

Introducción

Dolomitización, dolomitas, lagunas hipersalinas, sabkhas y estromatolitos, representan en conjunto una serie de procesos geológicos, geoquímicos y bioquímicos que permiten la formación de dolomita en ambientes del Holoceno, uno de los minerales más importantes de los carbonatos a través del tiempo geológico desde el Precámbrico hasta el Holoceno. En Venezuela se encuentran algunos modelos sedimentarios en el Reciente que permiten estudiar con cierto detalle los procesos que involucran la formación de este mineral. El Archipiélago Los Roques presenta los mejores ambientes sedimentarios de lagunas hipersalinas y sabkhas en Venezuela para la formación de dolomita singenética. En menor grado algunos de estos ambientes se pueden ubicar en ciertos sectores meridionales de las islas La Blanquilla y La Orchila y en puntos muy específicos del Parque Nacional Morrocoy en el estado Falcón. En lo que se refiere a los estromatolitos del Holoceno en Venezuela, han sido reportados en el Archipiélago Los Roques por Méndez Baamonde (1984) y Petrash (2010) y, conjuntamente con el Banco de las Bahamas y la isla de Bonaire, poseen los mejores ambientes en toda el área del Caribe para el crecimiento de cianobacterias, carbonatos microbiales, estructuras de estromatolitos y formación de dolomita singenética.

La dolomita, tanto el mineral como la roca, es una facies de suma importancia dentro de la diagénesis de carbonatos, principalmente para la industria petrolera, ya que si se conjugan una serie de parámetros, puede representar intervalos con gran porosidad intercrystalina ideales para la acumulación de hidrocarburos. Es por esto que los ambientes hipersalinos y de sabkha del Reciente presentes en el Archipiélago Los Roques representan una gran oportunidad para poder estudiar los procesos diagenéticos superficiales como la disolución por exposición de sedimentos de carbonato formados previamente y la posterior precipitación inorgánica de fases ricas en Mg como calcita magnesiana y dolomita, así como el reemplazo de micrita y de organismos calcáreos de aragonito y calcita magnesiana que conllevan a la formación de protodolomita y dolomita singenética, y su asociación con la formación de estromatolitos y minerales de evaporitas. A su vez, se pretende usar estos modelos de dolomitización del Holoceno para poder determinar el origen y realizar una reconstrucción paleoambiental para el momento de la sedimentación, de facies de dolomitas

presentes en el Grupo Cogollo del Cretácico Temprano en la Cuenca de Maracaibo, Venezuela.

Para el logro de los objetivos planteados en esta investigación, se realizaron varias salidas de campo con los objetivos de hacer una descripción de los ambientes de salinas y sabkha de los tres cayos en estudio y realizar una serie de muestreos que sean representativos de los procesos diagenéticos imperantes en la formación de facies de dolomita y protodolomita. Los muestreos se realizaron en función de la obtención de dos objetivos. El primero consistió en un grupo de muestras que se tomaron desde la línea de playa del sotavento de los cayos en estudio hasta el área del sabkha para así poder determinar los cambios por diagénesis que sufren los sedimentos de carbonato en la composición química, mineralógica y en la morfología así como la ocurrencia de minerales *in situ*. El segundo muestreo consistió en la toma de muestras puntuales tanto en el ambiente de sabkha como en la laguna hipersalina para determinar la presencia o no de dolomita singenética y su asociación con la ocurrencia de minerales de evaporitas y estromatolitos.

Para la construcción del modelo de dolomitización del Reciente en el archipiélago Los Roques, las muestras tomadas fueron descritas de forma detallada para determinar la biota y minerales *in situ* presentes, así como la morfología de los sedimentos; se determinó la mineralogía presente por medio de Difracción de Rayos X, se realizaron secciones delgadas para el estudio petrográfico de algunas muestras que presentan litificación temprana y por medio del tratamiento químico con HCl se realizaron determinaciones de las concentraciones de ciertos elementos de interés, entre los que se encuentran el Ca y Mg, para algunas muestras de sedimentos superficiales por medio de Espectrometría de Emisión Óptica Inductivamente Acoplado a Plasma (ICP) para así obtener las concentraciones de CaCO_3 y MgCO_3 en las muestras y entender las variaciones por procesos diagenéticos en las concentraciones de los elementos mayoritarios y traza. Una vez construido el modelo de dolomitización, se realizó una comparación entre los resultados obtenidos con datos mineralógicos, químicos, petrográficos, estratigráficos e isotópicos de facies de dolomitas presentes en los miembros Machiques y Piché de la Formación Apón, Grupo Cogollo, del Cretácico Temprano, con el propósito de plantear, para estas facies, un origen en superficie o en soterramiento.

Capítulo 1. Planteamiento del problema

La calcita y la dolomita son los minerales cuantitativamente más importantes de los carbonatos. La calcita se forma por procesos bioquímicos y físico químicos, generados principalmente por los organismos marinos para la construcción de sus esqueletos calcáreos y por cambios neomórficos del aragonito y la calcita magnesiana. También se forma como cemento por soluciones ricas y sobresaturadas en carbonato de calcio, principalmente en ambientes meteóricos y durante el soterramiento. La dolomita es un mineral cuya ocurrencia requiere de fluidos con altas concentraciones de Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} y de la conjunción de una serie de parámetros que por medio de procesos de diagénesis se reemplaza la calcita, el aragonito y la calcita magnesiana por la dolomita. También ocurre como precipitado primario en ambientes del Holoceno que cumplen con determinadas características geoquímicas, climáticas, hidrológicas y de la acción bacterial. Los procesos de dolomitización ocurren tanto en la superficie en combinación con minerales de evaporitas y desarrollos de estromatolitos, así como en el soterramiento en combinación con el aumento de la presión y la temperatura.

A partir de la segunda mitad del siglo XX, principalmente en las décadas del 60 y 70, la petrología de rocas y sedimentos de carbonato tuvo un gran auge. Durante estos años numerosos especialistas desarrollaron los principales modelos de dolomitización que se conocen y que son usados para explicar la ocurrencia de la dolomita. Siempre ha existido una gran controversia sobre los procesos que dieron origen a la mayoría de las facies de dolomitas presentes en el registro estratigráfico, ya que hay autores que afirman que la dolomita es un mineral asociado a ambientes evaporíticos y que su origen se debe a procesos que se inician en ambientes superficiales, mientras que otro grupo de autores se inclinan por los procesos de dolomitización en soterramiento. La dolomita (mineral y roca) no es muy común en el Holoceno, esto debido a que la cinética para su formación es muy lenta y en el Reciente no ha habido todavía suficiente tiempo para que se formen grandes volúmenes de este mineral. En ambientes superficiales de sabkha y lagunas hipersalinas del Holoceno se puede acelerar la cinética para la formación de dolomita, siempre y cuando se conjuguen una serie de parámetros químicos, físicos, climáticos y biológicos que impliquen la formación de minerales de evaporitas, carbonatos microbiales y el aumento de la relación

Mg^{2+}/Ca^{2+} en los fluidos dolomitizantes. En el archipiélago Los Roques se encuentran, en diversos cayos, ambientes que cumplen con estas características y que permiten el estudio de la formación de dolomita singenética.

El estudio de los procesos que involucran a la formación de dolomita en el Holoceno o Reciente utilizando modelos locales en Venezuela, como en el caso del archipiélago Los Roques, nos permiten definir cuales ambientes tipo sabkhas y lagunas hipersalinas son los más propicios para la formación de este mineral. De la misma forma, cual es la interacción que se puede derivar de la actividad de las cianobacterias y las bacterias sulfato reductoras que puedan contribuir a un aumento en las concentraciones de Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} para que ocurra tanto el reemplazo como la precipitación directa de la dolomita. La definición de estos ambientes y la formación de facies de dolomitas nos permiten evaluar ambientes similares del pasado geológico y de esta forma poder determinar si el origen de algunas facies de dolomitas en secuencias del Cretácico en Venezuela fue en superficie o durante el soterramiento y a grandes profundidades. Si las dolomitas se originan en la superficie o muy cerca de ésta, la reconstrucción paleoambiental para el momento de la sedimentación permite obtener una mayor definición estratigráfica de la posición de las dolomitas a escala regional. Es importante considerar que las facies de dolomitas pueden presentar buena porosidad intercrystalina, originada por la mayor densidad de la dolomita con respecto a la calcita y aragonito, obteniéndose espacios vacíos o poros durante el proceso de reemplazo, creando de esta forma facies de reservorios de petróleo y gas.

1. 1. Objetivos

1. 1. 1. Objetivo General:

Desarrollar los modelos para la formación de dolomita singenética en ambientes hipersalinos y de sabkhas del Reciente presentes en los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo y Pirata en el Archipiélago Los Roques, Venezuela.

1. 1. 2. Objetivos Específicos:

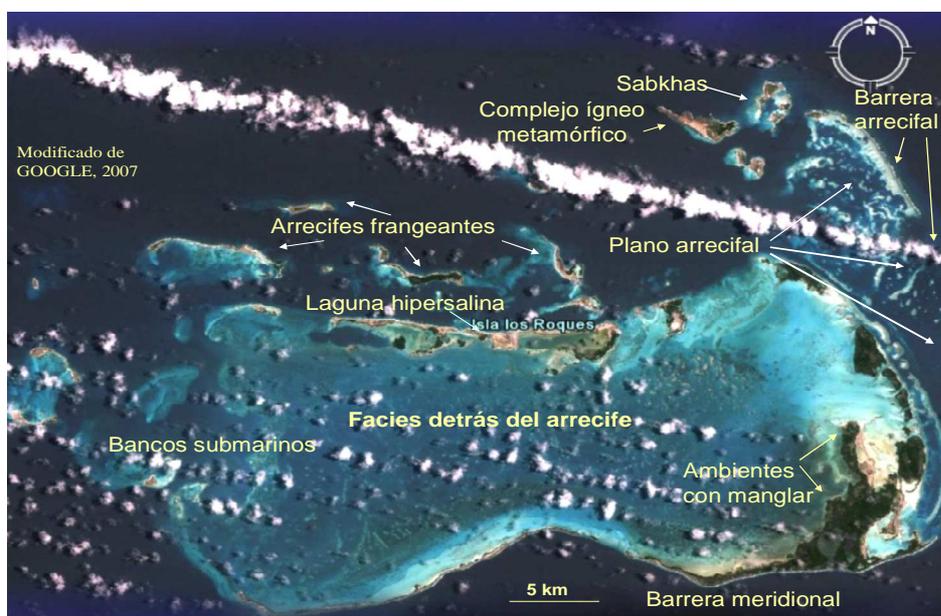
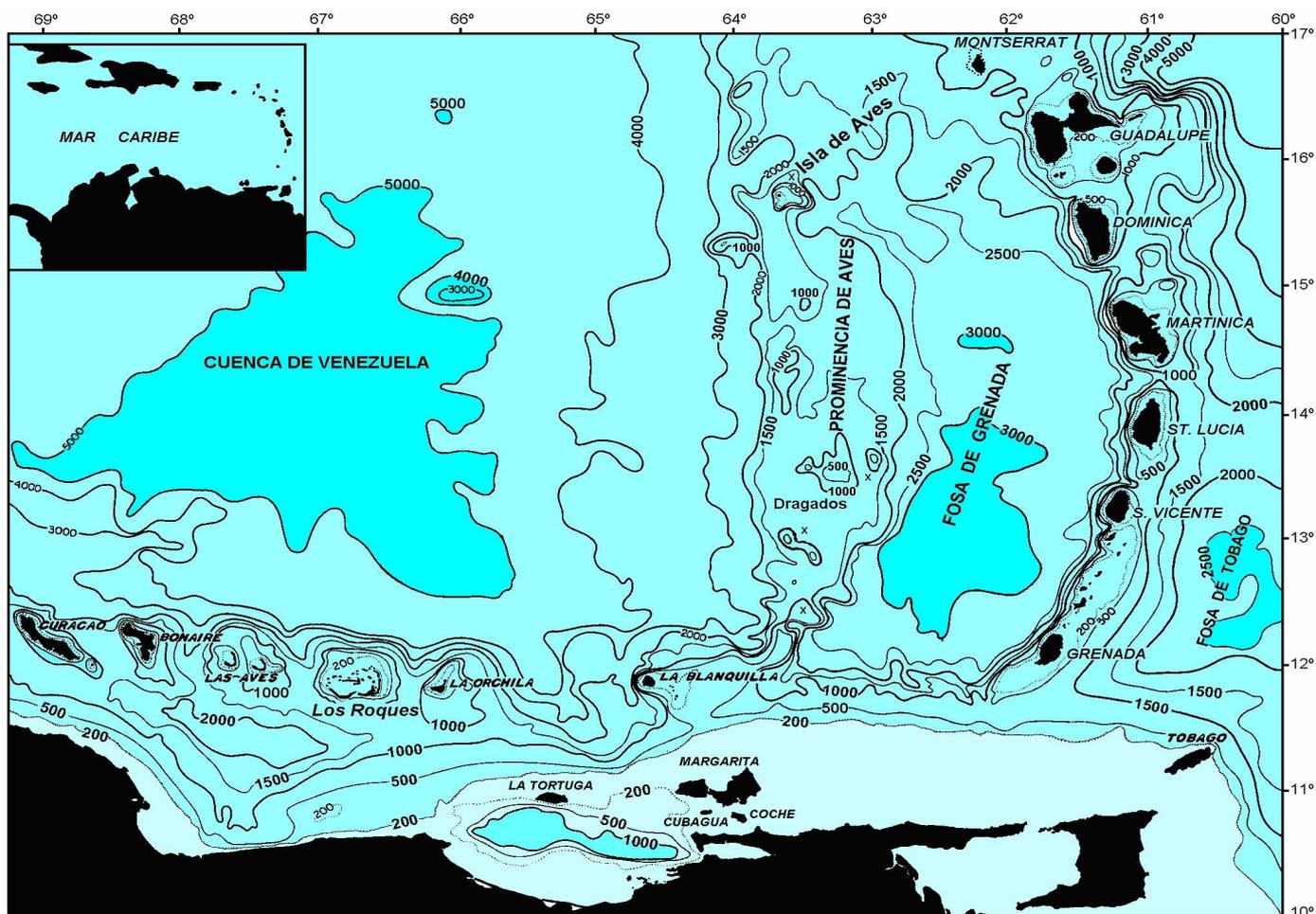
1. Determinar la relación entre la formación de dolomita singenética y facies de estromatolitos y evaporitas en ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas del Reciente en el Archipiélago Los Roques.
2. Estudiar el reemplazo de sedimentos de aragonito y calcita magnesiana en dolomita en los ambientes previamente mencionados
3. Determinar la influencia de la actividad de bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas en la mineralización y procesos diagenéticos en facies de estromatolitos intramareales y su relación con la formación de dolomita singenética en el ambiente hipersalino de cayo Pirata.
4. Usar los modelos de dolomitización del Reciente para la interpretación de facies de dolomitas del Cretácico en los miembros Machiques y Piché de la Formación Apón en la Cuenca de Maracaibo, Venezuela.

1. 2. Ubicación geográfica del área en estudio

Los ambientes en estudio se encuentran en los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo y Pirata, ubicados en el noreste del archipiélago Los Roques, el cual es un complejo arrecifal que se encuentra aproximadamente a 130 Km al Norte de las costas de Venezuela. Dentro del archipiélago, estos ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas se encuentran ubicados al noreste (cayos Francisquí Medio y Francisquí Abajo) y sureste (cayo Pirata) de la isla Gran Roque. En el propio Gran Roque, se encuentra una laguna situada a la entrada del pueblo, ambiente que hasta hace aproximadamente 20 años era un ejemplo ideal de formación de evaporitas y dolomita por flujo y reflujo del agua de mar y alta evaporación. Sin embargo, este modelo natural fue completamente transformado de forma antrópica y eliminado el ambiente de laguna con alta salinidad.

Muchas islas y cayos en Los Roques presentan estos ambientes propensos a la formación de dolomita, a través de la diagénesis del aragonito, calcita magnesiana, calcita con bajo magnesio y minerales de evaporitas, pero el estudio se ha centrado en el grupo de cayos situados en las cercanías del cayo Gran Roque, por presentar excelentes ejemplos de ambientes de sabkhas y salinas, así como por las facilidades para el traslado y logística general desde el Gran Roque.

En la mayoría de estas zonas de sabkha y ambientes hipersalinos se encuentra la presencia de algas verdes-azules o cianobacterias. Generalmente se presentan como pequeñas laminaciones de algunos milímetros a centímetros de espesor, desarrollando en conjunto estromatolitos laminares. En algunas áreas se encuentran grandes ambientes con alfombras de algas (algal mat), siempre derivadas de la actividad de las cianobacterias, por lo tanto, son zonas importantes de estromatolitos. En algunas lagunas, donde la circulación del agua marina es relativamente constante, pero con salinidades más altas que las normales en las zonas marinas abiertas, fluctuando entre 60 a 90 partes por mil (dependiendo de la época del año) se pueden localizar ocasionalmente estructuras de estromatolitos en forma de pequeños domos o trombolitos. El ambiente de estos trombolitos es principalmente inframareal, mientras que los estromatolitos en forma laminar al encontrarse asociados con llanuras y lagunas hipersalinas, así como ambientes de sabkha, se desarrollan preferentemente en zonas intramareales y supramareales.



Figuras 1 y 2. Arriba (1): ubicación del Archipiélago Los Roques dentro del Mar Caribe (modificado de Bruce y Heezen, 1975). Abajo (2): aspectos morfológicos y sedimentológicos más resaltantes del Archipiélago Los Roques (modificado de Google Earth, 2007).

Capítulo 2. Marco Geológico

2. 1. Archipiélago Los Roques

El archipiélago Los Roques es un complejo arrecifal que está ubicado a unos 130 km al Norte de las costas de Venezuela (figura 1). Su formación actual se inició durante el Pleistoceno Tardío y al finalizar la última glaciación conocida como Wisconsin, todo el complejo quedó expuesto a la erosión y desarrolló una morfología cárstica. Durante la transgresión del Holoceno, se dieron las condiciones necesarias para la formación de las primeras comunidades de corales, a partir de las cuales se comenzaron a formar los arrecifes de barrera. Estos arrecifes sirvieron de protección para las áreas internas y permitieron la formación de numerosos cayos y ambientes que han ido evolucionando a través de los últimos 10.000 años hasta formar un complejo de carbonatos capaz de automantenerse (Méndez, 1979 y 1984). Este sistema carbonático tiene por basamento a un complejo de rocas ígneo-metamórficas del Cretácico Tardío el cual solo aflora en la isla El Gran Roque (Schubert y Moticska, 1972).

El archipiélago está formado por dos barreras arrecifales que van de Norte a Sur y de Este a Oeste y más de 40 cayos o islas principales, además de numerosos arrecifes marginales con una biota muy variada y posee una extensión de 25 km de Norte a Sur y más de 39 Km de Este a Oeste, cubriendo un área de 1.500 km², con temperaturas medias anuales alrededor de los 28 °C y precipitaciones que oscilan entre 240 mm y 480 mm al año (figura 2).

2. 1. 1. Geología General y Formación del Archipiélago

El archipiélago se ha formado sobre una meseta submarina de forma más o menos rectangular de rocas ígneas y metamórficas que solo afloran en la isla El Gran Roque. Este basamento es de edad correspondiente al Cretácico temprano y Cretácico Tardío. Schubert y Moticska (1972) realizaron un estudio detallado de los diferentes tipos de rocas ígneas y metamórficas que afloran en la isla El Gran Roque, reportando que los cerros oriental y central están compuestos por metadiabasas y el cerro occidental por metalamprófido (meta-spessartita). Todo el afloramiento presenta intrusiones por diques de diorita cuarcífera y diques y vetas de aplitas graníticas y alcalinas, pegmatitas gráficas y metalavas andesíticas (figura 3). De acuerdo a Santamaría y Schubert (1974), las rocas más antiguas formadas por

las metadiabasas y metalamprófidos corresponden a una serie toleítica de piso marino con edades entre 130 y 127 m.a. del Cretácico Temprano, mientras que las rocas intrusivas pertenecen a una serie calcoalcalina con edades entre 66 y 65 m.a. del Cretácico Tardío en los límites con el Paleoceno. La datación de todas las rocas reportadas por estos autores se efectuó con el método K/Ar.

Esta plataforma submarina ascendió por procesos tectónicos ligados al desplazamiento de la placa del Caribe desde el Pacífico en dirección Este. El ascenso de los basamentos de las islas Curazao, Aruba, Bonaire, Islas de Aves (Aves de Barlovento y Aves de Sotavento) y La Orchila también está ligado a estos procesos tectónicos ya que, junto con el archipiélago, se encuentran ubicadas hacia el límite Sur de la placa del Caribe. Durante el Terciario el levantamiento se intensificó y al emerger el basamento rocoso por encima de la superficie del mar se inició la formación de los primeros arrecifes adosados al cuerpo rocoso. A comienzos del Cuaternario, hace 1,6 millones de años, las islas de Curazao, Aruba y Bonaire continuaron su levantamiento, mientras que el basamento ígneo-metamórfico del Archipiélago Los Roques, Islas de Aves y La Orchila alcanzó una altura máxima sobre el nivel del mar y luego inició un proceso de subsidencia junto con los primeros arrecifes frangeantes y de barrera. Este proceso de subsidencia siempre fue compensado por el desarrollo de nuevos arrecifes formados por encima de los anteriores.

Durante el Cuaternario la morfología del archipiélago cambió constantemente debido a numerosas transgresiones y regresiones. A partir del Pleistoceno Medio, hace 700.000 años, estas fluctuaciones se acentuaron, generándose variaciones del nivel del mar de hasta 100 y 120 metros. Los arrecifes coralinos formados previamente, al descender el nivel del mar quedaron expuestos y se erosionaron parcialmente, ubicándose, los nuevos arrecifes, en los niveles a los cuales descendió el mar. Luego al ascender el nivel del mar, se fueron formando nuevos sistemas de arrecifes que se superponían a los previamente formados, generando una serie de terrazas submarinas que representan los diversos ascensos del nivel del mar durante los procesos de regresiones y transgresiones y que marcan las antiguas líneas de playa. El desarrollo del archipiélago moderno se inició durante la última gran glaciación conocida como Winconsin, entre 16.000 y 10.000 años, tiempo en el que todo el complejo carbonático se encontraba emergido y sujeto a la erosión y diagénesis, ya que el nivel del mar descendió 120 metros por debajo del nivel actual. Por último, hace 10.000

años el nivel del mar comenzó a ascender debido a lo que se conoce como la transgresión del Holoceno y nuevamente los arrecifes frangeantes se fueron desarrollando, siguiendo el ascenso de las aguas del mar, las cuales penetraron hacia las zonas internas del archipiélago, formando la biota coralina y sedimentos calcáreos. Las barreras arrecifales actuales se comenzaron a formar hace 6.000 años, cuando el nivel del mar se encontraba a unos 5 metros por debajo del nivel actual. El nivel del mar continuó su ascenso y siguió penetrando hacia las zonas internas, dando origen a numerosos cayos, lagunas y una gran variedad de subambientes (Méndez Baamonde, 1984 y 1985).

En el suroeste del Gran Roque se encuentra una terraza calcárea coralina representando a una antigua línea de playa la cual posee fragmentos de pequeños corales, así como conchas de gastrópodos y pelecípodos. Esta terraza se formó durante el último gran interglacial conocido como Sangamón, el cual ocurrió hace 130-125 ka. El tope de la transgresión de este interglacial se estableció en unos 6 m por encima del nivel actual, sin embargo la terraza calcárea esta situada entre 2 y 3 m, indicando que por subsidencia todo el complejo arrecifal y el Gran Roque han descendido entre 3 y 4 m con respecto al nivel inicial de formación de la antigua línea de costa (Méndez Baamonde, 1997).

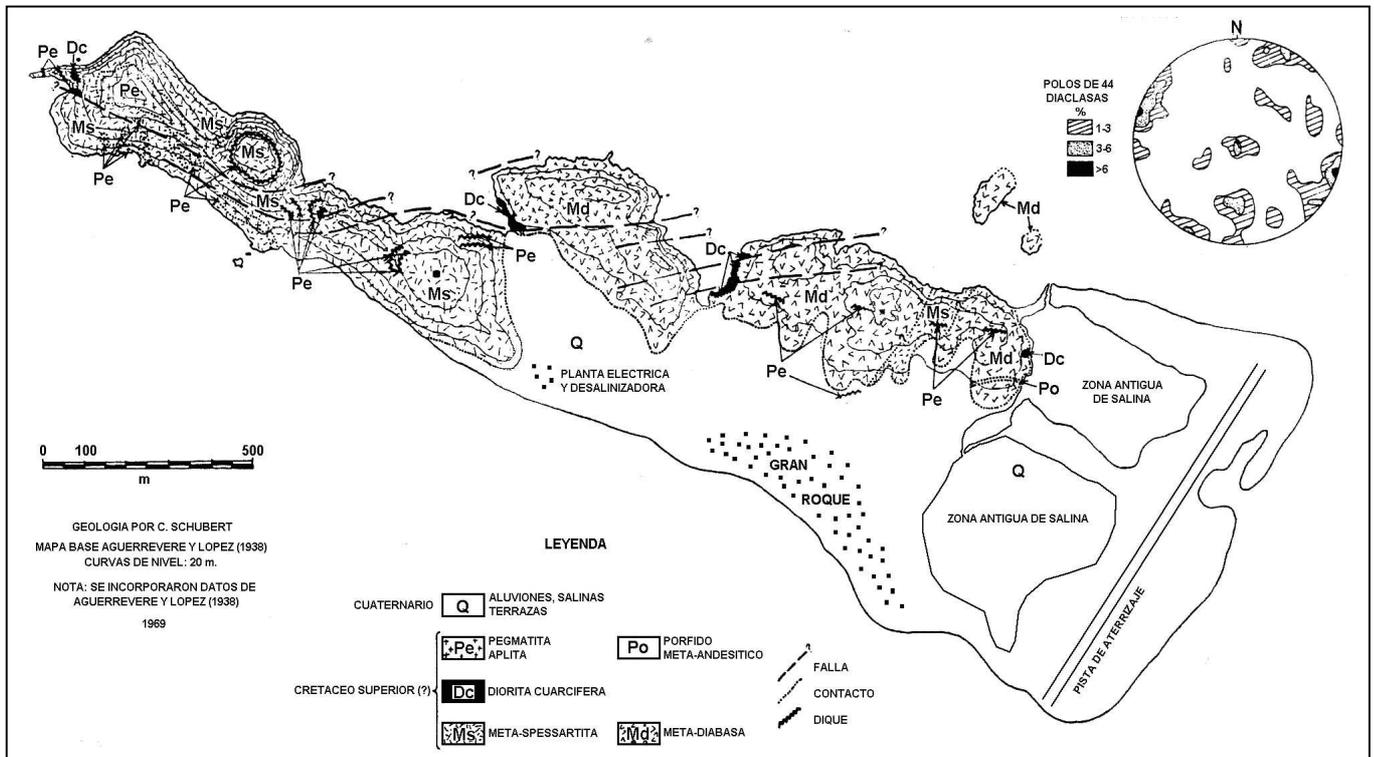


Figura 3. Mapa geológico del Gran Roque. Se indican las principales rocas que forman el basamento ígneo metamórfico sobre el cual se ha desarrollado todo el sistema de carbonatos del archipiélago Los Roques. Este basamento solamente está expuesto en el Gran Roque. Algunas de estas rocas se encuentran parcialmente fosfatizadas por la acción química del guano depositado por las aves a través de miles de años. Se muestra igualmente el sistema de lagunas formadas durante el Holoceno. En la parte sur de la isla se encuentra una terraza calcárea situada entre tres y dos metros de altura correspondiente a la última gran transgresión del Sangamon. Considerando que esta transgresión, cuando se formó la terraza calcárea que representaba la antigua línea de costa, alcanzó un nivel del mar por encima de los 5 a 6 metros con respecto al nivel actual, la posición de la terraza calcárea actualmente entre 2 y 3 metros indica el grado de subsidencia al cual ha estado sujeto todo el sistema de Los Roques. Schubert, C. Y Moticska, P. (1972).

2. 1. 2. Aspectos Geomorfológicos

El archipiélago Los Roques se puede dividir en tres áreas geomorfológicas específicas:

- Las barreras arrecifales.
- Los cayos e islas situados detrás de los arrecifes y protegidos por éstos.
- La laguna central.

Estas áreas tienen diversos subambientes y una gran complejidad de facies y características en los sedimentos, cuya definición específica no forma parte de este proyecto.

2. 1. 2. 1. Barreras Arrecifales

El archipiélago está conformado por dos sistemas de arrecifes. De noreste a sureste se extiende una barrera arrecifal denominada La Cabecera de Los Roques, la cual comienza en cayo Francés (al nor-este del archipiélago) y continúa por la zona de barlovento del mismo, extendiéndose hacia cayo Varada y cayo Refugio donde se interrumpe por un canal llamado canal Noreste. En cayo Noreste comienza nuevamente y continúa hasta otra apertura llamada Boca del Medio y finaliza en otra apertura denominada La Boca de Sebastopol (al sureste del archipiélago). Esta barrera arrecifal, la cual tiene una longitud aproximada de 24 km, con un plano arrecifal que se forma en su parte posterior y de unos 300 m, sirve de barrera a los cayos ubicados al Oeste del archipiélago y forma la zona de barlovento de cayos como Francés, Varada y Refugio, donde se han formado terrazas de barrera muy amplias, mientras que en el plano arrecifal del arrecife se encuentran los cayos Noreste, Vapor y Buchiyaco (figura 4).

La otra barrera arrecifal que compone al archipiélago comienza en el sureste en la boca de Sebastopol y se extiende hacia el suroeste y está conformada por dos cayos muy largos que están separados por la Boca de los Corales, apertura que comunica a la laguna central con el mar abierto, al Sur del arrecife. Estos dos cayos llevan por nombre cayo Nube Verde al Este y cayo Salinas al Oeste (Méndez Baamonde, 1984). Protegidas por las barreras se encuentran todas las facies internas del archipiélago: planos arrecifales, cayos, lagunas internas, etc.

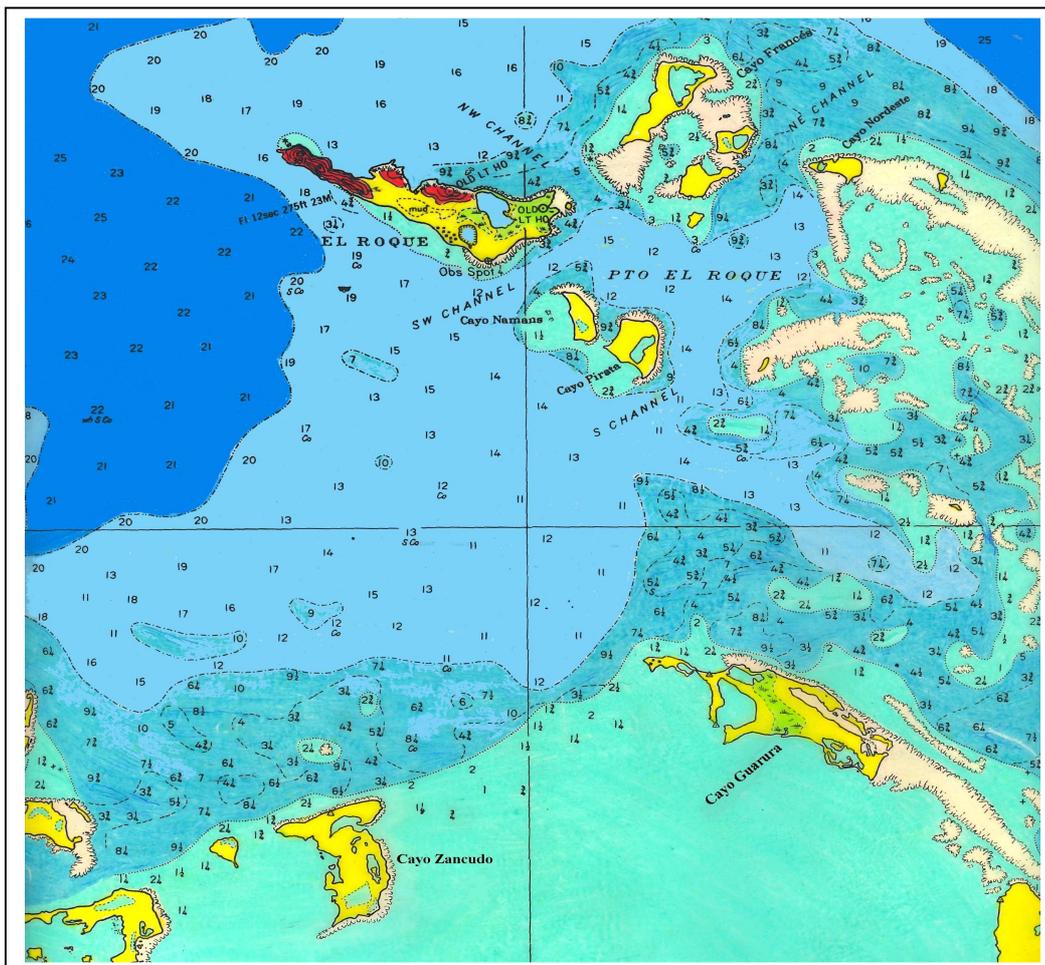
2. 1. 2. 2. Formación de los Cayos

Con el ascenso en el nivel del mar debido a la transgresión del Holoceno, las aguas penetraron hacia las zonas internas y las zonas más elevadas fueron pobladas por biota y algas calcáreas, formando arrecifes frangeantes en torno al basamento calcáreo preexistente. Algunos cayos se han desarrollado en aguas muy someras con una rápida expansión de manglares y acumulación de sedimento en sus raíces. Este tipo de cayos se han formado en las zonas internas del archipiélago, detrás de la barrera arrecifal oriental. Los manchones arrecifales son comunes en la laguna central y se han formado a partir de montículos calcáreos rígidos formados por la exposición y erosión durante los descensos del nivel del mar y que luego fueron colonizados por la biota coralina al ocurrir la transgresión del Holoceno. En las zonas más someras de la laguna central se han desarrollado otro tipo de manchones arrecifales, constituidos por pequeñas acumulaciones de sedimento que han sido consolidados por el crecimiento de algas marinas.

La geomorfología de los cayos depende de su situación geográfica dentro del arrecife y de la intensidad del oleaje al cual están expuestos. Los cayos situados en la parte Norte central y noreste poseen playas bien desarrolladas, formadas por sedimentos muy finos en la zona de sotavento y terrazas de tormenta en la zona de barlovento, formadas por cabezas de corales y conchas de moluscos, o pequeñas barreras de tormenta formadas por arrecifes frangeantes.

De manera general, los cayos están rodeados por aguas someras y algunos están desprovistos de vegetación, pero la mayoría presentan una vegetación formada principalmente por manglares que, en algunos casos, pueden cubrir parcial o totalmente el cayo.

Muchos de los cayos poseen lagunas con comunicación directa con el mar o lagunas internas, algunas de las cuales se surten de agua durante las lluvias esporádicas. Además, hay cayos que poseen varias lagunas internas que se comunican entre sí por pequeños canales y el nivel freático, o lagunas internas que se comunican con otras lagunas que a su vez tienen comunicación con el mar.



Figuras 4 y 5. Superior (4): barreras arrecifales, arrecifes frangeantes, sedimentos de laguna y texturas generales. Inferior (5): Marco general de la zona principal de estudio con respecto al Gran Roque. Escala horizontal 10 km. (modificado de Islands off the Coast of Venezuela H.O.6563, 1970).

2. 1. 2. 3. Lagunas y Salinas

Como su nombre lo indica, estos ambientes comprenden una serie de lagunas de aguas muy someras y zonas de salinas donde ocurre una alta evaporación, que han sido formadas por diversos procesos, algunos de ellos derivados de los aspectos formativos de los cayos. Generalmente, las zonas de lagunas y salinas que se encuentran en las áreas internas de los cayos forman un conjunto único, ya que las salinas se suelen desarrollar hacia las orillas de estas lagunas, donde la alta evaporación tiende a formar minerales evaporitas.

Las altas salinidades que se presentan en las aguas que ocasionalmente riegan las salinas pueden formar minerales de dolomita, que se presentan como costras de poco espesor (algunos cms) sobre el sedimento formado por aragonito y calcita magnesiana. Otras zonas de salinas no están conectadas directamente con lagunas, sino que se forman en áreas de las llanuras de los cayos ligeramente hundidas por la compactación del sedimento las cuales, durante grandes tormentas pueden ser parcialmente cubiertas por el agua. Al igual que en el caso anterior, en estas salinas se forman evaporados y dolomita.

En muchos cayos se encuentran lagunas que se han formado hacia el barlovento de los mismos, estando separadas de las aguas abiertas del mar por una franja angosta, la cual generalmente está compuesta por grandes cabezas de corales lanzadas por el oleaje, con lo cual queda parcialmente taponada la laguna dentro del cayo.

Otro tipo de lagunas se han formado hacia las partes centrales de los cayos. El proceso formativo de éstas parece haber ocurrido por un ligero colapso y compactación de los sedimentos hacia las zonas centrales de los cayos. Estas lagunas son muy someras y el agua penetra hacia las mismas por la alta permeabilidad y porosidad de los sedimentos, principalmente hacia las partes de barlovento, colmando la superficie depresiva de las partes centrales. Estas lagunas presentan temperaturas y salinidades altas, y generalmente el lecho de las mismas se encuentra tapizado por alfombras de algas verde-azules, formándose las típicas estructuras de estromatolitos.

Algunas de estas lagunas son claramente hipersalinas, y en ellas están ocurriendo procesos de dolomitización y formación de cristales de yeso y halita. De estas lagunas hipersalinas la más importante es la que se encuentra en el cayo Gran Roque, la cual, a diferencia del resto de las lagunas hipersalinas del archipiélago, posee una profundidad de más de 6 metros, siendo las demás lagunas de aguas muy someras. Las paredes de esta laguna están formadas

por yeso originado por la alta evaporación que ocurre, mientras que los sedimentos adyacentes que se encuentran entre la laguna y la orilla del cayo en contacto con las aguas abiertas del mar, están siendo parcialmente dolomitizados debido al refluo de las agua hipersalinas.

Durante la época de sequía y ante la ausencia de tormentas, el nivel de las aguas de las lagunas disminuye, observándose el fondo de las mismas con un alto contenido de materia orgánica y algas. Hacia las orillas el material se desquebraja por la desecación, adoptando generalmente formas poligonales. En estas lagunas comúnmente se están desarrollando estructuras de estromatolitos.

La salinidad media de estas lagunas alcanza valores muy elevados. Análisis realizados por Méndez (1984) a muestras de agua de las lagunas internas de cayo Francés y cayo Higuana indicaron salinidades entre 130 y 180 partes por mil. A su vez, dos muestras de la laguna hipersalina del Gran Roque obtenidas en distintas estaciones indicaron salinidades de 207 y 250 partes por mil.

2. 1. 3. Características Sedimentológicas

Los afloramientos de roca que se encuentran en la isla El Gran Roque son la continuación de una gran montaña submarina que sirve de basamento a todo el complejo de carbonatos, el cual se inicia con la formación de las barreras arrecifales. Estos sistemas de arrecife se van formando paulatinamente con el asentamiento de colonias de organismos, lo que inicia el ciclo de la vida y la lucha por la sobrevivencia entre los distintos organismos. Estas colonias de corales, formadas por algas calcáreas, moluscos, foraminíferos, briozarios y equinodermos, poseen la capacidad de tomar el carbonato de calcio presente en el agua de mar para construir sus caparzones y esqueletos. Al morir los organismos, sus partes esqueléticas se van acumulando y cementando entre sí para formar el arrecife.

Los organismos son la base fundamental de la sedimentación y el material sedimentario del archipiélago. De ellos proviene más del 99% del carbonato de calcio que conforma todo el sistema carbonático. Algo de sedimentos clásticos proviene de las rocas que afloran en El Gran Roque. Los sedimentos de carbonato provenientes de los organismos van desde un material muy fino hasta grandes gravas. Cerca de los cayos y los arrecifes marginales se encuentran sedimentos desde muy gruesos hasta muy finos, y el sedimento más alejado de

estas zonas y localizado hacia las zonas profundas suele ser fino y fragmentado por el transporte han sufrido (Méndez Baamonde, 1984).

Los ambientes sedimentarios están controlados dependiendo de su posición con respecto a las barreras arrecifales, además de la acción del oleaje y las corrientes, la salinidad, la claridad de las aguas y su situación con respecto al nivel de las mismas. De acuerdo a esto, las diversas facies se pueden agrupar en los siguientes grupos (Méndez Baamonde, 1984):

- Facies detrás del Arrecife: caracterizada por ambientes someros cerca de las orillas de los cayos y barreras, ambientes de fondos arenosos, barreras y manchones arrecifales alrededor de los cayos.
- Facies externas del arrecife: se forman hacia la zona de barlovento de los cayos y barreras arrecifales. Son los ambientes con la mayor diversidad de flora y fauna dentro del archipiélago, con estructuras arrecifales fuertes y compactas.
- Facies transicionales: formadas por bajos arenosos y canales, donde abundan algas calcáreas como la *Halimeda* y la *Thalassia*.
- Facies de Laguna: amplia zona de pantanos y manglares con la flora y fauna que caracteriza a esta comunidad. No hay crecimiento de corales.
- Facies intramareal y supramareal: comprende las zonas de roca de playa, terrazas de tormenta, playas arenosas, lagunas internas y ambientes hipersalinos.

2. 1. 4. Formación de los ambientes salinos, sabkhas y protodolomita en el Archipiélago Los Roques

Las lagunas, llanuras hipersalinas y ambientes de sabkha se forman en el tope de la sedimentación que origina los cayos e islas en los carbonatos recientes como en el caso del Archipiélago Los Roques. Una vez que el cayo está formado y estabilizado en los ambientes detrás del margen o barrera, indica el tope del ciclo regresivo y se inician los cambios diagenéticos sobre los sedimentos, al quedar éstos expuestos a la diagénesis promovida por las aguas ácidas eventuales de las lluvias esporádicas, la evaporación y la disgregación mecánica y biológica de los granos y partículas de carbonatos. La observación y estudio directo de los sedimentos que forman los cayos indica que los constituyentes principales son derivados principalmente de algas verdes como la *Halimeda* sp y de fragmentos de bivalvos y gastrópodos y, en menor grado, fragmentos de foraminíferos

bénticos, briozoarios, corales y algas coralinas. Esta relación es evidente principalmente hacia el sotavento de los cayos y en las áreas protegidas de los vientos y el oleaje. Hacia los lados del barlovento, con la acción directa del oleaje, aumenta la proporción de fragmentos de corales y algas coralinas.

Las áreas hipersalinas y zonas de sabkha normalmente se forman hacia las zonas centrales de los cayos donde aumenta la diagénesis sobre los carbonatos de mineralogía metaestable formados principalmente por aragonito como la *Halimeda* sp. La continua disgregación de los granos y partículas origina un sedimento fino el cual se va compactando desde la superficie creando una ligera depresión y la formación de una laguna muy somera y ambiente de sabkha. El flujo del agua del mar penetra a través de los sedimentos muy porosos hacia la depresión donde se estabiliza un pequeño nivel de agua el cual generalmente no supera el metro de profundidad.

Las aguas de la laguna y el sabkha están sujetas a la evaporación e intercambio con las zonas marinas abiertas que bordean a los cayos por medio del flujo y reflujo. Durante la época de sequía aumenta considerablemente la evaporación, la salinidad, la formación de halita y cristales de yeso, con lo cual se eleva la proporción de magnesio con respecto al calcio en los fluidos y se inicia en forma lenta la formación de la facies conocida como proto dolomita o dolomita con un pobre ordenamiento cristalino y rica en Ca. Mientras mayor sea la profundidad en la laguna y depresión central, menor será el efecto de la evaporación en la concentración de sales y la formación de evaporados. De la misma forma, una mayor pluviosidad durante la época de lluvia, aumenta el efecto de disolución del aragonito, pero también disminuye la concentración de sales, evaporación y diagénesis para originar proto dolomita. En los ambientes de carbonato con climas extremadamente áridos, la secuencia en los ambientes hipersalinos y sabkhas suelen estar compuestas de una alternancia de capas de evaporitas y carbonatos dolomitizados. En las zonas áridas pero con algo precipitaciones más frecuentes, los minerales de evaporitas que se forman durante la sequía no logran consolidarse como cristales y son lavados y disueltos, pero los cristales de dolomita pueden mantenerse con estabilidad. En este caso, la secuencia muestra cristales de dolomita y carbonatos no dolomitizados.

En casi todas estas lagunas del Archipiélago Los Roques se da la ocurrencia de estromatolitos en forma laminar, por lo tanto en las secuencias se encuentran pequeñas láminas y capas de algas verde-azules o cianobacterias cuya materia orgánica se alterna con minerales carbonatos y de evaporitas.

2. 1. 5 Modelos de Dolomitización en el archipiélago Los Roques (Méndez, 2007)

Los procesos de dolomitización en el archipiélago Los Roques se derivan a partir de un incremento en la relación de los cationes de Mg^{2+} con respecto a los de Ca^{2+} en los ambientes de sabkha. Los tres modelos principales son (figuras 7, 8 y 9):

2. 1. 5. 1. Dolomitización por Reflujo

En el Gran Roque se localiza una laguna de profundidades muy someras, la cual se surte de agua a través de un canal muy pequeño que la comunica con otra laguna que a su vez sí tiene comunicación directa con el mar. También hay penetración de aguas a través de los sedimentos porosos y permeables de la zona vadosa y freática. Las altas temperaturas, alta evaporación y poca pluviosidad, generan una alta salinidad que puede superar en ciertos sectores de la laguna las 200 partes por mil, ocurriendo la formación de sulfato de calcio en forma de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mineral que recubre algunas partes de las paredes internas de la laguna (figuras 5, 6 y 7).

Las aguas de la laguna son estratificadas y estos cambios en la temperatura van a variar dependiendo del sector de la laguna y su ubicación respecto a la laguna situada más al Norte con comunicación directa con el mar. La capa más superficial presenta una salinidad normal, la cual es cercana a las 40 partes por mil y con una temperatura entre 28-30 °C. Esta capa de agua es la que penetra desde la otra laguna. Por debajo de esta capa se ubica otra de menor espesor con un aumento ligero en la temperatura y la salinidad. La tercera capa corresponde a la de aguas hipersalinas y de mayor temperatura, la cual aparece a partir de profundidades de un metro, con salinidades que pueden sobrepasar las 200 partes por mil y temperaturas de más 40 °C. La zona Norte y Este de la laguna presentan menores valores de temperatura y salinidad debido al flujo de agua proveniente de la laguna más septentrional, en cambio, hacia la zona Sur las profundidades son más someras y con valores de temperatura y salinidad correspondiente a la tercera capa de agua (capa

profunda). El pH de las aguas de la laguna varía de acuerdo a la acción fotosintética en las aguas provenientes de la laguna septentrional donde la fauna es muy prolifera. Hacia la zona Norte y Este de la laguna, los valores de pH se encuentran alrededor de 9,4 lo que es muy propicio para la precipitación de carbonatos, mientras que hacia la zona Sur de la laguna el pH fluctúa entre 7,8 y 8,1 y con salinidades de más de 200 partes por mil. Estas características influyen en que hacia la parte Norte precipite aragonito derivado de las aguas alcalinas provenientes de la laguna septentrional. Esto influye directamente en el aumento de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} , ya que al precipitar el carbonato de calcio (aragonito), las aguas quedan enriquecidas en Mg^{2+} con respecto al Ca^{2+} . A su vez, las altas temperaturas, propias del clima árido presente en el archipiélago y constantes durante todo el año, las escasas precipitaciones y la alta tasa de evaporación, hacen que precipite yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) en el fondo, las paredes y la periferia de la laguna, lo que también ayuda a elevar la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . Todo esto permite que el reflujos de las aguas enriquecidas en magnesio vayan dolomitizando los sedimentos de aragonito.

2. 1. 5. 2. Dolomitización por evaporación

En algunas lagunas hipersalinas y ambientes de sabkha situados en el interior de los cayos situados en el noreste del archipiélago se forma dolomita singenética debido a las condiciones de alta temperatura y evaporación, así como la poca pluviosidad y la escasa renovación de las aguas, ya que estos ambientes no tienen comunicación directa con el mar (figuras 5, 6 y 8).

La formación de dolomita en este tipo de ambientes está ligada tanto a la formación de minerales evaporitas como yeso y anhidrita, así como a la disminución de aragonito y al aumento de la calcita magnesiana. La disolución de aragonito puede dar origen a la formación de calcita, calcita magnesiana y dolomita, dependiendo de las concentraciones de Mg^{2+} presentes y de las condiciones climáticas. Durante las escasas precipitaciones, hay disolución de aragonito y transformación de éste mineral en calcita con baja concentración de Mg. Durante los períodos de sequía, la alta evaporación forma los minerales de evaporitas y ocurre la formación de dolomita y calcita magnesiana, dependiendo del incremento del Mg^{2+} con respecto al Ca^{2+} en el sistema. La formación de calcita con baja concentración de Mg a expensas de la disolución de aragonito, así como la precipitación de

yeso y anhidrita por evaporación, incrementa la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} en el fluido remanente y dependiendo del valor de esta relación va a ocurrir la formación de dolomita o calcita magnesiana. La formación de dolomita en estos ambientes de sabkhas ocurre en las zonas periféricas de la laguna, donde la evaporación es más intensa.

2. 1. 5. 3. Formación de dolomita en zonas de estromatolitos

En la mayor parte de los ambientes hipersalinos de Los Roques se encuentran formaciones de estructuras de estromatolitos tanto en las lagunas internas como en las áreas adyacentes a éstas, preferentemente en los ambientes situados por encima de las mareas (supramareal) y entre los niveles alto y bajo de éstas (intramareal). En estos ambientes de alta evaporación e influjo restringido de las aguas se propicia la formación de calcimicrobios o microbialitas (estromatolitos y trombolitos), los cuales son estructuras laminadas y constituidas por una combinación de carbonato de calcio de origen microbial, producto de la actividad de las cianobacterias y las bacterias sulfato reductoras, bioclastos (aloquímicos) los cuales son entrampados por material orgánico derivado de la actividad de las cianobacterias, y precipitados de aragonito, calcita magnesiana, yeso, halita y azufre nativo. A su vez, dentro de este tipo de facies, la actividad de las cianobacterias, las bacterias sulfato reductoras y la materia orgánica rica en Mg asociada a éstas, activan la formación de dolomita singenética por procesos de reemplazo del aragonito y/o la calcita magnesiana (figuras 5, 6 y 9).

