUROS	88
5.1.6.3. ISÓTOPOS ESTABLES DE AZUFRE EN SULFATOS Y AZUFRE NATIVO	89
5.2. ANÁLISIS DE AGUAS	90
5.2.1. ANÁLISIS DE CATIONES Y ANIONES	92
5.2.2. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA POR ICP ÓPTICO	95
5.2.3. ISÓTOPOS ESTABLES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO EN AGUA	96
6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	99
6.1. NATURALEZA DE LOS FLUIDOS: CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA, ISOTÓPICA Y TERMOMETRÍA	99
6.1.1. ISÓTOPOS ESTABLES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO EN AGUA	101
6.2. SISTEMA MINERAL.....	104
6.2.1. PRECIPITACIÓN DE ARAGONITA.....	108
6.2.2. ISÓTOPOS ESTABLES DE CARBONO Y OXÍGENO	110
6.3. MODELO CONCEPTUAL	111
6.4. CONCLUSIONES	114
6.5. RECOMENDACIONES	115
7. REFERENCIAS	116
8. ANEXO: FOTOGRAFÍAS DE LÁMINAS PETROGRÁFICAS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. A la izquierda estructuras aragoníticas onduladas, a la derecha formaciones bandeadas de aragonita, ambas localizadas al centro de la formación hidrotermal.	5
Figura 1.2. Mapa de la localización de la zona de estudio.	6
Figura 2.1. Clasificación de los plays Geológicos-Geotérmicos (modificado de Moeck, 2014).	12
Figura 2.2. Diagrama de referencia de $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ para los campos generalizados de carbonatos, utilizando como escala el estándar internacional PDB (modificado de Hudson, 1977).	26
Figura 2.3. Diagrama de rangos de $\delta^{34}S$ para diferentes ambientes, utilizando como escala el estándar internacional CDT (modificada de Chmielewski et al., 2002).	29
Figura 2.4. Campos de composición isotópica (δ^2H vs $\delta^{18}O$) para diferentes formaciones de agua: oceánica, meteórica, metamórfica, magmática y del agua asociada a algunas rocas sedimentarias, campo composicional de aguas de la costa del Golfo de México (CG), así como la línea de intemperismo de la caolinita (modificado de Sheppard, 1986).	32
Figura 3.1. Provincia Volcánica de Intraplaca Oriental que muestra el flujo de calor, fallas principales y manifestaciones hidrotermales y encerrado en un recuadro negro la zona donde se localiza la Laguna de Tamiahua que tiene como valor mínimo 100 y máximo <150 mW/m ² (modificada de Prol-Ledesma y Moran-Zenteno, 2019).	38
Figura 3.2. Mapa geológico marcado en un recuadro rojo la zona de estudio (tomado de Tapia-Fernández, 2013).	39
Figura 3.3. Columna estratigráfica de la Provincia Tampico-Misantla en la zona de la Laguna de Tamiahua. Se complementa con información de los diferentes sistemas petroleros de la Provincia Tampico-Misantla como roca generadora, almacén, trampa, tipo de hidrocarburo y tamaño del yacimiento (modificada de Escalera-Alcocer, 2010).	41
Figura 3.4. Principales elementos tectónicos de la Provincia Petrolera Tampico-Misantla. La zona de estudio se localiza dentro del círculo rojo (tomada de PEMEX, 2013).	48
Figura 4.1. A la izquierda la formación hidrotermal en vista general. A la derecha vista de las terrazas de aragonita.	51
Figura 4.2. A la izquierda la fumarola principal donde se aprecia la salida de vapor vista en dirección E-W y a la derecha formaciones aragoníticas plegadas de la fumarola principal vista de E-W.	51
Figura 4.3. Localización de las muestras de campo dentro de la formación hidrotermal en la costa de la Laguna de Tamiahua.	52
Figura 4.4. Línea de azufre, el proceso inicia a la izquierda en el horno (recuadro azul) y finaliza a la derecha en el coldfinger (recuadro amarillo) del Laboratorio de isótopos estables de la Universidad de Salamanca.	61
Figura 5.1. Corte transversal de la muestra 1.1 formada por laminaciones irregulares de composición aragonítica.	65
Figura 5.2. Corte transversal de la muestra 1.2 cima formada por laminaciones aragoníticas onduladas (abajo) y otra con laminaciones horizontales con una leve deformación (arriba).	66
Figura 5.3. Corte transversal de la muestra 3.1 cima formada por laminaciones aragoníticas levemente deformadas con estructuras radiales en la base.	67
Figura 5.4. Corte transversal de la muestra 6.2 formada por laminaciones carbonatadas y sulfatadas principalmente horizontales.	68
Figura 5.5. Muestras de roca, a la izquierda TAMI BC y a la derecha TAMI AC.	69
Figura 5.6. Lámina 1.1 a 10x donde se identifica aragonita, yeso, anhidrita y azufre.	70
Figura 5.7. Lámina 10.2 A. Sup. donde se identifica aragonita, yeso y azufre.	71
Figura 5.8. Lámina 5.1(A) a 10x donde se identifican concreciones de azufre.	74

Figura 5.9. Difractograma de la muestra Tam 1.1, minerales identificados aragonita, yeso, anhidrita y calcita.	80
Figura 5.10. Difractograma de la muestra Tam 1.6, minerales identificados azufre, yeso, celestita, barita y cuarzo.	80
Figura 5.11. Imagen de la izquierda, marcado en un recuadro amarillo cristal de cuarzo de 10 μm al lado de un cristal de celestita visto a 1300x. Imagen de la derecha, un cristal de celestita de aprox. 16 μm visto a 2800x.	81
Figura 5.12. Espectro composicional con picos característicos de F y Ca de un cristal de fluorita, mediante análisis EDS con microscopio electrónico de barrido.	82
Figura 5.13. A la izquierda se observa el crecimiento y la morfología de la matriz de aragonita (cristales prismáticos) a 100x y la derecha la forma semicircular del ópalo a 600x.	83
Figura 5.14. Cristales de azufre nativo en polvo (malla 200), empleando electrones a 600x.	83
Figura 5.15. Comportamiento de los elementos trazas en muestras de aragonita pura TAMI AC, TAMI BC, empleando el límite de detección del ICP-MS.	86
Figura 5.16. Comportamiento de los lantánidos en muestras de aragonita pura TAMI AC, TAMI BC, empleando la normalización con la condrita (Wasson y Kallemeyn, 1988).	86
Figura 5.17. Distribución de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de muestras de aragonita, graficadas con respecto a la escala de VPB. El área color rojo corresponde a sedimentos, el azul a creta y el verde a calizas marinas promedio (modificado de Hudson, 1977).	88
Figura 5.18. Diagrama con los dos valores proyectados de $\delta^{34}\text{S}$ de las muestras de chapopote (amarillo y rojo), rango de las muestras de azufre nativo, yeso-anhidrita (morado) (modificado de Chmielewski et al., 2002).	89
Figura 5.19a. Localización de las muestras de agua en la costa de la Laguna de Tamiahua.	90
Figura 5.19b. Localización de las muestras de agua en el área de la formación carbonatada en la costa de la Laguna de Tamiahua.	91
Figura 5.20. Distribución de los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de agua, graficadas con respecto a la escala de VSMOW y empleando como referencia la línea de agua meteórica.	97
Figura 5.21. Diagrama Na-K-Mg, utilizando los datos de los elementos mayores que muestra el equilibrio químico de las aguas de la Laguna de Tamiahua. Realizado con el programa Liquid Analysis v3 (Powell y Cumming, 2010).	97
Figura 5.22. Diagrama de Piper (1944) que muestra los iones dominantes de las muestras de agua de la Laguna de Tamiahua. Realizado con el programa Liquid Analysis v3 (Powell y Cumming, 2010).	98
Figura 6.1. Diagrama de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de diferentes muestras de agua (Clayton et al., 1966; Martínez-Serrano, 1993; Pinti et al., 2013; Tello et al., 2000).	103
Figura 6.2. Diagrama con vista de planta del sistema hidrotermal de los travertinos de la Laguna de Tamiahua.	104
Figura 6.3. Cuadro de los rangos del $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ para los travertinos termógenos y meteógenos, el área verde representa los datos isotópicos de la aragonita de las formaciones hidrotermales de la Laguna de Tamiahua, también se marca el área de las calizas marinas (modificado de Kele et al., 2008).	105
Figura 6.4. A la izquierda muestra Tamiahua 6.2 con microfábrica de laminaciones de aragonita en “alternancia heterogénea” visto a 10x, a la derecha muestra Tamiahua 9.2 con microfábrica de laminaciones de aragonita con “alternancia heterogénea” principalmente en medio y en la cima, a la base “alternancia homogénea” visto a 5x.	106
Figura 6.5. Muestra Tamiahua 7.1 con microfábrica de aragonita en forma de “balsas” visto a 10x.	107
Figura 6.6. Microfábrica en “arbustos” o abanicos de aragonita en la muestra Tamiahua 1.2 visto a 10x.	107

<i>Figura 6.8. Diagrama de la ruta de los fluidos en el sistema hidrotermal de los travertinos en la Laguna de Tamiahua.</i>	112
<i>Figura 6.9. Fractura que atraviesa la formación carbonatada con orientación NW-SE.</i>	113
<i>Figura 8.1. Fotografías de la lámina Tamiahua 1 a diferentes aumentos.</i>	125
<i>Figura 8.2. Fotografías de la lámina Tamiahua 1.2 a diferentes aumentos.</i>	126
<i>Figura 8.3. Fotografías de la lámina Tamiahua 2 a diferentes aumentos.</i>	127
<i>Figura 8.4. Fotografías de la lámina Tamiahua 2.2 a diferentes aumentos.</i>	128
<i>Figura 8.5. Fotografías de la lámina Tamiahua 3.2 a diferentes aumentos.</i>	129
<i>Figura 8.6. Fotografías de la lámina Tamiahua 5(A) a diferentes aumentos.</i>	130
<i>Figura 8.7. Fotografías de la lámina Tamiahua 5(F) a diferentes aumentos.</i>	131
<i>Figura 8.8. Fotografías de la lámina Tamiahua 6.2 a diferentes aumentos.</i>	132
<i>Figura 8.9. Fotografías de la lámina Tamiahua 7 a diferentes aumentos.</i>	133
<i>Figura 8.10. Fotografías de la lámina Tamiahua 7(C) a diferentes aumentos.</i>	134
<i>Figura 8.11. Fotografías de la lámina Tamiahua 7 (S) a diferentes aumentos.</i>	135
<i>Figura 8.12. Fotografías de la lámina Tamiahua 8 a diferentes aumentos.</i>	136
<i>Figura 8.13. Fotografías de la lámina Tamiahua 9 a diferentes aumentos.</i>	137
<i>Figura 8.14. Fotografías de la lámina Tamiahua 9.2 a diferentes aumentos.</i>	138
<i>Figura 8.15. Fotografías de la lámina Tamiahua 10.2 a diferentes aumentos.</i>	139
<i>Figura 8.16. Fotografías de la lámina Tamiahua 14 a diferentes aumentos.</i>	140
<i>Figura 8.17. Fotografías de la lámina Tamiahua 15 a diferentes aumentos.</i>	141

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 5.1. Agrupación de láminas petrográficas según su tipología.</i>	<i>70</i>
<i>Tabla 5.2. Análisis mineralógico semicuantitativo de diferentes muestras mediante difracción de rayos X.</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 5.3. Resultados de elementos traza de dos muestras de aragonita pura TAMI AC y TAMI BC, mediante fusión ICP/MS. Marcado en rojo los valores más altos de cada muestra.</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 5.4. Resultados Isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en cristales de aragonita.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 5.5. Resultados de isótopos estables de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{34}\text{S}$ en hidrocarburos (chapopote).</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 5.6. Resultados de isótopos estables de $\delta^{34}\text{S}$ en azufre nativo y yeso-anhidrita.</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 5.7. Nomenclatura y coordenadas utilizadas en campo para la recolección del agua tomada en diferentes puntos en la zona de la Laguna de Tamiahua.....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 5.8. Propiedades físicas y químicas de las muestras de agua tomadas en campo.</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 5.9. Concentraciones en mg/L de los iones disueltos en las muestras de agua seleccionadas y en el extremo derecho el balance iónico obtenido.</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 5.10. Resultados de los análisis de elementos traza en mg/L de las muestras de agua. En color rojo la concentración más alta de cada elemento por encima del límite de detección.</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 5.11. Resultados de isótopos estables de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las muestras obtenidas de agua.</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 6.1. Valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del Golfo de México y los campos geotérmicos Los Azufres, Michoacán y Los Humeros, Puebla (tomado de Clayton et al., 1966; Martínez-Serrano, 1993; Pinti et al., 2013; Tello et al., 2000).....</i>	<i>103</i>

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo fue aportar conocimiento sobre la mineralogía y la geoquímica de las formaciones hidrotermales, encontradas en la costa oeste de la Laguna de Tamiahua, localizada al norte del estado de Veracruz y dentro de la zona petrolera denominada faja de oro. Para ello, se determinó la naturaleza mineralógica de la formación, su relación con los hidrocarburos, así como los procesos geológico-geoquímicos involucrados en su génesis. Como resultado de ello se propone un modelo genético para las formaciones mineralógicas y los fluidos exhalativos.

Para el estudio se recolectaron muestras sólidas representativas de la formación hidrotermal las cuales se estudiaron petrográficamente y se caracterizaron mineralógicamente, mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a EDS. Para su caracterización geoquímica se utilizaron isótopos estables de C y O en carbonatos e isótopos de S en azufre elemental y sulfatos, así como análisis de elementos traza y lantánidos en carbonatos. Adicionalmente se tomaron varias muestras de agua y condensado en distintos puntos en el área de estudio para la obtención de isótopos estables de H y O, elementos mayores y trazas.

En toda la formación, como minerales mayoritarios se identificaron aragonita, yeso-anhidrita y azufre elemental y como minerales accesorios calcita, celestita, barita, cuarzo, ópalo y fluorita, estos dos últimos identificados mediante SEM. Texturalmente destaca la presencia de bandas horizontales y onduladas o irregulares con una secuencia de precipitación que consta de azufre nativo, aragonita y sulfatos (estos últimos comúnmente rellenando cavidades) que se va repitiendo de forma regular generando estructuras rítmicas. La aragonita tiene una elevada concentración en Sr $>1\%$, con trazas de Ba (70-80 ppm) y Ni (20-40 ppm), así como contenidos variables en lantánidos que parecen estar relacionados a la coloración de los cristales (tonalidad azulada clara a oscura). Los valores para los isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de aragonita se encuentra en el rango de 1.7‰ a 2.37‰ y de -1.70‰ a -0.78‰ respectivamente, valores que nos permiten clasificarlos como carbonatos de origen sedimentario. Los valores de los isótopos de $\delta^{34}\text{S}$ en azufre nativo y sulfatos presentan un rango que va de -4‰ a 1.2‰ que relaciona la formación de estos minerales a una fuente volcánica (como los del campo Los

Humeros) o a los hidrocarburos presentes en la zona y descarta su relación con niveles evaporíticos profundos. Los isótopos de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ analizados en las diferentes muestras de agua sugieren que hubo una mezcla entre agua meteórica (agua de pozo -18.85 ‰ y -3.75 ‰) y el agua marina del golfo (promedio -0.18 ‰ y 4.75 ‰), que da como resultado los valores obtenidos del agua hidrotermal de las terrazas donde de forma continua sigue precipitando aragonita (-5.50 ‰ y 7.77 ‰).

Con base a todos los resultados obtenidos se concluye que las formaciones aragoníticas de la Laguna de Tamiahua son contemporáneas (<120 años) y que se formaron a partir de emanaciones de CO_2 y H_2S de origen profundo y mediante reacciones de oxidación-reducción que pueden relacionarse en parte a la actividad bacteriana. Las formaciones hidrotermales son el producto de la interacción entre hidrocarburos y las secuencias de carbonatos (y en menor grado sulfatos) de la zona, con los fluidos de diferente naturaleza (como agua meteórica y agua salobre) calentados, que circulan a través de fallas y fracturas de escala regional.

La generación de estructuras aragoníticas y no calcíticas, se debe al alto contenido de Sr y a la alta temperatura de formación. El pH del agua donde se forman los travertinos de aragonita, es ligeramente ácido con un valor de ≈ 6.1 y químicamente puede clasificarse como un fluido hidrotermal ($T \approx 70^\circ\text{C}$) de tipo clorurado sódico-potásico. No fue posible calcular con precisión la temperatura del reservorio mediante geotermómetros utilizando las muestras de agua recolectadas, porque el resultado obtenido fue una temperatura semejante a la tomada superficialmente que se acerca a los 70°C . Al utilizar el geotermómetro Na-K-Ca en el condensado de la fumarola se obtuvo una temperatura de $\approx 180^\circ\text{C}$, pero este valor debe tomarse con precaución dada la falta de equilibrio químico por desgasificación del CO_2 .

Las formaciones carbonatadas estudiadas deben clasificarse como travertinos termógenos con una componente meteógena minoritaria. El origen del calor en la zona es profundo y se relaciona principalmente a la tectónica de tipo extensivo en un margen pasivo.

ABSTRACT

The main objective of this work was to provide knowledge on the mineralogy and geochemistry of hydrothermal formations found on the west coast of the Tamiahua Lagoon, located north of the state of Veracruz and within the oil zone called the gold belt. To accomplish this, the mineralogical nature of the formation and its relationship with hydrocarbons, as well as the geological-geochemical processes involved in its genesis, were determined. As a result, a genetic model was proposed for mineralogical formations and exhalative fluids.

Solid samples representative of the hydrothermal formation were collected for the study and then studied petrographically and characterized mineralogically through X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) coupled to EDS. For its geochemical characterization, stable isotopes of C and O in carbonates and isotopes of S in elemental sulfur and sulfates were used, as well as the analysis of trace elements and lanthanides in carbonates. Additionally, several samples of water and condensate were taken at different points in the studied area to obtain stable isotopes of H and O, major elements, and traces.

In the entire formation, aragonite, gypsum, anhydrite and elemental sulfur were identified as major minerals, while calcite, celestite, barite, quartz, opal, and fluorite were shown to be accessory minerals; the last two were identified by SEM. Texturally, the presence of horizontal and wavy/irregular bands stands out with a precipitation sequence consisting of native sulfur, aragonite and sulphates (these last commonly filling cavities) that is repeated regularly, generating rhythmic structures. Aragonite has a high concentration of Sr >1 %, with traces of Ba (70-80 ppm) and Ni (20-40 ppm), as well as variable contents of lanthanides that seem to be related to the coloration of the crystals (bluish hue light to dark). The values for the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopes of the aragonite samples are in the range of 1.7 ‰ to 2.37 ‰ and -1.70 ‰ to -0.78 ‰ respectively, values that allow us to classify them as carbonates of sedimentary origin. The values of the $\delta^{34}\text{S}$ isotopes in native sulfur and sulfates present a range that goes from -4 ‰ to 1.2 ‰, which relates the formation of these minerals to a volcanic source (such as those in the Los Humeros field) or to the hydrocarbons present in the area; furthermore, it discards its relationship with deep evaporite levels. The isotopes of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analyzed in the different water samples suggest that there was a mixture between meteoric water (well water -18.85 ‰ and -3.75 ‰)

and gulf sea water (average -0.18 ‰ and 4.75 ‰); this gives as a result the values obtained from the hydrothermal water of the terraces, where aragonite continues to precipitate continuously (-5.50 ‰ and 7.77 ‰).

Based on all the results obtained, it is concluded that the aragonitic formations of the Tamiahua Lagoon are contemporary (<120 years) and that they were formed from CO₂ and H₂S emanations of deep origin and through oxidation-reduction reactions that can be related in part to bacterial activity. Hydrothermal formations are the product of the interaction between hydrocarbons and carbonate sequences (and to a lesser degree sulfates) in the zone, with heated fluids of different nature (such as meteoric water and brackish water) which circulate through faults and regional scale fractures.

The generation of aragonitic and non-calcitic structures was formed due to the high content of Sr and the high formation temperature. The pH of the water where aragonite travertines are formed is slightly acidic, with a value of ≈6.1; chemically, it can be classified as a hydrothermal fluid (T ≈70 °C) of the sodium-potassium chloride type. It was not possible to accurately calculate the temperature of the reservoir using geothermometers and the collected water samples, because the result obtained was a temperature similar to that taken from the surface (which is close to 70 °C). When using the Na-K-Ca geothermometer in the condensate of the fumarole, a temperature of ≈180 °C was obtained, but this value must be taken with caution given the lack of chemical equilibrium that occurs due to CO₂ degassing.

The carbonate formations studied should be classified as thermogenic travertines with a minor meteorological component. The origin of the heat in the area is deep and it is mainly related to extensive type tectonics in a passive margin.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. BREVE DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

En una primera visita a la Laguna de Tamiahua guiados por el Ing. Marco A. Rubio Ramos, se identificó una anomalía mineralógica sobre la costa de Veracruz que inicialmente llamó la atención por tener en su superficie azufre elemental sobre una formación carbonatada y derrames de chapopote localizados en la superficie y en sus cercanías.

Esta zona puede considerarse de interés geológico por tener actividad hidrotermal reciente, evidenciada por la emanación de vapores en distintos puntos de la formación, y por la presencia de un conjunto de pequeñas terrazas de lodo en las que precipitan carbonatos a partir de un fluido caliente.

Al realizar un primer estudio en algunas de las muestras recolectadas en campo y analizadas mediante difracción de Rayos X en laboratorio, se descubrió que el carbonato que se encuentra precipitando es aragonita, mineral que según estudios experimentales y de termodinámica se forma cuando las condiciones de presión son mayores a la atmosférica (Anderson y Crerar, 1993). En la zona estudiada la aragonita está cristalizando superficialmente generando estructuras similares a los travertinos y su precipitación se relaciona a la presencia de fluidos que tienen una temperatura superficial aproximada de 70 °C (Figura 1.1).

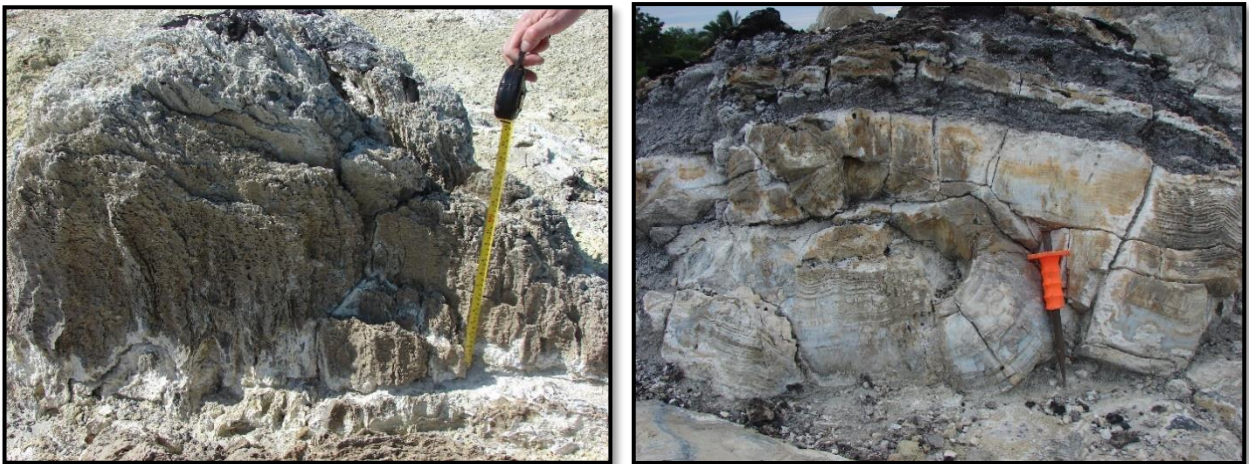


Figura 1.1. A la izquierda estructuras aragoníticas onduladas, a la derecha formaciones bandeadas de aragonita, ambas localizadas al centro de la formación hidrotermal.

1.2. LOCALIZACIÓN

El área de estudio se encuentra ubicada en la parte norte del estado de Veracruz, al este del Campo del Mamey y en la porción de la costa oeste de la Laguna de Tamiahua, entre las coordenadas 21°31'27"N y 97°36'26"O (Figura 1.2).

Para llegar a la zona de estudio desde la Ciudad de México, se recorre la carretera Mex 132D rumbo a Tulancingo durante aprox. 108 km, después se sigue por Tuxpan por la carretera Mex 130D por aprox. 104 km; posteriormente nos dirigimos al poblado de Naranjos tomando la carretera Mex 127 durante 84 km, para llegar al poblado más cercano que se denomina Campo del Mamey, a partir del que se recorrerán 21 km para llegar al punto de acceso a la costa de la Laguna donde se encuentra la formación hidrotermal.

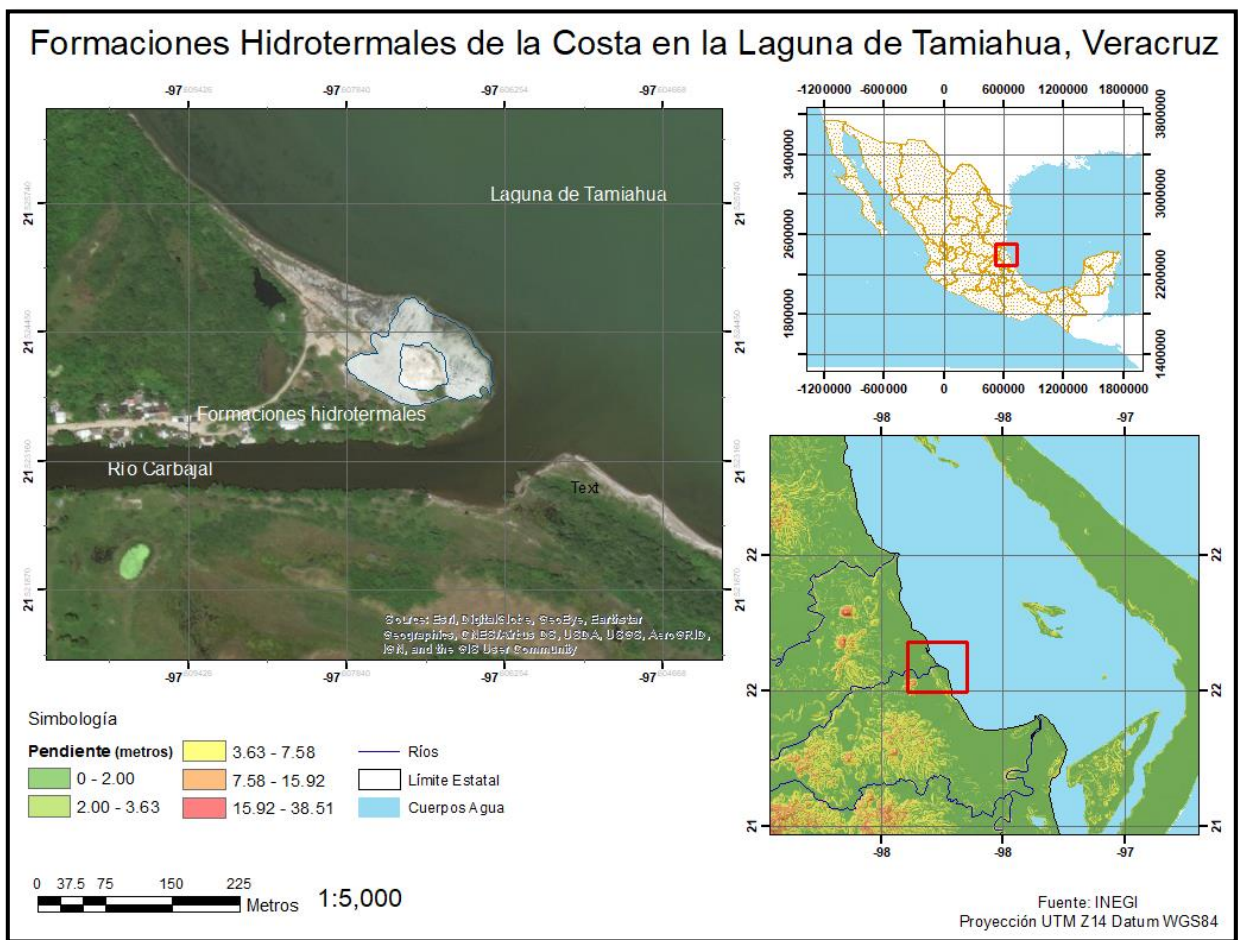


Figura 1.2. Mapa de la localización de la zona de estudio.

1.3. ESTADO DEL ARTE

En la zona de la Laguna de Tamiahua se han realizado trabajos relacionados a la sedimentología de la laguna (Cruz-Orozco, 1966) y de sus playas (Tapia-Fernández, 2013); a la geología marina principalmente una comparativa entre las tres lagunas costeras incluida Tamiahua (Ayala-Castañares *et al.*, 1969), a la presencia de hidrocarburos en estuarios del Golfo de México involucrando a la Laguna de Tamiahua (Botello-Vázquez, 1978) y estudios de hidrología isotópica de la Cuenca de México y alrededores que incluyen el sistema hidrológico de la laguna de Tamiahua (Cortés *et al.*, 1997). Hasta el momento no se han publicado estudios realizados al sistema hidrotermal o a la formación de carbonatos en la costa de la Laguna de Tamiahua.

1.4. ANTECEDENTE PETROLERO

Las formaciones de travertinos de la Laguna de Tamiahua podrían estar relacionadas de forma indirecta a un evento antropogénico ocurrido durante la perforación de un pozo petrolero denominado San Diego de la Mar número 3, en el mes de julio de 1908 a cargo de “*Pennsylvania Oil Company of Mexico*”. La perforación realizada a una profundidad aproximada de 556 metros se descontroló ocasionando la liberación del aceite e incendiando las áreas por donde fluyó el hidrocarburo. A causa de la presión interna en el yacimiento se generó una segunda salida provocando el colapso de la superficie y la formación de un cráter. Este evento fue nombrado como “el pozo de Dos Bocas” por las dos salidas donde por varios días escapó el petróleo.

El aceite fluyó hacia la Laguna de Tamiahua cubriendo un área de 30 km, el cráter generó una laguna artificial con un diámetro de 500 m, donde el incendio duró aproximadamente 3 años en apagarse, hasta que el yacimiento de petróleo se agotó. Actualmente se encuentra un lago artificial inundado como remanente del pozo San Diego número 3 que emana agua salada sulfurosa (Santos-Llorente, 1988).

1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La formación rocosa identificada en las proximidades de la Laguna de Tamiahua, conformada por terrazas de aragonita con pequeños niveles de azufre nativo y sulfatos, está asociada a fluidos calientes y debe considerarse una anomalía mineralógica que debe ser estudiada desde el punto de vista mineralógico y químico. Para llevar a término un estudio de este tipo, se pueden utilizar diferentes técnicas comúnmente utilizadas en la caracterización de yacimientos minerales y geotérmicos, dado que es necesario caracterizar por un lado la parte rocosa y por otro, los fluidos asociados al sistema. Ambos componentes se estudian de manera independiente y al final se relacionan entre sí para establecer el modelo genético de la formación.

Con el presente trabajo se pretende explicar cómo se formó el sistema hidrotermal de baja temperatura en la Laguna de Tamiahua, conformado por una anomalía de azufre y cuyo cuerpo principal aragonítico se encuentra aflorando en la superficie. También, se propone evaluar su asociación con el sistema de fallas local y su relación con las emanaciones de hidrocarburos de la faja de oro.

1.6. OBJETIVOS GENERALES

El presente trabajo se planteó para intentar responder a tres preguntas fundamentales:

- 1.- ¿Cómo se formó el sistema hidrotermal encontrado en el margen de la Laguna de Tamiahua conformado principalmente por carbonatos de tipo aragonítico, sulfuro nativo y sulfatos?
- 2.- Con base a la naturaleza química y mineralógica de la formación. ¿Cómo debe clasificarse?
- 3.- ¿Cuál es su asociación con el sistema de fallas y su relación con las emanaciones de hidrocarburos de la faja de oro?

Por lo tanto, el objetivo general de la tesis es determinar la génesis del sistema hidrotermal de la Laguna de Tamiahua y establecer un modelo conceptual de las interacciones (agua/roca) in situ.

1.7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Determinar las características petrológicas y texturales de las formaciones mineralógicas de la Laguna de Tamiahua y clasificarlas por comparación con la literatura existente sobre el tema.
- 2) Caracterizar geoquímicamente las fases mineralógicas de carbonatos, sulfatos y azufre mediante isótopos estables de carbono, oxígeno y azufre.
- 3) Caracterizar las distintas fuentes de fluidos (superficiales y subterráneas), mediante isótopos estables de oxígeno e hidrógeno, así como clasificarlas mediante el diagrama de Piper (1944) y Giggenbach (1988) y estimar si es posible la temperatura a profundidad empleando las concentraciones de elementos mayores y traza.

1.8. HIPÓTESIS

Las formaciones hidrotermales de la Laguna de Tamiahua son el resultado de la actividad de un sistema hidrotermal de baja temperatura rico en azufre (sulfatos y azufre nativo) y carbonatos asociado a un sistema de fallas y fracturas, que puede estar relacionado a la presencia de formaciones evaporíticas profundas, a emanaciones de hidrocarburos y/o a la presencia de fluidos de afinidad magmática. Los fluidos hidrotermales se encuentran dominados principalmente por la actividad del CO₂ y el H₂S.

Algunos de los procesos que pueden estar involucrados en la zona son:

- La transformación de sulfatos evaporíticos (presencia de petróleo) a carbonatos y azufre nativo, por la acción de bacterias reductoras de sulfato (Thode *et al.*, 1954).
- La precipitación de aragonita por la liberación de CO₂ durante la descomposición bacteriana de la materia orgánica asociada a los hidrocarburos (Riccioni *et al.*, 1996; Pentecost, 2005).
- La precipitación de azufre elemental por la oxidación (inorgánica o biogénica) del H₂S de origen profundo (magmaico).
- La precipitación de aragonita por liberación del CO₂ removilizado de las capas de carbonatos profundos que hay en la columna sedimentaria.

- La precipitación de aragonita y sulfatos por fluidos con una alta concentración de carbonatos y sulfatos de origen marino, por influencia directa de las aguas de la Laguna de Tamiahua y el Golfo de México.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. SISTEMAS GEOTÉRMICOS ACTUALES

Un sistema geotérmico comúnmente está asociado con zonas de tectónica joven y a vulcanismo, y es poco común en márgenes estables. Un sistema geotérmico ideal consiste principalmente en una fuente de calor (de gran extensión), un reservorio donde el calor es acumulado, una barrera (roca sello) que permite que el calor sea mantenido y acumulado, y agua subterránea para transportar el calor (en forma de líquido o vapor) (Rezaie y Aghajani, 2013) relacionados en el tiempo para que el sistema pueda existir (Moeck y Beardsmore, 2014).

La clasificación más simple para un sistema geotérmico está basada en la temperatura; un sistema de baja temperatura o entalpía se encuentra a temperaturas inferiores a 90 °C, de moderada temperatura entre 90 °C y 150 °C y de alta temperatura a más de 150 °C (Erdlac, 2011).

2.1.1. PLAYS GEOTÉRMICOS

Existen diferentes clasificaciones para los sistemas hidrotermales que se toman en cuenta del ambiente geológico en que se forman, la fuente y al mecanismo de transferencia de calor. A estas características en conjunto se le denomina play geotérmico.

Los plays geotérmicos son dominados ya sea por un régimen de convección o de conducción (Figura 2.1) como medio de transferencia de calor. Los plays geotérmicos de baja y mediana temperatura (entalpía) comúnmente son dominados por un régimen de conducción, en donde no hay flujo convectivo rápido de fluidos y predomina una dinámica de fluidos a corto plazo. Se localizan en contexto de tectónica pasiva donde no hay vulcanismo significativo. El gradiente geotérmico es próximo al del promedio (3 °C/km), la fuente de calor y el reservorio se localizan a profundidades mayores. Los sistemas convectivos de alta entalpía comúnmente se desarrollan en un margen tectónico activo, debido a la dinámica de los fluidos (Moeck, 2014).

Los plays de sistemas no magmáticos dominados por convección son controlados por fallas y por filtración en las fallas. La convección ocurre a lo largo de la falla y comúnmente se combina con la infiltración de agua meteórica en estas estructuras. En un play dominado por filtración en falla, el fluido se mueve en una capa permeable, llega a una falla y posteriormente aflora en la superficie (Moeck, 2014).

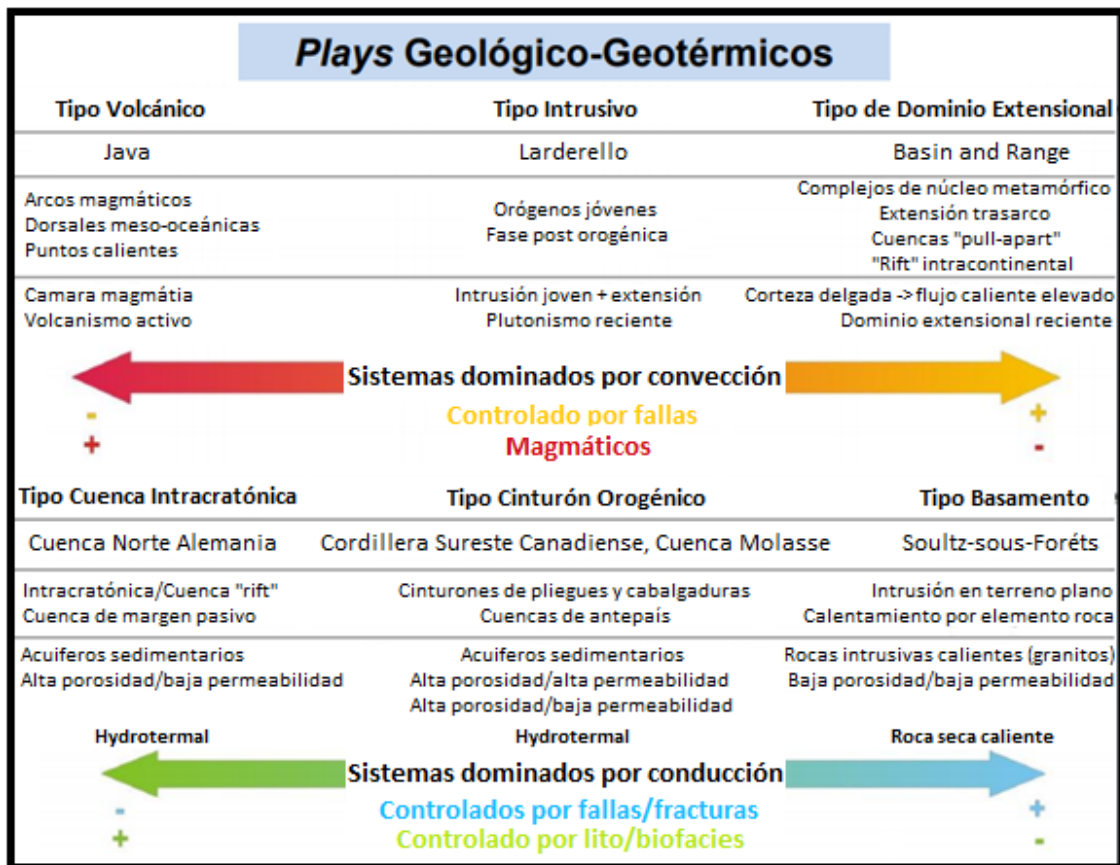


Figura 2.1. Clasificación de los plays Geológicos-Geotérmicos (modificado de Moeck, 2014).

Hay otras clasificaciones simples, como las que separan a los sistemas únicamente por la profundidad del reservorio (somero, mediano-somero, mediano-profundo y profundo) o simplemente según la relación agua/roca en los tipos hidrotermal y petrotermal (Moeck y Beardsmore, 2014). Existen otros sistemas de clasificación basados en la combinación del tipo de fuente de energía, el ambiente geológico y el mecanismo de transferencia de calor, sin embargo, también hay sistemas geotérmicos con clasificaciones específicas como las creadas por la USGS (United States Geological Survey o Servicio Geológico de los Estados Unidos) que separan las

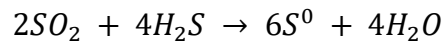
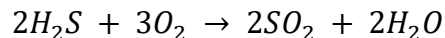
categorías en sistemas conductivos, geopresurizados, ígneos, hidrotermales convectivos y sistemas de baja temperatura. Algunas otras categorías son variaciones de los grupos mencionados establecidas por la NREL (Laboratorio Nacional de Energías Renovables) de Estados Unidos de América y el MIT (Instituto Tecnológico de Massachusetts) (Erdlac, 2011).

2.2. MINERALIZACIONES ASOCIADAS A AZUFRE, ARAGONITA E HIDROCARBUROS

2.2.1. AZUFRE

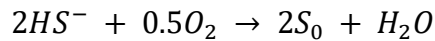
Los depósitos de azufre elemental pueden ocurrir principalmente por desgasificación en ambientes volcánicos o por la reducción de sulfatos como yeso o anhidrita mediante actividad bacteriana en presencia de materia orgánica como hidrocarburos (Pohl, 2011).

En el caso de los depósitos vulcanogénicos, su formación se debe a la sublimación y precipitación del azufre en diferentes ambientes volcánicos como cráteres, fumarolas, solfataras y manantiales hidrotermales. El proceso se realiza mediante procesos de oxidación y reducción llevadas a cabo mediante las siguientes reacciones abióticas:



Los depósitos de azufre nativo de origen sedimentario (azufre diagenético y biogénico) están relacionados con la reducción del sulfato mediante actividad bacteriana; estos microorganismos pueden oxidar la materia orgánica (incluyendo a los hidrocarburos) durante la migración del aceite y el gas (Pohl, 2011), formando especies reducidas de azufre y carbono como el H₂S y CO₂. Posteriormente el ácido sulfhídrico (H₂S) se oxida por procesos inorgánicos u orgánicos a azufre nativo (Ziegenbalg *et al.*, 2010). Comúnmente esta oxidación se dará por la mezcla con el agua meteórica que es la que proporciona el oxígeno. Este proceso incrementa la alcalinidad lo que permite la precipitación secundaria de especies carbonatadas como la aragonita o calcita.

El proceso de oxidación anaerobia del metano producido por la descomposición de la materia orgánica es el siguiente:



Otro tipo de depósitos relacionados con azufre nativo son los evaporíticos, comúnmente asociados a minerales carbonatados de origen diagenético, estos pueden incluir depósitos de *cap rock* y de domo salino como los que se han identificado en las costas del Golfo de México. Las evaporitas son precipitaciones saturadas de sales generadas por la evaporación de las aguas cargadas con sales en ambientes sedimentarios (frecuentemente de origen marino). El principal constituyente de las evaporitas es la halita, aproximadamente el 50 % del depósito, en general el resto es yeso y anhidrita con una pequeña cantidad de otras sales (Pohl, 2011).

Una clasificación de los depósitos de azufre es por la manera en que se forman, por lo que se dividen en depósitos epigenéticos y singenéticos.

2.2.2. DEPÓSITOS EPIGENÉTICOS

Se forman dentro de una roca preexistente y son depositados en varias formas, comúnmente en fisuras y de manera tabular o laminar. Los depósitos que son concentrados en la zona de meteorización son de extensión limitada e irregulares (Lindgren, 1933). Se caracterizan por el reemplazamiento de minerales sulfatados como la anhidrita y yeso, por la presencia de azufre secundario y carbonatos (generalmente calcita) como el resultado de una disolución por aguas meteóricas y la acción de bacterias sulfato reductoras posteriores a la diagénesis temprana y a la compactación de rocas sedimentarias (Zeigenbalg *et al.*, 2010).

2.2.3. DEPÓSITOS SINGENÉTICOS

Se forman de manera similar a la roca que los envuelve y simultáneamente a ella. Se depositan en forma de capas, aunque también pueden ser lenticulares o tabulares (Lindgren, 1933). Sus características son similares a las de los depósitos epigenéticos, la diferencia se encuentra en que la reducción del sulfato ocurre en sedimentos ricos en materia orgánica y sulfato en ambientes

evaporíticos como en las lagunas (Zeigenbalg *et al.*, 2010). Sin embargo, la depositación de azufre nativo sólo se llega a presentar en ambientes sedimentarios marinos confinados, principalmente actuales, y no tienen un volumen considerable (Wessel, 1994).

Los depósitos de tipo *cap rock* carbonatados se caracterizan por tener carbono isotópicamente ligero (^{12}C) derivado de la oxidación bacteriana de hidrocarburos. Los valores isotópicos del $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos y los hidrocarburos serán similares por la incorporación del carbono de estos últimos en los carbonatos (Davis y Kirkland, 1979). Las bacterias se encuentran en cavidades, asociadas a la presencia de aceite crudo y de azufre elemental. La degradación del petróleo ocurre cuando las aguas meteóricas se encuentran en contacto con el *cap rock* a poca profundidad (Sassen *et al.*, 1988).

2.3. TRAVERTINOS: FORMACIÓN DE ARAGONITA VS CALCITA

El carbonato de calcio (CaCO_3) presenta dos polimorfos que se forman en diferentes condiciones de presión: La calcita es la fase de baja presión y común en la superficie terrestre, mientras que la aragonita es la fase de alta presión y se forma por encima de los 5 kbar, a temperatura ambiente (25 °C) (Sunawana *et al.*, 2007). La aragonita comúnmente se encuentra en la superficie terrestre de forma metaestable como principal constituyente de material esquelético de organismos marinos como conchas, corales, algas calcáreas y perlas (Kim *et al.*, 2006) y su formación superficial como fase de origen no biogénico no es tan común como la calcita. En algunos manantiales calientes hay la precipitación intercalada de aragonita y calcita formando texturas bandeadas conocidas como travertino (Renaut y Jones, 1997). El término travertino se utiliza para definir a aquellos carbonatos de origen no marino que se han formado cerca de manantiales calientes terrestres, ríos, lagos y cuevas, cuando hay una alta desgasificación de CO_2 y los fluidos ricos en Ca son expuestos a condiciones superficiales de baja presión (Guo y Riding, 1998; Brogi y Capezzuoli, 2008; Ibrahim *et al.*, 2017).

Otra definición más detallada del travertino es:

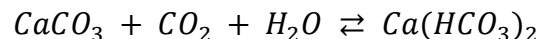
“Una caliza continental químicamente precipitada, formada alrededor de filtraciones, manantiales, a fumarolas o ríos, y de forma ocasional en lagos, que consiste en calcita o aragonita, de baja a moderada porosidad intercrystalina y, a menudo, alta porosidad móldica que se desarrolla en una zona vadosa u ocasionalmente en un ambiente freático poco profundo. Las formaciones travertínicas son el resultado de precipitación principalmente a través de la transferencia (evasión o invasión) de dióxido de carbono desde o hacia una fuente de agua subterránea permitiendo al carbonato de calcio supersaturarse y precipitar por nucleación/crecimiento cristalino en una superficie sumergida” (Pentecost, 2005).

La deposición de los travertinos es inducida por la pérdida de CO₂ durante la desgasificación de las aguas ricas en carbonato de los manantiales termales (Friedman, 1970) y se produce principalmente por tres mecanismos (Ford y Pedley, 1996):

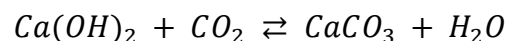
- a) La caída de la presión del fluido.
- b) Turbulencia en el flujo del fluido.
- c) Actividad bacteriana de microorganismos que extraen el CO₂ de las aguas.

2.4. CLASIFICACIÓN DE LOS TRAVERTINOS

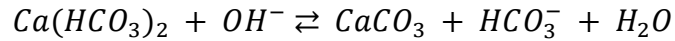
Los travertinos se pueden formar principalmente a partir de cuatro procesos químicos principales. El primer proceso y principal generador de travertinos es producido por la liberación del dióxido de carbono disuelto en aguas subterráneas y que actúa disolviendo a las rocas carbonatadas. En este caso, la precipitación de travertinos es generada por el proceso inverso (Brogi y Capezzuoli, 2009):



El segundo proceso (de menor frecuencia) es el encargado de formar algunos tipos de travertinos mediante la influencia del dióxido de carbono atmosférico y aguas subterráneas hiperalcalinas (Pentecost, 2005):



Otro proceso es el que ocurre en la alcalinización de aguas subterráneas, provocado por la mezcla de aguas subterráneas ricas en calcio con aguas alcalinas superficiales. Los iones hidroxilos en el agua de la laguna reacciona con el bicarbonato para formar carbonato seguido por la precipitación de carbonato de calcio:



El último proceso está dominado por el efecto denominado del ion común, esto sucede por ejemplo con las aguas subterráneas que se sobresaturan con yeso o anhidrita cuando el agua se infiltra en evaporitas, si el agua es de tipo bicarbonatada cálcica, la mezcla generará un exceso de calcio que propiciará la precipitación de carbonatos (Pentecost, 2005).

En la mayoría de los casos, el CO₂ es originado a partir del suelo (meteógenos) o por procesos térmicos profundos (termógenos).

2.4.1. METEÓGENOS

Los travertinos formados a partir de aguas subterráneas cargadas con algún componente meteórico y en donde el carbonato es fijado desde la atmósfera en la vegetación o el suelo se denominan meteógenos (Pentecost y Viles, 1994). Estos travertinos se forman principalmente en los manantiales de agua fría en regiones donde hay formaciones cercanas de carbonatos o evaporitas. El valor isotópico del carbono ($\delta^{13}C$) en las formaciones es de ≈ -10 ‰ (Pentecost, 2005) aunque el rango va de -12 a 0 ‰ (Ibrahim *et al.*, 2017). La atmósfera del suelo es el contribuyente más importante para la formación de ácido carbónico, que es el principal disolvente de la caliza y es el responsable del enriquecimiento en CO₂ de las aguas subterráneas (Pentecost, 2005).

2.4.2. TERMÓGENOS

Los travertinos termogénicos son aquellos formados por CO₂ originado en procesos térmicos dentro la corteza terrestre. El CO₂ generado durante estos procesos es disuelto en aguas

subterráneas en condiciones de alta presión y en altas concentraciones es capaz de disolver rocas para posteriormente ascender en forma de manantiales calientes y formar un circuito hidrotermal. La tasa de desgasificación y precipitación es más alta que en los travertinos meteógenos, el rango del $\delta^{13}\text{C}$ se encuentra principalmente entre -3 ‰ y +8 ‰ (Pentecost, 2005).

Los carbonatos depositados pueden tener diferentes orígenes que están relacionados con las condiciones físico-químicas del ambiente de deposición y/o con la actividad orgánica. Dentro de los factores que pueden favorecer la precipitación de la aragonita en lugar de la calcita en condiciones superficiales (1 atm de presión a 25 °C), pueden ser: actividad bacteriana, presencia de materia orgánica (por ejemplo, hidrocarburos), alta concentración de magnesio en solución, alta concentración de Sr, alta temperatura y el grado de supersaturación de carbonato.

Oppenheimer (1961) menciona que puede formarse aragonita por actividad bacteriana, aunque esta no necesariamente está relacionada directamente en la precipitación de la aragonita. Sin embargo, sustancias calcificantes derivadas de la descomposición bacteriana podrían propiciar la formación mediada por la matriz, como sucede en las microbialitas de la Isla Lizard (Reitner, 1993) o en la Gran Barrera Australiana (Webb *et al.*, 1999) que son estructuras de origen biogénico.

Otro factor es el incremento de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en solución durante la formación; a valores altos esta puede promover la precipitación de aragonita en lugar de la calcita (Riccioni *et al.*, 1996; Laya *et al.*, 1992). La fase aragonítica es favorecida cuando la relación de $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ es mayor a 4:1 a una temperatura de 10 °C, mientras que se requiere una relación menor (1:1) si la temperatura sobrepasa los 25 °C en el agua de mar (Morse *et al.*, 1997). Kitano *et al.* (1962) encontraron que la presencia de MgCl_2 en una solución de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ favorece la formación de aragonita, aunque el Mg también puede incorporarse a la estructura de la calcita generando su enriquecimiento (calcita magnesiada), los iones de Mg frecuentemente salen de su estructura ingresando a la solución inhibiendo su crecimiento. La presencia de cationes de radio atómico grande en la solución puede determinar que se incorporen dichos cationes en la estructura cristalina, tales como el plomo, estroncio y bario; por lo que al ser más grandes que el ion calcio, favorece el predominio de aragonita. Pese a que estos iones se encuentran también en la

estructura de la calcita, el contenido presente en este mineral es siempre menor, por lo que deben encontrarse en una concentración elevada para que se produzca el predominio de una fase sobre la otra (Wray y Farrington, 1957).