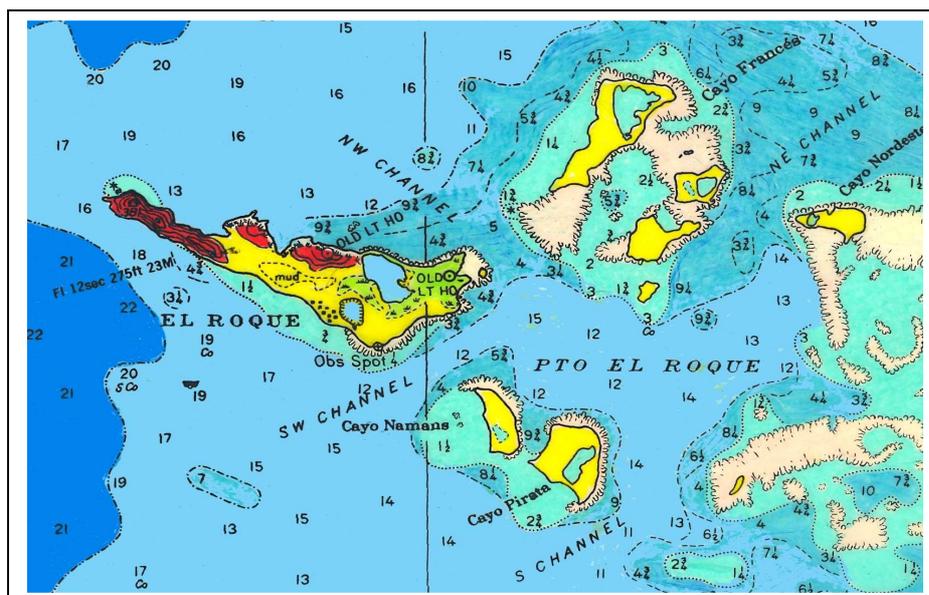


Figura 6. Ubicación de los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas en estudio respecto a la isla Gran Roque. Escala horizontal 7 km. Modificado de Islands off the Coast of Venezuela H.O.6563, 1970.

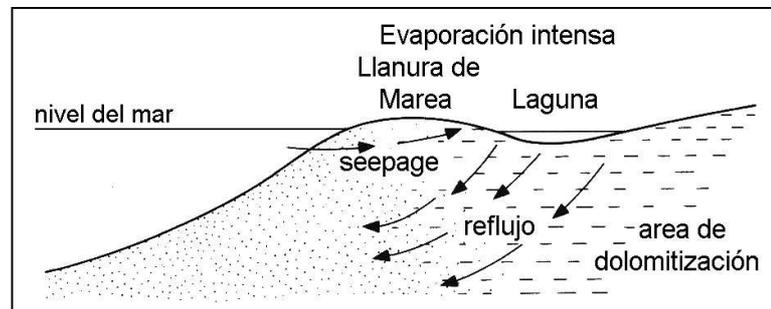


Figura 7. Modelo de dolomitización por reflujo de aguas enriquecidas en Mg^{2+} para los sedimentos recientes no consolidados. El término “seepage” es usado en la literatura en español para este modelo de dolomitización. Se encuentra en varios cavos del Archipiélago Los Roques (Méndez, 2007).

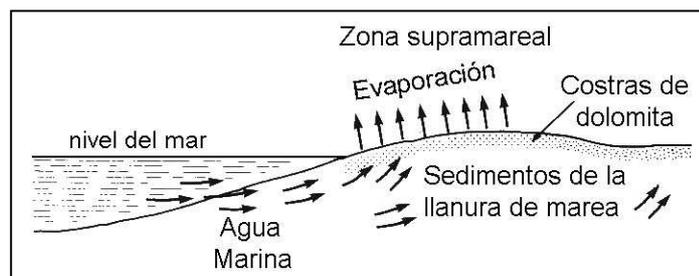


Figura 8. Modelo de dolomitización por alta evaporación la cual forma proto dolomita en las zonas superficiales del sedimento no litificado. Se pueden considerar zonas de sabkha (Méndez, 2007).

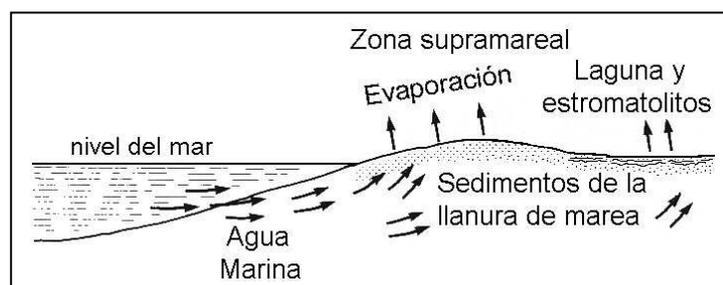


Figura 9. Dolomita relacionada a estructuras de estromatolitos, las cuales se forman en capas horizontales o en forma de domos. Zonas de sabkha (Méndez, 2007).

2. 2. Grupo Cogollo. Geología Regional. Cuenca de Maracaibo

La Cuenca de Maracaibo está ubicada al noreste de Venezuela y forma una depresión que está limitada al Oeste por la Sierra de Perijá, al Este por la parte baja de Falcón y Lara, y al sureste por los Andes Venezolanos (figuras 10 y 11). Se encuentra dentro de un sistema de tres fallas transcurrentes que forman un bloque triangular. Estas fallas son: al Norte la falla de Oca, al sureste la falla de Boconó y al Oeste la falla de Santa Marta. La Cuenca de Maracaibo cubre un área de aproximadamente 70.000 Km² (Edos. Zulia, Táchira, Mérida, Trujillo, noreste de Falcón, parte de Lara y la mitad del Golfo de Venezuela) y forma parte de una gran cuenca pericratónica que va desde Venezuela hasta Perú a lo largo del margen Oeste de los Escudos de Brasil y Guayana (L.E.V. 1997).

La formación de la Cuenca de Maracaibo se inicia durante el Pérmico-Triásico, momento en el que ocurrieron una serie de cambios paleogeográficos que incluyen el levantamiento hacia el NW-SE del Arco de Mérida (González de Juana et al., 1980). Posteriormente comienza la separación de la Pangea durante el Triásico Tardío-Jurásico, generándose un sistema de rift que evolucionó a un margen pasivo afectado principalmente por la tectónica extensional.

Antes de la sedimentación de los carbonatos del Grupo Cogollo, un sistema de grábenes se extendía en dirección suroeste noroeste desde el Ecuador hasta el actual golfo de Venezuela. Probablemente toda la Cuenca de Maracaibo estaba incluida en este sistema de grábenes, remanentes de los cuales son: la fosa de Machiques-Perijá, la fosa de Uribante, el graben del lago en la zona central, el surco de la Goajira y el graben de San Lázaro o Barquisimeto. En estos grábenes se depositaron grandes espesores de capas rojas volcánicas de carácter continental pertenecientes a la Formación La Quinta e intercaladas con flujos volcánicos máficos a intermedios (Bartok et al., 1981; Audemard, 1982; L.E.V, 1997). Finalmente los grábenes fueron rellenados con sedimentos de conglomerados y areniscas de origen fluvial de la Formación Río Negro.

Para principios del Cretácico se inició la apertura del Golfo de México y el proto Caribe, este último por medio de una dorsal oceánica, con lo cual los bordes del cratón en el Norte se constituyen en grandes plataformas en áreas subsidentes. En torno a la plataforma que constituye la Cuenca de Maracaibo, parte de Colombia y el Norte de Ecuador, existían una serie de áreas positivas como el Escudo de Guayana y el Macizo de Santander (Colombia).

La presencia del Arco de Mérida como una proyección del escudo de Guayana hacia el noroeste (Zambrano et al, 1971; Salvador, 1986), ha sido discutida por otros autores como Dewey y Pindell (1986).

2. 2. 1. Grupo Cogollo

El Grupo Cogollo se sedimentó en la Cuenca de Maracaibo durante el Aptiense y el Albiense y está conformado de base a tope por las formaciones Apón, Lisure y Maraca. A su vez, la Formación Apón está compuesta de base a tope por los miembros Tibú, Machiques-Guaimaros y Piché. Esta gran secuencia carbonática con interdigitaciones de clásticos suprayace a la Formación Río Negro e infrayace a la Formación La Luna y abarca una gran extensión geográfica dentro del territorio venezolano, extendiéndose desde gran parte de los estados Zulia, Mérida, noreste de Táchira, parte de Trujillo, parte del occidente de Falcón, centro y Sur del Golfo de Venezuela y parte de Colombia (figuras 12 y 13).

Esta gran secuencia carbonática se inicia con las transgresiones marinas que se dieron durante el Aptiense Temprano. La sedimentación calcárea se llevó a cabo en una plataforma de margen pasivo, ya que América del Norte y América del Sur se estaban alejando entre sí por medio de una dorsal oceánica, y a su vez, se estaba formando el proto-caribe (Ross y Scotese, 1988; Pindel, 1994). Una vez iniciada la transgresión durante el Aptiense Temprano, los mares epicontinentales penetraron profundamente en los cratones, desarrollando ambientes sedimentarios calcáreos detrás de los márgenes. Una de las principales causas de la transgresión eustática que comenzó a finales del Barremiense y principios del Apítense, fue una gran emisión de basaltos a través de las dorsales oceánicas, lo que creó nueva corteza oceánica y elevó el nivel del mar durante el Aptiense, Albiense y gran parte del Cretácico Tardío (Jones y Jenkyns, 2001).

La sedimentación calcárea con interdigitaciones de clásticos se inició como una rampa de muy poca inclinación que evolucionó a plataforma. La sedimentación previa a la depositación de los sedimentos calcáreos estuvo conformada por arenas y conglomerados de la Formación Río Negro (Neocomiense-Barremiense) los cuales rellenaron los surcos de grábenes formados en el occidente de Venezuela debido a la separación de la Pangea durante el Triásico Tardío y Jurásico (L.E.V., 1997; Méndez, 2007). Esta sedimentación calcárea se inició en las plataformas que bordeaban al golfo de México y al Proto-Caribe y

durante los primeros estadios de la transgresión se desarrollaron sucesivos solapamientos de sedimentos calcáreos sobre la antigua línea de costa. El margen de la plataforma interna donde se sedimentó el Grupo Cogollo estaba ubicado al Este de Perijá, al Norte de la península de la Goajira y se extendía por parte de la actual plataforma oriental de Falcón. Todos los sedimentos y facies del Grupo Cogollo corresponden a la plataforma interna situada detrás del margen hasta la línea de costa, donde se interdigitan con los sedimentos clásticos silíceos. Las facies del grupo Cogollo poseen una gran extensión lateral ya que corresponden a ciclos estratigráficos de la plataforma interna. En el Grupo Cogollo no se encuentran facies pertenecientes al margen de la plataforma ni al talud distal del margen, ya que el desplazamiento de la placa del Caribe arrastró y acumuló en el prisma de acreción todos los sedimentos de las facies nombradas anteriormente. Todo lo contrario ocurrió en los sistemas de carbonatos formados en el golfo de México de igual edad al Grupo Cogollo, donde sí se encuentran todas estas facies correspondientes al margen que protegía a la plataforma interna y las facies del talud externo (Méndez, 2007).

2. 2. 2. Espesores del Grupo Cogollo

La evolución de la rampa a una plataforma carbonática influye directamente en la variación de los espesores de la secuencia carbonática a lo largo de toda su extensión. En Perijá tiene cerca de 2000 pies de espesor mientras que hacia el Sur del Lago de Maracaibo y Los Andes el espesor se reduce a unos 600 pies. Esta gran diferencia en el espesor se debe a una gran subsidencia ocurrida hacia Perijá y, en general, en todos los subambientes cercanos al margen de la cuenca, lo que permitió una mayor sedimentación y acumulación de sedimentos. Esta tasa de subsidencia fue mucho menor hacia las líneas de costa de Los Andes, por lo que la sedimentación generó una acumulación de sedimentos de espesores mucho menor (Bartok et al., 1981, Méndez, 1997 y 2007).



Figura 10. Ubicación regional de la Cuenca de Maracaibo dentro del territorio venezolano.

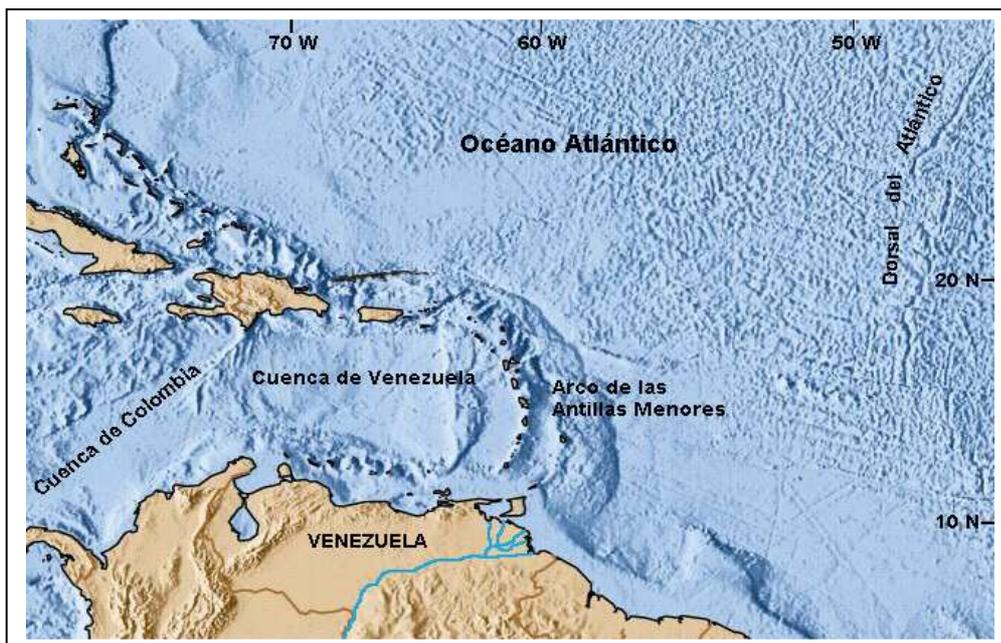


Figura 11. Ubicación de Venezuela dentro del mar Caribe.

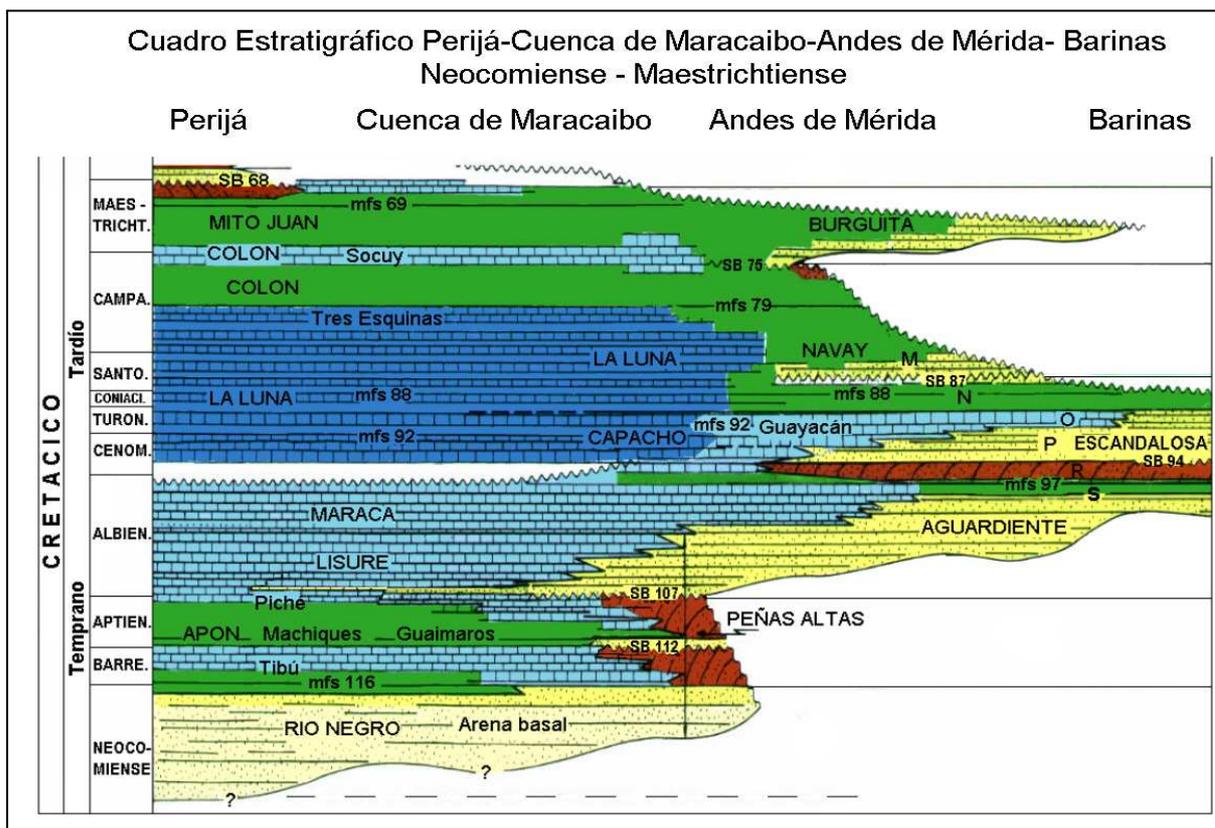


Figura 12. Cuadro estratigráfico para las formaciones y miembros del Grupo Cogollo, así como otras unidades estratigráficas desde Perijá hasta Barinas (L.E.V., 1970, 1997; Intevp-Beicip-Franlab, 1994).

2. 2. 3. Dolomitas en el Grupo Cogollo

En el Grupo Cogollo se encuentran dolomitas de carácter regional que se formaron prácticamente a lo largo de toda la cuenca y corresponden a un intervalo característico de la secuencia estratigráfica y dolomitas locales, probablemente formadas por procesos muy específicos que se encuentran de manera aleatoria a lo largo de la columna estratigráfica. La dolomita regional está ubicada en el tope del Miembro Machiques y ha sido identificada en numerosos pozos a lo largo de toda la Cuenca de Maracaibo (ALPUF 6, VLA 711, TOTUMO 3, UD 102, VLE 747, SOL 6, Z26D 2, GUARANI 1, entre otros) donde la facies dolomitizada comienza con la formación de dolomitas a expensas de los sedimentos superiores de mudstone y de calizas ricas en materia orgánica del Miembro Machiques (figura 13). Las facies iniciales indican una dolomitización parcial de los sedimentos, pero a medida que la dolomitización avanzó, el proceso fue masivo, predominando los cristales de dolomita. En el tope de la dolomita puede haber porosidad intercrystalina, oquedades, fracturas y pequeños canales derivados de las fracturas iniciales. Como esta dolomita es una facies a escala regional para la Cuenca de Maracaibo, se estima que se originó por una regresión marina que abarcó toda la plataforma. Con la regresión, disminuyó la profundidad de las aguas en la plataforma y se formaron salinas y sabkhas hacia las áreas más someras de la misma, lo que generó aumento en la salinidad y evaporación del agua, con lo cual la concentración de magnesio se elevó con respecto al calcio. Todos estos factores promovieron la formación de dolomitas a lo largo del Miembro Machiques (Formación Apón). En el Miembro Piché de la Formación Apón y en la Formación Lisure, hay dolomitas en varios intervalos que no están relacionados entre sí. Su origen se deriva de ambientes muy limitados tipo sabkha o de lagunas hipersalinas, formados en superficie durante la sedimentación del Grupo Cogollo, o pueden representar facies muy locales de dolomita formadas durante el soterramiento. La presencia de estas dolomitas es aleatoria a través de la cuenca, por lo cual no se pueden predecir con el control estratigráfico. Probablemente la relación de elementos minoritarios y traza permiten definir el ambiente de formación (Méndez, 1997 y 2007; Méndez-Dot, 2008).

Capítulo 3. Metodología

3. 1. Etapas para el desarrollo de la presente investigación

- Reconocimiento de los ambientes hipersalinos y de sabkha de los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo y Pirata en el Archipiélago Los Roques.
- Reconocimiento de las facies de sedimentos de interés así como de los tipos de estromatolitos presentes.
- Toma de muestras de sedimentos superficiales y de estromatolitos en los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas de los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo, Pirata, Sardina y Plano Arrecifal.
- Descripción de las muestras de sedimentos superficiales e identificación de los organismos calcáreos presentes.
- Determinación de la concentración de los elementos Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Sr, Ba y Zn para muestras de sedimentos superficiales pertenecientes a los ambientes de línea de playa y de sabkha así como de muestras de núcleo de los pozos ALPUF 6 (Miembros Machiques y Piché) y VLA 711 (Miembro Piché) por medio de Espectrometría de Emisión Óptica Inductivamente Acoplado a Plasma (ICP).
- Determinación de la mineralogía presente en las muestras de sedimentos superficiales y de núcleo por medio de Difracción de Rayos X.
- Estudio petrográfico para muestras de sedimentos superficiales litificados (estromatolito intramareal).
- Análisis de los resultados obtenidos para las muestras de sedimentos del Holoceno y elaboración del modelo para la formación de dolomita y protodolomita y su relación con estromatolitos y minerales de evaporitas en ambientes del Reciente del archipiélago Los Roques.
- Comparación entre datos teóricos de isótopos estables de ^{13}C y ^{18}O , concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y traza y datos de los mismos isótopos y de concentración de elementos químicos de interés pertenecientes a las muestras de dolomitas del Miembro Machiques para plantear el origen y evolución de dicha facies.

- Comparación entre valores de concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y traza teóricos y resultados de concentraciones de elementos químicos de interés pertenecientes a las muestras de dolomitas del Miembro Piché para plantear el origen y evolución de dicha facies.
- Comparación entre los resultados obtenidos para las facies de sedimentos del Reciente en estudio y datos mineralógicos, petrográficos, estratigráficos, isotópicos y de concentración de elementos químicos para facies de dolomitas presentes en los miembros Machiques y Piché de la Formación Apón, con el propósito de determinar la evolución de los cristales de dolomita durante los procesos diagenéticos desde el inicio de la dolomitización en superficie .

3. 2. Nomenclatura de las muestras de sedimento

Cayo Francisquí Medio: la secuencia de muestras F1, F2, F3, F4, F5, F6y F7 fueron tomadas desde la línea de playa en dirección a la laguna hipersalina, siendo F1 una muestra perteneciente a la línea de playa y F7 una muestra perteneciente al ambiente de sabkha.

Cayo Francisquí Abajo: la secuencia de muestras FA 1, FA 2, FA 3, FA 4, FA 5, FA 6, FA 7 y FA 8 fueron tomadas bajo el mismo criterio explicado anteriormente y con la misma relación entre la nomenclatura y el ambiente donde fue tomada la muestra.

Cayo Pirata: no se tomaron muestras en el sotavento del cayo. Las muestras P1, P2, P3, P4, P5 y P6 fueron tomadas en el sabkha del cayo, siendo P1 la muestra que presenta menor alteración por diagénesis y la más alejada del sector de la laguna; P3 y P4 son las muestras que presentan mayor deshidratación, mostrando una morfología de costra endurecida; y P5 y P6 presentan mayor contenido de algas y materia orgánica por haber sido tomadas muy cerca del área de laguna. A su vez, las muestras PD1, PD2, E1 y ETP pertenecen a una facies de estromatolito presente en los alrededores de la laguna central. Se realizaron secciones delgadas para PD1 y PD2.

Plano arrecifal: las muestras PL1, PL2 y PL3 fueron tomadas en distintos sectores del plano arrecifal perteneciente a la barrera arrecifal ubicada al Este del archipiélago.

Cayo Sardina: las muestras S1 y S2 fueron tomadas en el sector de sotavento de este cayo.

Halimeda: esta muestra está compuesta únicamente por *Halimeda opuntia* (aragonito), un alga verde muy común en el archipiélago.

Alga Roja: esta muestra está compuesta únicamente por *Goniolithom* sp (calcita magnesiana), un alga roja muy común en el archipiélago.

3. 3. Muestreo de sedimentos superficiales

El muestreo de sedimentos se realizó para el logro de dos objetivos fundamentales:

- Determinar las variaciones en la composición mineralógica, composición química y biota presente, además de la presencia o no de productos diagenéticos en muestras de sedimentos tomadas desde la línea de playa del sotavento de los cayos en dirección hacia el ambiente hipersalino y de sabkha de los mismos. Dichas determinaciones nos indican los procesos diagenéticos imperantes que producen un enriquecimiento paulatino en Mg por parte de los sedimentos a medida que ocurre la transición desde el ambiente inframareal (línea de playa) hacia el ambiente supramareal. La presencia de biota calcárea alterada y minerales y cementos autigénicos en las muestras tomadas en el sabkha son evidencia de estos procesos.
- Toma de muestras de sedimentos de las facies de interés. Las facies de dolomitas y protodolomitas, dentro de este tipo de ambientes, se encuentran asociadas al desarrollo de una costra superficial presente en el ambiente de sabkha (zona supramareal) y en las zonas periféricas del ambiente de laguna (zona intramareal), en donde la evaporación es más intensa, lo que permite el enriquecimiento de los fluidos en Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} , la formación de minerales de evaporitas y la formación de dolomita singenética. Usando como criterio de muestreo la observación, se tomaron muestras superficiales de las facies de sedimentos de interés.

Se incluyeron muestras del Plano Arrecifal y del Cayo Sardina para realizar una comparación tanto en la mineralogía, granulometría y composición química con respecto a los cayos que presentan ambientes de sabkha y poder evidenciar las características en la sedimentación en ambientes no aptos para la formación de dolomita singenética dentro del archipiélago.

3. 4. Parámetros geoquímicos de la laguna de Cayo Pirata

Las muestras de agua fueron recolectadas directamente de la laguna de Cayo Pirata usando una jeringa estéril de 60-mL. La temperatura de las aguas y los valores de pH fueron medidos *in-situ* usando un electrodo de pH Ross (Orion). La alcalinidad total de las muestras (contenido de carbonato + bicarbonato) fue medida *in-situ* usando una jeringa esterilizada de 60 mL. La determinación cuantitativa de iones de SO_4^{2-} y Cl^- fue realizada a muestras no acidificadas usando un Cromatógrafo (IC) Dionex DX600; las muestras fueron diluidas antes de los análisis para reducir la salinidad. Para la determinación de metales mayoritarios y traza las muestras fueron tratadas con HNO_3 (8N) y luego fueron analizadas usando un equipo Perkin-Elmer AS-91. El grado de saturación de las especies químicas que conforman a los minerales disueltos (aragonito, calcita y dolomita) en las aguas de la laguna fue determinado usando el programa de especificación geoquímico PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). Los resultados son presentados en términos de índice de saturación (I.S), donde I.S es definido por $\text{I.S} = \log (\text{PAI} / \text{Ksp})$, donde PAI y Ksp son el producto de actividad iónica de las especies en solución y el producto de solubilidad de los minerales en consideración, respectivamente.

3. 5. Análisis Petrográfico

Las secciones finas realizadas a la facies de estromatolito litificada del cayo pirata fue teñida con tinte azul para destacar la porosidad. A su vez, la mitad de las láminas fue teñida con el tinte Rojo de Alizarina, para poder distinguir las zonas con enriquecimiento en Mg. La identificación de los organismos calcáreos, cementos y otros productos diagenéticos en las secciones finas realizadas a las muestras pertenecientes a la facies de estromatolito intramareal del Cayo Pirata, se realizaron en base a comparaciones realizadas con las publicaciones de Peter A. Scholle, 1978 (A color Illustrated Guide to Carbonate Rock Constituents, Textures, Cements, and Porosities, AAPG, Memoir 27) y Peter A. Scholle y Dana S. Ulmer- Scholle, 2003 (A color Illustrated Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: grains, Textures, porosity, diagenesis, AAPG, Memoir 77).

3. 6. Muestreo de facies de dolomitas del Cretácico

Las muestras de dolomitas que pertenecen a los núcleos de los pozos ALPUF 6 y VLA 711 se tomaron en la nucleoteca de PDVSA ubicada en La Concepción, estado Zulia. Las muestras de núcleo (que posteriormente fueron pulverizadas) pertenecen a las facies de dolomitas de interés ubicadas en los intervalos de profundidad mostrados en las tablas 1, 2 y 3 (figura 13).

3. 7. Nomenclatura de las muestras del Cretácico

Tabla 1. Muestras del núcleo ALPUF 6, Miembro Piché

Profundidad en pies	Profundidad en metros
16180	4854
16189	4856,7
16191	4857,3
16198	4859,4
16223	4866

Tabla 2. Muestras del núcleo ALPUF 6, tope del Miembro Machiques

Profundidad en pies	Profundidad en metros
16482	4944,6
16484	4945,2
16485	4945,5
16487	4946
16500	4950
16505	4951
16511	4953
16530	4959

Tabla 3. Muestras del núcleo VLA 711, Miembro Piché

Profundidad en pies	Profundidad en metros
14513	4354
14517	4355,1
14518	4355,4

3. 8. Difracción de Rayos X

Haciendo uso de los difractómetros presentes en la Escuela de Geología y del Instituto de Ciencias de la Tierra de la U.C.V, se determinó la mineralogía presente en las siguientes muestras de sedimento y de núcleo: Pirata 3, Pirata 4, Estromatolito 1, Estromatolito tope y base, F1, F2, F4, F5, F6, FA1; FA3, FA5, FA6, FA8; 16530 y 16487 (ALPUF 6, Machiques), 16223 y 16180 (ALPUF Piché), 14518 y 14517 (VLA 711, Piché).

3. 9. Datos de isótopos estables de Oxígeno y Carbono

Los datos de isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ presentados en este trabajo pertenecen a la facies de dolomitas ubicada en el tope del Miembro Machiques, y forman parte del trabajo publicado por Smith y Sagasti (2003). Los isótopos estables de oxígeno y carbono fueron determinados usando un espectrómetro de masa en la Universidad de Miami bajo la supervisión del Dr. Peter Swart.

Los isótopos estables de oxígeno fueron medidos en partes por mil (‰) de $\delta^{18}\text{O}$ relativo a $\delta^{16}\text{O}$. Durante el Aptiense-Albiense, momento de depositación de las facies en estudio, el agua de mar presentaba valores de $\delta^{18}\text{O}$ de aproximadamente -2 ‰, sin embargo, los valores isotópicos para calizas no alteradas se encuentran entre -3 y -5 ‰, sugiriendo que la línea base del agua de mar en calizas de dicha edad se ubica entre el rango antes mencionado. Las dolomitas precipitadas a partir del agua de mar también deberían presentar valores de $\delta^{18}\text{O}$ de +3 ‰ (mayor enriquecimiento en este isótopo con respecto a las calizas precipitadas a partir del mismo fluido) ya que el fraccionamiento del oxígeno es distinto entre cristales de dolomita y de calcita. Como resultado, la línea base del agua de mar para dolomitas del Aptiense-Albiense se ubica entre 0 y -2 ‰ (Smith y Sagasti, 2003).

Los isótopos estables de carbono fueron medidos en partes por mil de $\delta^{13}\text{C}$ relativo a $\delta^{12}\text{C}$. A través del registro estratigráfico se conoce que durante el Aptiense-Albiense hubo variaciones significativas en el contenido de $\delta^{13}\text{C}$ para secciones ubicadas en distintas localidades del mundo. A su vez, el contenido de $\delta^{13}\text{C}$ en las muestra estudiadas presentan, según los autores, grandes variaciones a lo largo de la sección, por lo que se requiere de la conjunción de datos geoquímicos (isótopos y elementos traza), petrográficos y estratigráficos para la interpretación del ambiente de formación de la facies de dolomitas (Smith y Sagasti, 2003).

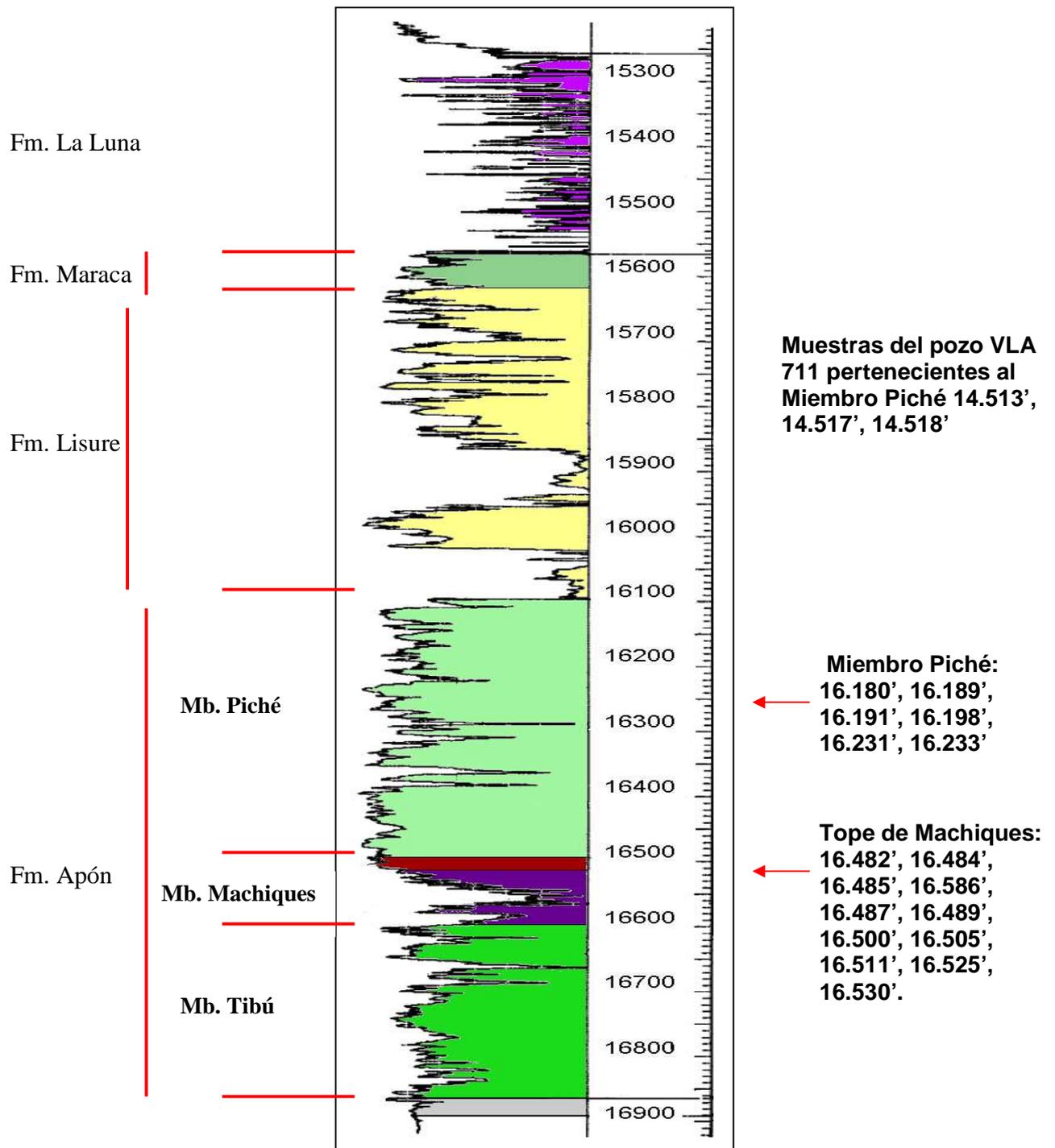


Figura 13. Estratigrafía del Grupo Cogollo a partir del registro eléctrico de gamma ray en el pozo ALPUF 6 y ubicación de las muestras analizadas en las dolomías del tope del Miembro Machiques y en el Miembro Piché, ambos de la Formación Apón. Profundidad en pies. Se indica la profundidad de las muestras pertenecientes al pozo VLA 711.

3. 10. Etapa de Laboratorio

A continuación serán descritos los métodos físicos y químicos con los cuales fueron tratadas las muestras de sedimento para realizar la determinación de la concentración de los elementos mencionados anteriormente:

3. 10. 1. Tratamiento Físico: las muestras tanto de núcleo como de sedimento fueron lavadas y secadas por un lapso de 24 horas, para luego ser pulverizadas y cuarteadas para obtener un material fino, homogéneo y representativo.

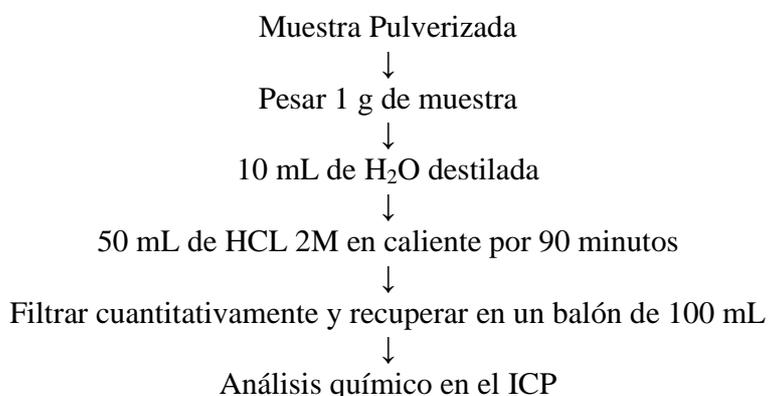
3. 10. 2. Tratamiento Químico: se basó en la metodología propuesta por Robinson (1980) para calizas y dolomitas. El procedimiento se describe a continuación: se pesó aproximadamente 1 gramo de muestra pulverizada en un vaso de precipitado de 100 mL y se le agregó 10 mL de agua destilada (H_2O) y 50 mL de ácido clorhídrico (HCl) 2M. Se dejó reaccionar por 90 minutos y en caliente, mediante el uso de una plancha. La solución obtenida fue filtrada y llevada a un volumen de 50 mL agregando agua destilada. Posteriormente, de esta solución se tomaron 25 mL, los cuales fueron diluidos con agua destilada hasta llegar a un volumen de 50 mL.

3. 10. 3. Consideraciones tomadas para la determinación de las concentraciones de Ca^{2+} : durante la etapa de disolución de las muestras de sedimento con HCL 2M, la poca cantidad de residuo insoluble indica que el yeso presente en las muestras ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) se disolvió junto con la fase carbonática. Por lo tanto se realizó un ensayo para estimar la cantidad de yeso en las muestras de ambientes hipersalinos. Para ello se preparó una muestra pulverizada compuesta por 50 % de yeso y 50% de aragonito (0,5 g de cada uno), la cual fue homogeneizada con alcohol para luego hacerle un barrido en el difractómetro de rayos X y de esta manera obtener el difractograma para poder compararlo con los pertenecientes a las muestras de sabkha. Mediante el cálculo del área bajo la curva de los picos principales de yeso y aragonito, se determinó que las muestras poseen alrededor de 5 % de yeso. Por lo tanto, una pequeña fracción de las concentraciones de Ca reportadas en el capítulo de resultados pertenece al contenido de yeso en las muestras

3. 11. Desviación Estandar

Las desviación estándar de las concentraciones de cada elemento tanto para las muestras de núcleo como para las muestras de sedimento fue obtenida a partir del promedio de 5 réplicas de las muestras identificadas como *Halimeda*, Alga Roja, FA 1, FA 5, PL 1 y PL 2 para las muestras de sedimento, y 16530, 16511, 16505, 16500, 16487, 16482, 16198 y 14517 para las muestras de núcleo.

3. 12. Esquema Experimental



3. 13. Presentación de los resultados

Los valores de las concentraciones de los elementos determinados se expresan en porcentaje (%) para Ca y Mg y en partes por millón (ppm o mg/kg) para K, Na, Sr, Ba, Fe, Mn y Zn. Las variaciones en las concentraciones de los elementos tanto para las muestras de sedimento (variación de la concentración de los elementos determinados entre la línea de playa y el ambiente de sabkha) como de núcleo (variación de la concentración de los mismos elementos en relación a la profundidad) son representadas mediante gráficos de correlación y correlación lineal (ver apéndice). Los resultados del estudio petrográfico son presentados mediante una secuencia de fotos tomadas con una cámara digital externa al microscopio de luz polarizada. El objetivo usado en cada foto, así como la escala de las mismas son indicados en las leyendas.

Capítulo 4. Marco Teórico

4. 1. Dolomitización

El proceso de dolomitización consiste en el reemplazo de la calcita (CaCO_3) y el aragonito (CaCO_3) por un mineral de composición química distinta, la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. También puede haber formación de dolomita primaria por precipitación directa debido a soluciones ricas en Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} . A su vez, la formación de la dolomita es favorecida por una baja relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ y por altas temperaturas.

Las reacciones químicas que muestran la formación de la dolomita son las siguientes (Bisel y Chilingar, 1958; Weyl, 1960; citados por Machel y Mountjoy, 1986):

- (1) $2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+}$
- (2) $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2(\text{CO}_3)^{2-} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

La reacción (1) representa la formación de dolomita a partir del reemplazo de calcita o aragonito. La reacción (2) representa la formación de dolomita primaria por precipitación directa a partir de soluciones ricas en Mg^{2+} con respecto al Ca^{2+} . El ordenamiento cristalino de la dolomita va a depender del contenido de calcio en su estructura. Dolomitas ricas en Ca presentan una estructura cristalina muy cerrada y poco ordenada, lo que a su vez conlleva a generar una porosidad muy pobre, ya que se conserva la fábrica original, en cambio las dolomitas que se forman a partir de fluidos ricos en Mg^{2+} se generan de forma lenta y esto conlleva a una destrucción de la fábrica original, generándose una estructura cristalina amplia con cristales predominantemente euhedrales y presentando una gran porosidad intercristalina. Dependiendo del tipo de dolomitización, los cristales de dolomita van a ser euhedrales, subhedrales y anhedrales. La dolomitización a partir de minerales de carbonato preexistentes puede ocurrir durante una diagénesis temprana, dándose lugar tan pronto como el sedimento es depositado o durante una diagénesis tardía, ocurriendo tiempo después de la depositación y posterior a la litificación y cementación (Machel 1986 y 2004; Warren, 2000).

Friedman (1980) señala que la dolomita se puede formar bajo una gran variedad de condiciones depositacionales, pero a su vez afirma que la mayoría de las dolomitas (mineral y roca) presentes en el registro estratigráfico se formaron bajo condiciones hipersalinas.

4. 1. 2. Dolomitas de origen sedimentario.

Según Larsen y Chilingar (1979), se pueden considerar tres tipos de dolomitas de origen sedimentario, excluyendo la originada por metamorfismo:

- **Dolomita Primaria:** formada por precipitación directa a partir de fluidos ricos en Mg^{2+} . Actualmente se tiene certeza de la precipitación de dolomita primaria de manera muy local en muy pocos lugares, entre ellos la laguna “Coorong” en Australia, por lo que los modelos de dolomitización singenética se refieren al enriquecimiento paulatino en Mg de los sedimentos poco litificados durante la diagénesis temprana, lo cual ocurre en ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas que se encuentran ubicados en la zonas intramareal y supramareal.
- **Dolomita Diagenética:** formada por reemplazo del carbonato de calcio luego de la depositación pero antes de la litificación y cementación. Estos procesos de dolomitización ocurren en ambientes superficiales de sabkha y lagunas hipersalinas con un influjo de agua restringido (al igual que la dolomita primaria), climas áridos y altas tasas de evaporación, características que permiten la formación de minerales de evaporitas, la acumulación de materia orgánica y formación de estructuras de estromatolitos, lo que evidencia la actividad de bacterias fotosintéticas y sulfato reductoras.
- **Dolomita Epigenética:** formada por reemplazo del carbonato de calcio en sedimentos que ya han sido litificados, o rocas.

Asquit (1979) solo considera dos tipos de dolomitas: singenéticas y diagenéticas, donde las del primer grupo están comprendidas por las dolomitas formadas por precipitación directa y las formadas por el reemplazo de sedimentos preexistentes en ambientes superficiales, por lo cual son consideradas como dolomitas de diagénesis temprana, mientras que las del segundo grupo (diagenéticas) son originadas durante la diagénesis tardía.

La consolidación y litificación del sedimento es la barrera que separa a una dolomita originada por una diagénesis temprana y una dolomita originada por una diagénesis tardía, pero como la litificación y cementación son procesos graduales, resulta difícil diferenciar el origen entre ambas.

La dolomitización es un proceso de diagénesis aloquímico, ya que involucra cambios en la composición química de los cristales (Füchtbauer, 1974). La formación de dolomita a partir de sedimentos de aragonito, calcita magnesiana y/o calcita con bajo contenido de magnesio se conoce como un proceso de reemplazo, ya que hay un cambio en la estructura cristalina. A su vez, numerosos autores como Bathurst (1971), Folk (1964), Gregg y Sibley (1984), y Gregg et al (1992) denominan a la evolución de un cristal de dolomita debido a los sucesivos eventos diagenéticos en su forma, tamaño, composición química (elementos mayoritarios, minoritarios y traza) e isotópica como un proceso de recristalización. De forma más específica, Sibley y Gregg (1987) afirman en su publicación sobre la clasificación textural de dolomitas pero con implicaciones genéticas, que la evolución de un cristal de dolomita es un proceso de recristalización neomórfico, ya que para estos autores los cambios en la composición química, forma y tamaño en los cristales de dolomita representa un cambio en la mineralogía, ya que éstos tienden a ser susceptibles a los procesos de recristalización en busca de una mayor estabilidad termodinámica, la cual es alcanzada al obtener una relación estequiométrica entre Mg y Ca. A su vez, la dolomitización de sedimentos de CaCO_3 no se considera un proceso de neomorfismo sino de reemplazo.

4. 1. 3. Dolomitas formadas en superficie versus dolomitas formadas en soterramiento

Aun cuando se conocen los mecanismos químicos para la formación de la dolomita, bien sea por el reemplazo de la calcita, el aragonito o por sobresaturación de las aguas muy enriquecidas en magnesio (por efectos de evaporación, aumento de la salinidad y formación de evaporados como el yeso y la anhidrita), siempre se ha mantenido la discusión sobre los ambientes superficiales y efectos del soterramiento en la formación de este mineral. En los ambientes superficiales las dolomitas, junto con los sedimentos de carbonato y de evaporitas, representan el tope de un ciclo regresivo, el cual comienza con las facies transgresivas sobre la plataforma interna de un sistema de carbonatos, cambiando a facies intramareales y finalmente facies supramareales en el tope, con la formación de lagunas hipersalinas y sabkhas, donde los mecanismos físico-químicos promueven la dolomitización. En el subsuelo y durante el soterramiento, también se puede formar la dolomita, la cual es originada por fluidos ricos en Mg^{2+} en combinación con el aumento de

presión y temperatura. Como se necesita un enriquecimiento de magnesio en los fluidos para que ocurra la dolomitización, este elemento puede ser suministrado por minerales de arcilla ricos en magnesio, los cuales durante la compactación y expulsión de los fluidos pueden promover la formación de la dolomita.

La dolomitización formada en la superficie permite grandes ventajas en su estudio e interpretación, ya que se puede observar el ambiente diagenético característico y la obtención de muestras en forma sencilla para los estudios químicos y sedimentológicos. La dolomitización formada en el soterramiento requiere de estudios muy específicos de petrología y petrografía así como el análisis detallado de estudios de isótopos estables de oxígeno y carbono.

Los diversos modelos de formación de dolomita en o cerca de la superficie permiten relacionar la diagénesis y el origen de la dolomita con los ciclos y ambientes sedimentarios, por lo tanto, mediante el uso de la estratigrafía secuencial, una vez reconocidos los ciclos con presencia de facies de dolomita, éstos se pueden extrapolar a lo largo del complejo de carbonatos para indicar las facies con dolomita o posible dolomitización. Las facies de dolomitas originadas durante el soterramiento no permite este tipo de interpretación a través del reconocimiento de los ciclos dolomitizados, ya que la diagénesis y el reemplazo de la calcita por dolomita es en gran medida aleatoria y depende de la presencia de sedimentos ricos en magnesio cercanos a las facies y rocas a ser dolomitizadas. Generalmente los procesos de dolomitización ocurridos en soterramiento producen facies de dolomitas que no presentan una gran continuidad estratigráfica tanto lateral como vertical, ya que en profundidad el espacio para que circulen los fluidos dolomitizantes es bastante restringido, por lo que la dolomitización se produce en facies carbonáticas bastante puntuales.

4. 2. Diagénesis

La diagénesis involucra todos los procesos que sufren los sedimentos justo después de la depositación y antes de que la temperatura y presión alcancen valores que promuevan el metamorfismo. Estos procesos diagenéticos permiten crear nuevos minerales por neomorfismo (aragonito a calcita) o reemplazo (aragonito o calcita a dolomita), así como preservar, modificar, destruir la porosidad inicial o crear nuevas porosidades. La diagénesis puede ser subdividida en temprana, cuando los sedimentos no se han litificado y el

soterramiento es somero, o tardía, la cual ocurre luego de que el sedimento se ha endurecido y el soterramiento es profundo o incluso las rocas ya pueden haber sufrido un levantamiento. La diagénesis puede ser isoquímica (sin cambios en la composición química) y aloquímica (con cambios en la composición química), y está determinada por diversos ambientes diagenéticos: zona vadosa, freática (terrestre y marina), zona marina (somera y profunda) y ambientes de soterramiento (Friedman, 1980., Fuchtbauer, 1974., Logman, 1980., Larsen y Chillingar., 1979).

La mineralogía inicial de los sedimentos es muy importante a la hora de que éstos sufran diagénesis (Sibley, 1980). El aragonito y la calcita magnesiana, minerales metaestables que típicamente son los componentes de las conchas y partes esqueléticas de muchos organismos, van a cambiar invariablemente por diagénesis a calcita con baja concentración de Mg, lo que producirá estados de cementación y creación o modificación de las porosidades. Para que ocurran procesos de disolución es necesaria la acción de las aguas meteóricas con bajo pH, con lo que el fluido remanente, a medida que la disolución va avanzando, se va enriqueciendo paulatinamente en carbonato de calcio, aumentando la alcalinidad y el pH, con posterior precipitación como cemento. Los bioclastos de aragonito, al sufrir disolución, generan porosidad móldica en las zonas vadosa y freática- meteórica. A su vez, con la disolución de la calcita magnesiana y posterior precipitación de calcita con bajo Mg, el cual es el mineral que precipita como cemento en el ambiente diagenético meteórico (esparita), el fluido remanente queda enriquecido en Mg^{2+} , favoreciendo la dolomitización de facies ricas en calcita Mg. Los procesos de disolución pueden operar sobre la micrita y así aumentar la porosidad de las rocas ricas en lodo calcáreo.

4. 2. 1. Parámetros que influyen en la diagénesis en las zonas vadosa y freática meteórica

Los procesos y productos diagenéticos predominantes van a variar de acuerdo al tipo de ambiente. Al igual que para los modelos de dolomitización (temprana o tardía), la diagénesis se clasifica en: diagénesis submarina (en mares y aguas someras o en zonas profundas de los océanos), diagénesis meteórica (zona vadosa y zona freática) y diagénesis en soterramiento (Milliman, 1974; Folk, 1974).

La diagénesis en sedimentos de carbonato ocurre principalmente en superficie, cuando éstos quedan expuestos a los procesos de disolución por las aguas meteóricas: Los principales parámetros que controlan los procesos diagenéticos en las zonas vadosa y freática meteórica son (Chillingar et al, 1979):

- Variaciones en el nivel del mar. Exposición en superficie de los sedimentos de carbonato.
- Composición mineralógica de los componentes de la facies carbonática: granos esqueletales, granos no esqueletales, micrita y cemento.
- Tipo de organismos calcáreos (algas verdes y rojas, foraminíferos, corales) y componentes inorgánicos (ooides, peloides, etc)
- Factores geográficos como clima, humedad, tasa de precipitación, química de las aguas superficiales.
- Morfología de área y/o de la cuenca, emergencia y erosión, subsidencia.
- Tamaño de grano, contenido de materia orgánica y características de la acción bacterial.
- Parámetros físico-químicos como pH, Eh, presión parcial del CO₂, variaciones en la concentración de O₂ por efecto de la fotosíntesis, variaciones en la temperatura y salinidad.
- Historia diagenética de los sedimentos.

4. 3. El problema de la Dolomita

El origen de la dolomita ha sido de gran controversia desde su descubrimiento hace más de 200 años (Mckenzie, 1991; citado por Vasconcelos y McKenzie, 1997). La poca abundancia de este mineral durante el Holoceno, contrario a los grandes volúmenes presentes en el registro estratigráfico es evidencia de que la formación de este mineral en ambientes del Reciente requiere de la interacción de parámetros geológicos, químicos, biológicos, termodinámicos y cinéticos por un período de tiempo lo suficientemente largo como para que se formen volúmenes significativos de dolomita. Esta controversia es conocida en la literatura como “el problema de la dolomita”.

El agua de mar es la única fuente de cationes Mg²⁺ capaz de formar grandes volúmenes de dolomita sedimentaria, en o cerca de la superficie terrestre (Land, 1980, 1985 en Warren,

2000). Esta contiene aproximadamente 1290 ppm de Mg y 411 ppm de Ca, con una relación Mg^{2+}/Ca^{2+} en peso de aproximadamente 3,14 o una relación molar de 5,2 (Warren, 2000). Las aguas meteóricas contienen una menor y más variable concentración de Mg^{2+} y Ca^{2+} , la cual depende del tipo de litología en contacto con las aguas y el grado de interacción agua-roca. Típicamente, la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} en las aguas meteóricas tiene un valor comprendido entre 0,04 y 1,8.

La precipitación de dolomita primaria en cualquier tipo de ambiente requiere que se lleve a cabo la siguiente reacción (2):

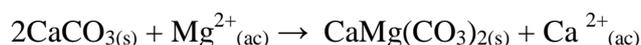


La constante de equilibrio está definida por la siguiente ecuación (1):

$$K = \frac{[CaMg(CO_3)_2]_{(s)}}{[Ca^{2+}]_{(ac)} [Mg^{2+}]_{(ac)} [(CO_3)^{2-}]_{(ac)}^2}$$

El valor de K no es conocido con precisión debido a las dificultades en la síntesis de dolomita a bajas temperaturas en el laboratorio. Hsü (1967) estima que este valor es aproximadamente $K_D = 10^{-17}$, basado en dolomitas metaestables de ambientes modernos. Por su parte, Hardie (1987, citado por Warren, 2000), estima que el valor de la constante puede ser $K = 10^{-16,5}$. Conociendo aproximadamente las actividades de las especies Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} en el agua de mar, resulta un producto iónico del orden de $10^{-15,01}$. Pareciera que actualmente el agua de mar está sobresaturada por uno o dos órdenes de magnitud con respecto a la dolomita. Aún así, la precipitación de dolomita no es muy común. Esto resalta la probabilidad de que la formación de la dolomita en los océanos modernos esté controlada por la cinética de la reacción (Warren, 2000).

Un argumento similar puede usarse para explicar la dolomitización de calizas por las aguas de los océanos modernos, mediante la siguiente reacción (1):



La constante de equilibrio está representada por la ecuación (2):

$$K = [Ca^{2+}]_{(ac)} / [Mg^{2+}]_{(ac)} = 0,67$$

La reacción se debe desplazar hacia la derecha cuando la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} es mayor a 0,67. La relación molar Mg/Ca en las aguas de los océanos modernos es de aproximadamente 5,2; valor que promovería, no solo la precipitación de dolomita sino la

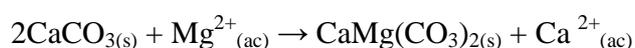
dolomitización de calizas. Esto no ocurre en la proporción reflejada por las constantes de equilibrio, probablemente por razones cinéticas (Warren, 2000).

Conociendo aproximadamente las actividades de las especies Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} en el agua de mar, pareciera que actualmente ésta se encuentra sobresaturada por uno o dos órdenes de magnitud con respecto a la dolomita. Aún así, la precipitación de dolomita no es muy común en el Holoceno. Esto resalta la probabilidad de que la formación de la dolomita en los océanos modernos esté controlada por la cinética de la reacción (Warren, 2000).

La cinética de la nucleación de la dolomita a bajas temperaturas es retardada debido a las siguientes razones (Fuchtbauer, 1974):

- El principio de la simplicidad (Goldsmith, 1953; citado por Fuchtbauer, 1974): los minerales compuestos por dos o más cationes, ubicados en posiciones no equivalentes pero energéticamente similares, se forman a una tasa muy lenta.
- La gran fuerza de hidratación de los cationes de Mg^{2+} .

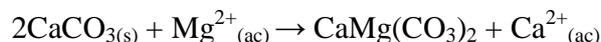
Un argumento similar puede usarse para explicar la dolomitización de calizas por las aguas de los océanos modernos, mediante la siguiente reacción (1):



Lippmann (1982) afirma que la sobresaturación del agua de mar con respecto a la dolomita puede persistir por largos períodos sin que ocurra la precipitación de dolomita. Este autor argumenta que esto refleja la gran fuerza electrostática en la unión entre el catión Mg^{2+} y las moléculas de agua, la cual es muy superior a la fuerza electrostática que une a las moléculas de agua con los iones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} . Debido a esto, el principal mineral de carbonato que precipita en ambientes modernos es el aragonito. Esta gran capacidad de hidratación del ión Mg^{2+} se puede vencer en ambientes salinos de alta evaporación, debido al aumento paulatino de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en los fluidos. Aún así, es difícil que ocurra la precipitación directa de dolomita y, lo que generalmente sucede es un enriquecimiento paulatino de Mg en los sedimentos no litificados de aragonito o calcita magnesiana.

A partir de la composición química conocida del agua de mar (Tabla 6), si el agua es evaporada, teóricamente el primer mineral que debería cristalizar sería la dolomita. Sin embargo, los primeros cristales en aparecer no son ni de dolomita ni de calcita sino de aragonito. De acuerdo a las energías libres estándar para la formación de aragonito y

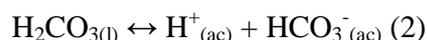
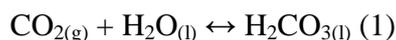
dolomita, cualquier aragonito en agua de mar debería reaccionar con los cationes de Mg^{2+} para formar dolomita, de acuerdo a la siguiente reacción (1):



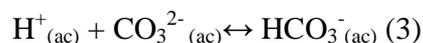
Es necesario mantener en mente que la formación de cristales de dolomita requiere la construcción de planos basales y alternantes de cationes de $Ca^{2+}_{(s)}$ y Mg^{2+} , siendo un gran obstáculo la mayor capacidad de hidratación que posee el Mg^{2+} con respecto al Ca^{2+} . Cuando la actividad del Mg^{2+} es lo suficientemente elevada como para formar magnesita, entonces presumiblemente la hidratación del magnesio ya no sería un obstáculo (Bathurst, 1971)

4. 3. 1. Consideraciones Químicas

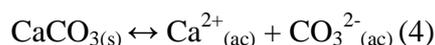
La solubilidad de los minerales de carbonato a 25 °C (calcita, aragonito, magnesita y dolomita) está controlada por variables como la presión del CO_2 , la alcalinidad y el pH. La solubilidad del $CaCO_3$ (aragonito y calcita, los cuales son los minerales de carbonato más comunes en ambientes del Holoceno) en agua pura, sin contenido de CO_2 , es baja, aproximadamente 14,3 mg/L para la calcita y 15,3 mg/L para el aragonito (Pobeguin, 1954; citado por Bathurst, 1971). Con la adición del CO_2 , la solubilidad puede alcanzar cientos de mg/L. El producto de solubilidad $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ aumenta con el incremento de la presión del CO_2 . Los equilibrios químicos relacionados con la solubilidad de los minerales de carbonato, en relación con el CO_2 , la alcalinidad y el pH son (Bathurst, 1971):



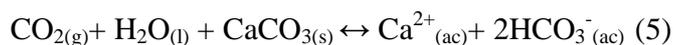
Si la solución contiene CO_3^{2-} libre, el protón liberado en el equilibrio (2) reacciona con el ión carbonato para formar más bicarbonato:



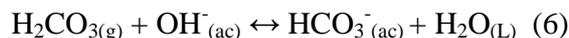
En la interfase entre la solución y el sólido $CaCO_3$, el equilibrio es:



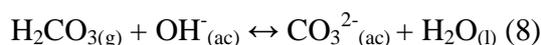
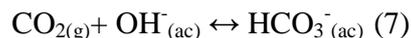
Si el equilibrio (4) se desplaza hacia la derecha, tanto el CO_2 como el $CaCO_3$ son disueltos. Si se desplaza a la izquierda, por resultado de procesos de evaporación y/o fotosíntesis, el CO_2 es removido y el $CaCO_3$ precipita. El sumario de estas reacciones se ejemplifica por medio del siguiente equilibrio:



Gran parte del CO_2 en el agua de mar (pH cercano a 8,2) es retenido como HCO_3^- , con una pequeña proporción de CO_3^{2-} . Los equilibrios (2) y (3) son bastante rápidos. Lo contrario ocurre con el equilibrio (1), el cual es seguido por la siguiente reacción instantánea:



Si el pH es superior a 9, se originan otras dos reacciones:



La reacción (7) es lenta, mientras que la reacción (8) es instantánea y aumenta la concentración de CO_3^{2-} en el agua de mar.

En agua pura, el CO_2 se mantiene como gas disuelto, pero por encima de los 30 milimoles/L, éste comienza a aparecer como una fase gaseosa separada. Solo cuando el CaCO_3 disuelto causa un aumento del pH por encima de 6, se forma la especie HCO_3^- en cantidades cuantificables. El contenido de CO_3^{2-} será significativo solo cuando el pH sea superior a 8. A medida que el pH aumenta, también lo hará el producto $a\text{Ca}^{2+} * a\text{CO}_3^{2-}$ (Bathurst, 1971).

De acuerdo al diagrama de fase Aragonito-Calcita (figura 14) y tomando en cuenta las propiedades termodinámicas de estas fases minerales, la calcita es la modificación estable del CaCO_3 bajo condiciones superficiales. Es por esto que el aragonito precipitado por procesos bioquímicos o inorgánicos en ambientes sedimentarios es termodinámicamente metaestable con respecto a la calcita. Esta metaestabilidad se ve reflejada en los productos de solubilidad del aragonito ($K_{sA} = 10^{-8,22}$) y la calcita ($K_{sC} = 10^{-8,35}$) (Tabla 4).

El carbonato de calcio precipita a partir del agua de mar saturada en CO_2 a medida que la temperatura aumenta y alcanza a valores cercanos al punto de ebullición del agua, lo que permite la salida del CO_2 a la atmósfera. La tendencia a la precipitación preferencial de aragonito metaestable y más soluble sobre la calcita a partir de soluciones sobresaturadas con respecto a los dos minerales solo puede ser explicada en términos de tasa de nucleación y cristalización. La mayor tasa de nucleación y cristalización del aragonito sobre la calcita puede estar relacionada con el gran número de átomos de oxígeno (nueve) que rodean al calcio en la estructura del aragonito, en comparación con seis átomos de oxígeno en la calcita. Esto hace que los cationes de Ca^{2+} sean más fácilmente capturados para iniciar la

nucleación del aragonito. A su vez, los iones de CO_3^{2-} presentan menor vibración termal en la estructura del aragonito (Lippmann, 1973).

Mineral	Producto de actividad iónica resultante	Producto de Solubilidad
Aragonito	$[a\text{Ca}^{2+}][a\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7,91}$	$10^{-8,22}$
Calcita	$[a\text{Ca}^{2+}][a\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7,91}$	$10^{-8,35}$
Magnesita	$[a\text{Mg}^{2+}][a\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7,10}$	$10^{-8,14}$
Dolomita	$[a\text{Ca}^{2+}][a\text{Mg}^{2+}][a\text{CO}_3^{2-}]^2 = 10^{-15,01}$	10^{-17}

Tabla 4. Comparación entre productos de actividad iónica y productos de solubilidad para minerales de carbonato.

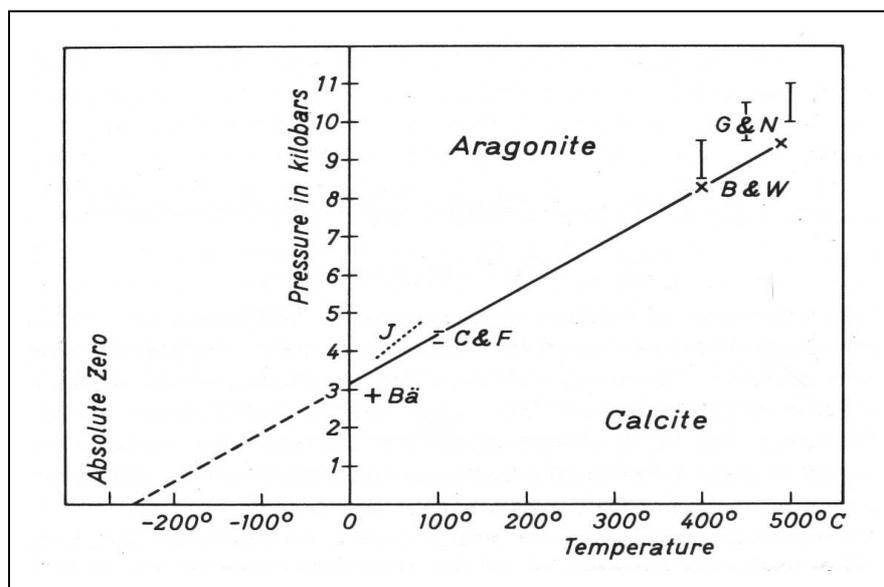


Figura 14. Diagrama de fase aragonito-calcita. Bä: Cálculos termodinámicos de Bäckstrom (1925). J (línea punteada): Jamieson (1953); C & F: Crawford y Fyfe (1964); G & N (barras verticales): Goldsmith y Newton (1969); B & W (x): Boettcher y Wyllie (1968). Tomado de Lippmann (1973).

La mayor tasa de precipitación del aragonito por encima de la calcita en ambientes sedimentarios superficiales del Holoceno favorece la formación de dolomita singénica en este tipo de ambientes, si se conjugan los distintos parámetros necesarios, que generan el enriquecimiento en magnesio de los sedimentos de CaCO_3 , ya que la metaestabilidad del aragonito facilita los procesos diagenéticos, (Sibley, 1980).

La solubilidad de la dolomita puede ser expresada a través de su producto de solubilidad, representado por la ecuación (3):

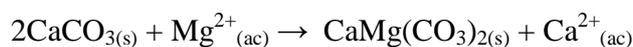
$$K_{sD} = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{Mg}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

Debido a que la dolomita no puede ser sintetizada a 25 °C, su solubilidad puede ser determinada solo por experimentos de disolución, controlando la presión parcial del CO_2 , manteniendo ésta a aproximadamente una atmósfera. Numerosos investigadores obtuvieron valores para el producto de solubilidad de la dolomita en el orden de 10^{-17} (Hsü, 1967).

Garrels y Thompson (1962, citados por Lippmann, 1973) determinaron las actividades de las especies iónicas más importantes en el agua de mar, las cuales se presentan en la tabla 6. A partir de estos datos se obtuvo el producto de las actividades de los iones involucrados en la precipitación directa de la dolomita (4) (tabla 4):

$$a_{i_d} = [a\text{Ca}^{2+}] * [a\text{Mg}^{2+}] * [a\text{CO}_3^{2-}]^2 = 10^{-15,01}$$

De acuerdo a este valor, actualmente el agua de mar está sobresaturada con respecto a la dolomita, incluso para un producto de solubilidad del orden de 10^{-17} . Así mismo, la representación de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ del agua marina cae dentro del campo de estabilidad de la dolomita en el diagrama $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C (figura 15). La dolomita no solo debería precipitar de forma directa, sino que cualquier carbonato de calcio presente en el ambiente marino debería convertirse en dolomita según la siguiente reacción (1):



A partir del producto de actividad de la magnesita, se obtiene un valor que muestra que el agua de mar está sobresaturada en este mineral por al menos diez órdenes de magnitud (ecuación 5):

$$a_{i_M} = [a\text{Mg}^{2+}] * [a\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-7,10}$$

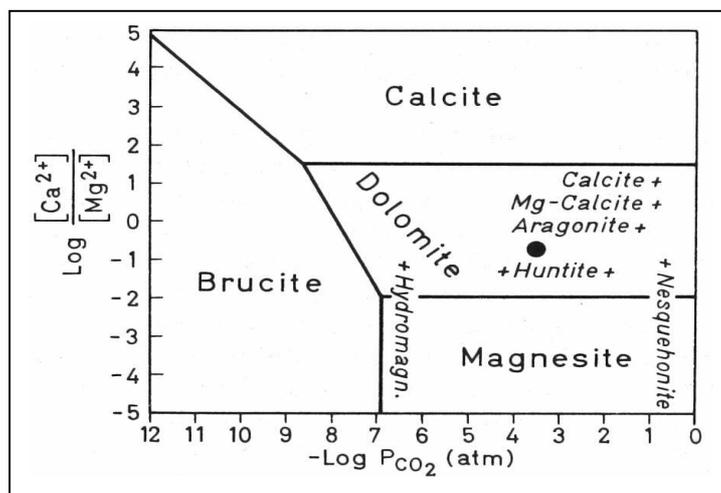


Figura 15. Diagrama de fase del sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, basados en los productos de solubilidad mostrados en la tabla. K_s Brucita = $10^{-11,07}$. Las fases metaestables que ocurren en el sistema son indicadas en letras itálicas en aquellas regiones del diagrama que corresponden a sus condiciones de formación. Tomado de Lippmann (1973).

Al igual que ocurre con la dolomita, la alta entalpía de hidratación del Mg^{2+} ($\Delta H^\circ = 473$ Kcal/mol), el cual forma un estable dipolo con las moléculas de H_2O debido a su carga y pequeño radio iónico ($\text{H}_2\text{O-Mg}^{2+}$) o en cristales hidratados, impide la formación de este mineral en ambientes marinos del Holoceno (Tabla 5), lo que se conoce en la literatura como “el problema de la magnesita”.

Cationes	Entalpía de Hidratación ΔH (Kcal/mol)	Distancia X-O (Å)	Energía de interacción con el H_2O (Kcal/mol)
Ba^{2+}	326	2,75	33,6
Pb^{2+}	368	2,64	36,5
Sr^{2+}	354	2,59	37,9
Ca^{2+}	395	2,38	44,9
Mn^{2+}	455	2,23	51,2
Fe^{2+}	473	2,15	55,0
Mg^{2+}	473	2,10	57,7

Tabla 5. Energías de interacción para la molécula de H_2O con distintos cationes. Noyes, (1962); Harvey y Porter, (1963); citados por Lippmann, (1973).

Otro factor importante que inhibe la precipitación directa de dolomita a partir del agua de mar es la concentración (molalidad) desproporcionada de sus componentes iónicos en el agua de mar. Como se puede observar en la tabla 6, la concentración de CO_3^{2-} es extremadamente baja en comparación con el Ca^{2+} y el Mg^{2+} .

Hay que tomar en cuenta que la sobresaturación de la dolomita en el agua de mar no está determinada por la concentración total de CO_3^{2-} o molalidad ($2,69 \times 10^{-4}$) sino por su concentración efectiva o actividad ($4,7 \times 10^{-6}$), la cual es mucho menor. Este descenso drástico es debido al bajo coeficiente de actividad del CO_3^{2-} (0,20), ocasionado por la tendencia de este ión a formar complejos con cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ . Aproximadamente el 67% del total de CO_3^{2-} está unido a cationes de Mg^{2+} para formar especies neutras (MgCO_3^0) (Lippmann, 1973). En ambientes evaporíticos, la disminución en la concentración de Ca^{2+} en solución debido a la precipitación de aragonito y yeso puede ocasionar un aumento en la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. El producto iónico entre $[\text{Ca}^{2+}] * [\text{CO}_3^{2-}]$ permanece relativamente constante debido a la precipitación de aragonito, proceso que remueve CO_3^{2-} de los fluidos sometidos a evaporación. Al mismo tiempo, el aumento del Mg^{2+} en solución representa la formación, en una mayor proporción, del complejo MgCO_3^0 , por lo tanto, la cantidad de iones de CO_3^{2-} libres en el agua de mar, la cual es de 9 %, se verá reducida aún más en ambientes evaporíticos.

Ión	Molalidad (Total)	% iones libre	Coeficiente de actividad	Actividad
Ca^{2+}	0,0104	91	0,28	0,00264
Mg^{2+}	0,0540	87	0,36	0,0169
Na^+	0,4752	99	0,76	0,356
K^+	0,0100	99	0,64	0,0063
Cl^-	0,56	100	0,64	0,3584
SO_4^{2-}	0,0284	54	0,12	$1,8 \times 10^{-3}$
HCO_3^-	0,00238	69	0,68	$9,75 \times 10^{-4}$
CO_3^{2-}	0,000269	9	0,20	$4,7 \times 10^{-6}$

Tabla 6. Concentración, coeficiente de actividad, actividad y porcentaje de iones libres de las especies químicas más abundantes en el agua de mar. Garrels y Thompson, (1962); citados por Lippmann (1973).

Tanto el poder de hidratación del Mg^{2+} como la baja concentración efectiva de CO_3^{2-} en el agua de mar son las principales razones por las cuales la dolomita no suele ocurrir como un precipitado primario, por lo que generalmente ocurre en sistemas naturales es la dolomitización de sedimentos preexistente de $CaCO_3$ (Warren, 2000). La presencia de iones de CO_3^{2-} en los fluidos dolomitizantes en contacto con los sedimentos de carbonato de calcio acelera el proceso de dolomitización (Machel Mountjoy, 1986 y Machel, 2004).

La calcita y la dolomita cristalizan en el sistema romboédrico, mientras que el aragonito cristaliza en el sistema ortorrómbico. En primera instancia se esperaría una influencia negativa del Mg^{2+} (radio iónico menor al del Ca^{2+}) en la cristalización del aragonito (estructura amplia que admite cationes de mayor radio iónico que el Ca^{2+} , como el Sr^{2+} y el Pb^{2+}). A medida que la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} aumenta, se esperaría la formación de una estructura romboédrica, principalmente la dolomita, sin embargo, se ha comprobado que a partir de soluciones acuosas ricas en Mg^{2+} , el principal mineral en cristalizar es el aragonito. Por su parte, la calcita es el mineral que precipita a partir de soluciones libres o con bajas concentraciones de Mg^{2+} . Hay que destacar que la alta concentración de Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} aumenta la nucleación del aragonito, más no significa que el Mg entre en la estructura de este mineral. La nucleación del aragonito es controlada por la barrera de deshidratación del Ca^{2+} , por lo que el aumento del Mg^{2+} con respecto al Ca^{2+} en los fluidos implica un incremento en el porcentaje de iones libre de Ca^{2+} . El aumento del $MgCO_3$ presente en estructuras cristalinas está asociado a la calcita ($CaCO_3$). Estudios de difracción de rayos X realizados por Goldsmith, Graf y Joensuu, 1955; citados por Lippmann, 1973) han demostrado que el carbonato de magnesio ocurre en solución sólida junto con la calcita. Estos autores también apuntan que la calcita magnesiana no solo está restringida a la ocurrencia de organismos, sino que también se puede formar por procesos estrictamente inorgánicos. A su vez, los carbonatos de origen microbial también pueden presentar un enriquecimiento en Mg, por lo que estas calcificaciones mediadas por la acción bacterial están compuestas por una mezcla entre aragonito y calcita magnesiana (esta última en menor proporción) (Riding, 2000; Scholle y Ulmer-Scholle, 2003, Konhauser, 2007; Decho, 2009). La calcita magnesiana se puede distinguir de la calcita por difracción de rayos X, ya que la primera de éstas presenta una estructura cristalina de menores dimensiones, debido a la presencia del Mg de menor radio ocupando los lugares

cristalográficos del Ca. La calcita magnesiana puede ser considerada un mineral intermedio entre la calcita y la dolomita, no solo por su composición química sino también por su estructura cristalográfica (Lippmann, 1973).

A modo general, en ambientes sedimentarios pertenecientes al Reciente se puede considerar que los organismos como algas verdes, pelecípodos, gasterópodos y constituyentes no orgánicos están compuestos principalmente por aragonito. La calcita magnesiana es el constituyente de la mayoría de los foraminíferos bentónicos, algas coralinas, equinodermos, y briozoarios (porcentaje de MgCO_3 variable, entre 5 y 15 mol %). La mayor concentración de magnesio ocurre en las algas rojas, organismos calcáreos con promedio entre 20 y 30 mol % de MgCO_3 . La calcita con baja concentración de magnesio se encuentra en los foraminíferos planctónicos, algunos foraminíferos bentónicos, ostras y ostrácodos (Méndez, 2007).

El producto de solubilidad de la dolomita indica que ésta debe ser estable con respecto a la calcita a medida que la relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ aumenta en la solución, por lo que debería ocurrir la conversión de calcita en dolomita. Sin embargo, a medida que esta relación catiónica aumenta, la calcita persiste y se inicia la formación de aragonito. Previamente al inicio de la formación del aragonito, la calcita puede llegar a un porcentaje de MgCO_3 que representa químicamente la presencia de calcita magnesiana (Lippmann, 1973). La formación de dolomita en ambientes sedimentarios superficiales del Holoceno requiere la conjunción de numerosas variables químicas (entre las que se incluye una alta relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$), geológicas, biológicas, termodinámicas y cinéticas.

4. 4. Dolomitas y Protodolomitas

Una dolomita ideal presenta una relación 1/1 de cationes de Mg^{2+} y Ca^{2+} y una alternancia de capas de estos cationes, las cuales, a su vez, se intercalan con capas de CO_3^{2-} (figura 16). Son éstas las características que le dan a los cristales de dolomita un alto grado de ordenamiento. El término protodolomita fue usado por primera vez por Graf y Goldsmith (1956, citado por Bathurst, 1971) para describir un estado transicional y pobremente ordenado de cristales de dolomita sintetizados en condiciones de laboratorio. A temperaturas superiores a 200°C se pueden formar cristales perfectamente ordenados de dolomita, pero a temperaturas inferiores y en condiciones de soterramiento esto no ocurre.

Goldsmith y Graf (1958) examinaron un grupo de cristales de ocurrencia natural de dolomitas transicionales a las cuales también denominaron protodolomitas, ya que éstas presentaban características idénticas a las sintetizadas en el laboratorio. Estas protodolomitas naturales, examinadas por difracción de rayos X, presentaban las siguientes características: (1) una celda unitaria expandida, (2) una reflexión con un fuerte componente del eje cristalográfico C y, (3) una reflexión bastante débil en comparación con cristales de calcita y dolomita perfectamente ordenados (Goldsmith y Graf, 1958^a, citado por Bathurst, 1971). Estas tres características son independientes y a ella se les suma un exceso de cationes de Ca^{2+} de mayor radio iónico (1,06 Å) con respecto a cationes de Mg^{2+} de menor radio iónico (0,78 Å). La estabilidad de las protodolomitas depende de las posiciones de los cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} . El pobre ordenamiento y la falta de estabilidad de los cristales de protodolomita se debe a la presencia dentro de una misma capa de ambos cationes de distinto tamaño, ésto debido a que dichas facies generalmente ocurren en ambientes superficiales y subsuperficiales del Holoceno, en condiciones de temperatura generalmente inferiores a los 50°C (figura 16). Los cristales de dolomita que poseen una composición química cercana a una dolomita ideal con una relación 1/1 entre cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} han sufrido procesos diagenéticos tanto en superficie como en soterramiento por períodos considerables a escala geológica. A su vez, una estructura completamente ordenada de cristales de dolomita es difícil de alcanzar, dentro de un tiempo geológico relativamente corto.

El término dolomita incluye un espectro de composición mineralógica y estructura. Las dolomitas cálcicas (55-56 % de CaCO_3) son típicas de protodolomitas, calizas dolomitizadas y dolomías (dolostone o facies con un predominio de cristales de dolomita) en donde los procesos de dolomitización no alcanzaron condiciones de temperatura, parámetros químicos, etc, y/o perduraron en el tiempo como para obtener composiciones químicas cercanas a la estequiometría entre los cationes. Por su parte, las dolomitas estequiométricas (51-52 % de CaCO_3) alcanzan una relación aproximada de 1:1 entre Ca y Mg debido al soterramiento y a la combinación de parámetros como las elevadas temperaturas y una fuente de Mg^{2+} , con lo cual se propician los sucesivos eventos de recristalización. Generalmente se asocia a las facies de dolomitas estequiométricas con un origen relacionado a ambientes evaporíticos superficiales. Lumsden y Lloyd (1997)

sugieren la presencia de tres tipos de dolomitas en cuanto a su composición química en sedimentos y rocas sedimentarias. El grupo A, la típica caliza dolomítica (dolomitic limestone) o dolomicrita, de composición cálcica ($> 53 \% \text{CaCO}_3$ aproximadamente), tamaño de cristal menor a 0,05 mm, valores de isótopos estables de ^{13}C entre +1 ‰ y +3 ‰ y de ^{18}O entre -4 ‰ y +2 ‰ y una celda unitaria expandida (eje *C* entre 16,04 y 16,12 Å). Las dolomitas del grupo B presentan una composición química cercana a su fórmula mineral estequiométrica ($< 52 \% \text{Ca}$), tamaño de los cristales entre 0,1 y 0,5 mm, valores de isótopos estables de ^{13}C entre -3 ‰ y +4 ‰ e isótopos de ^{18}O entre -9 ‰ y -4 ‰ y una celda unitaria compacta (eje *C* entre 16,01 y 16,04 Å). Estas se relacionan con procesos diagenéticos en soterramiento asociadas con un origen en ambientes evaporíticos superficiales. El Grupo O de las dolomitas abarca a dolomicritas relacionadas a ambientes evaporíticos y sedimentos del Holoceno (principalmente del Golfo Pérsico), las cuales luego de los procesos de litificación y diagénesis presentan una composición química de 49% a 52% de CaCO_3 y una celda unitaria compacta (eje *C* entre 16,01 y 16,04 Å). A su vez, estos autores también consideran la ocurrencia de otros dos tipos de dolomitas: la protodolomita, similar a las dolomitas del grupo A, pero de pobre ordenamiento cristalino, la cual generalmente presenta una celda unitaria expandida, con una relación Ca:Mg entre 60:40, tamaño de cristal entre 1,0 y 5,0 μm , de granos rómbicos y esferulares y común en ambientes sedimentarios del Holoceno; y la dolomita de origen metamórfico, similar a las dolomitas del grupo B pero con una fuerte dependencia a los rangos de temperatura, con cristales de gran tamaño (entre 0,2 y 2 mm) y valores muy negativos de ^{18}O . Estos autores a su vez agrupan a las dolomitas con composición química cercana a la fórmula estequiométrica en dos grupos, B y O, y a su vez, siempre ubican a las dolomitas de los grupos A y B en campos separados, mientras que las del grupo O se pueden solapar en algunas características con respecto a las dolomitas de los otros dos grupos. La transición protodolomita-dolomita no es del todo comprendida en sedimentos del Holoceno, pero a través de experimentos realizados en laboratorios (Lloyd et al., 1993^a; Lloyd et al., 1993^b; Malone et al., 1996 y Sibley 1990; citados por Lumsden y Lloyd, 1997) se estima que la evolución de protodolomita a una dolomita del grupo A se puede dar en un período de aproximadamente 1000 años.

El exceso de Ca en las dolomitas es influenciado por la química de las soluciones, especialmente por la salinidad. Un incremento de la aridez y la salinidad genera una disminución en el exceso de Ca en la estructura de la dolomita, como se muestra en los siguientes ejemplos de dolomitas en ambientes del Reciente (Futhbauer, 1974):

- Florida: $\text{CaCO}_3(0,58 - 0,67) - \text{MgCO}_3$
- Bonaire: $\text{CaCO}_3(0,54 - 0,56) - \text{MgCO}_3$
- Golfo Pérsico: $\text{CaCO}_3(0,50 - 0,55) - \text{MgCO}_3$
- En algunos lagos del Sur de Australia, con el incremento de la salinidad aumenta la formación de calcita magnesiana, dolomita cálcica, dolomita estequiométrica y magnesita.

La disminución del Ca es mayor a medida que aumenta la porosidad y permeabilidad de la facies. En dolomitas formadas durante la diagénesis temprana (dolomita primaria y dolomita formada por reemplazo) la tasa de nucleación es mayor debido al fácil acceso de los cationes de Mg^{2+} a través del sedimento no consolidado. Por esta razón el tamaño de los cristales es pequeño y éste aumenta de forma progresiva debido al alargamiento subsecuente de los cristales (Laporte, 1967; Quester, 1964; citados por Fuchtbauer, 1974). En muchos ejemplos de dolomitización del Reciente, los cristales de dolomita se encuentran relacionados a la formación de una costra.

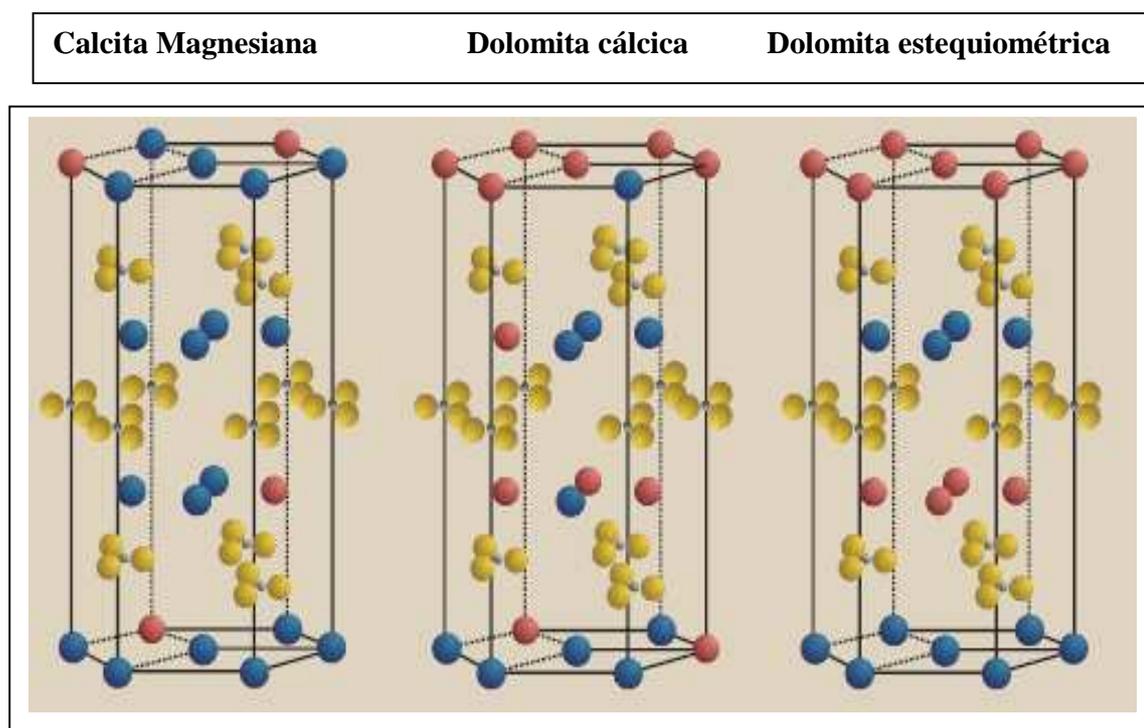
Debido a que la dolomita posee mayor densidad que la calcita, la dolomitización debería generar un incremento en la porosidad. El incremento teórico de la porosidad, si la dolomitización ocurre a una relación volumen/volumen es el siguiente (Fuchtbauer, 1974):

- Aragonito en dolomita: 5,5 % (solo durante la diagénesis temprana).
- Calcita en dolomita: 13 %.

Generalmente los organismos calcáreos y constituyentes más propensos a la dolomitización son las facies de micrita, los oncolitos, estromatolitos, algas verdes, pelecípodos, gasterópodos y ostrácodos. Debido a que no hay una relación genética entre la dolomitización de diagénesis tardía y los ambientes depositacionales, no hay presencia de fósiles característicos en dolomitas que han sufrido diagénesis en soterramiento.

En ambientes de sabkha del Reciente la dolomitización ocurre de forma selectiva. La calcita con bajo contenido de Mg no responde a la dolomitización, mientras que la calcita magnesiana y el aragonito sí. Si un sedimento presente en la zona freática es rápidamente

convertido a calcita con bajo Mg, es muy poco probable que ocurra la dolomitización. Sin embargo, si las fases metaestables como calcita magnesiana y aragonito son preservadas en la zona de mezcla de aguas, es probable que ocurra la dolomitización (Sibley, 1980). A su vez, los organismos calcáreos compuestos por calcita magnesiana que sufren disolución durante la diagénesis temprana representan una importante fuente de Mg^{2+} .



Calcio ● **Magnesio** ● **Oxígeno** ● **Carbono** ●

Figura 16. Comparación entre la estructura cristalina de la calcita magnesiana, dolomita pobremente ordenada y dolomita estequiométrica. La calcita magnesiana puede estar constituida hasta en un 30 % (mol) de $MgCO_3$. La dolomita cálcica presenta cationes de Ca y Mg dentro de una misma capa, presentando una concentración a medida que avanza el proceso de reemplazo aumenta el ordenamiento cristalino, generándose una alternancia de capas de Mg y Ca, separadas entre si por la presencia de capas de carbonato. Gráfico tomado de Scholle y Ulmer-Scholle (2003).

4. 5. Reacciones químicas para la formación de dolomita

Las reacciones químicas que representan la formación de dolomita en sistemas naturales se presentan en la tabla 7.

- 1) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + \text{Ca}^{2+}_{(ac)}$
- 2) $\text{Ca}^{2+}_{(ac)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + 2\text{CO}_3^{2-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)}$
- 3) $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + \text{CO}_3^{2-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)}$
- 4) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + \text{CO}_3^{2-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + \text{Ca}^{2+}_{(ac)}$
- 5) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + \text{HCO}_3^{-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + \text{Ca}^{2+}_{(ac)} + \text{H}^{+}_{(ac)}$
- 6) $\text{Ca}^{2+}_{(ac)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + 2\text{HCO}_3^{2-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + 2\text{H}^{+}_{(ac)}$
- 7) $\text{Ca}^{2+}_{(ac)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + 4\text{HCO}_3^{-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{CO}_{3(l)}$
- 8) $\text{Ca}^{2+}_{(ac)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + 2\text{HCO}_3^{-}_{(ac)} + 2\text{OH}^{-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
- 9) $\text{Ca}^{2+}_{(ac)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + 4\text{HCO}_3^{-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$
- 10) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + \text{SO}_4^{2-}_{(ac)} + 2\text{Cl}^{-}_{(ac)} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + \text{CaSO}_{4(s)} + \text{Ca}^{2+}_{(ac)} + 2\text{Cl}^{-}_{(ac)}$
- 11) $2\text{CaCO}_{3(s)} + \text{Mg}^{2+}_{(ac)} + \text{SO}_4^{2-}_{(ac)} + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + \text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})_{(s)}$

Tabla 7. Reacciones químicas para la formación de dolomita: (1) es la reacción más usada desde Weyl (1960); (2) propuesta por Bisel y Chilingar (1958); (3) Lippmann (1969); (4) Morrow (1982^a), (5) Patterson (1972), (6) (7) y (8) por Busenberg y Plumier (1982); (9) Back et al. (1983); (10) Möller y Rajogalapan (1976); (11) Krotov (1925) (citados por Machel y Mountjoy, 1986).

La reacción (1) explica porque gran cantidad de dolomitas presentan mayor porosidad que sus calizas precursoras, sin embargo esta generación de porosidad solo puede ocurrir si no hay formación de dolomita a partir de una fuente externa de carbonato.

La reacción (1), la cual representa en reemplazo de calcita y/o aragonito en dolomita, puede ser expresada de la siguiente manera: $bB + cC = dD + eE$; y el equilibrio puede ser representado por la energía libre, mediante la ecuación (6) $\Delta G_r = RT \ln Q/K = 0$; donde R es la constante de gas, K es la constante de equilibrio y Q es coeficiente de la reacción, el

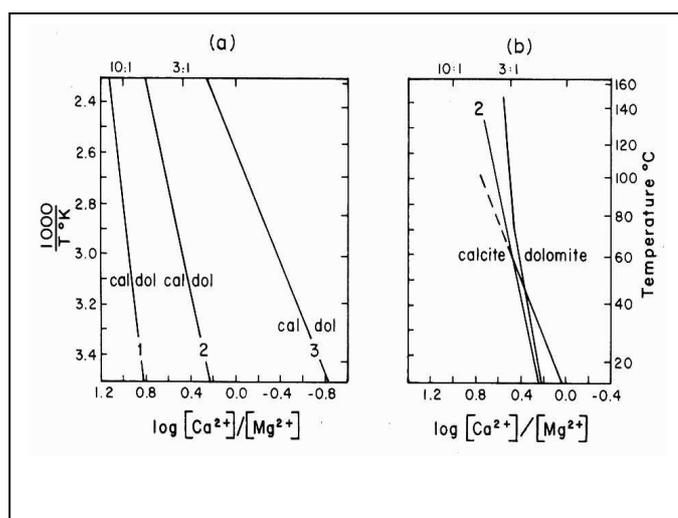
cual se obtiene a partir de las actividades de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (en el caso de la reacción (1)).

Cuando la reacción está en equilibrio las actividades de B, C, D y E generan un valor de $\Delta G_r = 0$. Si al sistema se le añade otro componente F, los valores de K y Q van a variar y la reacción ya no se encontraría en estado de equilibrio.

La condición de equilibrio para la reacción (1) es derivada de la sustitución de las actividades de los sólidos, los iones y la constante de equilibrio K de la reacción 1 en la ecuación (7):

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \quad K_{(1)}$$

En condiciones de equilibrio $\Delta G_r = 0$, la ecuación (7) tiene solo dos variables: temperatura (T) y el cociente de actividades $a_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{Mg}^{2+}}$. El límite calcita/dolomita es graficado versus estas dos variables (Carpenter, 1980). La figura 17a representa el límite calcita/dolomita a partir de datos experimentales y la figura 17b representa este mismo límite pero para acuíferos naturales. Carpenter (1980; citado por Machel y Mountjoy, 1986) señala que existen varias razones por las cuales el límite estabilidad calcita/dolomita cambia a lo largo del diagrama.



Figuras 17a y 17b. Diagrama de estabilidad binario para el sistema calcita-dolomita-agua (Carpenter, 1980). a) límites de estabilidad calculados a partir de datos experimentales; curva 1 = calcita + dolomita completamente ordenada; curva 2 = calcita + dolomita; curva 3 = calcita + dolomita desordenada. b) límites de estabilidad determinados a partir de acuíferos naturales; la curva 2b es la misma 2a. Tomado de Machel y Mountjoy (1986).

En el sistema escogido para representar la estabilidad calcita/dolomita se debería considerar otro componente, el cual es el anión carbonato, CO_3^{2-} (o HCO_3^-), esto basado en evidencias empíricas y teóricas. Experimentos realizados añadiendo una fuente externa de carbonato muestran que en estas condiciones aumenta la formación de cristales de dolomita (Chilingar, 1956; Garrels et al., 1960; Chilingar et al., 1967; Siebert et al., 1964; Bartlett y Sibley, 1980; citados por Machel y Mountjoy, 1986). Numerosos estudios (e.g. Hudson, 1977; Friedman y Murata, 1979; Pierre et al., 1982; Baker y Burns, 1985; Lohmann et al., 1985; citados por Machel y Mountjoy, 1986) han claramente identificado iones de carbonato (CO_3^{2-}) en dolomitas diagenéticas (por medio de evidencias isotópicas) los cuales fueron derivados de bacterias sulfato reductoras y procesos de fermentación, y no solo por la redistribución de los iones de CO_3^{2-} de los sedimentos de calcita y aragonito precursores.

Es evidente que el ión CO_3^{2-} o el ion HCO_3^- en solución deben ser considerados dentro del equilibrio, ya que ni la calcita ni la dolomita son estables en soluciones acuosas si no hay presencia de carbonato disuelto en el sistema. Por todo esto debe haber otra reacción además de la reacción (1) que pueda describir el proceso natural de dolomitización. La tabla 7 presenta una serie de reacciones que representan el equilibrio termodinámico que describen los distintos mecanismos de dolomitización.

Es comúnmente aceptado que el proceso de dolomitización está compuesto por varias etapas que envuelven, tanto el reemplazo de calcita y/o aragonito por dolomita (sustitución de Ca^{2+} por Mg^{2+}), como la disolución de calcita y/o aragonito y la precipitación de dolomita por sobresaturación. A su vez, ambos mecanismos envuelven una serie de sub-reacciones que ocurren simultáneamente pero a distintas tasas (Land, 1985).

La reacción (1) es la más común y representa el proceso de dolomitización en sedimentos de carbonato (aragonito, calcita y calcita magnesiana) preexistentes. Las reacciones (2) y (3) representan la ocurrencia de dolomita principalmente como cemento. La reacción (4) es intermedia entre las reacciones (1) y (3). La reacción (5) es muy similar a la reacción (4), pero el carbonato es sustituido por HCO_3^- (la especie carbonática predominante a valores de pH intermedios en la mayoría de los ambientes naturales). Las reacciones (6), (7), (8) y (9) son derivadas de la reacción (5). Todas son similares y representan la dolomitización a partir de soluciones naturales con concentraciones invariables de carbonato disuelto. Thraikill (1971) y Back et al., (1983) usaron la reacción (7) para representar la

dolomitización, pero disociando el H_2CO_3 (ácido carbónico) en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, para así formar la reacción (9) y enfatizar el hecho de que el CO_2 puede ocurrir como una fase gaseosa independiente. Las reacciones (10) y (11) involucran otros iones en solución, formándose $\text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ (yeso) y CaSO_4 (anhidrita) como productos junto con la dolomita, y son las reacciones de dolomitización características de los ambientes de sabkha, donde los fluidos porosos están saturados con respecto a estos sulfatos.

Esta discusión sugiere que la reacción (4) representa una alternativa razonable para representar la dolomitización en ambientes naturales bajo una variedad de condiciones. La ecuación (8) expresa el equilibrio termodinámico que representa la reacción (4) es la siguiente:

$$\Delta\text{Gr} = \frac{(a\text{Ca}^{2+}) / (a\text{Mg}^{2+}) (a\text{CO}_3^{2-})}{K_{(4)}} \quad (8)$$

Esta expresión contiene una variable más que el equilibrio de la ecuación (13), la actividad del CO_3^{2-} . Por consiguiente, el límite de estabilidad entre la dolomita y calcita debería ser graficado en un diagrama de tres ejes: la relación $a\text{Ca}^{2+} / a\text{Mg}^{2+}$ versus la temperatura (T) o salinidad (‰) versus la relación $a\text{Ca}^{2+} / a\text{CO}_3^{2-}$. Varios límites de estabilidad entre la dolomita y la calcita de la (figuras 17a y 17b) recaerían en el campo que depende de la actividad del CO_3^{2-} de las figuras 18a y 18b. Dentro de este diagrama de estabilidad, tres procesos generarían que la composición de la solución recayera en el campo de la dolomita: un aumento en la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, una disminución de la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ y un incremento de la temperatura.

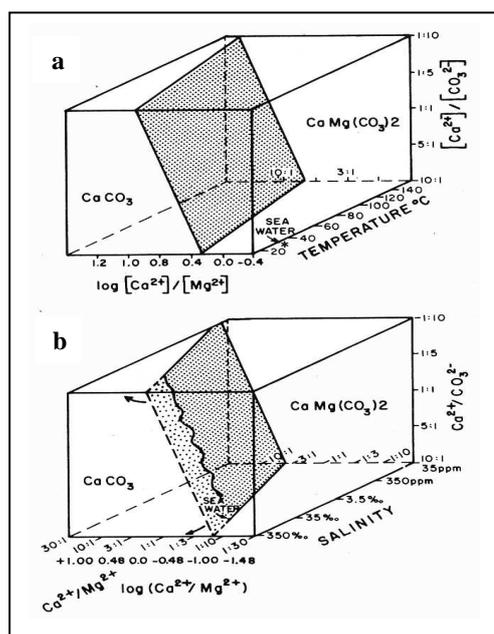


Figura 18a y 18b.

a) Diagrama termodinámico ternario de estabilidad para el sistema calcita-dolomita-agua. El plano basal es la figura b con su curva 2.

b) Diagrama cinético ternario de estabilidad para el sistema calcita-dolomita-agua (Morrow, 1982^a) con los ejes de la relación iónica (relación molar) y salinidad invertidos. Los planos basales de las figuras a y b no coinciden totalmente pero si se solapan en gran parte del área ocupada por cada uno de ellos.