Kitano *et al.* (1962) también menciona que las altas temperaturas promueven la precipitación de aragonita en relación con la calcita, pero por la falta de presión es poco probable que sea el factor que lo promueva en un entorno cercano a la superficie. Folk (1994) menciona que a temperaturas mayores a los 40 a 45 °C, la aragonita puede formarse independientemente de la composición del agua. El rango de temperaturas es distinto para los dos polimorfos, mientras que la calcita generalmente se forma a temperaturas menores a los 25 °C, la coexistencia de ambos se encuentra entre los 30 a 60 °C, mientras que >70 °C, se formará aragonita (Kitano *et al.*, 1962). El grado de sobresaturación de carbonatos también puede predeterminar la mineralogía de los precipitados, con niveles muy altos se promueve la formación de aragonita sobre la calcita (Chafetz *et al.*, 1991).

2.5. ISÓTOPOS ESTABLES COMO HERRAMIENTAS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS Y DEPÓSITOS MINERALES ASOCIADOS A SISTEMAS GEOTÉRMICOS Y DEPÓSITOS MINERALES

Los isótopos estables son utilizados como trazadores geológicos y biológicos. Los elementos que son empleados por su variabilidad isotópica por sus características físicas y químicas son principalmente el H, C, O, N y S (Sharp, 2017).

Los isótopos estables comúnmente presentan variaciones en la naturaleza por la acción de procesos físicos, químicos o biológicos que producen fraccionamiento. Para que un isótopo estable pueda emplearse en un sistema es necesario que cumpla algunos requisitos:

- 1.- Debe tener al menos dos formas isotópicas y al menos uno de ellos debe tener una abundancia menor, pero todas las formas isotópicas deben ser lo suficientemente abundantes para ser medidos con precisión.

2.- Las diferencias de masa de los isótopos tienen que ser lo suficientemente grandes como para que ocurra un fraccionamiento isotópico durante procesos físicos, químicos o biológicos.

3.- El elemento a medir debe encontrarse en procesos físicos, químicos y/o biológicos que produzcan fraccionamiento.

4.- El elemento deberá ser lo suficientemente abundante en la Tierra para utilizarse como un trazador geoquímico.

El fraccionamiento en los isótopos ocurre entre fases, componentes, especies acuosas y organismos. Si dos sustancias se encuentran en equilibrio isotópico entonces la distribución de las sustancias estarán siendo controladas por consideraciones energéticas (Shanks III *et al.*, 1995).

Un principio básico de la geoquímica de isótopos estables es que, en cualquier sistema multifase, hay un fraccionamiento isotópico preferencial, con una fase que incorpora el isótopo que es relativamente pesado (o ligero) en relación con otras fases coexistentes (Sharp, 2017). Este fraccionamiento vendrá dado por las características físicas de los isótopos que están involucrados y por la intensidad del proceso que los fracciona.

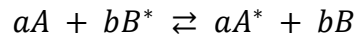
Las variaciones en la composición isotópica pueden incrementarse por diferencias en la temperatura, o en reacciones de oxidación-reducción. Los procesos que involucran fraccionamiento isotópico pueden ocurrir a alta temperatura, sería el caso de los sistemas ígneos; a temperatura intermedia como por ejemplo el que ocurre en los sistemas hidrotermales (el caso de este trabajo de tesis) y a baja temperatura por ejemplo en los procesos diagenéticos. Las condiciones pueden variar, comúnmente a alta temperatura las reacciones suceden en condiciones de equilibrio, mientras que a baja temperatura tienden al desequilibrio (Seal II, 2006).

2.5.1. EQUILIBRIO ISOTÓPICO

Un principio de equilibrio que ocurre en los isótopos es que, durante una interacción entre dos reservorios donde existe el mismo elemento, la composición química del elemento puede

cambiar más en los reservorios pequeños que en el de mayor tamaño. La variación composicional será por tanto una cantidad proporcional al tamaño relativo de los reservorios (Sharp, 2017).

La constante de equilibrio para las reacciones de intercambio isotópico se puede expresar en términos de las características de frecuencias vibracionales de varias especies isotópicas (Thode, 1970) o como la relación de las funciones de partición de los isótopos en los dos lados de la reacción. Se puede escribir de la siguiente manera:



Donde a y b representan los coeficientes estequiométricos y el * denota el isótopo relativamente pesado. Las moléculas reactantes están en equilibrio con las otras moléculas en un estado de transición a través del cual la reacción pasa de los reactivos a los productos (Seal II, 2006).

El fraccionamiento puede considerarse en términos de un intercambio isotópico, aquel que tiende hacia el equilibrio (siguiendo las leyes de la termodinámica) entre las diferentes fases. En una reacción de intercambio isotópico, el factor α del fraccionamiento isotópico (en el equilibrio) se define mediante la constante (de equilibrio) K de esta reacción:

$$K_{A-B} = \frac{(Q^*)_A^a (Q)_B^b}{(Q)_A^a (Q^*)_B^b} = \frac{\left(\frac{Q^*}{Q}\right)_A^a}{\left(\frac{Q^*}{Q}\right)_B^b} = \alpha_{A-B}$$

Donde Q es la función total de partición y α el factor de fraccionamiento. Esta ecuación indica en qué proporción se enriquece un isótopo respecto a otro en condiciones de equilibrio (Chacko *et al.*, 2001).

Las relaciones isotópicas se expresan comúnmente como la relación del isótopo de menor abundancia de un elemento con el isótopo de mayor abundancia del mismo elemento.

$$\delta^{PA} = \left(\frac{\left(\frac{PA}{LA}\right)_{ejemplar} - \left(\frac{PA}{LA}\right)_{referencia}}{\left(\frac{PA}{LA}\right)_{referencia}} \right) \times 1000$$

Siendo P el isótopo de menor abundancia y L el isótopo de mayor abundancia y expresando el resultado en unidades por mil (‰).

2.5.2. ISÓTOPOS ESTABLES

Los isótopos estables empleados como trazadores geológicos están dados por su abundancia en los materiales inorgánicos u orgánicos analizados, por lo que en términos generales los que son de mayor utilidad en el estudio de la Laguna de Tamiahua son O, H, C y S, dado que el nitrógeno forma comúnmente compuestos de tipo orgánico.

2.5.2.1. OXÍGENO

El oxígeno es el elemento más abundante en la Tierra y está presente en forma gaseosa, líquida y sólida. Constituye el 78 % de la atmósfera, cerca del 89 % del agua y el 51 % de la materia en la corteza terrestre (Urey, 1948). Tiene tres isótopos estables con las siguientes abundancias (Garlick, 1969):

^{16}O : 99.763 %

^{17}O : 0.0375 %

^{18}O : 0.1995 %

Se tienen diferentes estándares que se emplean como referencia para los análisis isotópicos de O, el más frecuente es el SMOW (Standard Mean Ocean Water) y el PDB (Peedee Belemnite), empleados en análisis de agua y carbonatos respectivamente. Actualmente se utilizan el VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) y el VPDB (Vienna Peedee Belemnite) (Craig, 1961; Coplen, 1988).

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{ejemplar}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SMOW/PDB}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SMOW/PDB}}} \times 10^3$$

Existe un fraccionamiento isotópico en el agua, que ocurre entre el agua líquida y vapor de agua por procesos de evaporación-precipitación. Dicho fraccionamiento puede ocurrir en el rango de temperatura que va de 0 a 350 °C (Horita y Wesolowski, 1994). El contenido en sales disueltas en el agua puede ocasionar una variabilidad en el fraccionamiento isotópico (Hoefs, 1997) ya que modifica el proceso de evaporación.

Los procesos de fraccionamiento más importantes son los siguientes:

1.- La evaporación del agua provoca un empobrecimiento del isótopo ligero en el agua líquida. Las moléculas de agua con los isótopos ligeros (^1H y ^{16}O) “agua ligera” tienen una mayor frecuencia de vibración y velocidad, por lo que tienden a escapar con mayor facilidad de un cuerpo acuoso a la atmósfera en forma de vapor respecto a los isótopos pesados del agua (^2H y ^{18}O), lo que genera un empobrecimiento de isótopos ligeros de H y O en los océanos respecto al vapor de agua atmosférica (Silverman, 1951).

2.- Un fraccionamiento importante que ocurre en los isótopos de oxígeno es causado por el intercambio entre el CO_2 y el H_2O y un pequeño fraccionamiento ocurre entre el CO_2 disuelto y el CO_2 gaseoso. El fraccionamiento entre las especies carbonatadas disueltas y H_2O disminuye en el siguiente orden: H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} (Hoefs, 1997).

3.- En general los minerales tienden a acumular el isótopo pesado (^{18}O) en su estructura (Taylor, 1967); sin embargo, en sistemas cerrados los minerales accesorios tienen una variación más grande en los valores del δ en comparación a lo que se observa para los minerales mayoritarios (Gregory y Criss, 1986).

4.- La composición isotópica de oxígeno en una roca es función del contenido del ^{18}O de cada uno de los minerales con oxígeno y a su vez de la proporción en la que se encuentra cada mineral.

5.- El agua dulce se encuentra empobrecida en ^{18}O con relación al agua del océano. Lo mismo sucede con el vapor de agua proveniente de una fuente de agua dulce, esta se encontrará empobrecida en ^{18}O , dicho empobrecimiento será mayor conforme aumenta la latitud.

2.5.2.2. CARBONO

El carbono se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra, altamente reducido en componentes orgánicos en forma de materia orgánica y metano, altamente oxidado en componentes como el CO₂ y carbonatos y en estado elemental como grafito y diamantes.

El carbono tiene dos isótopos estables con las siguientes abundancias (Nier, 1950):

¹²C: 98.89 %

¹³C: 1.11 %

Los diferentes estados de oxidación permiten que se encuentre en diferentes ambientes geológicos donde ocurre un fraccionamiento isotópico. El isótopo relativamente pesado (¹³C) tiende a concentrarse en las formas más oxidadas, mientras que en procesos no equilibrados como sucede con la materia orgánica, se enriquece principalmente en ¹²C, es decir en la forma reducida (O'Neil, 1977). Por ejemplo, los diamantes no tienen una preferencia con algún isótopo de carbono, lo que genera dos principales reservorios, el oxidado rico en ¹³C y el reducido rico en ¹²C (Sharp, 2017; Craig, 1953).

El estándar más frecuente empleado como referencia para los análisis de carbono es el PDB (Peedee Belemnite) o el VPDB (Vienna Peedee Belemnite) (Hudson, 1977):

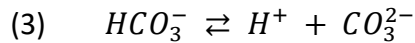
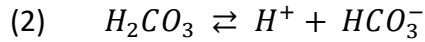
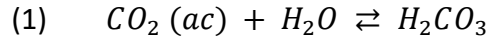
$$\delta^{13}C = \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{muestra} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{PDB/VPDB}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{PDB/VPDB}} \times 1000$$

Los dos principales reservorios de carbón terrestres son la materia orgánica y los carbonatos sedimentarios, ambos tienen características isotópicas diferentes y tienen dos mecanismos de reacción principales (Hoefs, 1997):

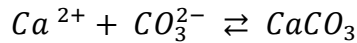
1.- Reacciones de intercambio de equilibrio isotópico dentro de los sistemas de carbono inorgánico como son las reacciones entre el CO₂ atmosférico, la disolución de bicarbonatos y la precipitación de carbonatos sólidos, que generan un enriquecimiento en ¹³C en carbonatos.

2.- Efectos cinéticos isotópicos durante la fotosíntesis que concentran los isotopos ligeros (^{12}C) en el material orgánico sintetizado.

Los sistemas inorgánicos de carbonato comprenden muchas especies químicas ligadas a series de equilibrio como:



El ion carbonato puede combinarse con cationes divalentes para formar minerales como la calcita o el aragonito siendo la reacción más común:



Los efectos isotópicos están asociados a cada fase de equilibrio y las diferencias de ^{13}C entre las especies dependen sólo de la temperatura, a pesar de que la abundancia relativa de las especies si depende del pH (Hoefs, 1997). El metano es una fuente de ^{12}C y es la forma orgánica más empobrecida en ^{13}C , el cual es generado en muchas reacciones naturales, involucrado en procesos de equilibrio y comúnmente asociado a procesos bioquímicos anaeróbicos cercanos a la superficie y a la degradación del petróleo por procesos termoquímicos a temperaturas mayores a 100 °C (Hudson, 1977). El rango composicional para los isótopos de carbono es el más grande que para cualquier otro elemento. Comúnmente los isótopos de carbono son utilizados en conjunto con los isótopos de oxígeno por su estrecha relación en los procesos sedimentarios en los que se encuentran asociados y en la materia orgánica principalmente en la forma de CO_2 y CO_3^{2-} .

En la Figura 2.2 se muestran diferentes campos composicionales para las formaciones más frecuentes en las que se puede encontrar carbonatos (Nelson y Smith, 1996). En el campo 1, se encuentra carbonatos diagenéticos que tuvieron equilibrio con metano o residuos biológicos relacionados con metano. Los campos 2 al 12 se relacionan a soluciones enriquecidas con carbonatos que precipitan en forma de CaCO_3 , comúnmente en ambientes marinos. Los campos 7, 12 al 14, se relacionan al intemperismo del suelo ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), el campo 14 también se relaciona

a procesos de oxidación anaeróbica en desequilibrio principalmente en materia orgánica de tipo sedimentario. El campo 15 se relaciona a la oxidación del metano (Hudson, 1977).

El $\delta^{18}\text{O}$ de un carbonato precipitado del agua, depende de la composición isotópica del oxígeno y la temperatura del agua (Nelson y Smith, 1996). Los carbonatos con valores más negativos en el $\delta^{18}\text{O}$ comúnmente corresponden a la precipitación en agua marina, aunque también puede ocurrir en ambientes desérticos por la evaporación enriqueciendo el líquido residual en ^{18}O . En el caso del $\delta^{13}\text{C}$, la composición isotópica del carbonato es el resultado de la fuente de bicarbonato disuelto en el agua (Hudson, 1977).

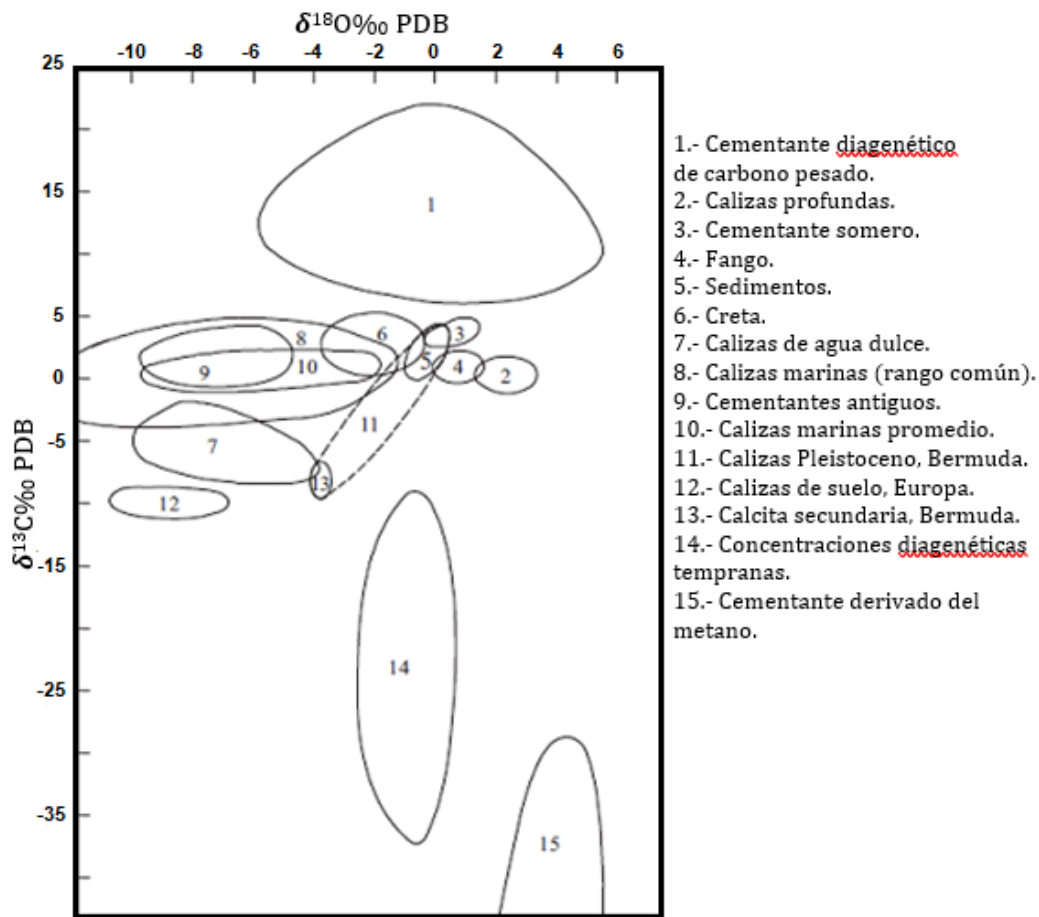


Figura 2.2. Diagrama de referencia de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para los campos generalizados de carbonatos, utilizando como escala el estándar internacional PDB (modificado de Hudson, 1977).

2.5.2.3. AZUFRE

El azufre está presente en todos los ambientes naturales. Es el mayor componente en los depósitos minerales, donde el azufre es el no metal dominante. También es fundamental en forma de sulfato en los depósitos de evaporitas.

El azufre se presenta en la naturaleza con cinco estados de oxidación (-2, 0, +2, +4 y +6). En estado acuoso natural como S^{2-} , H_2S , HS^- , HSO_4^- y SO_4^{2-} , forma principalmente sulfatos, sulfuros, azufre disuelto en agua (HS^-) y gas H_2S (Kellogg *et al.*, 1972; Meyer, 1976).

El azufre tiene dos estructuras principales conformadas por anillos de 8 átomos de azufre (S_8); el alótropo azufre α , es estable a temperaturas menores a 96 °C, con una estructura ortorrómbica y el alótropo azufre β , estable a una temperatura por arriba de 96 °C formado a partir del azufre α , teniendo una estructura monoclinica (Meyer, 1976). El azufre tiene otras formas alotrópicas, el azufre γ con estructura monoclinica, relacionado a procesos cíclicos de azufre microbiano (Lau *et al.*, 2017) y que rápidamente se transforma a azufre α ya que no es estable a ninguna temperatura. El azufre también puede formarse con otros tipos de configuraciones atómicas formando anillos que van desde 5 átomos de azufre hasta 20 (S_5 - S_{20}), y se puede destacar la forma cristalina (S_6) llamado azufre ϵ , que presenta una coloración naranja rojiza y con simetría romboédrica (Meyer, 1976). La coloración del azufre cambia conforme la temperatura aumenta, mientras el azufre α tiene una coloración amarillo brillante, el azufre β presenta una coloración más oscura hasta un amarillo ámbar a anaranjado (Crapanzano, 2006).

Una de las características del azufre nativo (S^0) a diferencia de otros compuestos de azufre como los sulfuros y sulfatos, es su baja solubilidad en agua y también que es menos reactivo. Sin embargo, los ambientes en los que es estable son limitados, por ejemplo, sistemas volcánicos y fumarólicos, depósitos de “cap rock”, ambientes anóxicos marinos, entre otros (Lau *et al.*, 2017).

El azufre tiene 4 isótopos estables que tiene las siguientes abundancias (MacNamara y Thode, 1950):

^{32}S : 95.02 %

^{33}S : 0.75 %

^{34}S : 4.21 %

^{36}S : 0.02 %

El estándar utilizado como referencia para los análisis isotópicos de S es la troilita (meteorito) del Cañon del Diablo (DCT), para el cual se utiliza la siguiente relación isotópica empleada en cualquier muestra (Thode, 1951):

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{DCT}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{DCT}}} \times 1000$$

Hay dos mecanismos de fraccionamiento que son responsables de las variaciones naturales de los isótopos de azufre (Jones *et al.*, 1956; Sakai, 1983; Thode, 1970; Thode *et al.*, 1951):

1.- Efectos cinéticos durante la reducción bacteriana del sulfato a azufre nativo y que producen el fraccionamiento más importante que presenta el ciclo del azufre. El azufre reducido se encontrará enriquecido en el isótopo ligero ^{32}S y empobrecido en ^{34}S , mientras que el sulfato remanente se encontrará enriquecido en ^{34}S y empobrecido en ^{32}S .

2.- Reacciones de intercambio químico (oxidación-reducción) entre sulfatos y sulfuros, así como entre los diferentes sulfuros, como el que puede ocurrir en soluciones hidrotermales H_2SO_4 y H_2S , donde su abundancia cambiará dependiendo el pH.

La Figura 2.3, representa un diagrama de los rangos de $\delta^{34}\text{S}$ para los diferentes ambientes en los que el azufre es estable en la naturaleza en sus diferentes compuestos, ya sea en forma de sulfuro, sulfato o azufre elemental. El 0 ‰ en la escala del $\delta^{34}\text{S}$ es la referencia de la troilita del Cañon del Diablo (Beaudoin *et al.*, 1994).

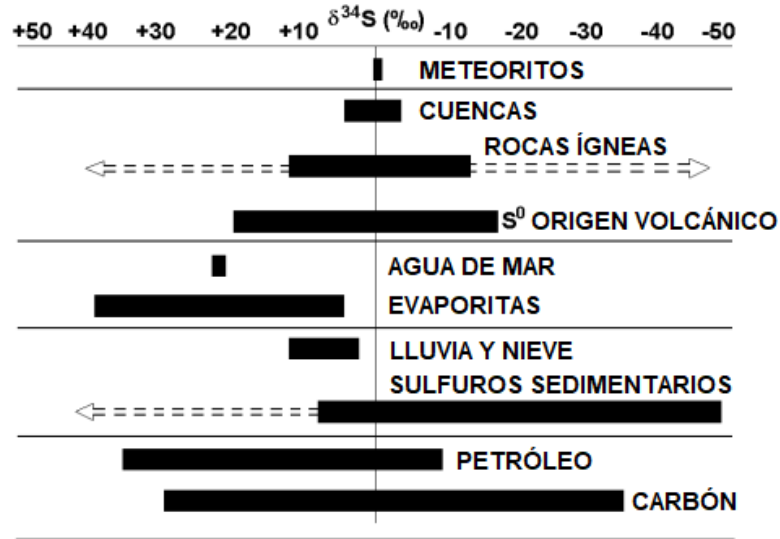


Figura 2.3. Diagrama de rangos de $\delta^{34}\text{S}$ para diferentes ambientes, utilizando como escala el estándar internacional CDT (modificada de Chmielewski et al., 2002).

Los sulfuros de origen mantélico tienen valores de $\delta^{34}\text{S}$ cercanos al 0 ‰, y por tanto un fraccionamiento isotópico pequeño o nulo. El sulfato marino que ha sufrido cambios importantes a lo largo del tiempo geológico (Claypool et al., 1980) y tiene una composición isotópica con valores de $\delta^{34}\text{S}$ positivos debido a la pérdida de ^{32}S por procesos de reducción bacteriana de sulfato y precipitación de pirita. Valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ son ocasionados por periodos en los que predomina el aporte de sulfato enriquecido en ^{32}S proveniente de la oxidación de sulfuros, proceso en el que no hay fraccionamiento isotópico. Estas variaciones del $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato marino se mantienen a lo largo del tiempo geológico y el valor de $\delta^{34}\text{S}$ es bastante homogéneo en los diferentes océanos. La composición isotópica del sulfato marino actual es de $\delta^{34}\text{S} = +20.7$ ‰ (Ault y Kulp, 1959). El empobrecimiento en ^{34}S de los sulfatos en el agua de lluvia es cercana al 15 ‰ (respecto al agua de mar) lo que indica la importancia de las reacciones entre el SO_4 y el H_2S en el ciclo del azufre por reducción bacteriana de los sulfatos en el mar (Thode et al., 1961). Las evaporitas terrestres tienen valores del $\delta^{34}\text{S}$ generalmente más bajos que los sulfatos marinos, mientras que no correspondan a sulfatos marinos reciclados o sean producto de una mezcla. Los sulfatos y sulfuros sedimentarios tienen un promedio de $\delta^{34}\text{S} = +3.6$ ‰ (Ault y Kulp, 1959). En general, los depósitos sedimentarios y los sulfatos marinos se encuentran enriquecidos, mientras que los sulfuros están empobrecidos en el isótopo relativamente pesado (^{34}S) (Thode et al., 1961).

Los valores isotópicos para el azufre nativo en algunas fumarolas volcánicas tienen un rango de $\delta^{34}\text{S}$ que va de +6.3 a -3.6 ‰ (Rafter *et al.*, 1958), este valor puede variar pues puede haber una pérdida de azufre y procesos de intercambio debajo de las ventilas.

2.5.2.4. HIDRÓGENO

El hidrógeno tiene dos isótopos estables, cuya abundancia está dada de la siguiente forma (Hoefs, 1997):

^1H : 99.9844 %

^2H : 0.0156 %

El hidrógeno está presente en todos los ambientes terrestres, ocurre en diferentes estados de oxidación en las formas de H_2O , OH^- , H_2 y CH_4 . Los isótopos de hidrógeno tienen la mayor diferencia de masa relativa entre los dos isótopos estables hidrógeno (^1H) y deuterio (^2H).

El estándar empleado como referencia es el SMOW (Standard Mean Ocean Water) o VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) (Craig, 1961):

$$\delta ^2H = \frac{\left(\frac{^2H}{^1H}\right)_{\text{ejemplar}} - \left(\frac{^2H}{^1H}\right)_{\text{SMOW/VSMOW}}}{\left(\frac{^2H}{^1H}\right)_{\text{SMOW/VSMOW}}} \times 1000$$

Los procesos que más influyen en la variación isotópica del hidrógeno en los ambientes terrestres son los que se relacionan con la fase de transición del agua entre los diferentes estados (vapor, líquido y sólido). Es decir, son los procesos de evaporación/precipitación y ebullición/condensación en la atmósfera, en la superficie terrestre y en la parte superior de la corteza. Las diferencias en la composición isotópica aumentan debido a las diferencias de presión de vapor de agua y en menor grado, a las diferencias por los puntos de congelamiento. La presión de vapor del hidrógeno rico en deuterio ($^1\text{H}^2\text{HO}$) es ligeramente menor que la del agua no deuterada y por tanto la concentración de deuterio es menor en el vapor que en la fase líquida. En todos los procesos involucrados con la evaporación y la condensación del agua, los isótopos

de hidrógeno son fraccionados de forma proporcional a la concentración de los dos isótopos de hidrógeno, es decir, el isótopo ligero ^1H y el isótopo pesado ^2H , por la diferencia en la presión de vapor (la mayor facilidad de evaporarse para el ^1H y en el otro caso la facilidad de condensarse del ^2H) y de igual manera para el isótopo de oxígeno como es el caso de H_2^{16}O y H_2^{18}O (Hoefs, 1997).

La presión de vapor de los diferentes isotopólogos del agua decrece en el orden conforme incrementa el peso molecular: $^1\text{H}_2^{16}\text{O} > ^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O} \approx ^1\text{H}_2^{17}\text{O} > ^1\text{H}_2^{18}\text{O}$. Los isotopólogos ligeros del agua tienden a evaporarse preferencialmente de la superficie del agua líquida, mientras que los isotopólogos pesados del agua tienden a condensarse y enriquecer relativamente la fase de vapor por los isotópicamente ligeros.

2.6. AGUA METEÓRICA

El agua meteórica es aquella que cae o se asocia a fenómenos atmosféricos e incluye: agua de lluvia, nieve, granizo, aguanieve, niebla, entre otras. El agua meteórica reside en la corteza terrestre principalmente como glaciares, agua subterránea, ríos y lagos. La composición isotópica del agua meteórica global tiene un valor del $\delta^{18}\text{O} = -4 \text{‰}$ y $\delta^2\text{H} = -22 \text{‰}$, considerando que hay una relación lineal entre el $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el origen de mayoría de las aguas meteóricas (Sharp, 2017). Epstein y Mayeda (1953) mencionan que la relación lineal se debe a la presión de vapor que ocurre entre los diferentes isotopólogos del agua que prevalecen durante la dinámica en las nubes, en especial durante la condensación. También están involucrados los procesos de fraccionamiento iniciales, desde la evaporación de los océanos y mares hasta su transporte y precipitación en el continente.

Craig (1961) utilizó la información analizada de muchos ejemplares de agua meteórica, con lo que definió la línea global de agua meteórica. Los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la línea pueden obtenerse mediante una ecuación de línea recta, $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ (Sharp, 2017). Los valores más bajos del δ significan latitudes altas, mayor altitud y localizarse más dentro del continente. Valores altos de δ pueden localizarse en regiones tropicales con mayores tasas de evaporación.

2.6.1. ORIGEN DEL AGUA EN SISTEMAS GEOTÉRMICOS

El agua de sistemas hidrotermales muchas veces proviene de la mezcla de agua caliente del sistema a profundidad y de agua fría de una fuente somera, la cual puede tener cualquier origen. Dichas mezclas pueden o no encontrarse en equilibrio químico y en ocasiones este equilibrio únicamente ocurre de forma parcial. Cuando la fuente ha sido identificada se indica el tipo de agua dominante en el sistema hidrotermal. En la Figura 2.4 se muestra los campos isotópicos de algunos tipos de agua con relación a los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno.

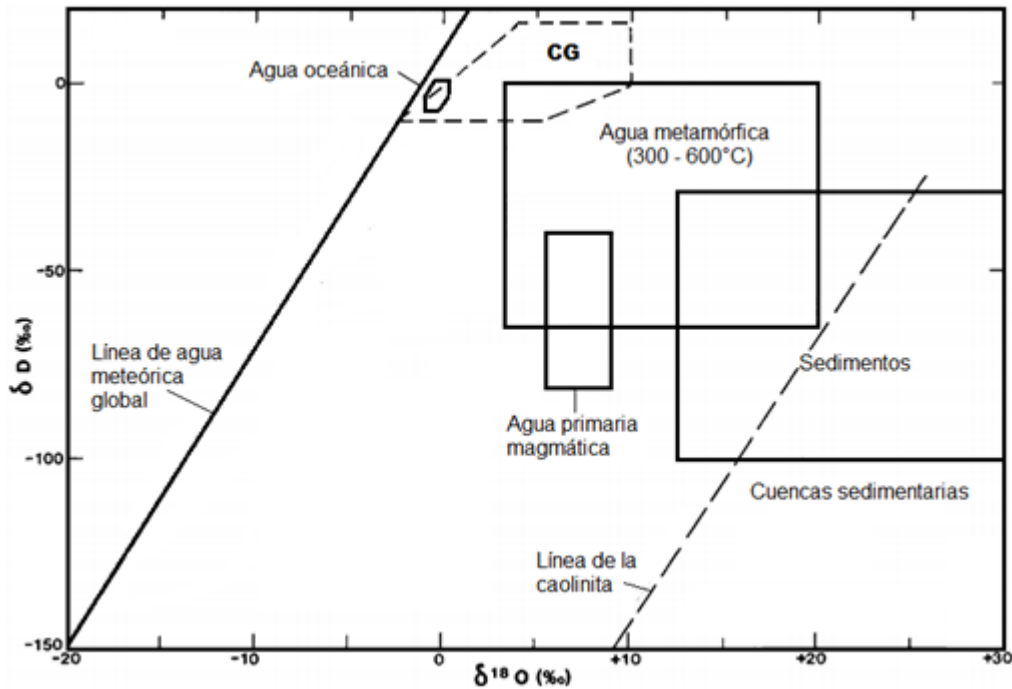


Figura 2.4. Campos de composición isotópica ($\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$) para diferentes formaciones de agua: oceánica, meteórica, metamórfica, magmática y del agua asociada a algunas rocas sedimentarias, campo composicional de aguas de la costa del Golfo de México (CG), así como la línea de intemperismo de la caolinita (modificado de Sheppard, 1986).

Friedman (1953) identificó en un estudio isotópico de fluidos hidrotermales el predominio de las aguas meteóricas mediante análisis de $\delta^2\text{H}$. Los valores obtenidos para los isótopos de oxígeno e hidrógeno eran similares al de las aguas meteóricas locales. Craig *et al.* (1963) también corroboró la similitud del $\delta^2\text{H}$ de las aguas hidrotermales con las meteóricas, pero con valores más positivos

en el $\delta^{18}\text{O}$, por lo que las aguas geotérmicas están dominadas por las aguas meteóricas locales y aunque las aguas juveniles se encuentran presentes a menudo, no constituyen más del 1 % del fluido (Sharp, 2017). Producto de la interacción del agua con los minerales de la roca, los valores de los isótopos de oxígeno en el fluido pueden variar. Sin embargo, como las rocas no albergan o contienen poco hidrógeno, los valores isotópicos de hidrógeno en el agua no presentarán cambios importantes en el proceso de interacción agua-roca. Las aguas meteóricas descendentes sufren reacciones de intercambio con el oxígeno contenido en los minerales principalmente cuando interaccionan con rocas ígneas cristalinas y carbonatadas. La interacción resultará en un cambio en los valores del $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas meteóricas, debido a que las rocas tienen valores muy altos de $\delta^{18}\text{O}$ en relación con los valores negativos de las aguas meteóricas; la interacción con fluidos de alta temperatura elevará los valores de $\delta^{18}\text{O}$ del agua y disminuirá los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de la roca.

La importancia de las aguas meteóricas en sistemas hidrotermales radica en que aún donde hay una fuerte influencia de agua de mar, el agua meteórica sigue siendo el componente mayoritario de dichos fluidos. La geoquímica de los elementos mayores de los fluidos hidrotermales está dada por las reacciones de equilibrio entre los minerales y la roca, los cuales dependen de la temperatura, aunque el contenido de cloro y algunos gases pueden ser independientes. De esta forma, el contenido en elementos mayores del fluido proporciona información de la fuente de éste que entre otros pueden ser fluidos volcánicos, agua de mar, sistemas sedimentarios, entre otros (Henley y Ellis, 1983).

2.7. GEOTERMÓMETROS

Los fluidos geotérmicos poseen diferentes composiciones químicas, que dependen del ambiente geológico en el que se forman, algunas diferencias entre los fluidos se deben al tipo de agua de recarga en el sistema geotérmico, así como los gases provenientes de sistemas magmáticos o fuentes metamórficas (Karingithi, 2013). Los geotermómetros emplean las reacciones entre los minerales y solutos específicos en el fluido, los cuales se reequilibran lentamente a una menor temperatura de la que se encontraban inicialmente. La temperatura de equilibrio del ambiente

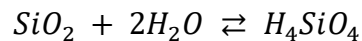
original es “conservada” en el fluido y se refleja en la concentración del soluto o relaciones de los diferentes componentes del soluto (Karingithi, 2013). En caso de existir una mezcla de fluidos (el agua caliente de una fuente profunda y agua de una fuente somera), el geotermómetro indicará solamente la temperatura de la mezcla y no de la fuente profunda (Fournier, 1977).

Algunos de los geotermómetros más utilizados en agua o soluto por su presencia en los sistemas geotérmicos son: sílice (cuarzo y calcedonia), Na-K y Na-K-Ca. Debemos tener en cuenta que las ecuaciones de temperatura utilizadas en estos geotermómetros reflejan únicamente el equilibrio para una reacción específica mineral-soluto.

2.7.1 GEOTERMÓMETRO SÍLICE

El geotermómetro de sílice está basado en la solubilidad de diferentes fases de sílice en el agua, en función de la presión y la temperatura.

La reacción de disolución de la sílice es la siguiente:



Dependiendo de la temperatura, la fase que se encontrará en equilibrio puede ser diferente. A temperaturas >180 °C los fluidos profundos se encontrarán en equilibrio con cuarzo. Con temperaturas entre >120 °C y <180 °C el geotermómetro más útil será el de calcedonia. Y a temperaturas menores a 100 °C se utilizará el geotermómetro de ópalo. Estos geotermómetros se basan en que la solubilidad de la sílice viene determinada por la temperatura.

Geotermómetro de cuarzo (>180 °C):

$$\text{Sin pérdida de vapor} \quad T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1309}{5.19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15; \quad (\text{Fournier, 1977})$$

$$\text{Con pérdida de vapor} \quad T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1522}{5.75 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15; \quad (\text{Fournier, 1977})$$

Geotermómetro de calcedonia (>120 °C y <180 °C):

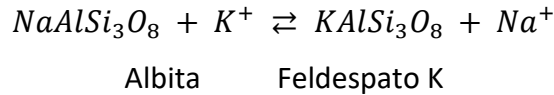
$$T \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1112}{4.91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15; \quad (\text{Arnorsson et al., 1983})$$

Geotermómetro de ópalo (<100 °C):

$$\text{Caso T cuarzo} < 100 \text{ °C} \quad T \text{ °C} = \frac{731}{4.52 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15; \quad (\text{Fournier, 1977})$$

2.7.2. GEOTERMÓMETRO Na-K

El geotermómetro de Na-K está basado en el intercambio catiónico de la reacción:



Donde la relación (Na/K) disminuye conforme aumenta la temperatura.

Para determinar la temperatura, se pueden utilizar las siguientes ecuaciones:

$$T \text{ °C} = \frac{1217}{1.438 + \log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right)} - 273.15; \quad (\text{Fournier, 1979})$$

$$T \text{ °C} = \frac{1390}{1.75 + \log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right)} - 273.15; \quad (\text{Giggenbach et al., 1988})$$

El geotermómetro de Na-K se utiliza para reservorios de alta temperatura (>100 °C) formados por aguas cloruradas, cuando se tiene un bajo contenido en Ca y un pH cercano al neutro. Este geotermómetro es menos afectado por procesos de dilución (aumento del fluido) o por pérdida de vapor (disminución del fluido por evaporación) (Karingithi, 2013; Strelbitskaya, 2005).

2.7.3. GEOTERMÓMETRO Na-K-Ca

Se utiliza para aguas ricas en Ca cuyo cálculo con el geotermómetro de Na-K fue anómalo, el cual puede aplicarse para reservorios de baja y alta temperatura.

$$T \text{ °C} = \frac{1647}{\log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right) + \beta \left(\log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} + 2.06 \right) + 2.47} - 273.15; \quad (\text{Fournier y Truesdell, 1973})$$

Donde $\beta = 4/3$ es utilizado cuando la temperatura es <100 °C;

$\beta = 1/3$ es utilizado cuando la temperatura es >100 °C.

Este geotermómetro da temperaturas erróneas cuando las aguas termales han sufrido de procesos de mezcla con agua fría o ebullición, como resultado de la pérdida de CO_2 lo que causa la precipitación de CaCO_3 (Karingithi, 2013; Strelbitskaya, 2005).

Cuando los fluidos tienen un alto contenido de Mg se requiere hacer una corrección al valor de la temperatura obtenida del geotermómetro de Na-K-Ca, dado que el Mg da un resultado anómalamente alto.

La corrección se aplica de la siguiente forma:

A) Si la temperatura del geotermómetro Na-K-Ca es <70 °C, no se realiza corrección.

B) Si el valor del geotermómetro Na-K-Ca es >70 °C, se calcula R utilizando equivalentes (Molalidad/Carga) empleando la expresión:

$$R = \frac{Mg}{Mg + Ca + K} (100); \text{ (Fournier y Potter II, 1979)}$$

1.- Cuando el resultado de $R >50$, el agua del sistema se encuentra relativamente frío; la temperatura medida en superficie del lugar y la temperatura obtenida con el geotermómetro Na-K-Ca (temperatura a profundidad) es relativamente la misma, es decir, no habrá una variación significativa entre ambos.

2.- Cuando el resultado de $R <50$, se utiliza R para determinar ΔT_{Mg} y restar la ΔT_{Mg} de la T del geotermómetro Na-K-Ca para obtener la correcta temperatura a profundidad.

$$\Delta T_{Mg} = a - b R + c \log R - \frac{d (\log R)^2}{T} - \frac{e (\log R)^2}{T^2} + \frac{f (\log R)^3}{T^2}; \text{ (Fournier y Potter II, 1979)}$$

$$a = 10.66; b = 4.7415; c = 325.867; d = 1.0321 \times 10^5;$$

$$e = 1.9683 \times 10^7; f = 1.6053 \times 10^7.$$

La corrección se emplea comúnmente en sistemas geotérmicos relativamente fríos, con altas tasas de descarga y en manantiales que se encuentran debajo del punto de ebullición (Karingithi, 2013).

3. MARCO GEOLÓGICO DE LA LAGUNA DE TAMIAHUA

3.1. PROVINCIA GEOTÉRMICA

Utilizando la información disponible de la geología, la evolución tectónica y el flujo de calor, Prol-Ledesma y Moran-Zenteno (2019), propusieron mapas para categorizar a México en diferentes provincias geotérmicas. Estas categorías incluyen a los plays geotérmicos propuestos por Moeck y Beardsmore (2014) basados en el flujo de calor y el transporte de calor en el medio geológico los cuales son: 3 convectivos (CV) y 3 conductivos (CD): Los convectivos son: CV1 tipo magmático; CV2 tipo plutónico y CV3 tipo dominio extensional. Los dominados por conducción: CD1 tipo intracratónico; CD2 tipo cinturón orogénico y CD3 tipo basamento. Adicionalmente Prol-Ledesma y Moran-Zenteno (2019) agregaron los sistemas geotérmicos geopresurizados, que se encuentran asociados a campos petroleros.

La Laguna de Tamiahua se localiza dentro de la provincia situada en la costa del Golfo de México denominada como “Vulcanismo de Intraplaca Oriental” (Figura 3.1) y que está dominada por un flujo de tipo convectivo. Esta provincia se caracteriza por tener vulcanismo reciente en el centro y hacia el sureste, el cual se produce desde el periodo Mioceno al Cuaternario. Los campos volcánicos más importantes son: San Carlos, Sierra de Tamaulipas, Tlanchinol-Tantima-Alamo, Chiconquiaco-Palma Sola, Anegada High y Los Tuxtles, todos ellos asociados a actividad tectónica de tipo extensional (Ferrari *et al.*, 2005).

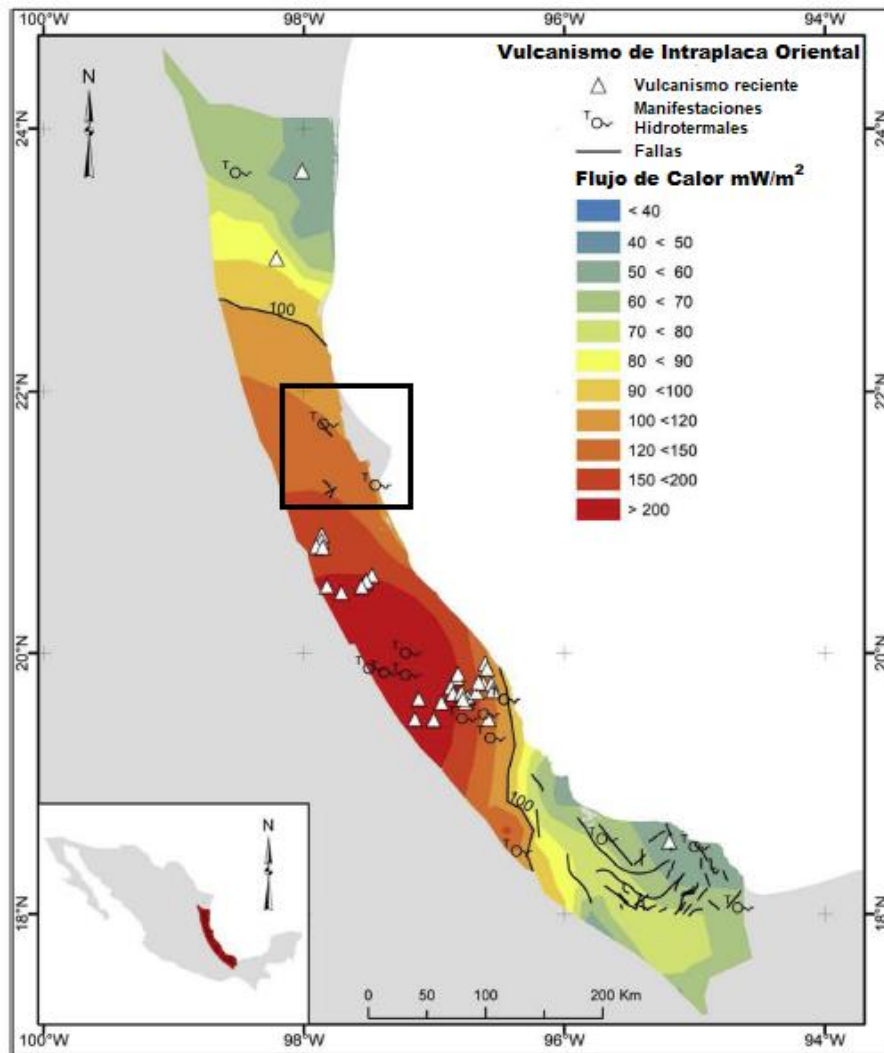


Figura 3.1. Provincia Volcánica de Intraplaca Oriental que muestra el flujo de calor, fallas principales y manifestaciones hidrotermales y encerrado en un recuadro negro la zona donde se localiza la Laguna de Tamiahua que tiene como valor mínimo 100 y máximo <150 mW/m^2 (modificada de Prol-Ledesma y Moran-Zenteno, 2019).

3.2. TECTÓNICA REGIONAL

La zona de la Laguna de Tamiahua tiene una tectónica de tipo distensivo asociada a la actividad ígnea del Terciario, que ha determinado la existencia de lineamientos tectónicos de escala regional con orientación NW-SE que se encuentran afectando a las principales unidades sedimentarias depositadas en el terciario en la planicie costera del Golfo de México. Mediante estos patrones en dirección NW10° a 40°SE, se tienen emisiones fisurales como las intrusiones

gabroicas-dioríticas del Eoceno. Un segundo tipo de lineamientos que existe en la zona, el cual se encuentra asociado a la formación o levantamiento de las sierras Otontepec o Tántima; presenta una dirección NE40° a 60°SW. Hay una tercera lineación más joven que no tiene relación con las anteriores, de dirección NE80°SW a E-W (Maldonado-Lee *et al.*, 2004).

3.3. GEOLOGÍA REGIONAL

En el área de la Laguna de Tamiahua afloran unidades sedimentarias de tipo arcilloso-arenoso-carbonatado, y con edades que van del Eoceno al Pleistoceno. En la zona de estudio no afloran las unidades más antiguas ni el basamento y únicamente se registra la presencia de material reciente de tipo lacustre dada la influencia constante de la Laguna de Tamiahua y los ríos que desembocan en ella (Figura 3.2).

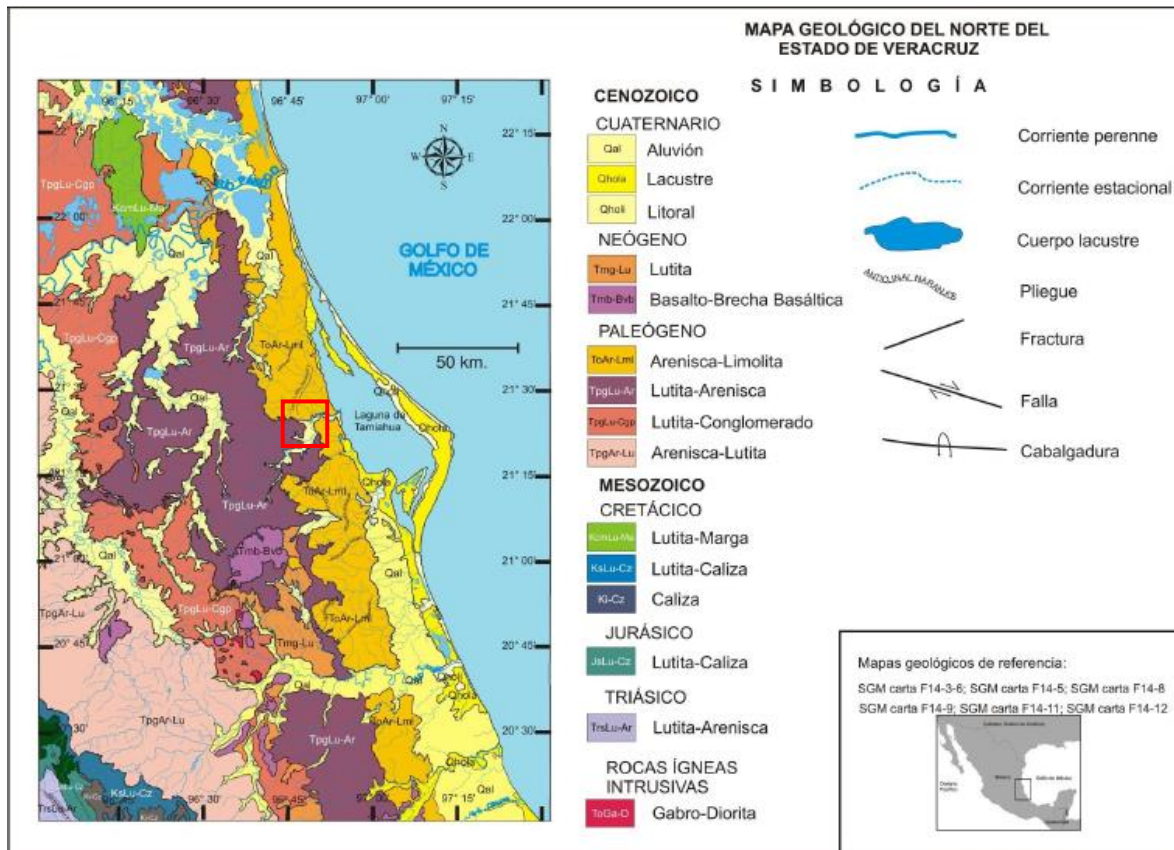


Figura 3.2. Mapa geológico marcado en un recuadro rojo la zona de estudio (tomado de Tapia-Fernández, 2013).

La columna estratigráfica (Figura 3.3) de la Laguna de Tamiahua tiene un basamento constituido por rocas ígneas y metamórficas, cuya edad varía del Paleozoico Superior al Jurásico Medio (Mendiola, 1965). El Triásico está representado por una sola unidad, la Formación Huizachal, sobreyacida por las Formaciones del Jurásico: Santiago, Tamán, San Pedro y Pimienta. En el Cretácico Inferior se encuentra la Formación Tamaulipas que se encuentra dividida en dos miembros (Tamaulipas Inferior y Tamaulipas Superior) sobreyacida por la Formación San Felipe y más arriba por la Formación Méndez (Maldonado-Lee *et al.*, 2004).

En el Cenozoico se encuentra la Formación Chicontepec, la cual se encuentra sobreyacida por la unidad más antigua (Eoceno) y que se designa como Formación Guayabal. Esta última a su vez se encuentra sobreyacida por la Formación Chapopote-Tantoyuca y más arriba por las Formaciones Palma Real Inferior y Alazán englobándose ambas en una única unidad al no ser distinguibles en la zona. Las unidades anteriores fueron intrusionadas por rocas gabróicas y dioríticas. La Formación Palma Real Superior y la Formación Horcones se engloban en la misma unidad subyaciendo a la Formación Mesón y esta a su vez subyace a la Formación Tuxpan (Maldonado-Lee *et al.*, 2004).

Parte de los depósitos cuaternarios que se ubican en la línea de costa adyacente a la Laguna de Tamiahua, fueron formados por el sistema fluvial-deltaico de los ríos Cucharas y Tancochín y de otros ríos de menor escala como San Diego, Milpillas y Buenavista. Todos estos ríos proporcionaron los sedimentos para formar una isla de barrera a lo largo de la línea de costa, interfiriendo la comunicación de la planicie continental con las aguas del Golfo de México, y determinaron la formación de la Laguna de Tamiahua (Maldonado-Lee *et al.*, 2004).

La Laguna de Tamiahua se encuentra ubicada dentro de la denominada Faja de Oro, una de las zonas petroleras más rica en hidrocarburos de México. Dicha zona tiene diferentes campos explotados por PEMEX, que se encuentran en: 1) caracterización y desarrollo, 2) desarrollo y optimización y 3) caracterización inicial (PEMEX, 2010).