4. 6. Modelos de dolomitización singenética. Dolomita de origen primario o de diagénesis temprana

Los modelos que explican la formación de dolomita singenética, bien sea por reemplazo de sedimentos de carbonato de calcio preexistentes o por precipitación directa se dan en ambientes muy específicos donde hay poco influjo de agua, climas áridos, poca pluviosidad y alta evaporación, como es el caso de lagunas hipersalinas o ambientes de sabkha (Lucia, 1972; McKenzie et al, 1980; McKenzie, 1981). Para que ocurra la precipitación directa de la dolomita se deben formar primero los minerales evaporitas como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). Esto permite que la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en el fluido remanente aumente, ya que con la precipitación de estos minerales por evaporación, el Ca^{2+} está pasando a formar parte de la estructura cristalina de los minerales de evaporitas. Los modelos para la formación de dolomita en ambientes superficiales del Holoceno obedecen a las características climáticas, hidrológicas, morfológicas, sedimentológicas y biológicas de los distintos ambientes en donde se ha reportado la formación de dolomita singenética. De acuerdo a lo expresado anteriormente, los modelos más usados en la literatura son: el modelo de dolomitización en ambientes de sabkha (el cual es el propuesto en esta investigación y que será explicado con detalle tomando como ejemplo a los ambientes de sabkha de Abu Dhabi en el Golfo Pérsico), el modelo de la laguna Coorong en Australia (el cual explica la formación de dolomita por precipitación directa), el modelo de formación de dolomita a partir del agua de mar normal (el cual requiere de mecanismos de evaporación para desplazar grandes volúmenes de agua de mar a través de los sedimentos de carbonato), el modelo de mezcla de agua marina normal y/o hipersalina con aguas meteóricas, y por último, el modelo de mediación bacterial. Otro modelo de dolomitización en superficie es el de lagunas plataformales de aguas someras e hipersalinas (Machel y Mountjoy, 1986), las cuales se forman gracias a una regresión marina que propicia la precipitación de minerales de evaporitas y la formación de facies de dolomitas masivas en el tope de las secuencias regresivas.

Además de las características y parámetros necesarios para que se den los eventos dolomitizantes en ambientes del Holoceno, un modelo de dolomitización requiere de un mecanismo hidrológico capaz de ubicar a los fluidos enriquecidos en Mg^{2+} en la columna de sedimentos de carbonato porosos y no litificados.

4. 6. 1. Mecanismos hidrológicos para la formación de dolomita singenética

Los mecanismos hidrológicos capaces de poner en contacto a los fluidos ricos en Mg^{2+} con los sedimentos de $CaCO_3$ no litificados son (figura 19):

4. 6. 1. 1. Flujo y reflujo de aguas enriquecidas en Mg^{2+} (Deffeyes et al., 1965): el agua de mar, el cual es la principal fuente de Mg^{2+} penetra en dirección al sabkha intramareal por medio de la zona vadosa y las aguas del ambiente lagunal se desplazan en dirección al mar. El reflujo de las aguas enriquecidas en Mg^{2+} permite dolomitizar los sedimentos recientes y antiguos poco litificados de aragonito y calcita magnesiana presentes en el sabkha intramareal y supramareal

4. 6. 1. 2 Dolomitización por capilaridad y ascenso evaporativo (Hsü y Schneider, 1973): la evaporación produce el ascenso de fluidos ricos en Mg^{2+} desde la zona vadosa. Las aguas intersticiales se pueden desplazar hacia arriba por movimientos de capilaridad derivados de la tensión superficial, o por un movimiento derivado del ascenso del gradiente hidráulico, debido a la evaporación desde la superficie.

4. 6. 1. 3. Evaporación y ascenso de las aguas de mar o aguas meteóricas a través de los sedimentos con enriquecimiento en Mg^{2+} (Hsü y Schneider 1973).

4. 6. 1. 4. Evaporación y ascenso de aguas subterráneas enriquecidas en Mg^{2+} (Hsü y Schneider, 1973).

Los mecanismos hidrológicos propuestos para construir el modelo de dolomitización en los ambientes en estudio para esta investigación (modelo que será explicado con detalle en el capítulo de resultados y discusión) son los de flujo y reflujo y capilaridad y ascenso evaporativo. El primer mecanismo es el responsable de ubicar a las aguas marinas (fuente de Mg^{2+}) en la zona vadosa y el segundo es el responsable del ascenso de éstas a través de los sedimentos por evaporación, lo cual permite la dolomitización de los sedimentos más superficiales.

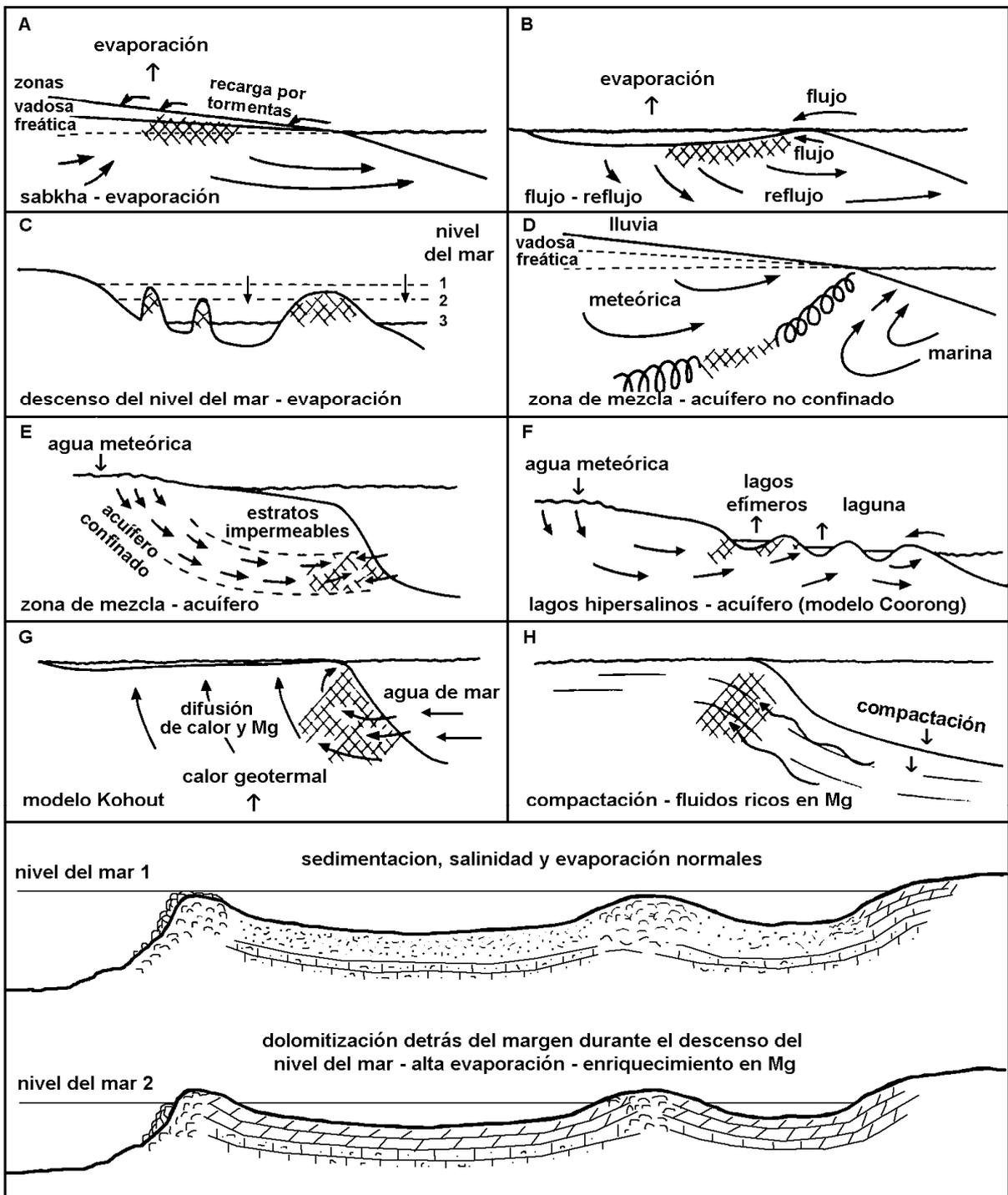


Figura 19. Modelos de dolomitización en ambientes superficiales. La mayor parte de los modelos de dolomitización están relacionados con evaporación, flujo y reflujo del agua del mar e interacción con lentes de agua dulce. Los modelos por compactación involucran arcillas y expulsión de fluidos ricos en Mg. En general, la mayor parte de la dolomitización en la superficie está relacionada en mayor o menor grado con la evaporación. Las facies de dolomitas con mayor extensión se derivan de ambientes de sabkha en llanuras de marea y dolomitas por evaporación y formación de evaporados cuando el nivel del mar desciende (Méndez, 2007).

4. 7. Ambientes de sabkha. Características y procesos de formación

Los ambientes de sabkha y salinas se forman en el tope de una sucesión de sedimentos que generalmente forman parte de una secuencia regresiva de línea de costa. Shearman (1978; citado por Schreiber y El Tabakht, 2000) afirma que los sedimentos más superficiales del sabkha representan un pequeño nivel de erosión controlado por las aguas subterráneas de la zona capilar, la cual gobierna el espesor y la acumulación de sedimentos del presente. El sabkha progresa en dirección al mar gracias a la acumulación, estabilización, precipitación y entrapamiento de sedimentos por parte de las alfombra de algas y también por la precipitación inorgánica de sedimentos de evaporitas como yeso y halita y de sedimentos de carbonato producto de procesos de diagénesis temprana como aragonito, calcita y dolomita.

La palabra sabkha es de origen árabe y significa llanura salina (flat salt), con la cual se definen los ambientes áridos e hipersalinos ubicados en las zonas intramareales y supramareales del Golfo Pérsico, haciéndose extensible a otros ambientes similares en otras partes del mundo. Estos ambientes se forman a lo largo de costas áridas y son caracterizados por depósitos de sedimentos de carbonatos y de evaporitas que forman una secuencia progradante que generalmente no supera el metro de espesor. Según Al-Farraj (2005), los ambientes de sabkha se originan debido a una transgresión marina, la cual inunda un área de sedimentación árida caracterizada por la presencia de dunas, formando así pequeños entrapamientos de agua entre las crestas de las dunas. A medida que el viento y las olas van retrabajando el sedimento, se va formando una laguna y una llanura intermareal. La acumulación del sedimento hace que la laguna se vuelva cada vez más somera, hasta llegar a la exposición de los sedimentos durante los momentos de marea baja. Este estado representa un ambiente de sabkha inmaduro, el cual será inundado durante los momentos de marea alta, lluvias y tormentas esporádicas. Un sabkha maduro solo se inundará durante las lluvias y tormentas con fuertes vientos y oleaje. En este estado de madurez se habrá formado una llanura costera (coastal plain), siendo el sabkha parte de ésta, representando una superficie plana con relieves entre 10 y 50 cms y con una suave pendiente en dirección al mar (Alsharhan y Kendall, 2003).

Estos ambientes presentan una relación contemporánea con el desarrollo de arrecifes coralinos e islas de barrera, los cuales son indicativos de un mayor nivel de energía y que sirven de protección para el ambiente de laguna interna, lo que a su vez propicia el desarrollo de ambientes restringidos ideales para el crecimiento de carbonatos microbiales (Lockier y Steuber, 2007)

Según los modelos de Shearman (1978) y Kirkham (1997) (citados por Schreiber y El Tabakht, 2000), un ciclo simple de sabkha está compuesto por alfombras de algas laminares en la base (carbonatos microbiales), en el medio sedimentos de carbonato (matriz de calcita y cristales de microdolomita) y hacia el tope se encuentran capas de minerales de evaporitas (principalmente yeso y anhidrita). Cada ciclo de sedimentación típico de ambientes de sabkha es truncado por superficies erosivas debido a la acción del agua y el viento.

A pesar de las altas tasas de evaporación, las cuales pueden llegar hasta 124 cm/año (Lockier y Steuber, 2007), hay zonas del sabkha (lagunas hipersalinas) que permanecen bajo una pequeña columna de agua la mayor parte del año, esto debido a la gran humedad y a la estratificación vertical de la columna de aire. A pesar de la pérdida de agua debido a la evaporación, las aguas subterráneas permanecen a una profundidad de aproximadamente 1,5 metros, la cual fluye en dirección al mar y a su vez es recargada por aguas continentales, tormentas esporádicas y la acción de vientos huracanados que pueden generar olas de mayor alcance que el nivel de marea alto, con lo que pueden llegar ráfagas de agua marina hasta distancias de 5 Km a lo largo del sabkha y acumularse en los primeros 10 cms de la columna de sedimentos (Patterson y Kinsman, 1982).

4. 7. 1. Modelo de dolomitización en ambientes de sabkha. Mecanismo hidrológico del sabkha de Abu Dhabi, Golfo Pérsico

Los ambientes de sabkha del Reciente son los más documentados en cuanto a la formación de dolomita primaria se refiere. El más estudiado y más usado como ejemplo es el sabkha de Abu Dhabi en el Golfo Pérsico. Sus características más resaltantes y que hacen posible la ocurrencia de facies de dolomita y protodolomita son las siguientes (McKenzie et al., 1980; Machel y Mountjoy, 1986)

- Este ambiente de sabkha es una superficie llana y costera que tiene una suave pendiente en dirección al mar donde la pluviosidad es extremadamente escasa, con grandes tasas de evaporación de las pocas aguas meteóricas, de aguas marinas ocasionales derivadas de las tormentas y de la zona freática.
- La parte marina del sabkha suprayace a sedimentos marinos y gradada hacia el sabkha continental, el cual se ubica por encima del nivel de marea alto. Los 3 metros superiores del sabkha marino consisten en un ciclo de sedimentación somero que gradada desde facies inframareales a intramareales y supramareales (otros sabkhas consisten de varios ciclos que se superponen unos a otros y el espesor individual de los ciclos es variable y pueden ser de hasta unos pocos centímetros).
- Luego de una rápida transgresión, la posterior regresión creó una progradación de la línea de costa durante 4.000-5.000 años. La tasa de descenso del nivel del mar fue de aproximadamente 2 m/año.
- Durante la mayor parte del año el mecanismo que controla el comportamiento de los fluidos es el que explica el modelo de flujo y reflujos de aguas enriquecidas en Mg^{2+} (Deffeyes et al., 1965). El modelo hidrológico de los ambientes de sabkha de Abu Dhabi fue propuesto por McKenzie et al., (1980) y Patterson y Kinsman, (1981; citados por McKenzie et al., 1980 y Machel y Mountjoy, 1986). En el sabkha continental las aguas subterráneas se ubican a una profundidad de entre 1 y 1,5 metros, y ésta se va desplazando pendiente abajo en dirección al mar para así ubicarse más cerca de la superficie. La salinidad de estas aguas va incrementando debido al aumento de la evaporación a medida que éstas se desplazan en dirección al mar y a profundidades ligeramente más someras, generando la precipitación de fosfatos de calcio mas no de dolomita. Por su parte, en el sabkha marino, las aguas

de mar invaden esporádicamente las partes bajas de la zona supramareal por medio de la acción de los vientos y tormentas esporádicas. Estas aguas percolan a través del sedimento poroso y se mezclan con las aguas superficiales, que para esta zona del sabkha presentan una alta salinidad.

- Este mecanismo de reflujo mantiene las condiciones hipersalinas y es el que genera los fluidos con alta relación Mg^{2+} / Ca^{2+} que permiten la dolomitización de los sedimentos ubicados únicamente en el sabkha con influencia marina donde ocurre la mezcla de aguas marinas y subterráneas en los sedimentos intermareales y supramareales ubicados entre 1 y 1,5 m con respecto a la superficie.
- El área de dolomitización por precipitación directa se restringe a la zona afectada por el influjo de agua marina, y preferentemente donde las condiciones son reductoras.
- El sedimento fino de aragonito es el más propenso a sufrir dolomitización pero estratigráficamente también pueden ser afectados facies arenosas y algales.

Ambientes hipersalinos y de sabkha similares han sido reportados por Deffeyes et al., (1965) y Gregg et al., (1992) en Bonaire y Belize respectivamente, donde se han encontrado dolomitas y protodolomitas cristalinas asociadas a la formación de una costra litificada de entre 2 y 10 cms de espesor.

En muchos ambientes de sabkha no ocurre la formación de dolomita y protodolomita debido a que la interrelación entre los parámetros geológicos, físicos, químicos, biológicos, termodinámicos y cinéticos necesarios no se mantiene por un período de tiempo lo suficientemente largo (Vasconcelos y McKenzie, 1997).

4. 7. 2. Modelo de dolomitización por mediación de la actividad bacterial

Cuando la formación de dolomita es asociada con sedimentos ricos en carbono orgánico, los parámetros biológicos deben ser considerados como parte importante de los procesos que conllevan a la dolomitización (Vasconcelos y Mackenzie, 1997).

En ambientes con influjo de agua restringido, como es el caso de los sabkhas y lagunas hipersalinas en estudio, hay alta productividad, acumulación y preservación de materia orgánica, con lo cual se crean condiciones ideales para la proliferación de colonias de

bacterias (fotosintéticas y sulfato reductoras) y la formación de estructuras de estromatolitos.

Dentro de este tipo de ambientes, la columna de sedimentos generalmente está compuesta de base a tope por acumulaciones de carbonatos microbiales, las cuales forman una alfombra de algas (algal mat), y sedimentos de carbonato y de evaporitas hacia el tope. La presencia de esta última capa de sedimentos forma una costra superficial, la cual aunque es bastante frágil, limita la penetración de oxígeno hacia el interior de la columna de sedimentos del sabkha.

Por debajo de esta costra superficial, la actividad de las cianobacterias genera la precipitación de aragonito y calcita, con lo cual se eleva la relación Mg^{2+} / Ca^{2+} en el fluido remanente. A su vez, debido a la estratificación presente en el ambiente de sedimentación, infrayacente a la zona de actividad de las cianobacterias, la disminución del oxígeno genera condiciones ideales para la actividad de bacterias sulfato reductoras, las cuales reducen el SO_4^{2-} , especie conocida como inhibidora de los procesos de dolomitización (Baker y Kastner, 1981), mediante la oxidación de la materia orgánica, de acuerdo a la siguiente reacción (12) (Irwin et al., 1977; citado por Teal et al., 2000):



La actividad de las bacterias sulfato reductoras remueve el inhibidor cinético creado por los iones de SO_4^{2-} y añade iones de bicarbonato (HCO_3^-). La reducción del sulfato también impide que esta especie química forme el par iónico con los cationes de Mg^{2+} , dejando a éstos disponibles en los fluidos. Tanto las cianobacterias como las bacterias sulfato reductoras, gracias a sus funciones metabólicas, crean gradientes químicos localizados que, sumado al resto de los parámetros hidrológicos, geoquímicos, sedimentológicos y cinéticos, permiten la dolomitización de los sedimentos de carbonato presentes en la capa más superficial de sedimentos.

4. 8. Carbonatos Microbiales

Las bacterias son los organismos claves para la formación de los carbonatos microbiales (Riding, 2000 y Riding, 2011). Las cianobacterias, cuyos procesos metabólicos inducen la generación de los calcimicrobios o carbonatos microbiales, son aeróbicas y habitan en ambientes de aguas someras y oxigenadas y en la interfase sedimento-agua. Estas usan la luz solar como fuente de energía para sus funciones metabólicas. Muchas otras bacterias son anaeróbicas y pueden ocupar zonas oscuras y carentes de oxígeno. Estas se ubican en capas de sedimento infrayacentes a las ocupadas por las cianobacterias. También hay influencia de las actividades de las bacterias sulfuro oxidantes y las anoxigénicas fototrópicas (van Gemerden, 1993)

Las bacterias (aeróbicas y anaeróbicas) descomponen componentes orgánicos e inorgánicos por procesos de óxido-reducción que conllevan al decrecimiento en el ambiente en las especies O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_2 . Estos procesos involucran desnitrificación, sulfato reducción y metanogénesis (Konhauser, 2007). La calcificación o precipitación de carbonato se debe a la actividad cianobacterial, la cual resulta en un aumento en la alcalinidad asociada a la toma fotosintética de CO_2 y/o HCO_3^- (Riding, 2000). También puede ocurrir la precipitación de $CaCO_3$ por la actividad de bacterias sulfato reductoras por procesos de amonificación y reducción de sulfato (Konhauser, 2007).

La actividad bacterial y su influencia en la mineralización puede ser dividida de la siguiente manera: a) precipitación biológica inducida, la cual es el resultado directo de la actividad microbial (fotosíntesis cianobacterial, fotosíntesis anoxigénica, sulfato reducción y amonificación) y; b) precipitación biológica influenciada, el cual es un proceso pasivo en donde la actividad bacterial genera las condiciones biogeoquímicas necesarias para la precipitación de fases minerales, gracias a la interacción del material orgánico extracelular de las bacteria con el ambiente geoquímico (Decho, 2009). Las calcificaciones generadas a partir de la actividad bacterial típicamente contienen cantidades relativamente pequeñas (< 10 %) de moléculas orgánicas como proteínas, glicoproteínas y polisacáridos (los cuales conforman a los EPS), las cuales controlan la nucleación, la orientación y el tamaño de los cristales (Lowenstam y Weiner, 1989; Simkiss y Wilbur, 1989; Wheeler et al., 1981; Addadi y Weiner, 1985; Pipich et al., 2008; citados por Decho, 2009).

Además de inducir e influenciar la precipitación de minerales de carbonato, las cianobacterias y la acumulación de sus productos va generando una laminación micrítica representativa de una alfombra bacteriana calcificada (algal mat para la literatura en inglés) cuya acreción junto con el entrapamiento de sedimentos representan a la mayoría de los estromatolitos y trombolitos (Riding, 2000). Las cianobacterias y otros organismos producen sustancias poliméricas extracelulares (EPS por sus siglas en inglés; extracellular polymeric substances), las cuales se acumulan en las paredes externas de las células para formar una matriz adhesiva que sirve para el entrapamiento de sedimentos (lo que ayuda a estabilizar la estructura), protección química y física, absorción de nutrientes y la degradación enzimática de la materia orgánica (Decho, 1990; citado por Decho, 2009; Riding, 2000). Dentro de las alfombras de algas pueden coexistir una variedad de colonias de organismos cuyas actividades pueden estar íntimamente relacionadas, por lo que los procesos fotosintéticos en la parte superior son balanceados por procesos de descomposición en los sedimentos inmediatamente infrayacentes. La cantidad de oxígeno y luz fluctúa diariamente, lo que resulta en una estratificación microbiana bien definida. Típicamente, las cianobacterias (aeróbicas fototróficas) se encuentran cerca de la superficie, por debajo se ubican las bacterias que realizan la respiración aeróbica, luego las nitrato reductoras o nitratoamonificadoras, seguidamente las bacterias sulfuro oxidantes sin pigmentación (colorless sulfide oxidizer) y en las capas anóxicas se encuentran las bacterias anoxigénicas fototróficas púrpura, las cuales suprayacen a las quimioheterotróficas (sulfato reductoras), las cuales no requieren de O_2 y luz (van Gemerden, 1993; Riding, 2000; Konhauser, 2007). La precipitación de $CaCO_3$ está relacionada con los procesos de fotosíntesis oxigénica, ya que la toma de CO_2 genera O_2 y eleva el pH, creando las condiciones alcalinas para la precipitación. Por el contrario, la respiración aeróbica, proceso responsable de la oxidación de la materia orgánica, resulta en la disolución de $CaCO_3$. El carbono orgánico derivado de la fotosíntesis también puede ser oxidado de manera anaeróbica por bacterias sulfato reductoras, lo que conlleva a la precipitación de $CaCO_3$ (Arp et al., 2001; Jorgensen y Cohen, 1977; Soetaert et al., 2007; Visscher et al., 1998; citados por Decho, 2009).

4. 8. 1. Estromatolitos. Características y ambientes de formación

Los estromatolitos pueden formar grandes cuerpos de estructuras laminadas, con características de domos, hemiesferoides verticales, columnas y enrollamientos esferoidales. Las laminaciones se originan por disposición de la materia orgánica de las algas y concentraciones de sedimento fino de CaCO_3 (Méndez Baamonde, 2009). Cuando no presentan laminaciones definidas sino un desarrollo uniforme o digitizado, se denominan trombolitos. Sus formas van a variar de acuerdo al ambiente de formación. Los desarrollos laminares se encuentran en ambientes supramareales e intramareales, donde son comunes las alfombras de algas o “algal mat” en ambientes del Reciente. De acuerdo a los niveles de aridez y evaporación, estas alfombras de algas pueden presentar estructuras poligonales de desecación. Estromatolitos en forma de domos se forman en ambientes intramareales, donde el desnivel entre la marea baja y la marea alta es considerable. Los que presentan laminaciones que originan cretas o formas esferoidales se originan por debajo de la marea baja. Los de forma columnar son típicos de ambiente inframareales de aguas muy someras.

También en ambientes intramareales a inframareales muy someros se forman los oncolitos, que son una variedad de estromatolito de forma esférica y constituidos por granos irregulares de carbonato de calcio alrededor de fragmentos de conchas, partículas, etc. Los oncoides consisten de material que se deposita y cementa en torno a un grano, o de estructuras de algas concéntricas que se forman en torno a un núcleo. Difieren de los ooides por su forma irregular, ausencia de orientación y escogimiento pobre. Los oncolitos son muy comunes en la Formación Lisure del Grupo Cogollo del Cretácico en Venezuela (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

Los estromatolitos aparecieron hace 3.450 M.a y fueron abundantes y diversos en edades comprendidas entre 2.8000 y 1.000 M.a. Los carbonatos microbiales mantuvieron una importancia relativa durante el Mesozoico y luego disminuyó su ocurrencia durante el Cenozoico. Aunque su importancia relativa ha ido en declive, todavía se encuentran presentes en algunos ambientes del Reciente, entre ellos ambientes marinos intramareales y supramareales (Exuma Sound, Bahamas), ambientes de sabkha pertenecientes a complejos arrecifales (Archipiélago Los Roques, Venezuela), ambientes que se vuelven hipersalinos

de acuerdo a la estación del año (Shark Bay, Oeste de Australia), atolones de carbonato (Polinesia Francesa), lagos costeros someros (lago Clifton, Oeste de Australia), entre otros.

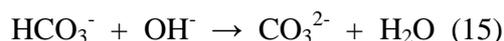
4. 8. 2. Carbonato de Calcio. Mecanismo de biomineralización

Las bacterias y otros organismos pueden inducir y/o influenciar la precipitación (y disolución) de CaCO_3 . La actividad de los microorganismos genera: a) la producción de carbono orgánico, mediante la fijación fotosintética de CO_2 y b) la mineralización/descomposición del carbono orgánico.

Se ha hecho mucho énfasis en la biomineralización de carbonato de calcio gracias a la actividad fotosintética y la reactividad superficial de las cianobacterias (Merz-Preiß, 2000; citado por Konhauser, 2007). La reacción que mejor describe el proceso de precipitación es la siguiente (13):

$\text{M}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ (16); donde M^{2+} representa un catión divalente y MCO_3 es la fase de carbonato sólida. El catión en solución puede variar, por lo tanto también pueden ocurrir distintas fases minerales de carbonato. Consecuentemente, es común encontrar a las cianobacterias en asociación con minerales de carbonato como calcita/aragonito (CaCO_3); calcita magnesina (CaCO_3 con más de 5% en relación molar de MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), estroncionita (SrCO_3) y magnesita (MgCO_3).

El rol de las cianobacterias en la precipitación de minerales de carbonato presenta una dualidad: la fijación metabólica de carbono inorgánico tiende a incrementar el pH de la solución, lo que conlleva a la sobresaturación, mientras que la adsorción de cationes en las superficies de las células promueve la nucleación heterogénea (Konhauser, 2007). Con respecto a la fotosíntesis en aguas con valores de pH neutro a ligeramente alcalino, las cianobacterias usan el HCO_3^- en lugar de CO_2 como fuente de Carbono. Este proceso forma iones hidroxilo (OH^-) y genera una alcalinización local alrededor de las células. Esto a su vez produce el cambio de la especie HCO_3^- a CO_3^{2-} , según las siguientes reacciones:



Además de las cianobacterias (calcimicrobios), numerosos estudios han descrito cómo algas verdes como las diatomeas pueden precipitar aragonito como resultado de la toma de HCO_3^- durante la fotosíntesis (Borowitzka, 1989; citado por Konhauser, 2007).

La nucleación de calcita magnesiana en lugar de calcita puede ser muy variable en ambientes con influencia de bacterias y procesos bióticos. Generalmente la formación de una u otra fase depende de la saturación o no de los fluidos en Mg^{2+} , de las condiciones redox y de los valores de Ph, parámetros que no suelen ser constantes y que dependen de las condiciones climáticas del área (González-Muñoz et al., 2000).

4. 8. 3. Dolomita. Mecanismo de Biomineralización

La actividad de bacterias sulfato reductoras puede mediar la formación de dolomita primaria bajo condiciones anóxicas e hipersalinas (Vasconcelos et al., 1995, Vasconcelos y Mckenzie, 1997; Wright, 1999). El rol de las bacterias sulfato reductoras dentro de la formación de dolomita es doble (Konhauser, 2007):

Primero, la reducción del sulfato (SO_4^{2-}) rompe la barrera cinética, ya que remueve esta especie, la cual inhibe la formación de dolomita, además se incrementa tanto el pH como la alcalinidad. La reducción del SO_4^{2-} incrementa la disponibilidad de cationes de Mg^{2+} en el microambiente alrededor de las células para la precipitación de dolomita. Solo ciertas colonias de bacterias sulfato reductoras pueden formar dolomita, y a su vez, otras colonias forman calcita magnesiana. Esto implica que la formación de dolomita requiere de condiciones ambientales específicas y, las diferencias entre las actividades metabólicas, condiciones de salinidad y tipo de sustrato juegan un papel importante dentro del establecimiento de gradientes químicos alrededor de las células, que en ocasiones favorece la precipitación de dolomita y en otras la precipitación de diferentes minerales.

Segundo, la actividad metabólica de las bacterias sulfato reductoras y su gran reactividad representa el complemento para romper los inhibidores cinéticos para la precipitación de dolomita. Los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} se concentran en la superficie de las células de las bacterias sulfato reductoras, lo que representa sitios favorables para la adsorción de CO_3^{2-} y la precipitación de calcita y dolomita (Thompson y Ferris, 1990; citados por Konhauser, 2007). Dolomitas formadas en ambientes del Reciente con influencia de bacterias sulfato reductoras han sido reportadas en el Norte de Belice por Teal et al., (2000). La presencia de pirita autigénica y un fuerte olor a H_2S son evidencia de este proceso.

4. 8. 4. Yeso relacionado a estromatolitos

Las microbialitas son abundantes en ambientes hipersalinos del Reciente y generalmente están asociadas a la ocurrencia de yeso. Es común encontrar depósitos de láminas de yeso asociadas a estructuras estromatolíticas columnares o cónicas. Dicha asociación se da a un control periódico de desarrollo de fases microbiales y de precipitación de yeso. Cada capa de yeso laminado resulta de la superimposición de procesos controlados por la variación en las condiciones de salinidad de acuerdo a las estaciones o cambios climatológicos (Rouchy y Monty, 2000; citados por Konhauser, 2007):

- El crecimiento de las cianobacterias ocurre durante períodos de baja salinidad.
- La cristalización de yeso intersticial ocurre cuando el aumento de la salinidad inhibe el desarrollo de las cianobacterias.
- En contraparte, las bacterias sulfato reductoras si pueden soportar condiciones de salinidad superiores y su producción de CaCO_3 generalmente está asociada a precipitados de yeso.

4. 8. 5. Procesos de formación de estromatolitos en ambientes intramareales e inframareales

Los estromatolitos son estructuras laminadas formadas por la aglutinación, entrapamiento y litificación de laminaciones micríticas representativas de una alfombra de algas calcificadas, junto con bioclastos y granos no esqueléticos de carbonato, así como productos diagenéticos como cemento y precipitados de aragonito y calcita magnésiana, micrita criptocristalina y precipitados de yeso. Los calcimicrobios o carbonatos microbiales se forman a partir de diversas colonias de bacterias, las cuales como parte de sus actividades metabólicas precipitan el carbonato de calcio en forma de algas filamentosas. El rol de las cianobacterias en la formación de estromatolitos es dual y consiste en: a) atrapar los sedimentos adyacentes de carbonato de calcio precipitado por procesos tanto bioquímicos como inorgánicos para formar una estructura cohesiva y; b) mediante sus funciones metabólicas promueven el aumento en los valores de pH y fija por adsorción a metales como Ca^{2+} y Mg^{2+} , lo que genera sitios para la nucleación y precipitación de fases carbonáticas. El desarrollo de los estromatolitos, es por lo tanto, una relación dinámica entre la formación de alfombras de los carbonatos microbiales y la precipitación y

entrapamiento de CaCO_3 (Macintyre et al., 2000). Por su parte las bacterias anoxigénicas permiten la litificación y estabilización de la estructura, debido a la precipitación de CaCO_3 en forma de micrita (Konhauser, 2007).

Los calcimicrobios se incorporan inevitablemente dentro de las fases minerales que precipitan, debido a que éstos son atrapados por los polímeros extracelulares o EPS (extracellular polymeric substance, por sus siglas en inglés,) de la alfombra de algas (Riding, 2000 y Riding, 2011). Una de las características más relevantes de los estromatolitos son sus laminaciones y sus rasgos morfológicos más relevantes van a depender de la orientación de los filamentos de las cianobacterias, abundancia de material microbial adhesivo (EPS), la capacidad de las algas para inducir la precipitación de carbonato de calcio y su respuesta al influjo de sedimento y la mineralización autigénica (Seong-Joo et al., 2000; citado por Riding, 2000).

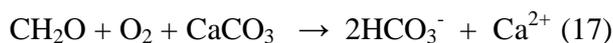
En ambientes intramareales del Holoceno que presentan desarrollo de microbialitas (estromatolitos, trombolitos, etc), la litificación ocurre en los centímetros que marcan el tope de la interface depositacional debido a la precipitación de carbonato de calcio como cemento, lo que genera estructuras resistentes. Contrario a lo que se pueda pensar, son las bacterias sulfato reductoras (anaeróbicas heterotróficas) las encargadas de generar la estabilización de estas estructuras, ya que éstas son las encargadas de precipitar la matriz de micrita que genera el entrapamiento de los productos filamentosos de las cianobacterias, las cuales se encargan principalmente de la captura de sedimentos por medio del EPS (Paerl et al., 2001).

Los procesos metabólicos más importantes que generan la precipitación y cementación de carbonato de calcio en ambientes modernos intramareales e inframareales de estromatolitos son los siguientes (van Gemerden, 1993; Konhauser, 2007) (figura 20): durante el día, la actividad fotosintética de las cianobacterias causa la precipitación de CaCO_3 en las capas superficiales y la generación de O_2 , según la siguiente reacción (16):



Esta reacción genera descarboxilación (pérdida de CO_2) y oxigenación (aumenta el O_2).

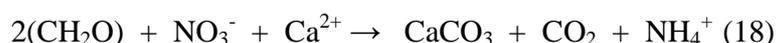
Esto resulta en la fotorespiración y la producción de componentes orgánicos, y una fracción de éstos son sometidos a oxidación aeróbica y a una disminución en el pH, favoreciendo la disolución de CaCO_3 , según la siguiente reacción (17):



En el balance general de las reacciones generadas en las capas óxicas no se genera litificación, ya que se conjugan procesos de precipitación y disolución de CaCO_3 .

Por su parte, la cementación (matriz de micrita) es inducida por poblaciones de bacterias heterotróficas que utilizan los remanentes generados por las cianobacterias y depositados en las capas anóxicas infrayacentes. La clave para los procesos quimioheterotróficos incluyen nitrato amonificación y reducción de sulfato. Estos procesos metabólicos contribuyen al incremento localizado de la alcalinidad, lo que sumado a la presencia de los EPS (los cuales adsorben cationes de Ca^{2+}), genera una sobre saturación con respecto al CaCO_3 , según las siguientes reacciones (18, 19)

- Nitrato Amonificación:



- Reducción de sulfato:



Estos procesos metabólicos contribuyen a incrementar localmente la alcalinidad y a la liberación de EPS con alto contenido de Ca^{2+} , lo que conlleva a un estado de sobresaturación con respecto al CaCO_3 . Estos procesos inducen la precipitación de cemento micrítico que genera la litificación de la estructura debido al entrapamiento de los fragmentos de bioclastos y a las partículas carbonato de calcio de grano fino junto a los carbonatos microbiales dentro de una matriz de micrita.

Entre las zonas óxica y anóxica (interfase O_2/HS^-) se encuentra la zona de oxidación de sulfuro, la cual es habitada por las bacterias sulfuro oxidantes (colorless sulfur chemolithoautotrophs) y las bacterias anoxigénicas fototróficas púrpura (purple photosynthetic bacteria). Durante la noche, la producción de O_2 cesa y hay difusión de HS^- desde las capas anóxicas hacia la zona óxica suprayacente, lo que permite que las bacterias sulfuro oxidantes utilicen el HS^- generado por las bacterias sulfato reductoras. Este proceso puede ser el responsable de una disminución localizada en los valores de pH promoviendo la disolución de parte del carbonato de calcio precipitado durante el día, según la siguiente reacción (20):



Mientras tanto, las bacterias sulfato reductoras también se desplazan durante la noche hacia las capas suprayacentes, poblando temporalmente a los carbonatos microbiales generados por las cianobacterias y promoviendo la precipitación de CaCO_3 debido al aumento en la alcalinidad.

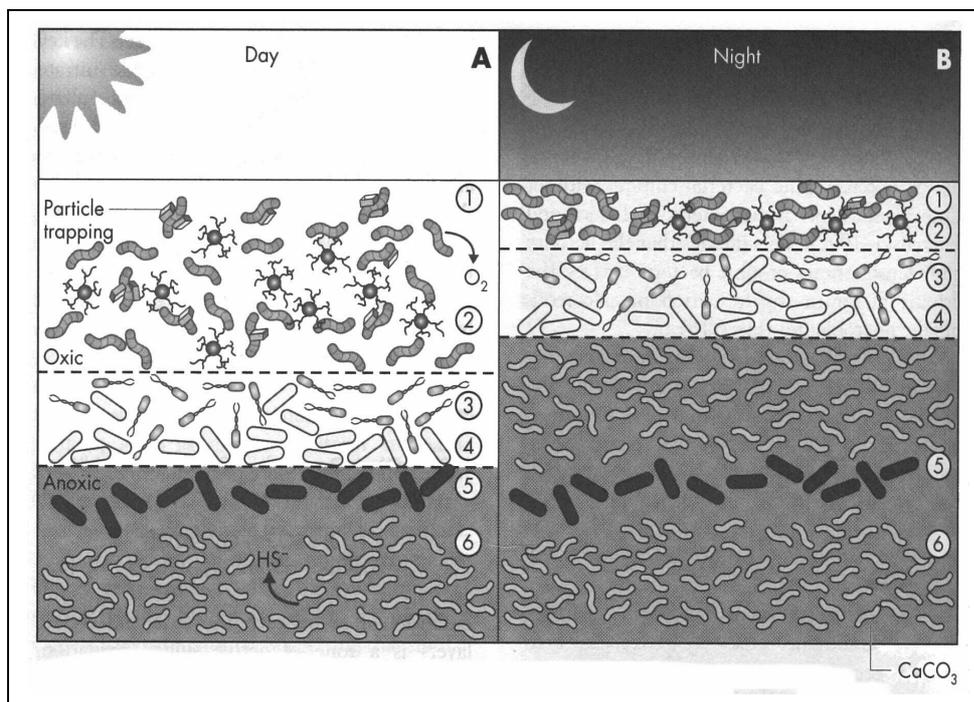
Por su parte, las bacterias anoxigénicas fototrópicas púrpura se desarrollan por debajo de las sulfuro oxidantes debido a que requieren de la ausencia total de oxígeno. La fijación de CO_2 durante el día genera la precipitación de CaCO_3 mediante la siguiente reacción (21)



Haciendo un balance, la fotosíntesis cianobacterial, la fotosíntesis anoxigénica, la reducción de sulfato y la amonificación generan la precipitación de CaCO_3 , mientras que la respiración aeróbica y la oxidación del sulfuro causan disolución.

La morfología de los carbonatos de origen microbial puede cambiar sistemáticamente según las fluctuaciones de las condiciones ambientales. Por ejemplo, las estructuras carbonáticas columnares presentes en los canales de marea en Lee Stocking Island en Bahamas, fueron clasificadas originalmente como estromatolitos que se formaron por el entrapamiento de ooides, de granos de carbonato así como la precipitación de cemento carbonático (Dill et al., 1986; citado por Macintyre et al., 2000). Sin embargo, un estudio más detallado de estas estructuras reveló la presencia de tres estructuras internas: a) estromatolitos compuestos principalmente por la cianobacteria *Schizothrix*, los cuales consisten de una alternancia de capas de sedimentos clásticos y micrita muy fina generada por la acción microbial; b) estromatolitos algales, conformados principalmente por clorófitas y diatomeas y; c) trombolitos, mostrando su fábrica irregular característica, formada por algas, bacterias y macrofauna.

Se ha sugerido que los estromatolitos presentes en el Gran Banco de las Bahamas se comenzaron a desarrollar en un ambiente intramareal junto con la transgresión del Holoceno. Por su parte, los trombolitos se han estado formando en el tiempo presente en un ambiente inframareal, por lo que parece que el cambio gradual de estromatolito a trombolito puede ser explicado por el simple ascenso del nivel del mar, lo que causa un aumento en la profundidad de las aguas, decrecimiento en la salinidad e incremento en el nivel de energía, condiciones que favorecen el crecimiento de los trombolitos (Feldmann, 1997).



- 1) $2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{O}_2$ Cianobacterias.
- 2) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ Respiradores aeróbicos.
- 3) $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{NO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+$ Nitrato reductores.
- 4) $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ Bacterias sulfuro oxidantes.
- 5) $2\text{HS}^- + \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 2\text{S}^0 + 2\text{OH}^-$ Bacterias anoxigénicas fototrópicas.
- 6) $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ Bacterias sulfato reductoras

Figura 20. Modelo que explica las reacciones químicas generadas por la acción microbiana que inducen la precipitación y cementación de carbonato de calcio en un estromatolito de ambiente intramarino del Holoceno. A) Durante el día hay un balance entre los procesos metabólicos que inducen la precipitación de carbonato de calcio y aquellos que conllevan a la disolución. Solo en las capas anóxicas, donde las BSR y las bacterias anoxigénicas fototrópicas se encuentran activas, ocurre la litificación. B) Durante la noche, la producción de O_2 cesa y el HS^- se desplaza desde las capas anóxicas hacia la zona oxic, lo que permite que las bacterias sulfuro oxidantes se muevan de igual forma hacia las capas suprayacentes. Esto impacta en la estabilidad del carbonato de calcio en las capas más superficiales, ya que estas colonias de bacterias acidifican el medio y promueven la disolución de cualquier cemento residual. Pero el incremento en la actividad de las BSR actúa de manera opuesta, litificando las capas que temporalmente ocupan a una profundidad dada. Van Gernerden (1993); Konhauser (2007). Gráfico tomado de Konhauser (2007).

4. 8. 6. Texturas en estromatolitos

La laminación es una característica inherente en los estromatolitos, pero exactamente que tan laminados sean y que textura presenten depende del ambiente de formación, parámetros físico-químicos de los fluidos, presencia o no de bacterias y condiciones óxido-reducción.

En ambientes hipersalinos y de sabkha, la transición entre los sedimentos de carbonato y las evaporitas suprayacentes generalmente está marcada por desarrollos de estromatolitos e interlaminaciones de sedimentos de carbonato y evaporitas. Los estromatolitos pueden desarrollar laminaciones y texturas peloidales con extensión lateral que varía de milímetros a pocos centímetros, o texturas con laminaciones muy finas y continuas de extensión lateral a escala de varios centímetros a metros. Las texturas de laminación finas no son comunes en ambientes de plataformas de carbonatos y aparentemente se desarrollan en ambientes transicionales de carbonatos-evaporitas debido al incremento de la salinidad, temperatura y la anoxia relacionada con la estratificación de las aguas (Pope et al., 2000). Este tipo de estromatolitos pueden estar compuestos por micrita de calcita radial-fibrosa y dolomita, y presentan una laminación uniforme, la cual varía muy poco a lo largo de su continuidad lateral, en contraste con los estromatolitos formados por laminaciones peloidales, los cuales muestran marcadas variaciones en el espesor a lo largo de distancias laterales equivalentes.

4. 8. 7. Micritización

El término “Micritización” fue usado por Bathurst (1966; citado por Bathurst, 1971) para referirse al proceso por el cual la fábrica original de un grano de carbonato es alterada por texturas criptocristalinas debido a la acción de ciertas colonias de cianobacterias, las cuales generan microporos en la superficie de los granos de carbonato (bioclastos y granos no esqueletales) que son rellenos por precipitados micríticos de mineralogía compuesta principalmente por aragonito.

Muchos autores como Ginsburg (1957; citado por Bathurst, 1971 y Reid y MacIntyre, 2000) Bathurst (1971) y Füchtbauer (1974) han documentado el proceso de micritización generado por bacterias endolíticas y habían postulado que la formación de los granos de micrita criptocristalinos no se podía diferenciar por medio de estudios petrográficos de los granos de micrita formados por procesos de recristalización y de igual textura criptocristalina.

La acción de las cianobacterias endolíticas en los procesos de micritización fue evidenciada y propuesta por Reid y Macintyre (2000) por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) en sedimentos carbonáticos del Holoceno de las Bahamas. En dicho estudio, fueron identificados en bioclastos de foraminíferos, *Halimeda* y moluscos, microporos que evolucionan a pequeños túneles de diámetro entre 5-10 μm , los cuales estaban rellenos por precipitados de aragonito criptocristalino y dispuestos en arreglos radiales y fibrosos. Estos precipitados ocurren como consecuencia de la actividad de ciertas colonias de cianobacterias (*Solentia* sp) y, a su vez, los autores mencionados anteriormente descartan los procesos de precipitación inorgánica basada únicamente en la química de los fluidos. En este estudio se considera a un proceso de recristalización como la reorganización en el tamaño, forma y composición de un mineral de carbonato pero sin un cambio en la mineralogía.

El rápido avance en el relleno de los microporos y los sucesivos eventos de cristalización de aragonito criptocristalino hace que el proceso de micritización abarque todo el grano carbonático, cubriendo las características de su fábrica original. En un estadio inicial, la micritización permite la diferenciación entre los distintos fragmentos de carbonato, pero a medida que este proceso avanza, la actividad de las bacterias va ocupando las áreas entre los límites de los granos, cementando los puntos de contacto y creando una red de granos bien definida de granos micritizados (Macintyre et al., 2000).

Los cristales de aragonito generados en estos procesos son de tamaño aproximado de 0,05 μm y por medio de imágenes SEM se ha determinado que esta textura que muestran los precipitados relleno los poros es la misma que anteriormente se denominaba “pseudomicrita”, palabra usada para describir mosaicos de pequeños cristales de tamaño entre 0,02-0,05 μm que forman bloques alineados de patrones radiales.

Este proceso de micritización es el responsable de los procesos de litificación en facies de estromatolitos de ambientes intramareales y supramareales reportadas por Reid y Macintyre (2000), Macintyre et al., (2000) y Riding (2000), entre otros.

4. 8. 8. Degradación de la materia orgánica por la actividad bacterial

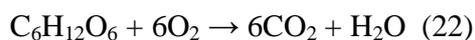
Después que el sedimento es depositado, una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos transforman el material no consolidado en una roca sedimentaria. La suma de

todos estos procesos se conoce como diagénesis e incluye: compactación, transformaciones mineralógicas, precipitación de fases minerales, cementación, cambios en la composición química de los fluidos en los poros, degradación de la materia orgánica, entre otros.

A través de la columna de sedimentos, la actividad microbial juega un papel fundamental en los procesos diagenéticos, entre los que destaca el rol de los microorganismos en la degradación de la materia orgánica y su conversión a CO_2 y CH_4 . La composición química de los fluidos en los poros y los cambios mineralógicos en la interfase agua-sedimento durante la diagénesis están directamente relacionados con la reducción bacteriana de las especies O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_2 en solución. La descomposición del material orgánico recientemente depositado junto a material sedimentario procede de acuerdo a una serie de reacciones redox. Los compuestos orgánicos de mayores propiedades electropositivas oxidantes son consumidos en o cerca de la superficie, y progresivamente los componentes menos oxidantes son consumidos a medida que aumenta la profundidad.

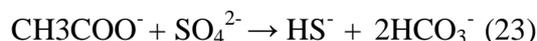
La secuencia de reacciones redox se manifiesta en una zonación de sedimentos biogeoquímica y mineralógica que refleja la actividad de las colonias microbiales dominantes a una profundidad específica, aunque en muchos casos estas se pueden solapar, principalmente en ambientes restringidos con desarrollos de carbonatos microbiales y zona de estromatolitos (Konhauser, 2007). La actividad de una colonia microbiana específica que responda a parámetros físicos y químicos determinados depende en gran parte de las condiciones óxicas, subóxicas y anóxicas del ambiente de sedimentación, división establecida de acuerdo a los niveles de O_2 y HS^- disueltos en los fluidos porosos (además de lo expresado anteriormente, los cambios tanto orgánicos como inorgánicos en la química de este tipo de ambientes son bastante complejos y envuelven numerosas reacciones cíclicas que complican el total entendimiento de las actividades metabólicas de los microorganismos a una profundidad dada). La degradación de la materia orgánica dentro de una secuencia sedimentaria intramareal-supramareal ocurre de acuerdo a la siguiente secuencia (Konhauser, 2007):

4. 8. 8. 1. Sedimentos óxicos: la interfase agua-sedimento experimenta la más intensa actividad heterotrófica. La respiración aeróbica (reacción) es el primer mecanismo metabólico usado para la degradación de la materia orgánica, de acuerdo a la reacción (22):



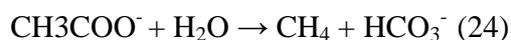
4. 8. 8. 2. Sedimentos subóxicos: zona donde el O_2 que no es consumido en los procesos de respiración aeróbica es usado en procesos abiológicos de oxidación de especies reducidas como NH_4^+ y Mn^{2+} y HS^- .