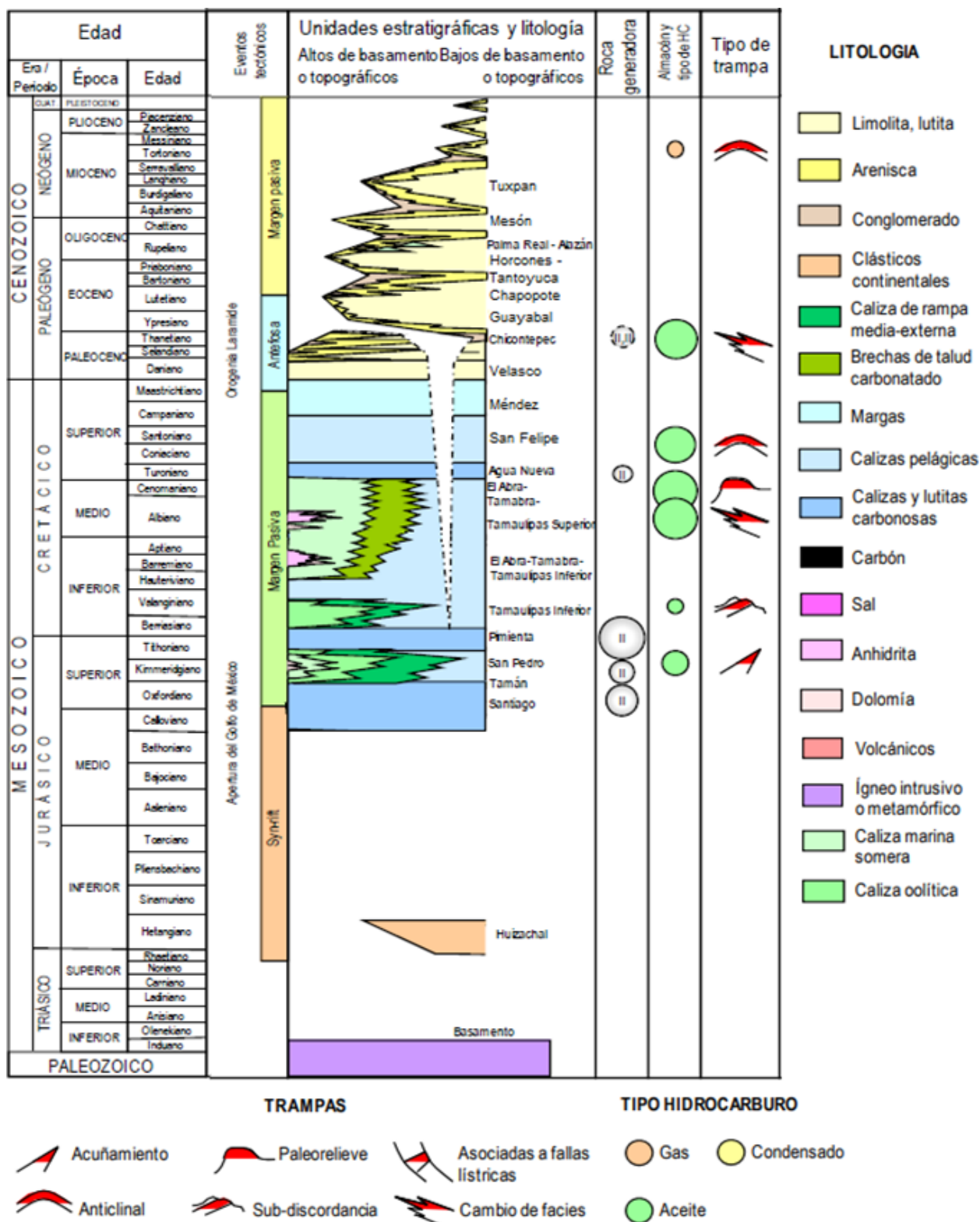


Figura 3.3. Columna estratigráfica de la Provincia Tampico-Misantla en la zona de la Laguna de Tamiahua. Se complementa con información de los diferentes sistemas petroleros de la Provincia Tampico-Misantla como roca generadora, almacén, trampa, tipo de hidrocarburo y tamaño del yacimiento (modificada de Escalera-Alcocer, 2010).

3.3.1. DESCRIPCIÓN DE LAS FORMACIONES A ESCALA REGIONAL:

HUIZACHAL

De edad Triásico Superior al Jurásico Inferior. Es una secuencia compuesta por lutita, lutita arenosa, arenisca y conglomerado de color predominantemente rojo, aunque también verde y gris verdoso con un espesor aproximado de 2,000 metros (Carrillo-Bravo, 1961).

SANTIAGO

Con edades que van del Jurásico Medio al Jurásico Tardío. La base de la formación está constituida por lutitas fracturadas negras a gris oscuro, que contienen nódulos calcáreos de coloración gris oscuro, en otras localidades se encuentra interestratificada con calizas (Cantú-Chapa, 1971). La parte media-superior se encuentra conformada por tres horizontes, el primero por capas de lutita gris oscuro que intemperizan color café a rojo y contiene nódulos de caliza de 40 a 70 cm de diámetro. El horizonte medio consta de capas delgadas de caliza arcillosa, amarillo ocre con capas de lutita calcárea y con nódulos de caliza de 20 a 30 cm de diámetro. El horizonte superior está constituido por capas delgadas de lutitas gris oscuro con intercalaciones de caliza arcillosa de color gris (Cantú-Chapa, 1984).

TAMÁN

Con edades del Jurásico Tardío; está constituida por caliza negra, microcristalina, bien estratificada (capas con 0.5 a 0.8 m de espesor), interestratificadas con capas de lutita negra de espesor intermedio (capas de 0.1 a 0.2 m de espesor) (Heim 1926; Cantú-Chapa, 1971). En su localidad tipo supera los 1000 m (Heim, 1926) de potencia.

SAN PEDRO

Del Jurásico Tardío, se encuentra constituida por una secuencia calcáreo-arcillosa formada por alternancias de caliza y lutita calcárea de color negro, también contiene pequeñas concreciones de hematita. Los bancos de calizas tienen espesores que van de 0.20 a 0.60 metros mientras que las lutitas tienen espesores mucho menores (≈ 0.05 metros) (Vergara-Martínez *et al.*, 2000).

PIMIENTA

De edad Jurásico Tardío al Cretácico. Constituida por capas de caliza micrítica arcillosa, de color gris a negro con espesores que van de 20 a 30 cm, alternadas con capas de lutita de color gris de espesores que van de 15 a 25 cm y que a su vez contiene lentes de pedernal negro y capas delgadas de bentonita en la cima (Heim, 1926).

La formación se caracteriza por ser rica en materia orgánica en la porción del Jurásico con un espesor promedio de 150 m. Contiene aproximadamente 3.0 % de materia orgánica y se encuentra en la denominada ventana de generación de aceite y gas seco (Cruz-Luque *et al.*, 2018).

TAMAULIPAS

Está compuesta por el miembro Tamaulipas Inferior de edad Cretácico Temprano y por el miembro Tamaulipas Superior de edad Cretácico Temprano a Cretácico Tardío.

Tamaulipas Inferior se describe como una serie de calizas cristalinas de coloración blanca a gris, normalmente sin contenido de pedernal, aunque localmente contiene pedernal blanco. El espesor va de aproximadamente 300 m a 500 m. Contiene abundante microfauna planctónica (Muir, 1936).

Tamaulipas Superior se describe como capas de calizas compactas de grano fino, con estratificación marcada y con lentes y nódulos, de distribución altamente irregular, de pedernal de coloración negra y blanca. Su espesor oscila de 60 a 400 metros aproximadamente (Belt, 1925).

EI ABRA

Del Cretácico Temprano al Cretácico Tardío. Esta unidad ha sido dividida en las facies El Abra y Taninul. Según Carrillo-Bravo (1971), la caliza El Abra incluye los carbonatos de la Plataforma Valles-San Luis Potosí y de la Faja de Oro de edad Albiano-Cenomaniano, comprendiendo la facies pre-arrecifal (equivalente a la Formación Tamabra), la facies arrecifal (equivalente a la facies Taninul), y la facies post-arrecifal (equivalente a la facies El Abra). Suter (1990) incluye dentro de la Formación El Abra, independiente de su edad, a las facies El Abra (interior de la plataforma) y

Taninul (borde de la plataforma). La descripción de Carrillo-Bravo (1971) subdivide las facies El Abra, en cinco litofacies: 1) unidad clástica post-arrecifal, constituida por calcirudita, calcarenita y caliza oolítica de color crema amarillento y gris crema, en capas gruesas con estratificación cruzada en algunos sitios; 2) unidad de calcilutita y calcarenita con miliólidos y toucasias, de color gris y gris crema, en partes de color negro por impregnación de hidrocarburos; 3) unidad de dolomita y caliza parcialmente dolomitizada, representadas por dolomita de grano fino a medio, de color pardo grisáceo y gris. En algunas ocasiones hay capas de calcilutita y calcarenita con miliólidos y biostromas de rudistas; 4) unidad de constituida por calcilutita, calcarenita biogénica, caliza oolítica y algunos horizontes de caliza dolomítica de color crema a amarillo y gris crema; 5) zona dolomítica basal con dolomita de grano fino a grueso, de color café grisáceo y gris. El espesor de la Formación El Abra varía de 90 a 2000 m, dependiendo del área y/o de la litofacies.

AGUA NUEVA

Del Cretácico Tardío, esta formación consiste en capas de caliza arcillosa de grano fino a medio, de coloración grisácea a negra que se encuentra interestratificada con lutita de coloración gris oscuro a negro, con intemperismo que le da coloración amarillenta a rojiza. La formación llega a contener láminas o lentes de pedernal negro (Carrillo-Bravo, 1971). El espesor es variable en las diferentes localidades donde se encuentra la formación, en la localidad tipo el espesor va de 61 a 91.5 m (Muir, 1936).

SAN FELIPE

Con edades del Cretácico Tardío y descrita como una alternancia de calizas, lutitas grisáceas, calizas arcillosas, margas grisáceas y verdes (López-Ramos, 1979) y lutitas bentoníticas (Padilla y Sánchez, 1978). El espesor es variable y va de 5 m hasta 300 m (PEMEX, 1988a).

MÉNDEZ

Carrillo-Bravo (1971) describe a la unidad como lutita y marga de coloración gris a gris verdoso, de capas que varían en espesor, alternadas con bentonita blanca. El espesor es irregular a lo largo de la formación, pero en su localidad tipo tiene un espesor de 300 m. Su edad es del Cretácico Tardío.

VELASCO

Es del Paleoceno y en la zona situada al este de la Faja de Oro está compuesta en la parte superior, por lutita de color verde (con un espesor de 90 m), en la parte media por lutita de color café y en la base por lutita de color gris. Al sur de la Cuenca de Chicontepec, consiste en marga arenosa de color gris, gris verdosa, rojizo y café. Los espesores son variables, al norte de Tampico van de 1235 a 1245 m; al suroeste de Tampico tiene unos 230 m; al este de la Faja de Oro unos 90 m y en el frente de la Sierra Madre Oriental afloran aproximadamente 70 m (López-Ramos, 1956, 1979).

CHICONTEPEC

Su edad va del Paleoceno al Eoceno. La Formación Chicontepec está dividida en tres partes. López-Ramos (1979) menciona que Chicontepec Inferior está compuesta por una alternancia de arenisca calcárea de grano fino coloración gris oscuro de 50 a cm de espesor, lutitas calcáreas de 20 a 25 cm de espesor y margas. Chicontepec Medio está constituido por una alternancia de arenisca y lutita. La arenisca es de coloración grisácea y de grano medio y forma capas compactas de 20 cm a 1 cm de espesor, mientras que la lutita es de color gris o gris azulado y está estratificada en capas delgadas. Chicontepec Superior está formada por capas (5 a 10 cm de espesor) de arenisca de grano fino a grueso de color gris a gris oscuro intercaladas con marga arenosa grisácea y lutita de color gris azulado. En la Cuenca Tampico-Misantla esta unidad tiene un espesor variable llegando a tener un espesor máximo de 3300 m (Najera-Chiapa, 1952). El espesor medio en el estado de Veracruz es de 900 m (López-Ramos, 1979).

GUAYABAL

Del Eoceno medio. Está definida como lutitas limolíticas con arcilla glauconítica, de estratificación fina con coloración gris a pardo claro. Tiene aproximadamente 9 metros de espesor, contiene concreciones ferruginosas y fauna de foraminíferos, gasterópodos, moluscos y briozoarios (Cole, 1927; Najera-Chiapa, 1952).

CHAPOPOTE

Del Eoceno Superior, la Formación Chapopote está definida como lutitas grisáceas, que intemperizan a color crema claro; la estratificación es poco visible y en ocasiones queda definida por la presencia de capas de bentonita gris verdoso. El espesor varía de 40 a 1020 metros (Cole, 1927; Najera-Chiapa, 1952).

TANTOYUCA

Del Eoceno Superior, la Formación Tantoyuca está constituida por arenisca color crema, de grano medio, que se intemperiza a color pardo. La arenisca está conformada por cuarzo y pedernal. Encima se encuentra un conglomerado por clastos bien redondeados de diferente granulometría derivados de areniscas de la formación Chicontepec con cementante calcáreo. La formación continua con arenisca conglomerática y lutita arenosa de coloración grisácea. El espesor de la formación es variable, de algunos metros hasta una potencia de 400 m (Nájera-Chiapa, 1952).

PALMA REAL

Está compuesta por el Miembro Palma Real Inferior del Oligoceno inferior y el Miembro Palma Real Superior del Oligoceno medio. La formación inferior varía dependiendo la facies; la de costa, de agua somera consiste en arenisca, conglomerado y marga arenosa con variaciones litológicas laterales.

El miembro Palma Real Superior está compuesto de lutita de color grisáceo, con intercalaciones de arenisca de grano fino. En la cima hay arenisca de grano fino a medio con asociaciones de caliza (Villatoro, 1932). La formación Palma Real tiene un espesor promedio de 520 metros (aproximadamente 260 metros cada miembro).

ALAZÁN

Su edad va del Eoceno Superior al Oligoceno Inferior. Conformada por margas y lutitas de coloración grisáceo a azul oscuro que se intemperizan a una coloración gris rojizo (Dumble, 1912, 1915, 1918). Tiene espesor variable, pero en la zona de Tamiahua va de 85 a 101 metros (Excursión C-16 del CGI, 1956).

HORCONES

Del Oligoceno Inferior y descrita como una marga gris con coloración grisácea que varía de tonalidad y presenta intercalaciones de arenisca de grano fino con capas de ceniza (Salas, 1949). PEMEX define la formación como lutitas calcáreas de coloración gris claro a oscuro que intemperizan a color pardo. Están intercaladas con arenisca de coloración grisácea, de granulometría que va de fina, gruesa y llega a ser conglomerática. El espesor de la formación es variable y va de 60 a 450 m (PEMEX, 1988b).

MESÓN

Del Oligoceno Medio al Mioceno Temprano. Descrita hacia la base de la formación como lutita calcárea y marga arenosa de coloración grisácea con abundantes microfósiles. En la parte media se define como arenisca calcárea de grano fino a medio de coloración gris a pardo conformada por cuarzo y bioclásticos; sobreyacidos por caliza biogénica con restos de bivalvos y arenisca grisácea (Dumble, 1918). Los espesores varían de los 100 a los 900 m (Excursión C-16 del CGI, 1956).

TUXPAN

Del Paleógeno, Mioceno Temprano al Mioceno Medio. Algunos lo describen como arenisca amarillenta, lutita arenosa y capas delgadas de caliza arenosa y conglomerados hacia la base (Barker y Blow, 1976); El reporte de PEMEX (1988b) y en la publicación de Arreola-Hernández y Viñas-Gómez (1987) viene descrita como lutita arenosa y bentonítica de coloración grisácea, arenisca calcárea de cuarzo de grano fino a medio y coloración grisácea. A su vez contiene capas de caliza biogénica arenosa y conglomerados matriz soportados con fragmentos redondeados de caliza, arenisca, rocas metamórficas y volcánicas. El espesor varía de 50 a 200 m (López-Ramos, 1979; Arreola-Hernández y Viñas-Gómez, 1987) aunque Barker y Blow (1976) reporta que el espesor alcanza puntualmente los 1500 m.

3.4. FAJA DE ORO (PLATAFORMA DE TUXPAN)

Desde el punto de vista geológico, las formaciones hidrotermales encontradas en la costa de la Laguna de Tamiahua se encuentran localizadas sobre la denominada Faja de Oro también conocida como plataforma de Tuxpan y limitan al oeste con la cuenca de Chicontepec-Misantla en frente de la Sierra Madre Oriental (Wilson y Ward, 1993) (Figura 3.4) y quedan dentro de la denominada provincia petrolera Tampico-Misantla (Aguayo-Camargo *et al.*, 2018). La Faja de Oro es una plataforma alargada conformada por sedimentos carbonatados someros pertenecientes a la Formación El Abra (de edad Albiano-Cenomaniano), con orientación NW-SE con una longitud de 145 km y 65 km de ancho (Estrada *et al.*, 2010). El espesor total de la columna de la plataforma carbonatada va de los 1500 m a los 2000 m (Carrasco-Velázquez, 2011).

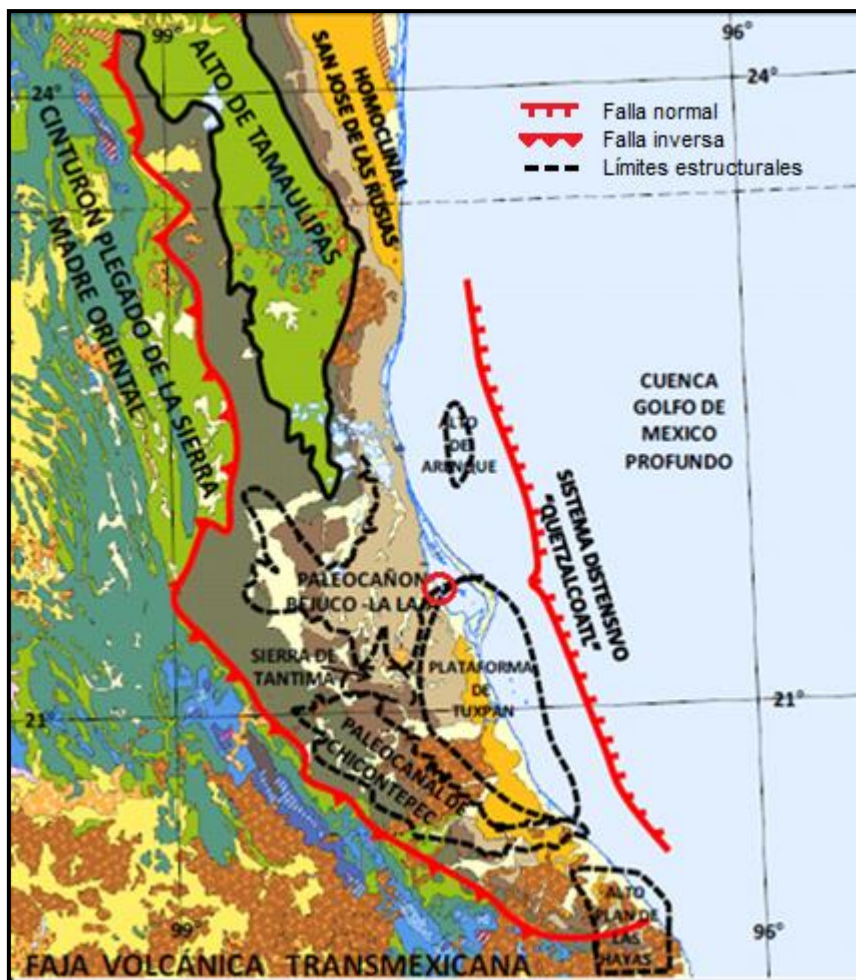


Figura 3.4. Principales elementos tectónicos de la Provincia Petrolera Tampico-Misantla. La zona de estudio se localiza dentro del círculo rojo (tomada de PEMEX, 2013).

3.5. SISTEMAS PETROLEROS E HIDROCARBUROS

La provincia Tampico-Misantla se caracteriza por ser una cuenca productora de aceite. Las principales rocas generadoras son de las Formaciones Santiago, Tamán y Pimienta de edad Jurásica, en especial las rocas arcillosas de la Formación Pimienta (González-García y Holguín-Quiñones, 1992; Román y Holguín, 2001). Existen diversos plays en la provincia Tampico-Misantla, uno de los más importantes por el tamaño de sus reservas es el play Chicontepec, que se encuentra conformado por trampas principalmente estratigráficas. El play Tamabra es el más importante constituido por brechas carbonatadas cuyas trampas son una combinación de un sello lateral con un cambio de facies con la Formación Tamaulipas Superior (Escalera-Alcocer, 2010). El play El Abra es una de las formaciones carbonatadas que se encuentran conformando la plataforma de Tuxpan (Carrasco-Velázquez, 2011), presentando alta porosidad ocasionada por una alta karstificación en su cima comportándose como una roca almacén, con trampas de tipo estratigráficas por paleorelieve depositacional (PEMEX, 2013). El play San Andrés está formado por calizas de borde de plataforma consta de trampas estratigráficas y combinadas y el play Tamaulipas Inferior está compuesto por carbonatos de cuenca fracturados dispuestos en trampas estructurales. Finalmente, el play San Felipe-Agua Nueva está formado por calizas de cuenca fracturadas y dispuestas en trampas estructurales (Escalera-Alcocer, 2010).

Las principales rocas generadoras de la Provincia Tampico Misantla pueden estar implicadas en los hidrocarburos encontrados en la superficie de la Laguna de Tamiahua, principalmente la Formación Pimienta. El play de interés es El Abra, que se encuentra formando el centro de la plataforma de Tuxpan, aunque la Formación Tamabra es el play más importante en la provincia Tampico-Misantla, no se encuentra en la zona de estudio, pero se localiza en el cambio de facies con la Formación El Abra y la Formación Tamaulipas (Cruz-Luque *et al.*, 2018).

*Un play está definido por tres criterios principales: edad estratigráfica, el tipo de reservorio y el tipo de trampa (Jennette *et al.*, 2002).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la caracterización de las formaciones hidrotermales de la Laguna de Tamiahua, se realizaron las siguientes actividades y análisis. Se inició con el trabajo de campo que incluye muestreo de agua y roca. Para el estudio mineralógico se utilizó microscopía óptica; difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido; análisis de lantánidos en capas de carbonatos; análisis de isótopos estables (O, C y S) en carbonatos, sulfatos, azufre nativo e hidrocarburos. Para el estudio del agua se llevaron a cabo análisis de elementos mayores, trazas y análisis isotópicos (H y O).

4.1. TRABAJO DE CAMPO Y MUESTREO

4.1.1. DESCRIPCIÓN DEL AFLORAMIENTO

El afloramiento (Figura 4.1) estudiado se caracteriza por tener una composición predominantemente carbonatada y niveles altos de azufre nativo y sulfatos. De morfología semicircular, presenta una ligera elevación (aprox. 2-3 m sobre el nivel del mar) hacia el centro y con una estructura principal aragonítica de aspecto similar al de algunas formaciones estromatolíticas o travertínicas. En la misma zona, destaca la presencia de varias fumarolas que emiten vapores exhalativos. El afloramiento de la parte rocosa (fósil) tiene un diámetro aproximado de 50 m y ocupa un área aproximada de 11 800 m² considerando en conjunto la zona rocosa y la zona dominada por fluidos. La fumarola (Figura 4.2), que exhala un mayor volumen de vapor, se localiza en la parte más alta y central de la formación. La mayoría de la superficie rocosa se encuentra cubierta por azufre elemental, dando al afloramiento una coloración amarilla-verdosa. Hacia el oeste de la formación, hay terrazas de lodo calcáreo (aragonítico) de la que emanan aguas hidrotermales (Figura 4.1) con una temperatura superficial de 70 °C y un área aproximada de 5000 m². El afloramiento está en contacto directo con las aguas de la laguna hacia el noreste, mientras que hacia el sur se encuentra separado por una pequeña porción de tierra del río Carbajal que descarga a la Laguna de Tamiahua.



Figura 4.1. A la izquierda la formación hidrotermal en vista general. A la derecha vista de las terrazas de aragonita.



Figura 4.2. A la izquierda la fumarola principal donde se aprecia la salida de vapor vista en dirección E-W y a la derecha formaciones aragoníticas plegadas de la fumarola principal vista de E-W.

4.1.2. MUESTREO DE ROCA

Se obtuvieron en campo un total de 35 muestras de roca de diferentes dimensiones representativas de toda la formación hidrotermal encontrada a la orilla de la Laguna de Tamiahua. Las muestras seleccionadas incluyen: a) rocas bandeadas y masivas (poca porosidad) de carbonatos y b) material no masivo o con pseudo estratificación rico en azufre y con impurezas

de sulfatos y carbonatos. Las muestras recolectadas en campo fueron nombradas de acuerdo con la visita de campo y numeradas de la siguiente manera: X.1 para la primera visita y X.2 para la segunda visita, donde X es la numeración de la muestra. Algunas muestras tienen la misma clave, pero con alguna letra que la diferencia con la otra (A, C, F, S, etc.). En la Figura 4.3 se puede observar la localización de todas las muestras tomadas en campo dentro de la formación hidrotermal.

Para obtener las asociaciones minerales, se revisaron y describieron las muestras macroscópicamente y se seleccionaron las muestras para elaborar láminas petrográficas y realizar los estudios de microscopía mediante luz transmitida y microscopía electrónica de barrido.

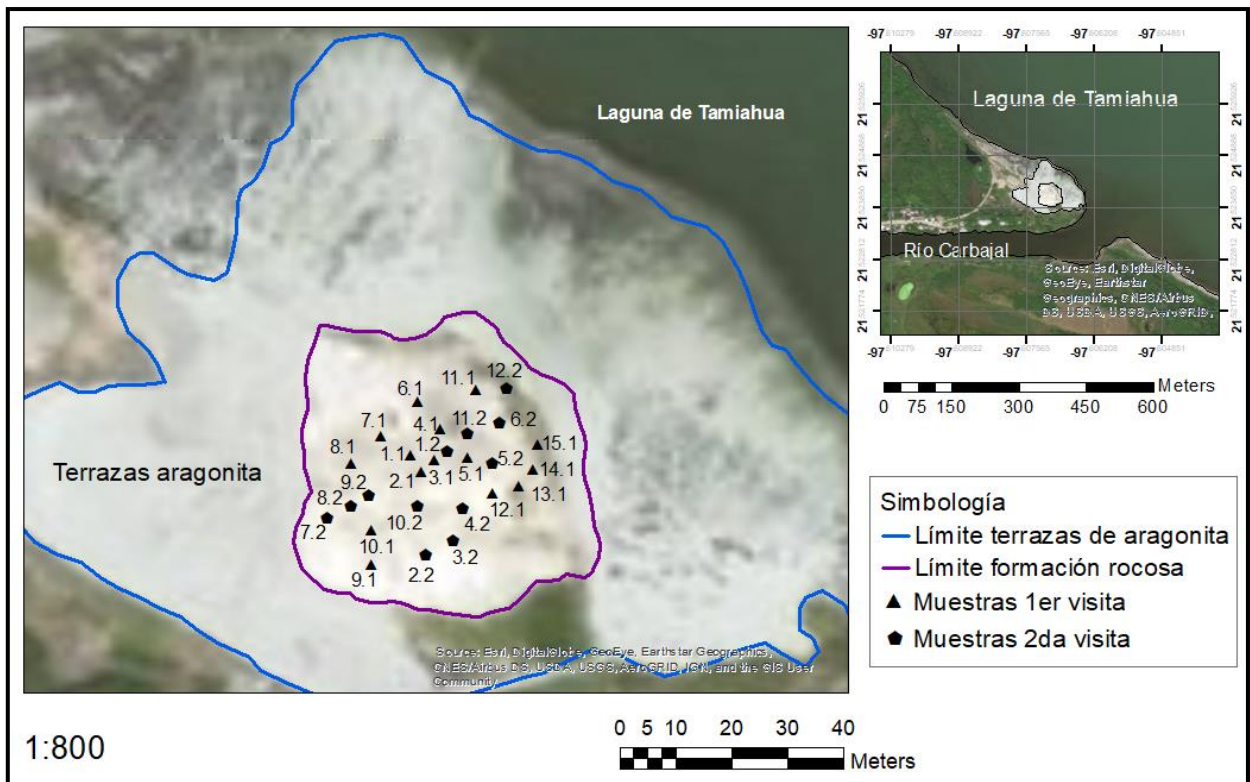


Figura 4.3. Localización de las muestras de campo dentro de la formación hidrotermal en la costa de la Laguna de Tamiahua.

4.1.3. MUESTREO DE AGUA

Para caracterizar la naturaleza química de las aguas superficiales y determinar su relación con las formaciones hidrotermales, se tomaron muestras de agua para medir aniones, cationes, bicarbonatos, elementos trazas e isótopos estables (hidrógeno y oxígeno).

Para realizar la toma de agua en campo, primero se hizo un lavado previo en el laboratorio, el cual consistió en la inmersión de los frascos de polietileno en una solución de detergente Hyclean diluido al 10 % con agua ultrapura tipo 1 durante 24 hrs, posteriormente los frascos fueron enjuagados 10 veces con agua tipo 1 para eliminar rastros del detergente. Los recipientes se pusieron a secar cubiertos por papel hasta evaporación, posteriormente se taparon y guardaron en bolsas plásticas de cierre hermético. Los frascos utilizados para el análisis de elementos trazas fueron lavados adicionalmente en una solución de HNO_3 diluido al 5 % con agua tipo 1.

El muestreo de agua consistió en la toma de 4 muestras: a) del agua proveniente de las emanaciones subterráneas, distintiva por proveer el material que forma las terrazas carbonatadas; b) de un pozo de agua dulce cercano a las formaciones; c) agua de la costa de la laguna de Tamiahua y d) agua de un pequeño río que circula al lado de la formación carbonatada y que desemboca en la laguna).

De las muestras recolectadas, únicamente en 2 puntos se tomaron duplicados (agua de las emanaciones de la formación carbonatada y agua de pozo). Adicionalmente se tomó una muestra como blanco empleando agua tipo 1 (a 25 °C una conductividad eléctrica máxima de 0.056 $\mu\text{S}/\text{cm}$, resistencia eléctrica mínima de 18.2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$ y COT máximo de 10 $\mu\text{g}/\text{L}$) y manteniendo destapado el frasco durante media hora para poder sustraer los datos asociados a la contaminación ambiental. Se obtuvo una última muestra por condensación del vapor de una fumarola superficial, empleando una campana de titanio con un vaso de precipitado debajo para facilitar la caída del líquido el cual se vació posteriormente en un frasco de polietileno. Debido a la dificultad para acumular suficiente cantidad del condensado, únicamente se pudieron realizar mediciones de isótopos estables (H y O) y elementos mayores (cationes y aniones) en esta muestra.

Para cada análisis, se utilizaron 4 frascos de 120 ml y uno de 250 ml (análisis de isótopos, elementos traza, aniones, cationes y bicarbonatos respectivamente).

Para la toma de muestra en campo de cada punto, el método de trabajo fue similar. Se llenaron 5 frascos de polietileno previamente lavados (4 de 60 ml y uno de 120 ml), cada uno etiquetado de acuerdo con el análisis a realizar y la clave del punto correspondiente (Tabla 5.1). En cada punto se determinaron parámetros físicos-químicos después de tomada la muestra: pH, temperatura, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos (TDS). Para los frascos empleados en análisis de elementos traza e isótopos estables, se realizó un filtrado empleando papel de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0.45 μm . Posteriormente se utilizó únicamente en las muestras de elementos traza, ácido nítrico Suprapur para acidificar hasta llevar a $\text{pH} = 2$, evitando la precipitación de compuestos. Para aniones y cationes, el tratamiento que se utilizó fue filtrado con poliéter sulfona (PES), al igual que en la medición de los elementos traza, los cationes se acidifican hasta llevar a la solución a $\text{pH} = 2$. Para los análisis de δO y δD , los recipientes fueron llenados completamente evitando la formación de burbujas. Cada frasco fue sellado con papel Parafilm y almacenado en una hielera para mantener las muestras a baja temperatura hasta ser refrigeradas y posteriormente llevadas a laboratorio. Para la determinación de la concentración de bicarbonatos y carbonatos se realizó en el campo empleando titulación volumétrica ácido-base con HCl previamente normalizado e indicadores visuales para identificar el punto final.

4.1.3.1. BALANCE IÓNICO

Para las muestras de aguas tomadas en los distintos puntos en la zona de la Laguna de Tamiahua, se calculó el balance iónico empleando los resultados de los elementos mayores obtenidos mediante un cromatógrafo iónico Dionex ICS-5000 marca Thermo.

Para el cálculo se utilizó la fórmula:

$$\% \text{ Balance de iones} = \frac{\sum[\text{cationes}] - \sum[\text{aniones}]}{\sum[\text{cationes}] + \sum[\text{aniones}]} \times 100$$

Se consideraron los siguientes aniones y cationes en concentraciones en meq/L:

Aniones: F^- , Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- .

Cationes: Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ .

El cálculo del balance de iones indica si la suma de las concentraciones de los cationes (meq/L) es igual a la suma de las concentraciones de los aniones, es decir, si los fluidos se encuentran eléctricamente neutros. El criterio establecido para un análisis químico adecuado fue de $\pm 10\%$ (Custodio y Llamas, 1983).

4.1.3.2. CLASIFICACIÓN DEL TIPO DE AGUA

Para clasificar las aguas recolectadas en los diferentes puntos de la zona de estudio, se utilizó el diagrama de Piper (1944) empleando aniones y cationes, utilizando las concentraciones obtenidas en meq/L y calculando el porcentaje de cada anión y catión. El diagrama de Piper se utiliza para establecer que aniones y cationes son dominantes en el agua analizada, así mismo para estimar procesos de mezcla y cuál es la naturaleza del fluido resultante.

El anión dominante en las aguas puede ser indicativo del tipo de ambiente en el que se formaron, ya sean cloruradas, sulfatadas, carbonatadas o bicarbonatadas. Las aguas cloruradas se encuentran principalmente cerca de zonas de flujos ascendentes, mientras que las aguas sulfatadas se localizan en las zonas de elevada altitud dentro de un campo geotérmico; en cambio las aguas termales bicarbonatadas comúnmente se encuentran a cierta distancia de las fuentes de calor y con concentraciones más altas de HCO_3^- que se atribuyen a bajas temperaturas (Besser *et al.*, 2018).

Para evaluar el equilibrio entre los minerales de tipo feldespatos (silicatos más comunes) y los fluidos, se utilizó el diagrama ternario Na-K-Mg de Giggenbach (1988) que se basa en la combinación de los geotermómetros de Na/K y K/Mg y que permite clasificar las aguas. En este diagrama si las muestras analizadas se proyectan en la línea de equilibrio, se interpreta que en las mismas si existe un equilibrio químico entre los minerales (feldespatos) y los fluidos. En caso de

que las muestras analizadas se encuentren debajo de la curva de equilibrio, esto se considera indicativo de que las aguas son inmaduras. Esto se debe a que existe una disolución inicial de los minerales antes de que se establezca la condición una reacción de equilibrio (Strelbitskaya, 2005) o a que se produce una mezcla del fluido inicial con aguas más frías. En ocasiones el equilibrio no se establece entre el fluido y la roca, sin embargo, puede existir un equilibrio parcial en el sistema hidrotermal (Simmons, 2013) localizándose el fluido entre la curva de agua inmadura y la línea de equilibrio, en el que se establecen reacciones de equilibrio, pero no se alcanza el equilibrio químico total. Esto también puede observarse cuando se ha producido una mezcla de fluidos (Strelbitskaya, 2005). En el caso de equilibrio parcial, se puede calcular la temperatura del reservorio utilizando algún geotermómetro que se selecciona en función de la composición del agua, aunque también existen otros métodos para evaluar la temperatura de un yacimiento como son la evaluación de los índices de saturación, la geotermometría multicomponente, la geotermometría isotópica y los modelos de mezcla, entre otros (IGME, 1985).

4.2. ANÁLISIS DE ROCAS Y MINERALES

4.2.1. MINERALOGÍA: PETROGRAFÍA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la determinación de la paragénesis mineral, se realizaron 17 láminas pulidas de diferentes secciones para estudios de microscopía mediante luz transmitida y reflejada. Las microfotografías fueron tomadas mediante un microscopio Zeiss AX10 Imager A2m, equipado con una cámara Zeiss, modelo AxioCam ICc del laboratorio de lupas y microscopios del LANGEM (Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía).

Para identificar fases mineralógicas en las muestras recolectadas, se realizaron 34 análisis mediante difracción de rayos X. La extracción de material fino proveniente de rocas bandeadas se realizó mediante un taladro con broca de carburo de tungsteno marca DREMEL 4000. Las muestras heterogéneas, se molturaron y homogenizaron con un mortero de ágata, se tamizaron con malla 200 y se midieron utilizando un porta muestras de aluminio (fracciones no orientadas) de doble carga. La selección de las muestras se realizó a diferentes escalas para poder comparar

la mineralogía de las diferentes bandas de las muestras de laminación y a su vez establecer la mineralogía detallada de las zonas del afloramiento sin bandeamiento. Para estudiar las muestras bandeadas a escala puntual se seleccionaron 5 bandas individuales (<1 cm y color homogéneo) diferentes de dos rocas. El muestreo para la primera roca bandeada fue en orden secuencial y para la segunda en orden aleatorio. Las demás muestras tomaron a mayor escala considerando material representativo de todas las formaciones sin bandeamientos.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro EMPYREAN operando con un voltaje de aceleración de 45 Kv y una corriente de filamento a 40 mA, equipado con un filtro de Ni, tubo de cobre con un foco fino y detector PIXcel 3D. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 80° con un “step scan” de 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40s por paso. La semicuantificación de las fases minerales se realizó utilizando el método de RIR (Reference Intensity Ratio).

4.2.2. ANÁLISIS DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en material pulverizado y tamizado con malla 200, en muestra de roca pulida (compuesta macroscópicamente por aragonita) con bandeamiento evidente y en lámina delgada. Las muestras empleadas no fueron recubiertas con grafito u oro, en cambio para incrementar la conductividad se utilizó gas nitrógeno y presión variable para mejorar la imagen, empleando electrones retrodispersados para la identificación de los minerales por diferencias en el contraste y análisis semicuantitativos mediante energía dispersiva de rayos X (EDS). El microscopio electrónico de barrido empleado fue un Zeiss, modelo EVO MA10 del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis del LANGEM.

4.2.3. ANÁLISIS DE ICP/MS (ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE)

Se analizaron 2 muestras de aragonita con diferentes características texturales y de coloración; la primera se obtuvo de una secuencia rítmica de bandas regulares de aragonita con intercalaciones de sulfatos. Los cristales recolectados son fibrosos y de coloración blanco homogéneo y sin laminaciones internas. La segunda muestra se tomó de una secuencia de bandas no horizontales y con distribución interna caótica, (fragmentos mezclados de bandas de coloración blanca y bandas de color azul oscuro). La segunda muestra analizada es masiva y está formada por cristales fibrosos y compactos de coloración azul oscuro homogéneo. Para cada análisis se empleó un gramo de cristales de aragonita; se utilizó únicamente el material de coloración homogénea, pulverizado mediante mortero de ágata y tamizado a malla 200. Antes de ser analizadas químicamente se comprobó la pureza mineralógica de estas muestras (>95 %) mediante difracción de Rayos X.

El análisis químico se realizó empleando una fusión con metaborato/tetraborato de litio. Posteriormente las muestras disueltas en ácido fueron diluidas y analizadas en un espectrómetro de masas (ICP/MS) del laboratorio ACTLABS en Ontario, Canadá para obtener la concentración en ppm de los siguientes elementos:

V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Ba, tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th y U.

4.2.4. ISÓTOPOS ESTABLES EN MINERALES E HIDROCARBUROS

4.2.4.1. ISÓTOPOS DE CARBONO Y OXÍGENO EN CARBONATOS

Para la determinación de las relaciones isotópicas de carbono y oxígeno, se utilizaron 6 muestras de carbonato de calcio, empleando el polvo de roca y de bandas finas, obtenidos mediante un taladro equipado con una broca de carburo de tungsteno para evitar contaminación. Se realizó un estudio previo semicuantitativo mediante difracción de rayos X para la determinación del

contenido de carbonato de calcio con el fin de introducir la cantidad correcta de muestra al espectrómetro, considerando que el equipo requiere 0.16 mg cuando la muestra es 100 % CaCO₃.

Cada muestra fue limpiada para eliminar residuos orgánicos superficiales, para ello se emplearon tubos de ensayo plásticos con tapa y se les adicionó acetona. Posteriormente se pasaron por un agitador tipo Vórtex y se introdujeron en un baño de ultrasonido durante 5 min a temperatura ambiente. Al final se introdujeron durante 3 min a un centrifugador refrigerado a una velocidad de 2800 rpm para precipitar los sólidos en suspensión y eliminar la acetona contaminada. Se realizó este procedimiento tres veces en paralelo en las 6 muestras. Por último, las muestras se dejaron secar en una estufa a una temperatura de 40 °C.

Cada análisis de carbonato fue realizado empleando el procedimiento descrito por Révész y Landwehr (2001); Révész *et al.* (2002), utilizando un GasBench II acoplado a un espectrómetro de masas de isótopos estables Thermo Finnigan MAT 253 del Laboratorio de Isótopos Estables del LANGEM, mediante una reacción controlada con ácido ortofosfórico (H₃PO₄) y carbonato de calcio (CaCO₃) para la generación de CO₂ a una temperatura de 25 °C durante 24 hrs para generar la reacción únicamente del carbonato de calcio.

Como patrón de trabajo se utilizó un tanque de CO₂ Oztech de composición isotópica certificada ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -9.78$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10.99$). Además, se insertan dos tipos de carbonatos de calcio (Sigma y Merck), cada uno con una huella isotópica diferente.

Los resultados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ de carbonatos se normalizaron utilizando materiales de referencia del NIST como el NBS-19, NBS-18 y LSVEC a la escala VPDB de acuerdo con las correcciones descritas por Coplen (1988) para $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ y cambio de escala a $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (Vienna Standard Mean Ocean Water) y Coplen (2006) para $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. Para esta técnica se tiene una desviación estándar de 0.2 % para oxígeno y carbono.

4.2.4.2. ISÓTOPOS DE CARBONO Y AZUFRE EN HIDROCARBUROS

Para la obtención de los isótopos de carbono y azufre en hidrocarburos se utilizó una línea que colecta el gas CO₂ y SO₂ del sólido en el instrumento isotópico. Para la determinación del $\delta^{13}\text{C}$ y

$\delta^{34}\text{S}$ se utilizaron dos muestras superficiales de hidrocarburo en estado sólido (chapopote) del que se tomaron 2 gramos de dentro del chapopote para cada par. Los análisis fueron realizados en el laboratorio GeoMark Research en Texas, EUA empleando un analizador elemental *vario ISOTOPE cube* y un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas VisION. Los análisis isotópicos de carbono se corrieron por duplicado y calibrados utilizando estándares internacionales USGS24 y NBS22, así como 3 estándares internos, con un error analítico de ± 0.1 ‰ en la escala VPDB. Para los análisis de isotópicos de azufre, se corrieron por triplicado calibrados mediante estándares internacionales IAEA-S-1, IAEA-S-2 y NBS127 con un error analítico ± 0.3 ‰, valores reportados en la escala VCDT.

4.2.4.3. ISÓTOPOS DE AZUFRE

Para la obtención del $\delta^{34}\text{S}$ se utilizaron 7 muestras de azufre nativo y 3 muestras de sulfatos (yeso y anhidrita), ambos contienen aragonita como impureza, pero ese mineral no influye en el análisis ya que no tiene azufre. Las muestras fueron molturadas en un mortero de ágata y tamizadas a malla 200.

Las muestras para poder ser medidas requieren encontrarse en estado gaseoso para introducirse al espectrómetro, para ello fue necesario preparar las muestras (azufre elemental y sulfatos), formando un compuesto gaseoso capaz de ser medido. Para ello se produjo una reacción de oxidación-reducción en una línea de azufre para generar SO_2 y purificar el gas. El método empleado es el descrito por Grinenko (1962), utilizando óxido cuproso (Cu_2O) como agente oxidante.

Para el ingreso de las muestras a la línea de azufre, se mezcló cada muestra de sulfato o azufre elemental con óxido de cobre y cuarzo en un mortero de ágata para reducir el tamaño de grano de todos los componentes a 150 micras, posteriormente se introdujo el material pulverulento en tubos de vidrio con lana de cuarzo en los extremos para permitir el escape del gas por los poros de la lana. En las muestras de sulfatos se emplearon 200 mg de óxido cuproso y 600 mg de cuarzo para 30 mg de sulfato. Para el azufre elemental únicamente se utilizó óxido cuproso en la misma proporción y se mezcló con 10 mg de azufre elemental. En ambos tipos de muestra había

presencia de CaCO_3 que no suponen un riesgo en la medición ya que dicho componente se elimina en el proceso de purificación del gas en la línea.

El método consiste en introducir a la línea un tubo de vidrio con la muestra previamente preparada (Figura 4.4) y transformar los sulfuros, sulfatos y el azufre elemental en SO_2 a través de un horno, mediante procesos de óxido-reducción a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($1080\text{ }^\circ\text{C}$ para azufre nativo y $1150\text{ }^\circ\text{C}$ para sulfatos), el proceso implica la generación de otros gases como H_2O , SO_3 y CO_2 ; el SO_3 producido se reduce a SO_2 en un segundo horno de cobre a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener la totalidad de azufre en forma de óxido y evitar fraccionamiento; el agua se retiene en una trampa de acetona enfriada con CO_2 sólido, mientras que el CO_2 gaseoso es desechado por las bombas de vacío mediante una trampa de pentano.

La separación final del SO_2 fue realizado pasando el gas retenido en un *coldfinger* a una botella utilizando el congelamiento con nitrógeno líquido. Posteriormente el SO_2 se analizó en un espectrómetro de masas SIRA II.



Figura 4.4. Línea de azufre, el proceso inicia a la izquierda en el horno (recuadro azul) y finaliza a la derecha en el coldfinger (recuadro amarillo) del Laboratorio de isótopos estables de la Universidad de Salamanca.

Cada análisis fue realizado en un espectrómetro de masas dual inlet SIRA II del laboratorio de isótopos estables de la Universidad de Salamanca, España, utilizando estándares de referencia.

Los resultados de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ de sulfatos y azufre elemental se normalizan utilizando varios materiales de referencia del NIST como el NZ-1 y el NBS-123 (sulfuro de plata y sulfuro de zinc respectivamente) a la escala de la troilita del Cañon del Diablo (Seal II, 2006). Para esta técnica se obtuvo (validación del método realizada por el laboratorio) una desviación estándar de 0.2% para el azufre.

4.3. ANÁLISIS DE LAS AGUAS DEL SISTEMA HIDROTHERMAL

4.3.1. ELEMENTOS MAYORES (ANIONES Y CATIONES) Y ELEMENTOS TRAZA

Se obtuvieron las concentraciones de los elementos mayores (aniones y cationes) para los 5 diferentes puntos muestreados en la zona de la Laguna de Tamiahua, considerando las mediciones de fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos, fosfatos, bromuros y bicarbonatos como aniones y litio, sodio, potasio, magnesio y calcio como cationes. Las concentraciones de los iones mayores de las aguas recolectadas en la zona de estudio de la Laguna de Tamiahua fueron determinadas mediante un cromatógrafo iónico Dionex ICS-5000 marca Thermo. En el caso de los bicarbonatos se utilizó titulación volumétrica con indicador ácido-base, con ácido HCl previamente normalizado. El eluyente o fase móvil utilizado para los aniones fue el hidróxido de sodio (NaOH), utilizando diferentes concentraciones para cada anión. Para los cationes se utilizó el ácido metanosulfónico empleando también una concentración específica para cada catión. La cuantificación de los iones mayores se realizó a través de una curva de calibración. Las soluciones calibrantes empleadas fueron de High Purity Standards de concentración 1000 mg/L. Como criterio de calidad de las repeticiones para los estándares y las muestras, el coeficiente de variación establecido fue menor o igual al 2 %. La concentración de bicarbonato/carbonatos se determinó mediante la técnica de potenciometría ácido-base utilizando un electrodo indicador de vidrio. El equipo empleado fue un titulador automático 905 Titrande de la marca Metrohm. La

solución valorante fue HCl previamente normalizado. El equipo empleado para los análisis de elementos traza fue un ICP-OES marca Agilent modelo 5110 SVDV.

Las mediciones físico-químicas realizadas en campo se realizaron usando un multiparámetro Waterproof Tester de la marca HANNA Instruments. Los electrodos de pH fueron verificados previamente con soluciones buffer; el electrodo de conductividad se verificó empleando una solución de NaCl.

Los análisis químicos de elementos mayores fueron realizados en la Unidad de Geoquímica de Fluidos Geotérmicos del Instituto de Geofísica, UNAM. Los análisis de elementos traza se realizaron en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM.

4.3.2. ISÓTOPOS DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO

Los análisis de isótopos de hidrógeno y oxígeno se llevaron a cabo con muestras de agua en viales de 2 ml, empleando 2 de ellos por cada análisis. Se extrae el agua del frasco de 120 ml mediante jeringas de 10 ml. Antes de ser utilizados los frascos y las jeringas habían sido lavados previamente de la misma forma que se describió anteriormente, para la toma de muestras de isótopos (lavado en Hyclean y HNO_3). Los frascos son enjuagados con la muestra dos veces antes de vaciar el agua para el análisis y el llenado se realiza sin dejar burbujas.

Los análisis de isótopos estables para la obtención del $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^2\text{H}$ en muestras de agua, fueron realizados mediante un espectrómetro de absorción láser de intracavidad (CRDS); empleando un equipo Picarro L2130i con vaporizador de alta precisión de la Unidad de Geoquímica de Fluidos Hidrotermales del Instituto de Geofísica, UNAM. Utilizando estándares internacionales VSMOW2 y GISP. Todos los análisis realizados en las muestras de agua para isótopos se hicieron por triplicado, con una reproducibilidad de $\pm 0.1\%$ y ± 1.0 para ^{18}O y ^2H respectivamente (datos proporcionados por el laboratorio a partir de experimentos de validación del método utilizando estándares internacionales, pruebas de reproducibilidad y repetibilidad).

5. RESULTADOS

5.1. ANÁLISIS DE ROCAS

5.1.1. MINERALOGÍA

La paragénesis mineral de la formación hidrotermal de la Laguna de Tamiahua es sencilla y los elementos químicos que encontramos asociados a las fases minerales son básicamente calcio, azufre y oxígeno. La parte fósil del sistema está formada por bandas (laminaciones de naturaleza rítmica) de aragonita (CaCO_3), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4) y azufre elemental. En menor cantidad y generalmente rellenando cavidades o en interior de las fases mayoritarias se encuentran calcita (CaCO_3), celestita (SrCO_3), barita (BaSO_4), cuarzo (SiO_2) y ópalo ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Todas las 35 muestras recolectadas en campo fueron estudiadas a nivel macroscópico como muestra de mano utilizando fragmentos de más de 10 cm^2 y en los siguientes párrafos vienen enumeradas como “rocas”. A partir de la observación en muestra de mano se seleccionaron 17 para elaborar láminas petrográficas las cuales vienen descritas con la nomenclatura “Tamiahua”. Las muestras Tami BC y Tami AC fueron seleccionadas para análisis de elementos traza, por lo que se describen también de forma detallada en la petrografía.

5.1.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE MUESTRAS DE MANO Y PETROGRAFÍA

5.1.2.1. DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS DE MANO

La identificación detallada de la mineralogía y la textura de las muestras de mano es fundamental para determinar qué tipos de procesos (orgánicos y/o inorgánicos) están involucrados en la formación de las rocas. Y de esta manera, determinar si las rocas son verdaderos travertinos.

Al analizar las muestras rocosas de composición carbonatada-sulfatada tomadas en superficie, se determinaron 3 tipologías de acuerdo con su arreglo estructural (mesofábrica). La primera tipología representa laminaciones onduladas o irregulares y alta porosidad; la segunda tipología es transicional, es decir, laminaciones onduladas o irregulares hacia una estructura más

horizontal; la tercera tipología son laminaciones horizontales. Las tres tipologías se describen a continuación:

Roca M.1.1 (Tipología 1)

Las muestras de este tipo (Figura 5.1) están conformadas principalmente por laminaciones carbonatadas (aragoníticas) onduladas y cavidades con forma lenticular cuyo diámetro aproximado es de 1 mm. Las láminas son principalmente de color azulado (0.1 a 1.8 mm) y en menor proporción de color blanco (0.1 a 0.2 mm). Algunas muestras contienen azufre mezclado con el carbonato dándole una coloración amarillenta.