4. 8. 8. 3. Sedimentos anóxicos: zona reductora y libre de oxígeno que se encuentra por debajo de la zona subóxica, en donde predominan los procesos de reducción del sulfato, responsable de la oxidación de aproximadamente el 50% del carbono orgánico en sedimentos marinos costeros, procesos que se ejemplifica mediante la siguiente reacción (23):



El sulfuro de hidrógeno es un componente altamente tóxico, incluso para las bacterias sulfato reductoras, por lo tanto, cuando el $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ alcanza concentraciones de 16 mmol/L, la reducción de sulfato cesa (Reis et al, 1992; citado por Konhauser, 2007).

4. 8. 8. 4. Metanogénesis: la etapa terminal en la degradación anaeróbica de la materia orgánica es la metanogénesis. La cantidad de carbono orgánico degradado por este mecanismo es entre 5 y 10 veces menor en comparación con la reducción de sulfato, y está usualmente limitada a sedimentos de rápida depositación en ambientes costeros, donde la acumulación de materiales orgánicos lábiles excede la disponibilidad de sulfato, de acuerdo a la reacción (24):



El metano (CH_4) no se acumula en los sedimentos hasta que el 90% del SO_4^{2-} disuelto haya sido reducido (Marterns y Banner, 1974; citados por Konhauser, 2007). El CH_4 generado en la metanogénesis se desplaza hacia la zona de reducción del sulfato suprayacente, donde subsecuentemente es oxidado de forma anaeróbica en presencia de sulfato, lo que a su vez genera un incremento en la alcalinidad, según la reacción (25):



4. 8. 9. Oxidación anaeróbica del metano, metanogénesis y la formación de dolomita

Investigaciones publicadas durante los últimos 15 años proponen la relación entre los procesos de degradación de la materia orgánica, la oxidación anaeróbica del metano, el consumo de sulfato y la metanogénesis en la formación de dolomita en ambientes de sedimentación con presencia de materia orgánica.

El CH₄ generado durante la metanogénesis se desplaza hacia las capas de sedimentos anóxicos suprayacentes para reaccionar con el SO₄²⁻, proceso denominado como “oxidación anaeróbica del metano” por el cual el CH₄ es convertido en CO₂. Dicho proceso ocurre en la denominada zona de “transición sulfato-metano”, y es mediado por la siguiente reacción:



Esta reacción genera un aumento en la alcalinidad y un patrón distintivo de $\delta^{13}\text{C}$ en el carbono inorgánico disuelto, el cual resulta en un aumento en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en los fluidos intersticiales y una disminución de este mismo isótopo en la zona de transición sulfato-metano debido a la oxidación del CH₄ isotópicamente liviano. Por otra parte, además de la importancia de la oxidación anaeróbica del metano en el ciclo del Carbono dentro de ambientes de sedimentación con presencia de materia orgánica, este proceso también juega un rol importante en la formación de dolomita en sedimentos marinos (Moore et al., 2004).

La dolomita formada en relación a ambientes de sedimentación marina y ricos en materia orgánica ha sido denominada como “dolomita organogenética” (Compton, 1988; citado por Moore et al., 2004), la cual está relacionada con la reducción del sulfato, la oxidación del metano y la metanogénesis.

Dolomitas organodiagenéticas han sido reportadas por Teal et al., (2000) y por Moore et al., (2004) en sedimentos del Reciente en el Norte de Belize y en varias localidades del margen Oeste de Africa respectivamente. En ambas publicaciones, la dolomitización ocurre por una combinación entre reacciones de sulfato reducción, metanogénesis y reducción anaeróbica del sulfato. La profundidad a la cual el SO₄²⁻ se agota coincide con un aumento en la alcalinidad en la zona de transición sulfato-metano. A su vez, según Moore et al (2004), estas reacciones deben darse a profundidades someras dentro de la columna de sedimento

ya que las concentraciones de Mg^{2+} en los fluidos disminuye con el aumento en la profundidad.

La formación de dolomita depende directamente de la concentración de CO_3^{2-} (más no de la alcalinidad total). A su vez, tanto la oxidación anaeróbica del metano como la metanogénesis aumentan la presión parcial del CO_2 , con lo cual el equilibrio se desplaza a favor de la especie H_2CO_3 , lo que disminuye el pH y favorece la disolución de los minerales de carbonato. Sin embargo, el aumento en la alcalinidad y en las concentraciones de CO_3^{2-} durante la oxidación anaeróbica del metano es superior en comparación a la producción de CO_2 en el balance general. Por esto, las profundidades en donde la alcalinidad es dominada por la oxidación anaeróbica del metano son propicias para la formación de dolomita, mientras que las profundidades controladas por la metanogénesis no.

4. 9. Minerales de evaporitas

Los depósitos de minerales de evaporitas están compuestos principalmente por halita ($NaCl$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y anhidrita ($CaSO_4$). También se pueden encontrar en ambientes evaporíticos marinos, aunque en menores proporciones, minerales como la silvita (KCl), carnelita ($KMgCl \cdot 6H_2O$), quiserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), entre otros. El yeso es el sulfato de calcio más abundante en depósitos de evaporitas del Reciente (Dean, 1982; citado por Boggs, 1992); sin embargo, la anhidrita se encuentra en mayor proporción en depósitos soterrados a profundidades mayores a los 2000 pies, debido a la deshidratación por el aumento en las condiciones de presión y temperatura.

Los depósitos de evaporitas van desde los compuestos predominantemente por yeso y anhidrita, a aquellos compuestos principalmente por halita y son de gran importancia en el estudio de condiciones paleoclimáticas, ya que la formación de estos minerales está restringida a zonas áridas de latitudes bajas con temperaturas superiores a los $30^\circ C$ y donde generalmente la tasa de evaporación supera a la tasa de pluviosidad.

Las evaporitas también se pueden formar en ambientes no marinos. Entre los minerales más comunes se incluyen: trona, mirabelita, glauberita y epsomita. A su vez éstas no son comunes dentro de los depósitos de evaporitas marinas.

4. 9. 1. Minerales de evaporitas de ambientes marinos

La salinidad promedio del agua de mar es de 35 partes por mil (‰) y los iones presentes en mayores concentraciones son los siguientes: Cl^- (19,98 ‰), Na^+ (10,56 ‰); SO_4^{2-} (2,65 ‰), Mg^{2+} (1,27 ‰), Ca^{2+} (0,40 ‰), K^+ (0,38 ‰) y HCO_3^- (0,14 ‰). Todos estos iones están presentes en concentraciones mayores a 1 ppm y representan casi el total de los sólidos disueltos en el agua de mar (Boggs, 1992). Excluyendo a los minerales de carbonato, los minerales de evaporitas más comunes son el yeso y la anhidrita, siendo la halita el siguiente en abundancia, seguido de las sales de potasio silvita y carnelita.

4. 9. 2. Secuencia de evaporación

Experimentos realizados en el laboratorio muestran cantidades menores de minerales de carbonato que precipitan a partir de la evaporación del agua de mar cuando el volumen de ésta se ha reducido aproximadamente a la mitad. La precipitación de yeso ocurre cuando el volumen original se ha reducido cerca de un 20 %, punto en el cual el agua de mar presenta concentraciones de sólidos disueltos de 5 veces por encima del valor promedio. La halita comienza a formarse cuando el volumen de agua se ha reducido al 10 % del volumen original. Las sales de magnesio y potasio se precipitan cuando el fluido remanente es menor al 5 % del volumen original, momento para el cual las concentraciones son de 60 veces por encima del agua de mar (Boggs, 1992).

En ambientes naturales ocurre la misma secuencia de precipitación, aunque existen discrepancias entre las secuencias teóricas observadas en el laboratorio y las identificadas en el registro estratigráfico (Boggs, 1992).

4. 9. 3. Evaporitas desvanecidas.

Aunque la dolomita ocurre a través de todo el registro estratigráfico, es una roca más común en el Paleozóico que en rocas del Post-Paleozóico. La dolomita prevalece en muchas secciones del Cámbrico y Ordovícico, sin embargo en muchas de estas secciones no hay presencia de rocas evaporíticas, lo cual parece contradecir que la dolomita se haya formado en condiciones hipersalinas.

Si la tasa de evaporación excede a la tasa de precipitación y además la circulación de aguas es restringida, la salinidad de las aguas incrementa hasta que se forma el producto final que son los minerales de evaporitas, principalmente halita, yeso y anhidrita. La ausencia de estos minerales en secciones de rocas pertenecientes a este tipo de ambientes sugiere que operaron ciertos procesos que removieron u oscurecieron la presencia de las evaporitas. La mayoría de los sedimentos de carbonato formados en agua marinas someras muestran evidencias de haberse formado en ambientes de sabkha con condiciones hipersalinas y formación de evaporitas. Procesos de disolución o cambios diagenéticos posteriores han generado la ausencia de estos minerales y rocas. En muchos casos, la formación y disolución de los minerales evaporitas está ligada a factores climáticos (contraste entre temporadas de lluvia y de sequía) (Friedman, 1980).

Los minerales de evaporitas pueden precipitar durante los meses de verano y luego pueden ser disueltos durante el invierno por mecanismos de reflujo, como sucede en la laguna Coorong en Australia (Muir et al., 1980). Este proceso de disolución es penecontemporáneo, y no es el resultado de diagénesis en soterramiento, por lo que la falta trazas abundantes de evaporitas en secuencias carbonáticas antiguas muestra evidencias de episodios paleoclimáticos húmedos.

4. 9. 4. Evaporitas en ambientes de sabkha

Warren (1989, citado por Warren, 2000) definió a los ambientes de sabkha como llanuras calcáreas marinas y continentales en donde hay formación de evaporitas en la zona capilar ubicada por encima de un cuerpo de agua con alta salinidad. Los sedimentos presentes en los sabkhas marinos marginales son una combinación de mineralogías carbonáticas y evaporíticas. Los minerales de evaporitas presentes en ambientes de sabkha precipitan a partir de fluidos hipersalinos intersticiales de origen marino. Los sabkhas son llanuras supramareales que se forman en torno a un ambiente marino de aguas someras, y comprenden una sucesión vertical de sedimentos de carbonatos inframareales y lagunales que atraviesan generalmente a una alfombra de algas (algal mat), la cual a su vez infrayace a los sedimentos de facies supramareales. Pequeños cristales de yeso son comunes en los intersticios de los carbonatos de origen microbial y en las áreas supramareales puede ocurrir crecimientos de nódulos de yeso y anhidrita. La formación de evaporitas es

acompañada por la dolomitización de sedimentos finos de aragonito en la zona intramareal y supramareal.

4. 10. Ejemplos de ocurrencias de dolomitas y estromatolitos en ambientes del Reciente en el mar Caribe

4. 10. 1. Isla de Bonaire. Formación de dolomita singenética (Deffeyes et al., 1965).

En la isla de Bonaire, cerca de las costas de Venezuela, se han reportado cristales de dolomita del Reciente en un ambiente de sabkha. La mineralogía de la zona está compuesta por aragonito, calcita, calcita magesiana, yeso y dolomita. Los cristales de dolomita se encuentran dentro de una costra, la cual está compuesta en un 95 % de éste mineral. La edad de estos cristales determinada mediante ^{14}C , es de 1480 ± 140 años. Los cristales de dolomita son de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de diámetro y presentan una composición química enriquecida en Ca, con una proporción de $\text{Ca}_{0,54-0,56}$ -dolomita, producto del reemplazo de sedimentos de sedimentos de aragonito y calcita magnesiana.

Este ambiente de sabkha es periódicamente inundado por el nivel alto de la marea y esporádicas tormentas. De acuerdo a los análisis químicos, el agua pierde CaCO_3 y CaSO_4 durante la evaporación, lo que causa un incremento en la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$. Deffeyes et al, (1965) sugieren que estos fluidos hipersalinos se desplazan desde el sedimento poroso hacia el mar, generando la dolomitización de los sedimentos por los cuales atraviesa, por lo que estos autores afirman que el modelo “flujo y reflujos de agua enriquecidas en Mg^{2+} ” es el que opera en esta área. Lucia (1967; citado por Füchtbauer, 1974), además del modelo antes mencionado, propone como mecanismo operante el de “ascenso por capilaridad de aguas enriquecidas en Mg^{2+} ”.

4. 10. 2. Exuma Cays, Bahamas. Desarrollo de estromatolitos (Macintyre et al., 2000).

La actividad de cianobacterias juega un papel dominante en el crecimiento y litificación de estromatolitos en estas islas del Caribe. Estos están compuestos principalmente por granos finos de carbonato, los cuales son atrapados por los filamentos de la cianobacteria *Schizothrix sp.* Períodos intermitentes de litificación producen distintos patrones de bandeamiento. La litificación se produce por la precipitación inducida por las cianobacterias de cristales fibrosos de aragonito de tamaño menor a $1 \mu\text{m}$. A su vez,

durante períodos de hiatus en la formación de los estromatolitos, hay introducciones periódicas de la cianobacteria *Solentia sp*, la cual es responsable del crecimiento de horizontes de cocolitos de 200 a 1000 μm de espesor, cuya tasa de sedimentación es bastante lenta. La actividad de estas bacterias endolíticas (*Solentia sp*) resulta en la formación de granos micritizados de carbonato, los cuales van formando capas que proveen un mayor soporte estructural y ayudan a la preservación de los estromatolitos durante los eventos erosivos.

4. 11. Elementos traza en dolomitas

Los elementos traza generalmente usados para comprender la evolución de las dolomitas son estroncio, hierro, sodio y manganeso. Es importante determinar la mineralogía inicial a partir de la cual se genera la dolomitización, para así poder entender la presencia de los elementos traza en determinadas concentraciones. La mineralogía inicial va a depender del tipo de organismo, el cual formará su caparazón y partes internas calcáreas con aragonito, calcita magnésiana o calcita con baja concentración de magnesio, lo que influye directamente en el grado o facilidad para la dolomitización y para los cambios diagénéticos (Sibley, 1980).

El aragonito marino, el cual posee una alta concentración de Sr, entre 1000 y 8000 ppm, formará dolomitas con una concentración de Sr entre 500 y 600 ppm. La calcita con alta y baja concentración de Mg (Sr entre 1000 a 2000 ppm) genera dolomitas con concentraciones de Sr entre 200 a 300 ppm. Usualmente las dolomitas que se forman en las etapas iniciales de la diagénesis contienen una mayor concentración de Sr que las formadas en las etapas finales (Warren, 2000).

Es importante considerar que la concentración de Sr varía en relación al organismo cuya mineralogía calcárea esté formada por aragonito. Las mayores concentraciones se encuentran en ooides, algas verdes y corales, mientras que éstas disminuyen considerablemente en organismos como los pelecípodos y gasterópodos. Los organismos citados, conjuntamente con los foraminíferos y las algas rojas, han originado la mayor parte del sedimento calcáreo en los sistemas de carbonatos situados en las plataformas desde el Mesozoico (Méndez, 1984).

El sodio en las dolomitas de origen marino es relativamente alto. Dolomitas en ambientes modernos del Caribe presentan concentraciones de Na entre 1000 a 3000 ppm (Land y Hoops, 1973, citado por Warren 2000). Las dolomitas formadas en zonas de mezcla de aguas también poseen altos valores, mientras que las presentes en los atolones del mar Pacífico poseen concentraciones de Na entre 500 a 800 ppm (Rodgers et al, 1982). La mayoría de las dolomitas antiguas poseen concentraciones de Na que apenas superan los 200 ppm. Al igual que el Sr, las concentraciones de Na en las dolomitas pueden ser usadas para determinar su origen, aunque estos valores no son indicadores absolutos.

El Fe y el Mn tienden a aumentar sus concentraciones dentro de las dolomitas durante los procesos de soterramiento. Estos dos elementos poseen concentraciones muy bajas en el agua de mar pero pueden presentar mayores concentraciones en fluidos expulsados a medida que avanza el soterramiento. Es por esto que las dolomitas se van enriqueciendo paulatinamente en estos dos elementos a medida que son soterradas (Warren, 2000).

La concentración de Sr en las dolomitas puede aportar información acerca de la composición mineralógica precursora (Banner, 1995). Por su parte, el Na y K permiten reconstruir las condiciones de salinidad durante la diagénesis temprana y el comienzo del enriquecimiento del sedimento en Mg (Sass y Katz, 1982). El Fe y Mn pueden aportar información sobre las condiciones redox durante la dolomitización en soterramiento, además de ser indicativo de la disponibilidad de estos elementos en los fluidos dolomitizantes. Elementos calcófilos sensibles a los cambios en las condiciones óxido-reducción como As, Cd, Mo, Ni y Zn pueden ser usados para inferir las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Las altas concentraciones de estos elementos pueden sugerir condiciones entre subóxicas y anóxicas y también con alto contenido de materia orgánica (Nédélec et al., 2005).

La estructura cristalina de la dolomita (mineral) está compuesta por una alternancia de capas de Ca^{2+} y Mg^{2+} , separadas por capas de CO_3^{2-} y su composición química es representada por la fórmula estequiométrica $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, donde el Ca y el Mg están presentes en iguales proporciones (Warren, 2000). La expresión $\text{Ca}_{0,50}\text{Mg}_{0,50}(\text{CO}_3)_2$ representa una dolomita compuesta por 50% de CaCO_3 y 50% de MgCO_3 . Sin embargo, no es común encontrar dolomitas que presenten una composición estequiométrica respecto a Ca y Mg (Lumsden, 1979). Goldsmith y Graf (1958) fueron los primeros en relacionar a

dolomitas estequiométricas con ambientes evaporíticos. Fuchtbauer (1974) afirmó que las dolomitas con una composición cercana a 50% de CaCO_3 y 50% de MgCO_3 están asociadas a ambientes de alta evaporación y la presencia de yeso y anhidrita. La alta salinidad presente en este tipo de ambientes, junto con el incremento en la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ debido a la precipitación de yeso, promueve la dolomitización de los sedimentos calcáreos (Deffeyes et al., 1965; Land, 1967).

Según Veizer (1983), las dolomitas formadas en ambientes marinos tienen una concentración de Fe y Mn entre 1 y 50 ppm. Kirmaci y Akdag (2005) sugieren que el enriquecimiento de las dolomitas en Fe y Mn se produce por fluidos enriquecidos en estos elementos bajo condiciones reductoras (Fe^{2+} y Mn^{2+}) durante la diagénesis de soterramiento. Por su parte, Nedeléc et al., (2005), afirman que las variaciones en las concentraciones de Zn pueden ser usadas para inferir las condiciones redox del ambiente de sedimentación y sus altas concentraciones puede ser asociadas la presencia de materia orgánica.

Las concentraciones de Sr pueden aportar información acerca de la composición mineralógica precursora de las dolomitas (Banner, 1995) y el Na y K permiten reconstruir las condiciones de salinidad durante el enriquecimiento en Mg por parte del sedimento (Sass and Katz, 1982; Staudt et al., 1993). Por esto, las facies calcáreas formadas en ambientes hipersalinos están enriquecidas en Sr, Na y K, con respecto a carbonatos formados en ambientes de agua dulce o zona de mezcla de aguas. Sin embargo, la diagénesis generada por aguas meteóricas genera disminución en la concentración de estos elementos (Land y Morrow, 1975; Land, 1985; Warren, 2000). Dolomitas de origen hipersalino del Cretácico de la Formación Gabal Ataqa, Egipto, presentan concentraciones de Sr con promedio de aproximadamente 300 ppm (Wanas, 2001). Estas concentraciones se asemejan a las reportadas por Land y Hoops, (1973) y Land (1985).

En ambientes de sabkha, la inclusión de cristales de halita en los fluidos en contacto con el sedimento calcáreo produce la sustitución catiónica de Ca por Na en la estructura de los minerales de carbonato (Land, 1980). Sin embargo, la interpretación sobre el origen del contenido de sodio en las dolomitas es complicada, ya que las altas concentraciones de este elemento pueden atribuirse no solo a las inclusiones de Halita (NaCl) sino también a la expulsión de Na^+ durante el soterramiento por compactación de minerales de arcilla (Akca

et al., 2003). Las concentraciones de Sr en dolomitas del Reciente, formadas en ambientes hipersalinos, son entre 500 a 700 ppm (Bein and Land, 1983; citados por Warren, 2000). Resultados obtenidos por Suzuki et al (2005) mostraron similitudes en el comportamiento entre el Na y Sr. Estas facies de dolomitas tienen mayores concentraciones de estos elementos a medida que aumenta la concentración de Ca. Por el contrario, el enriquecimiento de las dolomitas en Mg genera una facies más estequiométrica en cuanto a la relación Mg/Ca y con una menor concentración tanto de Na como de Sr.

Sperber et al., (1984) sugirieron que la dolomitización de calizas en ambientes diagenéticos cerrados genera dolomitas enriquecidas en Ca con respecto a Mg, ya que la calcita magnesiánica se disuelve y reprecipita dentro de la misma roca en forma de calcita o dolomita. Por el contrario, dolomitas formadas en ambientes diagenéticos abiertos con continua disolución y precipitación de los minerales de carbonato, genera facies más estequiométricas en cuanto a la relación Mg/Ca.

Los fluidos dolomitizantes que entran en contacto durante el soterramiento con plataformas carbonáticas pueden introducir concentraciones relativamente bajas de Mg^{2+} en comparación con las altas concentraciones de Mg^{2+} presente en los fluidos de los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas (Morrow, 1982; Land, 1985).

4. 12. Isótopos estables de oxígeno y carbono en dolomitas

El método geoquímico más utilizado para caracterizar y determinar el origen de una facies de dolomitas es la interpretación de los isótopos estables de oxígeno (O) y carbono (C). Las relaciones isotópicas entre el $\delta^{18}O / \delta^{16}O$ pueden ser usadas, dentro de ciertos límites, para determinar la composición isotópica y las temperaturas de las aguas durante la formación de los cristales de dolomita, con lo que se pueden hacer distinciones entre aguas meteóricas, marinas y evaporíticas. Por su parte, las relaciones isotópicas entre $\delta^{13}C / \delta^{12}C$ pueden ser usadas para determinar la influencia o no de las aguas meteóricas en la formación de las dolomitas, la oxidación de CH_4 termogénico o biogénico, la disponibilidad de CO_2 por procesos microbiales o por maduración de la materia orgánica y la influencia o no de bacterias sulfato reductoras como fuente de especies de CO_3^{2-} y HCO_3^- (Machel, 2004).

El uso de las relaciones isotópicas, así como la determinación de los elementos traza no arrojan conclusiones definitivas para el origen de una facies de dolomitas, ya que los

sucesivos eventos de recristalización pueden enmascarar las huellas químicas iniciales impresas en las dolomitas para el momento de su formación. Generalmente, el uso de estos parámetros geoquímicos debe ser acompañado por estudios petrográficos y de fluidos ocluidos, así como por un análisis de la ubicación estratigráfica de la facies en estudio, para así poder llegar a conclusiones más definitivas sobre el origen y evolución de la facies de dolomita en consideración.

En lo concerniente estrictamente al uso de los isótopos estables, la inhabilidad para sintetizar dolomita en condiciones experimentales conlleva a ciertas dificultades para interpretar los valores isotópicos de dolomitas en ambientes naturales (Machel y Mountjoy, 1986; Machel, 2004; Warren, 2000).

Los isótopos de oxígeno proveen información acerca del ambiente diagenético de los sedimentos de carbonato. Los valores de isótopos estables de este elemento representan una herramienta para determinar la formación en o cerca de la superficie, en el soterramiento o bajo condiciones hidrotermales de la dolomita. A medida que aumenta la temperatura de los fluidos dolomitizantes debido al soterramiento, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ serán más negativos, ya que las aguas profundas están enriquecidas en ^{16}O . Por el contrario, dolomitas formadas a partir de aguas marinas superficiales presentan un enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ debido a la evaporación del ^{16}O más liviano. Alternativamente, la mezcla de aguas meteóricas (agotadas en $\delta^{18}\text{O}$, ricas en ^{16}O) con agua de mar a temperaturas superficiales también conllevará a valores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ con respecto a los valores presentes en el agua de mar (Moore, 1989).

La evolución de los valores de isótopos de oxígeno en dolomitas bajo condiciones de soterramiento reflejan las sucesivas temperaturas de recristalización y la composición isotópica de los fluidos dolomitizantes. La composición de los fluidos puede ser influenciada tanto por la temperatura como por la composición del sedimento de CaCO_3 precursor. En la mayoría de los casos, las relaciones de isótopos de oxígeno en dolomitas ubicadas en el subsuelo (soterradas) reflejan la evolución en la composición de los fluidos en los poros y en la temperatura. En contraste, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ son un reflejo de los organismos calcáreos precursores, de la presencia de materia orgánica en el ambiente de dolomitización y del origen del Carbono (orgánico o inorgánico) dentro de los iones de CO_3^{2-} . Las dolomitas formadas en superficie presentan valores positivos de ^{13}C , mientras

que el aumento de la temperatura con el soterramiento genera valores negativos o un enriquecimiento en ^{12}C . Valores entre 0 ‰ y 4 ‰ indican un origen marino. Valores negativos y/o muy bajos indican que parte del carbono es derivado de procesos orgánicos como sulfato reducción y/o oxidación de metano (- 22 ‰ a - 30 ‰) (Warren, 2000).

Las dolomitas formadas en superficie a partir de aguas marinas y sin influencia de aguas meteóricas, tanto en ambientes del Reciente (sabkhas en Florida y Golfo Pérsico y atolones del Pacífico), como del pasado geológico (dolomitas y anhidritas del Jurásico en el Golfo de México), generalmente presentan valores positivos de ^{18}O y ^{13}C (Moore, 1989).

4. 13. Clasificación textural de dolomitas

La clasificación textural para rocas y/o facies cuya mineralogía está compuesta principalmente por el mineral dolomita es la propuesta por Sibley y Gregg (1987), la cual es descriptiva pero que contiene implicaciones genéticas debido a que el tamaño de los cristales es controlado por la nucleación y la cinética de la reacción, mientras que la forma de los cristales es controlada también por la cinética. Esta clasificación realiza dos divisiones principales, basadas en: 1) el tamaño de los cristales unimodales o polimodales y 2) el límite o separación entre los cristales, el cual puede ser planar o no planar.

El término “textura” dentro de esta clasificación es usado en un sentido bastante amplio, y éste relaciona la forma y tamaño de los cristales, la orientación y el empaquetamiento. El proceso de nucleación se ve favorecido por una alta sobresaturación con respecto a la dolomita y por un alto número de sitios de activación para la nucleación, los cuales son zonas con una alta área superficial, como por ejemplo la micrita (matriz de CaCO_3). Gregg y Sibley (1984) estiman que el inicio de la nucleación y el crecimiento de los cristales de dolomita en condiciones de soterramiento se genera dentro de un rango de temperatura entre 50 °C y 100 °C (rango de temperatura crítica), lo que a su vez va a estar ligado al estado de saturación de los fluidos con respecto a las especies químicas involucradas en el procesos de dolomitización. En condiciones de baja saturación y bajas temperaturas (dentro del rango de temperatura crítica), el crecimiento de los cristales ocurre por nucleación en los sitios de activación, formándose cristales planares. Por el contrario, para altos estados de saturación y altas temperaturas, los cristales forman fases no planares. Lo expresado anteriormente no es una generalidad, ya que se puede dar la ocurrencia de cristales planares

formados a altas temperaturas y cristales no planares a bajas temperaturas y altos estados de saturación, pero estas ocurrencias suelen ser poco comunes.

El tamaño de los cristales es controlado tanto por la nucleación como por la cinética. A su vez, las tasas de nucleación y de crecimiento de los cristales aumentan con la temperatura. Si la tasa de nucleación aumenta más rápido que la tasa de crecimiento de los cristales, éstos van a ser de tamaño fino, lo contrario genera cristales más gruesos. La distribución unimodal o polimodal del tamaño de los cristales también es controlada por la nucleación y la cinética. Una distribución unimodal resulta a partir de un solo evento de nucleación distribuido de forma homogénea en los sitios de activación con una tasa de crecimiento uniforme. Por su parte, una distribución polimodal en el tamaño de los cristales se desarrolla a partir de una distribución heterogénea de los sitios de nucleación, múltiples eventos de nucleación y variaciones en la tasa de crecimiento de los cristales.

La mineralogía de precursora (aragonito, calcita o calcita magnesiana) afecta la tasa de dolomitización debido a las diferencias en la energía libre de los reactantes. Por consiguiente, Gregg y Sibley (1984) y Sibley y Gregg (1987) estiman que el aragonito sufre dolomitización más rápido que la calcita magnesiana y, a su vez, ésta se dolomitiza más rápido que la calcita con baja concentración en magnesio.

Por otra parte, estos autores usan el término recristalización neomórfica en lugar de recristalización para describir la transformación de una dolomita no estequiométrica y/o pobremente ordenada (protodolomita) en una dolomita estequiométrica y de mayor ordenamiento cristalino, ya que esta transformación puede ser considerada un cambio en la mineralogía. En el caso de la evolución a través del tiempo en el tamaño, forma, composición química e isotópica de un cristal de dolomita ya formado, el término correcto es el de recristalización.

Greeg et al (1992) proponen un aumento en el tamaño de los cristales de dolomita a medida que la facies dolomitizada es más antigua. Estos autores demuestran lo expresado anteriormente con un estudio realizado en el cayo Ambergis en Belize, en donde realizaron un estudio sobre la dolomitización de sedimentos micríticos y de tamaño arena de calcita magnesiana (principalmente) y aragonito del Holoceno. Estos sedimentos están ubicados en un ambiente intramareal y tienen una edad comprendida entre 3000 y 900 años. Los autores de este trabajo identificaron cristales de dolomita en una capa superficial de

sedimentos litificados que a su vez está dividida en tres costras de acuerdo a la profundidad. La costra más profunda (ubicada a 30 y 20 cm de la superficie) presenta una edad aproximada de 2925 años, la intermedia (entre 20 cm y 10 cm) presenta una edad de 1690 años, y la costra más somera (ubicada entre 10 cm de profundidad y la interfase agua-sedimento) presenta un edad entre 1075 y 905 años. El tamaño promedio de los cristales de dolomita aumenta de $0,4 \mu\text{m}$ en la costra más superficial, a aproximadamente $1,0 \mu\text{m}$ en la costra más profunda y antigua. Este aumento en el tamaño de los cristales es atribuido al mecanismo denominado “Maduración de Ostwald” (Ostwald Ripening) (1900; citado por Gregg et al, 1992), el cual explica el proceso de recristalización y formación de cristales de mayor tamaño a partir de cristales de menor tamaño.

El primer paso para clasificar una muestra de dolomita es determinar si la distribución del tamaño de los cristales es unimodal o polimodal. El segundo paso es categorizar la forma de los cristales como planares o no planares. Los cristales planares presentan límites rectos y a su vez se dividen en euhedrales (cristales soportados por una matriz) y subhedrales (los cristales se soportan entre si; poca matriz y porosidad). Los cristales no planares presentan límites curvados e irregulares y comúnmente presentan extinción ondulatoria. La descripción de una muestra de dolomita también puede incluir la presencia de aloquímicos, matriz y relleno de espacios porosos (void filling) por cemento o reemplazo del cemento precursor por dolomita. En la figura 21 se muestra la clasificación textural para facies de dolomitas.

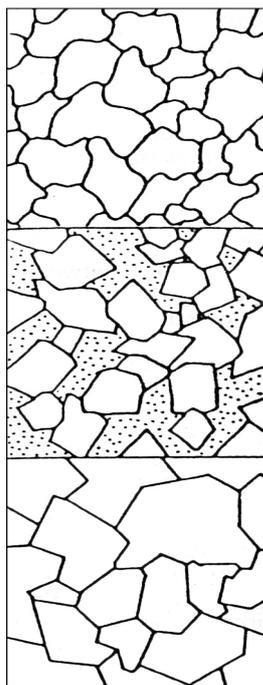


Figura 21. Clasificación textural de dolomitas.

No Planar: fábrica cerrada con cristales anhedrales cuyos límites son generalmente curvados. Cristales con extinción ondulatoria.

Planar euhedral: cristales euhedrales rómbicos, los cuales se soportan entre si debido al contacto entre sus límites y por una matriz intercrystalina de micrita.

Planar subhedral: la mayoría de los cristales son entre subhedrales y euhedrales con límites rectos entre estos. El contenido de matriz es bajo. Sibley y Gregg (1987).

Capítulo 5. Antecedentes

5. 1. Archipiélago Los Roques

- Aguerreverre y López (1938) realizaron una descripción de los depósitos de fosfatos situados en la isla del Gran Roque.
- Schubert y Moticska (1972) efectuaron un trabajo detallado de la descripción petrológica de las rocas meta ígneas del Gran Roque, así como su ubicación. El trabajo se extendió a las islas de La Orchila y La Blanquilla, entre otras.
- Sonnenfeld (1973) efectuó estudios sobre las lagunas situadas en los cayos de Los Roques, principalmente en el Gran Roque.
- Hudec (1974) estudió en detalle, enfatizando en las características químicas del agua, la laguna hipersalina situada en el Gran Roque.
- Méndez (1977, 1979) realizó una descripción general de los ambientes, sedimentos y morfología del archipiélago Los Roques. Se publicó un trabajo completo en “Cuadernos Lagovén” y en el V Congreso Geológico de Venezuela.
- Méndez (1984) elaboró su tesis de doctorado en geología en Los Roques, Las Aves y La Blanquilla. Se describió en detalle los diversos ambientes y facies, sedimentología general, morfología y sistemas de terrazas submarinas del Pleistoceno, así como la relación de elementos mayores, minoritarios y traza en los distintos tipos de sedimentos en relación a las facies, biota y textura.
- Méndez (1985) publicó varios trabajos sobre ambientes y facies, tipos de sedimentos, terrazas submarinas, etc. en el VI Congreso Geológico de Venezuela.
- Méndez (1997) trató el tema de subsidencia y levantamiento tectónico en Los Roques, Aves, La Orchila y La Blanquilla en el VIII Congreso Geológico de Venezuela.
- Petrash (2010) realizó un estudio sobre la ocurrencia de yeso relacionado a estromatolitos y trombolitos presentes en el ambiente de lagunal y de sabkha del cayo Pirata del archipiélago Los Roques.
- Méndez-Dot (2008) realizó un estudio de diversas facies de sedimentos calcáreos recientes del archipiélago Los Roques con el propósito de determinar la posible formación de una facies denominada protodolomita o facies de sedimento calcáreo

enriquecido en magnesio por procesos diagenéticos superficiales en ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas localizados al noreste del archipiélago. Igualmente, se propuso un origen y ambiente sedimentario de unas facies de dolomitas del Grupo Cogollo pertenecientes a los miembros Machiques y Piché de la Formación Apón y se realizó una comparación entre las facies estudiadas pertenecientes al Holoceno y al Cretácico con el propósito de determinar las diferencias en la composición química entre facies calcáreas de distintas edades y sus posibles modelos de origen y sedimentación.

5. 2. Grupo Cogollo

- Garner (1926) estableció el término Caliza de Cogollo en una secuencia de calizas infrayacentes a la Formación La Luna, en sección del río Cogollo de la Sierra de Perijá.
- Liddle (1928) y Hedberg (1931) usan para la misma sección el nombre de Caliza Cogollo, y Hedberg y Sass (1937) la llaman Formación Cogollo.
- Notestein et al. (1944) utilizaron el nombre Formación Cogollo, en el área de la Concesión Barco (Colombia), para designar un intervalo correlacionable con la Formación Capacho del Táchira, y equivalente lateral y en tiempo a la parte inferior de la Formación La Luna en Perijá.
- Sutton (1946) introduce por primera vez el nombre del Grupo Cogollo en la Subcuenca de Maracaibo y lo subdividió en dos unidades separadas por un hiatus: la inferior, Formación Apón, y la superior, con las formaciones Aguardiente en la base y Capacho en el tope.
- Rod y Maync, 1954) dividen al Grupo Cogollo en tres formaciones de base a tope: Apón, Lisure y Maraca.
- Renz (1959) da los nombres formales de los miembros Tibú, Machiques y Piché para las unidades de Apón, separadas por Rod (1954)
- Ford y Houbolt (1963) dividen a la Formación Apón en cuatro miembros que de base a tope son: Tibú, Lutitas de Guáimaras, Machiques y Piché.
- González de Juana et al. (1980) proponen restringir geográficamente el nombre de Grupo Cogollo a la provincia donde la litofacies sea predominantemente calcárea.

- Bartok et al. (1981) dividen al Grupo Cogollo del subsuelo, en el centro del Lago de Maracaibo, en: Cogollo Inferior, caracterizado por una interdigitación de carbonatos y clásticos y Cogollo Superior, representado por carbonatos más limpios.
- Méndez (1989, 2007) realizó un modelo depositacional del Grupo Cogollo entre el sureste de la plataforma del Lago de Maracaibo y la Sierra de Perijá-Valle del César, indicando que el Grupo Cogollo en la Cuenca de Maracaibo presenta un ambiente sedimentario de plataforma interna detrás de un margen, específicamente durante la depositación de la Formación Apón ocurrió un incremento en la subsidencia y un pulso transgresivo marino desarrolló un medio anóxico que penetró desde la cuenca profunda y el margen, y sedimentó sobre parte de la plataforma interna el Miembro Machiques.
- Murat y Azpirtxaga (1995) (trabajo interno realizado para Maravén. No publicado formalmente). Realizaron el análisis secuencial del Grupo Cogollo de la Cuenca de Maracaibo a partir de la descripción sedimentológica de núcleos y registros, definiendo tres ciclos de segundo orden, los cuales representan tres tipos de plataforma de carbonatos, variando de una rampa a una plataforma. A partir de este análisis secuencial identificaron que los yacimientos del Grupo Cogollo están mejor desarrollados en la base de los sistemas transgresivos de alto nivel, que conforman la secuencias de tercer orden.

Capítulo 6. Resultados y Discusión

Todas las muestras de sedimentos que fueron tomadas en las líneas de playa de los distintos cayos en estudio, así como en la transición hacia el ambiente de sabkha están compuestas por una mineralogía, en distintas proporciones dependiendo de la muestra, por aragonito y calcita magnesiana de origen biogénico como componentes principales. A su vez, los minerales de evaporitas (yeso y halita), calcita magnesiana de origen inorgánico, fase de protodolomita y cementos primarios se encuentran, junto con aragonito de origen biogénico pero alterado por la diagénesis, en las muestras tomadas en los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas.

A través de las descripciones macroscópicas de las muestras de sedimentos, se identificaron organismos constituidos por aragonito como *Halimeda*, pelecípodos, gasterópodos y fragmentos de coral, así como organismos constituidos por calcita magnesiana como algas rojas, equinodermos y *Homotrema rubrum* (foraminífero bentónico).

La composición elemental de las muestras estudiadas depende principalmente de las proporciones presentes de organismos tanto de aragonito como de calcita magnesiana (componentes principales). Es por esto que se hizo la determinación elemental de Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Na, K y Zn para una muestra compuesta únicamente por *Halimeda opuntia* y una del alga roja *Goniolithom* sp, con el propósito de saber las concentraciones de estos elementos en muestras compuestas únicamente por aragonito y calcita magnesiana. Teniendo estos datos, se pueden hacer estimaciones sobre la cantidad de estos dos minerales presentes en las muestras estudiadas. La concentración de los elementos determinados va a variar dentro de una misma composición mineralógica de acuerdo al tipo de organismo. Por ejemplo, la concentración de Sr no va a ser igual en un fragmento de *Halimeda* que en uno de pelecípodo, pero sí se tiene la certeza de que la concentración de este elemento va a ser superior en los organismos constituidos por aragonito (sistema ortorrómbico) que en los constituidos por calcita magnesiana (sistema romboédrico).

6. 1. Comparación entre Halimeda y Alga Roja

Los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras de *Halimeda* y Alga Roja son presentados en las tablas 8 y 9.

Muestra	% Ca	% Mg	ppm Sr	ppm Ba	ppm Na	pm K	pm Fe	ppm Mn	ppm Zn
Halimeda	35,5	1,02	6649	103	1766	470	86	89	51
Alga Roja	27,2	8,72	1566	106	920	201	96	90	50
Desv.Std	0,78	0,14	258	2	73	17	2	2	6

Tabla 8. Composición química de las muestras Halimeda y Alga Roja

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
Halimeda	2,44	88,64	3,54
Alga Roja	2,08	67,88	30,28

Tabla 9. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras Halimeda y Alga Roja

La muestra del alga verde *Halimeda opuntia* (aragonito, figura 22) posee mayores concentraciones de Ca (35,50 %), Sr (6649,1 ppm), Na (1766,6 ppm) y K (470,6 ppm), mientras que la muestra del alga roja *Goniolithom* sp (calcita magnesiana, figura 23) posee mayores concentraciones de Mg (8,7 %). Las concentraciones de Fe, Ba, Mn y Zn son muy similares.

6. 2. Plano Arrecifal y Cayo Sardina

Los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras del Plano Arrecifal y Cayo Sardina son presentados en las tablas 10, 11, 12, 13, 14 y 15.

Muestra	% Ca	% Mg	ppm Sr	ppm Ba	ppm Na	ppm K	ppm Fe	ppm Mn	ppm Zn
Plano 1	30,21	5,48	2756	99	622	171	83	89	54
Plano 2	29,4	5,45	2720	102	918	212	83	89	51
Plano 3	31,84	5,53	3072	103	1074	266	93	91	47
Desv. Std	0,78	0,14	258	2	73	17	2	2	6

Tabla 10. Composición química de las muestras del Plano Arrecifal

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
Plano 1	2,04	75,44	19,1
Plano 2	1,52	73,41	18,91
Plano 3	2,35	79,52	19,2

Tabla 11. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras del Plano Arrecifal

Muestra	%Ca	% Mg	mg/Kg Sr	mg/kg Ba	mg/Kg Na	mg/Kg K	mg/Kg Fe	mg/Kg Mn	mg/Kg Zn
Sardina 1	29,88	5,86	2173	102	620	168	81	88	46
Sardina2	31,97	4,94	3154	101	805	137	88	87	43
Desv.Std	0,78	0,14	258	2	73	17	2	2	6

Tabla 12. Composición química de las muestras de Cayo Sardina

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
Sardina 1	1,02	74,60	20,34
Sardina 3	0,71	79,83	17,13

Tabla 13. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras de Cayo Sardina

Muestra	% Ca	% Mg	mg/Kg Sr	mg/kg Ba	mg/Kg Na	mg/Kg K	mg/Kg Fe	mg/Kg Mn	mg/Kg Zn
Sardina	30,92	5,40	2664	101	713	153	84	87	44
Plano A.	30,48	5,49	2850	101	872	217	86	90	50

Tabla 14. Composición química promedio de las muestras del Plano Arrecifal y Cayo Sardina

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
C. Sardina	0,87	77,22	18,73
Plano A.	1,97	76,12	19,07

Tabla 15. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras del Plano Arrecifal y Cayo Sardina

Las muestras del plano arrecifal (figura 24) presentan como componentes principales a organismos de aragonito y calcita magnesiana, ya que están compuestas principalmente por fragmentos de corales, *Halimeda*, pelecípodos y gasterópodos (todos estos de aragonito), así como por algas rojas, *Homotrema rubrum* y equinodermos (todos estos de calcita magnesiana). Elementos como el Ca y Mg poseen concentraciones intermedias entre *Halimeda opuntia* (aragonito) y *Goniolithom* sp (calcita magnesiana), mientras que el Sr, Na y K están en concentraciones ligeramente más cercanas a las presentes en el alga roja. A su vez, el Fe, Mn, Ba y Zn poseen valores similares tanto dentro de las muestras de plano arrecifal como en la muestras de *Halimeda opuntia* y *Goniolithom* sp.

El cayo Sardina está ubicado muy cerca de Boca del Medio, al Este del archipiélago. Debido a su ubicación dentro del plano arrecifal, la composición de las muestras en este cayo es muy similar a las muestras Plano 1, Plano 2 y Plano 3, no solo en cuanto a la composición mineralógica, sino también por las proporciones de aragonito y calcita magnesiana, ya que están compuestas principalmente por *Halimeda* y algas rojas. Igualmente, las concentraciones promedio de los elementos determinados tanto para las

muestras del Plano Arrecifal como para las muestras de cayo Sardina son muy similares (figura 25).



Figura 22. Muestra de *Halimeda opuntia*. Alga verde compuesta únicamente por aragonito. Escala horizontal: 6 cm.



Figura 23. Muestra de *Gniolithom* sp. Alga roja compuesta únicamente por calcita magnesiana. Escala horizontal 5 cm.



Figura 24. Muestra Plano 1. Tomada en el plano arrecifal ubicado cerca del arrecife oeste del archipiélago. Se observan fragmentos de corales, *Halimeda*, gastrópodos, algas rojas, espinas de equinoides y *Homotrema rubrum*. Tamaño de grano desde arena gruesa a gránulos. Escala horizontal: 7 cm.



Figura 25. Muestra Sardina 1. Compuesta principalmente por algas rojas y *Halimeda* sp. Tamaño de grano desde arena gruesa hasta gránulos. Escala Horizontal: 7 cm



Figura 26. Ambiente de sabkha en la isla La Blanquilla. Zona intramareal y supramareal con presencia de una capa de cristales de evaporitas, los cuales suprayacen a una secuencia de sedimentos de carbonato y de alfombra de algas o carbonatos microbiales. Las altas salinidades son producto de los mecanismos de flujo y reflujo y evaporación por capilaridad del agua marina a través de la zona vadosa y freática meteórica. Escala Horizontal: 500 m



Figura 27. Lagunas hipersalinas y ambientes restringidos en el archipiélago Los Roques. La salinidad de estos ambientes hipersalinos puede alcanzar las 250 ‰ durante el período seco, lo que permite la formación de minerales de evaporitas y el aumento de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . 1,5 km.

6.3. Cayos Francisquí Medio y Francisquí Abajo

Los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras de sedimento del cayo Francisquí Medio son presentados en las tablas 16 y 17.

Muestra	% Ca	% Mg	mg/kg Sr	mg/kg Ba	mg/kg Na	mg/kg K	mg/kg Fe	mg/kg Mn	mg/kg Zn
F 1	31,64	5,13	3430	107	860	178	141	92	51
F 2	29,88	5,31	3251	107	1229	297	102	91	46
F 3	29,43	5,06	3332	99	1728	409	101	84	51
F 4	29,66	5,37	3304	106	1443	394	121	90	54
F 5	30,06	5,32	3241	106	2057	525	99	90	57
F 6	27,1	6,11	2942	103	4029	839	103	90	62
F 7	24,84	6,2	2537	106	4032	805	110	90	51
Desv. Std	0,78	0,14	258	2	73	17	2	2	6

Tabla 16. Composición química de las muestras del Cayo Francisquí Medio

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
F1	2,6	79,02	17,8
F 2	2,36	74,63	18,43
F 3	1,96	73,49	17,57
F 4	2,7	74,08	18,64
F 5	1,85	75,06	18,45
F 6	2,36	67,66	21,21
F 7	3,31	62,04	21,52

Tabla 17. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras del Cayo Francisquí Medio

Los ambientes de sabkha presentes en estos cayos son muy similares en cuanto a sus dimensiones, sin embargo presentan diferencias en acuan to a las facies de sedimentos superficiales. En el Cayo Francisquí Medio se evidencia claramente la transición entre el ambiente de sabkha y el ambiente de laguna hipersalina central. Por el contrario, el cayo Francisquí Abajo solo presenta una gran zona de sabkha con ausencia de la leve depresión central que marca el sector de laguna hipersalina. Esta diferencia hace que en Francisquí Medio se desarrolle una capa superficial de halita en el sector de la laguna (figuras 36, 37 y 38), mientras que en Francisquí Abajo la sedimentación se asemeja más a una costra de sabkha compuesta por una mezcla de carbonatos y evaporitas. Tanto la descripción

macroscópica de las muestras de sedimento, como los resultados obtenidos por difracción de rayos X y la determinación multielemental por medio del ICP (solo para las muestras de Francisquí Medio), muestran como el sedimento va cambiando en cuanto a su morfología, granulometría, composición mineralógica y composición química desde la línea de playa hacia la laguna hipersalina (figuras 28 y 29). La muestra F1 (figura 30) posee una granulometría de sedimentos de tamaño arena gruesa y está compuesta principalmente por *Halimeda*, pelecípodos y con un menor contenido de algas rojas. La *Halimeda* y los pelecípodos son organismos compuestos por aragonito, mientras que las algas rojas por calcita magnesiana. El alto contenido de aragonito es lo que le da a esta muestra las mayores concentraciones de Ca y Sr (gráficos 1, 2 y 3). Este último es un elemento que entra en la estructura del aragonito debido a su cristalografía amplia (sistema ortorrómbico). A medida que ocurre la transición desde la línea de playa hacia la laguna hipersalina, se puede observar como el aragonito, el cual es un mineral metaestable, va decayendo progresivamente. Esto se puede observar en el gráficos 2 y 3 de correlación lineal de Ca vs Mg y Sr vs Ba (ver apéndice), los cuales muestran el decaimiento en las concentraciones de Ca y Sr en dirección hacia la laguna hipersalina. También hay disolución de calcita magnesiana en dirección hacia la laguna, pero como el contenido de aragonito es superior, hay enriquecimiento en Mg con respecto a Ca en los sedimentos. Al igual que el Ca y Sr, hay disminución progresiva en las concentraciones de Ba y Fe, los cuales, junto con el Sr, están presentes como elementos traza en la estructura de los organismos, pero una vez iniciada la disolución de aragonito y calcita magnesiana por la diagénesis, éstos quedan en solución y no entran en la estructura cristalina cuando ocurre la precipitación inorgánica del carbonato de calcio por sobresaturación. El Mn también decae pero en una menor proporción con respecto a estos dos últimos (gráfico 5). Las muestras F1, F2 y F3 están compuestas por aragonito y calcita magnesiana.

La disminución en las concentraciones de Ca, Sr, Fe, Ba y Mn debido a la disolución de aragonito por causa de la diagénesis generada por las lluvias esporádicas, hace que estos cationes queden en solución en los fluidos que están en contacto con los sedimentos (figura 32). A su vez, a medida que el ambiente se va haciendo más hipersalino, hay un aumento en la concentración de Na, K y Zn en los sedimentos (gráficos 4 y 6), así como de Mg. La muestra F4 ya presenta variaciones en la mineralogía, en donde, además de aragonito y

calcita Mg, hay presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En las muestras F5, F6 y F7 (figura 31) hay presencia de halita y yeso. El Zn presenta mayores concentraciones en la zona que circunda a la laguna hipersalina ya que éste se encuentra en mayor proporción en las muestras compuestas por carbonatos de origen microbial (algas filamentosas compuestas principalmente por aragonito) y material orgánico que se acumula por debajo de la capa de sedimentos calcáreos y de evaporitas en el ambiente de sabkha (gráfico 6).

La precipitación de yeso es la clave para el enriquecimiento de los sedimentos en Mg. La diagénesis produce disolución de aragonito, la cual, en proporción, es mucho mayor a la disolución de calcita magnesiana, debido a su mayor contenido en las muestras. Por esto, el fluido remanente va a tener alto contenido de Ca^{2+} en solución. Por efecto de las altas temperaturas y el poco influjo de agua al sistema, por tratarse de la zona supramareal, hay precipitación de yeso por la alta evaporación, con lo cual hay salida de Ca^{2+} del fluido remanente, y éste queda enriquecido en Mg^{2+} . A medida que el proceso de evaporación avanza, la precipitación inorgánica de calcita magnesiana o aragonito va a depender de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$.

Es importante destacar la diferencia en cuanto al nivel de energía propicio para la formación tanto de la *Halimeda opuntia* (aragonito) como del alga roja *Goniolithom* sp (calcita magnesiana). La primera es un alga verde que se forma en ambientes de baja energía, ya que es muy frágil, en cambio la segunda es un alga roja que se forma en ambientes de mayor energía. Esta es la razón por la cual, la muestra F 1, tomada en la línea de playa (sotavento), está compuesta en mayor proporción por *Halimeda*. A su vez, en el ambiente de sabkha no puede haber presencia de algas rojas de origen biogénico, por lo explicado anteriormenete, ya que en esta área el nivel de energía es aún menor que en el sotavento del cayo, por lo tanto, la presencia de calcita magnesiana en las muestras tomadas en el sabkha se debe a la precipitación inorgánica de calcita magnesiana a expensas de la disolución de aragonito y de las altas concentraciones de Mg con respecto a Ca.

Las muestras F5, F6 y F7 (figura 31), tomadas en el ambiente de sabkha, son sedimentos superficiales que se encuentran dentro de una costra (material parcialmente endurecido por las altas tasas de evaporación en comparación a los sedimentos presentes en las adyacencias de la laguna), la cual es la morfología típica en donde ocurre la formación de dolomita singenética en ambientes del Reciente (figuras 34 y 35). Dichas muestras presentan una

concentración de $MgCO_3$ entre 18 % y 22 %, mientras que la muestra del alga roja *Goniolithom* sp (compuesta únicamente por calcita magnesiana) presenta una concentración de 30,3 %. Concentraciones de $MgCO_3$ superiores al 30 % ya representan químicamente a una fase mineralógica distinta a la calcita magnesiana y correspondiente a una protodolomita o dolomita cálcica. La precipitación inorgánica de calcita magnesiana (determinada por análisis de Rayos X) en el ambiente de sabkha representa el inicio del enriquecimiento en Mg de los sedimentos de $CaCO_3$. Estas son muestras de sedimentos compuestas por una mineralogía de aragonito, calcita magnesiana, yeso y halita, pero si se aislara la fase mineral de interés, el porcentaje de $MgCO_3$ sería mucho mayor al presente en las muestras compuestas.

El ambiente de sabkha del Cayo Francisquí Abajo está caracterizado por la presencia de estromatolitos laminares (figuras 39 y 40), los cuales se observan como pequeñas ondulaciones en la superficie del sedimento. Este cayo al no presentar una depresión central que permita la formación de un ambiente lagunal central, no presenta las capas de halita superficiales que abundan en Francisquí Abajo. De igual forma, en ambos cayos operan los mismos procesos diagénéticos superficiales que generan un enriquecimiento en Mg por parte de los sedimentos desde la línea de playa en dirección al ambiente hipersalino.



Figuras 28 y 29. Línea de playa con la transición hacia el ambiente de sabkha del Cayo Francisquí Medio.





Figura 30. Muestra F 1. Sedimentos de la línea de playa del cayo Francisquí Medio. Se observan fragmentos de *Halimeda*, pelecípodos, gatrópodos y algas rojas. Los sedimentos no presentan alteración diagenética. Escala horizontal: 5 cm.



Figura 31. Muestra F 6. Sedimentos pertenecientes al ambiente de sabkha del cayo Francisquí Medio. Material alterado con respecto a los sedimentos de la línea de playa por procesos diagenéticos superficiales. Mineralogía compuesta por aragonito, calcita magnesiana, yeso y halita. Escala Horizontal: 6 cm.



Figura 32. Sabkha y laguna hipersalina del cayo Francisquí Medio durante el período húmedo del año. Las lluvias esporádicas son la única fuente de agua dulce. Durante este período se produce la disolución de parte de las evaporitas previamente formadas y se activan los procesos de disolución de minerales de aragonito y calcita magnesiana. Escala Horizontal Inferior: 10 m.



Figura 33. Sabkha y laguna hipersalina del cayo Francisquí Medio durante el período seco del año. Período en el cual ocurre la formación de yeso y halita, y el aumento en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} en los fluidos. Escala horizontal Inferior: 8 m.



Figura 34. Ambiente de sabkha y laguna hipersalina del cayo Francisquí Medio. Las fases minerales enriquecidas en Mg con respecto a la mineralogía y biota inicial se encuentran en el área que rodea (sabkha) a la laguna hipersalina, ya que es la zona en donde los mecanismos de flujo y reflujo y evaporación por capilaridad del agua de mar concentran los fluidos con mayor relación Mg^{2+}/Ca^{2+} .



Figura 35. Ambiente de sabkha del Cayo Francisquí Medio, área de mayor evaporación, la cual forma una costra parcialmente endurecida que suprayace a una secuencia típica de un sabkha.



Figura 36. Ambiente hipersalino del cayo Francisquí Medio. A medida que ocurre la transición entre el sabkha y el ambiente lagunal, disminuye el contenido de sedimentos de carbonato en la capa superficial de sedimentos y aumenta el contenido de minerales de evaporitas. Escala Horizontal Inferior: 7 m.



Figura 37. Ambiente hipersalino del cayo Francisquí Medio. La capa más superficial de evaporitas suprayace a la alfombra de algas (mezcla de carbonatos microbiales, materia orgánica y sedimentos de carbonato y de evaporitas). El carácter anóxico dentro de la capa de alfombra de algas (algal mat) aumenta con la profundidad, lo cual se evidencia por el fuerte olor a H_2S .



Figura 38. Cristales de halita tomados en la laguna hipersalina del cayo Francisquí Medio. Se observa claramente el color y hábito característico de los cristales. Escala Horizontal: 4 cm.



Figura 39. Ambiente de sabkha del cayo Francisquí Abajo. Las estructuras onduladas en la superficie del sedimento son Estromatolitos laminares de ambiente supramareal. Escala horizontal Inferior: 7 m.



Figura 40. Estromatolito laminar del cayo Francisquí Abajo. Se observa la laminación típica de estas estructuras. La mineralogía está compuesta por una mezcla entre aragonito, calcita magnesiana, yeso y halita. También se observan las alfombras de algas preservadas (de color púrpura), indicativo de la acción bacteriana. 5 cms de base a tope.



Figura 41. Muestra de sedimentos de evaporita perteneciente al ambiente hipersalino del cayo Francisquí Abajo. Los cristales son agregados de yeso y halita, lo que muestra las variaciones en la salinidad del ambiente y su influencia en la precipitación de uno u otro mineral. La precipitación de halita ocurre en momentos donde los valores de salinidad aumentan con respecto a los valores para la precipitación de yeso. Escala Horizontal: 4 cm.

6. 4. Cayo Pirata

El cayo Pirata se encuentra ubicado en el noreste del archipiélago, específicamente al sureste de la isla Gran Roque. Este cayo presenta una superficie mucho mayor que las de los cayos Francisquí Medio y Francisquí Abajo, por lo que tanto los ambientes de sabkha y de laguna hipersalina son mucho más extensos. La línea de playa del cayo está compuesta por organismos calcáreos típicos de ambientes de sotavento, donde predominan las algas verdes (*Halimeda*), pelecípodos, gastrópodos, fragmentos de corales pequeños como Porites (todos compuestos por aragonito), y en menor proporción las algas rojas (calcita magnesiana). El tamaño de grano de los sedimentos es de arena gruesa, gránulos y gravas de hasta 5 mm de diámetro. La transición desde la línea de playa hacia el interior del cayo está caracterizada por una suave pendiente positiva, acompañada por una disminución en el tamaño de grano de los sedimentos y un aumento en la proporción entre el material calcáreo de aragonito con respecto al de calcita magnesiana. Una vez que la pendiente positiva disminuye (al llegar al punto más alto del cayo, probablemente medio metro por encima del nivel de la línea de playa), el cayo presenta una morfología bastante plana, con abundante vegetación herbácea, lo que marca la transición entre el ambiente de línea de playas y los ambientes de sabkha y laguna hipersalina. Al llegar al sabkha, el cayo presenta una leve depresión, la cual continúa hasta llegar al ambiente lagunal.

El ambiente de sabkha está caracterizado por una costra parcialmente litificada de color blanco y de un espesor aproximado entre 1 y 1,5 centímetros. Esta costra, la cual tiene un origen relacionado a las altas tasas de evaporación en los alrededores de la laguna, está compuesta principalmente por aragonito, yeso, halita, y fases minerales carbonáticas amorfas que representan los cambios en la cristalografía y composición química de los sedimentos de aragonito sometidos a los procesos diagenéticos que conllevan al enriquecimiento en Mg (ver apéndice para más detalles). El mecanismo que permite la formación de esta costra de origen diagenético es el de evaporación por capilaridad (evaporative pumping) de las aguas presentes en la alfombra de algas que se ubica inmediatamente por debajo. La costra es porosa y totalmente seca (sin contenido de agua) y ésta va cambiando progresivamente su mineralogía y textura a medida que ocurre la transición desde el ambiente de sabkha hacia el ambiente lagunal. En el sabkha más distal con respecto a la laguna, la costra presenta un menor grado de compactación y

cementación, y a medida que ocurre la transición hacia la laguna, se puede observar como aumenta el grado de evaporación y diagénesis superficial. En el área del sabkha más cercano a la laguna, la costra pierde su carácter evaporítico y el sedimento pasa a estar compuesto por una mezcla entre la costra del sabkha, carbonatos microbiales y material orgánico.

El sector de la laguna central (figura 42) es periódicamente surtido de agua por el mecanismo de flujo y reflujo (seepage reflux) a través de la zona vadosa y freática y de las lluvias esporádicas. La laguna presenta una profundidad máxima de 1,65 metros y una profundidad promedio de 0,55 metros; ésta presenta una estratificación, con aguas oxigenadas hacia la superficie y aguas más restringidas hacia el fondo. Gran parte del sustrato de la laguna está compuesto por una alfombra de algas y por estromatolitos y trombolitos en forma de domos de diversos tamaños, desde 10 centímetros de diámetro en las áreas menos profundas de la laguna, hasta 5 metros de largo en el centro y partes más profundas de ésta. También en las áreas más profundas de la laguna, el sedimento está compuesto por material lodoso rico en materia orgánica y con la presencia de nódulos de yeso de 1 cm con agregados de anhidrita (Petrash, 2010), lo que indica que en un pasado geológico reciente (probablemente en algún momento durante los últimos 3.000 años) este ambiente presentó condiciones de salinidad y evaporación mayores a las actuales.

Las aguas superficiales del ambiente en estudio son alcalinas, con valores de pH entre 8,7 y 9,4; la temperatura de las aguas fluctúa entre 28 °C y 35 °C y una salinidad promedio de 90 ‰, la cual alcanza un máximo de 110 ‰ en los sectores aledaños al sabkha. En cuanto a la composición iónica de las aguas de la laguna de cayo Pirata, éstas presentan un enriquecimiento en Mg^{2+} con respecto al agua de mar, presentando una relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} de 6,1; lo que indica que estas aguas se encuentran parcialmente sobresaturadas con respecto a la dolomita (Petrash, 2010). En la tabla 18 se muestran los datos de concentración de iones, salinidad y alcalinidad total de las lagunas de Cayo Pirata y Gran Roque, a modo de comparación entre una laguna con un influjo de agua restringido y otra con comunicación directa con el mar.

En los bordes de la laguna, donde la columna de agua es de una profundidad menor a 10 centímetros, se encuentra una facies de estromatolito intamareal litificado (un grado de litificación mucho mayor a la costra del sabkha descrita anteriormente) que presenta una

gran extensión lateral (rodea prácticamente toda la laguna) y un espesor que va desde 2 hasta 5 centímetros (figuras 43 y 44). Esta facies presenta una laminación bastante continua, la cual varía muy poco a lo largo de su continuidad lateral, lo que indica un ambiente de muy baja energía y un espacio de acomodación muy reducido, características determinantes dentro la sedimentación que marca el tope de la secuencia en este tipo de ambientes. Dicha laminación está compuesta por cuatro fases diferenciables a simple vista (figura 45). La base o fase 1 (5 mm de espesor aproximado, figura 46) es de aspecto cristalino, no presenta porosidad y está compuesta principalmente por una matriz de micrita con presencia de bioclastos entrampados (principalmente *Halimeda*), yeso en forma de cemento ocluyendo los espacios porosos y cemento de aragonito botroidal y fibroso. Por encima se ubica la fase 2 (7-8 mm, figuras 47, 58 y 59) de mayor energía compuesta por bioclastos de *Halimeda* y pelecípodos principalmente, de hasta un 2 mm de largo, con un menor contenido de foraminíferos planctónicos y moluscos, entrampados por una matriz de micrita pero con porosidad interpartícula, intrapartícula y fenestral, producto de procesos de degradación de la materia orgánica y de disolución de CaCO_3 por procesos de respiración aeróbica y oxidación de sulfuro (figura 47). Luego se ubica la fase 3 (7-8 mm, figuras 62, 63, 64 y 65) con una gran porosidad interpartícula, compuesta principalmente por bioclastos, unidos entre sus límites por cemento micrítico producto de un proceso de micritización llevado a cabo por cianobacterias endolíticas. Este proceso de micritización se presenta también en las superficies de los fragmentos de bioclastos desde la base hasta el tope del estromatolito (figuras 60, 61, 63, 64, 65 y 69) pero dentro de esta fase parece haber sido más intenso, ya que los bioclastos (presumiblemente de *Halimeda*) han perdido su textura original, la cual permitiría su diferenciación. Por último, el tope (3-4 mm, figuras 66, 67, 68, 70 y 71) o la fase 4, compuesta principalmente por carbonatos microbiales filamentosos generados por la acción de las cianobacterias, entrampados en una matriz de micrita producto de las bacterias sulfato reductoras. También hay presencia de *Halimeda* entrampada, así como fragmentos de pelecípodos y moluscos, cemento de aragonito fibroso y botroidal y muy poco contenido de yeso.

Los carbonatos de origen microbial presentes dentro del estromatolito son producto de las cianobacterias y de las bacterias sulfato reductoras. Las cianobacterias inducen la formación de la alfombra de algas presente en el tope de la facies (figuras 70 y 71), y

también son las responsables del proceso de micritización que presentan los bioclastos. Por su parte las bacterias sulfato reductoras inducen la precipitación de la matriz de micrita que genera el entrapamiento de los bioclastos y de los productos de las cianobacterias, lo que a su vez genera la litificación de la estructura. Estos productos de la actividad microbial presentan enriquecimiento en Mg (Riding, 2000; Scholle y Ulmer-Scholle, 2003, Konhauser, 2007; Petrash, 2010). Al no haber presencia dentro del estromatolito de organismos de calcita magnesiana, implica que los carbonatos microbiales presentan cierto contenido de calcita magnesiana (menor al 10 %), los cuales están compuestos principalmente por aragonito.

Dentro de esta facies de estromatolito litificada que rodea la laguna, fueron identificadas, tanto por petrografía como por difracción de rayos X (ver apéndice para más detalles), zonas donde está ocurriendo la formación de protodolomita o dolomita cálcica (figuras 48, 49, 50, 52, 53, 54, 64, 65, 70, 72 y 73). Dentro de las fases más cristalinas que marca el tope y la base, los cristales de protodolomita aparecen sustituyendo a la micrita (formando la típica faceta romboidal, figuras 48, 50, 70, 72 y 73) y a bioclastos micritizados (*principalmente Halimeda*, figuras 49 y 52) mientras que en la fase central, éstos mismos aparecen sustituyendo a bioclastos que han perdido su textura original por procesos de micritización (figuras 63, 64 y 65) pero que por la forma de éstos se presume que son fragmentos de *Halimeda*. Lo descrito anteriormente indica que la dolomitización está ocurriendo a partir de sedimentos de aragonito principalmente (micrita y *Halimeda*), por lo que la protodolomita o dolomita cálcica se están formando por un proceso de reemplazo a partir de sedimentos de CaCO_3 . La mayoría de las áreas donde fue identificado el reemplazo de aragonito-calcita magnesiana por protodolomita son de un color entre blanco y beige y presentan facetas lineales que se intersectan en ángulos entre 60° y 30° (figuras 53 y 73), característica que puede representar, para un estado más avanzado del proceso de dolomitización, el límite entre los nuevos cristales de dolomita. Dentro del área de las secciones finas que fue teñida con el tinte rojo de alizarina, el inicio de la dolomitización se evidencia por el color que toman la distintas fases carbonáticas. Las áreas compuestas mineralógicamente por aragonito y/o calcita magnesiana adoptan un color rojo muy oscuro, por su parte, las áreas donde se identificó, por estudios petrográficos, el inicio de proceso de dolomitización adoptan un color rosado y de menor intensidad, lo que representa el

inicio del enriquecimiento en Mg por procesos de recristalización doagenéticos (figuras 52 y 54).

Esta facies litificada que rodea la laguna es clasificada como un estromatolito típico de un ambiente intramareal, ya que presenta una muy buena laminación, una gran continuidad lateral (figura 45) y por estar compuesta principalmente por una combinación de carbonatos microbiales (algas filamentosas), fragmentos de bioclastos de carbonato de calcio (aloquímicos), fases tanto carbonáticas de origen tanto microbial como inorgánico (micrita y cementos de aragonito respectivamente) y minerales de evaporíticas (yeso lenticular y en forma de cemento amorfo) producto de la precipitación química por el aumento en salinidad debido a la evaporación. Una facies de estromatolito con características similares es reportada por Scholle y Ulmer-Scholle (2003) en Crane Key, Florida Bay, Florida, Estados Unidos.

En las periferias de la laguna, a partir de los 10 cm de profundidad, comienzan a aparecer los trombolitos, los cuales aumentan de tamaño a medida que aumenta la profundidad. Petrash (2010), realizó un estudio detallado de tres de estos especímenes (~ 10 X 15 cm), tomados a profundidades entre 15 cm y 45 cm. Los resultados obtenidos muestran que las microbialitas (trombolitos) presentes en la laguna de cayo pirata responden a la estratificación asociada al contenido de oxígeno y a la penetración de luz (van Gemerden, 1993). La parte superior, de 4 mm de espesor de color verde y amarillo consta de comunidades de cianobacterias (i. e., *Oscillatoria* sp , *Microcoleus* sp) y algas verdes filamentosas. Durante el día esta capa es responsable del aumento en la presión parcial del oxígeno de 0,45 a 1,05; valores medidos *in situ* con microelectrodos. Entre 4 mm y 10 mm se encuentra una capa verde con agregados púrpura, compuesta por láminas finas y filamentosas de sulfuro elemental, lo cual es indicativo de procesos de oxidación de HS⁻ (van Gemerden, 1993). Por medio de microscopía biológica de pequeña escala se determinó una alta densidad de organismos microbiales en esta capa, incluyendo la cianobacteria *Spirulina*-like. Por medio de microsensores de H₂S se determinó que la zona fotosintética disminuye a los 10 mm de profundidad, lo que a su vez va acompañado por el inicio de la actividad de las bacterias sulfato reductoras.

Por debajo de los primeros 10 mm de los especímenes de trombolitos, comienza la presencia de aloquímicos y de precipitados in-situ. La fracción de aloquímicos está

compuesta principalmente por fragmentos de *Halimeda* sp y partículas calcáreas de origen biogénico sin identificar. Procesos de disolución parcial *in-situ* de estos aloquímicos pueden generar micritización y la fusión de los granos. Dicha micrita presenta zonas enriquecidas en Mg. Este proceso de disolución parcial y posterior precipitación de la micrita es controlado por bacterias endolíticas.

La mineralización autigénica de los trombolitos está compuesta principalmente por agujas de aragonito que forman agregados peloidales de 400 μm de diámetro, agregados elipsoidales finos de cristales de calcita con bajo magnesio, formas esferoidales de calcita magnesianas entre 5 μm y 10 μm . Las láminas conformadas por los aloquímicos y los minerales autigénicos descritos anteriormente se alternan con intervalos de cristales de yeso masivo, unidos por cementos microcristalinos. La alternancia de capas de sedimentos de carbonato y de yeso es indicio de las fluctuaciones en las condiciones de salinidad imperantes para el momento de formación de los trombolitos, ya que los cristales de yeso se forman en momentos donde la salinidad aumenta a valores que impiden el desarrollo de las colonias de bacterias (Konhauser, 2007). En ciertas áreas, los trombolitos presentan valores de porosidad de hasta un 40 %. Esta porosidad es de tipo fenestral, intrapartícula e intercristalina.

El porcentaje de carbonato en los trombolitos alcanza un máximo de 35 %, del cual los cementos de micrita y microesparita representan entre 5 % y 20 % y el aragonito, a su vez, representa en 15 % y 25 %. El yeso es el mineral más abundante, alcanzando hasta un 40 % de los especímenes estudiados. Las asociaciones que presentan sulfuro elemental pueden alcanzar un 5 %. Cristales de halita fueron determinados por medio de Difracción de Rayos X, pero su presencia dentro de los trombolitos no fue cuantificada ya que se encuentra en muy bajas proporciones.

La presencia tanto del estromatolito intramareal como de los trombolitos de gran tamaño (hasta 5 metros de largo) con nódulos de yeso y anhidrita hacia el centro de la misma, marcan la evolución del ambiente de sabkha y de la laguna hipersalina desde que se inició el ciclo sedimentario correspondiente al ambiente de sabkha y laguna hipersalina. Inicialmente este ambiente era de menores dimensiones y el mismo ha ido creciendo de la misma forma que lo ha hecho todo el cayo. En los estadios iniciales del ambiente de laguna hipersalina y de sabkha, estos trombolitos presentes en el centro de la laguna, con

profundidades actuales de aproximadamente 1,5 metros; se formaron a profundidades mucho más someras y con condiciones hipersalinas mayores a las actuales, lo cual se puede evidenciar por los grandes nódulos de yeso y anhídrita (Petrash, 2010). Por su parte, el estromatolito que bordea las periferias de la laguna también representa una facies más antigua con respecto a la sedimentación no litificada del sabkha actual, debido alto grado de laminación y litificación, así como la presencia de productos diagenéticos, lo que evidencia un estado de diagénesis mucho más avanzado, por lo tanto, dicha facies, la cual hoy se encuentra en los bordes de la laguna (en ciertos sectores emerge a la superficie) , se formó en el antiguo sabkha que ha estado evolucionando al ambiente que encontramos hoy en día. El alto grado de litificación y cementación de esta facies de estromatolito es la evidencia de que ésta es más antigua que la sedimentación del sabkha actual, razón por la cual ha sido sometida a mayores cambios diagenéticos que permitieron el inicio del proceso de dolomitización.

La sucesión de figuras que se presenta a continuación describe las características más relevantes del estromatolito desde la base hasta el tope, haciendo incapié en la identificación e interpretación de los procesos de reemplazo de Ca por Mg. También se presentan figuras de la laguna hipersalina y de la ubicación *in-situ* del estromatolito intramareal, así como una descripción detallada de una muestra de mano de esta facies.

Muestra	Ca ²⁺ (mmol)	Mg ²⁺ (mmol)	Sr ²⁺ (mmol)	Salinidad (‰)	SO ₄ ²⁻ (mmol)	Alcalinidad (mM/L)
Laguna Pirata	17,5	108,9	97,12	90	66,8	169
Laguna Gran Roque	10,1	52,2	96,1	40	31,6	134

Tabla 18. Parámetros químicos de las lagunas hipersalinas de cayo Pirata y Gran Roque. Tomado de Petrash (2010).



Figura 42. Ambiente de sabkha y laguna hipersalina del Cayo Pirata.



Figura 43. Estromatolito de ambiente intramareal presente en las áreas menos profundas de la laguna hipersalina de cayo Pirata. Esta facies presenta una gran laminación y continuidad lateral, características de un ambiente de sedimentación de muy baja energía y propicio para el desarrollo de microbialitas (estromatolitos y trombolitos). Escala Horizontal Inferior: 3 m.



Figura 44. Estromatolito de ambiente intramareal presente en Cayo Pirata. La presencia de esta facies en este ambiente del Reciente, así como la de los trombolitos estudiados por Petrash (2010) evidencian la interrelación existente entre los procesos sedimentarios, químicos y biológicos en los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas del Archipiélago Los Roques.



Figura 45. Estromatolito de ambiente intramareal de Cayo Pirata. Se observa la laminación compuesta por 4 zonas o fases diferenciables. La base o fase 1 (5 mm), de aspecto cristalino y sin porosidad, está compuesta por una mezcla de micrita, fragmentos de bioclastos atrapados, yeso y cemento de aragonito. Por encima se ubica la fase 2 (7-8 mm aproximadamente) constituida principalmente por bioclastos de *Halimeda* y pelecípodos de hasta 1,5 mm de largo, litificados por una matriz de micrita, con porosidad intergranular, intrapartícula y fenestral. Suprayace la fase 3 (7-8 mm), constituida por bioclastos cementados por procesos de micritización. Por último, el tope (3-4 mm) o fase 4, caracterizada por una laminación micrítica representativa de una alfombra bacteriana calcificada y con un menor contenido de yeso. 2,5 cm de base a tope

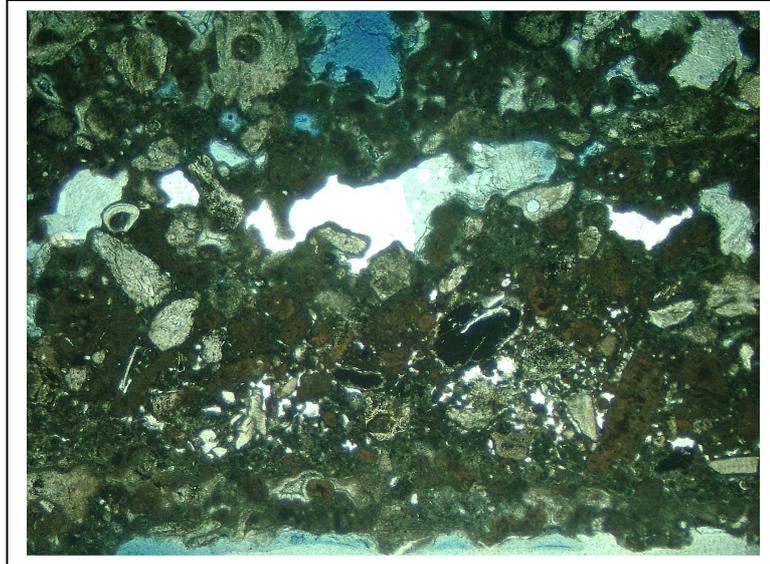


Figura 46. Base del estromatolito intramareal (fase 1). Mezcla de fragmentos de bioclastos, principalmente *Halimeda* y bivalvos, micritizados por acción de las cianobacterias y dentro de una matriz de micrita. Abunda el yeso en forma lenticular o como cemento amorfo. Parte de los bioclastos presenan dolomitización posterior al proceso de micritización. También abunda el cemento fibroso de aragonito rodeando a los bioclastos. No hay porosidad hacia la base, la cual es ocluida por la matriz de micrita (acción de bacterias sulfato reductoras) y por el cemento de yeso (aumento en las condiciones de salinidad). Objetivo 2,5 X. Escala horizontal: 3, 5 mm.

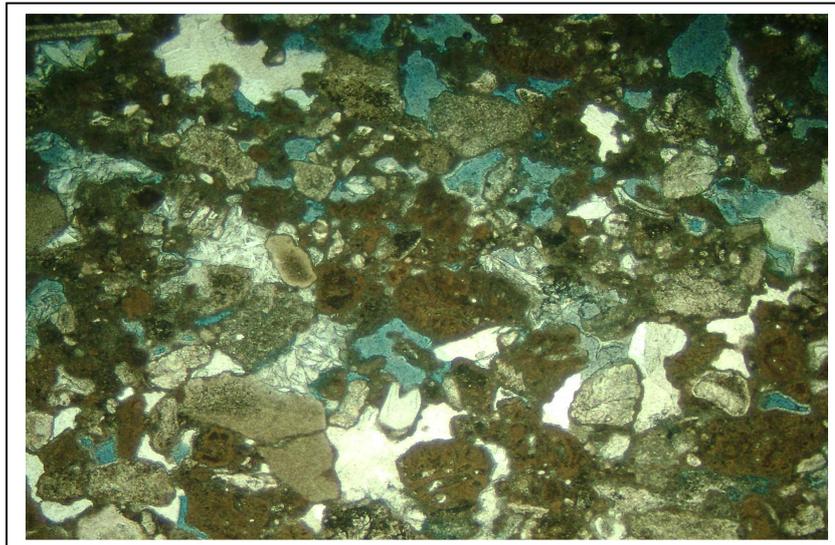


Figura 47. Transición entre la base del estromatolito y el comienzo de la zona de porosidad (fase 2), la cual es generada principalmente por procesos de disolución de carbonato de calcio por parte de las bacterias sulfuro oxidantes. Los componentes principales son: fragmentos de *Halimeda* micritizados (color marrón), bioclastos dolomitizados (probablemente de *Halimeda* micritizada, de color beige y aspecto rugoso) y yeso en forma de cemento (color blanco) y en forma lenticular. Objetivo 2,5 X. Escala horizontal: 3,5 mm.

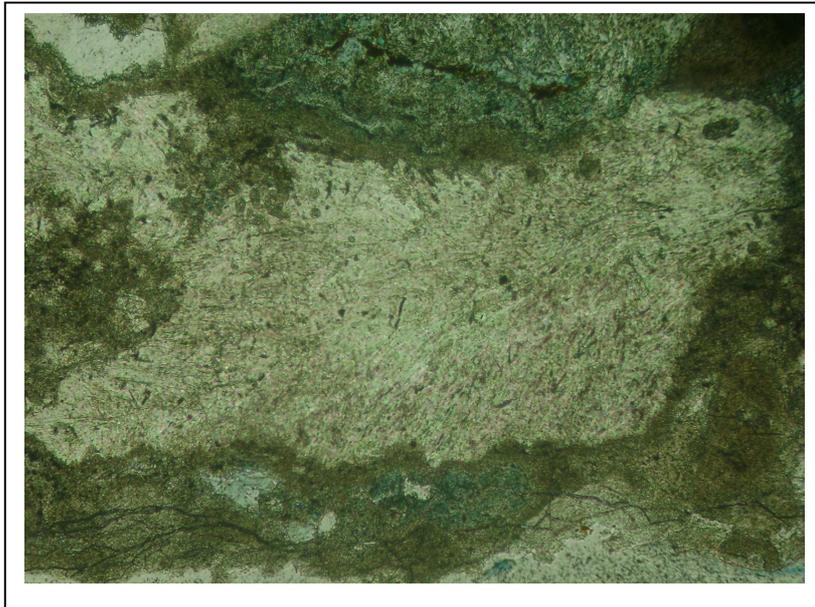


Figura 48. Base del estromatolito (fase 1). Area dolomitizada en la base del estromatolito. Se observa el inicio del proceso de reemplazo (color beige), el cual está ocurriendo sobre la matriz de micrita. La base del estromatolito es la zona con con mayor dolomitización, debido a la mayor actividad de las bacterias sulfato reductoras. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

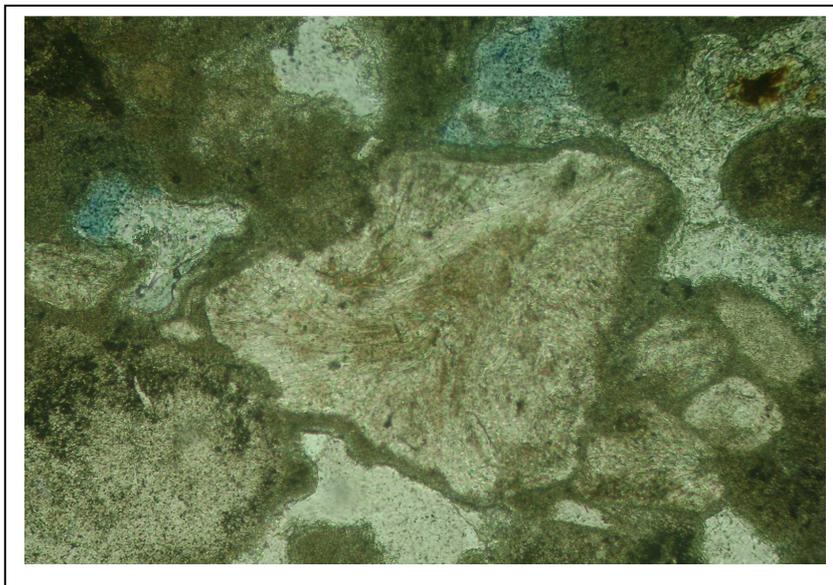


Figura 49. Base del estromatolito. Se observa como el inicio de la dolomitización adopta la forma del bioclasto micritizado sobre el cual está ocurriendo el reemplazo. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.



Figura 50. Base del estromatolito. Inicio de la dolomitización (al centro y abajo a la izquierda). La faceta romboidal en el centro indica que la dolomitización está ocurriendo en un sector donde la recristalización de la micrita no presenta discontinuidades. En cambio la dolomitización presente abajo y a la izquierda adoptó la forma de lo que presumiblemente es un bioclasto de *Halimeda* previamente micritizado, pero que todavía se pueden distinguir sus límites. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

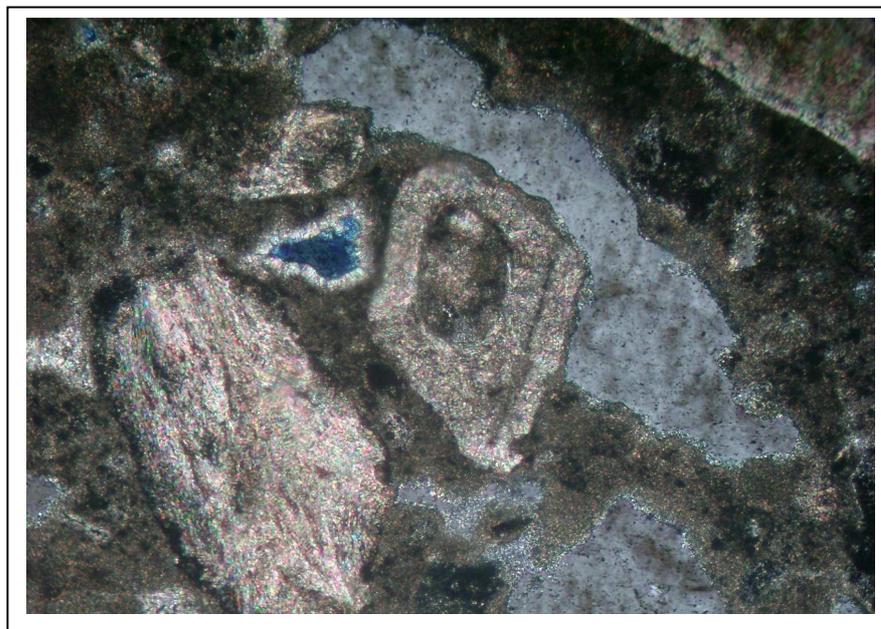


Figura 51. Base del estromatolito. Igual a la figura anterior pero con nícoles cruzados, lo que permite diferenciar la textura criptocristalina de las áreas dolomitizadas, producto de la recristalización por diagénesis. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

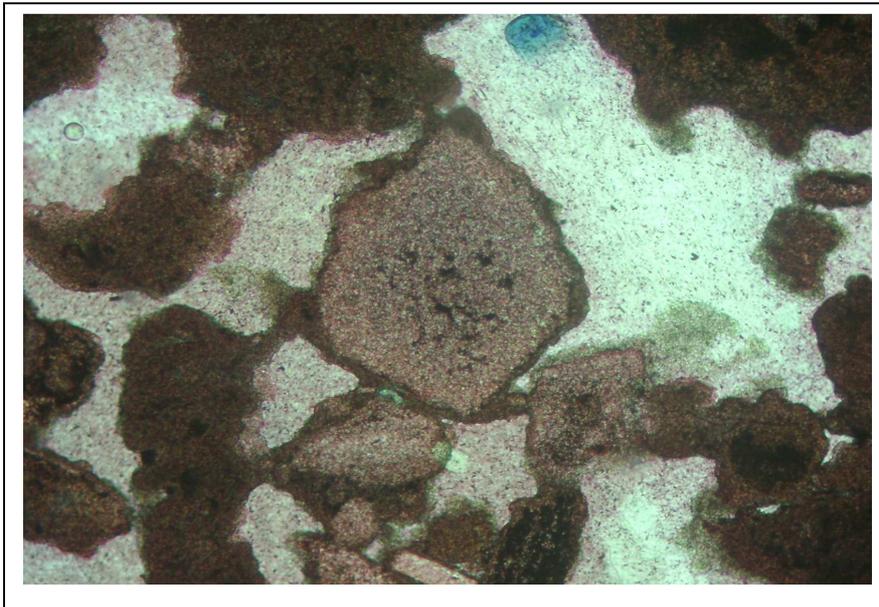


Figura 52. Zona de la sección fina teñida con el tinte Rojo de Alizarina y perteneciente a la base del estromatolito. Se observa como las zonas dolomitizadas adoptan una coloración de menor intensidad que la micrita, lo que indica el inicio de la dolomitización. La abundancia del cemento de yeso hacia la base facilita el inicio del reemplazo, ya que genera un aumento en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

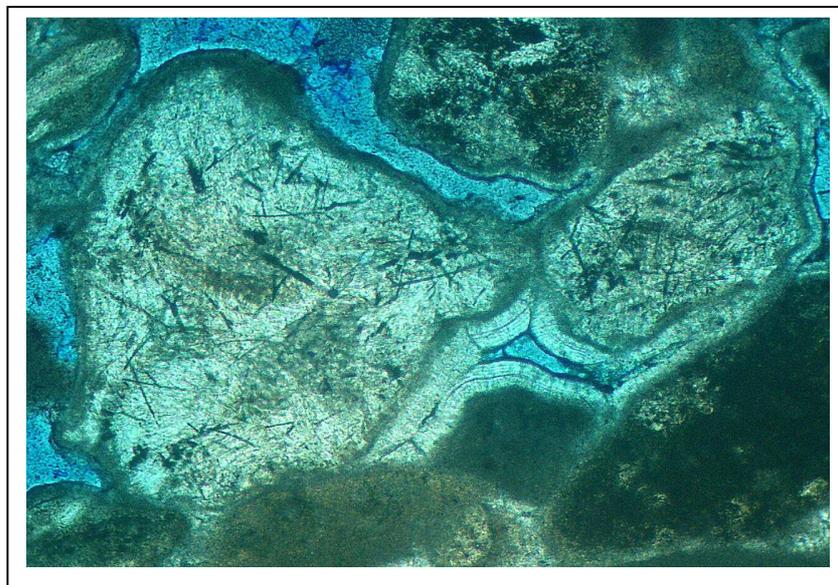


Figura 53. Inicio de la fase 2 del estromatolito. Se observan dos bioclastos con reemplazo y formación de protodolomita y con rasgos lineales que se intersectan, y entre ambos, cemento de aragonito botroidal, producto de precipitación inorgánica pero influenciado por la actividad bacteriana. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

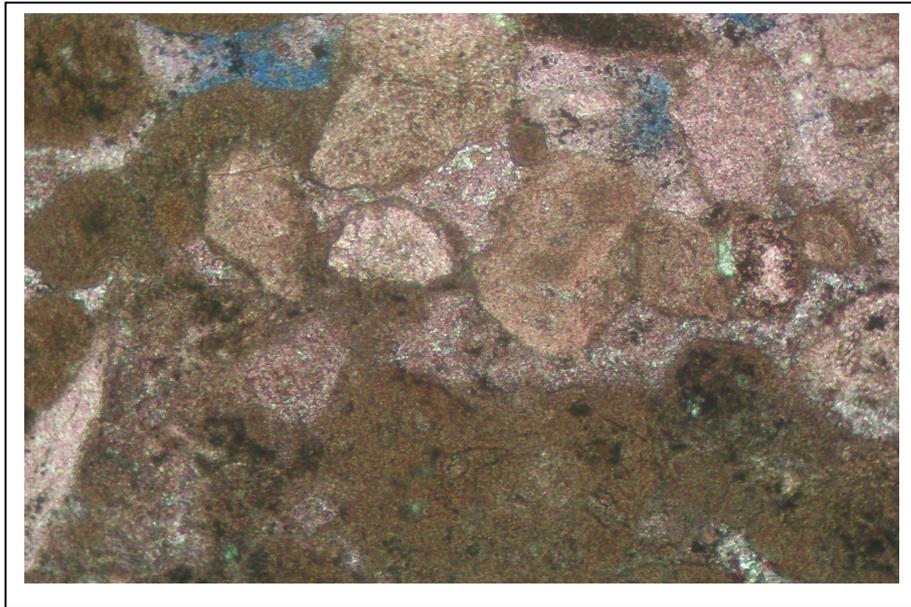


Figura 54. Base del estromatolito. Zona de mayor dolomitización dentro de la facies, ya que la acción de las bacterias sulfato reductoras es mayor hacia la base. Igualmente se observa el inicio del reemplazo con la formación de nuevas caras, diferenciables gracias al tinte. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

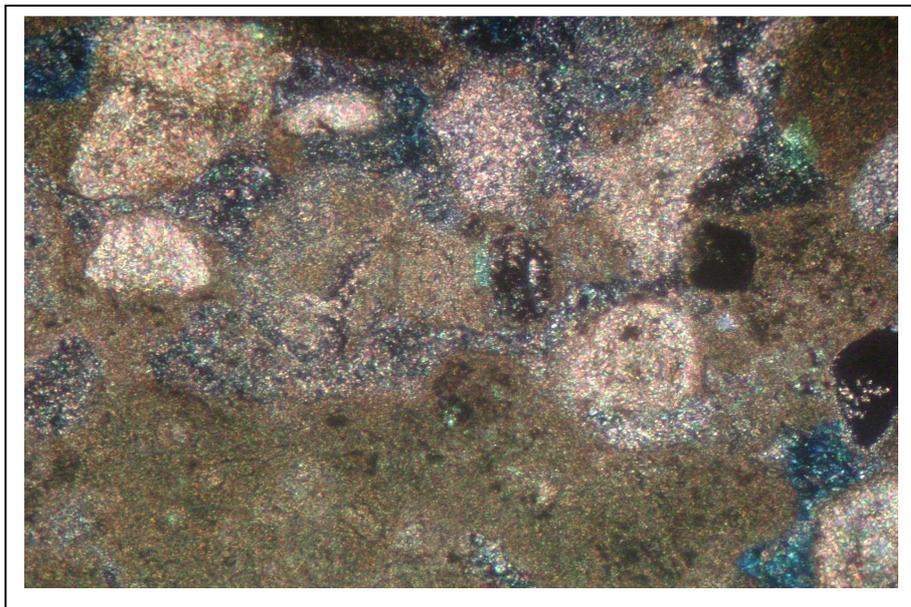


Figura 55. Base del estromatolito. Igual a la foto anterior pero con nícoles cruzados. Se puede observar la textura criptocristalina que marca el inicio de la formación de los cristales de protodolomita. Junto con la micrita también se observa yeso intersticial (de color negro). Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

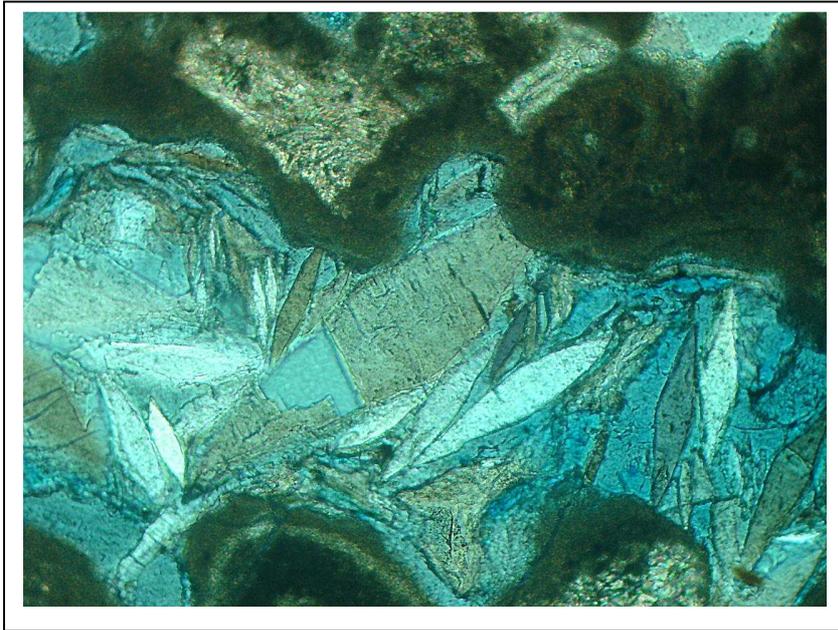


Figura 56. Fase 2 del estromatolito. Cristales de yeso lenticular precipitados en zona de porosidad creada por disolución del CaCO_3 debido a la acción de las bacterias sulfuro oxidantes, las cuales habitan las áreas que suprayacen a las dominadas por las BSR. También pueden influir los procesos de degradación de la materia orgánica. El posterior aumento en la salinidad genera la precipitación de yeso). Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

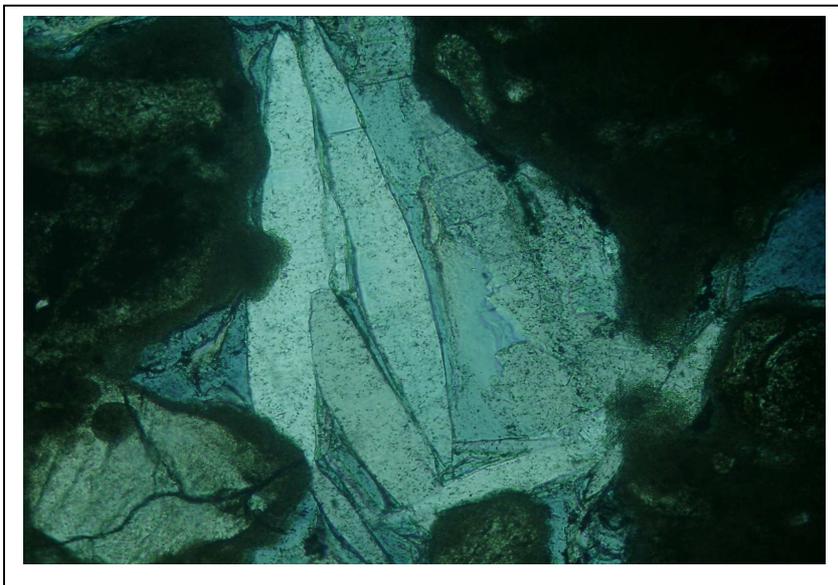


Figura 57. Fase 2 del estromatolito. Yeso lenticular, precipitado de origen inorgánico que abunda en las fases 1 y 2 ubicadas en la base del estromatolito, lo que indica mayores condiciones de salinidad con respecto al tope de la facies. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

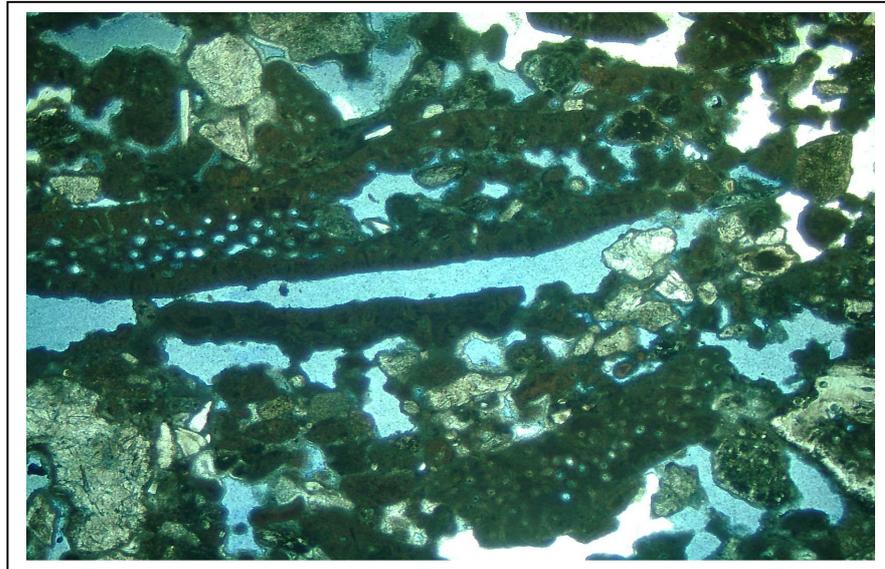


Figura 58. Face 2 del estromatolito, dominada por bioclastos de hasta 1,5 mm de largo, la mayoría de *Halimeda*. La posición de los bioclastos muestra una tendencia a la horizontalidad. Abundante porosidad interpartícula e intrapartícula. Muchos de los fragmentos de menor tamaño presentan el inicio del reemplazo de aragonito por dolomita. Objetivo 6,3 X. Escala Horizontal: 1,5 mm.