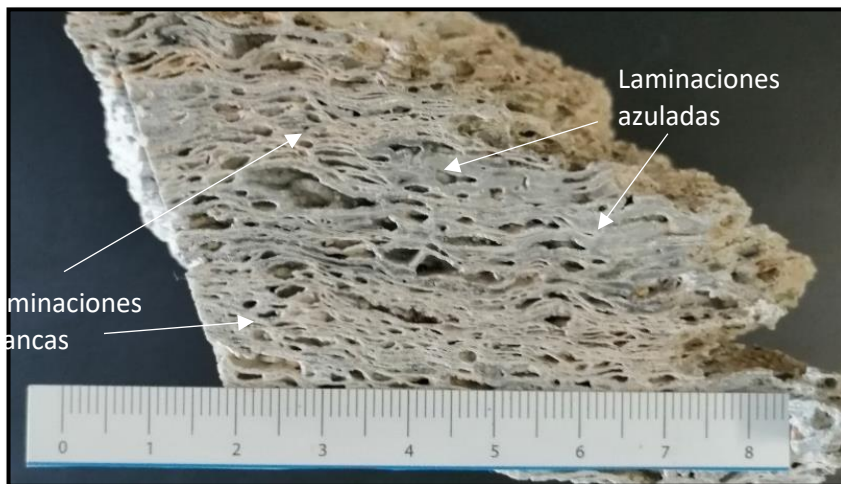


Figura 5.1. Corte transversal de la muestra 1.1 formada por laminaciones irregulares de composición aragonítica.

Roca M.1.2 Cima (Tipología 2)

La muestra de referencia para esta tipología (Figura 5.2) se divide en dos partes, la cima y la base con espesores de aproximadamente 6 cm y 5 cm respectivamente. La base está formada por laminaciones onduladas de aragonita de color blanco y con espesores promedio de 2 mm. También incluye laminaciones de color azul claro a azul oscuro de aragonita con un espesor promedio de 0.1 mm, las cuales contienen múltiples cavidades con diferentes morfologías (ovaladas, redondas, semirectangulares e irregulares) y pocos mm de tamaño. Hacia la cima se tienen laminaciones ligeramente onduladas de coloración blanco, azul claro a azul oscuro y un

espesor máximo de 1 mm. Las laminaciones blancas y azules se encuentran intercaladas en sentido horizontal. En general, las laminaciones son más gruesas que en la tipología 1, las muestras son más compactas y la porosidad es menor.

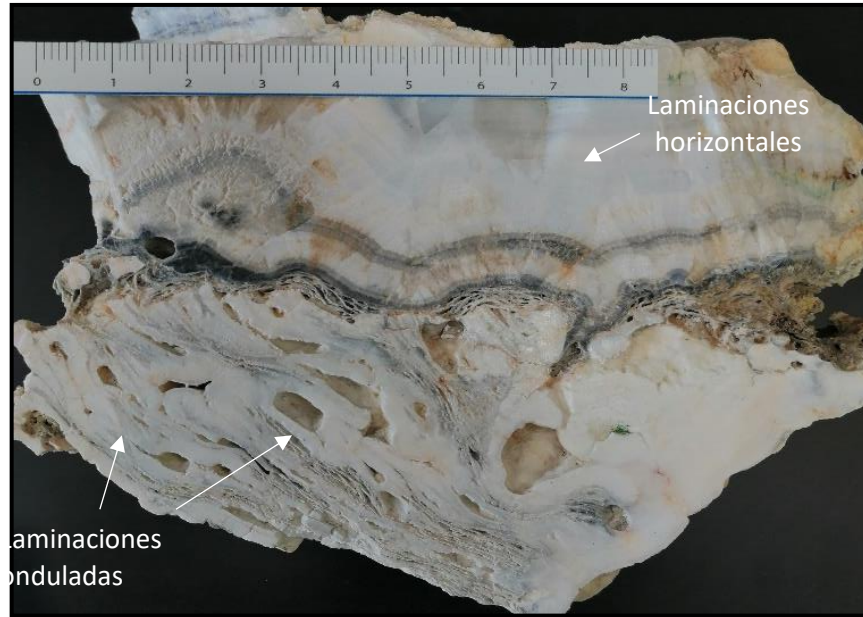


Figura 5.2. Corte transversal de la muestra 1.2 cima formada por laminaciones aragoníticas onduladas (abajo) y otra con laminaciones horizontales con una leve deformación (arriba).

Roca M.3.1 Cima (Tipología 3)

Esta tipología (Figura 5.3) está conformada por laminaciones de composición carbonatada (aragonítica) con distintos espesores y con algunas laminas delgadas intercaladas de sulfatos (yeso y anhidrita). Son muestras compactas de escasa porosidad. La cima de esta muestra tiene una delgada capa de azufre elemental de 3 mm de espesor, por debajo hay una capa de azufre impregnada por hidrocarburo que le da una coloración castaño oscuro. Hacia la base el cuerpo de la roca está formada por bandas (laminaciones) de coloración blanco, beige, castaño claro, castaño oscuro, azul claro, azul oscuro y gris. Las bandas más gruesas son de 1 mm de espesor y principalmente son de coloración azul claro y azul oscuro. La ritmicidad de colores se da en el siguiente orden: blanco, azul claro, blanco, azul claro, blanco, azul claro, castaño claro, azul claro, castaño claro, azul claro, castaño claro, blanco, azul claro, es decir, hay una intercalación de los azules con las bandas blancas y las de color castaño. También hay algunas bandas de color azul

oscuro, pero no son tan abundantes y están localizadas en la parte alta. Siguiendo hacia la base predominan las coloraciones beige, castaño claro y oscuro y grisáceo, así mismo se observan algunas capas con cristales de diferente tamaño y con hábito radial de aragonita. La mayor parte de estos abanicos radiales tienen un diámetro aproximado de 1.2 cm, son en la misma proporción de color blanco y azul y su núcleo está formado por fragmentos de hidrocarburos (coloración negra) sólidos con diámetro que van de 0.7 mm a 1.2 mm.

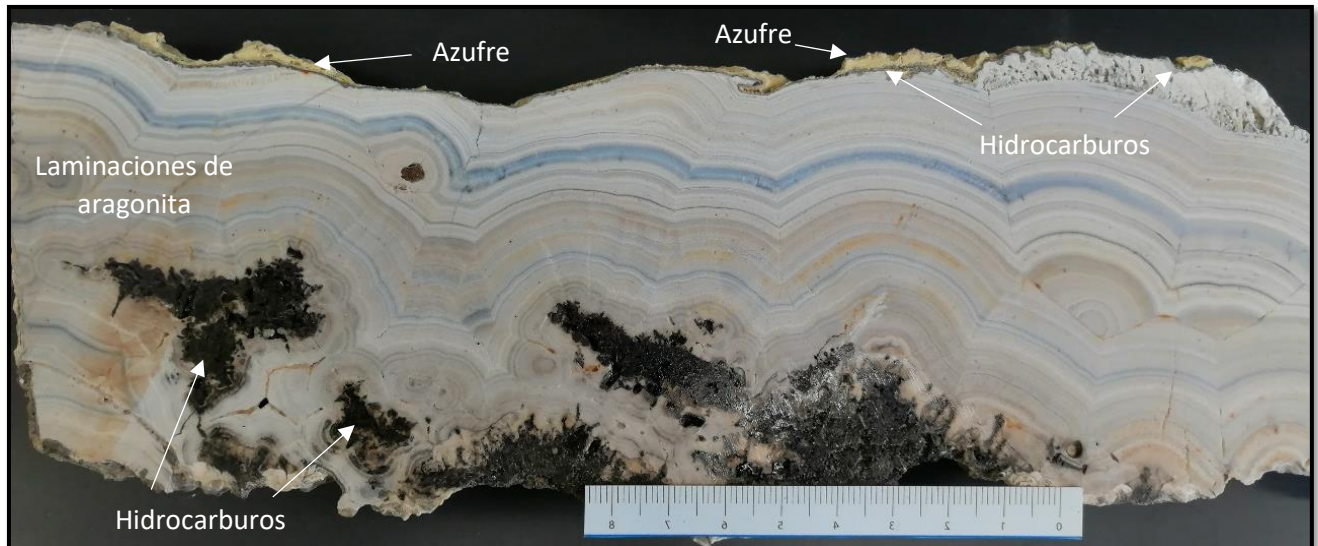


Figura 5.3. Corte transversal de la muestra 3.1 cima formada por laminaciones aragoníticas levemente deformadas con estructuras radiales en la base.

Roca M.6.2 (Tipología 3)

Otra muestra que sirve para definir la naturaleza de la tercera tipología es la roca M.6.2 (Figura 5.4) que se encuentra formada por bandas de carbonatos (aragonita), cuya superficie es irregular y ondulada. La primera capa (cima) es de azufre elemental y llega a tener un espesor máximo de 1.4 cm. A continuación, se encuentra una banda de hidrocarburo con grosores que varían de 0.2 mm a 1 mm. En tercer lugar, se observan tres paquetes de bandas, la primera (superior) y la tercera (inferior) presentan abundantes láminas delgadas; mientras que la segunda banda (intermedia) es más homogénea, de aspecto terroso, con menos laminación (1 mm a 0.1 mm) y llega a presentar cambios de coloración (blanco, beige a naranja) y algunas cavidades, algunas de estas laminaciones están compuestas por yeso. El paquete superior tiene laminaciones de

diferentes coloraciones y espesores, que siguen hacia la base el siguiente orden: beige (1.2 mm), blanca azulada (2.2 mm), beige (1 mm), blanca azulada (0.2 mm), beige (2 mm), blanca azulada (0.5 mm), beige (2 mm), continúa con una banda irregular de hidrocarburo (coloración negra) de 0.4 mm, y finaliza con un crecimiento cristalino de aragonita en forma de abanicos con laminaciones intercaladas de color blanco azulado y blanco ligeramente onduladas y con algunas cavidades. Todas las laminaciones tienen un espesor menor a 1 mm. En ocasiones es mayor la proporción de las bandas blancas y en otras las azuladas, el paquete de laminaciones tiene un espesor total de 2.8 cm. El paquete inferior es parecido al superior, tiene 4.5 cm de espesor y no contiene abanicos. Dicho paquete está formado por laminaciones horizontales con una ligera ondulación y puede subdividirse en 3 subcapas, la superior de mayor espesor es azulada, la intermedia es blanca y la inferior está conformada por intercalaciones rítmicas entre laminaciones blancas y azuladas de grosor menor a 1 mm.

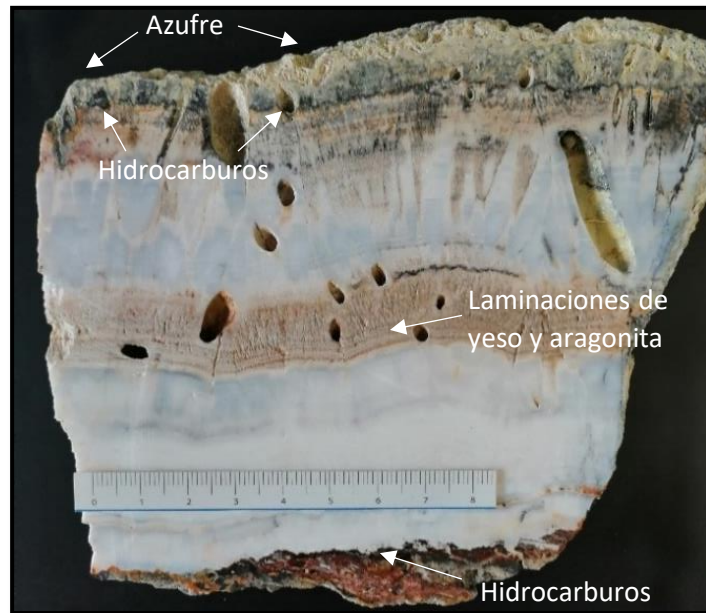


Figura 5.4. Corte transversal de la muestra 6.2 formada por laminaciones carbonatadas y sulfatadas principalmente horizontales.

Las siguientes dos muestras de roca TAMI AC y TAMI BC corresponden a aquellas a las que se les determinaron el contenido de elementos trazas, así mismo se les asignó una tipología correspondiente a la 2 y 3 respectivamente, cuya descripción se menciona a continuación:

Roca TAMI BC (Tipología 3)

La primera muestra de roca (Figura 5.5) está constituida macroscópicamente por bandas con cristales fibrosos de aragonita intercalados con pequeñas laminaciones de sulfatos, principalmente de yeso y anhidrita. Los diferentes tipos de láminas se van repitiendo de forma cíclica. Las capas de aragonita tienen un espesor que va de los 0.2 mm hasta los 2 mm con potencia de hasta 25 mm, son predominantemente de color blanco, también incluyen algunas capas de color grisáceo, azul claro, beige y castaño claro. Las capas de sulfato son distinguibles por su brillo perlado y tienen un espesor de 0.5 mm hasta 1.5 mm.

Roca TAMI AC (Tipología 2)

La segunda muestra de roca (Figura 5.5) presenta estructuras caóticas, formas onduladas y porosidad entre bandas, con una coloración predominante azul oscuro y blanco. La muestra está constituida de aragonita, con cantidades menores de sulfatos, a la cima se encuentra una costra de azufre nativo que se localiza en ocasiones entre laminaciones donde la porosidad es mayor. Frecuentemente las bandas blancas se localizan dentro de las bandas de coloración azul oscuro, la continuidad de las laminaciones es difusa y en ocasiones el material parece masivo. Los espesores varían desde 0.1 mm hasta de 10 mm.

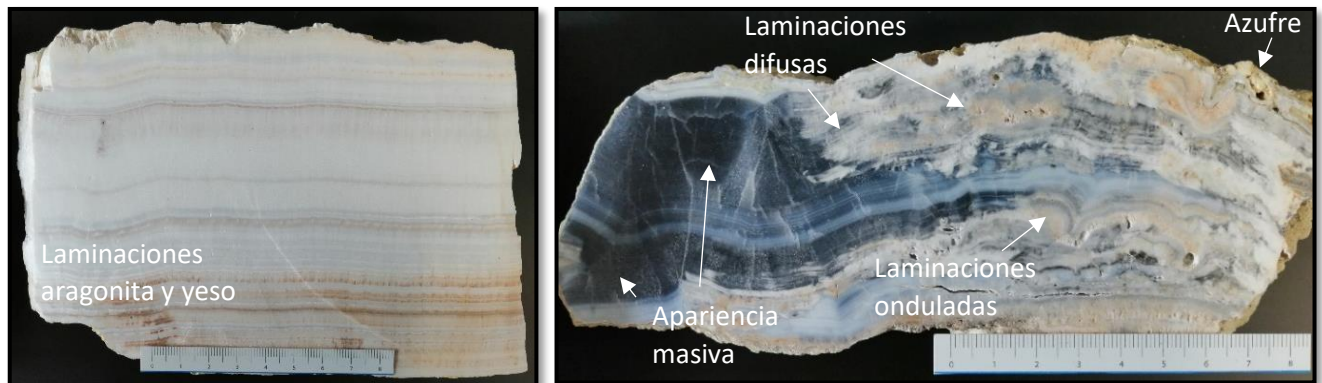


Figura 5.5. Muestras de roca, a la izquierda TAMI BC y a la derecha TAMI AC.

5.1.2.2. PETROGRAFÍA

A continuación, se describe la petrografía de las muestras seleccionadas, las fotografías tomadas de cada lámina se encuentran en el apartado de anexos.

De acuerdo con la descripción de las tipologías y la observación de las láminas petrográficas, las láminas se agruparon de la siguiente manera (Tabla 5.1):

Tabla 5.1. Agrupación de láminas petrográficas según su tipología.

Tipología 1	Tipología 2	Tipología 3
Tamiahua 1.1	Tamiahua 1.2	Tamiahua 2.1
Tamiahua 2.2 Inferior	Tamiahua 7.1 (C)	Tamiahua 3.2
Tamiahua 8.1	Tamiahua 7.1 (S)	Tamiahua 6.2 falla
Tamiahua 10.2	Tamiahua 9.1	Tamiahua 7.1
	Tamiahua 14.1	Tamiahua 9.2
		Tamiahua 15.1

Las muestras Tamiahua 5(A) y Tamiahua 5(F) son de azufre elemental, por lo que no entran en las tipologías usadas para la aragonita.

Para facilitar la descripción de las láminas petrográficas, se muestran algunas imágenes con la identificación de los minerales en algunas de las estructuras carbonatadas (Figura 5.6 y 5.7).



Figura 5.6. Lámina 1.1 a 10x donde se identifica aragonita, yeso, anhidrita y azufre.

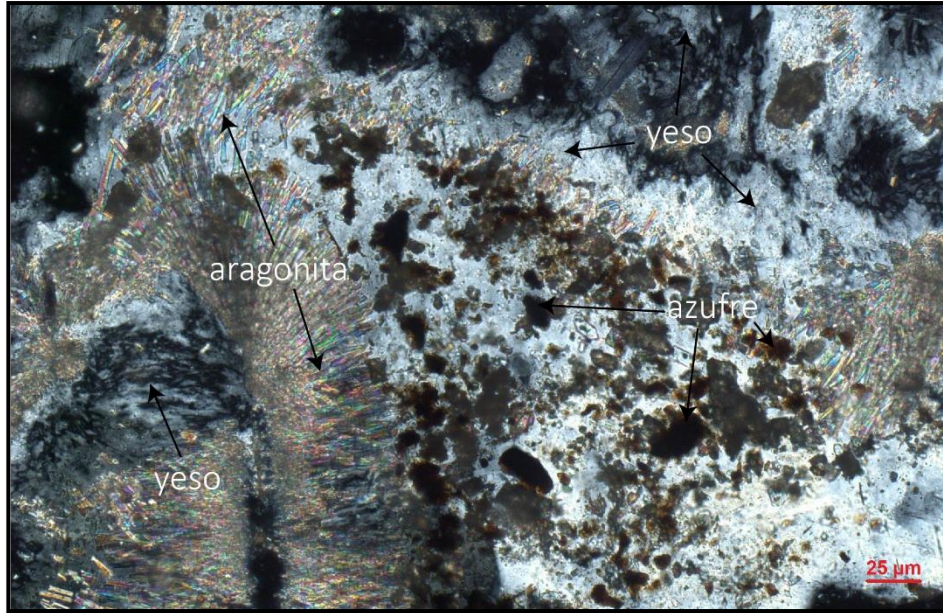


Figura 5.7. Lámina 10.2 A. Sup. donde se identifica aragonita, yeso y azufre.

Al describir las estructuras reconocidas en las láminas, se identificaron dos tipos principales de estructuras para la aragonita. La primera consiste en bandas horizontales con baja porosidad y en las cuales los cristales de aragonita son fibrosos y pueden tener un crecimiento en forma abanicos o formaciones ligeramente dendríticas más verticales, generando capas de diferente espesor, identificables por un ligero cambio en la coloración que va de blanco, castaño claro a oscuro y azul claro a oscuro. Algunas veces la poca porosidad que llegan a presentar las capas es rellenada por sulfatos, hidrocarburos o azufre nativo. En otras ocasiones asociada a la aragonita se encuentran también capas de menor espesor formadas por sulfatos. En el segundo tipo de estructura, la aragonita está formando cuerpos ondulados, cuya morfología es función del mecanismo de precipitación y que de forma muy clara está controlados por fenómenos superficiales. Estos cuerpos de aragonita presentan alta porosidad que varía de acuerdo con el grado de ondulado y comúnmente las cavidades están rellenas por sulfatos y predominantemente yeso. Las cavidades pueden ser rellenas casi por completo, formando unas pseudocapas con un espesor similar a las capas de aragonita. En definitiva, estas estructuras tienen un máximo de 60 a 70 % de aragonita y el resto son esencialmente sulfatos.

Tamiahua 1.1

La lámina está conformada por bandas de aragonita de crecimiento radial o en abanico con extinción ondulante y abundante porosidad. Los cristales de yeso se encuentran rellenando parcialmente la porosidad entre las bandas cuyo espesor promedio es de 35 micras, en ocasiones las cavidades presentes en las formaciones radiales son rellenadas por anhidrita. El yeso se presenta principalmente como agregados cristalinos o como cristales idiomórficos-subidiomórficos con inclusiones de aragonita y azufre. Las bandas de aragonita tienen un espesor que va de los 120 a 200 micras. El azufre se presenta como agregado criptocristalino a la base del crecimiento de cada capa de aragonita y se formó como un relleno de cavidad (formación secundaria).

Tamiahua 1.2

La lámina está conformada por bandas de aragonita radial formando racimos individuales de una coloración castaño claro intercaladas con bandas de coloración más oscura. Algunas zonas presentan coloración negra por impregnación de hidrocarburos. Las bandas claras tienen un espesor promedio de 30 micras mientras que las bandas oscuras tienen un espesor promedio de 5 micras. La muestra presenta una estructura carbonatada de tipo columnar con la superficie recubierta de azufre de distribución aleatoria. Las bandas de aragonita radial se interrumpen de forma brusca aun cuando el crecimiento de este mineral continúa en bandas superiores. Los abanicos de aragonita presentan extinción ondulante mientras que los cristales individuales de aragonita no presentan esta característica. La parte inferior de este crecimiento es también de cristales de aragonita con hábito tabular y destaca la presencia de algunos agregados cristalinos de este mineral con evidencias de disolución que forman en conjunto una capa delgada de aproximadamente 90 micras. Algunas de las cavidades en la muestra se encuentran rellenas de yeso cuyo diámetro promedio es de 60 micras.

Tamiahua 2.1

La muestra está formada por bandas con crecimiento rítmico y está caracterizada por tener diferentes coloraciones que van del blanco al castaño claro, castaño oscuro y a veces hasta negras por impregnación de hidrocarburos. Las bandas son horizontales con ligeras ondulaciones, la

porosidad varía entre bandas, comúnmente las coloreadas por hidrocarburos son aquellas que presentan mayor porosidad. El espesor de las bandas es variable, pero en promedio va desde las 10 hasta las 120 micras.

Tamiahua 2.2 Inferior

La lámina se encuentra conformada por bandas de aragonita con agrupaciones de forma radial, aunque la morfología individual de los cristales es acicular. La base de cada banda está constituida de azufre criptocristalino y cavidades elípticas, elongadas y algunas irregulares que van desde las 25 hasta las 120 micras de diámetro, que pueden estar rellenas de sulfatos principalmente de yeso. También hay capas constituidas de anhidrita separadas de las capas de aragonita por una delgada capa de azufre criptocristalino de 10 hasta 20 micras de espesor. Los cristales de sulfatos tienen inclusiones de minerales opacos. En diferentes áreas de la muestra hay agregados cristalinos de yeso con un tamaño que va de las 3 a 15 micras. Hay formas esferoidales conformadas de aragonita cubiertas ocasionalmente por azufre, que podrían tratarse de estructuras de origen biogénico con un diámetro aprox. de 80 micras.

Tami 3.2 N

La muestra se encuentra conformada por capas de aragonita de aspecto fibroso y alternancia entre las coloraciones claras y oscuras, hacia la base se observan capas onduladas. La base está conformada por agregados cristalinos de yeso y anhidrita con una cavidad rellena parcialmente por hidrocarburos de coloración parda. El contacto entre las diferentes capas es irregular y marcado. Las bandas tienen un espesor variable que en las de coloración clara va de las 80 a 180 micras, mientras que en las capas oscuras va de las 80 a las 120 micras.

Tami 5.1(A)

La lámina está conformada principalmente por cristales alotriomórficos de yeso, algunos se encuentran en fase de anhidrita por deshidratación. Los cristales también se caracterizan por tener inclusiones de minerales opacos de diferentes dimensiones alotriomórficos o subidiomórficos y en ocasiones se aprecian cristales de yeso idiomórficos sin deshidratación. Los

cristales de sulfatos se encuentran cubiertos parcialmente por cristales de azufre alotriomórficos. La disposición de los minerales sulfatados es aleatoria y desordenada.

Hay concreciones (formas esferoidales de azufre) de coloración parda rodeados de azufre amarillo que podrían estar relacionadas a un origen orgánico (Figura 5.8). La muestra tiene sulfatos intercrecidos, entre el cambio de las fases de los sulfatos hidratados y anhidros asociados a la deposición secundaria de azufre. Los agregados cristalinos de yeso tienen un tamaño menor a 5 μm .

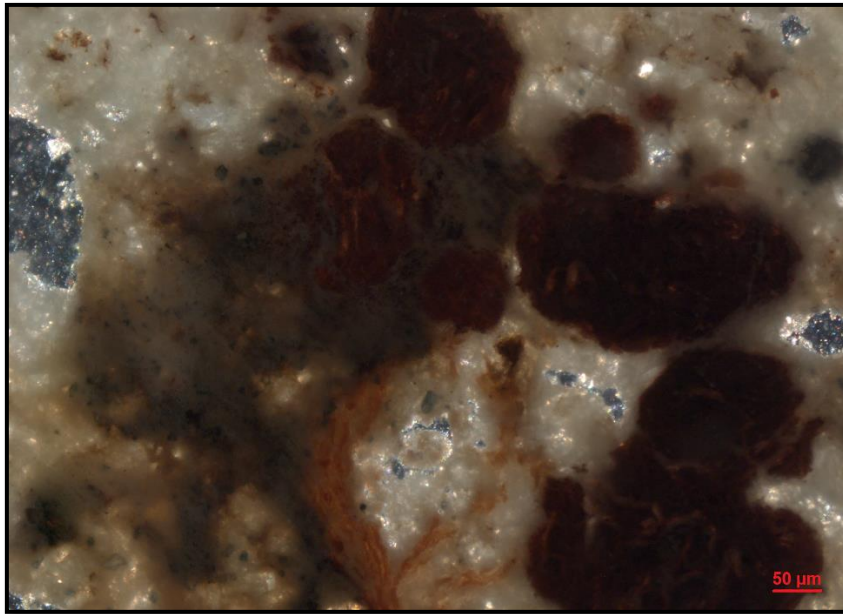


Figura 5.8. Lámina 5.1(A) a 10x donde se identifican concreciones de azufre.

Tamiahua 5.1(F)

La muestra se caracteriza por estar formada por agregados cristalinos alotriomórficos de yeso y anhidrita, los cristales de anhidrita tienden a tener mayor tamaño que los de yeso, pero se encuentran en menor abundancia. La matriz es de azufre, caracterizada por tener una coloración castaño oscuro, sobre ella hay fragmentos de aragonita subidiomórfica de 30 a 60 micras. La muestra tiene dos tipos de azufre, uno de coloración castaño oscuro y otro pardo. El azufre pardo forma estructuras esferoidales y algunas tienen la apariencia de ser de origen orgánico. Los sulfatos contienen inclusiones de aragonita preexistentes y presentan evidencias de procesos de

disolución; los cristales de anhidrita tienen un tamaño promedio que va de las 70 a las 150 micras, aunque algunos hay de mayor tamaño.

Hacia la base hay más agregados cristalinos de sulfatos y menor abundancia de la matriz rica en azufre. Hacia la cima el azufre (con coloración castaño claro) domina como matriz y se encuentra envolviendo al azufre de tonalidad rojiza que es menos abundante. La muestra en general tiene una estructura heterogénea, es decir, no presenta laminación bien definida.

Tamiahua 6.2 Falla

Está conformada por bandas rítmicas de aragonita fibrosa intercaladas con bandas de yeso, de coloración principalmente blanca, sin embargo, hay algunas bandas de menor espesor que tienen una tonalidad más oscura (castaño claro, castaño oscuro y negro). Esta última coloración se debe a la impregnación de hidrocarburos. La muestra también contiene pequeños cristales de sulfato de hábito fibroso distribuidos aleatoriamente (yeso y anhidrita) sobre las bandas. Estos cristales de un tamaño que va de 25 a 45 micras de ancho se encuentran a menudo rellenando cavidades. Las bandas blancas tienen un espesor promedio de 160 micras, mientras que las bandas más oscuras son en general más delgadas (10 a 30 micras).

Tamiahua 7.1

La muestra a nivel macroscópico está formada por capas concéntricas cuya composición es principalmente aragonítica, mientras que a nivel microscópico está formada por bandas de coloración blanca que pueden considerarse no homogéneas dado que se observan diferencias texturales entre ellas, principalmente en lo relativo a su porosidad y su granulometría. Las bandas más gruesas tienen 400 micras aproximadamente y se caracterizan por la presencia de porosidad y grandes cristales tabulares, mientras que las bandas más delgadas (aprox. de 200 micras) están conformadas por agregados cristalinos. Hay una cavidad paralela a las bandas donde hay precipitación de yeso y algunas cavidades de forma esférica que también rellenas por este mineral.

Tami 7.1(C)

A nivel macroscópico se observan capas concéntricas. Microscópicamente se aprecian cristales prismáticos sin orden aparente y con aspecto similar al de un lodo calcáreo. Contiene algunas cavidades de forma concéntrica y de tamaño variable, que fueron rellenas tardíamente por yeso y en mayor proporción por anhidrita, en especial en las capas externas.

Tami 7.1(S)

Conformada principalmente por capas de espesor irregular de aragonita de hábito fibroso y estructuras radiales en abanicos de 80 a 10 micras de radio, las cavidades entre capas son rellenas por yeso. El núcleo de los crecimientos de aragonita está formado por azufre microcristalino de coloración castaño oscuro de poco espesor (menor a 5 micras). La base de la muestra se encuentra formada por agregados cristalinos de yeso alotriomórfico de grosor promedio de 50 a 70 micras y fragmentos de aragonita fibrosa contenidos en los cristales de yeso como remanentes. También hay algunas zonas donde abunda anhidrita como matriz que contiene azufre de coloración castaño oscuro a negro, algunas otras zonas hay capas de azufre de aparente coloración negra con espesor menor a 60 micras.

Tamiahua 8.1

La lámina contiene diferentes capas con cristales fibrosos de aragonita, que presentan crecimiento radial con forma de abanico. Estas bandas comúnmente siguen una trayectoria horizontal, aunque en ocasiones se tiene laminación cruzada. A la base de cada banda hay azufre como relleno de cavidad y entre cada banda de aragonita hay porosidad de un ancho aproximado al mismo de cada banda, la cual se encuentra relleno parcialmente por yeso y azufre, como cristales individuales idiomórficos y/o alotriomórficos o como agregados cristalinos. El límite superior de las bandas de aragonita puede estar cubierta por azufre.

Tamiahua 9.1

Se compone principalmente de cristales de aragonita de apariencia prismática acicular y con crecimiento radial; aragonita en forma tabular con evidencias de disolución y bordes difusos, cristales de yeso subidiomórficos a alotriomórficos con inclusiones de aragonita radial y

agregados de yeso en contacto con abanicos de aragonita. Algunos cristales de anhidrita presentan una corona de yeso, que puede ser indicativo de una hidratación posterior.

La base se encuentra conformada por abanicos de aragonita con extinción ondulante. El centro del crecimiento de algunos abanicos está formado por azufre de coloración rojiza, como un agregado cristalino, aunque puntualmente el azufre es color castaño oscuro. En promedio el tamaño de los cristales de aragonita va de las 6 a las 20 micras de grosor. Hay numerosas cavidades que no se encuentran rellenas, así como crecimiento de yeso entre los agregados de crecimiento de aragonita, sin embargo, la distribución de las cavidades y del yeso es aleatoria. Al término de este crecimiento en abanico, comienza la abundancia de cristales de yeso, mineral que se presenta como agregados cristalinos de granulometría variable (predominantemente de 10 a 80 micras) y hábito en abanicos semejantes al que presenta la aragonita, pero con bordes redondeados. Casi al inicio de este horizonte de yeso, algunos cristales de yeso tienen inclusiones de aragonita y también se pueden ver algunos cristales de anhidrita en contacto con yeso. Hacia la cima, la aragonita forma estructuras radiales (diferente a los abanicos) y cristales criptocristalinos que dan a la muestra el aspecto de un lodo calcáreo.

Tamiahua 9.2

La muestra se encuentra conformada principalmente por capas de aragonita con hábito fibroso que con frecuencia crece de forma cruzada pero que en ocasiones se ven muy homogéneas y sin porosidad aparente. Con la presencia de hidrocarburos las capas de aragonita adquieren una coloración oscura. Las capas finas de coloración clara tienen un espesor de 30 micras mientras que las bandas oscuras tienen un espesor menor a las 10 micras.

Tamiahua 10.2

La muestra se encuentra conformada por capas de aragonita fibrosa y yeso, que se presentan de manera cíclica. Algunos cristales de yeso contienen inclusiones alineadas conforme a las bandas y hay una mayor abundancia de sulfatos que en otras muestras observadas. La estructura en bandas de aragonita casi pura se conserva, pero su abundancia es menor, en cambio hay una mayor abundancia de sulfatos, cuya base de crecimiento sigue siendo de azufre y forma capas con un espesor aproximado de 15 micras. La muestra contiene pequeñas inclusiones de aragonita

en algunas bandas de yeso. Ciertas zonas de la muestra contienen yeso en agregados cristalinos con un tamaño menor a 7 micras, en ocasiones parecen tener orientación de flujo; también hay alineación de los cristales azufre de coloración rojiza.

Tamiahua 14.1

La muestra está conformada principalmente por aragonita de hábito fibroso y agregados cristalinos, la distribución de los minerales y de las cavidades es aleatoria. Las cavidades tienen una morfología semicircular a irregular, los bordes tienen un relleno parcial de sulfatos (yeso y anhídrita), principalmente de yeso, aunque algunas cavidades y fracturas tienen impregnación de hidrocarburos y azufre y presentan una coloración parda. La muestra presenta texturas indicativas de procesos de disolución, especialmente en los cristales de hábito tabular.

Tami 15.1

Conformada por bandas rítmicas de aragonita con porosidad variable. En la base, la aragonita tiene coloración clara y es de textura compacta (sin porosidad aparente) pero se logra apreciar el crecimiento de los cristales prismáticos perpendiculares a la banda. En esta zona hay algunas cavidades de formas irregulares, algunas se encuentran rellenas por agregados cristalinos de yeso de 10 μm aprox. El cambio de coloración en las bandas indica un aumento en la porosidad de la aragonita, cuya coloración común es blanca y castaño oscuro, pero también hay de coloración negruzca, aunque menos abundante.

5.1.3. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En las muestras analizadas se identificaron como fases presentes: azufre nativo, aragonita, calcita, yeso, basanita, anhídrita, celestita, barita y cuarzo, siendo la aragonita, el yeso y el azufre nativo las fases predominantes. En algunas muestras hay pequeñas cantidades de halita por la influencia del agua de mar.

En la Tabla 5.2, se muestra la abundancia mineral porcentual de algunos difractogramas empleando un análisis semicuantitativo mediante el método de RIR (Reference Intensity Ratio).

Tabla 5.2. Análisis mineralógico semicuantitativo de diferentes muestras mediante difracción de rayos X.

Abundancia %										
Muestra	Aragonita	Yeso	Anhidrita	Azufre	Calcita	Celestita	Barita	Cuarzo	Halita	Basanita
Tam 1.1	75	14	8	0	2	0	0	0	0	0
Tam 1.2	3	51	0	39	4	1	2	0	0	0
Tam 1.3	68	17	0	9	4	0	0	0	2	0
Tam 1.4	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tam 1.5	86	35	0	14	0	0	0	0	0	0
Tam 1.6	70	10	0	0	0	8	6	6	0	0
Tam #1	20	58	13	5	3	1	0	0	0	0
Tam #2	0	12	65	0	0	0	0	0	0	23
Tam #4	0	10	47	41	0	1	2	0	0	0

La Figura 5.9 y 5.10, muestra los picos de los minerales identificados, así como la cristalinidad de las fases encontradas. Todos los sulfatos por ser de baja simetría muestran muchos picos en el difractograma y estos son los que determinan que los picos del yeso se superpongan a los de otras fases sulfatadas como la celestita y la barita dificultando su identificación (dada la baja abundancia de estos dos últimos minerales en las muestras). La identificación de la aragonita en los difractogramas es clara, sus picos principales son evidentes como se muestra en la Figura 5.9 de la muestra Tam 1.1, así mismo presenta una alta cristalinidad comparada con la encontrada en la calcita, dado que los picos son estrechos (Full Width at Half Maximum (FWHM) pequeño) a diferencia de la calcita que los picos son anchos (FWHM grande).

Algunas muestras analizadas mediante difracción de rayos X, corresponden a las diferentes capas de secuencias cíclicas y fueron analizadas con el objetivo de determinar las diferencias composicionales entre las mismas. En todas las muestras analizadas de aragonita prevalece sobre la calcita y únicamente se registraron cambios relativos a la proporción en la que se presentan los minerales sulfatados y la presencia o ausencia de cuarzo. En todos los análisis el contenido de calcita es menor al 10% y presente únicamente donde hay aragonita. Únicamente en una muestra se identificó basanita asociada a yeso y anhidrita.

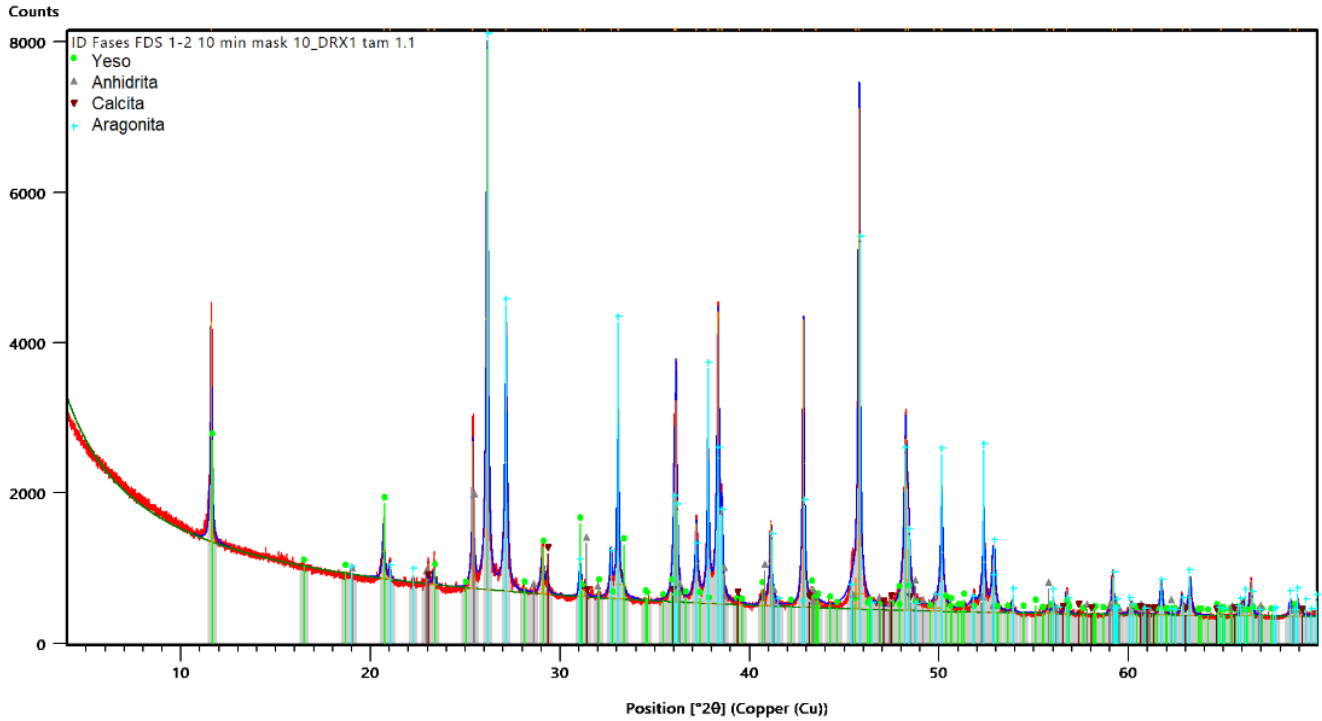


Figura 5.9. Difractograma de la muestra Tam 1.1, minerales identificados aragonita, yeso, anhidrita y calcita.

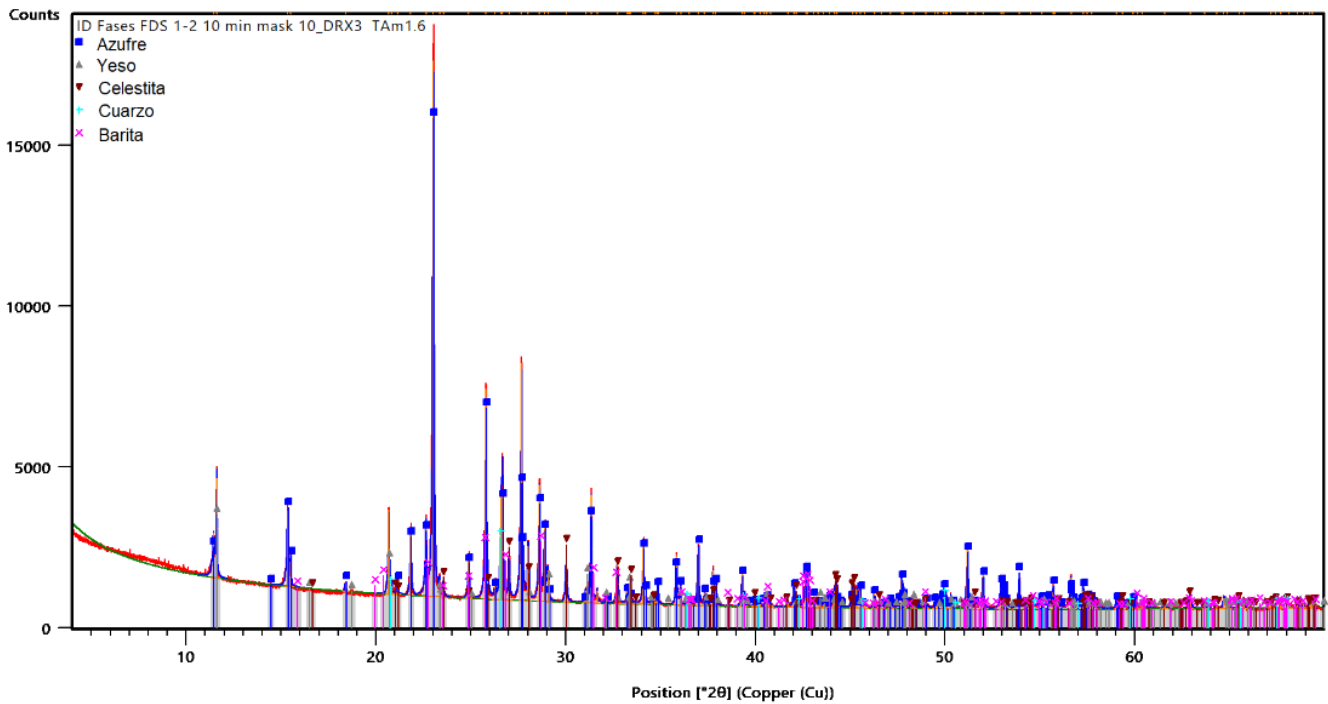


Figura 5.10. Difractograma de la muestra Tam 1.6, minerales identificados azufre, yeso, celestita, barita y cuarzo.

5.1.4. DATOS COMPOSICIONALES SEMICUANTITATIVOS E IMÁGENES DE SEM

Los análisis realizados mediante microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersados ayudaron a identificar minerales gracias a diferencias en el contraste, dado que la matriz de las muestras analizadas está conformada de manera general por aragonita. Los análisis mediante EDS permitieron conocer la composición química de los minerales y confirmar su identificación. Se reconoció aragonita, azufre elemental, yeso, anhidrita, celestita, ópalo, cuarzo, fluorita y goethita. Los minerales sulfatados se discriminaron mediante el análisis semicuantitativo empleando EDS, aunque los elementos ligeros como el H (y por lo tanto el agua en el yeso) no se lograron identificar. Para discriminar el yeso de la anhidrita se consideraron las proporciones de CaO (32.6 % en yeso; 41.2 % anhidrita) y SO₃ (46.5 % en yeso; 58.8 % en anhidrita) que tienen ambos minerales (Hurlbut y Klein, 1982).

El cuarzo fue reconocido por su morfología (Figura 5.11), pues el contraste es casi el mismo que el observado para la aragonita. El tamaño de los cristales de cuarzo por lo general es menor a los 5 micrómetros. Los cristales de celestita (Figura 5.11) de aproximadamente 10 μm, fueron reconocidos por el tono brillante de la imagen que se debe a la presencia de Sr. En las muestras analizadas se identificaron algunos cristales pequeños (5-10 μm) y se obtuvieron espectros de EDS con los picos composicionales característicos de flúor y calcio de la fluorita (Figura 5.12).

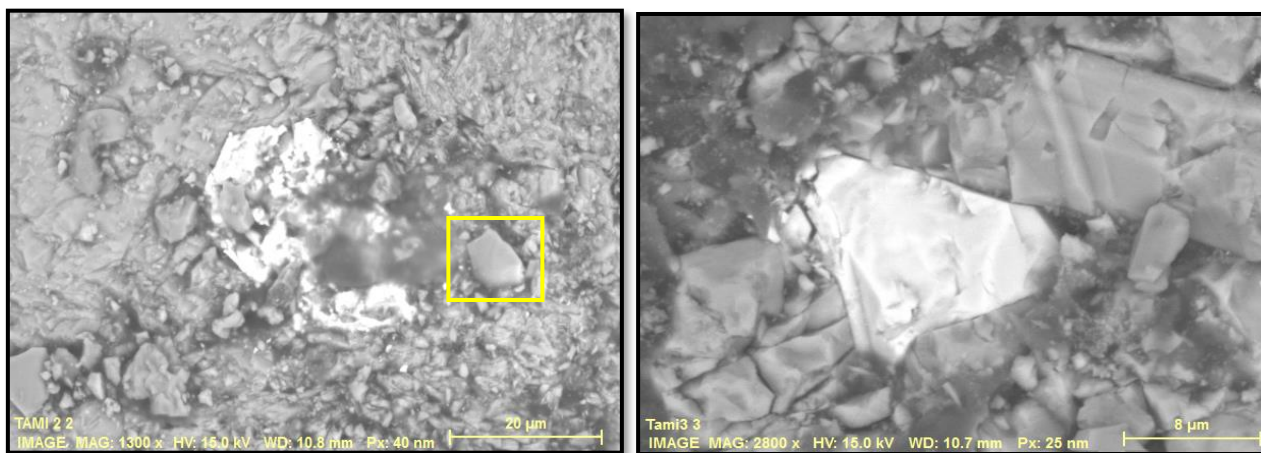


Figura 5.11. Imagen de la izquierda, marcado en un recuadro amarillo cristal de cuarzo de 10 μm al lado de un cristal de celestita visto a 1300x. Imagen de la derecha, un cristal de celestita de aprox. 16 μm visto a 2800x.

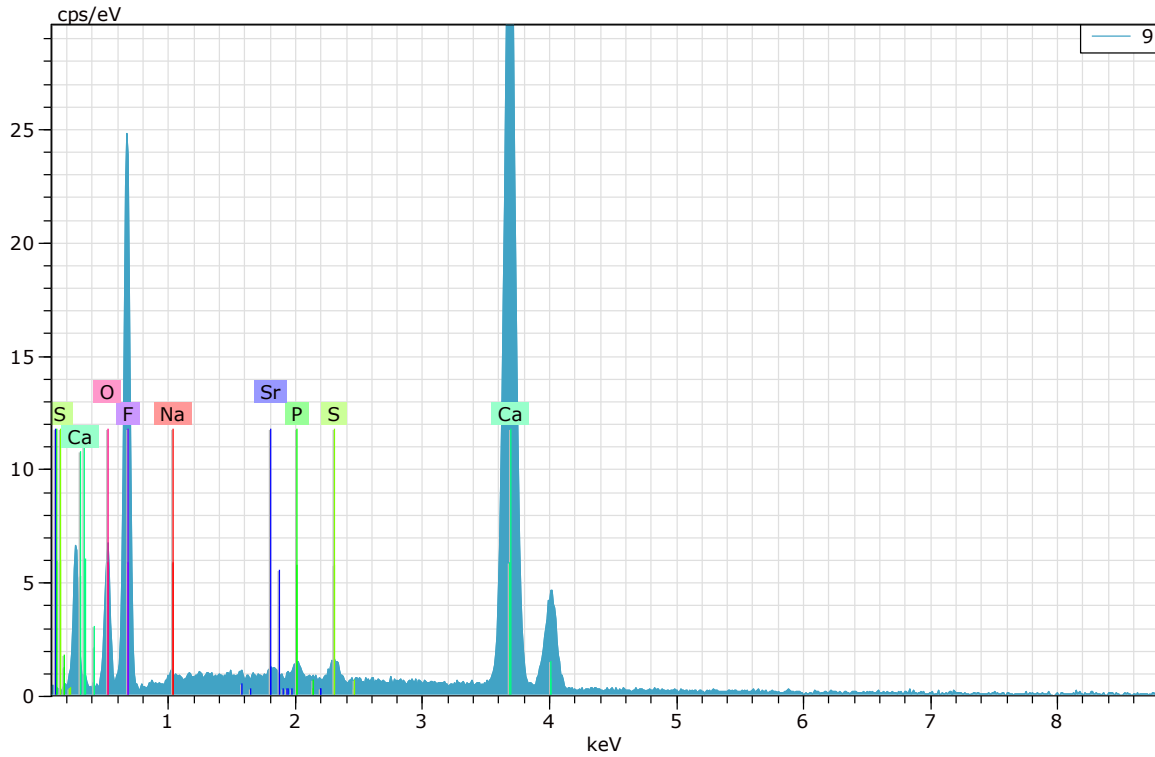


Figura 5.12. Espectro composicional con picos característicos de F y Ca de un cristal de fluorita, mediante análisis EDS con microscopio electrónico de barrido.

Las fracturas o imperfecciones superficiales de la muestra permitieron observar en tres dimensiones la morfología prismática de los cristales de aragonita (Figura 5.13). Al realizar la medición con EDS, se encontró que hay entre 1-3 % de Sr en la estructura de la aragonita. Por otra parte, se identificó la presencia partículas de ópalo (Figura 5.13), de formas redondeadas, sin caras cristalinas y con un diámetro aproximado de 60 μm , es decir de mayor tamaño y más irregulares que los cristales de cuarzo que presentan la misma composición. En la Figura 5.14 se aprecia la morfología rómbica de los cristales de azufre nativo cuyo tamaño varía entre 20 y 40 μm en promedio en una muestra en polvo (malla 200).

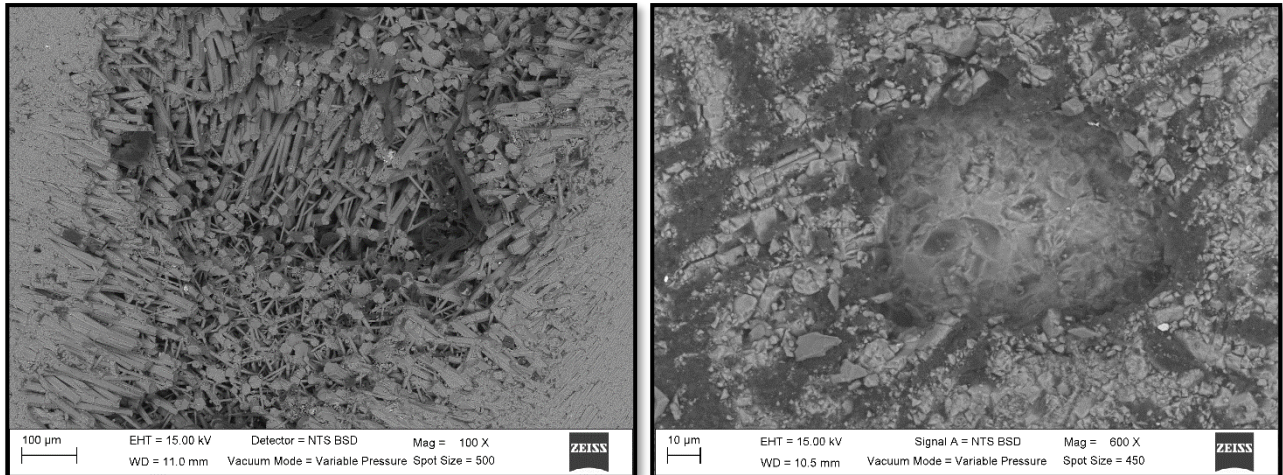


Figura 5.13. A la izquierda se observa el crecimiento y la morfología de la matriz de aragonita (cristales prismáticos) a 100x y la derecha la forma semicircular del ópalo a 600x.