Figura 59. Fase 2 del estromatolito. Misma área de la foto anterior. En menor proporción con respecto a la *Halimeda* se encuentran fragmentos de pelecípodos y moluscos. Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

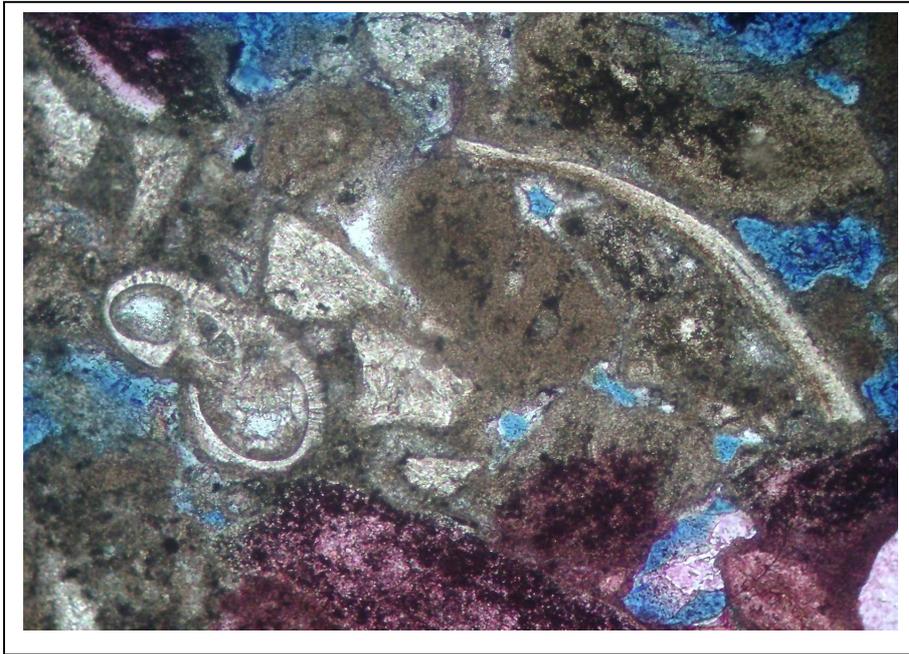


Figura 60. Zona de transición entre la fase 2 y 3 del estromatolito. Se observa un foraminífero planctónico, un fragmento de bivalvo y varios fragmentos *Halimeda* micritizados. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

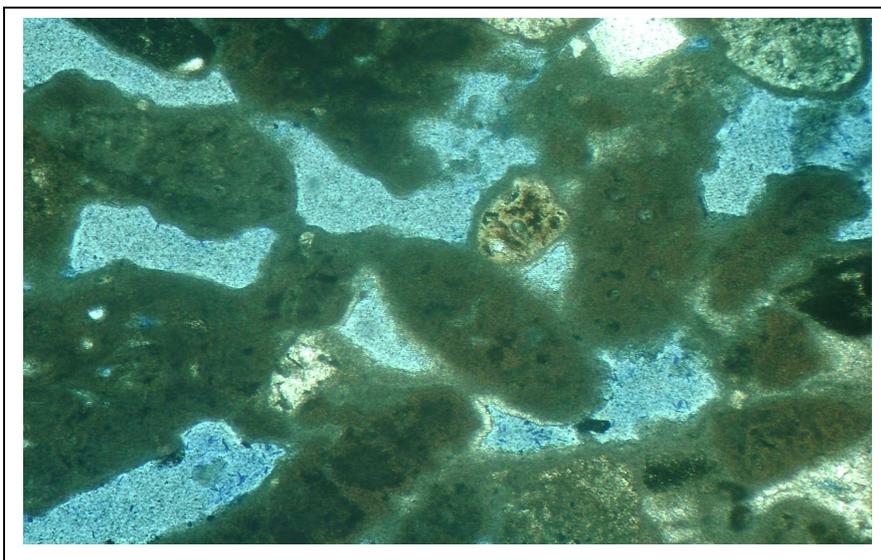


Figura 61. Zona de transición entre las fases 2 y 3. Se observa el aumento en el grado de micritización por parte de las bacterias endolíticas sobre los fragmentos de *Halimeda*. Porosidad interpartícula y también móldica, creada por la disolución de bioclastos. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

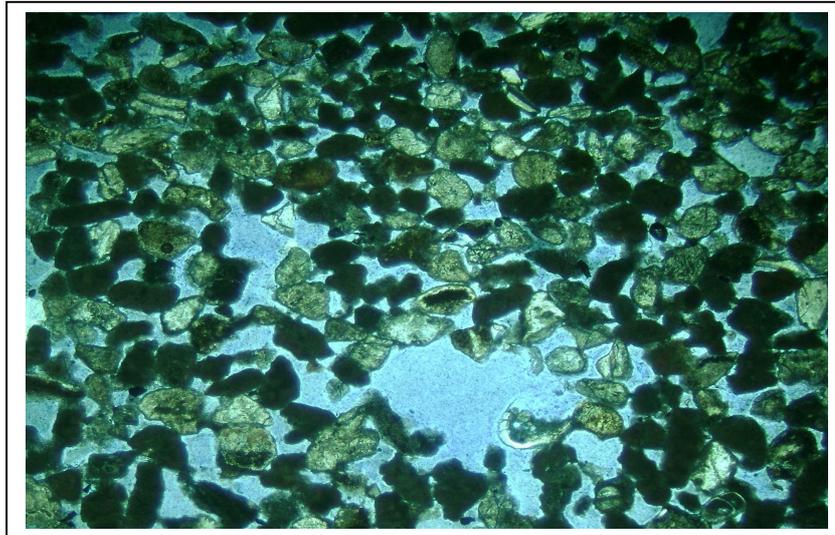


Figura 62. Fase 3 del estromatolito, conformada por bioclastos micritizados (de color oscuro). Fase formada por una repetitiva fluctuación en el nivel de la marea y que marca un hiato en la actividad de las cianobacterias y las BSR pero que a su vez induce la introducción periódica de bacterias endolíticas responsables del proceso de micritización (MacIntyre et al, 2000). La precipitación de la micrita sobre la superficie de los bioclastos impide identificar la textura original del organismo. Muchos de ellos presentan dolomitización incipiente. Objetivo 2,5 X. Escala horizontal: 3,5 mm.

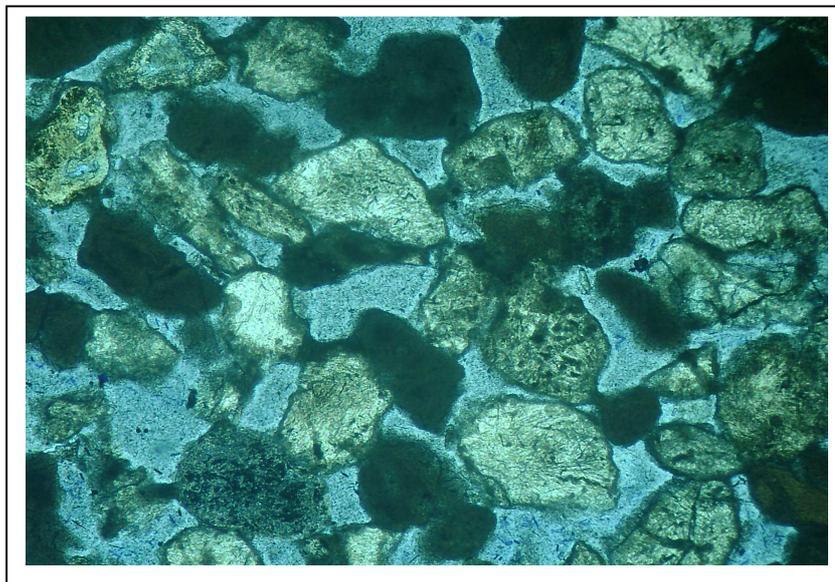


Figura 63. Fase 3 del estromatolito. El intenso proceso de micritización generado por las cianobacterias no solo se desarrolló sobre los bioclastos, sino entre sus límites, lo que permite la formación de micrita entre éstos, actuando como un cemento que permite la estabilización incluso dentro de esta zona de gran porosidad interpartícula. Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

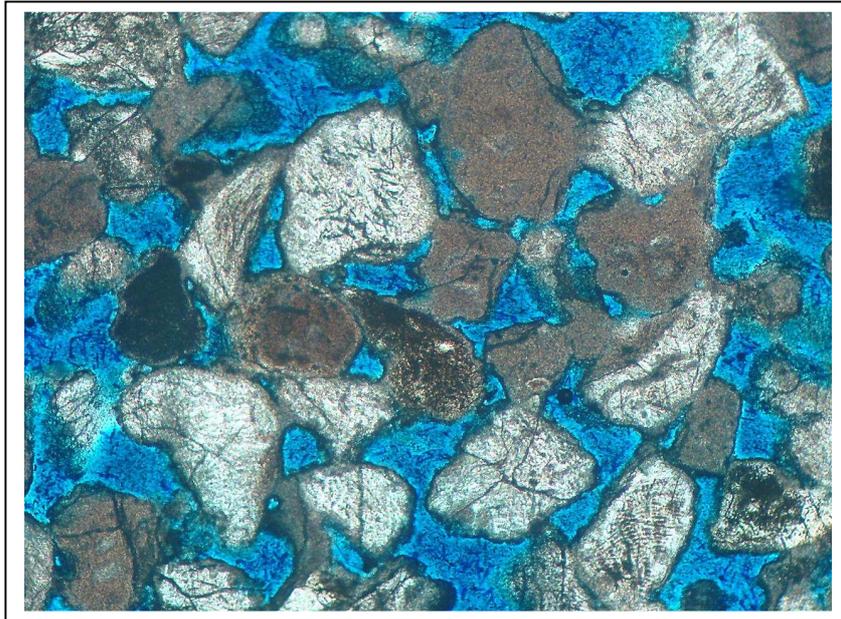


Figura 64. Fase 3 del estromatolito. Zona de porosidad interpartícula con presencia de fragmentos de bioclastos que fueron micritizados (color marrón) y que posteriormente están siendo dolomitizados (color blanco de aspecto rugoso). Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

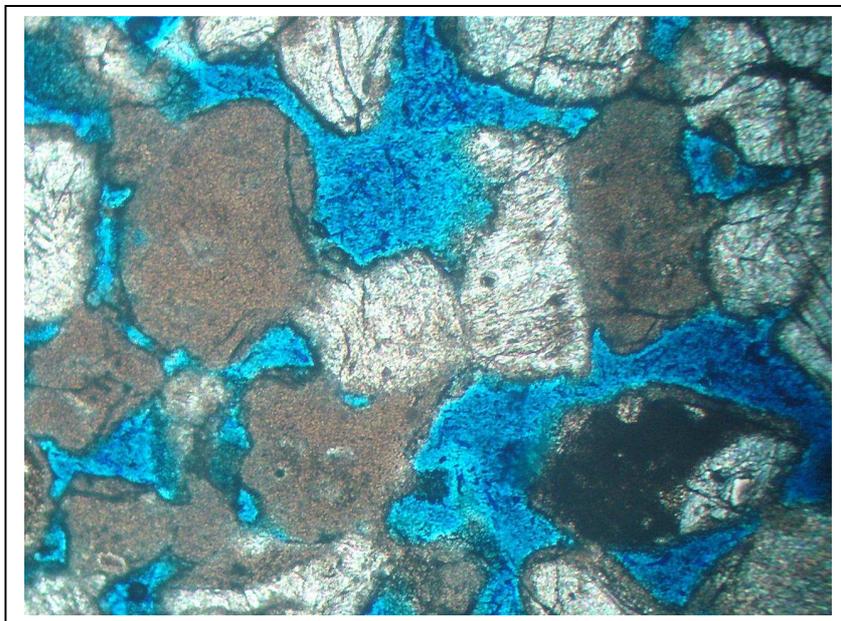


Figura 65. Fase 3 del estromatolito. Igual a la foto anterior pero con mayor aumento. Se observan facetas lineales las áreas dolomitizadas. El proceso de micritización fue mucho más intenso en la fase 3 en comparación con la base y tope del estromatolito, ya que los fragmentos de bioclastos han perdido cualquier rasgo que permita identificar su textura original. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

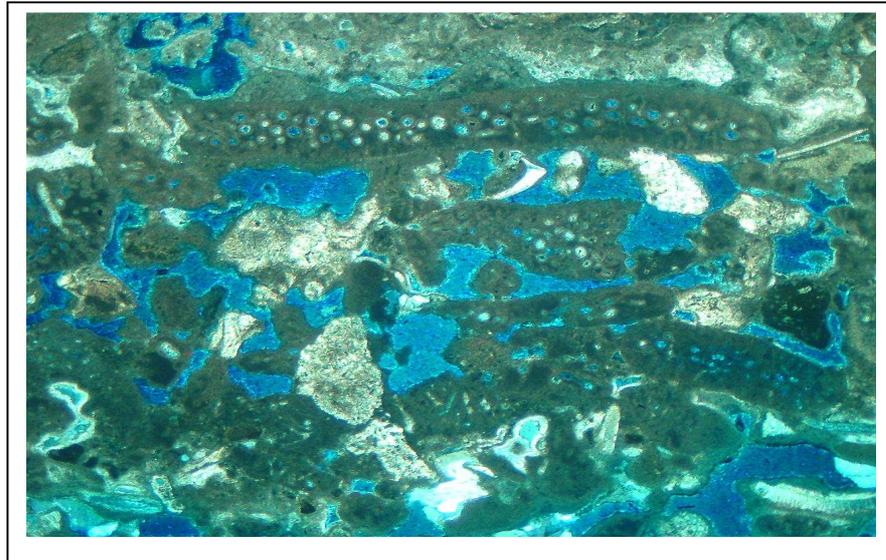


Figura 66. Transición entre la fase 3 y la fase 4 que marca el tope del estromatolito. Abundan los fragmentos de *Halimeda* micritizados, con una menor proporción de fragmentos de bivalvos. La porosidad es de tipo intergranular e intrapartícula (esta última dentro de los fragmentos de *Halimeda*). El grado de micritización disminuye hacia el tope con respecto hacia la base y sobre todo con la zona central del estromatolito, ya que se pueden distinguir ciertas características texturales de los fragmentos de *Halimeda* principalmente. Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

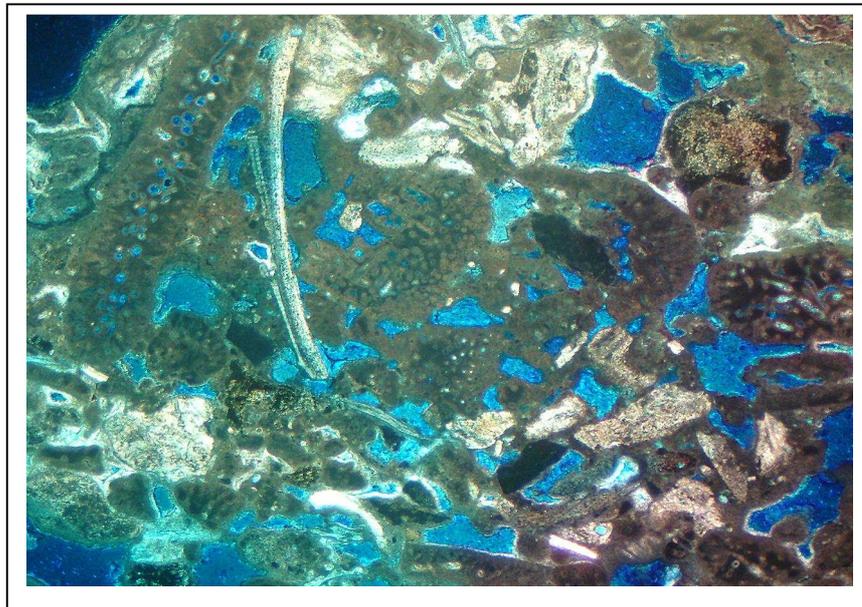


Figura 67. Transición entre la fase 3 y la fase 4 que marca el tope del estromatolito. La porosidad hacia el tope aumenta con respecto a la base del estromatolito, lo que indica una disminución en las condiciones de salinidad, ya que no abunda el yeso en forma de cemento que ocluye la porosidad. También disminuye el contenido de matriz de micrita, lo que indica una menor actividad de las bacterias sulfato reductoras. Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1.5 mm.

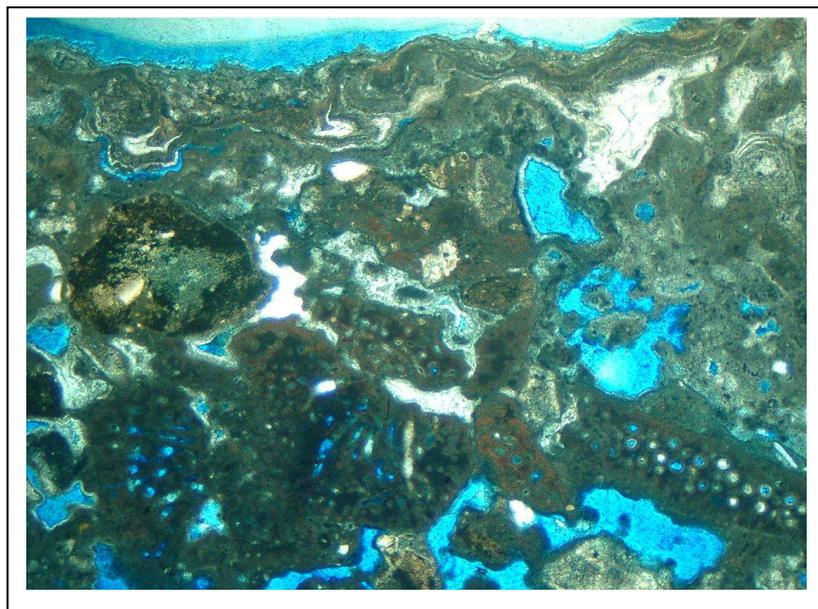


Figura 68. Fase 1 o tope del estromatolito. Se observa la transición entre la zona dominada por bioclastos (inferior) y la zona en donde abundan los carbonatos de origen microbial (facetas onduladas hacia el tope) entrampados en una matriz de micrita. Objetivo 2,5 X. Escala horizontal: 3,5 mm.

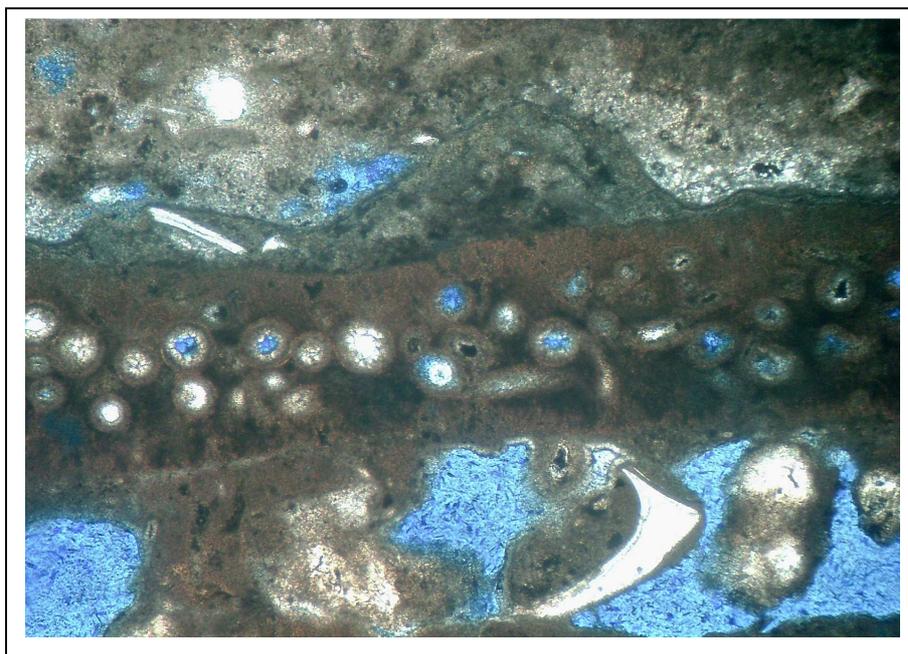


Figura 69. Fase 1 o tope del estromatolito. Fragmento de *Halimeda* micritizado con porosidad intrapartícula y alfombra de algas filamentosas (faceta ondulada que se encuentra arriba del alga verde) producto de la actividad de cianobacterias aeróbicas, las cuales alcalinizan el medio e inducen la precipitación de fases carbonáticas. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.



Figura 70. Tope del estromatolito. Zona de micrita con inicio de la dolomitización (de forma romboidal) y carbonatos microbiales (faceta ondulada) originados por la actividad de las cianobacterias, con precipitación de cemento de aragonito y porosidad fenestral (azul) producto de la degradación de la materia orgánica (proteínas, glicoproteínas y polisacáridos principalmente) por procesos aeróbicos. La actividad de las bacterias sulfato reductoras induce la precipitación de dolomita, ya que reducen el SO_4^{2-} y fijan a los cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} en la superficie de sus células, lo que promueve la adsorción del CO_3^{2-} y la nucleación de dolomita. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

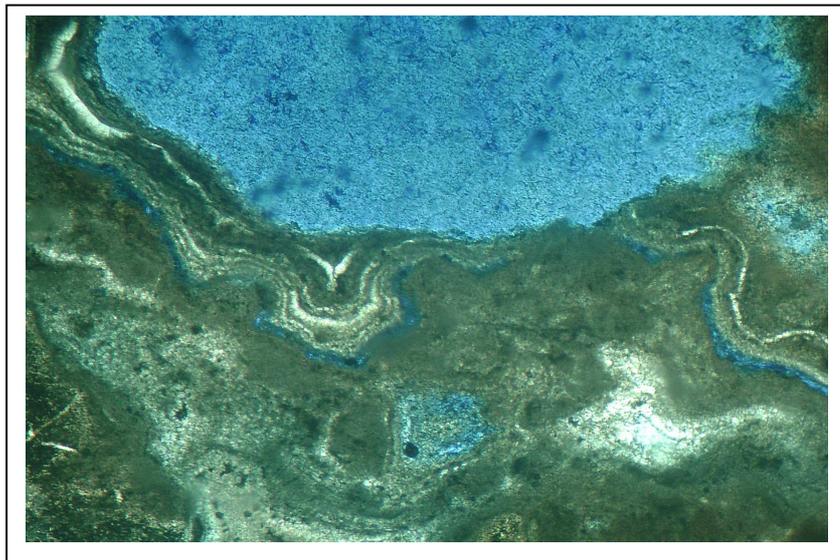


Figura 71. Zona de micrita perteneciente al tope del estromatolito del estromatolito con presencia de carbonatos microbiales (alfombra de algas filamentosas), porosidad fenestral y cemento de aragonito-calcita magnésiana. La actividad de las bacterias sulfato reductoras induce la precipitación de la matriz de micrita que entrapa a los carbonatos microbiales. Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

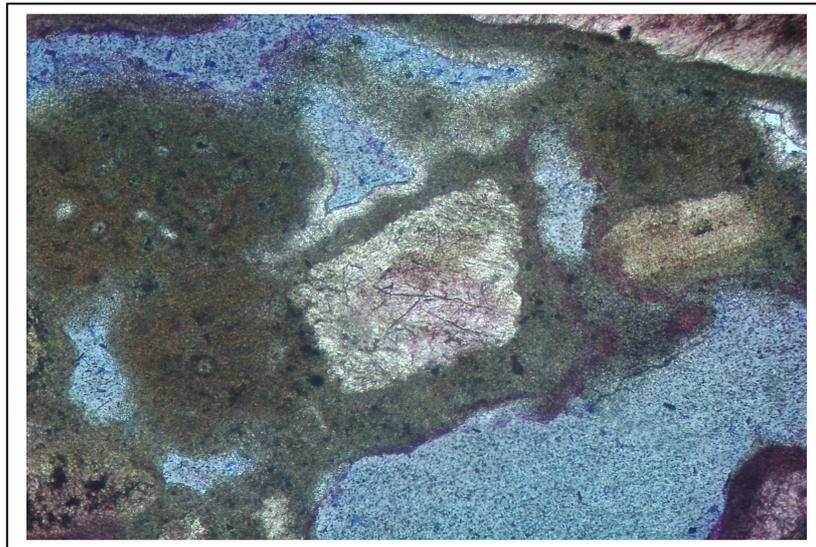


Figura 72. Tope del estromatolito. Dolomitización a partir de la matriz de micrita. A la izquierda, la micrita presente se generó por un proceso de micritización generado por las bacterias endolíticas sobre los fragmentos de *Halimeda*, ya que se pueden distinguir los rasgos texturales del alga verde. En muchos casos los procesos de formación de micrita como cemento (bacterias sulfato reductoras) y la micritización de los bioclastos (bacterias endolíticas aeróbicas) se superponen, por lo que no se puede trazar un límite entre ambos. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

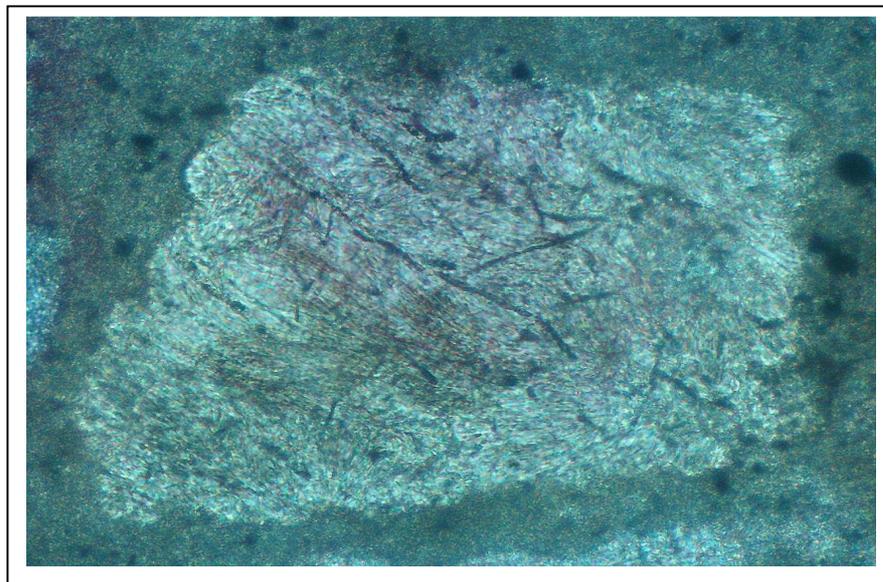


Figura 73. Tope del estromatolito. Faceta romboidal que marca el inicio de la dolomitización. Foto tomada con un mayor aumento con respecto a la anterior. Se observan marcas rectilíneas que se intersectan, las cuales, a medida que avanza la dolomitización, se convertirán en los límites de los nuevos cristales de dolomita. Objetivo 25 X. Escala horizontal: 0,3 mm.

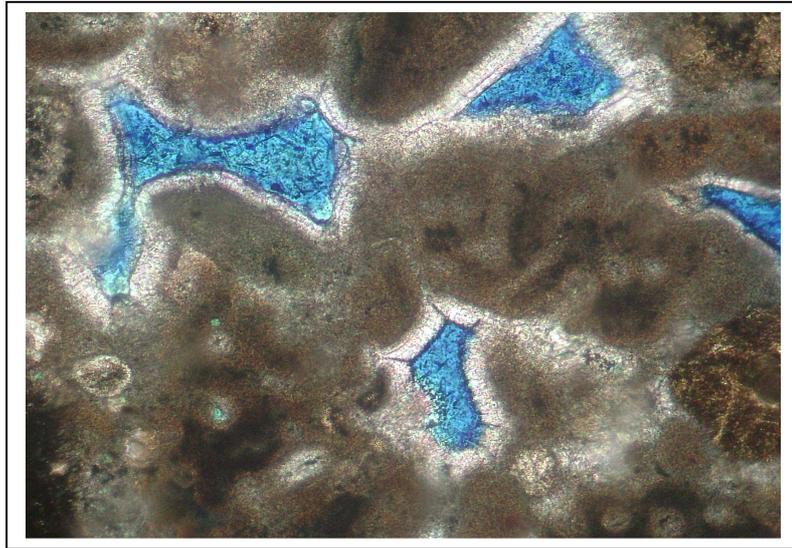


Figura 74. Tope del estromatolito. Zona compuesta principalmente por bioclastos micritizados de *Halimeda* con porosidad interpartícula bordeada por cemento fibroso de aragonito, el cual es un producto diagenético de origen inorgánico, cuya precipitación se origina por la sobresaturación de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} en solución. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

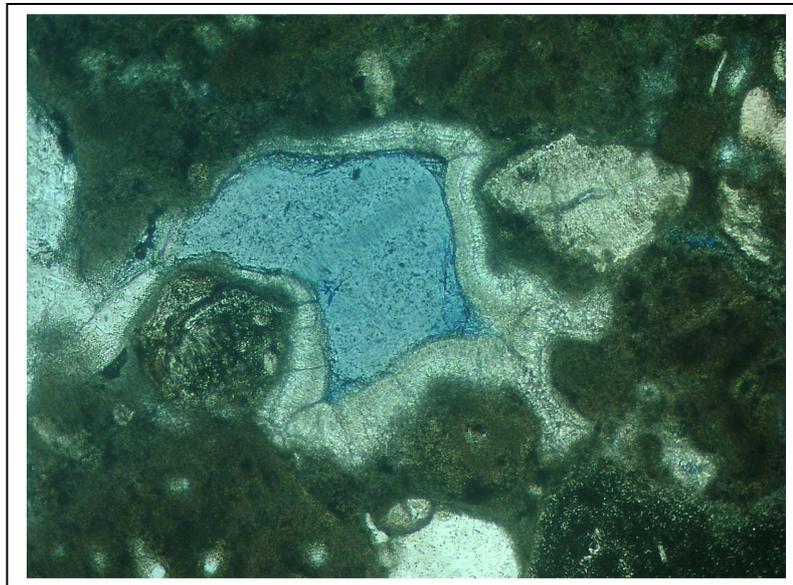


Figura 75. Tope del estromatolito. Combinación de cemento fibroso y botroidal de aragonito. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

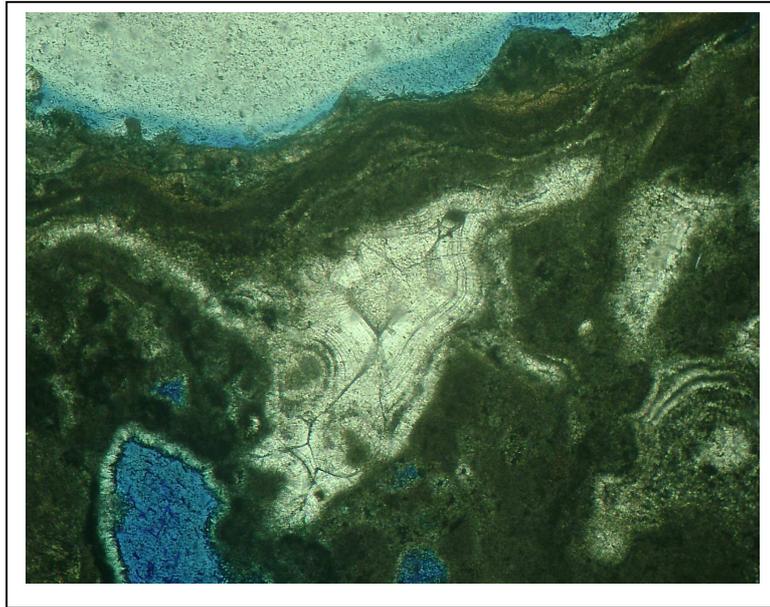


Figura 76. Tope del estromatolito. Alfombra de algas dentro de una matriz de micrita y presencia de cemento botroidal de aragonito. Foto 10 X. Objetivo 6,3 X. Escala horizontal: 1,5 mm.

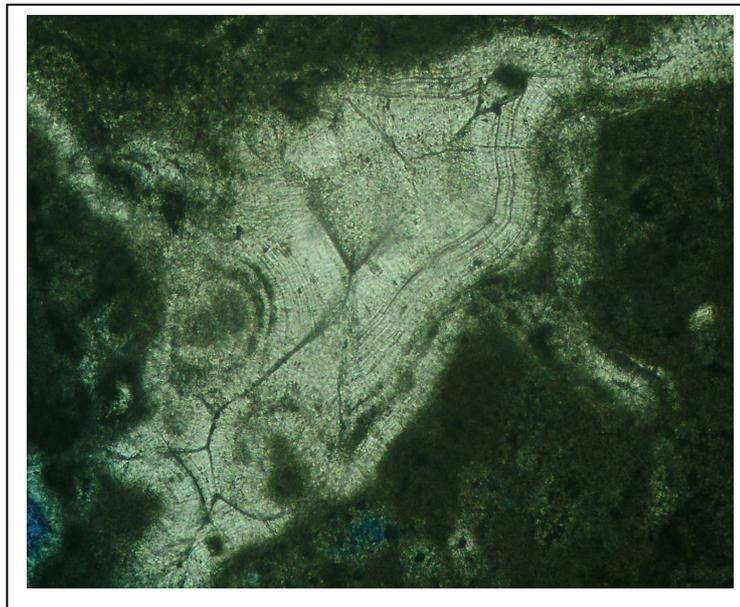


Figura 77. Tope del estromatolito. Mayor aumento con respecto a la foto anterior. Cemento botroidal de aragonito-calcita magnesiana, producto de la precipitación inorgánica de CaCO_3 influenciada por la actividad bacterial, ya que sus actividades alcalinizan el medio y elevan el pH. Objetivo 10 X. Escala horizontal: 1 mm.

6. 5. Modelo de dolomitización en el Archipiélago Los Roques

Los ambientes en estudio son propicios para la formación de protodolomita o dolomita cálcica singenética gracias a la conjugación de los parámetros físicos, químicos, climáticos, biológicos, termodinámicos y cinéticos necesarios. La morfología de los cayos y su relación directa con la biota y mineralogía presente representan parte de los parámetros esenciales para que ocurra la dolomitización de sedimentos pre-existentes. Los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo y Pirata, situados al noreste del archipiélago, presentan playas bien desarrolladas, formadas por sedimentos finos en la zona de sotavento y en la parte central de éstos se encuentran los ambientes hipersalinos y de sabkha, ubicados dentro de una leve depresión. La mineralogía inicial de los organismos calcáreos es la ideal para que éstos puedan ser sometidos a procesos diagenéticos que conlleven a su enriquecimiento en Mg. En la línea de playa la biota está conformada por algas verdes (*Halimeda*), pelecípodos, gastrópodos, fragmentos de corales pequeños como Porites (todos compuestos por aragonito), y en menor proporción por algas rojas (calcita magnesiana) y a medida que ocurre la transición hacia la zona del sabkha, aumenta el contenido de aragonito con respecto a calcita magnesiana. Esta composición mineralógica metaestable es propensa a sufrir procesos diagenéticos superficiales, ocasionados principalmente por las lluvias esporádicas (figura 32), las cuales surten al ambiente de aguas meteóricas ligeramente ácidas (valores de pH menores a 7 debido al equilibrio químico existente entre el agua de lluvia y el CO₂ de la atmósfera). El sedimento de grano fino (con respecto al sedimento en la línea de playa) compuesto principalmente por fragmentos de *Halimeda* es sometido a procesos de disolución por parte de las aguas meteóricas, y su posterior recrystalización en contacto con fluidos con altas concentraciones de Mg²⁺ marca el inicio del enriquecimiento en Mg en los sedimentos. La presencia de calcita magnesiana de origen inorgánico en las muestras del sabkha de los cayos Francisquí Medio y Francisquí Abajo (ambiente donde no se forma esta fase mineral por procesos bioquímicos) así como la de fases minerales de carbonato amorfas marcan el inicio del enriquecimiento en Mg generado por la diagénesis en el ambiente supramareal.

El mecanismo hidrológico presente en los cayos en estudio representa la clave para la presencia de aguas enriquecidas en Mg²⁺. El archipiélago Los Roques, al estar ubicado a aproximadamente 150 Km al Norte de las costas de Venezuela, no tiene fuentes de agua

dulce, con excepción de las lluvias esporádicas características de ambientes con regímenes climáticos áridos, lo que se traduce en altos valores de salinidad y de concentraciones de Mg^{2+} durante todo el año, ya que el agua de mar es la principal fuente de recarga de fluidos hacia los ambientes intramareales y supramareales (figuras 32 y 33).

La presencia de los fluidos dolomitizantes enriquecidos en Mg^{2+} en las zonas vadosa y freática meteórica de los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas se da a través de dos mecanismos hidrológicos principales. El primero es el mecanismo de flujo y reflujo de aguas marinas, las cuales penetran a través del sedimento poroso presente en la zona vadosa y se ubican a una profundidad de aproximadamente 2 metros, en el límite entre la zona saturada y el ambiente freático meteórico. Posteriormente, el mecanismo de evaporación por capilaridad actúa como una bomba de succión, produciendo el ascenso de los fluidos a través del sedimento poroso y generando el enriquecimiento en Mg de los sedimentos de aragonito (principalmente) ubicados en el sabkha intramareal y supramareal.

El mecanismo de flujo y reflujo es la principal fuente de Mg, pero la concentración de este elemento en el agua de mar no es suficiente como para generar la dolomitización de los sedimentos de aragonito, esto debido al gran poder de hidratación del catión Mg^{2+} . La formación de minerales de evaporitas representa la clave para que la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} llegue a valores óptimos. Por lo tanto, la presencia de yeso ($CaSO_4 \cdot H_2O$) en los ambientes en estudio, el cual se forma por las altas tasas de evaporación, permite el aumento en las concentraciones de Mg^{2+} en los fluidos (figura 33).

La acción bacteriana también juega un papel importante. Los ambientes en estudio, por ser relativamente restringidos (el influjo de agua se da a través de la zona vadosa y las lluvias esporádicas) y por presentar tanto columnas de agua como de sedimento estratificadas (varía el contenido de oxígeno), son propicios para la alta productividad de materia orgánica y la proliferación de colonias de bacterias tanto fotosintéticas (cianobacterias) como sulfato reductoras. Estas colonias de organismos y sus procesos metabólicos conllevan a la generación y acumulación de alfombras de algas y de productos diagenéticos de origen bioquímico e inorgánico que conllevan a la formación de estromatolitos y trombolitos por medio de procesos químicos y biológicos que generan cambios en la química de las aguas y principalmente un aumento en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . Las cianobacterias ocupan las áreas oxigenadas, y sus procesos metabólicos son responsables de

los procesos de precipitación de alfombras bacteriales calcificadas y del proceso de micritización que presenta la mayoría de los bioclastos presentes, lo que a su vez propicia el reemplazo o recristalización de éstos, ya que la micrita o las facies de limo calcáreo son las ideales para el reemplazo de aragonito y/o calcita magnesiana en dolomita. A su vez, la actividad de las cianobacterias genera un aumento en la alcalinidad y en el pH del medio, lo que permite la precipitación inorgánica de yeso lenticular y en forma de cemento amorfo (figuras 50, 52, 56 y 57) así como de los cementos fibroso y botroidal de aragonito (figuras 74, 75, 76 y 77). Por su parte, las bacterias sulfato reductoras ocupan los sectores infrayacentes a las capas de sedimento ocupadas por las bacterias fotosintéticas, y también se desplazan durante la noche hacia los sectores que son ocupados por las colonias de bacterias aeróbicas durante el día. Estas intervienen en la formación de micrita como cemento dentro de las capas que marcan el tope y la base del estromatolito, ya que inducen la precipitación del CaCO_3 y en la reducción del sulfato (SO_4^{2-}), especie química que inhibe el proceso de dolomitización, ya que tiende a formar un par iónico con el Mg^{2+} . A su vez, las bacterias sulfato reductoras fijan en la superficie de sus células a los cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} , lo que representa sitios favorables para la adsorción de CO_3^{2-} y la nucleación de dolomita (Konhauser, 2007). La presencia del ión carbonato en los fluidos es importante ya que actúa como un mediador para que se lleve a cabo el proceso de enriquecimiento en Mg de los sedimentos de CaCO_3 preexistentes (Machel y Mountjoy, 1986; Machel, 2004). La actividad de las bacterias sulfato reductoras dentro de la columna de sedimento queda evidenciada por el fuerte olor a H_2S (Teal et al, 2000; Vasconcelos y Mckenzie, 1997). Estos últimos autores afirman que la actividad bacteriana no puede ser ignorada en la formación de protodolomita y dolomita singenética en ambientes del Holoceno. La conjunción de los procesos en los que interviene la actividad bacteriana (bacterias aeróbicas y anaeróbicas) genera los gradientes químicos ideales para que se inicie el proceso de dolomitización.

Las áreas dolomitizadas identificadas presentan diversas formas. Algunas de éstas desarrollaron la típica faceta romboidal (figuras 48, 50, 52, 70, 72 y 73) que identifica a los cristales de dolomita que han sufrido procesos de diagénesis avanzados (soterramiento), pero otras adoptaron formas irregulares o la forma del bioclasto micritizado y que posteriormente está siendo reemplazado (49, 53, 63, 64 y 65). Estas diferencias pueden

atribuirse a pequeñas discontinuidades (tamaño de grano, composición química y mineralógica) presentes en la micrita que está siendo recristalizada. Por el estudio petrográfico se pudo identificar que la micrita generada por las bacterias sulfato reductoras es de color más oscuro y de un tamaño de grano aparentemente menor que el generado por la micritización de las cianobacterias. A su vez, la micrita de ambos orígenes dentro del estromatolito se encuentra en muchas áreas totalmente mezclada, ya que el área de actividad de las bacterias aeróbicas y anaeróbicas puede solaparse a escala milimétrica dentro de este tipo de ambientes. El reemplazo de aragonito y calcita magnesiana por protodolomita (fase enriquecida en Mg) es mayor hacia la base del estromatolito (figuras 48, 49, 50, 52 y 54), lo que indica una mayor actividad de las bacterias sulfato reductoras. A su vez, en la base del estromatolito también abundan los precipitados de yeso en forma de cemento amorfo y lenticular (figuras 46, 47, 50, 52, 56 y 57), lo que propicia el inicio de la nucleación de los cristales de dolomita debido al aumento en la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} . La conjunción de una mayor actividad de las bacterias sulfato reductoras y la abundancia de yeso en la base del estromatolito indica que las bacterias sulfato reductoras pueden soportar mayores condiciones de salinidad en comparación con las cianobacterias.

La laguna hipersalina de cayo pirata (figura 42) presenta valores de pH entre 8,7 y 9,1; salinidades entre 90 y 110 ‰, temperatura de las agua entre 28 y 35 °C y una relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} de 6,1 (Tabla 18). Todos estos parámetros fueron determinados para el momento de la salida de campo realizada en febrero del año 2009. La relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} indica que termodinámicamente en la laguna de cayo Pirata se puede predecir la formación de dolomita (I.S = 3,8), calcita (I.S = 1,4) y aragonito (I.S = 1,28). Este ambiente lagunal presenta un leve enriquecimiento en Mg^{2+} con respecto al agua de mar (relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} de 5,2), sin embargo, la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} de 6,1 presente en la laguna fue determinada a partir de muestras de agua perteneciente a la orilla de la laguna, por lo cual es de esperarse una mayor relación catiónica para las aguas intersticiales que están generando el enriquecimiento en Mg, debido a la precipitación de yeso, la precipitación de aragonito en forma de micrita criptocristalina y en forma de cemento y a la acción bacterial. Por su parte, los valores de pH determinados demuestran que todas las fases minerales de carbonato presentes en la laguna de cayo Pirata son estables bajo los parámetros físico-químicos de la laguna.

El tamaño de los cristales de protodolomita o dolomita cálcica en ambientes de Holoceno generalmente es de 1 a 10 μm (Deffeyes et al., 1965; Gregg et al., 1992; Rosen y Coshell, 1992; Teal et al., 2000). En este trabajo, las áreas donde fueron identificados los procesos de reemplazo que marcan el inicio de la dolomitización presentan un diámetro aproximado entre 0,3 y 1 mm. A su vez, se identificaron marcas lineales sobre estas superficies, las cuales probablemente marcan el inicio de la formación de las caras de los cristales romboédricos de dolomita. El verdadero tamaño de los cristales de protodolomita en formación dentro de la facies de estromatolito se resalta al observar las áreas dolomitizadas con los nícoles cruzados en el microscopio de luz polarizada, pudiendo observarse la textura criptocrystalina (cristales de tamaño menor a 5 μm , figuras 51 y 55).

De acuerdo a las ecuaciones químicas presentadas en la tabla 7, las reacciones propuestas para la formación de protodolomita en los ambientes de estudio son:

- La reacción (1) $2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+}$, la cual es la más simple y ejemplifica el reemplazo de sedimentos de carbonato de calcio pre-existentes, principalmente aragonito, por dolomita.
- La reacción (4) $2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+}$, la cual añade la especie CO_3^{2-} . Tanto el flujo y reflujo del agua de mar por medio de la zona vadosa, la disolución de aragonito por la diagénesis en el ambiente meteórico y la actividad de las bacterias sulfato reductoras representan una fuente externa de iones de CO_3^{2-} , lo que acelera el proceso de enriquecimiento en Mg por parte de los sedimentos.
- La reacción (11) $2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$, la cual añade la precipitación de yeso, lo que disminuye la concentración en los fluidos de las especies SO_4^{2-} y Ca^{2+} y aumenta la relación $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$.

La actividad de las cianobacterias y las bacterias sulfato reductoras induce la precipitación de CaCO_3 (Decho, 2009) como consecuencia directa de sus actividades metabólicas, según las siguientes reacciones:

- $2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{O}_2$ (16). Formación de alfombra de algas y del proceso de micritización por las Cianobacterias
- $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{NO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{NH}_4^+$ (18). Nitrato amonificación generada por las bacterias nitrato reductoras. Se precipita CaCO_3 en forma de micrita.
- $2\text{HS}^- + \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 2\text{S}^0 + 2\text{OH}^-$ (21). Precipitación de CaCO_3 en forma de micrita por parte de las bacterias anoxigénicas fototrópicas.
- $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (19). Reducción de sulfato por las BSR. Genera micrita.

Por otra parte, el inicio de la dolomitización es un proceso influenciado por la actividad de las BSR (Konhauser, 2007; Decho, 2009), ya que no hay una reacción química directa que explique la formación de esta fase mineral y que incluya la actividad bacterial. Las cianobacterias también aportan al proceso de reemplazo, ya que sus actividades crean gradientes químicos que facilitan la formación de fases minerales de carbonato.

Los procesos de disolución de CaCO_3 y de degradación de la materia orgánica para generar las porosidades fenestral, móldica e intrapartícula se desarrollan tanto en el tope como hacia la base del estromatolito y son procesos llevados a cabo por bacterias respiradoras aeróbicas, sulfuro oxidantes y sulfato reductoras (figuras 47, 56, 58, 60, 61, 66, 67, 68, 69, 70 y 71). Las reacciones son las siguientes

- $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CaCO}_3 = 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ (17). Oxidación aeróbica. Genera la disolución de carbonato y oxida la materia orgánica.
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (22). Respiración aeróbica. Proceso metabólico que degrada la materia orgánica en las capas de sedimentos óxicos.
- $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ (20). Oxidación de sulfuro en la interface anóxica-óxica. Proceso que genera la disolución de parte del CaCO_3 precipitado previamente.
- $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + 2\text{HCO}_3^-$ (23). Degradación anaeróbica de la materia orgánica. Proceso que predomina hacia la base del estromatolito.

A partir de los muestreos de sedimentos superficiales realizados en los cayos Pirata, Francisquí Medio y Francisquí Abajo, se pudo determinar la presencia de protodolomita o dolomita cálcica singenética únicamente en la facies de estromatolito presente en los alrededores de la laguna del cayo Pirata (figuras 43 y 44). Sin embargo y como fue expresado anteriormente, en estos tres ambientes de sabkha en estudio se están conjugando todas las variables necesarias y expresadas dentro del marco teórico de esta investigación para la formación de dolomita singenética. La presencia carbonatos microbiales, facies de estromatolitos, precipitados de yeso y halita y el enriquecimiento en Mg en los sedimentos presentes en la zona de sabkha con respecto a los sedimentos de línea de playa son la prueba de que en estos ambientes están ocurriendo los procesos diagenéticos que conllevan a la formación de dolomita singenética. La transformación de aragonito en dolomita cálcica dentro de este tipo de ambientes es un proceso gradual que abarca el espectro composicional y cristalográfico aragonito-calcita-calcita magnesiana-dolomita. La presencia de calcita magnesiana de origen inorgánico en las muestras de sedimentos pertenecientes a los ambientes de sabkha en estudio (costra no litificada que rodea a los ambientes de laguna, figuras 34 y 35), marca el inicio de los procesos diagenéticos que conllevan al enriquecimiento en Mg por parte de los sedimentos, ya que en estos ambientes no se pueden encontrar organismos calcáreos compuestos por este mineral, debido al bajo nivel de energía (ambiente propicio para la formación de *Halimeda*). La calcita magnesiana es una fase mineral intermedia en cuanto a composición química y estructura cristalográfica entre la calcita y la dolomita (Lippmann, 1973)

El ambiente de sabkha y laguna hipersalina del cayo Pirata (figura 42) presenta características que indican que es el más evolucionado, debido a sus dimensiones, profundidad de las aguas del ambiente de laguna hipersalina, la presencia de trombolitos que van aumentando de tamaño hacia el centro de la laguna, y por último, la presencia de la facies de estromatolito intarmareal, la cual muestra un grado diagenético mucho mayor que el resto de las muestras estudiadas. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que dentro de estos tres ambientes se esté formando dolomita singenética en sedimentos no superficiales, con influencia de los procesos de metanogénesis y oxidación anaeróbica del metano.

6. 6. Pozo ALPUF 6. Dolomitas del Miembro Machiques

Los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras de dolomitas del Miembro Machiques correspondientes al pozo ALPUF 6 son presentados en las tablas 19 y 20.

Muestra	% Ca	% Mg	ppm Sr	ppm Ba	ppm Na	ppm K	ppm Fe	ppm Mn	ppm Zn
16482	19,21	14,3	148	253	86	101	160	101	55
16484	17,65	13,27	186	902	108	116	228	123	85
16485	18,06	13,04	155	185	110	163	312	107	93
16487	19,69	12,04	300	348	171	262	326	168	126
16500	21,67	12,05	218	588	114	224	251	114	77
16505	28,23	4,459	442	121	96	145	177	104	68
16511	27,64	5,318	385	161	100	162	159	107	83
16530	22,93	10,25	241	604	150	459	349	134	110
Desv. Std	0,63	0,20	5	8	6	18	9	3	6

Tabla 19. Composición química de las muestras de dolomitas del Grupo Cogollo, Miembro Machiques

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
16482	2,19	47,98	49,61
16484	21,91	45,11	45,23
16485	9,67	44,08	46,05
16487	46,92	49,17	41,76
16500	15,92	54,11	41,82
16505	8,92	70,49	15,47
16511	13,41	69,02	18,45
16530	20,40	57,26	35,55

Tabla 20. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras de dolomitas del Grupo Cogollo, Miembro Machiques

El intervalo de muestras estudiadas pertenece al tope del Miembro Machiques de la Formación Apón. Los datos obtenidos pertenecen a 8 muestras de núcleo del pozo ALPUF 6. El intervalo de profundidad de las muestras va de 16530 pies a 16482 pies.