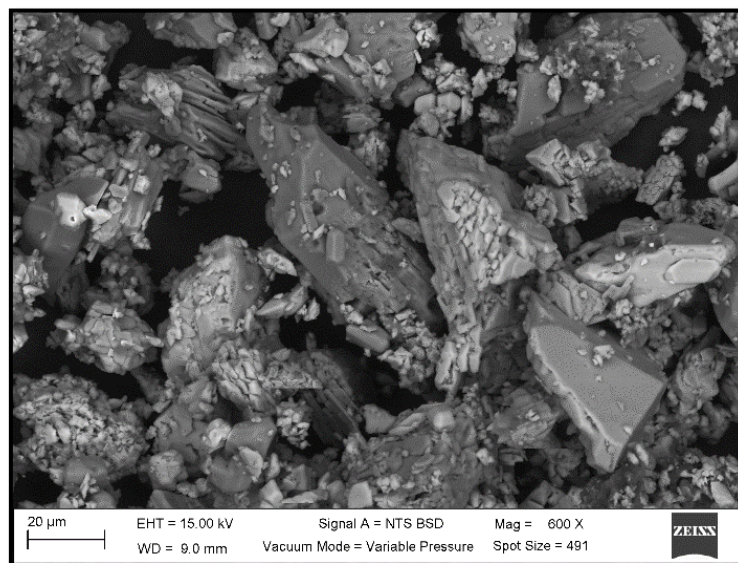


Figura 5.14. Cristales de azufre nativo en polvo (malla 200), empleando electrones a 600x.

5.1.5. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA Y ELEMENTOS DEL GRUPO DE LOS LANTÁNIDOS EN CARBONATOS

En la Tabla 5.3 se presentan las concentraciones obtenidas en los análisis de elementos traza realizados en dos muestras con cristales de aragonita pura. Adicionalmente las Figura 5.15 ejemplifican el comportamiento de los elementos traza en ambas muestras. En el caso de las tierras raras, se empleó una normalización con la condrita (Wasson y Kallemeyn, 1988) para poder comparar los valores y observar su comportamiento. La muestra TAMI AC, tiene una coloración azul oscuro que denota la presencia de algún elemento que le confiere su color; comparando con la muestra TAMI BC, contiene una mayor concentración en Cu, Y, Zr, Tl y U con una concentración de 10, 3.5, 2, 0.06 y 1.33 ppm respectivamente y en todas las tierras raras, mientras que la muestra TAMI BC, de coloración blanca, lleva una mayor concentración en Ni, Ba, Ta, W y Bi con una concentración de 40, 82, 0.02, 0.5 y 0.1 ppm respectivamente. Ambas muestras tienen un contenido elevado en Sr, sobrepasando el 1 % en su estructura.

Respecto al contenido en lantánidos, hay una diferencia notable entre las concentraciones que presentan ambas muestras. Al normalizar con la condrita y al comparar ambas muestras mediante una escala logarítmica (Figura 5.16), la muestra TAMI AC tiene una mayor abundancia en todos los lantánidos en un orden de magnitud respecto a TAMI BC, con una $\sum\text{REE}$ (Rare Earth Elements) de 9.92 a comparación de una $\sum\text{REE} = 0.46$. Los elementos que sobresalen en TAMI AC son lantano, cerio y neodimio con 2.57, 3.51 y 1.53 ppm respectivamente.

Tabla 5.3. Resultados de elementos traza de dos muestras de aragonita pura TAMI AC y TAMI BC, mediante fusión ICP/MS. Marcado en rojo los valores más altos de cada muestra.

Símbolo Analito	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Limite detección	1	0.5	5	1	2	0.5	1	0.2	2	0.5	0.1	1	0.2	0.1	3
TAMI AC	< 1	< 0.5	< 5	< 1	> 10000	3.5	2	< 0.2	< 2	< 0.5	< 0.1	< 1	< 0.2	< 0.1	70
TAMI BC	< 1	< 0.5	< 5	< 1	> 10000	< 0.5	< 1	< 0.2	< 2	< 0.5	< 0.1	< 1	< 0.2	< 0.1	82
Símbolo Analito	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Limite detección	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.1
TAMI AC	2.57	3.51	0.4	1.53	0.3	0.057	0.45	0.07	0.42	0.08	0.25	0.034	0.21	0.035	< 0.1
TAMI BC	0.09	0.17	0.02	0.1	0.01	0.007	0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	0.01	< 0.005	0.01	0.002	< 0.1
Símbolo Analito	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn		
Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		
Limite detección	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01	5	20	1	20	10	30		
TAMI AC	< 0.01	< 0.5	0.06	< 5	< 0.1	< 0.05	1.33	< 5	< 20	3	< 20	10	< 30		
TAMI BC	0.02	0.5	< 0.05	< 5	0.1	< 0.05	0.02	< 5	< 20	3	40	< 10	< 30		

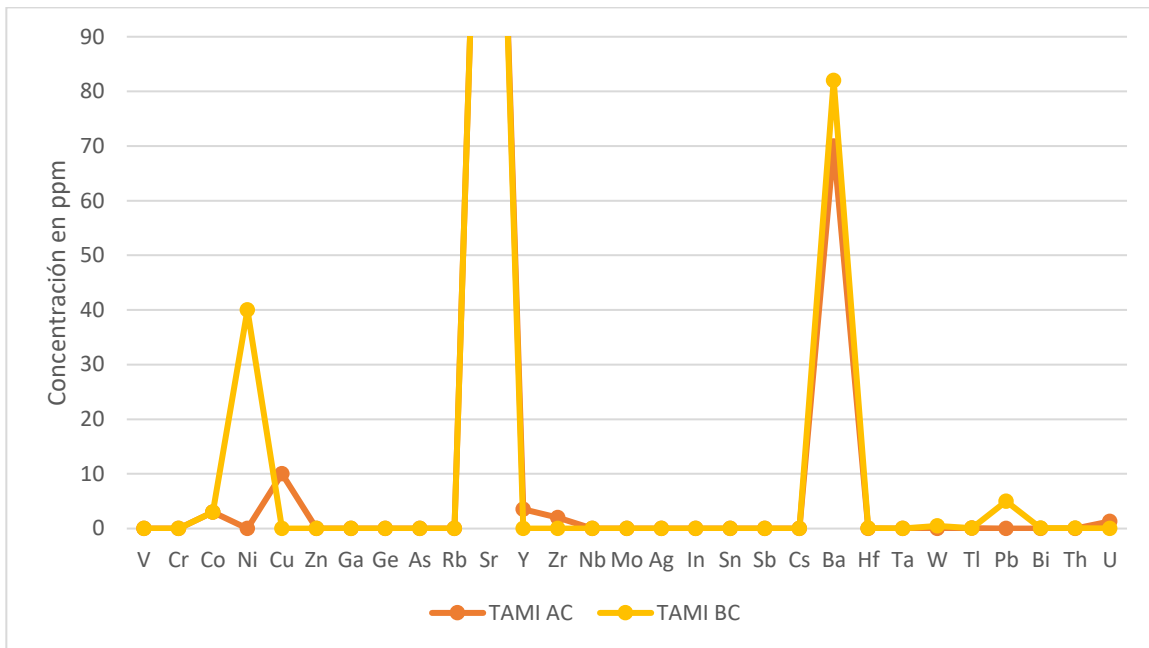


Figura 5.15. Comportamiento de los elementos trazas en muestras de aragonita pura TAMI AC, TAMI BC, empleando el límite de detección del ICP-MS.

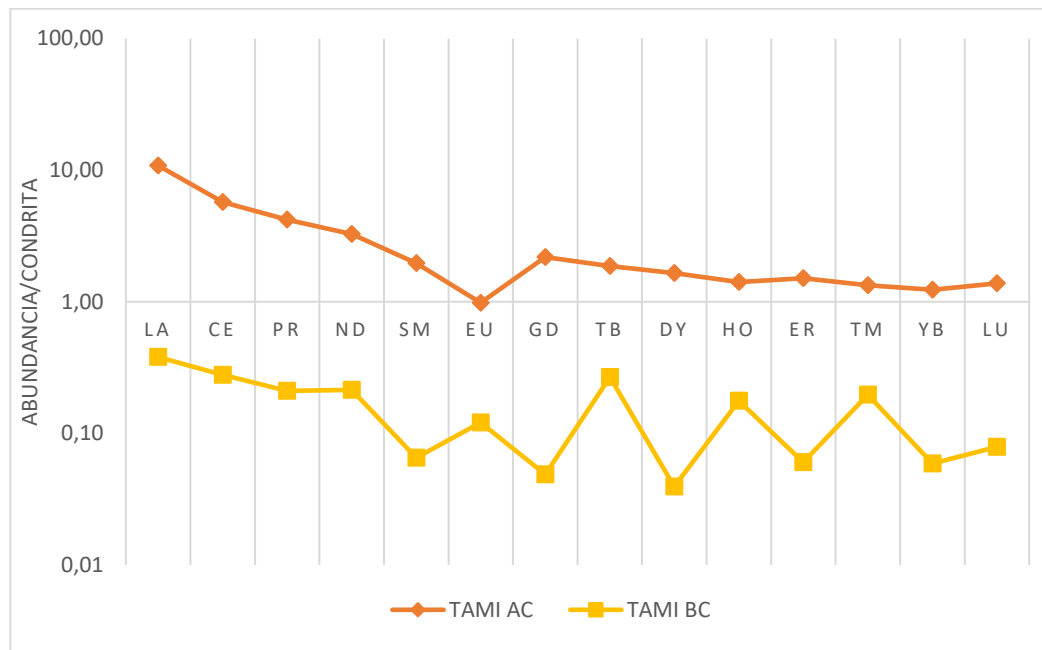


Figura 5.16. Comportamiento de los lantánidos en muestras de aragonita pura TAMI AC, TAMI BC, empleando la normalización con la condrita (Wasson y Kallemeyn, 1988).

5.1.6. ISÓTOPOS ESTABLES EN MINERALES

5.1.6.1. ISÓTOPOS DE CARBONO Y OXÍGENO EN CARBONATOS

Los datos obtenidos de $\delta^{13}\text{C}$ y el $\delta^{18}\text{O}$ en las 6 muestras de los cristales de aragonita (Tabla 5.4) son similares; los valores extremos para el $\delta^{13}\text{C}$ son 1.75 ‰ y 2.37 ‰, mientras que para el $\delta^{18}\text{O}$ son -1.70 ‰ y -0.78 ‰. Los valores extremos corresponden a dos muestras, los mínimos para Tami 7 y los máximos para Cima 1. En la Figura 5.17, se muestran la distribución de los datos isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ con respecto a la escala VPDB. Utilizando la Figura 2.2, se concluye que de la muestra 2 hasta la muestra 6 se encuentran dentro del área delimitada para creta y calizas marinas. Aunque la muestra Cima 1 también se proyecta dentro del rango considerado característico de la creta y muy cerca del área definida como típica para los sedimentos.

Tabla 5.4. Resultados Isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en cristales de aragonita.

Muestra	Clave Tamiahua	Contenido de la muestra (Mineralogía)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)
1	Cima 1	31 % aragonita, 9 % calcita, 60 % yeso	2.37	-0.78	30.11
2	Capa 2	100 % aragonita	1.83	-1.39	29.47
3	Banda 3.1	78 % aragonita, 28 % yeso	1.93	-1.52	29.34
4	Banda 3.2	100 % aragonita	1.83	-1.60	29.26
5	Banda 3.3	100 % aragonita	2.02	-1.46	29.40
6	Tami 7	100 % aragonita	1.75	-1.70	29.16

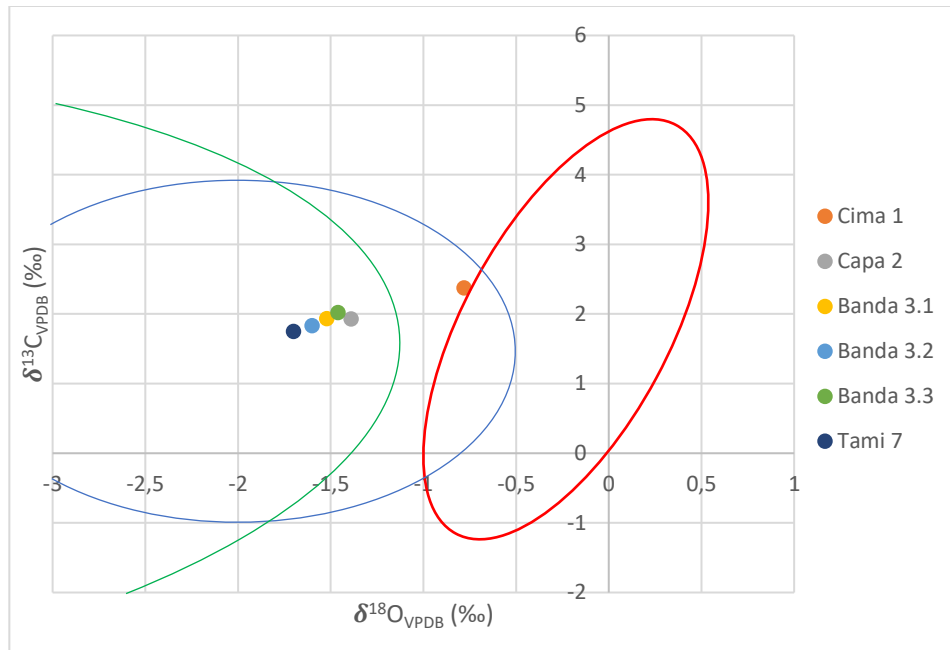


Figura 5.17. Distribución de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de muestras de aragonita, graficadas con respecto a la escala de VPB. El área color rojo corresponde a sedimentos, el azul a creta y el verde a calizas marinas promedio (modificado de Hudson, 1977).

5.1.6.2. ISÓTOPOS ESTABLES DE CARBONO, AZUFRE EN HIDROCARBUROS

En la Tabla 5.5, se muestran los resultados del $\delta^{13}\text{C}$ y del $\delta^{34}\text{S}$ para las muestras de hidrocarburos (chapopote). Los valores en ambos isótopos en las dos muestras no varían significativamente dado que se obtienen valores entre -26.85 ‰ y -26.44 ‰ para el carbono y de 7.65 ‰ y 7.50 ‰ para azufre. En el caso del $\delta^{34}\text{S}$ los valores se encuentran en el rango promedio de los hidrocarburos (Figura 5.18), rango que comparte con las rocas ígneas, azufre de origen volcánico, evaporitas, sulfuros sedimentarios y carbón.

Tabla 5.5. Resultados de isótopos estables de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{34}\text{S}$ en hidrocarburos (chapopote).

Muestra	Clave	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	% Azufre en la muestra	$\delta^{34}\text{S}$ ‰
1	MX0242	-26.85	2.16	7.64
2	MX0243	-26.44	3.02	7.50

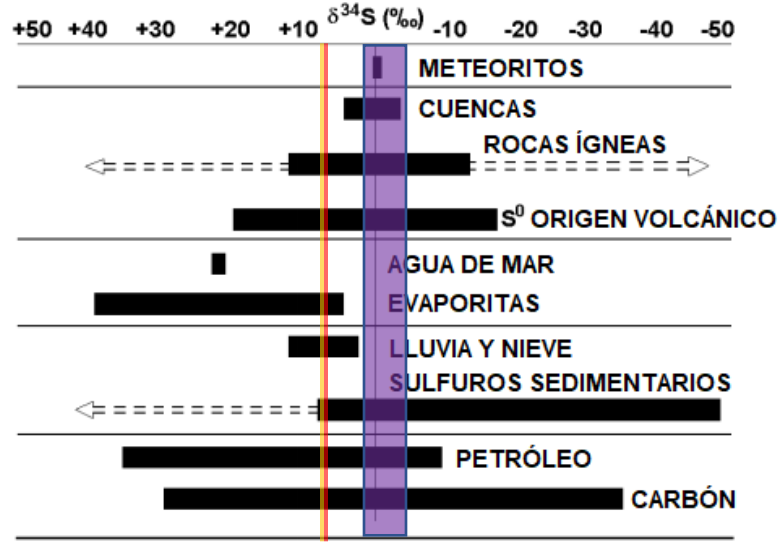


Figura 5.18. Diagrama con los dos valores proyectados de $\delta^{34}\text{S}$ de las muestras de chapopote (amarillo y rojo), rango de las muestras de azufre nativo, yeso-anhidrita (morado) (modificado de Chmielewski et al., 2002).

5.1.6.3. ISÓTOPOS ESTABLES DE AZUFRE EN SULFATOS Y AZUFRE NATIVO

En la Tabla 5.6, se muestran los resultados del $\delta^{34}\text{S}$ para las muestras seleccionadas. Los resultados obtenidos en las 10 muestras analizadas de azufre nativo y yeso-anhidrita dan un rango en el $\delta^{34}\text{S}$, que va desde -4 ‰ hasta 1.5 ‰. Empleando la Figura 5.18, los datos se proyectan en casi todos los campos disponibles para clasificar en un ambiente a los isótopos de azufre, sin embargo, queda fuera del rango el agua de mar y las evaporitas.

Tabla 5.6. Resultados de isótopos estables de $\delta^{34}\text{S}$ en azufre nativo y yeso-anhidrita.

Muestra	Clave Tamiahua	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ ‰
1	Tamiahua 2	Yeso-Anhidrita	-4.0
2	Tamiahua 1	Yeso-Anhidrita	-0.6
3	Tamiahua 5	Yeso-Anhidrita	-0.8
4	M 1.2 Cristal	Azufre nativo	-0.1
5	Tamiahua 2R Sup	Azufre nativo	-3.7
6	M 5	Azufre nativo	1.2
7	M 5.2	Azufre nativo	-2.3
8	M 6	Azufre nativo	-1.5
9	M 8.2 Sup	Azufre nativo	-0.6
10	M 13	Azufre nativo	0.3

5.2. ANÁLISIS DE AGUAS

La Tabla 5.7 contiene la nomenclatura utilizada y la localización en coordenadas geográficas de las muestras de agua, mientras que la Figura 5.19a tiene la localización de las muestras recolectadas en la zona y en la Figura 5.19b en el área de la formación carbonatada de costa de la Laguna de Tamiahua.

Tabla 5.7. Nomenclatura y coordenadas utilizadas en campo para la recolección del agua tomada en diferentes puntos en la zona de la Laguna de Tamiahua.

Muestra	Nomenclatura	Lugar	Coordenadas geográficas
1	Veta-01 Aragonita	Agua Terrazas de Aragonita	N 21°31'26.18", O 97°36'26.6"
2	Veta-01 Laguna	Agua de la Laguna	N 21°31'25.9" O 097°36'23.3"
3	Fumarola	Condensado de la Fumarola	N 21°31'27.00", O 97°36'26.00"
4	Veta-01 Río	Agua de Río	N 21°31'10.5", O 97°37'52.4"
5	Veta-01 Pozo	Agua de Pozo	N 21°31'38.86", O 97°36'52.22"

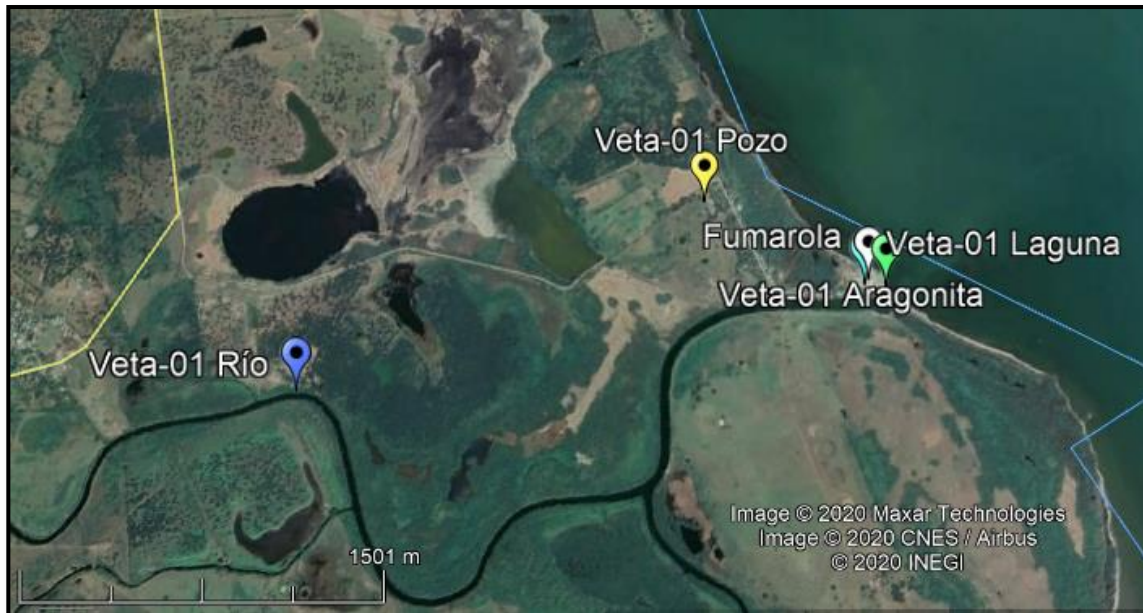


Figura 5.19a. Localización de las muestras de agua en la costa de la Laguna de Tamiahua.



Figura 5.19b. Localización de las muestras de agua en el área de la formación carbonatada en la costa de la Laguna de Tamiahua.

La Tabla 5.8 contiene los datos físico-químicos tomados y registrados en campo de las muestras de agua, a excepción del condensado de la fumarola que no fueron registrados por la cantidad limitada de agua recolectada:

Tabla 5.8. Propiedades físicas y químicas de las muestras de agua tomadas en campo.

Muestra	Nomenclatura	Lugar	pH	T °C	Conductividad (μS/cm)
1	Veta-01 Aragonita	Aragonita	6.13	70	118.211
2	Veta-01 Laguna	Laguna	8.08	34	45
3	Veta-01 Río	Río	7.9	32	0.059
4	Veta-01 Pozo	Pozo	6.4	27	2.76

Comparando las diferentes muestras de agua recolectadas, el pH del agua de la emanación hidrotermal en las terrazas de aragonita es ligeramente ácida acercándose a neutra al igual que el agua proveniente del pozo (agua meteórica). Mientras que el agua proveniente del río (Veta-01 Río) y la laguna (Veta-01 Laguna) es ligeramente alcalina. La temperatura registrada en la toma de 3 puntos es muy similar (el de pozo, río y la laguna), encontrándose entre 27 °C y 34 °C, mientras que la temperatura superficial de las terrazas de aragonita (Veta-01 Aragonita)

registraron una temperatura mínima de 70 °C al igual que en la parte externa de las fumarolas en la que emana vapor.

Para la conductividad, las terrazas de aragonita (Veta-01 Aragonita) presentaron la mayor conductividad eléctrica por contener un alto contenido de iones disueltos, mientras que el agua de río y el de pozo (Veta-01 Río y Veta-01 Pozo) presentaron una conductividad muy baja a comparación.

5.2.1. ANÁLISIS DE CATIONES Y ANIONES

Con los datos obtenidos de los diferentes iones medidos en las muestras de agua (Tabla 5.9), se realizó el balance iónico para cada una de ellas. En un análisis de iones para sistemas geotérmicos, el rango permisible en el balance iónico es de $\pm 10\%$, es decir, la suma de los miliequivalentes de los cationes y los aniones no debe sobrepasar ese límite para que el análisis sea confiable, aunque puede variar dependiendo de la conductividad eléctrica del fluido analizado (Custodio y Llamas, 1983; IGME, 1985). El único que se encuentra fuera del límite es la muestra Veta-01 Pozo, mientras que Veta-01 Laguna se encuentra casi en el equilibrio iónico, las demás muestras se encuentran dentro del rango permisible para llevar a cabo una interpretación.

No se detectaron con este análisis nitratos, fosfatos y bromuros para ninguna de las muestras, ya que estos grupos aniónicos se encuentran por debajo del límite de detección, a excepción de Veta-01 Pozo que tiene una cantidad alta de nitratos (518.44 mg/L). En general el contenido de nitritos es bajo; se detectó para Veta-01 Aragonita y Veta-01 Río el mínimo detectable, mientras que para la fumarola y Veta-01 Pozo es bajo y para Veta-01 Laguna es alta con 215.62 mg/L. Así mismo el contenido de bicarbonatos y litio es bajo para casi todas las muestras dado que se determinó el mínimo detectable para 3 muestras. La muestra Veta-01 Aragonita presenta los valores más altos de todas las muestras con 730.49 mg/L y 19.78 mg/L respectivamente. En referencia al enriquecimiento en nitritos y nitratos de algunas muestras de agua, geológicamente parece poco viable considerar un origen natural para la concentración elevada de estos iones. Es por ello por lo que se considera que la causa de este enriquecimiento sea probablemente por una fuente antrópica (fertilizantes, excretas de animales, desechos municipales y/o industriales)

que sin análisis adicionales en suelos y aguas y al uso de isótopos de nitrógeno no puede establecerse (Pacheco-Ávila y Cabrera-Sansores, 2003).

Las concentraciones de las muestras Veta-01 Aragonita, Veta-01 Río y Veta-01 Laguna tienen órdenes de magnitud similares en algunos iones, como son fluoruros, cloruros, sulfatos y elementos como el sodio, magnesio y calcio. Sin embargo, Veta-01 Aragonita tiene casi el doble de mg/L en cloruros y sodio con 31,013.5 mg/L y 15,953.07 mg/L respectivamente y menos de la mitad de su contenido en sulfatos respecto a las otras dos muestras. Por su parte, la muestra Veta-01 Laguna casi duplica el contenido de fluoruros con 104.01 mg/L. El contenido en potasio es similar para Veta-01 Laguna y Veta-01 Río, que son los más altos entre las muestras con 339.09 mg/L y 346.94 mg/L respectivamente, mientras que las demás muestras presentan concentraciones bajas.

Tabla 5.9. Concentraciones en mg/L de los iones disueltos en las muestras de agua seleccionadas y en el extremo derecho el balance iónico obtenido.

Concentración de Iones (mg/L)

Clave	Fluoruros	Cloruros	Nitritos	Sulfatos	Nitratos	Fosfatos	Bromuros	Bicarbonatos	Litio	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio	B. I.
Veta-01 Aragonita	58.06	31013.5	0.066	1287.53	<LD	<LD	<LD	730.49	19.78	15953.07	0.1467	1120.73	410.34	-6
Veta-01 Río	58.93	17830.48	0.066	2863.71	<LD	<LD	<LD	45.41	0.0305	9235.59	339.09	1023.32	452.48	-5.36
Fumarola	0.1761	906.79	10.33	151.18	<LD	<LD	<LD	15	4.89	633.74	43.62	0.0508	40.21	4
Veta-01 Laguna	104.01	16836.48	215.62	2547.61	<LD	<LD	<LD	45	0.0305	9762.45	346.94	1080.42	445.66	1
Veta-01 Pozo	13.12	864.16	27.82	655.47	518.44	<LD	<LD	231	0.0305	366.36	14.816	48.98	146.91	-21
LD (mg/L)	0.1761	0.2739	0.066	0.3506	0.6489	0.9004	0.6559	-	0.0305	0.096	0.1467	0.0508	0.0802	NA
LC (mg/L)	0.5337	0.8301	0.2002	1.062	1.062	2.728	1.9872	15	0.0925	0.2911	0.4447	0.1539	0.2433	NA

El límite de detección (LD) se calcula como 3 veces la desviación estándar sobre la metodología empleada, mientras que el límite de cuantificación (LC) se calcula como 10 veces la desviación estándar sobre la metodología empleada.

En el análisis de los iones disueltos de las diferentes muestras de agua, no se encontraron carbonatos (CO_3^{2-}). Para cada muestra de agua, se utilizó un factor de dilución diferente, en el caso de Veta-01 Aragonita y Veta-01 Río se empleó un factor de 250, para Veta-01 Pozo y Fumarola se empleó un factor de 25, mientras que para Veta-01 Laguna se empleó un factor de 400.

Un caso particular en los análisis fue la muestra Fumarola, al tener una restricción con el material colectado, no se contó con una segunda muestra para analizarse por separado, es decir, un duplicado. De igual manera hubo restricción para realizar otros análisis por la falta de agua para realizarlos.

5.2.2. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA POR ICP ÓPTICO

En la Tabla 5.10. se observa que el agua denominada Veta-01 Aragonita (terrazas de aragonita) presenta los contenidos más altos de B, Ba, As, Cs, Li y Sr con valores de 32.27, 0.18, 0.13, 8, 9.21 y 73 mg/L respectivamente, mientras que Veta-01 Pozo tiene el valor más alto en Si con 31.49 mg/L. Los resultados obtenidos en los elementos traza son bajos, en muchas ocasiones por debajo del límite de detección y el límite de cuantificación del equipo, como sucede para los elementos As, Fe, Sb, Pb y V.

Tabla 5.10. Resultados de los análisis de elementos traza en mg/L de las muestras de agua. En color rojo la concentración más alta de cada elemento por encima del límite de detección.

Muestras	Nomenclatura	Al	As	B	Ba	Fe	Cs	Li	Mn	Sb	Si	Pb	Sr	V
LD		NA	0.02	NA	0.003	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0.02	NA	0.002
LCP		0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.25	0.1	0.01	0.01	0.025	0.01	0.01	0.01
Agua Aragonita	Veta-01 Aragonita	0.02	0.13	32.27	0.18	≤LCP	8	9.21	≤LCP	≤LCP	17.87	≤LD	73	≤LD
Agua Laguna	Veta-01 Laguna	0.42	≤LD	3.11	0.07	0.36	2.88	0.5	0.03	≤LCP	3.186	≤LD	4.61	≤LD
Agua Pozo	Veta-01 Pozo	0.04	≤LD	0.07	0.08	≤LCP	1.13	0.18	0.5	≤LCP	31.49	≤LD	0.87	0.01
Agua Río	Veta-01 Río	0.02	≤LD	2.96	0.1	≤LCP	2.06	0.51	0.16	≤LCP	3.058	≤LD	4.55	≤LD
BCO Veta		≤LCP	≤LD	0.04	≤LD	≤LCP	≤LCP	≤LCP	≤LCP	≤LCP	0.038	≤LD	0.07	≤LD

5.2.3. ISÓTOPOS ESTABLES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO EN AGUA

Los valores (Tabla 5.11) obtenidos del $\delta^2\text{H}$ son bastante diferentes para cada tipo de agua y los valores del $\delta^{18}\text{O}$ son negativos (-3.7 a -3.8 %) para Veta-01 Pozo y positivos para Veta-01 Aragonita (aprox. 8 %) y para Veta-01 Laguna y Fumarola (3.7 %). Los valores de los pares isotópicos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$, se graficaron conjuntamente y en las muestras duplicadas (Veta-01 Aragonita y Veta-01 Pozo) dieron valores similares a las primeras muestras tomadas (No 1 y 5).

Tabla 5.11. Resultados de isótopos estables de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las muestras obtenidas de agua.

No de Muestra	Nomenclatura	Muestra	$\delta^2\text{H}$ ‰ (VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ (VSMOW)
1	Veta-01 Aragonita	Agua Aragonita	-5.39	7.94
2	Veta-01 Laguna	Agua Laguna	23.75	3.73
3	Fumarola	Condensado Fumarola	-9.54	3.53
4	Veta-01 Río	Agua Río	22.49	3.58
5	Veta-01 Pozo	Agua Pozo	-18.87	-3.82
6	Veta-01 Aragonita	Agua Aragonita Duplicado	-5.50	7.77
7	Veta-01 Pozo	Agua Pozo Duplicado	-18.85	-3.76

Como se puede ver en la Figura 5.20, los isótopos de la muestra Veta-01 Pozo se encuentran sobre la línea del agua meteórica, la muestra Veta-01 Río también está cercana mientras que las demás muestras tienden a alejarse de esta línea, esto puede atribuirse a que el agua de las terrazas (Veta-01 Aragonita) y de la Fumarola pueden ser el producto de una mezcla principalmente entre aguas meteóricas y aguas salobres. El agua de la laguna de Tamiahua (Veta-01 Laguna) presenta valores muy elevados del $\delta^2\text{H}$; que pueden atribuirse a la contaminación por el evento antropogénico de origen petrolero, ya que la liberación de los hidrocarburos y las salmueras profundas asociadas a los mismos, esto pudo cambiar la composición isotópica del agua de la laguna. La continua evaporación del agua de la Laguna de Tamiahua pudo contribuir en menor escala a un enriquecimiento de los isótopos pesados del agua (^2H y ^{18}O). Así mismo, se recomienda repetir análisis isotópicos en el agua de la laguna para confirmar los valores obtenidos debido al contenido elevado en deuterio y la diferencia isotópica con el agua del Golfo de México.

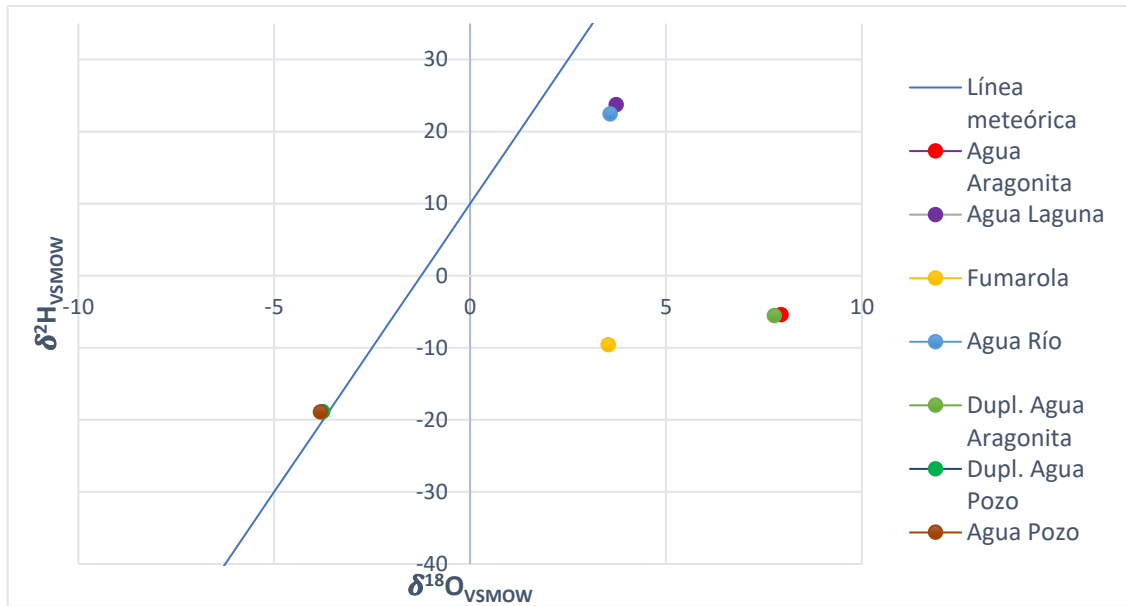


Figura 5.20. Distribución de los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de agua, graficadas con respecto a la escala de VSMOW y empleando como referencia la línea de agua meteórica.

Utilizando los valores de los elementos mayores de las muestras de agua de la Tabla 5.9, se graficaron en un diagrama ternario Na-K-Mg (Figura 5.21) (Giggenbach, 1988). Casi todas las muestras se encuentran en el rango de equilibrio parcial a excepción del agua de pozo que se encuentra en el rango de aguas inmaduras. La muestra del condensado de la fumarola se encuentra casi en la línea de equilibrio cuya temperatura extrapolada probable en el reservorio es de cerca de 200 °C.

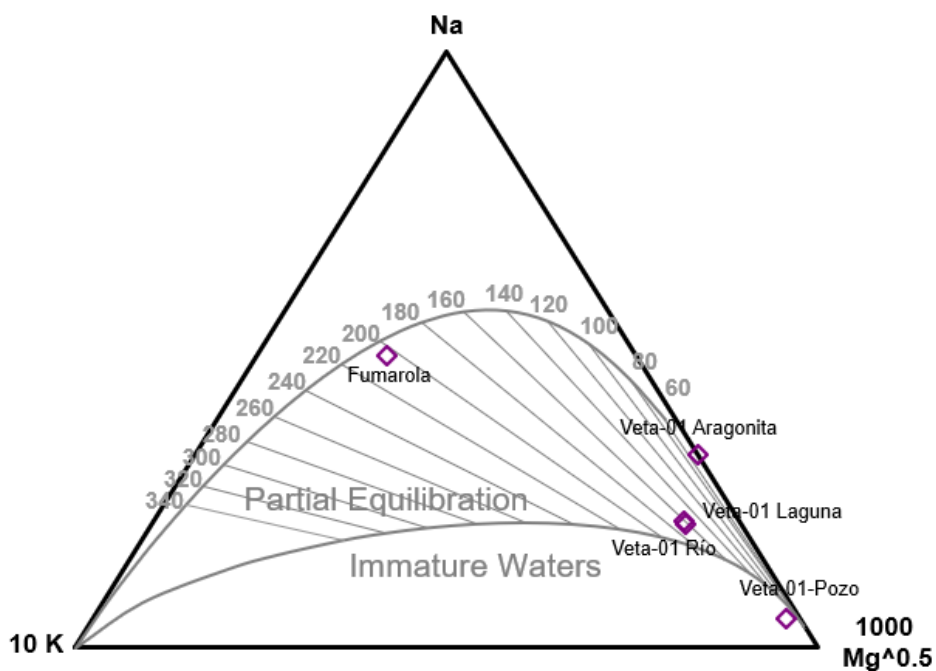


Figura 5.21. Diagrama Na-K-Mg, utilizando los datos de los elementos mayores que muestra el equilibrio químico de las aguas de la Laguna de Tamiahua. Realizado con el programa Liquid Analysis v3 (Powell y Cumming, 2010).

De acuerdo con el diagrama de Piper (Figura 5.22), todas las muestras de agua se clasifican como cloruradas-sódico potásicas ($\text{Cl}-\text{Na}^+-\text{K}^+$), únicamente el agua de pozo tiene un menor contenido en esos iones, sin embargo, la clasificación sigue siendo la misma. El área que abarca la muestra Veta-01 Laguna en el diagrama se encuentra sobre la muestra Veta-01 Río, De acuerdo con el rombo del diagrama de Piper, la intersección de cada muestra se sitúa en el área relacionada a agua de mar y salmueras sedimentarias.

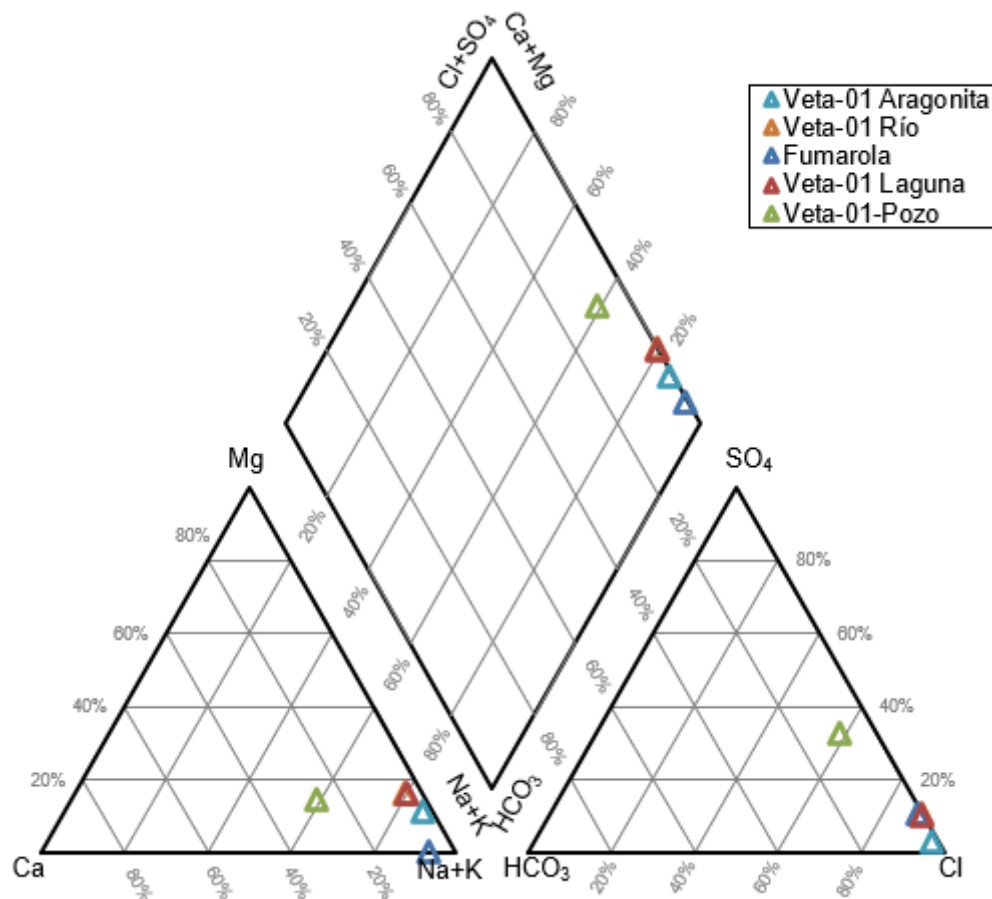


Figura 5.22. Diagrama de Piper (1944) que muestra los iones dominantes de las muestras de agua de la Laguna de Tamiahua. Realizado con el programa Liquid Analysis v3 (Powell y Cumming, 2010).

6. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De acuerdo con la literatura consultada y con los resultados mineralógicos (petrografía, DRX, y SEM) y geoquímicos (ICP MS, isótopos estables de oxígeno, hidrógeno, carbono y azufre), las formaciones hidrotermales de las Laguna de Tamiahua se pueden clasificar como travertinos de origen termogénico con un pequeño componente meteogénico. A continuación, se discuten las características mineralógicas, geoquímicas e isotópicas tanto del sistema hidrotermal (apartado 6.1) como del sistema mineral (apartado 6.2) que nos permiten llegar a esta conclusión; así como proponer un modelo conceptual (Figura 6.2 y 6.8) sobre la formación del sistema hidrotermal identificado en la laguna de Tamiahua.

6.1. NATURALEZA DE LOS FLUIDOS: CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA, ISOTÓPICA Y TERMOMETRÍA

En el análisis de elementos traza de las muestras de agua, el silicio sobresale por su elevada concentración en Veta-01 Pozo respecto a las otras muestras, que tiene relación con el origen del agua. Veta-01 Pozo proviene del agua meteórica, por lo que la disolución de minerales silicatados durante su flujo en el subsuelo incrementa la concentración de Si (IGME, 1985). Aunque Veta-01 Aragonita tiene una temperatura mayor y una mayor capacidad de disolución, su menor enriquecimiento en silicio se debe a que la formación es principalmente carbonatada con bajo contenido de silicatos y el cuarzo encontrado tiene un origen principalmente detrítico.

Todas las muestras de aguas recolectadas en los diferentes puntos de la Laguna de Tamiahua se clasificaron como cloruradas-sódico potásicas. Al analizar el contenido de iones en el agua se comprobó que la Laguna de Tamiahua ejerce una fuerte influencia en el sistema hidrotermal principalmente al proporcionar Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y Mg^{2+} como los iones más abundantes. Debemos considerar que, si se elimina la influencia del cloruro de sodio de origen marino, el agua de las terrazas de aragonita quedarían clasificadas como sulfato-magnésicas, dado que el sulfato está por encima de los 1200 mg/L y el magnesio por encima de 1100 mg/L. El agua de pozo también proporciona iones similares como Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y NO_3^- , aunque este

último ion no se considera en la clasificación por su origen orgánico o por contaminación antropogénica.

En lo referente al origen y con base a los resultados isotópicos, el agua analizada en las terrazas de aragonita se formó por una mezcla de dos componentes, el primero de origen meteórico (representada por el agua de pozo) y el segundo componente vinculado a una fuente enriquecida en deuterio. Este segundo componente se puede relacionar isotópicamente con las aguas del Golfo (Clayton *et al.*, 1966) o con salmueras profundas asociadas a las capas de hidrocarburos que a consecuencia del derrame ocurrido hace aproximadamente 110 años, se mezclaron con el agua superficial en la zona de la Laguna de Tamiahua.

Una parte por identificar del sistema hidrotermal es el origen del calor y con ello la temperatura aproximada del reservorio del sistema hidrotermal. Al analizar los resultados de los diferentes geotermómetros a disposición como el de Na-K y considerando la naturaleza del lugar, este no puede ser aplicado (da un resultado erróneo) en el agua de las terrazas de aragonita (Veta-01 Aragonita), aunque estas cumplen con las condiciones de ser aguas cloruradas y con un pH cercano al neutro, por el contenido elevado en Ca (>400 mg/L) de estas aguas. Para el condensado de la fumarola el empleo del geotermómetro Na-K, registra una temperatura de 187 °C. El geotermómetro de Na-K-Ca para ambas muestras de agua no puede ser aplicado por el error que ocasiona la pérdida de CO₂ en el sistema (falta de equilibrio), aunque la temperatura que se obtiene para el condensado de la fumarola es muy similar al obtenido con el geotermómetro de Na-K, con 178 °C. La corrección por Mg no se aplica por el bajo contenido (0.05 mg/L) de este elemento en el vapor de agua de la fumarola. Finalmente debemos mencionar que la temperatura obtenida con el geotermómetro de SiO₂ es menor a 100°C, lo que implicaría que la temperatura del agua en profundidad podría ser sólo ligeramente superior a la medida en superficie.

Es importante mencionar que, para las formaciones de travertinos, los geotermómetros pueden no ser confiables por las condiciones en las que precipitan los minerales, ya que la presión de CO₂ es un factor importante para su formación y un parámetro que afecta la temperatura obtenida (Karingithi, 2013). También debemos destacar que como la precipitación es muy rápida (texturas dendríticas) esta no se produce en equilibrio. El condensado de la fumarola tiene una composición química diferente a la que presentan las aguas de las terrazas de aragonita y en principio los geotermómetros aplicados indican que

las temperaturas son elevadas (178 °C y 187 °C), caracterizando a las formaciones como de alta temperatura a profundidad. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que, al recolectar un líquido a partir de un vapor en un sistema geotérmico, el vapor pudo verse afectado por eventos de fraccionamiento o mezcla durante su ascenso. En este tipo de casos, hay dos procesos secundarios principales que pueden afectar la composición isotópica de un fluido geotérmico durante su ascenso a la superficie; la primera es la separación del vapor debido a la expansión adiabática de los fluidos geotérmicos con una disminución progresiva de la presión y la segunda, la dilución con aguas derivadas de fuentes poco profundas (Giggenbach y Stewart, 1982). En caso de que haya ocurrido una mezcla entre fluidos, la temperatura proporcionada por los geotermómetros será la de la mezcla y no la temperatura a profundidad. Es por ello por lo que la determinación de la temperatura del reservorio no pudo resolverse totalmente y considero que es importante atender en futuros trabajos que se realicen en la zona.

6.1.1. ISÓTOPOS ESTABLES DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO EN AGUA

Un objetivo importante del presente trabajo es determinar el origen de los fluidos, para lograrlo, se comparó la composición isotópica de hidrógeno y oxígeno obtenida para el agua de las plataformas de aragonita con las fuentes de agua cercanas (agua de pozo, agua de la Laguna de Tamiahua y agua de un río pequeño que desemboca en la laguna y que está en contacto con la formación aragonítica) y a su vez con los valores isotópicos reportados en la literatura para los fluidos de diferentes ambientes como son aguas meteóricas, magmáticas, marinas, metamórficas, etc. También se relacionaron los valores isotópicos obtenidos con los isótopos estables en agua del Golfo de México (Clayton *et al.*, 1966) y de dos campos geotérmicos Los Azufres, Michoacán (Pinti *et al.*, 2013) y Los Humeros, Puebla (Martínez-Serrano, 1993; Tello *et al.*, 2000), (Tabla 6.1). Los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la muestra Veta-01 Pozo (agua de pozo) nos indican que claramente se trata de agua meteórica dado que se proyectan encima de la línea de agua meteórica global (Figura 6.1) y es similar a los valores medidos para las aguas de los manantiales del campo geotérmico Los Humeros, pero este último de valores más negativos. El agua de Veta-01 Aragonita (terrazas de aragonita) y la Fumarola (condensado) tienen valores isotópicos de oxígeno cercanos a los que se han publicado para las aguas del Golfo de México, pero ligeramente más negativos en el $\delta^2\text{H}$. Las

composiciones isotópicas de las aguas de la plataforma de aragonita de Tamiahua son claramente diferentes a las obtenidas en los campos geotérmicos de Los Humeros (meteórica para los isótopos obtenidos de los manantiales y magmática con mezcla de agua meteórica proveniente de los pozos) y de Los Azufres (principalmente magmática con mezcla de agua meteórica). Las aguas Veta-01 Aragonita que dan origen a las terrazas de aragonita tienen dos componentes, la primera una componente meteórica dada por el agua de pozo (muestra sobre línea meteórica global) con $\delta^2\text{H}$ en -18.87‰ y $\delta^{18}\text{O}$ en -3.82‰ , mientras que la segunda componente es la influencia de agua salobre, por la mezcla resultante los valores isotópicos que más se acoplan es el agua marina del golfo (promedio $\delta^2\text{H} = -0.18\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = 4.75\text{‰}$). Aunque los valores de los fluidos de las terrazas de aragonita $\delta^2\text{H}$ de -5.5‰ y $\delta^{18}\text{O}$ de 7.77‰ son muy similares a los valores del Golfo de México, el valor de la muestra Fumarola es diferente al de Veta-01 Aragonita (terrazas), esto podría deberse por ser el resultado de un condensado, generando de esta manera un fraccionamiento isotópico o que los vapores provengan de una fuente profunda. Estos resultados dan la pauta a no descartar la influencia de una componente profunda o de algún otro proceso que modifique la composición química del agua. Aunque la formación de travertinos se encuentra casi en contacto directo con la Laguna de Tamiahua y con el río Carbajal (Figura 6.2), ambos no se involucran directamente con el sistema de las aguas de la formación establecida por la información isotópica obtenida.

La Laguna de Tamiahua a su vez presenta una anomalía en el $\delta^2\text{H}$ en las muestras Veta-01 Laguna y Veta-01 Río con 23.75‰ y 22.49‰ respectivamente, estando enriquecidas en deuterio. Estos valores altos se han reportado anteriormente en aguas meteóricas en zona de la Laguna de Tamiahua con un rango que va de 17‰ a 35‰ , estos valores se observan como una tendencia anual en las estaciones de invierno principalmente en los meses de enero y febrero (Cortés *et al.*, 1997).

Tabla 6.1. Valores de δ^2H y $\delta^{18}O$ del Golfo de México y los campos geotérmicos Los Azufres, Michoacán y Los Humeros, Puebla (tomado de Clayton et al., 1966; Martínez-Serrano, 1993; Pinti et al., 2013; Tello et al., 2000).

Golfo de México		Los Azufres		Los Humeros Manantiales		Los Humeros Pozos	
δ^2H	$\delta^{18}O$	δ^2H	$\delta^{18}O$	δ^2H	$\delta^{18}O$	δ^2H	$\delta^{18}O$
1.44	9.76	-39.8	0.48	-68.5	-10.6	-72.3	-2.35
1.45	4.56	-52.5	0.48	-64.8	-9.8	-70.8	-3.88
-0.4	4.05	-54.8	0.12	-67.1	-10.2	-70.3	-2.91
0.03	4.6	-54.4	0.19	-72.2	-11	-71.7	-3.42
-0.6	2.96	-58.3	0.07	-82.6	-12	-68	-1.63
-0.11	8.65	-56	0.14	-80.4	-12.4	-68	-4.93
-0.53	3.35			-72.2	-10.8	-64.3	-2.84
-1.23	2.54					-67.3	-3.21
-1	5.19					-71.9	-2.2
-0.86	2.05						

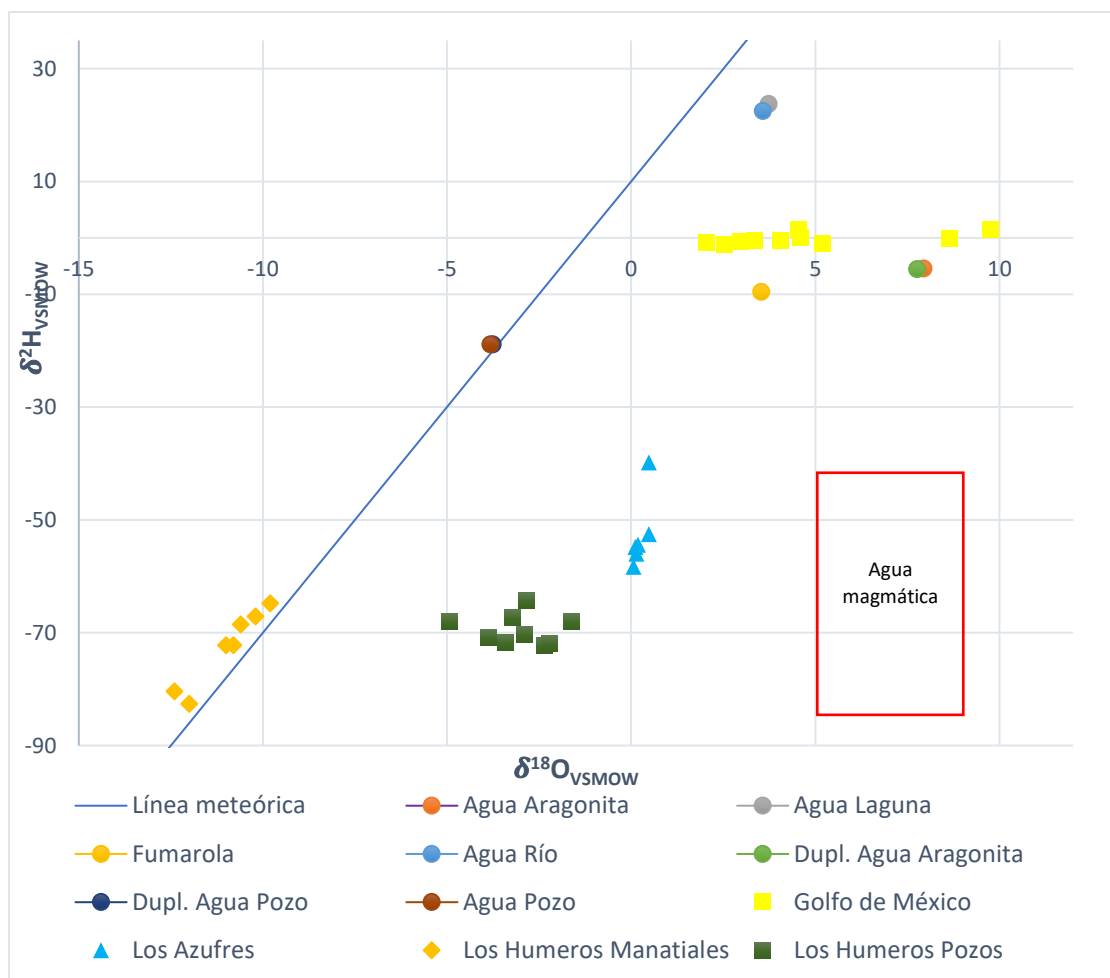


Figura 6.1. Diagrama de δ^2H y $\delta^{18}O$ de diferentes muestras de agua (Clayton et al., 1966; Martínez-Serrano, 1993; Pinti et al., 2013; Tello et al., 2000).

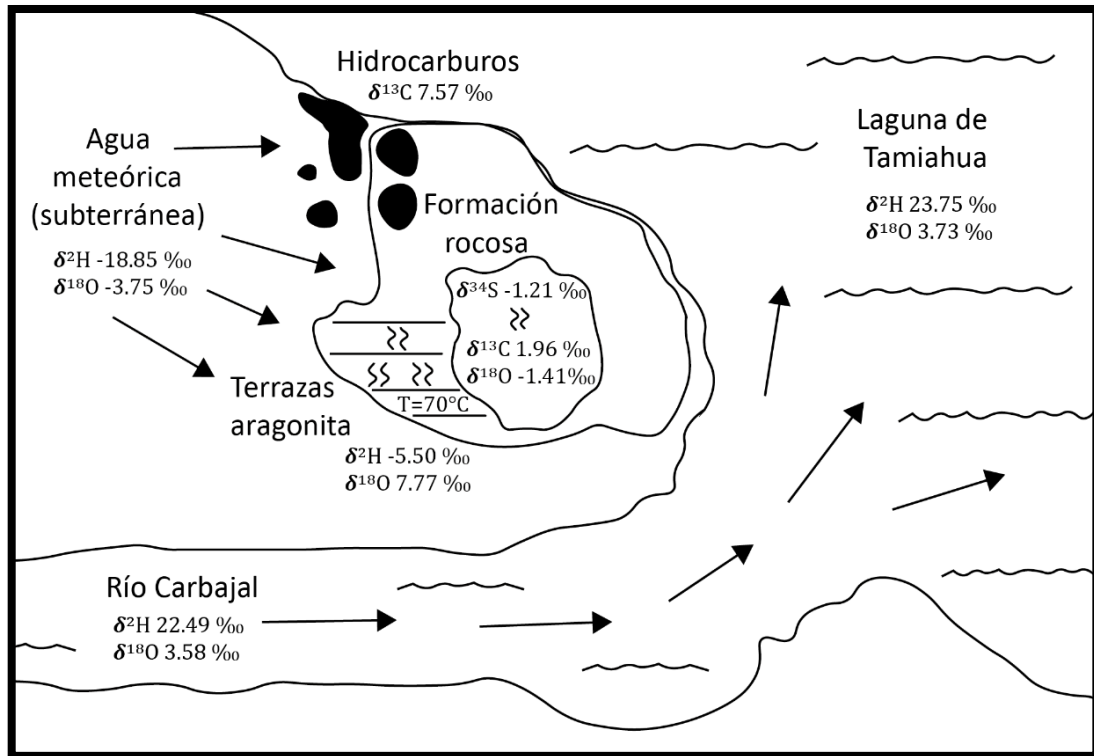


Figura 6.2. Diagrama con vista de planta del sistema hidrotermal de los travertinos de la Laguna de Tamiahua.

6.2. SISTEMA MINERAL

Desde el punto de vista geotérmico, considerando la temperatura superficial, el sistema hidrotermal de la Laguna de Tamiahua es de baja temperatura (70 °C). Inicialmente se clasificó como un sistema geotermal dominado por un régimen de conducción, dado que no hay vulcanismo activo significativo (Moeck y Beardsmore, 2014) en la zona. Sin embargo, el margen pasivo donde se ubica y las condiciones en la que ascienden los fluidos mediante fallas y fracturas con orientación NW-SE, sugieren que la fuente de calor puede provenir de una zona profunda, que puede vincularse con un régimen dominado por convección en una zona de extensión (Prol-Ledesma y Moran-Zenteno, 2019).

La clasificación de los travertinos como termógenos se definió mediante los isótopos estables de carbono y oxígeno tomados de la aragonita, así mismo se consideraron aspectos como la microfábrica observada durante el estudio petrográfico. De acuerdo con el $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la Tabla 5.4, la aragonita de las formaciones se sitúa entre el rango de travertinos meteógenos y travertinos termógenos (Figura 6.3). Los travertinos de origen termógeno están caracterizados por tener valores más positivos (enriquecido en ^{13}C) en el $\delta^{13}\text{C}$ (-3 a 8 ‰) y valores negativos en el $\delta^{18}\text{O}$ (empobrecido en ^{18}O) que los meteógenos (Pentecost, 2005; Rodríguez-Berriguete

et al., 2012), y son más concordantes con los valores isotópicos obtenidos para la aragonita ($\delta^{13}\text{C}$ 1.75 ‰ a 2.37 ‰ y del $\delta^{18}\text{O}$ -1.70 ‰ a -0.78 ‰) de Tamiahua.

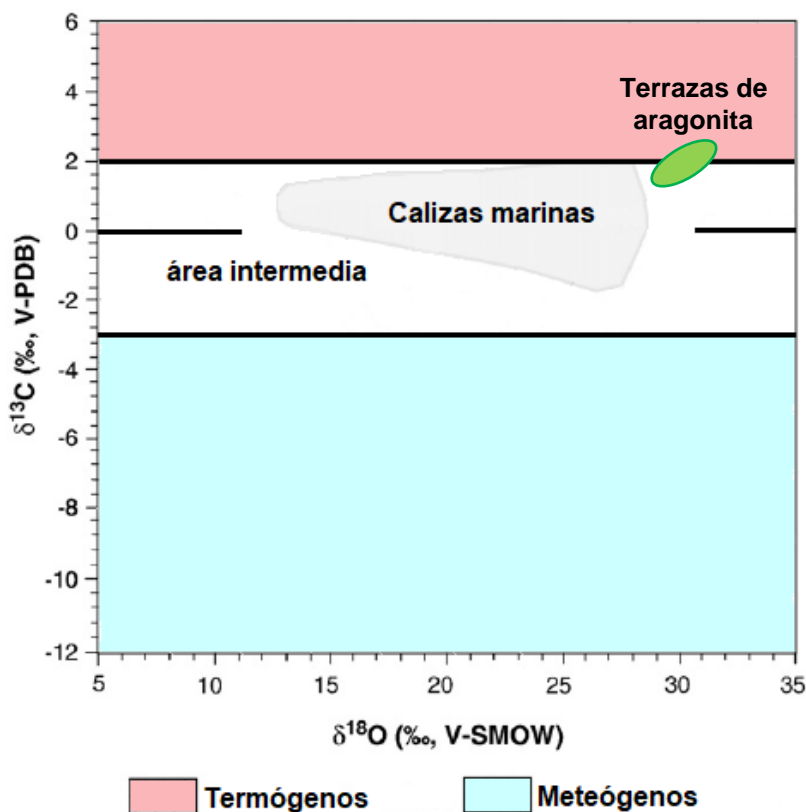


Figura 6.3. Cuadro de los rangos del $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ para los travertinos termógenos y meteógenos, el área verde representa los datos isotópicos de la aragonita de las formaciones hidrotermales de la Laguna de Tamiahua, también se marca el área de las calizas marinas (modificado de Kele *et al.*, 2008).

La porosidad en las muestras de mano y en las láminas petrográficas es reducida, en general las tipologías 2 y 3 son compactas. Pentecost (2005) define que la porosidad para travertinos meteógenos se encuentra en el rango de 40 a 50 %, mientras que la porosidad de los travertinos termógenos es muy amplia de 4 a 78 %, pero que en general estos tienden a ser más compactos que los meteógenos. La microfábrica más evidente en las tres tipologías descritas para Tamiahua son las laminaciones fibrosas de aragonita, formadas por agregados de cristales aciculares de este mineral. En la tipología 2 se encuentran laminaciones de “alternancia heterogénea” de tonalidad clara (blanco y beige comúnmente) y oscura (azul, gris y café), donde la capa clara (blanca con mayor frecuencia) es de mayor espesor. En la tipología 3 es frecuente encontrar una microfábrica de “alternancia homogénea” aunque no es la única, presentando también alternancia “heterogénea” (Figura 6.4). Estos tipos de microfábrica se

han definido de manera preferencial en travertinos termógenos y se caracterizan por presentar laminación fina, secuencial o rítmica, con baja permeabilidad y porosidad baja (Ibrahim *et al.*, 2017). Genéticamente se relacionan a procesos inorgánicos que son los que predominan en la formación de los travertinos de la costa de Tamiahua.

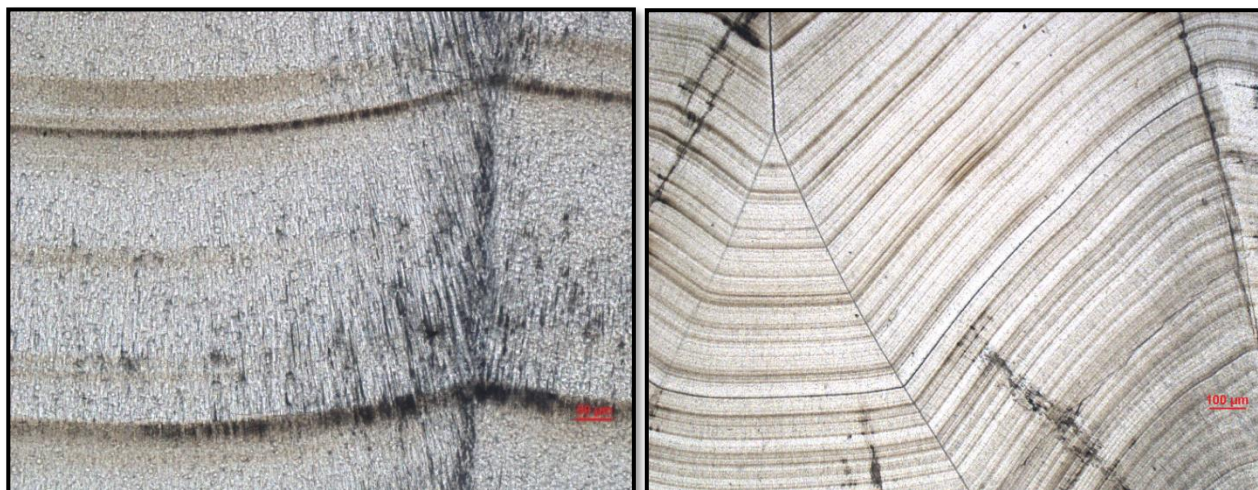


Figura 6.4. A la izquierda muestra Tamiahua 6.2 con microfábrica de laminaciones de aragonita en “alternancia heterogénea” visto a 10x, a la derecha muestra Tamiahua 9.2 con microfábrica de laminaciones de aragonita con “alternancia heterogénea” principalmente en medio y en la cima, a la base “alternancia homogénea” visto a 5x.

Otra microfábrica encontradas en los travertinos son las denominadas “balsas” que son estructuras formadas en la interfaz agua-aire pero que posteriormente al hundirse se acumulan en el fondo de las terrazas o piscinas donde el flujo de agua es muy lento (Jones y Renault, 2010). Estas microfábricas se han encontrado de forma predominante en las tipologías 1 y 2 (Figura 6.5).

Una microfábrica no tan frecuente es la formación de “arbustos” o dendritas, se presentan como abanicos de aragonita fibrosa con extinción ondulante (Figura 6.6). El origen abiótico o biogénico de estas microfábricas sigue siendo discutido por diversos autores, sin embargo, las condiciones predominantes (por ejemplo, $T \approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) en la zona de Tamiahua y el predominio de aragonita nos permite relacionar su origen con un proceso inorgánico (Rodríguez-Berrigüete *et al.*, 2012).

Las tipologías ayudaron a establecer condiciones de formación. Así, por ejemplo, la tipología 1 con predominio de capas onduladas, baja compactación y alta porosidad se relaciona con capas de lodo calcáreo que fueron transportadas por el agua antes de secarse. La tipología 2

es más compacta y si bien tuvo una formación similar a la tipología 1, se compactó por la deposición de nuevas capas de sedimento, factor que determinó una reducción de la porosidad y un engrosamiento de las capas de aragonita. La tipología 3 estuvo expuesta a una compactación mayor que la tipología 2 y las capas no sufrieron aparentemente ningún tipo de distorsión o desplazamiento generando laminaciones horizontales o con poca ondulación y reduciendo drásticamente la porosidad entre cada lámina.

En general esta tipología se asocia a las muestras distales de la fumarola y a las más antiguas.

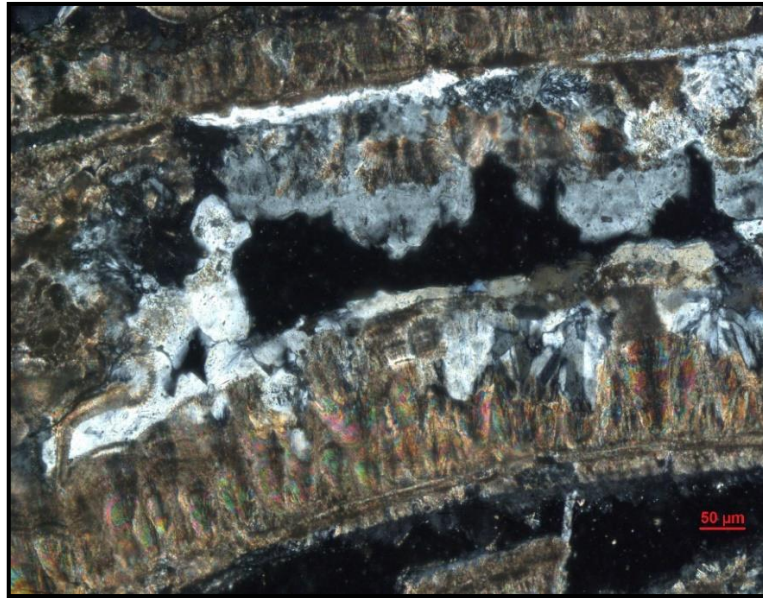


Figura 6.5. Muestra Tamiahua 7.1 con microfábrica de aragonita en forma de “balsas” visto a 10x.

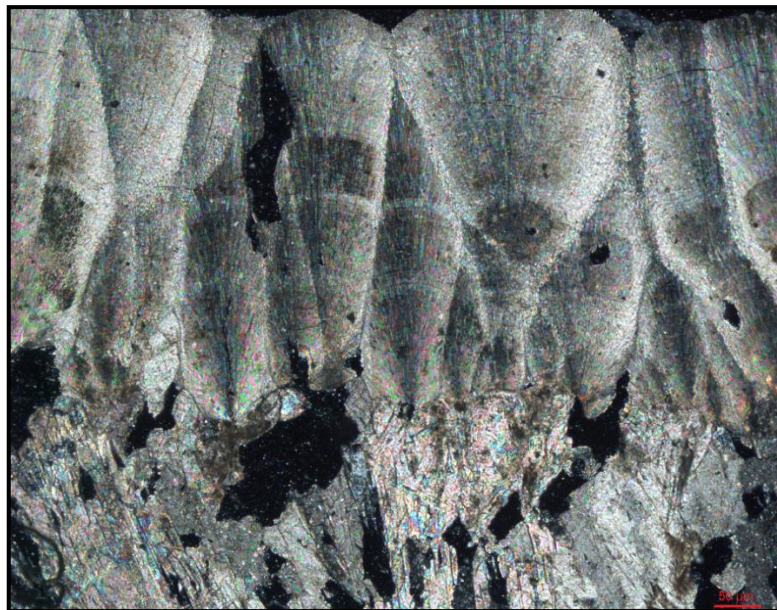


Figura 6.6. Microfábrica en “arbustos” o abanicos de aragonita en la muestra Tamiahua 1.2 visto a 10x.

El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) es el sulfato más abundante y en general conserva su estructura de mineral hidratado por las condiciones ambientales de clima húmedo y por encontrarse en la costa de la laguna. Al momento de la deshidratación es cuando se forma la anhidrita (CaSO_4) que es mucho menos abundante. El cuarzo (SiO_2) se presenta principalmente en cavidades y es una fase accesoria en las muestras y se le atribuye un origen detrítico asociado a los aportes provenientes de arena de la playa de la Laguna de Tamiahua, que tiene una proporción de 71 % a 75 % de cuarzo (Tapia-Fernández, 2013).

Los datos obtenidos de los análisis de difracción de Rayos X indican que no hay variaciones cristalográficas de la aragonita en los diferentes niveles de las laminaciones, conservando siempre una alta cristalinidad (anchura del pico a la mitad de su altura: $\text{FWHM} < 0.3^\circ (2\theta)$) que se sugiere un origen inorgánico para este mineral. En contraposición a la aragonita, la calcita es muy poco abundante, es de baja cristalinidad ($\text{FWHM} > 1^\circ (2\theta)$) (Figura 6.7) y por lo tanto similar a las calcitas de origen biogénico.

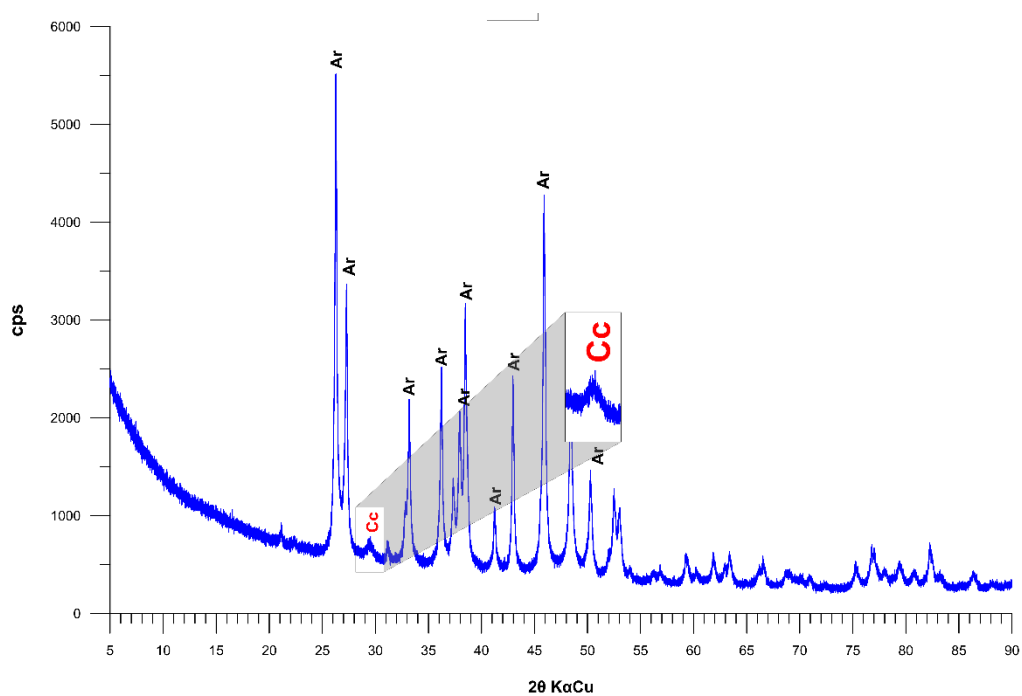


Figura 6.7. Difractograma que representa los picos característicos de la aragonita (Ar) y un único pico de la calcita (Cc) de baja cristalinidad.

6.2.1. PRECIPITACIÓN DE ARAGONITA

Las teorías que permiten explicar la precipitación y la formación de las capas de aragonita en lugar de una precipitación de calcita son diversas (Busenberg y Plummer, 1986; Kitano y

Kawasaki, 1958; Kitano *et al.*, 1962;). Hay tres factores principales que se han identificado en el agua de las terrazas de aragonita de Tamiahua. El primer factor es la temperatura que es mayor a los 70 °C; cuando la temperatura es mayor a los 40 °C, la aragonita precipitará sin importar la composición del fluido (Folk, 1994). El segundo factor es la relación molar Mg/Ca que es superior a 1:1 (Renault y Jones, 1997), es decir, el contenido molar de Mg es superior al del Ca en el agua. El tercer y último factor es el contenido de Sr presente en el agua y en la estructura de la aragonita. El contenido de estroncio en la aragonita es relativamente alto (Tabla 5.3), dado que se encuentra como elemento mayor, presente en al menos 1 %. Esta composición se ha observado en aragonita formada en manantiales calientes de fuentes no marinas como en los travertinos de Rapolano Terme, Italia (Guo y Riding, 1998), donde la aragonita incorporaba aproximadamente 1 % de estroncio a su estructura. El ion Ca^{2+} tiene un número de coordinación de 9 en la estructura de la aragonita, mientras que la calcita tiene un número de coordinación 6 (Hurlbut y Klein, 1982). La distribución del Ca^{2+} en la calcita tiene un empaquetamiento cúbico, a diferencia del Ca^{2+} de la aragonita que tiene un empaquetamiento casi hexagonal. El Sr^{2+} tiene un tamaño ligeramente mayor al Ca^{2+} , al formar un enlace con el CO_3^{2-} tiende a formar una coordinación de 9, mayor a la que se formaría con el Ca^{2+} , lo que transforma el empaquetamiento de cúbico a hexagonal (Sunawana *et al.*, 2007). Una vez que la aragonita nuclea, el crecimiento estará controlado por la estructura, mientras que las condiciones de concentración de Sr y la temperatura no cambien.

Un factor que considerar es la coloración de las formaciones aragoníticas, dado que las laminaciones presentan diferentes coloraciones en especial blanco y azul en tonalidades claras y oscuras. Se pensaba que la coloración en la aragonita podría estar relacionada también al contenido de Sr, sin embargo, al comprobar el contenido de este elemento en diferentes muestras con coloración distinta, se comprobó que es muy similar. Al realizar una comparación del contenido en tierras raras (lantánidos) de las muestras con coloración contrastante (blanco y azul oscuro), se pudo comprobar que hay una diferencia notable en las muestras de diferente color. La coloración azulada parece estar relacionada con un contenido mayor en lantánidos, principalmente en tierras raras ligeras. La aragonita incolora (blanca) tiene un contenido menor ($\sum\text{REE} = 0.46$), mientras que los valores de la aragonita azul oscuro presenta un contenido mucho mayor ($\sum\text{REE} = 9.92$). El contenido en lantano en la muestra

Tami AC es ligeramente superior al de las otras tierras raras. La muestra TAMI BC tiene una abundancia mayor en todas las tierras raras respecto a TAMI AC y muestra una anomalía negativa en Eu (Figura 5.16). Esta anomalía puede deberse a la presencia de condiciones reductoras (Eu^{2+}) y a que los carbonatos no provienen de una fuente rica en plagioclasas, minerales que comúnmente concentran el europio por la compatibilidad del ion Eu^{2+} con el ion Ca^{2+} (Möller y Muecke, 1984). Las bandas más oscuras con el contenido en tierras raras más abundante puede relacionarse a pulsos hidrotermales más enriquecidos en estos elementos.

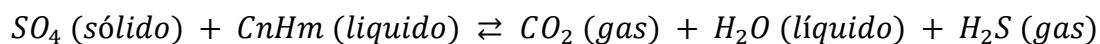
La Formación El Abra además de estar compuesta de calizas, contiene abundantes capas de anhidrita (Wilson y Ward, 1993), que inicialmente se pensó que podrían relacionarse con los sulfatos que se encuentran intercalados en las capas o en las estructuras carbonatadas de la Laguna de Tamiahua. Sin embargo, la información isotópica obtenida del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos y azufre nativo, nos indica que estos minerales superficiales no provienen de sulfatos evaporíticos de la secuencia sedimentaria profunda.

6.2.2. ISÓTOPOS ESTABLES DE CARBONO Y OXÍGENO

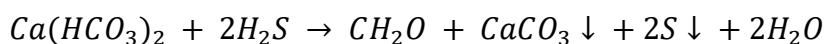
Los isótopos estables de carbono y oxígeno en aragonita no presentan variaciones significativas, lo que se sugiere que la composición química del fluido permanece constante a lo largo de la cristalización de este mineral. Aun cuando los valores isotópicos se localizan en tres posibles campos composicionales (Figura 5.17) correspondientes a creta, calizas marinas y sedimentos (Hudson, 1977), el carbonato disuelto en el fluido que da origen a la mineralización parece originarse a partir de la disolución de los carbonatos marinos mesozoicos de la formación El Abra ya que forman las plataformas carbonatadas características de los plays petroleros de la Provincia Tampico-Misantla. No podemos descartar la presencia de un pequeño componente de carbono procedente de las rocas generadoras de hidrocarburos como sería el caso de la Formación Pimienta.

Los manantiales termales de la zona de Tamiahua contienen H_2S , otorgándoles el característico olor a azufre, así mismo el H_2S puede estar relacionado a los hidrocarburos de pozos petroleros (Karimi y Moore, 2007). En caso de que existan hidrocarburos y un ambiente

reductor, la actividad bacteriana puede liberar H₂S al sistema mediante la siguiente reacción (Kempe y Thode, 1968; Hill, 1987; Kompani-Zare y Moore, 2001):



Esta reacción implica que los sulfatos en presencia de hidrocarburos pueden reducirse produciendo H₂S generando un ambiente de pH más ácido. Sin embargo, los carbonatos disueltos ayudan a neutralizar los fluidos aumentando el pH y el gas CO₂ generado se libera propiciando la precipitación de aragonita. Parte del CO₂ se integra al fluido participando en las reacciones de intercambio isotópico con el carbonato. Sin embargo, como los datos isotópicos nos alejan de esta hipótesis, se concluye que el azufre elemental que cubre la formación carbonatada se atribuye a la oxidación mediante actividad bacteriana del H₂S de origen profundo (Kele *et al.*, 2008; Startsev, 2017), siguiendo probablemente la siguiente ecuación:



Precipitando de esta manera azufre elemental y carbonato. Sin embargo, los datos isotópicos no nos permiten descartar la posibilidad de que haya una componente profunda de azufre de origen volcánico ni establecer de esta manera unívoca su origen.

6.3. MODELO CONCEPTUAL

La mezcla de los fluidos (agua meteórica y agua salobre) se realiza a profundidad, mismos que pasan por secuencias sedimentarias en los que se encuentran hidrocarburos propios de rocas almacén de sistemas petroleros como la Formación El Abra, estas formaciones contienen evaporitas intercaladas propias de ambientes marinos (Figura 6.8). Los fluidos son calentados a profundidad y ascienden por convección mediante las fallas y fracturas (propios de la Orogenia Larámide y vulcanismo post orogénico) generadas por eventos de extensión, en este proceso hay disolución de carbonatos de las unidades sedimentarias por las que ascienden, así como intercambio isotópico de carbono, oxígeno y azufre entre los fluidos y los componentes disueltos. Una vez en superficie los cambios de pH, de oxidación, actividad bacteriana y el escape de gases permite la precipitación de diferentes fases minerales como

el azufre elemental (que se oxida a sulfatos), aragonita y la liberación de gases de H₂S y de CO₂.

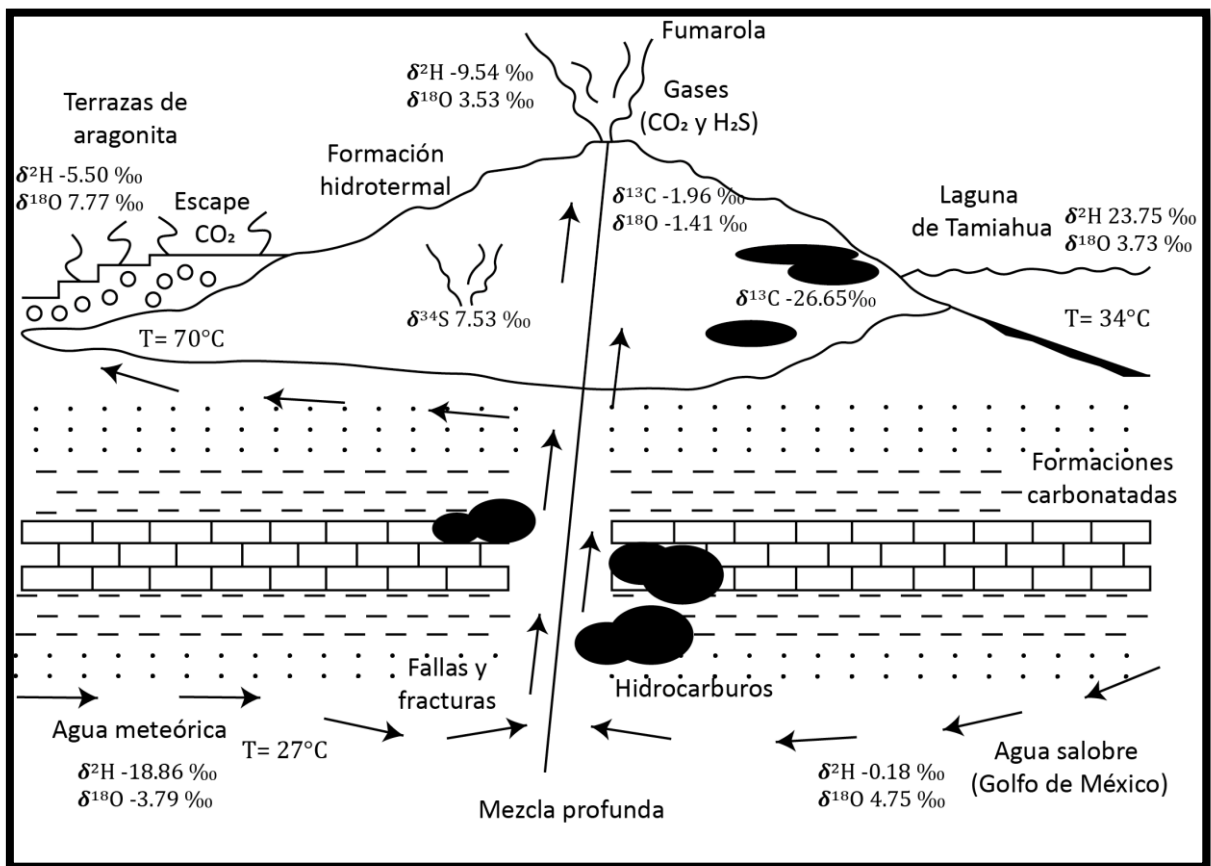


Figura 6.8. Diagrama de la ruta de los fluidos en el sistema hidrotermal de los travertinos en la Laguna de Tamiahua.

Al igual que en otras zonas cercanas a la costa de la Laguna de Tamiahua se pueden observar carpetas de chapopote sobre la formación carbonatada y en los costados, el ascenso de estos hidrocarburos mezclados con las formaciones carbonatadas se puede atribuir a los sistemas de fallas y fracturas generados por eventos de deformación durante el Cretácico-Paleógeno. El primer evento ocurrió por el magmatismo generado durante la deformación Larámide, que determinó estructuras tectónicas con orientación NW-SE. Posteriormente siguió un régimen lateral que predominó durante el Cenozoico (Morán-Zenteno *et al.*, 2005). Este sistema de fallas de deslizamiento transpresivo dextral y fracturas tuvieron también una orientación NW-SE (Aguayo-Camargo *et al.*, 2018), afectando a la Formación Chicontepec y originando nuevas vías de migración para los hidrocarburos. Estos eventos comparten una misma dirección NW-SE, que concuerda con la que presentan las fracturas identificadas en distintos puntos de las

formaciones carbonatadas (N05°W a N17°W). La fractura más grande atraviesa la formación a lo largo y la zona de la fumarola central (Figura 6.9).



Figura 6.9. Fractura que atraviesa la formación carbonatada con orientación NW-SE.

Estas fracturas y fallas son el medio por el que los fluidos ascienden a la superficie, permitiendo que las aguas de diferentes orígenes se mezclen durante el ascenso. Sin embargo, aún no queda completamente claro cómo es que en las terrazas de aragonita la temperatura es ≈ 70 °C mientras que las otras fuentes de aguas cercanas son menores a los 35 °C.

6.4. CONCLUSIONES

- Con base a los análisis realizados a las muestras recolectadas, la mineralogía representativa de las formaciones hidrotermales está constituida por aragonita, azufre, yeso, anhidrita, celestita, barita, calcita, cuarzo, ópalo, hematita y halita.
- La aragonita es el principal mineral que se identificó en la formación hidrotermal, es alta cristalinidad y se le atribuye un origen principalmente inorgánico. La precipitación de este carbonato se debe a varios factores entre los que se encuentran un alto contenido de Mg con relación al Ca en solución, alto contenido de Sr (>1 %) en la estructura de la aragonita y una temperatura ≈ 70 °C. Los cristales de calcita encontrados son de baja cristalinidad y se les atribuye un origen biogénico.
- De acuerdo con los resultados obtenidos para la microfábrica mineral, los isótopos estables de carbono y oxígeno y la temperatura obtenida en superficie, las formaciones aragoníticas de la costa de Tamiahua pueden clasificarse como travertinos principalmente de origen termogénico.
- La microfábrica dominante son las laminaciones fibrosas, formadas por cristales aciculares de aragonita, así como laminaciones finas y rítmicas a las que se atribuye un origen inorgánico.
- Las texturas dendríticas encontradas en la aragonita nos indican una rápida precipitación y condiciones de desequilibrio.
- El azufre nativo localizado a la base de las láminas de aragonita, se encuentra principalmente en las bandas onduladas (tipología 1) y donde hay mayor cantidad de sulfatos, mientras que la impregnación de hidrocarburos ocurre mayormente en bandas horizontales (tipología 3) coloreando a la aragonita de tonos oscuros, principalmente de pardo y negro.
- El azufre nativo parece estar relacionado con la emisión de H_2S presente en los hidrocarburos de pozos petroleros propios de la Faja de Oro, que en condiciones fisicoquímicas adecuadas y mediante la reducción por actividad bacteriana genera la precipitación de azufre nativo y carbonato de calcio.
- Las aguas recolectadas en los diferentes puntos de la zona de Tamiahua se clasificaron como cloruradas-sódicas potásicas. Las muestras Veta-01 Aragonita es la mezcla de al

menos dos fuentes de agua: la primera de origen meteórico y la segunda procedente de una fuente profunda enriquecida en deuterio.

- Las muestras de agua recolectadas tienen diferentes valores isotópicos, sin embargo, Veta-01 Laguna y Veta-01 Río tienen una composición similar, se encuentran enriquecidas en deuterio. La muestra Veta-01 Pozo es de origen meteórico, mientras que Veta-01 Aragonita y Fumarola tienen una composición similar a las aguas del Golfo de México.
- Los geotermómetros de SiO₂, Na-K y Na-K-Ca no proporcionaron una temperatura confiable por la pérdida de CO₂ que ocurre durante la deposición de los travertinos en las terrazas termales.
- El ascenso de los fluidos del sistema hidrotermal es mediante fracturas y fallas de orientación NW-SE de origen regional.
- El régimen dominado en el sistema hidrotermal es convectivo en una zona de extensión, caracterizado por ser de baja temperatura ≈70 °C.

6.5 RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar estudios sobre los microorganismos presentes en las orillas del sistema hidrotermal en contacto con la Laguna de Tamiahua, para comprobar si hay alguna relación entre la actividad biogénica de las bacterias y la precipitación mineral.
- Se recomienda realizar estudios mediante catodoluminiscencia en láminas de aragonita bandeada para verificar las diferencias composicionales (a escala microscópica) entre bandas y con ello descifrar la causa de la coloración de las laminaciones.
- Se recomienda realizar un análisis textural en muestras de azufre para verificar que las estructuras ovaladas de este mineral puedan estar relacionadas a actividad biogénica.
- Se recomienda realizar nuevos análisis de aguas considerando dos estaciones diferentes (principalmente verano e invierno) para los cambios isotópicos de H y O. En el condensado de la fumarola y en las aguas de las terrazas de aragonita para corroborar la temperatura teórica a profundidad, así mismo la obtención de isótopos de carbono en las emisiones de CO₂ para compararlos y relacionarlos con los valores isotópicos de la aragonita y los hidrocarburos. En el caso de las aguas de la laguna para verificar el alto contenido en deuterio y las diferencias estacionales que presenta.

7. REFERENCIAS

- ❖ Aguayo-Camargo, J.E., Arellano-Gil, J., Santillán-Piña, N., 2018. Prograding low-density turbidite systems and oil traps at the lower Paleogene Chicotepec Foreland Basin, East-Central Mexico. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, vol. XIX, 4, pp. 1-12.
- ❖ Anderson, G.M., Crerar, D.A., 1993. *Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model*. United Kingdom, Oxford University Press, pp. 197-208.
- ❖ Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, pp. 567-577.
- ❖ Arreola-Hernández, J.F., Viñas-Gómez, F., 1987. Estudio del nanoplancton calcáreo (cocolitofóridos y discoastéridos) del Mioceno medio de la formación Tuxpan, Cuenca Tampico-Misantla, México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología*, 1(1), pp. 88-97.
- ❖ Ault, W.U., Kulp J.L., 1959. Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16, pp. 201-235.
- ❖ Ayala-Castañares, A., García-Cubas, A., Cruz, R., Segura, R., 1969. Síntesis de los conocimientos de la geología marina de la Laguna de Tamiahua, Ver., México. *Mem. Simp. Intern. Lagunas Costeras*. México, UNAM-UNESCO, Ayala C. y F. B. Phleger, pp. 39-48.
- ❖ Barker, R.W., Blow, W.H., 1976. Biostratigraphy of some Tertiary formations in the Tampico-Misantla embayment, Mexico. *Journal of Foraminiferal Research*, 6(1), pp. 39-58.
- ❖ Beaudoin, G., Taylor, B.E., Rumble III, D., Thiemens, M., 1994. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cañon Diablo iron meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, pp. 4253-4255.
- ❖ Belt, B.C., 1925. Stratigraphy of the Tampico district of Mexico. *The American Association of Petroleum Geologist*, 9 (1), pp. 136-144.
- ❖ Besser, H., Mokadem, N., Redhaounia, B., Hadji, R., Hamad, A., 2018. Groundwater mixing and geochemical assessment of low-enthalpy resources in the geothermal field of southwestern Tunisia. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Intergration*, 3:16, pp. 1-16.
- ❖ Botello-Vázquez, A., 1978. Presencia de hidrocarburos fósiles en ecosistemas estuarinos del Golfo de México. *Rev. Biol. Trop.* 26 (supl. 1), pp. 135-151.
- ❖ Brogi, A., Capezzuoli, E., 2009. Travertine deposition and faulting. the fault-related travertine fissure-ridge at Terme S. Giovanni, Rapolano Terme (Italy). *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch)*, 98, pp. 931-947.
- ❖ Busenberg, E., Plummer, L.N., 1986. A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. In *studies in diagenesis*. Edited by F. A. Mumpton. United States Geological Survey, Bulletin 1578, pp. 139-168.
- ❖ Cantú-Chapa, A., 1971. La serie Huasteca (Jurásico medio-superior) del centro-este de México. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, 3(2), pp. 17-40.
- ❖ Cantú-Chapa, A., 1984. El Jurásico superior de Tamán, San Luis Potosí, este de México. Perrilliat, M.C. (Ed.), *Memoria Tercer Congreso Latinoamericano de Paleontología:*

- México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, pp. 207-215.
- ❖ Carrasco-Velázquez, B.E., 2011. Evaluación de paleokarsts en las plataformas calcáreas del Albiano Superior en México, Guatemala y Honduras. *Ingeniería, investigación y tecnología*, vol. 12, 2, pp. 165-178.
 - ❖ Carrillo-Bravo, J., 1961. Geología del anticlinorio Huizachal-Peregrina al NW de Ciudad Victoria, *Boletín Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 13 (1 y 2), pp. 1-98.
 - ❖ Carrillo-Bravo, J., 1971. La Plataforma Valles-San Luis Potosí. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 23(1-6), p. 102.
 - ❖ Chacko, T., Cole, D.R., Horita, J., 2001. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems: Stable Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 43, pp. 1-81.
 - ❖ Chafetz, H.S., Patrick, F.R., Utech, N.M., 1991. Microenvironmental controls on mineralogy and habit of CaCO₃ precipitates: An example from an active travertine system. *Sedimentology* 38, pp. 107-126.
 - ❖ Chmielewski, A.G., Wierchnicki, R., Derda, M., Mikolajczuk, A., 2002. Sulfur isotope composition of selected polish coals. *Nukleonika*, vol. 47, supplement 1, pp. 67-68.
 - ❖ Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretations. *Chem. Geol.*, vol. 28 pp. 199-260.
 - ❖ Clayton, R.N., Friedman, I., Graf, D.L., Mayeda, T.K., Meents, W.F., Shimp, N.F., 1966. The origin of saline formation Waters. *Journal of Geophysical Research*, vol. 71, 16, pp. 3869-3882.
 - ❖ Cole, W.S., 1927. A foraminiferal fauna from the Guayabal Formation in Mexico. *Bulletins of American Paleontology*, 14(51), pp. 1-46.
 - ❖ Coplen, T.B., Brand, W.A., Gehre, M., Gröning, M., Meijer-Harro, A.J., Toman, B., Verkouteren, R.M., 2006. New guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ measurements. *Analytical Chemistry* 78, pp. 2439-2441.
 - ❖ Coplen, T., 1988. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* vol. 72, pp. 293-297.
 - ❖ Cortés, A., Durazo, J., Farvolden, R.N., 1997. Studies of isotopic hydrology of the basin of Mexico and vicinity: annotated bibliography and interpretation. *Journal of Hydrology*, vol. 198, pp. 346-376.
 - ❖ Craig, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 3, pp. 53-92.
 - ❖ Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, pp. 1702-1703.
 - ❖ Craig, H., 1963. The isotope geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Nuclear Geology in Geothermal Areas, Italy, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio de Geologia Nucleare*, pp. 17-53.
 - ❖ Crapanzano, L., 2006. Polymorphism of sulfur: Structural and dynamical aspects. *Physics. Université Joseph-Fourier-Grenoble I*, pp. 1-194.
 - ❖ Cruz-Luque, M.M., Urban-Rascon, E., Aguilera, R.F., Aguilera, R., 2018. Mexican unconventional plays. *Geoscience, Endowment, and Economic Considerations: SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, pp. 1-17.

- ❖ Cruz-Orozco, R., 1966. Sedimentología de la Laguna de Tamiahua, Ver., México. Tesis Instituto Politécnico Nacional, pp. 1-100.
- ❖ Custodio, E., Llamas, M.R., 1983. Hidrología subterránea, España, Omega, pp. 221-230.
- ❖ Davis, J.B., Kirkland, D.W., 1979. Bioepigenetic sulfur deposits. *Economic Geology*, vol. 74, pp. 462-468.
- ❖ Dumble, E.T., 1912. Tertiary deposits of eastern Mexico, *Science, New Ser.* 35, pp. 906-908.
- ❖ Dumble, E.T., 1915. Some events in the Eogene history of the present coastal area of the Gulf of Mexico in Texas and Mexico. *Jour. Geology*, vol. 23, pp. 481-498.
- ❖ Dumble, E.T., 1918. Geology of the northern end of the Tampico embayment area. *Sciences, Proc. California Acad.*, vol. 8, pp. 142-143.
- ❖ Epstein, S., Mayeda T., 1953. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 4, pp. 213-224.
- ❖ Erdlac, R.J. Jr., 2011. A geologic systems-based classification for geothermal energy. AAPG/SPE/SEG Hedberg Conference "Enhance Geothermal Systems", pp. 1-4.
- ❖ Escalera-Alcocer, J. A., 2010. Estrategia, logros y desafíos de la exploración petrolera en México. *Academia de Ingeniería, México*, pp. 1-70.
- ❖ Estrada, E., Vielma, M., Morales-Cerón, J., Estrada, J., Tineo, F., Gómez, G., 2010. Turbidite Chicontepec formation, channel Chicontepec, Mexico: A diagenetic and petrophysical study to optimize completions in the Corralillo area. *Society of Petroleum Engineers, SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 1-3 December, Lima, Peru, pp. 1-25.
- ❖ Excursión C-16, 1956. Congreso Geológico Internacional, Vigésima Sesión, México, p. 94.
- ❖ Ferrari, L., Tagami, T., Eguchi, M., Orozco-Esquivel, M.T., Petrone, C.M., Jacobo-Albarrán, J., López-Martínez, M., 2005. Geology, geochronology and tectonic setting of late Cenozoic volcanism along the southwestern Gulf of Mexico: The Eastern Alkaline Province revisited. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 146, pp. 284-306.
- ❖ Folk, R.L. 1994. Interaction between bacteria, nanobacteria, and mineral precipitation in hot springs in central Italy. *Geographic physique et Quaternaire*, vol. 48, pp. 233-246.
- ❖ Ford, T.D., Pedley, H.M., 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Sciences Rev.* 41, pp. 117-175
- ❖ Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal system. *Geothermics*, vol. 5, 41-50.
- ❖ Fournier, R.O., 1979. A revised equation for Na-K geothermometer. *Geoth. Res. Council, Trans.*, vol. 3, pp. 221-224.
- ❖ Fournier, R.O., Potter II, R.W., 1979. Magnesium correction to Na-K-Ca geothermometer. *Geochim. Cosmochim., Acta*, 43, pp. 1543-1550.
- ❖ Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural Waters. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 37, pp. 1255-1275.
- ❖ Friedman, I., 1953. Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 4, pp. 89-103.
- ❖ Friedman, I., 1970. Some investigations of the deposition of travertine from Hot Springs I. The isotopic chemistry of a travertine-depositing spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 34, pp. 1303-1315.

- ❖ Garlick, G.D., 1969. The stable isotopes fractionation in igneous rocks. *Earth Planet Sci Lett*, pp. 361-368.
- ❖ Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica, Acta*. 52, pp. 2749-2765.
- ❖ Giggenbach, W.F., Stewart, M.K., 1982. Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal areas. *Geothermics*, vol. 11, 2, pp. 71-80.
- ❖ González-García, R., Holguín-Quiñones, N., 1992. Las rocas generadoras de México. *Boletín AMGP*, vol. XLII, 1, pp. 16-30.
- ❖ Gregory, R.T., Criss, R.E., 1986. Isotopic exchange in open and closed systems. *Rev. Mineral* 16, pp. 91-127.
- ❖ Grinenko, V.A., 1962. Preparation of sulfur dioxide for isotopic analysis. *Zeits. Neorgan. Khimii*, vol. 7, pp. 2478-2483.
- ❖ Guo, L., Riding, R., 1998. Hot-Spring travertine facies and sequences, late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology*, 45, pp. 163-180.
- ❖ Heim, A., 1926. Notes on the Jurassic of Tamazunchale (Sierra Madre Oriental, México). *Eclogae Geologica Helvetiae*, 20(1), pp. 84-87.
- ❖ Henley, R.W., Ellis, A.J., 1983. Geothermal systems ancient and modern: A geochemical review. *Earth-Science Reviews*, vol. 19, pp. 1-50.
- ❖ Hill, C. A., 1987. Geology of Carlsbad Caverns and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas. *New Mexico Bureau Mines and Mineral Resources Bulletin*, vol. 117, p. 150.
- ❖ Hoefs, J., 1997. Stable isotope geochemistry. Germany, Springer (Ed.), pp. 28-60.
- ❖ Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, pp. 3425-3437.
- ❖ Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestones lithification. *Journal of the Geological Society of London*, vol. 133, pp. 637-660.
- ❖ Hurlbut, C.S., Klein, C., 1982. *Manual de mineralogía de Dana, España, Reverté (Ed.), 3ra edición*, pp. 229-358.
- ❖ Ibrahim, K.M., Makhlof, I.M., El Naqah, A.R., Al-Thawabteh, S.M., 2017. Geochemistry and stable isotopes of travertine from Jordan Valley and Dead Sea areas. *Minerals*, vol. 7, 82, pp. 1-17.
- ❖ Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 1985. Análisis metodológico de las técnicas geoquímicas empleadas en prospección geotérmica. España, pp. 13-200.
- ❖ Jennette, D., Wawryniec, T.F., Fouad, K., Meneses-Rocha, J., Holtz, M.H., Sakurai, S., Talukdar, S., Grimaldo, F., Muñoz, R., Lugo, J.E., Barrera, D., Williams, C., Escamilla, A., Dutton, S.P., Ambrose, W.A., Dunlap, D.B., Bellian, J.A., Guevara, E.H., 2002. Play-elements characterization of the Miocene and Pliocene Veracruz Basin, Southeastern Mexico. *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, vol. 52, pp. 441-453.
- ❖ Jones, B., Renaut, R.W., 2010. Calcareous spring deposits in continental settings. Alonso-Zarza, A. M., Tanner, L. H. (Eds.), *Carbonates in Continental Settings. Facies Environments and Processes*. Amsterdam, Elsevier, pp. 177-224.
- ❖ Jones, G.E., Starkey, R.L., Feely, H.W., Kulp, J.L., 1956. Biological origin of native sulphur in salt domes of Texas and Louisiana. *Science* 123, pp. 1124-1125.

- ❖ Karimi, H., Moore, F., 2008. The source and heating mechanism for Ahram, Mirahmad and Garu thermal springs, Zagros Mountains, Iran. *Geothermics*, 37, pp. 84-100.
- ❖ Karingithi, C.W., 2013. Chemical geothermometers for geothermal exploration. *Exploration for geothermal Resources*, UNU-GTP, GDC, and KenGen, Kenya, pp. 1-12.
- ❖ Kele, S., Demény, A., Siklósy, Z., Németh, T., Tóth, M., Kovács M.B., 2008. Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sedimentary Geology*, 211, pp. 53-72.
- ❖ Kellogg, W.W., Cadle, R.D., Allen E.R., Lazrus, A.L., Martell E.A., 1972. The sulfur cycle. *Science*, vol. 175, 4022, pp. 587-596.
- ❖ Kempe, A.L.W., Thode, H.G., 1968. The mechanism of bacterial reduction of sulfate and sulfite from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, pp. 71-91
- ❖ Kim, S.T., O'Neil, J. R., Hillaire-Marcel, C., Mucci, A., 2007. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg²⁺ concentration. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 71, pp. 4704-4715.
- ❖ Kitano, Y., Kawasaki, N., 1958. Behaviour of strontium in the progress of calcium carbonate separation from a bicarbonate solution. *Nagoya University Journal of Earth Science*, vol. 6, pp. 43-74.
- ❖ Kitano, Y., Park, K., Hood, D.W., 1962. Pure aragonite synthesis. *J. Geophys. Res.*, 67, pp. 4873-4874.
- ❖ Kompani-Zare, M., Moore, F., 2001. Chemical thermometry and origin of the Dalaki mineral springs, Boshehr Province, Iran. *J. Hydrol. (NZ)* 40, pp. 189-204.
- ❖ Lau, G.E., Cosmidis, J., Grasby, S.E., Trivedi, C.B., Spear, J.R., Templeton, A.S., 2017. Low-temperature formation and stabilization of rare allotropes of cyclooctasulfur (β -S₈ and γ -S₈) in the presence of organic carbon at a sulfur-rich glacial site in the Canadian High Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 200, pp. 218-231.
- ❖ Laya, H.A., De la Peña, J.A., Benayas, J., 1992. Neofomed aragonite in clay soils on Keuper materials from east-central Spain. *J. Soil Sci.*, 43, pp. 401-407.
- ❖ Lindgren, W., 1933. *Mineral deposits*. New York, McGraw-Hill, 4th edition, pp. 154-165.
- ❖ López-Ramos, E., 1956. Terciario marino del este de México. *XX Congreso Geológico Internacional*, México, D.F. Excursiones C-16, p. 94.
- ❖ López-Ramos, E., 1979. *Geología de México*. Tomo II, 2da Edición, Secretaría de Educación Pública, pp. 445-454.
- ❖ MacNamara, J., Thode, H. G., 1950. Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulphur. *Phys. Rev.*, pp. 78-307.
- ❖ Maldonado-Lee, J.M., Rosales-Franco, E., Hernández-Loredo, A., Serrano-Gómez, F.J., Membrillo-Ortega, H., Tinajera-Fuentes, E., 2004. Carta Geológico-Minera Tamiahua F14-9, Veracruz. Escala 1:250 000. Servicio Geológico Mexicano. INEGI, 2da edición.
- ❖ Martínez-Serrano, R.G., 1993. Caractérisation minéralogique, géochimique et isotopique du champ géothermique de Los Humeros, México. Thèse Doct. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, pp. 232.
- ❖ Mendiola, J., 1965. Estudio geológico de la porción norte de la Cuenca de Chicontepec. Estado de San Luis Potosí, *Geología y Metalurgia*, vol. 2, 12, pp. 18-61.
- ❖ Meyer, B, 1976. Elemental sulfur. *Chemical Reviews*, vol. 76, 3, pp. 367-388.
- ❖ Moeck, I.S., 2014. Catalog of geothermal play types base on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37, pp. 867-882.

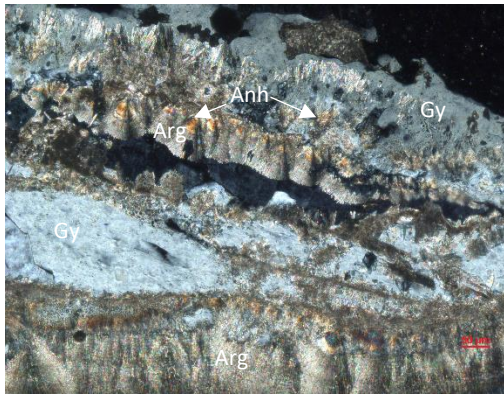
- ❖ Moeck, I.S., Beardsmore, G., 2014. A new “geothermal play type” catalog: Streamlining exploration decision making. Proceedings, Thirty-Ninth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, pp. 1-8.
- ❖ Möller, P., Muecke, G.K., 1984. Significance of Europium anomalies in silicate melts and crystal-melt equilibria: a re-evaluation. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 87, pp. 242-250.
- ❖ Morán-Zenteno, D.J., Cerca, M., Duncan-Keppie, J., 2005. La evolución tectónica y magmática cenozoica del suroeste de México: avances y problemas de interpretación. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, vol. LVII, 3, pp. 319-341.
- ❖ Morse, J.W., Wang, Q.W., Tsio, M.Y., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geology* 25, pp. 85-87.
- ❖ Muir, M.J., 1936. *Geology of the Tampico Region Mexico*. The American Association of Petroleum Geologist, United States of America, pp. 280.
- ❖ Nájera-Chiapa, H., 1952, Estudio de las formaciones del Eoceno en la Región de Poza Rica. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 4 (3-4), pp. 71-115.
- ❖ Nelson, C.S., Smith, A.M., 1996. Stable oxygen and carbon isotope compositional fields for skeletal and diagenetic components in New Zealand Cenozoic non-tropical carbonate sediments and limestones: A synthesis and review. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, vol. 39, pp. 93-107.
- ❖ Nier, A.O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.*, pp. 77-789.
- ❖ O’Neil, J.R., 1977. Stable isotopes in mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 2(1-2), pp. 105-123.
- ❖ Oppenheimer, C.H., 1961. Note on the formation of spherical aragonitic bodies in the presence of bacteria from Bahama Bank. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 23, pp. 295-296.
- ❖ Pacheco-Ávila, J., Cabrera-Sansores, A., 2003. Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Ingeniería*, 7-2, pp. 47-54.
- ❖ Padilla y Sánchez, R.J., 1978. Geología y estratigrafía (Cretácico superior y límite suroeste del estado de Nuevo León). *Revista del Instituto de Geología*, 2(1), pp. 37-44.
- ❖ Pentecost, A., 2005. *Travertine*. London, United Kingdom, Springer (Ed.), pp. 11-240.
- ❖ Pentecost, A., Viles, H.A., 1994. A review and reassessment of travertine classification, *Géographie Physique et Quaternaire*, 48, pp. 305-314.
- ❖ Petróleos Mexicanos (PEMEX), 1988a. *Estratigrafía de la República Mexicana: Mesozoico*. Subdirección de Producción Primaria, Coordinación Ejecutiva de Exploración, informe interno, p. 229.
- ❖ Petróleos Mexicanos (PEMEX), 1988b, *Estratigrafía de la República Mexicana: Cenozoico*. Subdirección de Producción Primaria, Coordinación Ejecutiva de Exploración, Informe inédito, p. 136.
- ❖ Petróleos Mexicanos (PEMEX), 2010. *Anexos. Reporte interno*.
- ❖ Petróleos Mexicanos (PEMEX), 2013. *Provincia Petrolera Tampico-Mizantla*. PEMEX Exploración y Producción, Subdirección de Exploración, pp. 1-48.
- ❖ Pinti, D.L., Castro, M.C., Shouakar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V.H., Hall, C.M., Hélie, J.F., Ghaleb, B., 2013. Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced

- by noble gas isotopes, $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Journal of vulcanology and geothermal research*, 249, pp. 1-11.
- ❖ Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Trans. Am. Geophys. Union*, vol. 25, pp. 914-923.
 - ❖ Pohl, W.L., 2011. *Economic geology principles and practice: Metals, minerals, coal and hydrocarbons-introduction to formation and sustainable exploitation of mineral deposits*. United States of America, Wiley-Blackwell (Ed.), pp. 1-663.
 - ❖ Powell, T., Cumming, W., 2010. *Spreadsheets for geothermal water and gas geochemistry*. Proceedings, Thirty-fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, pp. 1-10.
 - ❖ Prol-Ledesma, R.M, Morán-Zenteno, D.J., 2019. Heat flow and geothermal provinces in Mexico. *Geothermics*, vol. 78, pp. 183-200.
 - ❖ Rafter, T.A., Wilson, S.H., Shilton, W.B., 1958. Sulphur isotopic variations in nature-6: Sulphur isotopic measurements on the discharge from fumaroles on White Island. *N.Z. J. Sci*, vol. 1, pp. 154-171.
 - ❖ Reitner, J., 1993. Modern cryptic microbialite/metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia) formation and concepts. *Facies*, 29, pp. 3-40.
 - ❖ Renault, R.W., Jones, B., 1997. Controls on aragonite and calcite precipitation in hot springs travertines at Chemurkeu, Lake Bogoria, Kenya. *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. 34, pp. 801-818.
 - ❖ Révész, K.M., Landwehr, J.M., 2002. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of CaCO_3 measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry statistical evaluation and verification by application to Devils Hole Core DH-11 Calcite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, pp. 2102-2114.
 - ❖ Révész, K.M., Landwehr, J.M., Keybl, J., 2001. Measurement of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic ratios of CaCO_3 using a Thermoquest Finnigan GasBench II Delta Plus XL continuous flow isotope ratio mass spectrometer with application to Devils Hole core DH-11 calcite, U.S. Geological Survey, Open-File Report, pp. 1-257.
 - ❖ Rezaie, M., Aghajani, H., 2013. A new combinational terminology for geothermal systems. *International Journal of Geosciences*, vol. 3, pp. 43-48.
 - ❖ Riccioni, R.M., Brock, P.W.G., Schreiber, B.C., 1996. Evidence for early aragonite in paleo-lacustrine sediments. *Journal of Sedimentary Research*, vol. 66, pp. 1003-1010.
 - ❖ Rodríguez-Berriguete, A., Alonso-Zarza, A.M., Cabrera, M.C., Rodríguez-González, A., 2012. The Azuaje travertine: an example of aragonite deposition in a recent volcanic setting, N Gran Canaria Island, Spain, *Sedimentary Geology*, 277-278, pp. 61-71.
 - ❖ Román, R.J., Holguín, Q.N., 2001. Subsistemas generadores de la región norte de México. *Boletín AMGP*, vol. XLIX, 1-2, pp. 68-84.
 - ❖ Sakai, H., 1983. Sulfur isotope exchange rate between sulfate and sulfide and its application. *Geothermics*, vol. 2, 2-3, pp. 111-117.
 - ❖ Salas, G.P., 1949. Geology and development of Poza Rica oil field, Veracruz, Mexico, *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, vol. 33, pp. 385-409.
 - ❖ Santos-Llorente, J., 1988. Episodios Petroleros, *Petróleos Mexicanos*, 50 aniversario, pp. 21-25.

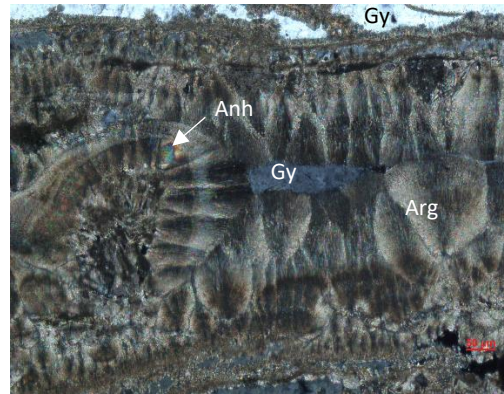
- ❖ Sassen, R., Chinn, E.W., McCabe, C. 1988. Recent hydrocarbon alteration, sulfate reduction and formation of elemental sulfur and metal sulfides in salt domes cap rock. *Chemical Geology*, vol. 74, pp. 57-66.
- ❖ Seal II, R.R., 2006. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 61, pp. 633-677.
- ❖ Shanks III, W.C., Böhlke, J.K., Seal II, R.R., 1995. Stable isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal systems: Interactions between fluids, minerals, and organisms. *Geophysical Monograph*, 91, pp. 194-221.
- ❖ Sharp, Z.D., 2017. Principles of stable isotope geochemistry, 2nd Edition, pp. 28-160.
- ❖ Sheppard, S.M.F., 1986. Chapter 6. Characterization and isotopic variations in natural waters. *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*, pp. 165-184.
- ❖ Silverman, S.R., 1951. The isotope geology of oxygen: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 2, pp. 26-42.
- ❖ Simmons, S.F., 2013. Fluid-Mineral equilibria in Great Basin geothermal systems: Implications for chemical geothermometry. *Proceedings, Thirty-Eight Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, United States of America*, pp. 1-8.
- ❖ Startsev, A.N., 2017. The reaction mechanisms of H₂S decomposition into hydrogen and sulfur: Application of classical and biological thermodynamics. *Journal of Thermodynamics & Catalysis*, vol. 2, issue 2, pp. 1-8.
- ❖ Strelbitskaya, S., 2005. Interpretation of chemical composition of geothermal fluid from the geothermal field of Baransky volcano, Iturup Island, Russia. *UNU-GTP*, 17, pp. 333-351.
- ❖ Sunawana, I., Takahashi, Y., Imai, H., 2007. Strontium and aragonite-calcite precipitation. *Journal of mineralogical and petrological sciences*, vol. 102, pp. 174-181.
- ❖ Suter, M., 1990. Geología de la hoja de Tamazunchale, Estado de Hidalgo, Querétaro y San Luis Potosí, Escala 1: 100 000. Universidad Nacional Autónoma de México, *Revista del Instituto de Geología*, (22), p. 55.
- ❖ Tapia-Fernández, H.J., 2013. Análisis composicional de sedimentos recientes en las playas de Tamiahua y Tuxpan, Golfo de México: Implicación sobre su procedencia. Universidad Nacional Autónoma de México, *Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología*, México, pp. 59-62.
- ❖ Taylor, H.P., 1967. Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits, in Barnes, H.L., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Rinehart and Winston, USA, pp. 109-142.
- ❖ Tello, E., Verma, M.P., Tovar, R., 2000. Origin of acidity in the Los Humeros, Mexico, geothermal reservoir: *Proceedings World Geothermal Congress 2000*, pp. 2959-2967.
- ❖ Thode, H.G., 1970. Sulfur geochemistry and fractionation between coexisting sulfide minerals. *Min. Soc. Amer. Spec.*, 3, pp. 133-144.
- ❖ Thode, H.G., Kleerekoper, H., Mcelcheran, D., 1951. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. *Research, Loncl.* 4, pp. 581-582.
- ❖ Thode, H.G., Monster, J., Dunford, H.B., 1961. Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 25, pp. 159-174.
- ❖ Thode, H.G., Wanless, R.K., Wallough, R., 1954. The origin of native sulfur deposits from isotope fractionation studies. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, vol. 5, pp. 286-298.

- ❖ Urey, H.C., 1949. Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. *Science*, vol. 108, pp. 489-496.
- ❖ Vergara-Martínez, A., Zárate-López, J., De La Calleja-M., A., Jiménez-Hernández, A., 2000. Carta geológico-minera de Veracruz E14-3, escala 1:250 000 Estados de Oaxaca y Veracruz: Pachuca, Hidalgo, Consejo de Recursos Minerales, Informe Técnico, p. 74.
- ❖ Villatoro, J.A., 1932. Excursión C-16. *Bol. Petróleo*, 34 (1-3), 8; (4-6), 204 (Excursión C-16 del Congreso Geológico Internacional, 1956, p. 59).
- ❖ Wasson, J.T., Kallemeyn, G.W., 1988. Composition of chondrites: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Serie A.* 325, 1587, pp. 533-544.
- ❖ Webb, G.E., Jell, J.S., Baker, J.C., 1999. Cryptic intertidal microbialites in beachrock Heron Island, Great Barrier Reef: implication for the origin of microcrystalline beachrock cement. *Sedimentary Geology*, vol. 126, pp. 317-334.
- ❖ Wessel, G.R., 1994. Sulfur resources. *Industrial Minerals and Rocks. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., United States of America, Carr, D. D. (Ed.)*, pp. 1011-1048.
- ❖ Wilson, J.L., Ward, W.C., 1993. Chapter 4: Early Cretaceous carbonate platforms of northeastern and east-central Mexico. *Cretaceous Carbonate Platforms. American Association of Petroleum Geologists*, vol. 56, pp. 35-49.
- ❖ Wray, J.L., Farrington, D., 1957. Precipitation of calcite and aragonite. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, 9, pp. 2031-2034.
- ❖ Ziegenbalg, S.B., Brunner, B., Rouchy, J.M., Birgel, D., Pierre, C., Böttcher, M.E., Caruso, A., Immenhauser, A., Peckmann, J., 2010. Formation of secondary carbonates and native sulphur in sulphate-rich Messinian strata, Sicily. *Sedimentary Geology*, 227, pp. 37-50.

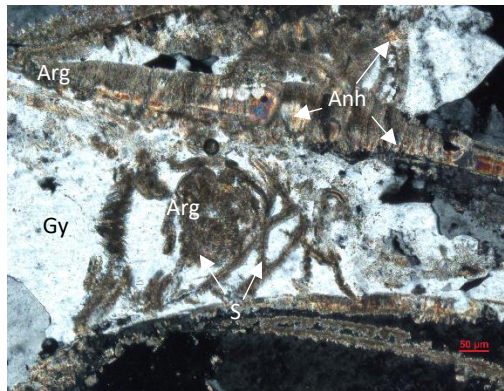
8. ANEXO: FOTOGRAFÍAS DE LÁMINAS PETROGRÁFICAS



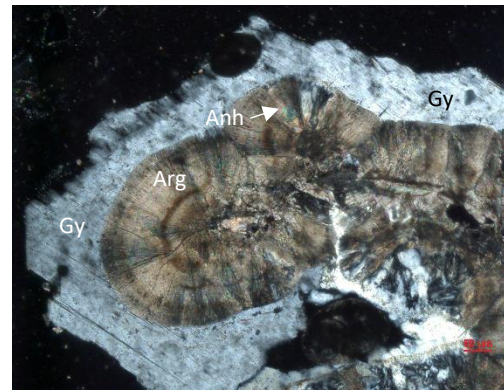
Tamiahua 1, imagen 1, a 10x nicols cruzados.



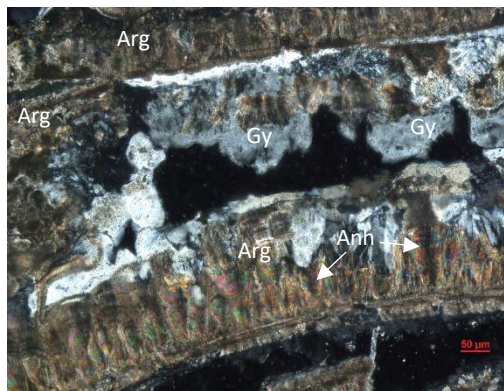
Tamiahua 1, imagen 2, a 10x luz polarizada.



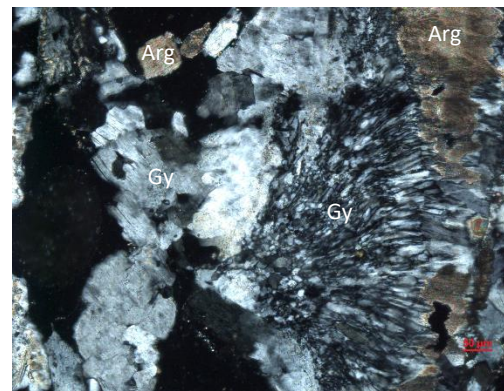
Tamiahua 1, imagen 3, a 10x nicols cruzados.



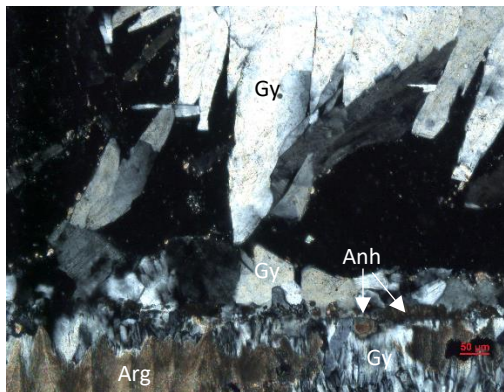
Tamiahua 1, imagen 4, a 10x nicols cruzados.



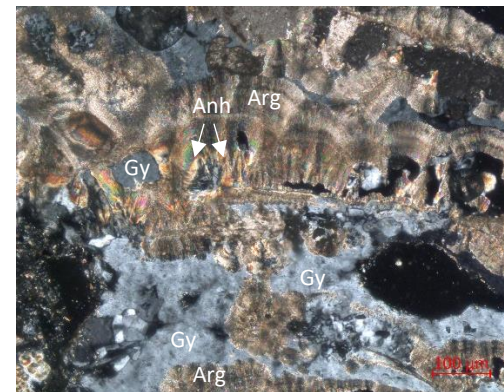
Tamiahua 1, imagen 5, a 10x nicols cruzados.



Tamiahua 1, imagen 6, a 10x nicols cruzados.

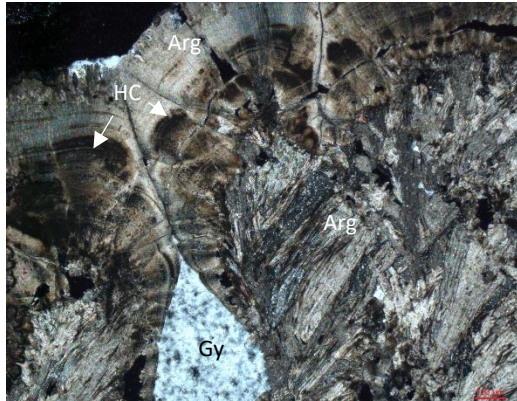


Tamiahua 1, imagen 7, a 10x nicols cruzados.

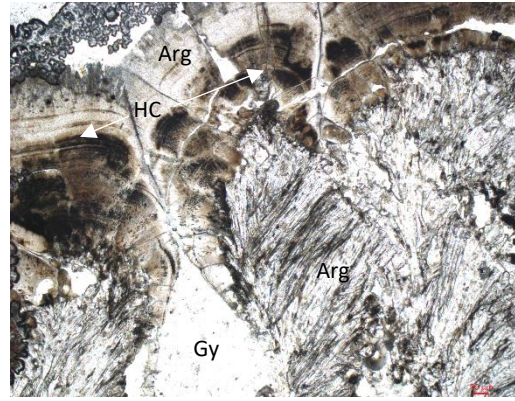


Tamiahua 1, imagen 8, a 10x nicols cruzados.

Figura 8.1. Fotografías de la lámina Tamiahua 1 a diferentes aumentos.



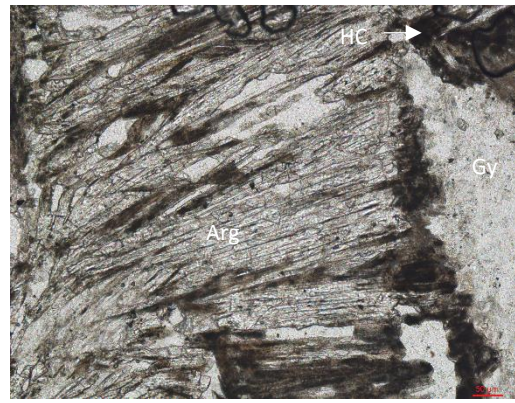
Tamiahua 1.2, imagen 1, a 5x nicols cruzados.



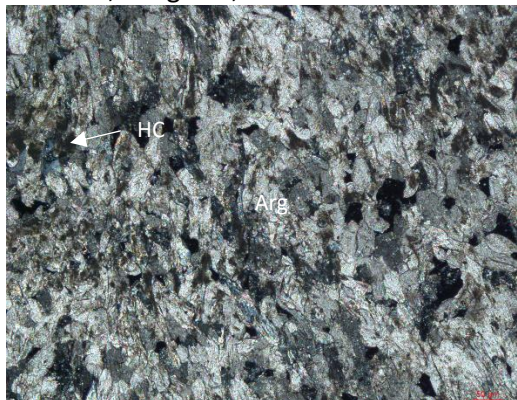
Tamiahua 1.2, imagen 1, a 5x luz polarizada.



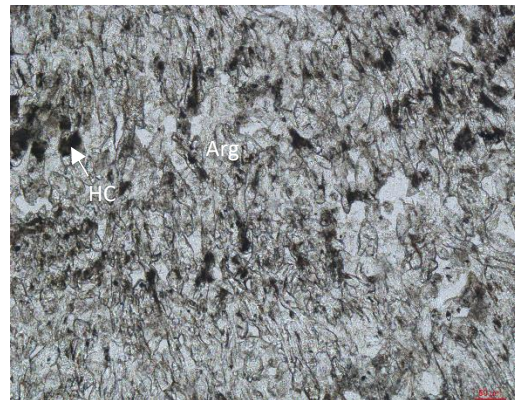
Tamiahua 1.2, imagen 2, a 10x nicols cruzados.



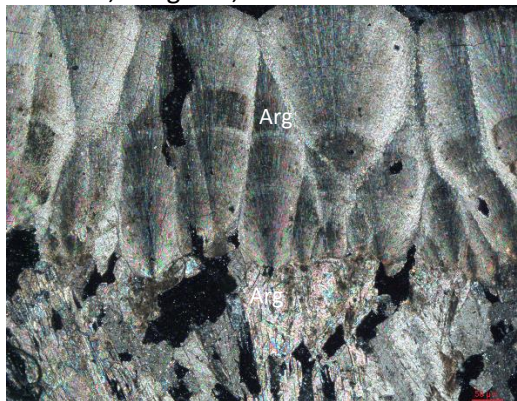
Tamiahua 1.2, imagen 2, a 10x luz polarizada.



Tamiahua 1.2, imagen 3, a 10x nicols cruzados.



Tamiahua 1.2, imagen 3, a 10x luz polarizada.

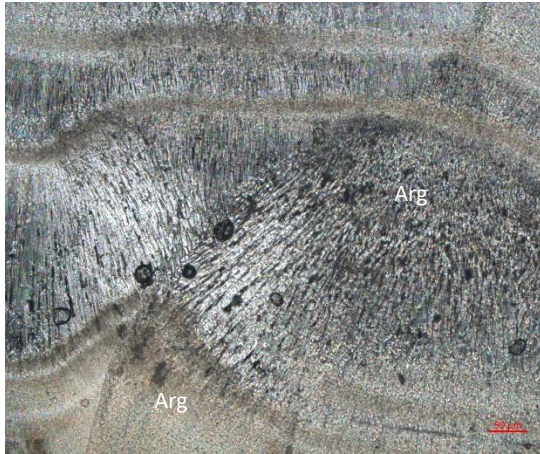


Tamiahua 1.2, imagen 4, a 10x nicols cruzados.

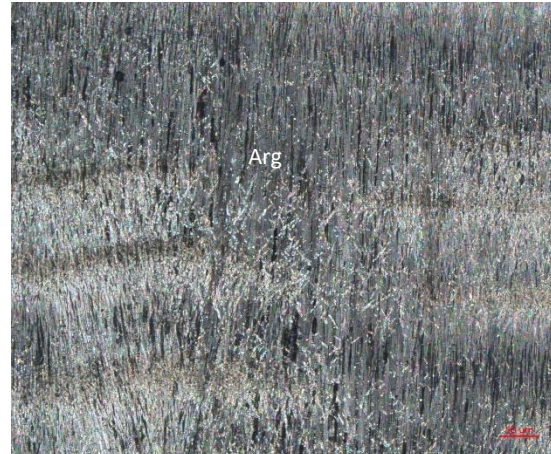


Tamiahua 1.2, imagen 4, a 10x luz polarizada.

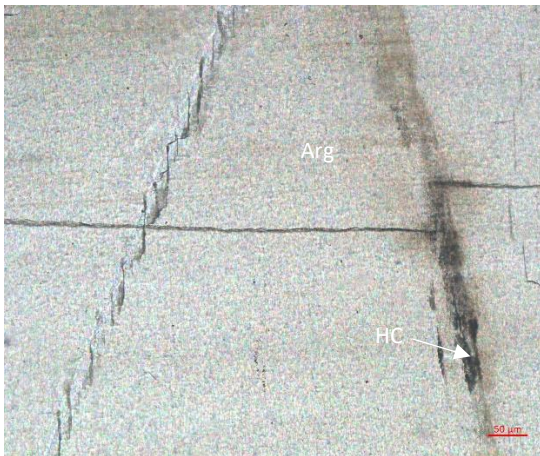
Figura 8.2. Fotografías de la lámina Tamiahua 1.2 a diferentes aumentos.



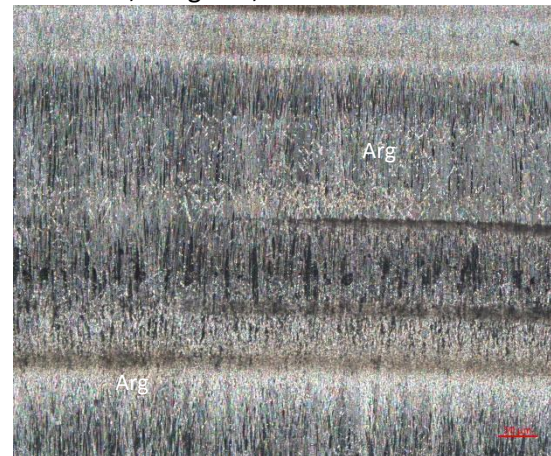
Tamiahuia 2, imagen 1, a 10x nicoles cruzados.



Tamiahuia 2, imagen 2, a 10x nicoles cruzados.

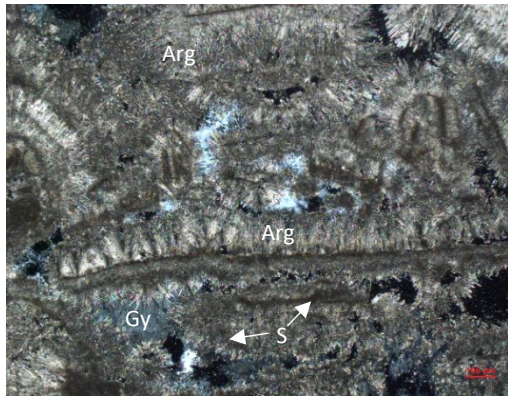


Tamiahuia 2, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.

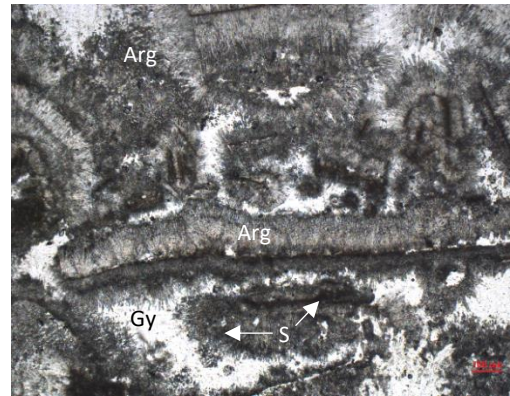


Tamiahuia 2, imagen 4, a 10x nicoles cruzados.

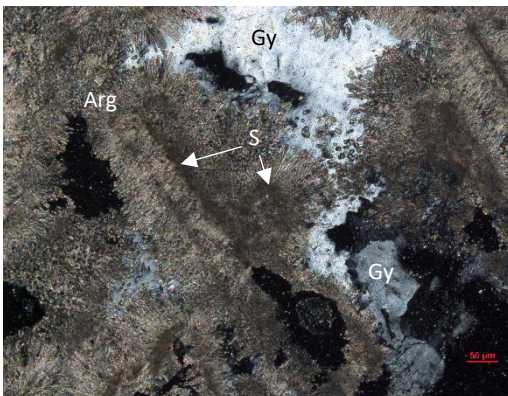
Figura 8.3. Fotografías de la lámina Tamiahuia 2 a diferentes aumentos.



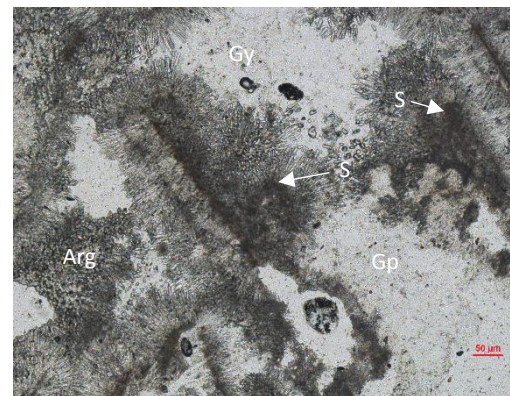
Tami 2.2, imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



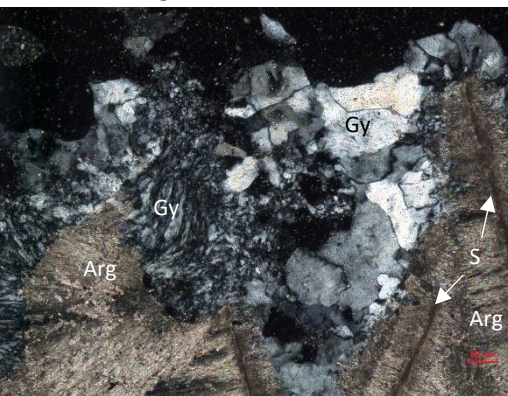
Tami 2.2, imagen 1, a 5x luz polarizada.



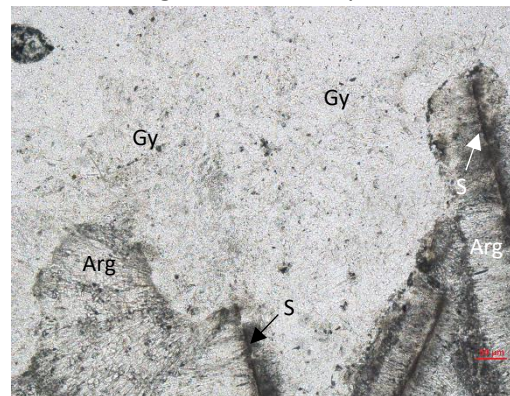
Tami 2.2, imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



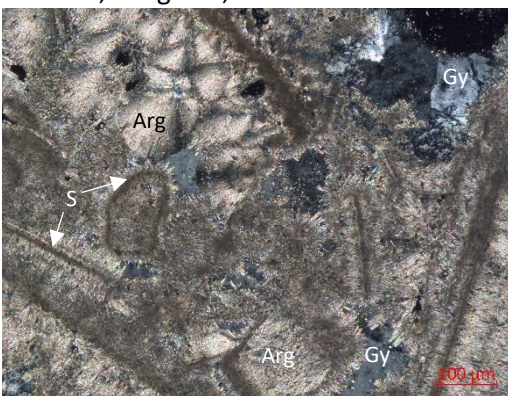
Tami 2.2, imagen 2, a 10x luz polarizada.



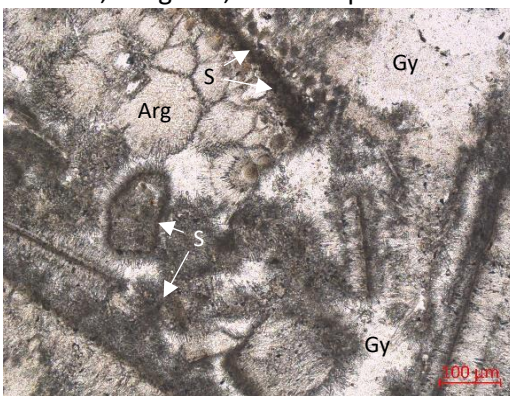
Tami 2.2, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



Tami 2.2, imagen 3, a 10x luz polarizada.



Tami 2.2, imagen 4, a 10x nicoles cruzados.



Tami 2.2, imagen 4, a 10x luz polarizada.

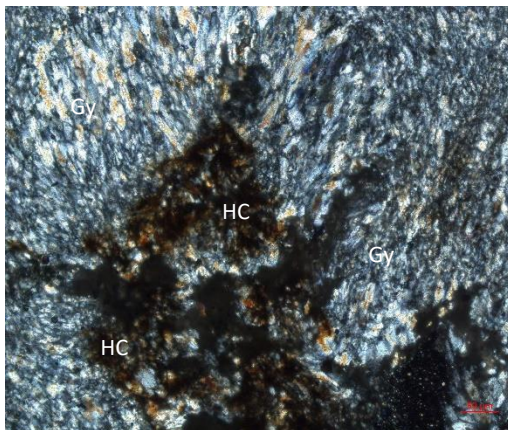
Figura 8.4. Fotografías de la lámina Tamiahua 2.2 a diferentes aumentos.



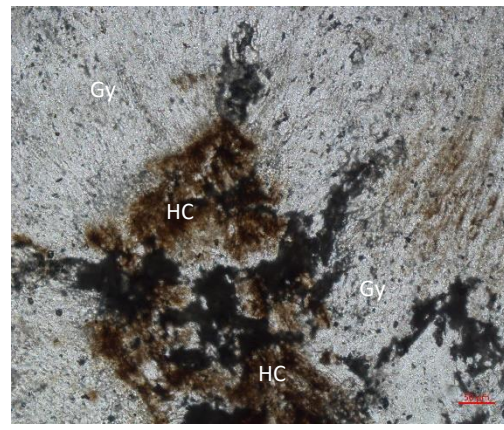
Tami 3.2, imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



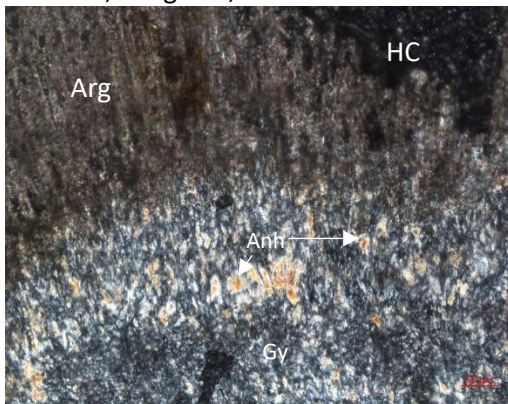
Tami 3.2, imagen 1, a 5x luz polarizada.



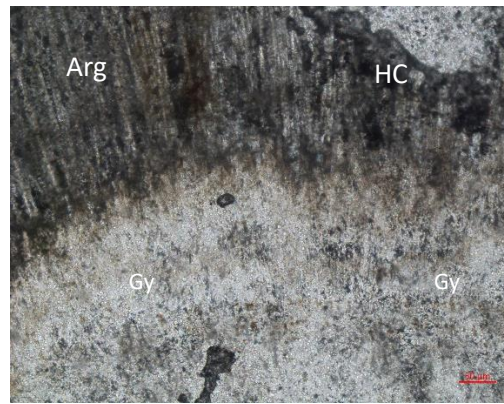
Tami 3.2, imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



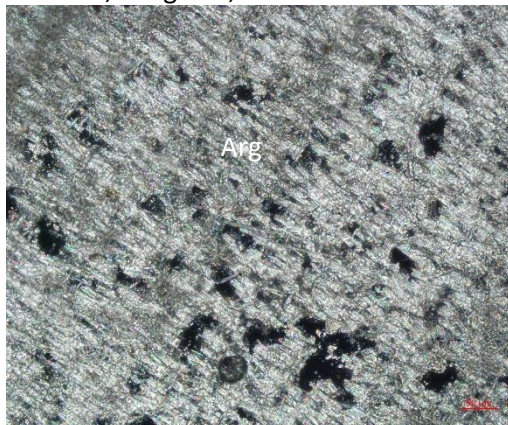
Tami 3.2, imagen 2, a 10x luz polarizada.



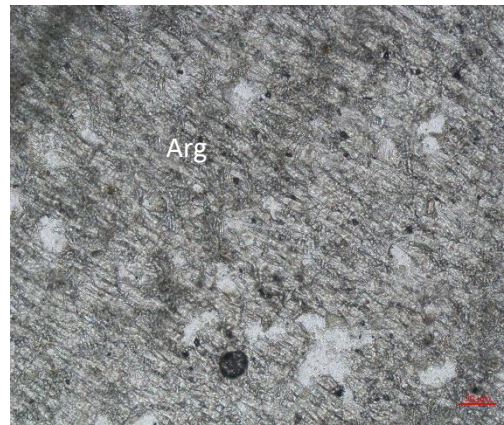
Tami 3.2, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



Tami 3.2, imagen 3, a 10x luz polarizada.

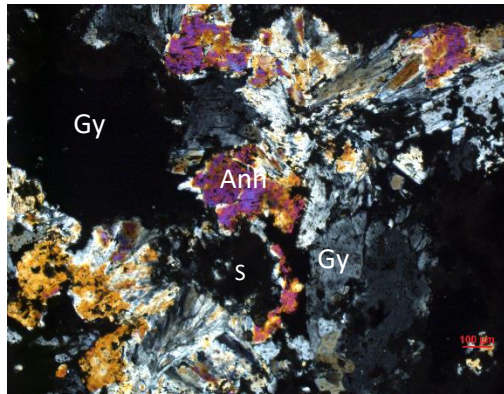


Tami 3.2, imagen 4, a 10x nicoles cruzados.

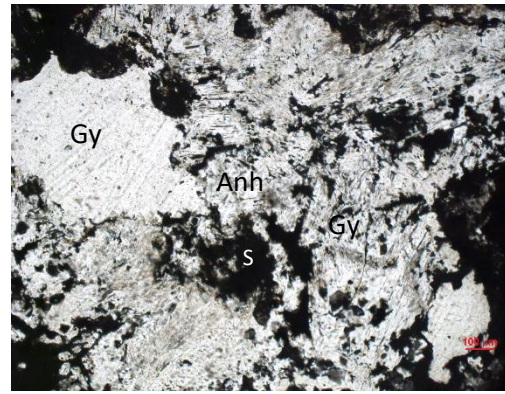


Tami 3.2, imagen 4, a 10x luz polarizada.

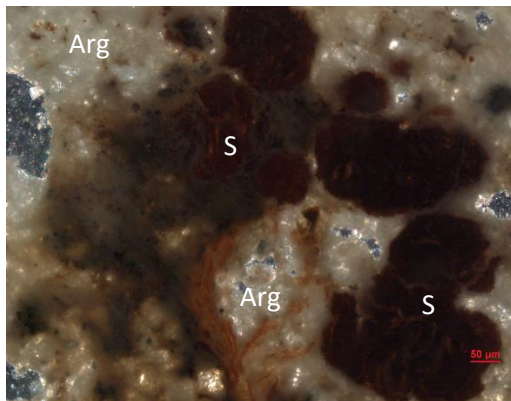
Figura 8.5. Fotografías de la lámina Tamiahua 3.2 a diferentes aumentos.



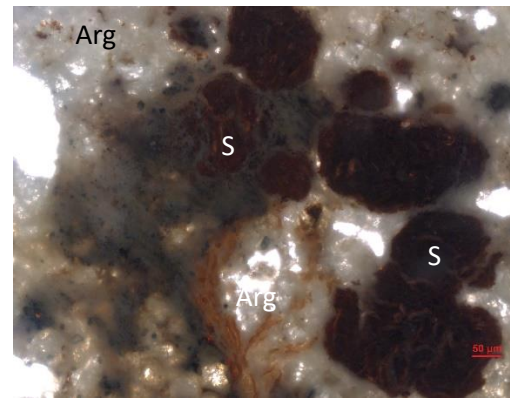
Tami 5.1(A), imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



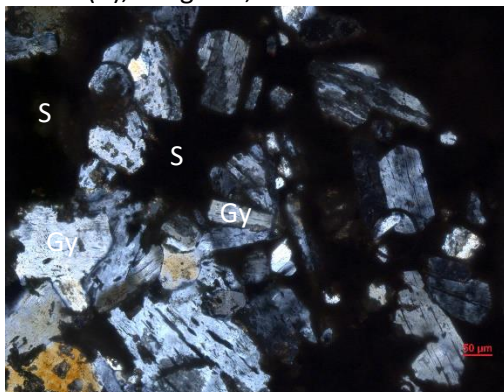
Tami 5.1(A), imagen 1, a 5x luz polarizada.



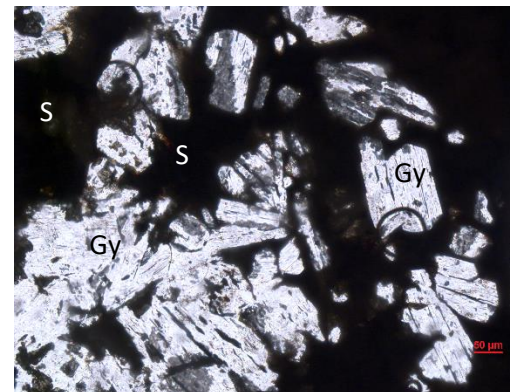
Tami 5.1(A), imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



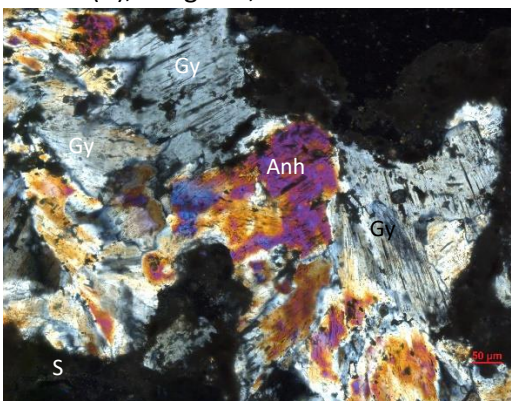
Tami 5.1(A), imagen 2, a 10x luz polarizada.



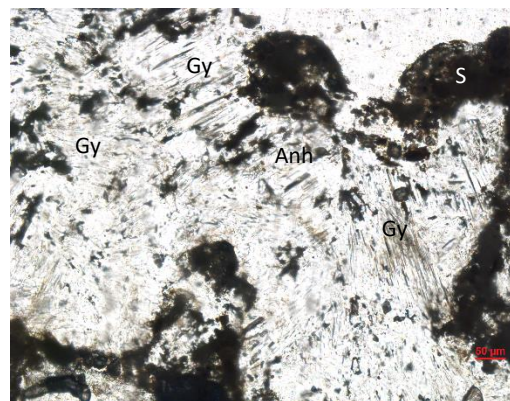
Tami 5.1(A), imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



Tami 5.1(A), imagen 3, a 10x luz polarizada.

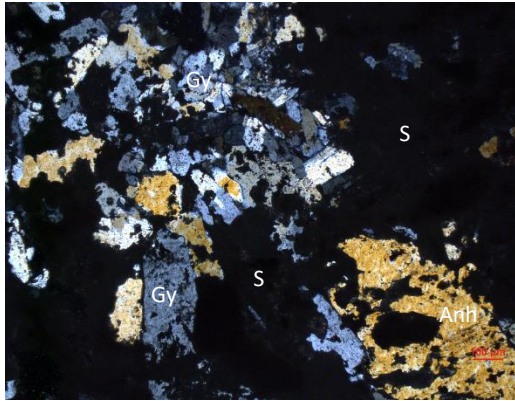


Tami 5.1(A), imagen 4, a 10x nicoles cruzados.

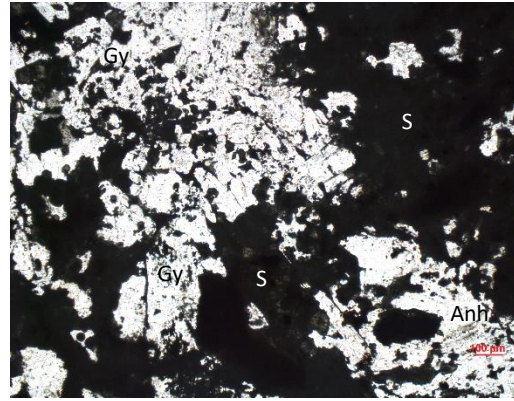


Tami 5.1(A), imagen 4, a 10x luz polarizada.

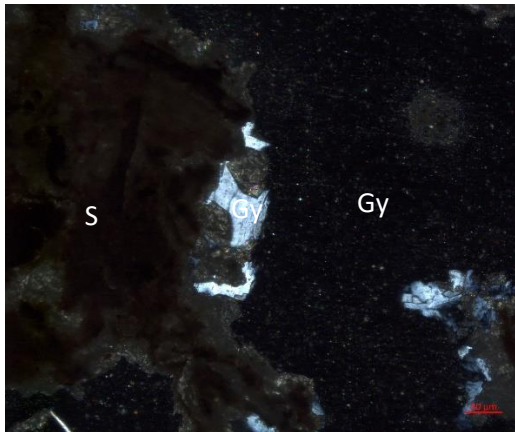
Figura 8.6. Fotografías de la lámina Tamiahua 5(A) a diferentes aumentos.



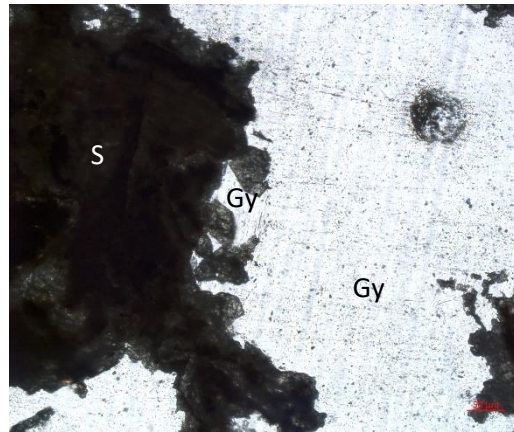
Tami 5.1(F), imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



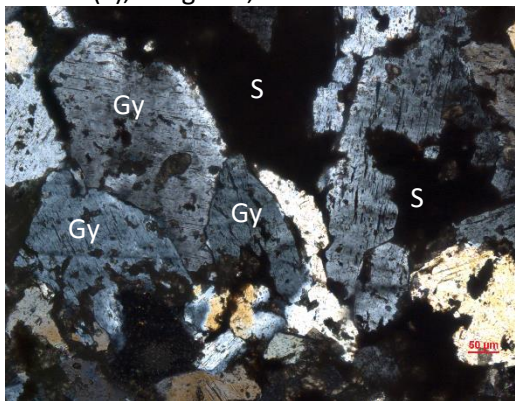
Tami 5.1(F), imagen 1, a 5x luz polarizada.



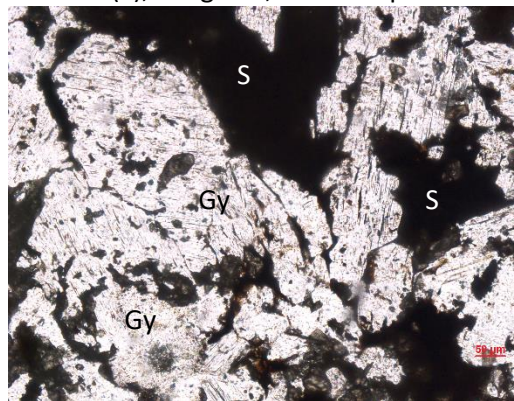
Tami 5.1(F), imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



Tami 5.1(F), imagen 2, a 10x luz polarizada.



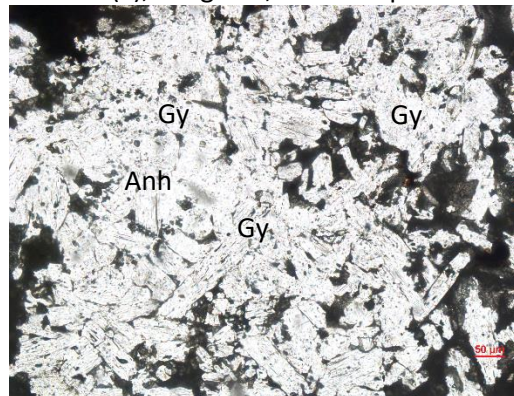
Tami 5.1(F), imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



Tami 5.1(F), imagen 3, a 10x luz polarizada.

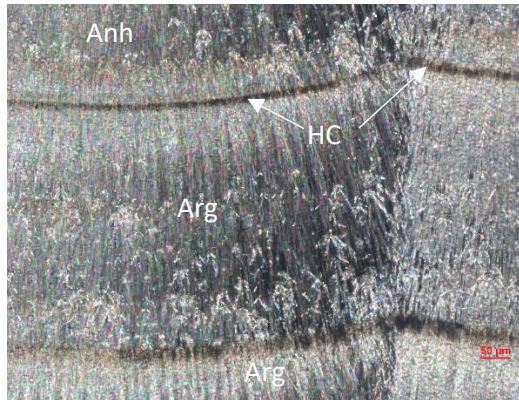


Tami 5.1(F), imagen 4, a 10x nicoles cruzados.

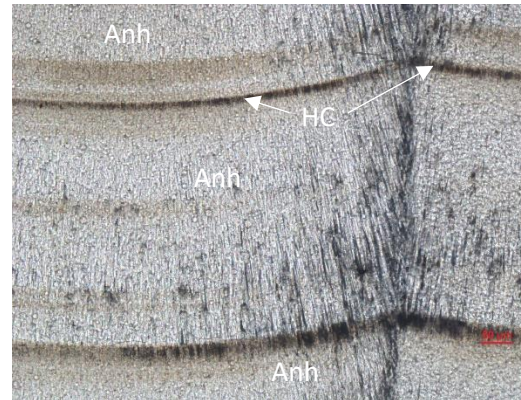


Tami 5.1(F), imagen 4, a 10x luz polarizada.

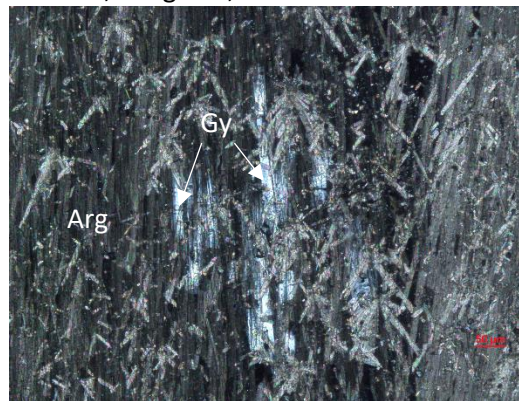
Figura 8.7. Fotografías de la lámina Tamiahua 5(F) a diferentes aumentos.



Tami 6.2, imagen 1, a 10x nicoles cruzados.



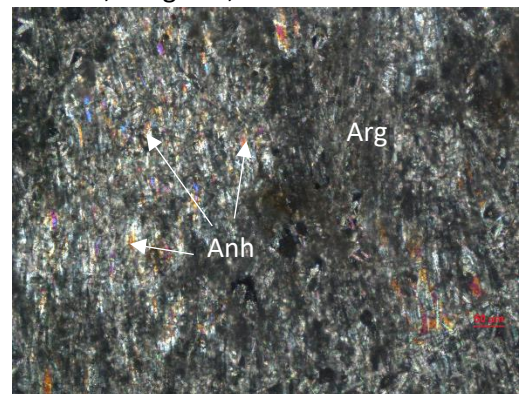
Tami 6.2, imagen 1, a 10x luz polarizada.



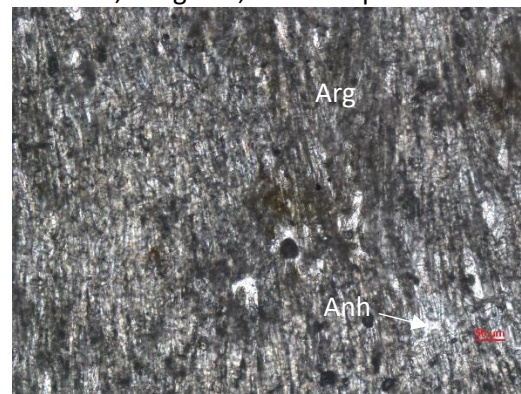
Tami 6.2, imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



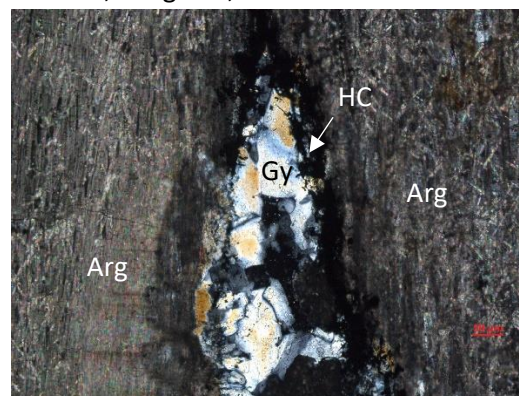
Tami 6.2, imagen 2, a 10x luz polarizada.



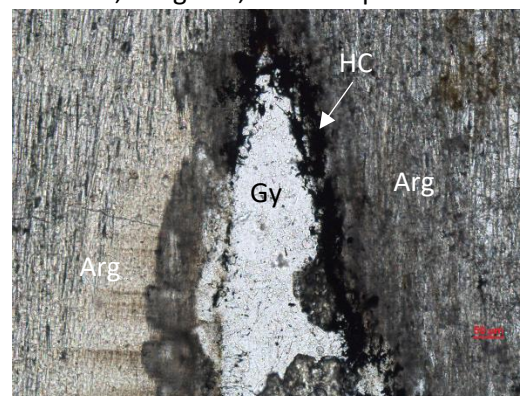
Tami 6.2, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



Tami 6.2, imagen 3, a 10x luz polarizada.

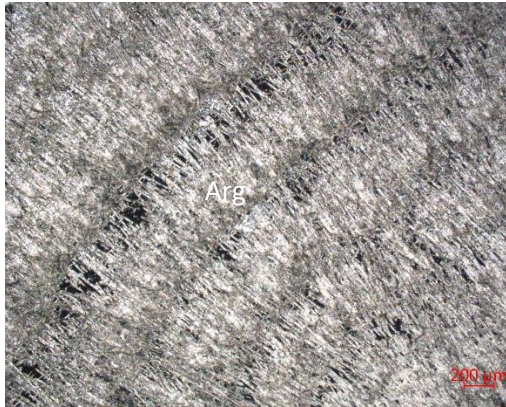


Tami 6.2, imagen 4, a 10x nicoles cruzados.



Tami 6.2, imagen 4, a 10x luz polarizada.

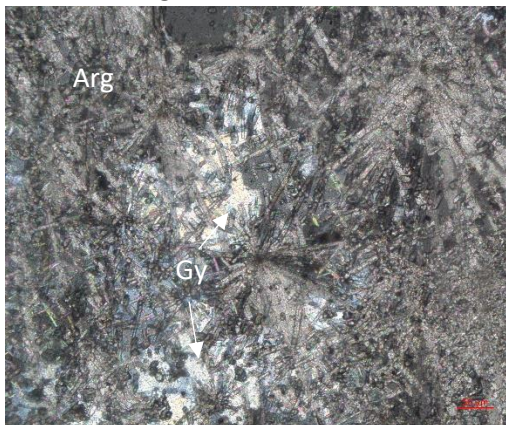
Figura 8.8. Fotografías de la lámina Tamiahua 6.2 a diferentes aumentos.



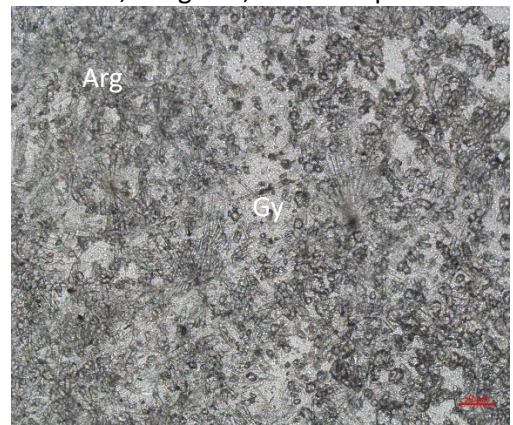
Tamiahua 7, imagen 1, a 2.5x nicoles cruzados.



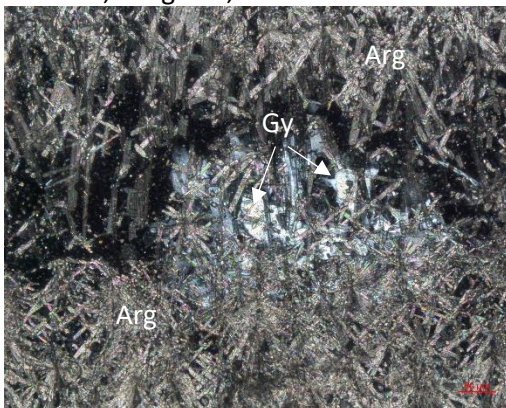
Tamiahua 7, imagen 1, a 2.5x luz polarizada.



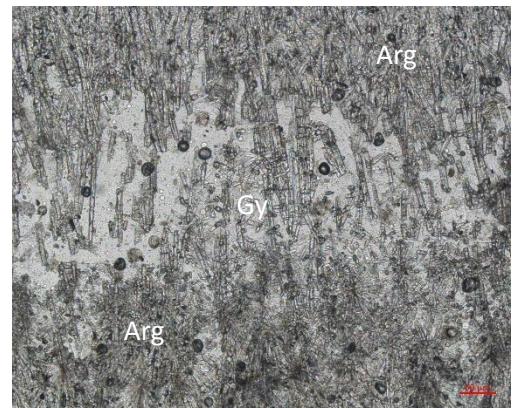
Tamiahua 7, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



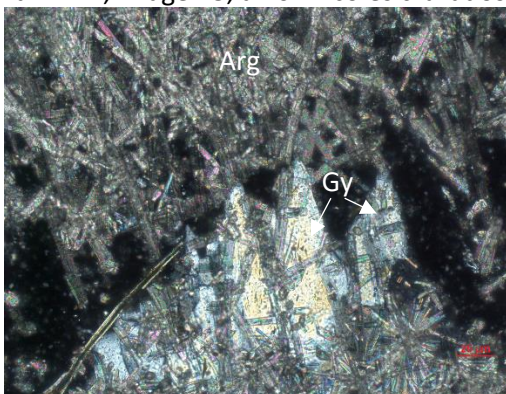
Tamiahua 7, imagen 4, a 10x luz polarizada.



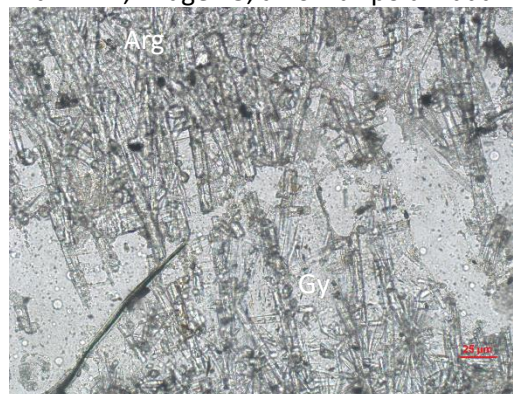
Tamiahua 7, imagen 5, a 10x nicoles cruzados.



Tamiahua 7, imagen 5, a 10x luz polarizada.

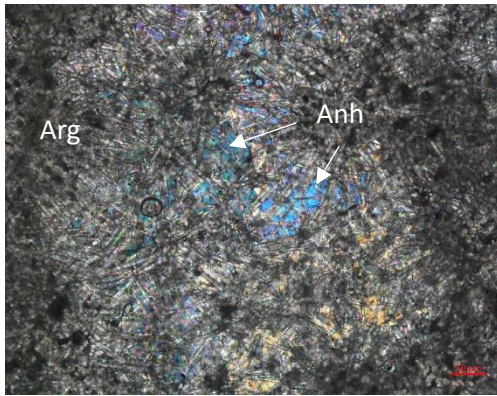


Tamiahua 7, imagen 6, a 20x nicoles cruzados.

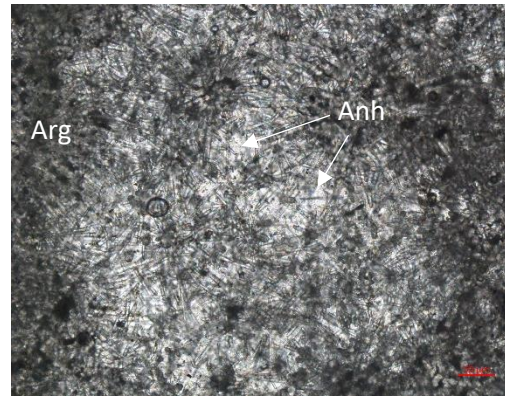


Tamiahua 7, imagen 6, a 20x luz polarizada.

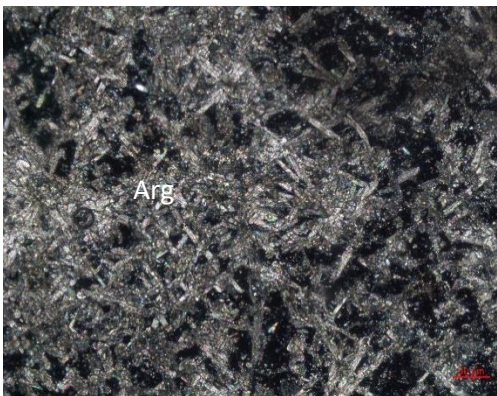
Figura 8.9. Fotografías de la lámina Tamiahua 7 a diferentes aumentos.



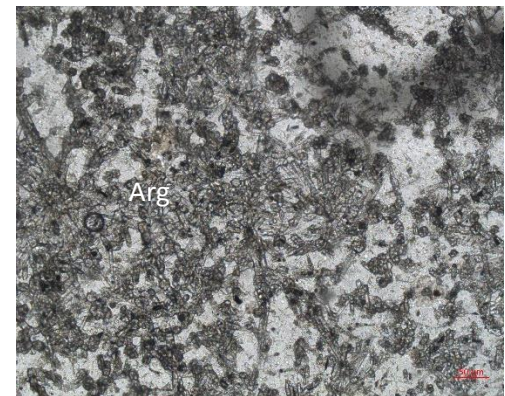
Tami 7.1(C), imagen 1, a 10x nicoles cruzados.



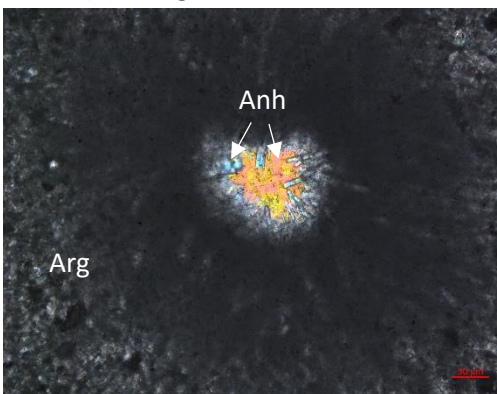
Tami 7.1(C), imagen 1, a 10x luz polarizada.



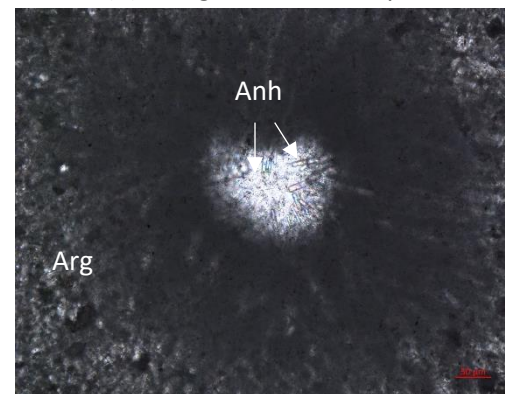
Tami 7.1(C), imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



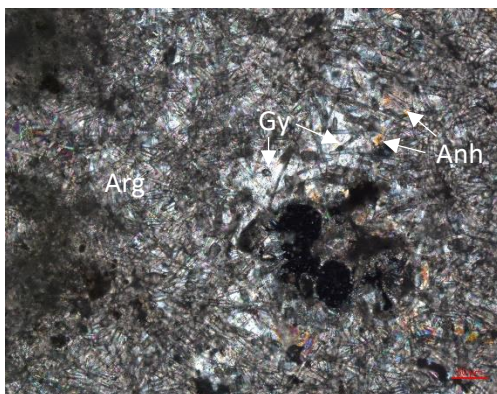
Tami 7.1(C), imagen 2, a 10x luz polarizada.



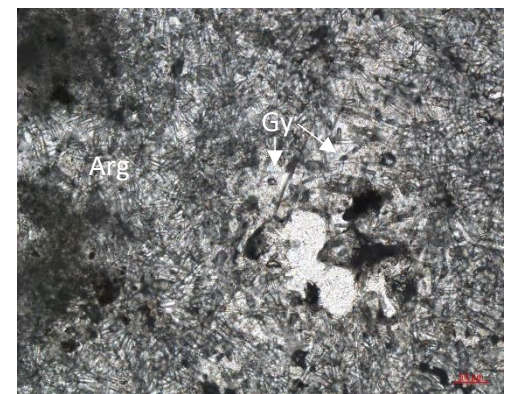
Tami 7.1(C), imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



Tami 7.1(C), imagen 3, a 10x luz polarizada.

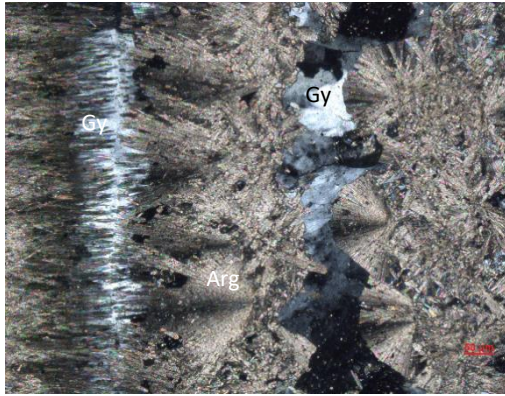


Tami 7.1(C), imagen 4, a 10x nicoles cruzados.

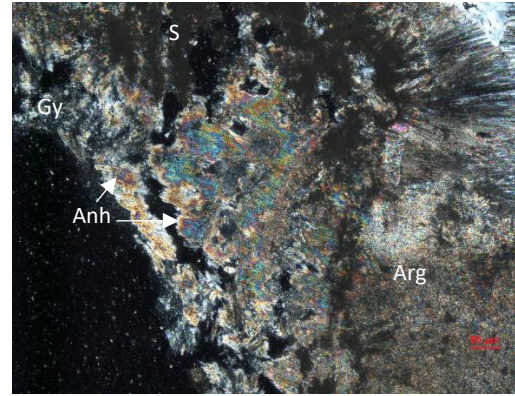


Tami 7.1(C), imagen 4, a 10x luz polarizada.

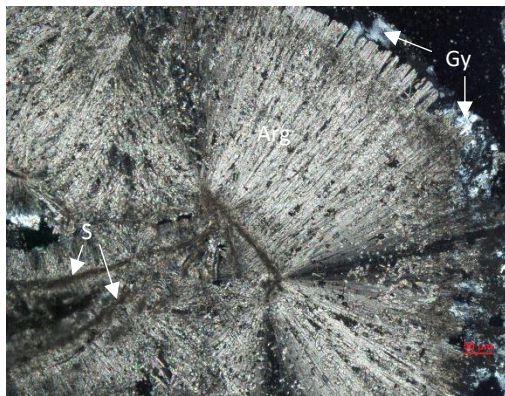
Figura 8.10. Fotografías de la lámina Tamiahua 7(C) a diferentes aumentos.



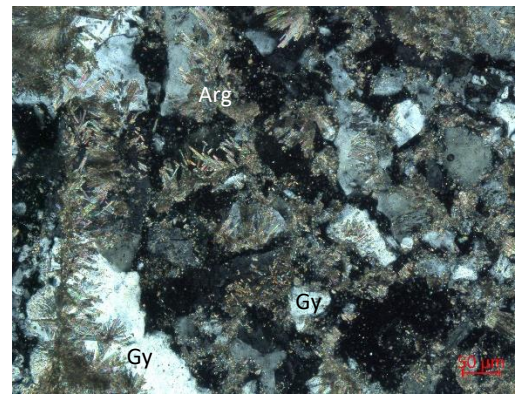
Tami 7.1(S), imagen 1, a 10x nicoles cruzados.



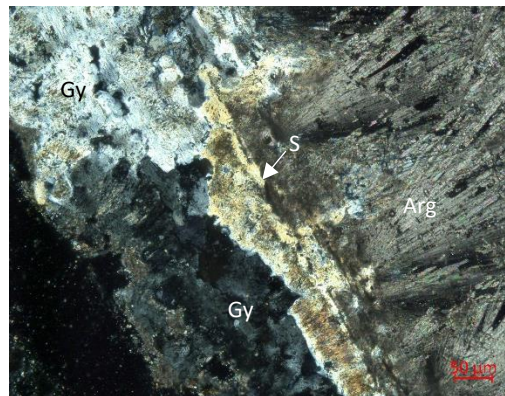
Tami 7.1(S), imagen 2, a 10x luz polarizada.



Tami 7.1(S), imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



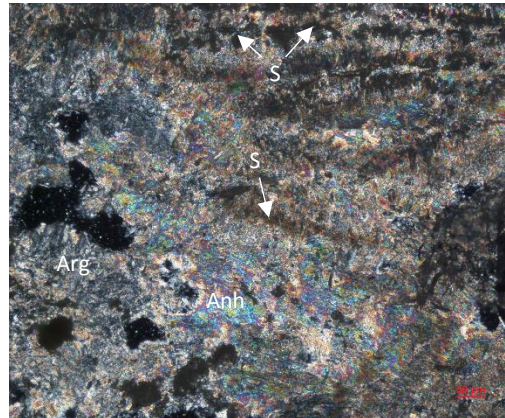
Tami 7.1(S), imagen 4, a 10x nicoles cruzados.



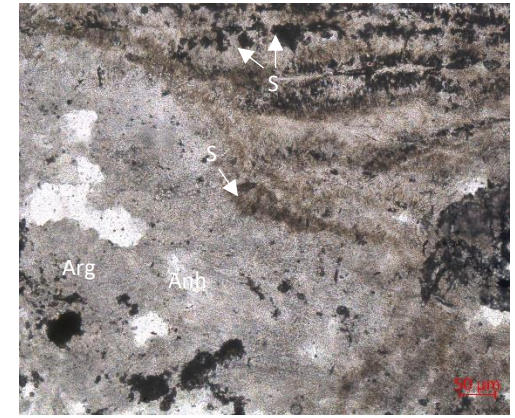
Tami 7.1(S), imagen 5, a 10x nicoles cruzados.



Tami 7.1(S), imagen 6, a 10x nicoles cruzados.

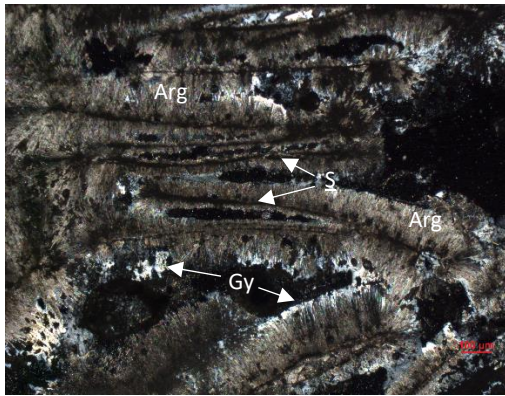


Tami 7.1(S), imagen 7, a 10x nicoles cruzados.

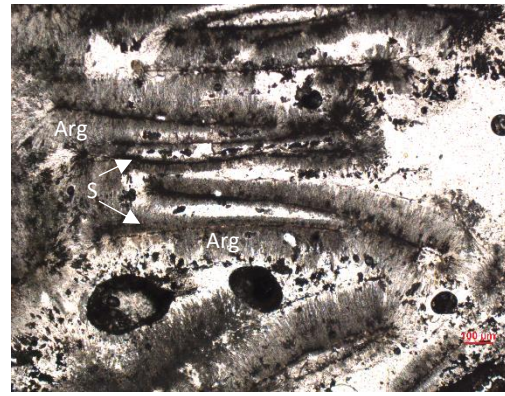


Tami 7.1(S), imagen 7, a 10x luz polarizada.

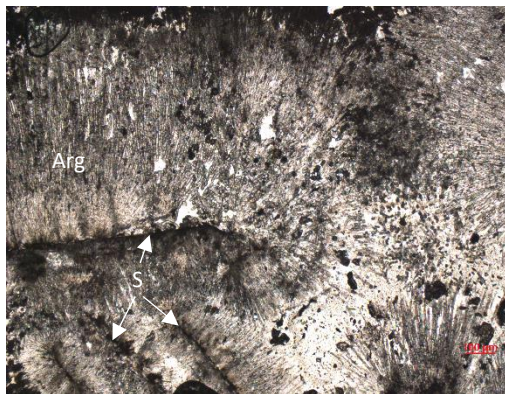
Figura 8.11. Fotografías de la lámina Tamiahua 7 (S) a diferentes aumentos.



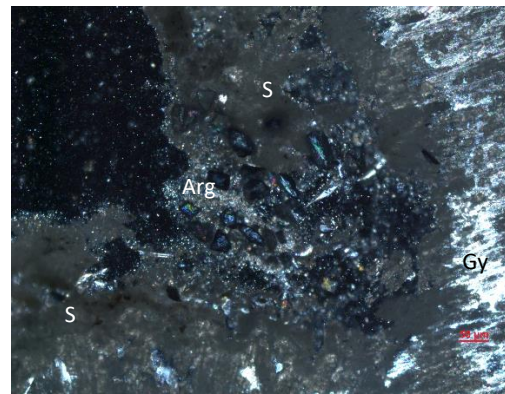
Tami 8.1, imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



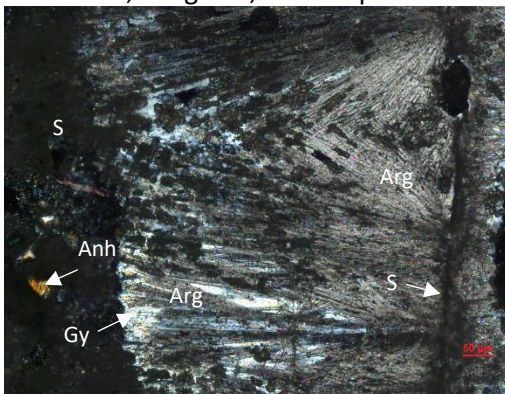
Tami 8.1, imagen 1, a 5x luz polarizada.



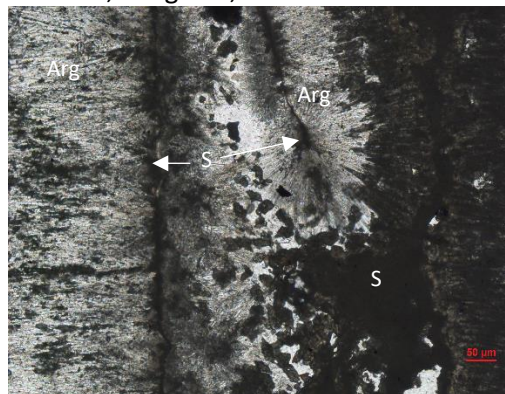
Tami 8.1, imagen 2, a 5x luz polarizada.



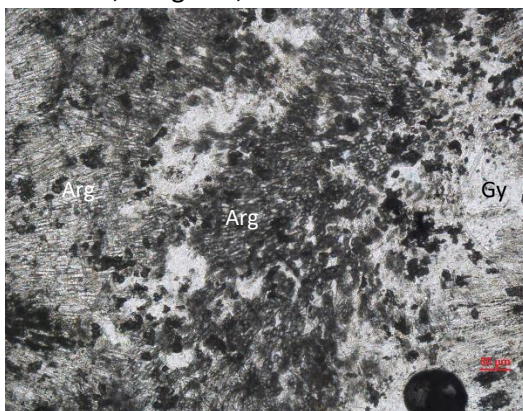
Tami 8.1, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.



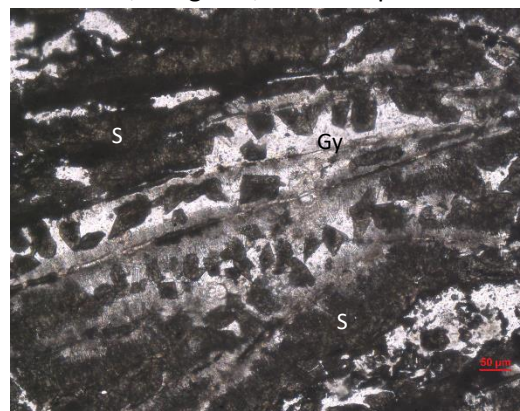
Tami 8.1, imagen 4, a 10x nicoles cruzados.



Tami 8.1, imagen 5, a 10x luz polarizada.

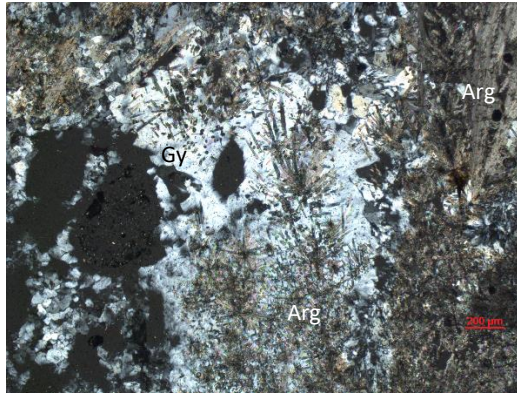


Tami 8.1, imagen 6, a 10x luz polarizada.

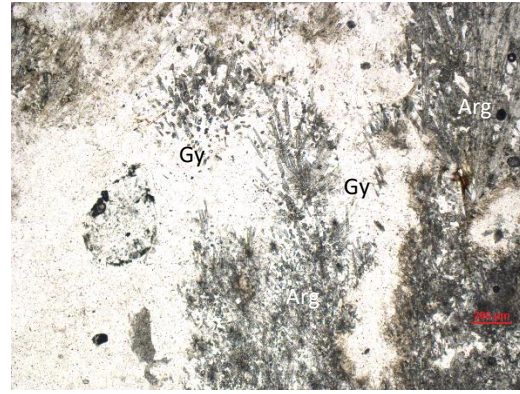


Tami 8.1, imagen 7, a 10x luz polarizada.

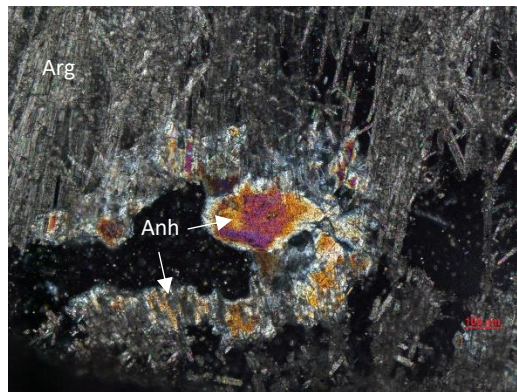
Figura 8.12. Fotografías de la lámina Tamiahua 8 a diferentes aumentos.



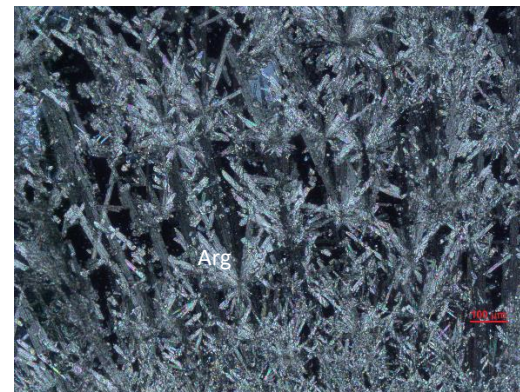
Tamiahua 9, imagen 1, a 5x nicols cruzados.



Tamiahua 9, imagen 1, a 5x luz polarizada.



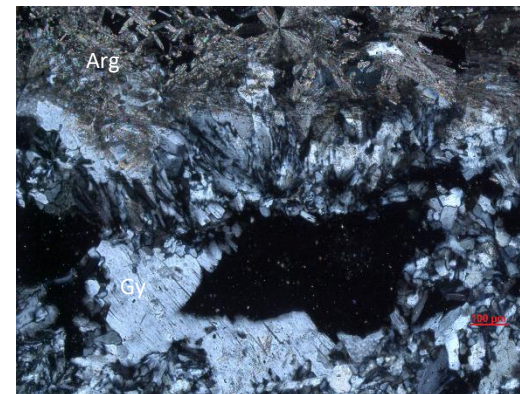
Tamiahua 9, imagen 2, a 10x nicols cruzados.



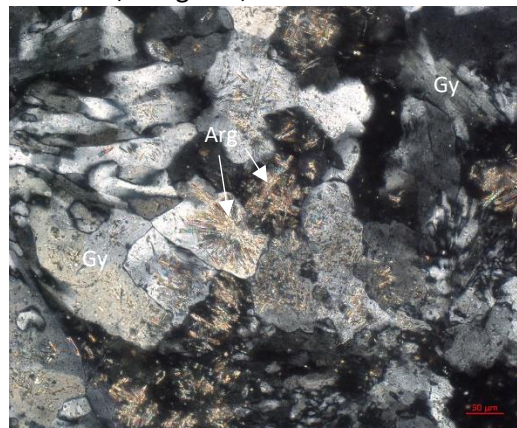
Tamiahua 9, imagen 3, a 10x nicols cruzados.



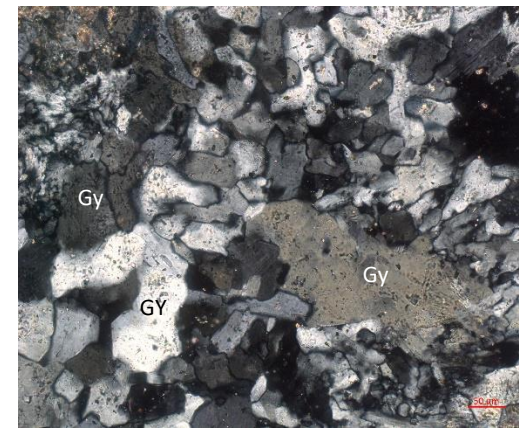
Tamiahua 9, imagen 4, a 5x nicols cruzados.



Tamiahua 9, imagen 5, a 10x nicols cruzados.

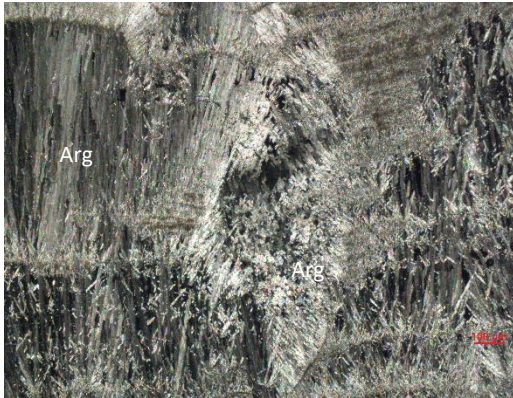


Tamiahua 9, imagen 6, a 20x nicols cruzados.

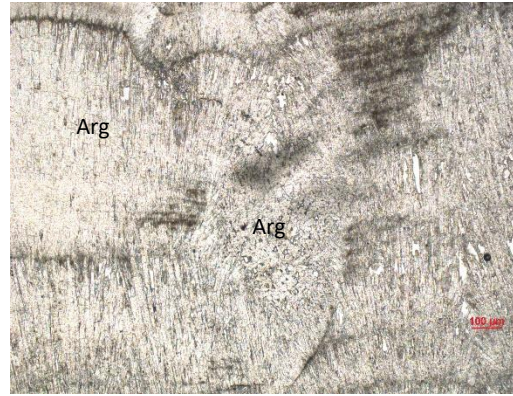


Tamiahua 9, imagen 7, a 20x nicols cruzados.

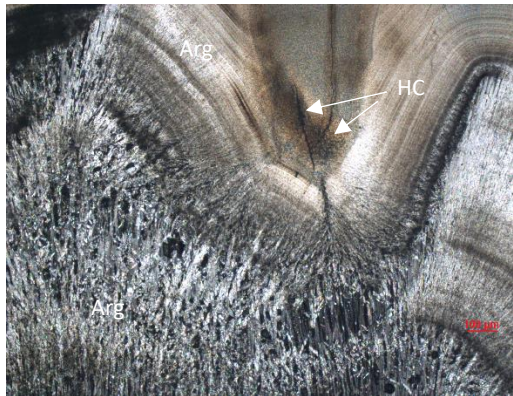
Figura 8.13. Fotografías de la lámina Tamiahua 9 a diferentes aumentos.



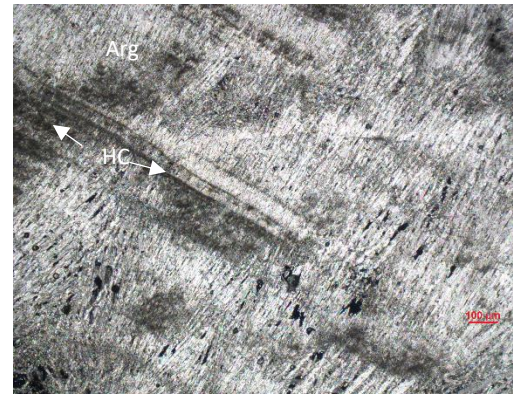
Tamiahua 9.2, imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



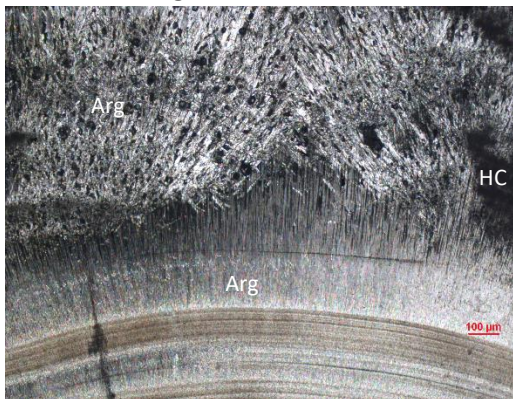
Tamiahua 9.2, imagen 1, a 5x luz polarizada.



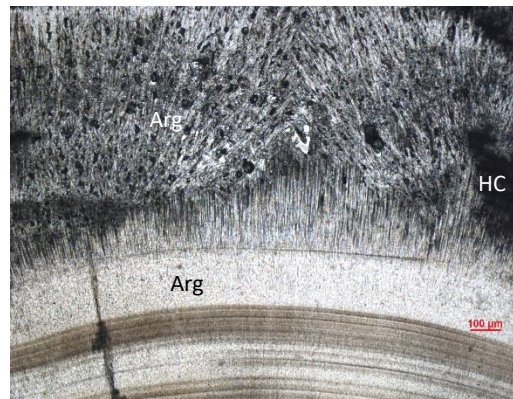
Tamiahua 9.2, imagen 2, a 5x nicoles cruzados.



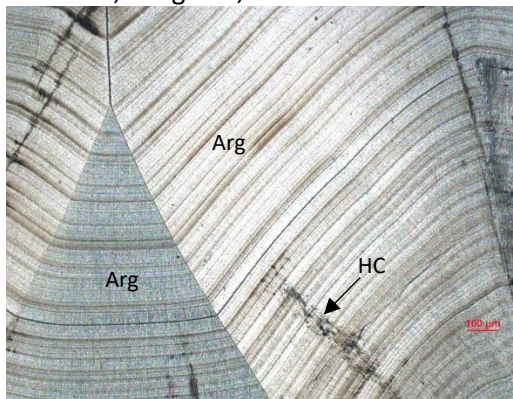
Tamiahua 9.2, imagen 3, a 5x nicoles cruzados.



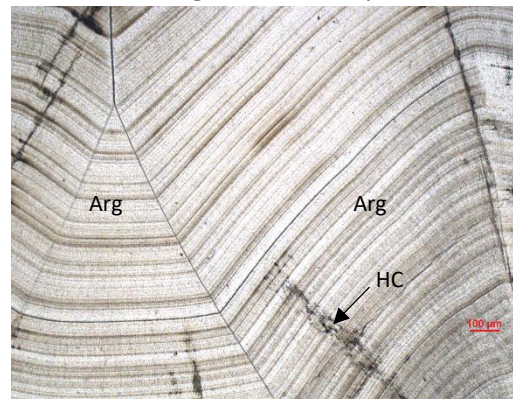
Tamiahua 9.2, imagen 4, a 5x nicoles cruzados.



Tamiahua 9.2, imagen 4, a 5x luz polarizada.

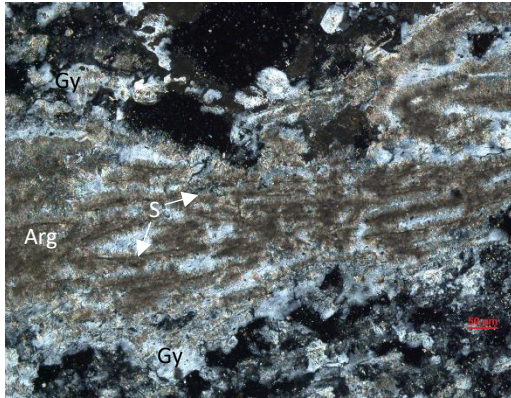


Tamiahua 9.2, imagen 5, a 5x nicoles cruzados.

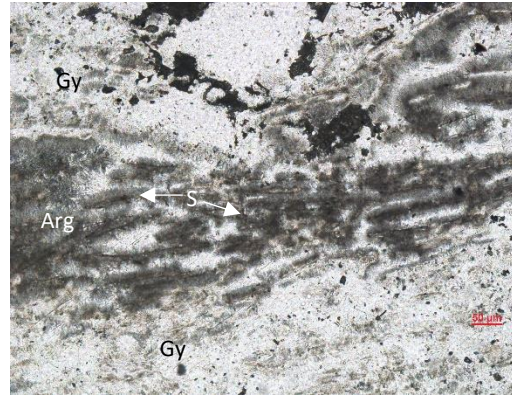


Tamiahua 9.2, imagen 5, a 5x luz polarizada.

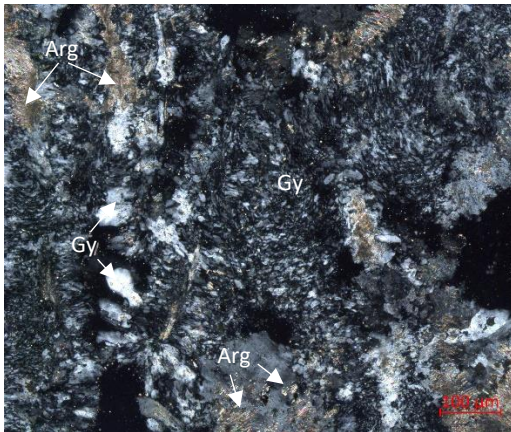
Figura 8.14. Fotografías de la lámina Tamiahua 9.2 a diferentes aumentos.



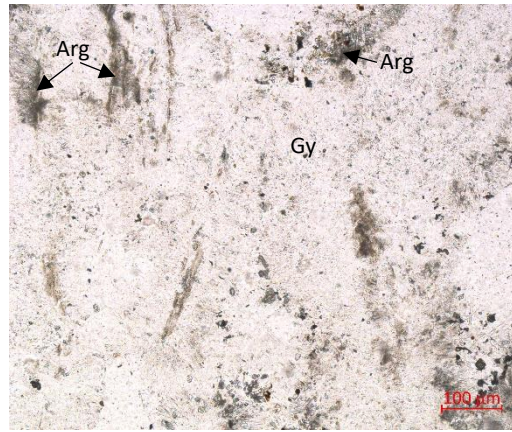
Tamiahuia 10.2, imagen 1, a 10x nicoles cruzados.



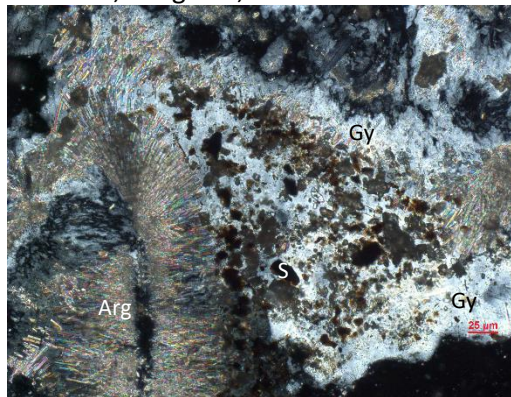
Tamiahuia 10.2, imagen 1, a 10x luz polarizada.



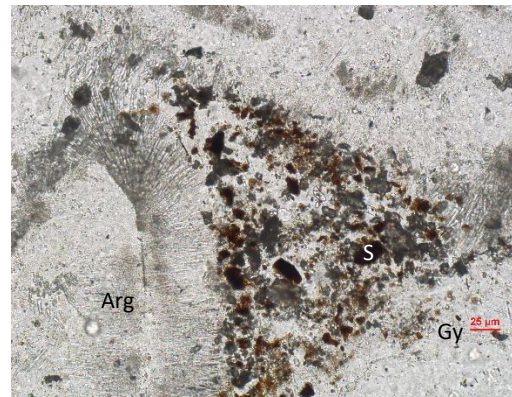
Tamiahuia 10.2, imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



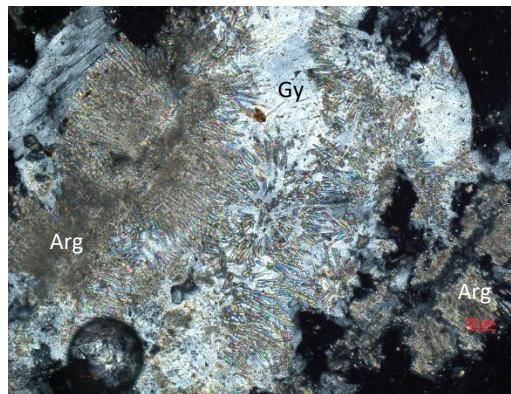
Tamiahuia 10.2, imagen 2, a 10x luz polarizada.



Tamiahuia 10.2, imagen 3, a 20x nicoles cruzados.



Tamiahuia 10.2, imagen 3, a 20x luz polarizada.

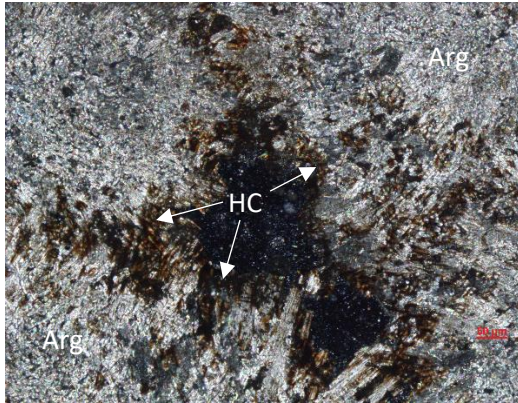


Tamiahuia 10.2, imagen 4, a 20x nicoles cruzados.

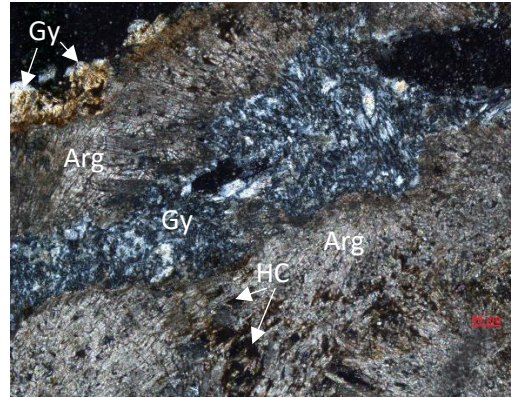


Tamiahuia 10.2, imagen 4, a 20x luz polarizada.

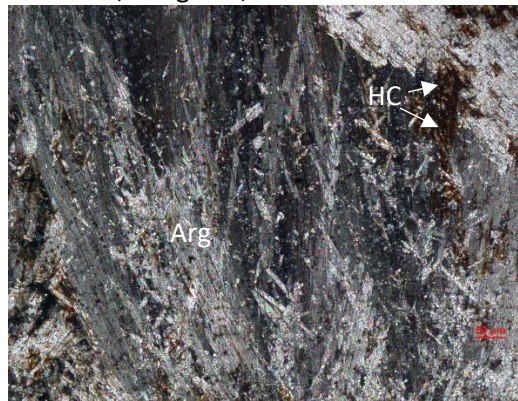
Figura 8.15. Fotografías de la lámina Tamiahuia 10.2 a diferentes aumentos.



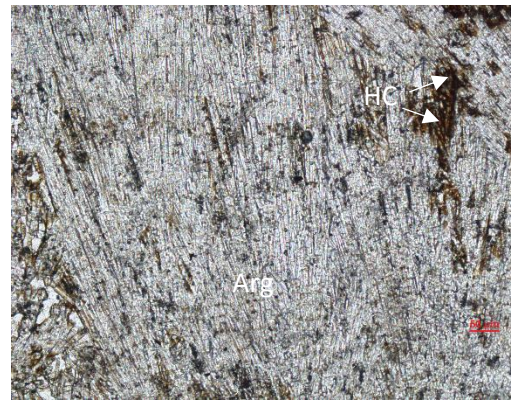
Tamiahua 14, imagen 1, a 10x nicols cruzados.



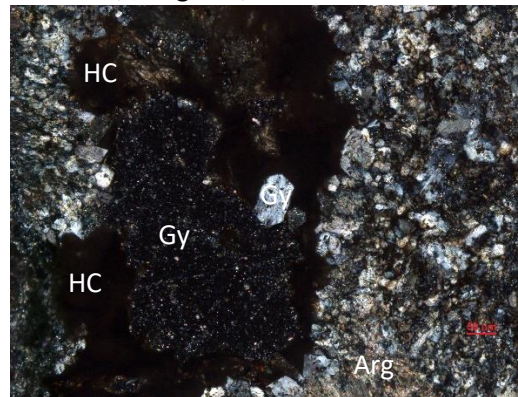
Tamiahua 14, imagen 2, a 10x nicols cruzados.



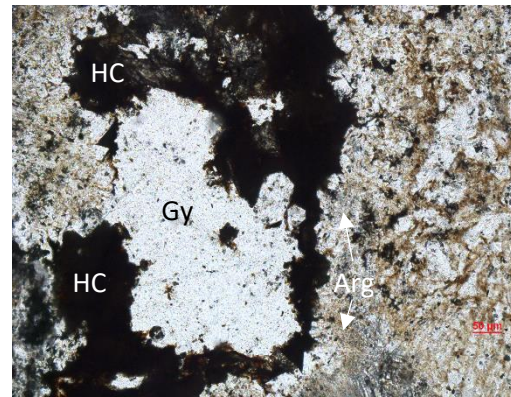
Tamiahua 14, imagen 3, a 10x nicols cruzados.



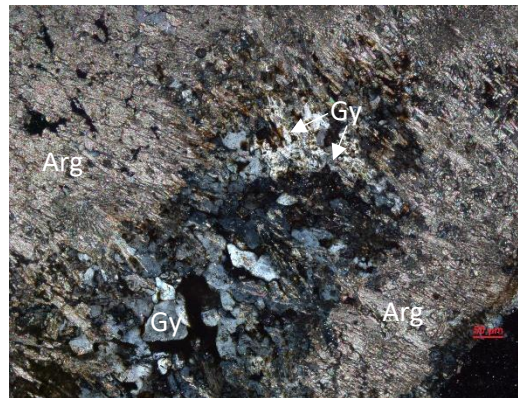
Tamiahua 14, imagen 3, a 10x luz polarizada.



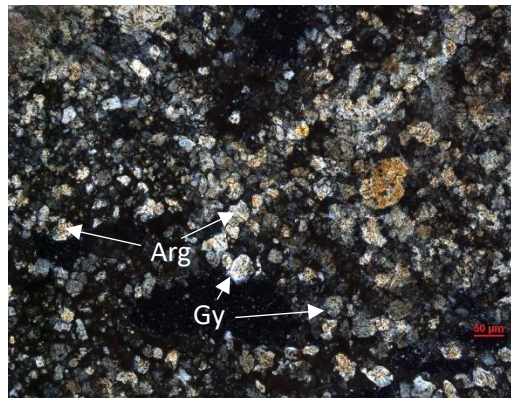
Tamiahua 14, imagen 4, a 10x nicols cruzados.



Tamiahua 14, imagen 4, a 10x nicols cruzados.



Tamiahua 14, imagen 5, a 10x nicols cruzados.



Tamiahua 14, imagen 6, a 10x nicols cruzados.

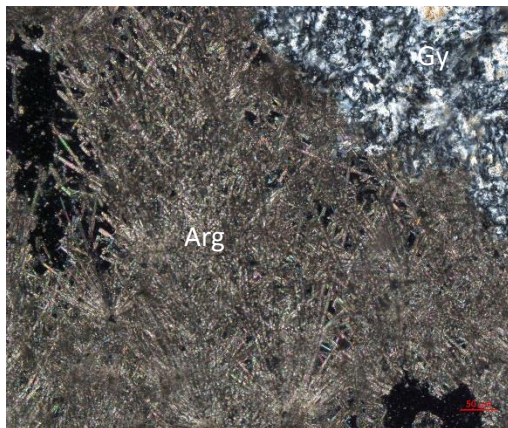
Figura 8.16. Fotografías de la lámina Tamiahua 14 a diferentes aumentos.



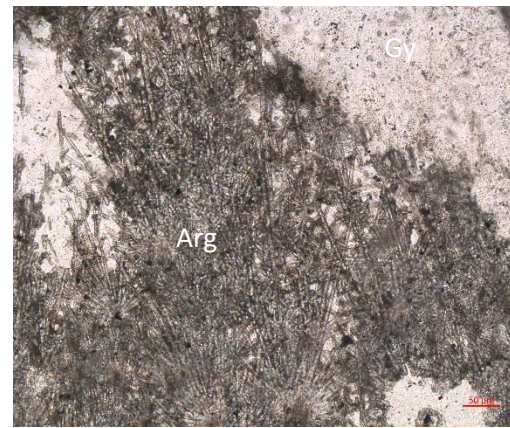
Tami 15.1, imagen 1, a 5x nicoles cruzados.



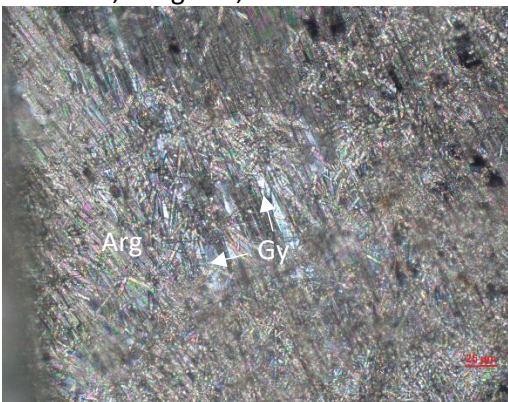
Tami 15.1, imagen 1, a 5x luz polarizada.



Tami 15.1, imagen 2, a 10x nicoles cruzados.



Tami 15.1, imagen 2, a 10x luz polarizada.



Tami 15.1, imagen 3, a 10x nicoles cruzados.

Figura 8.17. Fotografías de la lámina Tamiahua 15 a diferentes aumentos.