Las muestras corresponden a dolomitas formadas a partir de calizas tipo mudstone y calizas pelágicas. Los resultados obtenidos por ICP y Difracción de Rayos X, permite afirmar que la dolomitización va aumentando conforme disminuye la profundidad en las muestras del núcleo. Por lo tanto, las mayores concentraciones de Ca se encuentran en las muestras de

mayor profundidad (figuras 79 y 86), puesto que hay menor proporción de cristales de dolomita. De la misma forma, las concentraciones de Ca disminuyen en las muestras menos profundas, al mismo tiempo que va aumentando la concentración de Mg. Esto también determina el mayor contenido de micrita en las muestras más profundas y hacia el tope un mayor contenido de cristales de dolomita (figuras 80, 81, 83, 84 y 85; gráficos 10 y 11, ver apéndice).

Los datos muestran que no solo la concentración de Ca es mayor hacia la base del intervalo estudiado, sino también las concentraciones de Sr, Fe, Mn, Na, K y Zn (gráficos 12, 13, 14 y 15). Esto indica que las condiciones de salinidad eran menores durante los primeros estadios del ambiente de laguna somera y a medida que el proceso de evaporación fue avanzando, el fluido remanente se fue enriqueciendo paulatinamente en Mg, no solo con respecto al Ca, sino también con respecto a los cationes mencionados anteriormente. Las dolomitas del tope de la secuencia son más estequiométricas en cuanto a su relación Ca/Mg, lo que se traduce en un mayor contenido de cristales de dolomita y un menor contenido de micrita debido a la disminución en la concentración de CaCO_3 .

Por último, no parece haber relación entre el porcentaje de material siliciclástico en las muestras y la profundidad, ya que los valores presentan una gran fluctuación y no una tendencia definida, con una gran diferencia entre el valor máximo y mínimo. Lo mismo ocurre con las concentraciones de Ba.

En la base del intervalo estudiado, el porcentaje de CaCO_3 es de 57,26 % y el de MgCO_3 es de 35,55 %. Esta relación se va igualando a medida que disminuye la profundidad. Por lo que hacia la base del intervalo la facies de dolomitas se clasifica como una dolomita cálcica del grupo A, según la clasificación propuesta por Lumsden y Lloyd (1997). Hacia el tope del intervalo, las muestras presentan valores de 45,11 % de CaCO_3 y 45,23 % de MgCO_3 para la muestra ubicada a 16484 pies, y 47,98 % y 49,61 % respectivamente en la muestra perteneciente a 16482 pies de profundidad. Estos valores indican que a medida que el proceso de dolomitización fue avanzando, la facies de dolomita fue evolucionando hacia las pertenecientes al grupo B de la misma clasificación, las cuales según los autores comprenden dolomitas con una relación entre Ca y Mg cercana a la estequiometría y con un origen relacionado a ambientes evaporíticos superficiales y que posteriormente han sufrido procesos diagenéticos en el soterramiento. A su vez, los valores isotópicos presentados por

Smith y Sagasti (2003) para las dolomitas de Miembro Machiques de la Formación Apón muestran una relación pesada para isótopos de oxígeno, con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 0 y +2 ‰ (con algunos valores de -4 ‰) y de ^{13}C entre +1 y +4 ‰ para cristales de dolomita. Estos resultados muestran que esta facies de dolomitas presenta un relación isotópica que se asemeja más a las dolomitas del grupo A con respecto a las dolomitas del grupo B, sin embargo, el rango isotópico teórico de estas últimas es mucho más amplio. Los datos geoquímicos tanto de isótopos como de elementos traza apuntan a un origen de la facies de dolomita en superficie. La dolomitización ocurrió en el tope de una facies de calizas rica en materia orgánica, lo que sugiere una posible influencia de bacterias sulfato reductoras (Smith y Sagasti, 2003), las cuales son capaces de generar procesos de dolomitización a temperaturas superficiales (Vasconcelos y McKenzie, 1997; Teal et al., 2000). El enriquecimiento tanto en ^{18}O como en ^{13}C indica un origen superficial, donde los fluidos marinos dolomitizantes fueron sometidos a altas tasas de evaporación y sin influencia tanto de las aguas meteóricas ni de aguas profundas, lo que genera un empobrecimiento en ^{16}O y en ^{12}C (Moore, 1989).

Todos los resultados y comparaciones presentados anteriormente indican que la facies de dolomitas presente en el tope del Miembro Machiques de la formación Apón se generó debido a una regresión marina que abarcó toda la plataforma interna de la cuenca (Machel y Mountjoy, 1986), la cual propició la dolomitización en superficie a partir de sedimentos de carbonato compuestos por aragonito principalmente (matriz de micrita), con presencia de calcita magnesiana en menores proporciones (figura 78). Dicha regresión expuso los sedimentos de carbonato formados en el tope de la secuencia regresiva y activó los procesos de evaporación, formación de minerales de evaporitas y el aumento en la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en los fluidos. El alto contenido de matriz de micrita en la base del intervalo de muestras estudiado indica que la dolomitización se generó a partir de una facies de caliza con abundante micrita, la cual es el tipo de facies ideal para que se inicien los procesos de dolomitización, ya que el tamaño de grano fino de la matriz calcárea aumenta el área superficial y los sitios de activación, lo que a su vez propicia la nucleación y el enriquecimiento en Mg de los sedimentos preexistentes (Sibley y Gregg, 1987). Esta facies de dolomita presenta una gran continuidad lateral a lo largo de toda la cuenca, y la misma ha sido identificada en un mismo nivel estratigráfico en numerosos pozos dentro de la

Cuenca de Maracaibo (figura 79). En cuanto a la textura de la facies de dolomita en estudio, tanto los estudios petrográficos como los resultados obtenidos luego del tratamiento químico de las muestras, indican que hacia la base del intervalo estudiado, la facies presenta cristales euhedrales (textura planar euhedral) dentro de una matriz de micrita, mientras que hacia el tope del intervalo, debido al avance en el proceso de dolomitización, los cristales son euhedrales y sub-hedrales (textura planar euhedral y planar subhedral), ya que el contenido de micrita disminuye y aumenta el contacto entre los límites de los cristales, los cuales se soportan entre sí.

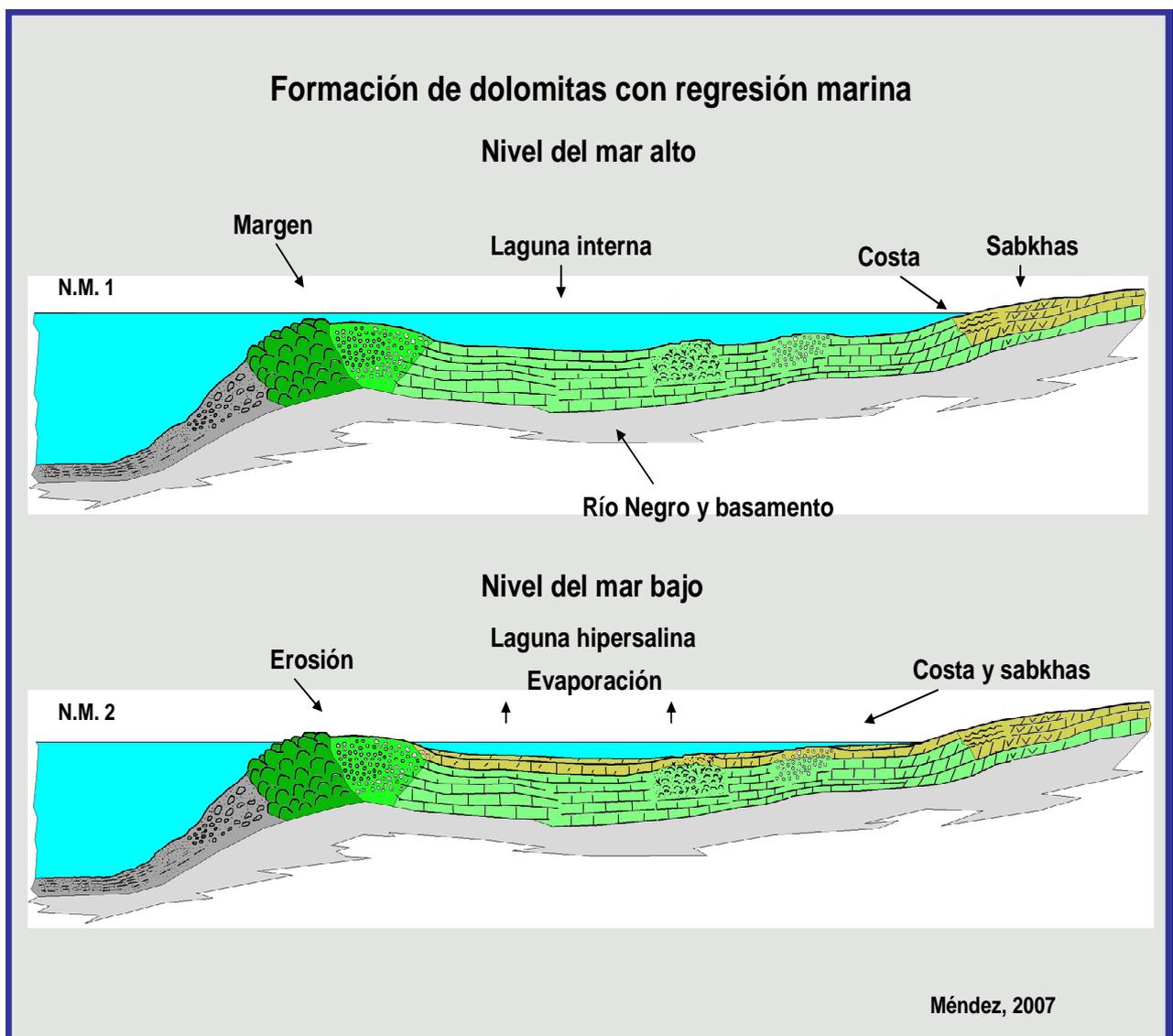


Figura 78. Modelo para la formación de la facies de dolomitas en el Miembro Machiques, Formación Apón, Grupo Cogollo de la cuenca de Maracaibo en el occidente de Venezuela. La facies se forma debido a un evento regresivo ubicado al tope de una secuencia carbonática transgresiva.

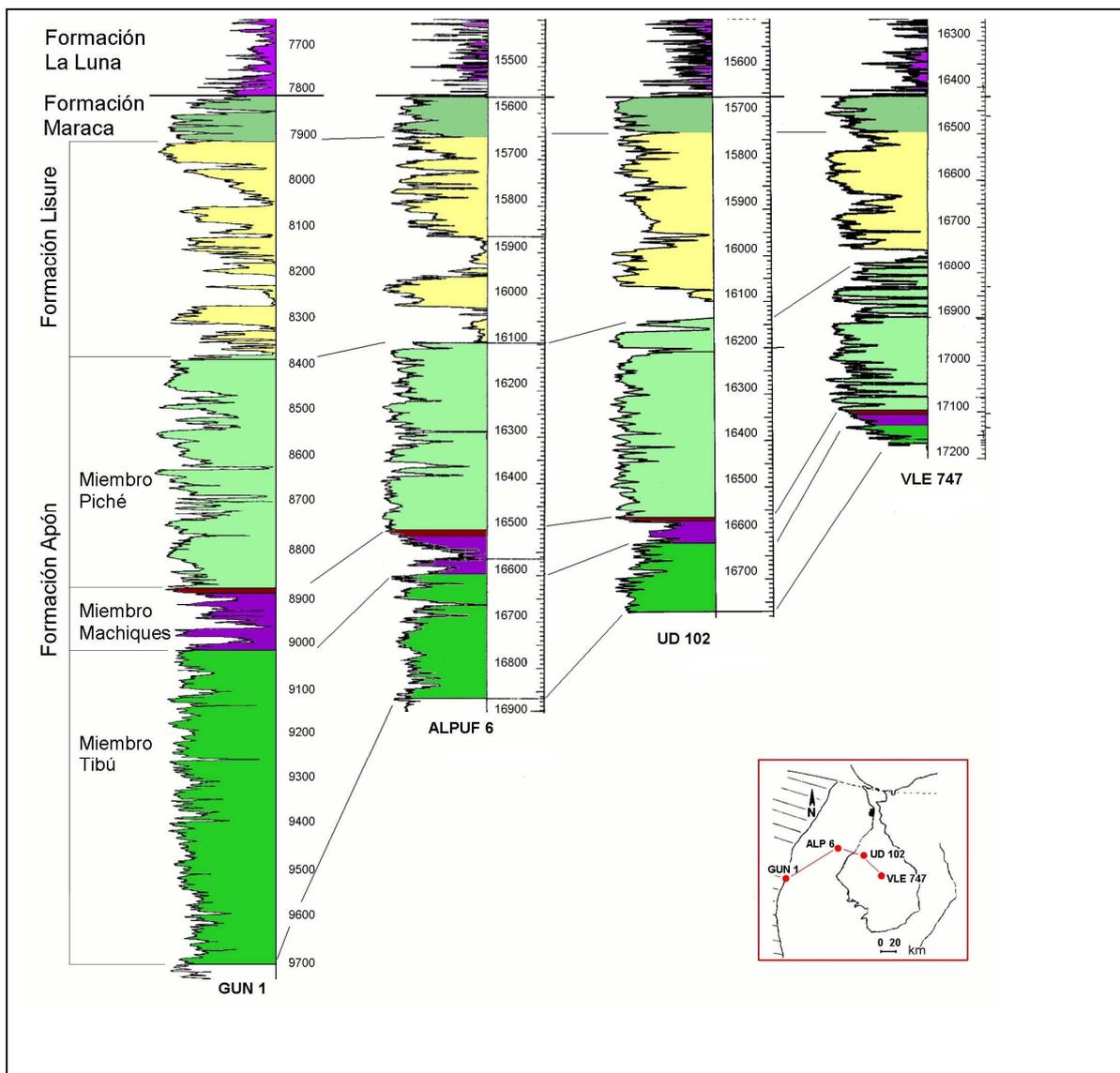


Figura 79. Ubicación estratigráfica de la facies de dolomita del Miembro Machiques. El evento regresivo que expuso la secuencia carbonática que marca el tope del Miembro Machiques generó el evento de dolomitización a lo largo de toda la cuenca. Dicha facies de dolomita se ha identificado a un mismo nivel estratigráfico en diversos pozos a lo largo de toda la cuenca, como lo muestra la correlación a partir de los registros gamma ray de los pozos GUARANI 1, ALPUF 6, UD 102 y VLE 747.

6. 7. Pozo ALPUF 6. Dolomitas del Miembro Piché.

Los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras de dolomitas del Miembro Piché correspondientes al pozo ALPUF 6 son presentados en las tablas 21 y 22.

Muestra	% Ca	% Mg	ppm Sr	ppm Ba	ppm Na	ppm K	ppm Fe	ppm Mn	ppm Zn
16180	20,7	12,95	197	113	105	120	422	133	122
16189	26,66	8,43	233	330	93	137	230	110	62
16191	21,22	9,88	205	302	102	157	387	108	64
16198	22,58	10,86	215	145	94	143	205	102	66
16223	19,98	11,87	238	202	138	324	291	113	218
Desv. Std	0,63	0,2	5	8	6	18	9	3	6

Tabla 21. Composición química de las muestras de dolomitas del Grupo Cogollo, Miembro Piché

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
16180	4,94	51,69	44,92
16189	2,95	66,58	29,23
16191	8,31	52,99	34,29
16198	3,87	56,38	37,67
16223	6,59	49,90	41,18

Tabla 22. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras de dolomitas del Grupo Cogollo, Miembro Piché

La facies de dolomitas del Miembro Piché, de acuerdo a los datos obtenidos, presentan similitudes y diferencias en comparación con las dolomitas del Miembro Machiques. Estas últimas, de acuerdo al estudio de las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en relación a la profundidad, se generaron claramente por ambiente de sabkha de grandes dimensiones debido a una regresión que abarcó toda la cuenca. Estas relaciones elementales son similares en las dolomitas de Piché en elementos como Sr, Na, K y Zn, lo que podría sugerir la influencia de ambientes de lagunas hipersalinas locales y

sabkhas en el proceso de dolomitización. Sin embargo, elementos como Ca, Mg, Fe y Mn presentan comportamientos que contrastan. En las dolomitas de Piché (pozo ALPUF 6), las concentraciones de Ca aumentan hacia el tope del intervalo estudiado, mientras que el Mg disminuye, lo que directamente se podría traducir en una mayor dolomitización hacia la base (todo lo contrario ocurre en las dolomitas del Miembro Machiques). Sin embargo tanto el aumento de Ca como la disminución del Mg hacia el tope no es tan pronunciado (gráficos 17 y 18), ya que las diferencias entre las concentraciones máximas y mínimas para ambos elementos no es tan significativa, por lo tanto, la dolomitización hacia la base es ligeramente mayor. Con respecto a elementos como Fe y Mn, éstos disminuyen en su concentración conforme aumenta la profundidad, comportamiento inverso al de estos mismos elementos en las dolomitas del Miembro Machiques (gráfico 20).

Los datos obtenidos para estas 5 muestras del pozo ALPUF 6 (Miembro Piché) permiten afirmar que estas dolomitas fueron formadas en ambientes de lagunas hipersalinas y/o sabkha locales (figura 82), ya que las concentraciones de los elementos Sr, Na, K y Fe, los cuales son los utilizados para determinar la evolución de las facies de dolomitas, son muy similares a las obtenidas para las muestras del Miembro Machiques (pozo ALPUF 6). Dichas concentraciones fueron de 259 ppm, 117 ppm, 204 ppm y 245 ppm para Sr, Na, K y Fe respectivamente, y para las muestras del Miembro Piché (pozo ALPUF 6) fueron de 218 ppm, 106 ppm, 176 ppm y 307 ppm.

Al igual que la facies de dolomitas del Miembro Machiques, los estudios petrográficos muestran que la dolomitización en el Miembro Piché ocurrió a partir de una caliza tipo mudstone y presenta cristales euhedrales dentro de una matriz de micrita. Esta facies no presenta continuidad lateral, por lo tanto, se formaron por eventos más locales y de menor alcance (figura 82), donde los procesos de dolomitización no fueron tan avanzados como en las dolomitas del Miembro Machiques. Esto se puede comprobar mediante los porcentajes de CaCO_3 y MgCO_3 , los cuales son en promedio, para las muestras estudiadas, 55,51 % y 37,47 % respectivamente, por lo que entran en el grupo A de la clasificación propuesta por Lumsden y Lloyd (1997), el cual abarca a dolomicritas o mudstone dolomitizadas con una composición cálcica.

6. 8. Pozo VLA 711. Dolomitas del Miembro Piché

Los resultados de los análisis químicos realizados a las muestras de dolomita del Miembro Piché correspondientes al pozo VLA 711 se presentan en las tablas 23 y 24.

Muestra	%Ca	% Mg	ppm Sr	ppm Ba	ppm Na	ppm K	ppm Fe	ppm Mn	ppm Zn
14513	22,55	7,68	239	185	154	601	3258	223	118
14517	23,67	8,86	222	170	132	430	1176	190	101
14518	22,92	10,50	234	299	152	586	1854	187	100
Desv. Std	0,63	0,2	5	8	6	17	9	3	6

Tabla 23. Composición química de las muestras de dolomitas del Grupo Cogollo, Miembro Piché

Muestra	% residuo	% CaCO ₃	% MgCO ₃
14513	35,86	56,31	26,65
14517	31,68	59,11	30,74
14518	33,29	57,23	36,44

Tabla 24. Porcentaje de CaCO₃, MgCO₃ y residuo en las muestras de dolomitas del Grupo Cogollo, Miembro Piché

No se realizaron gráficos de correlación ni correlación lineal para las muestras del pozo VLA 711, ya que el número de muestras (3) es muy pequeño y la diferencia de profundidad entre la muestra más somera y la más profunda es de solo 4 pies, por lo que el intervalo en pies cubierto por el muestreo es muy corto como para establecer tendencias de comportamiento de los elementos con respecto a la profundidad.

Se observan grandes diferencias entre las dolomitas del Miembro Piché del pozo ALPUf 6 y las dolomitas del Miembro Piché del pozo VLA 711. Esto se debe principalmente a la ubicación de ambos pozos dentro de la Cuenca de Maracaibo. Como ya se explicó dentro de la geología regional del Grupo Cogollo, el espesor de éste va disminuyendo hacia el sureste de la cuenca. Es por esto que en el pozo VLA 711, el cual se encuentra en el Lago

de Maracaibo, está ubicado en un ambiente que para el momento de la sedimentación estaba más cerca de las antiguas líneas de costa que el pozo ALPUF 6, el cual se encuentra muy cerca de Perijá. Por esto, el Grupo Cogollo hacia el área de Los Andes y el Sur del Lago de Maracaibo (donde está ubicado el Pozo VLA 711) posee una mayor influencia de sedimentación derivada de la línea de costa. Esto se puede corroborar por el gran contenido de material siliciclástico presente en las muestras estudiadas del pozo VLA 711, las cuales poseen un promedio de 33,6 %, valor muy superior al contenido de siliciclásticos dentro de las muestras del pozo ALPUF 6 pertenecientes al Miembro Piché, el cual es de 8,1 %.

La dolomitización en las muestras del Miembro Piché es mayor en las muestras del pozo ALPUF 6, debido a la menor concentración promedio para Ca y mayor para el Mg con respecto a las muestras del pozo VLA 711. A su vez, las muestras de este último pozo presentan concentraciones promedio de Fe muy superiores, igualmente para Mn, Na y K, lo que refleja el mayor contenido de clásticos terrígenos.

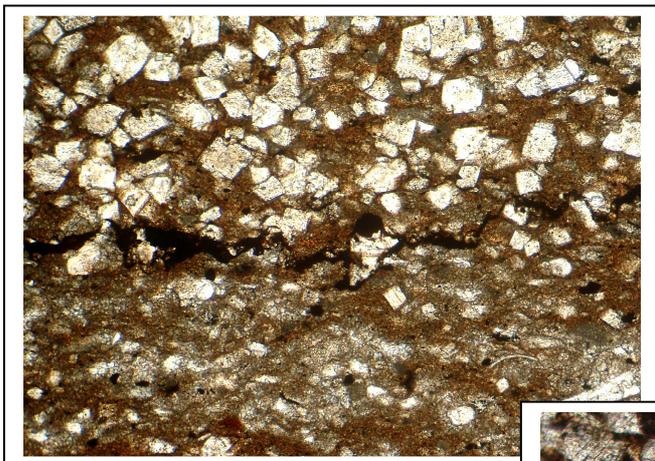


Figura 80. Contacto en las calizas pelágicas del Miembro Machiques con el inicio de las facies de dolomitas suprayacentes. Cristales euhedrales dentro de una matriz de micrita. Núcleo TOTUMO 3.

1 mm

Figura 81. Facies de dolomitas regionales del tope de Machiques sin porosidad. Predominan los cristales euhedrales. Textura euhedral. Núcleo TOTUMO 3.

1 mm

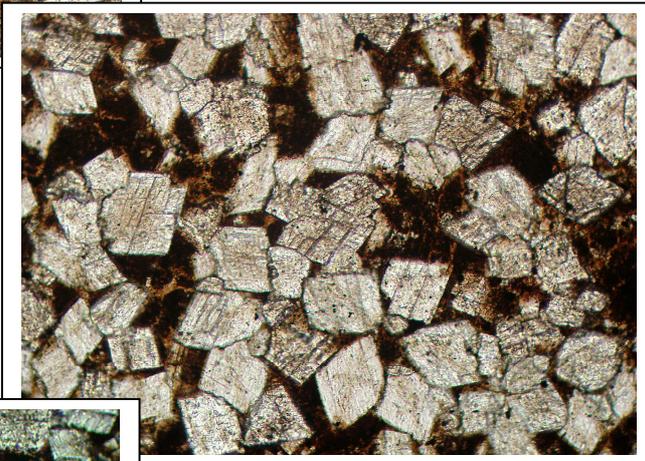


Figura 82. Facies de dolomitas hacia en el tope del Miembro Machiques con porosidad de canal, la cual se deriva de un incremento en la fractura original. Cristales euhedrales. Núcleo TOTUMO

1 mm

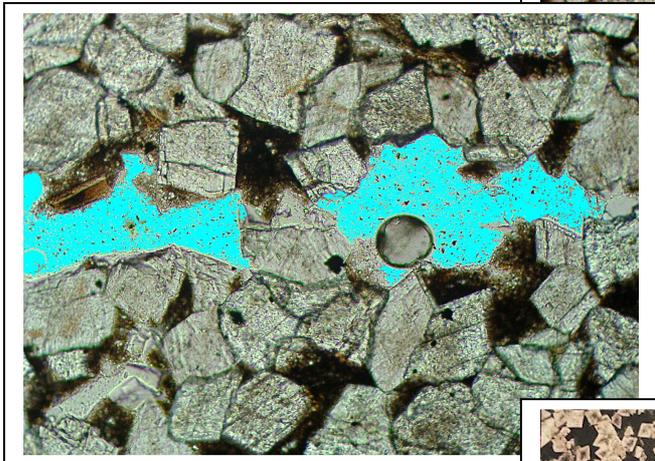
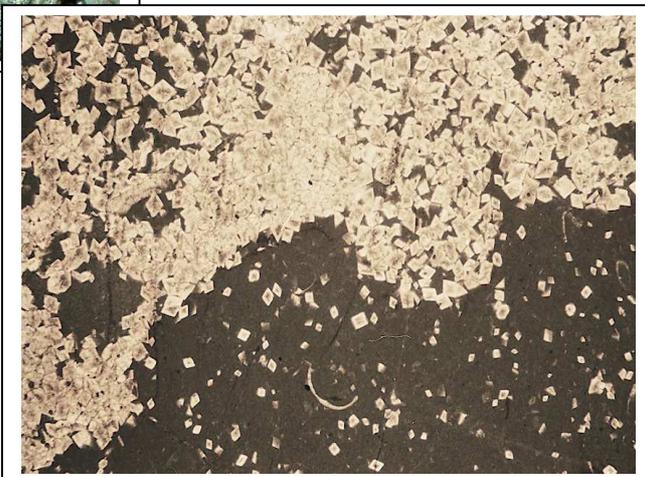


Figura 83. Facies de dolomita de aparición aleatoria en cuanto a la posición estratigráfica. Cristales euhedrales. Mudstone dolomitizada. Miembro Piché. Núcleo TOTUMO

1 mm



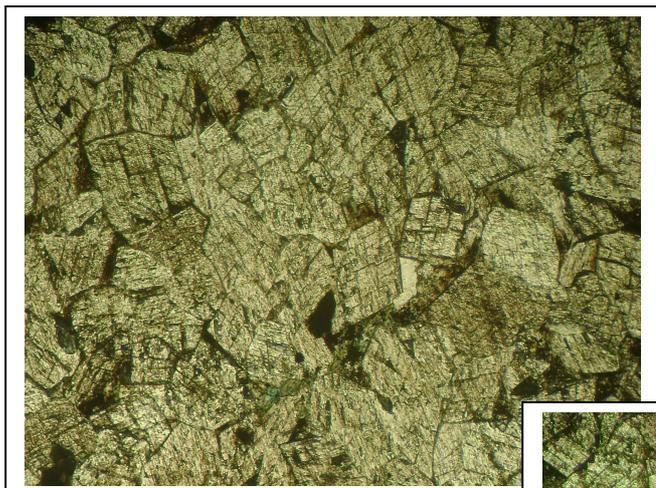


Figura 84. Facies de dolomitas masivas (sin contenido de micrita) pertenecientes al tope del Miembro Machiques. Cristales euhedrales y subhedrales, textura planar subhedral. Núcleo UD 700.

1 mm

Figura 85. Facies de dolomitas masivas pertenecientes al tope del Miembro Machiques. Fotografía tomada con nicoles cruzados. Cristales con extinción unitaria. Núcleo UD 700.

1 mm

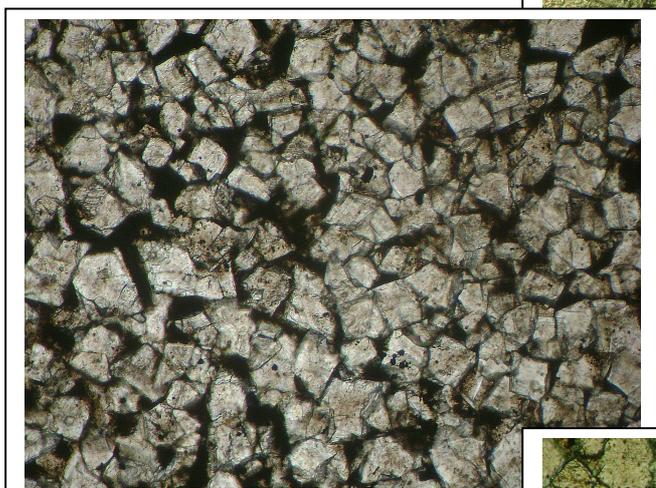
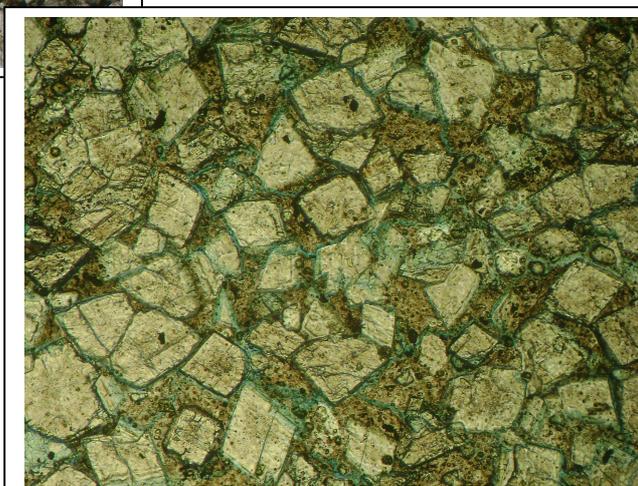


Figura 86. Dolomitas ubicadas hacia el tope del intervalo dolomitizado. Bajo contenido de micrita. Textura euhedral-planar subhedral. Miembro Machiques. Núcleo SOL 6.

1 mm

Figura 87. Dolomitas ubicadas en la zona intermedia del intervalo dolomitizado. Aumenta el contenido de micrita con respecto a la figura anterior. Porosidad producto de microfracturas. Cristales euhedrales. Miembro Machiques. Núcleo SOL 6.

1 mm



6. 9. Comparación Holoceno-Cretácico

En la tabla 25 se presentan las concentraciones promedio de los elementos determinados para las muestras tanto de núcleo como de sedimento.

Elemento	Francisquí Medio	Machiques ALPUF 6	Piché ALPUF 6	Piché VLA 711
% Ca	28,94	21,88	22,22	23,05
% Mg	5,50	10,59	10,79	9,01
ppm Sr	3148	259	218	231
ppm Ba	105	395	219	218
ppm Na	2197	117	106	146
ppm K	492	204	176	539
pm Fe	111	245	307	2096
pm Mn	90	120	113	200
ppm Zn	53	87	107	106

Tabla 25. Concentraciones promedio de los elementos determinados en las muestras de núcleo y sedimento.

Por medio de la tabla se puede observar las variaciones en la composición química entre las diversas facies de sedimentos calcáreos del archipiélago Los Roques y las facies de dolomitas del Grupo Cogollo. Las concentraciones de elementos como el Sr, Na y K son notablemente mayores en los sedimentos del Reciente, y éstos van decayendo progresivamente a lo largo de los procesos diagenéticos que involucran el enriquecimiento en Mg. Por su parte, las muestras de dolomitas del Cretácico presentan mayores concentraciones de Fe, Mn, Zn y Ba, los cuales se encuentran en muy bajas concentraciones en el agua de mar, por lo que el enriquecimiento de las dolomitas en estos elementos se produce durante el soterramiento. Según Veizer (1983), las dolomitas formadas en ambientes marinos tienen una concentración de Fe y Mn entre 1 y 50 ppm, concentraciones muy inferiores a las mostradas por las facies de dolomitas del Grupo Cogollo. Kirmaci y Akdag (2005) sugieren que el enriquecimiento de las dolomias en Fe y Mn se produce por fluidos enriquecidos en estos elementos bajo condiciones reductoras durante la diagénesis de soterramiento. Por su parte, Nedeléc (2005), afirma que las variaciones en las concentraciones de Zn pueden ser usadas para inferir las condiciones redox del ambiente de sedimentación y sus altas concentraciones puede ser asociadas con la

presencia materia orgánica. Las facies de dolomitas del Grupo Cogollo presentan un enriquecimiento en Zn en comparación a los sedimentos calcáreos del Holoceno, lo que indica un menor contenido de oxígeno en la diagénesis de soterramiento. A su vez, estos sedimentos presentan sus mayores concentraciones de Zn en las muestras con mayor contenido de materia orgánica, correspondientes a las tomadas en las adyacencias de la laguna hipersalina (área del sabkha donde disminuye la evaporación y aumenta el contenido de carbonatos microbiales y materia orgánica).

Las dolomitas del Miembro Machiques presentan un aumento en las concentraciones de Fe, Mn y Zn hacia la base, lo que indica que las condiciones reductoras fueron mayores hacia la base de este miembro. En las dolomitas del Miembro Piché el Zn aumenta en su concentración hacia la base del intervalo de muestras estudiado, y por el contrario, el Fe y Mn disminuyen hacia la base y aumentan hacia el tope, por lo que las muestras de menor profundidad presentan mayor alteración por fluidos ricos en Fe y Mn durante el soterramiento.

Las concentraciones de Sr pueden aportar información acerca de la composición mineralógica precursora de las dolomitas (Banner, 1995), en el caso del Sr, y el Na y K permiten reconstruir las condiciones de salinidad durante el enriquecimiento en Mg por parte del sedimento (Sass and Katz, 1982; Staudt et al., 1993). Por esto, los sedimentos calcáreos formados en ambientes hipersalinos están enriquecidos en Sr, Na y K, con respecto a los formados en ambientes de agua dulce o zona de mezcla de aguas. Sin embargo, la diagénesis generada por aguas meteóricas genera disminución en la concentración de estos elementos debido a los eventos de disolución y recristalización (Land et al., 1975; Walls et al., 1979; Allan and Mattheus, 1982; Holail et al., 1988; El-Hinnawi and Loukina, 1993). Todo esto se puede observar en los datos de las concentraciones de los elementos determinados tanto para las facies de sedimentos como de dolomitas del Cretácico. Las dolomitas del Cretácico en estudio, originadas en ambientes de lagunas hipersalinas y sabkha, presentan menores concentraciones de Sr, Na y K con respecto a los sedimentos calcáreos, ya que éstos van disminuyendo en su concentración durante la diagénesis en soterramiento. Dolomitas de origen hipersalino del Cretácico de la Formación Gabal Ataq, Egipto, presentan concentraciones de Sr con promedio de aproximadamente 300 ppm (Wanas, 2001). Estas concentraciones se asemejan a las

reportadas por Land y Hoops, (1973) y Land (1980). Esto permite corroborar un origen hipersalino a las facies de dolomitas del Grupo Cogollo, también del Cretácico, ya que las concentraciones de Sr son muy similares.

La interpretación sobre el origen del contenido de sodio en las dolomitas es complicada, ya que las altas concentraciones de este elemento pueden atribuirse no solo a las inclusiones de halita (NaCl) sino también a la expulsión de Na^+ durante el soterramiento por compactación de minerales de arcilla (Akçay et al., 2003). Este es el caso de las dolomitas del Miembro Piché del pozo VLA 711, cuyas muestras presentan un aumento tanto en la concentración de Na como en las de Fe y Mn, debido a un aumento en el contenido de sedimentos clásticos, principalmente de illita (Akçay et al., 2003).

Las concentraciones de Sr en dolomitas del Reciente, formadas en ambientes hipersalinos, son entre 500 a 700 ppm (Bein and Land, 1983). Las concentraciones inferiores a 300 ppm de Sr presente en las dolomias del Grupo Cogollo son indicativas de procesos de recristalización durante el soterramiento, y la pérdida de este elemento se debe a la purificación que sufren los cristales de dolomita durante la recristalización (Land, 1985; Baker and Burns, 1985; Mazullo, 1992., Malone et al., 1996). También hay pérdida de Na y K durante este proceso.

Resultados obtenidos por Suzuki et al (2005) mostraron similitudes en el comportamiento entre el Na y Sr. Estas facies de dolomitas, al igual que las presentes en el Grupo Cogollo, tienen mayores concentraciones de estos elementos a medida que aumenta la concentración de Ca. Por el contrario, el enriquecimiento de las dolomitas en Mg genera una facies más estequiométrica en cuanto a la relación Mg/Ca y con una menor concentración tanto de Na como de Sr.

En los gráficos 25, 26, 27 y 28 (ver apéndice) se observa como las dolomitas del Miembro Machiques (pozo ALPUF 6) son más cálcicas hacia la base debido a la disminución en la concentración de Mg, acompañada por el aumento de Sr y Na. Esta facies también presenta sus mayores concentraciones de Fe, Mn y Zn hacia la base. Todo esto indica que la dolomitización fue avanzando progresivamente desde la base hacia el tope, y con la entrada del Mg, hay disminución en las concentraciones de Sr, Na, K, Fe, y Mn hacia el tope.

Sperber et al., (1984) sugirieron que la dolomitización de calizas en ambientes diagenéticos cerrados genera dolomitas enriquecidas en Ca con respecto a Mg, ya que la

calcita magnesiana se disuelve y reprecipita dentro de la misma roca en forma de calcita o dolomita. Por el contrario, dolomitas formadas en ambientes diagenéticos abiertos con continua disolución y precipitación de los minerales de carbonato, genera facies más estequiométricas en cuanto a la relación Mg/Ca. Esto se refleja claramente en los porcentajes tanto de CaCO_3 como MgCO_3 dentro de las muestras de núcleo estudiadas. El tope del intervalo de muestras estudiado del núcleo ALPUF 6 del Miembro Machiques presenta las mayores concentraciones de MgCO_3 dentro de las facies de dolomitas estudiadas, mientras que las dolomitas del Miembro Piché son más cálcicas ya que fueron generadas en ambiente de sabkha más aislados.

La concentración de Ba, al igual que la de Sr, dentro de las muestras de sedimentos en estudio, disminuye debido a la diagénesis por aguas meteóricas en el ambiente de sabkha. Sin embargo, en las muestras de dolomitas, y contrario al comportamiento del Sr, Na y K, el Ba se encuentra en mayores concentraciones con respecto a los sedimentos del Reciente. Dekov et al., (2006) reportaron dolomitas con concentraciones de Ba de 140 ppm. Tanto en la bibliografía como en las publicaciones consultadas no hay datos de concentración de Ba que permita hacer una comparación con las concentraciones obtenidas en este trabajo de investigación.

Los fluidos dolomitizantes que entran en contacto durante el soterramiento con plataformas carbonáticas pueden introducir concentraciones relativamente bajas de Mg^{2+} en comparación con las altas concentraciones de Mg^{2+} presente en los fluidos de los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas (Morrow, 1982; Land, 1985). Por lo tanto, las dolomitas del Grupo Cogollo en estudio se formaron a partir de procesos superficiales, donde comenzó el enriquecimiento de los sedimentos en Mg y una vez iniciado el soterramiento, estas facies han pasado por procesos diagenéticos que han modificado su composición química y mineralógica. La dolomita es un mineral capaz de reequilibrarse varias veces durante su historial de soterramiento debido a cambios en las condiciones de presión y temperatura (Land, 1985; Warren, 1989, 1990; Gregg and Shelton, 1990; Gregg et al., 1992; Suchy et al., 1996; Reinhold, 1998).

Capítulo 7. Conclusiones y Recomendaciones

7. 1. Conclusiones

En los ambientes de sabkha y lagunas hipersalinas de los cayos Francisquí Medio, Francisquí Abajo y Pirata se están conjugando parámetros geológicos, geoquímicos, biológicos, geomorfológicos, hidrológicos y cinéticos necesarios para que se genere el enriquecimiento paulatino en magnesio de sedimentos preexistentes de aragonito y calcita magnesiana que conlleva a la formación de dolomita singenética.

En los ambientes de sabkha de los cayos en estudio, los mecanismos hidrológicos de flujo y reflujo de aguas enriquecidas en Mg y ascenso evaporativo, generan fluidos enriquecidos en Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} , los cuales ascienden a través de la secuencia sedimentaria del sabkha y producen la precipitación inorgánica de calcita magnesiana en la capa más superficial de sedimentos dentro de la secuencia. Dicha capa, debido a las altas tasas de evaporación con formación de minerales de evaporitas, se presenta como una costra cristalina parcialmente litificada de aproximadamente 2 centímetros de espesor, la cual es característica de los diversos ambientes de sabkha del Holoceno donde ocurre la formación de protodolomita y dolomita singenética. La precipitación de calcita magnesiana en el ambiente supramareal representa un proceso gradual de enriquecimiento en Mg de los sedimentos de $CaCO_3$ que conllevará en un futuro geológico cercano, probablemente menos de 1.000 años, a la formación de dolomita singenética en los sedimentos que marcan el tope de la secuencia de sedimentos del sabkha.

Los fluidos enriquecidos en Mg^{2+} con respecto a Ca^{2+} se generan debido a una combinación de factores hidrológicos, químicos y biológicos. El mecanismo hidrológico de flujo y reflujo ubica al agua de mar dentro de la zona vadosa de los sabkhas en estudio y el ascenso evaporativo hace que estos fluidos atraviesen toda la secuencia de sedimentos del sabkha. La acción de colonias de bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas y sus productos minerales y orgánicos, los cuales infrayacen a la costra superficial dentro del sabkha, aportan al enriquecimiento en Mg^{2+} de los fluidos en ascenso, los cuales una vez ubicados cerca de la superficie y debido a las altas tasas de evaporación, producen la precipitación de

minerales de evaporitas, principalmente yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), con lo cual aumenta aún más la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ para generar la sobresaturación con respecto a la calcita magnesiana y dolomita.

El inicio del enriquecimiento en Mg dentro de las fases minerales del sabkha supramareal se genera por una serie de procesos diagenéticos que conllevan a cambios en la composición química y mineralógica de los sedimentos desde la línea de playa hasta el ambiente supramareal, transición que está marcada por un aumento en la proporción de sedimentos de aragonito con respecto a calcita magnesiana, esta última de origen inorgánico. Los procesos diagenéticos que generan disolución y reprecipitación de las fases minerales, conllevan a una disminución de Ca y Sr, y a un aumento de Mg, Na, K y Zn en los sedimentos del sabkha con respecto a los presentes en la línea de playa, lo que marca el inicio de la conversión tanto mineralógica como química de los sedimentos de CaCO_3 en sedimentos de $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.

Dentro de la facies de estromatolito intramareal que rodea a la laguna hipersalina del cayo Pirata hay formación de protodolomita o dolomita cálcica, la cual ocurre a partir de un proceso de reemplazo de micrita compuesta por aragonito (principalmente) y calcita magnesiana. La presencia de dolomita singenética dentro de esta facies se da como resultado de la actividad bacteriana, principalmente de las cianobacterias y las bacterias sulfato reductoras, las cuales gracias a sus procesos metabólicos generan la biomineralización de CaCO_3 , principalmente como micrita, la cual es reemplazada en zonas localizadas por dolomita cálcica gracias a la combinación de la precipitación de yeso y de la influencia de las bacterias sulfato reductoras, las cuales fijan en las superficies de sus células a los cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} , lo que propicia la adsorción del ión CO_3^{2-} y genera la nucleación de dolomita.

El proceso de reemplazo de CaCO_3 por MgCO_3 y la ocurrencia de yeso es mayor hacia la base del estromatolito, lo que indica una mayor actividad de las bacterias sulfato reductoras y mayores condiciones de salinidad y evaporación. La identificación de las áreas con inicio de la dolomitización están asociadas a la precipitación de yeso lenticular y en forma de

cemento, lo que propicia la nucleación de la dolomita gracias al aumento localizado de la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} , proceso influenciado por las bacterias sulfato reductoras. Por su parte, la micrita generada a partir de la actividad tanto de las cianobacterias como por las bacterias sulfato reductoras es un producto inducido por las actividades metabólicas de estos microorganismos. En cambio, la precipitación de los cementos fibroso y botroidal de aragonito, así como el reemplazo de aragonito-calcita magnesiana por dolomita cálcica, son procesos inorgánicos pero influenciados por la actividad bacterial. La precipitación de yeso en los espacios porosos también es un proceso inorgánico y se da como respuesta a las altas tasas de evaporación y a la sobresaturación de las especies químicas en solución.

Las facies de dolomitas estudiadas dentro de la Formación Apón del Grupo Cogollo, en los miembros Machiques y Piché, se formaron por procesos diagenéticos que se iniciaron en superficie y que posteriormente por procesos de recristalización en soterramiento han ido evolucionando hacia dolomitas con una mayor relación estequiométrica en cuanto a la relación molar entre $CaCO_3$ y $MgCO_3$ en comparación con los estadios iniciales de los procesos de reemplazo.

La facies de dolomitas del Miembro Machiques se formó por una regresión marina que generó la exposición del tope de la secuencia transgresiva, lo que originó un gran ambiente de sabkha y activó los procesos de evaporación y de diagénesis superficial que conllevaron al enriquecimiento en Mg de las facies de carbonato ricas en micrita. La presencia de facies de carbonatos tipo mudstone con alto contenido de materia orgánica infrayaciendo a las dolomitas en estudio, las relaciones y variaciones en las concentraciones de los elementos químicos determinados desde la base hacia el tope de la secuencia estudiada, el enriquecimiento en $\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$ con respecto a $\delta^{16}O$ y $\delta^{12}C$ y la ubicación de la facies a un mismo nivel estratigráfico dentro de toda la Cuenca de Maracaibo, permite afirmar que esta facies de dolomitas se generó por procesos de diagenéticos iniciados en superficie.

Las facies de dolomitas del Miembro Piché se generaron en ambientes de sabkhas más localizados y de menor alcance debido a su aparición aleatoria dentro del registro estratigráfico y a las relaciones de elementos mayoritarios y traza, así como en el contenido

de CaCO_3 y MgCO_3 dentro de la secuencia en estudio y en comparación con la facies de dolomitas del Miembro Machiques y otras facies reportadas por diversos autores. La composición química de esta facies varía de acuerdo a su ubicación dentro de la cuenca, aumentando el contenido de MgCO_3 en las muestras del pozo ALPUF 6, ubicado para el momento de la sedimentación en un ambiente de plataforma somera sin influencia de la línea de costa. Las muestras del pozo VLA 711, ubicado al sureste del pozo ALPUF 6 y que para el momento de la sedimentación tuvo más influencia de la sedimentación derivada de la línea de costa, presentan un menor contenido de MgCO_3 y una mayor concentración de Ca, Fe, Mn, Na y K.

Los estudios realizados tanto para los sedimentos del Holoceno en el Archipiélago Los Roques y las facies de dolomitas del Grupo Cogollo, permiten afirmar que los procesos que generan la dolomitización de un volumen considerable de sedimentos de CaCO_3 se inician en superficie y a partir de una facies de carbonato rica en micrita. A su vez, los sucesivos procesos de recristalización que sufren los cristales de dolomita no solo generan el aumento del Mg con respecto al Ca, sino la disminución progresiva en la concentración de elementos como el Sr, Na y K, combinado con el aumento en las concentraciones de Fe, Mn y Zn. Estos cambios químicos marcan el reequilibrio de los cristales de dolomita ante las nuevas condiciones de presión y temperatura.

7. 2. Recomendaciones

Utilizar la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido en muestras del estromatolito intramareal para obtener imágenes detalladas sobre el tamaño y forma de los cristales de protodolomita, así como su composición química. Igualmente para la micrita dentro de esta facies, obtener imágenes SEM que permitan establecer diferencias en cuanto al tamaño cristalino y composición química de los productos de las cianobacterias y las bacterias sulfato reductoras.

Realizar en los ambientes de sabkha en estudio, un muestreo que comprenda los 50 centímetros que marcan el tope de la secuencia para posteriormente, por medio análisis químicos, determinar el contenido de CaCO_3 y MgCO_3 a lo largo del intervalo, lo que conllevará a la determinación de la presencia o no de fases de protodolomita en sedimentos no superficiales formadas por la combinación de la actividad de bacterias sulfato reductoras, oxidación anaeróbica del metano y metanogénesis.

Igualmente y para la facies de dolomitas de los miembros Machiques y Piché, usar la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para obtener detalles acerca de la nucleación, crecimiento de los cristales y la composición química de éstos y de la matriz de micrita.

Bibliografía

- Akcay, M., Ozkan, H.M., Spiro, B., Wilson, R., Hoskin, P.O., (2003). Geochemistry of a high-T hidrothermal dolostones from the Emirli (Odemis, western Turkey) Sb-Au deposits. *Mineral. Mag.* 67, 671-688.
- Aguerrevere, S. E., López, V. M. (1938). The Geology of the Island Gran Roque (Federal Dependencias) and its phosphate deposits. *Bol. Geol. Y Min.* Vol. 2, N° 2, p. 155-181.
- Al-Farraj, A., 2005. An evolutionary model for sabkha development on the north coast of the UAE, *Journal of Arid Environments*, v. 63, p. 740
- Alsharhan, A.S., and Kendall, C.G.St.C., 2003. Holocene coastal carbonates and evaporites of the southern Persian Gulf and their ancient analogues, *Earth-Science Reviews*, v. 61, p. 191
- Asquith, R. G. (1979). *Subsurface Carbonate Depositional Models: A Concise Review*. The Petroleum Publishing Company. 121 p.
- Audemard, F. (1982). Geology and cooper mineralization of the La Quinta Formation, Sierra de Perijá, Western Zulia, Venezuela. MSC Thesis. Colorado School of Mines, U.S.A. 75 p.
- Baker, P. A., and Kastner, M., (1981). Constrains on the formation of sedimentary dolomite: *Science*, v. 213, p. 214-216.
- Banner, J. I., (1995). Aplication of the trace elements and isotope geochemistry of strontium to studies carbonate diagenesis. *Sedimentology* 42, 97-113.
- Bathurst, R., (1971). *Carbonate sediments and their diagenesis*. Second Enlarged Edition. Elsevier.
- Bartok, P., Reijers, T.J.A. Y Hasz, I. (1981). Lower Cretaceous Cogollo Group, Maracaibo Basin, Venezuela. *Sedimentology, diaganesis and petrophysics*. AAPG. Vol 65, N° 6, p. 1110-1134.
- Boggs, S. (1992). *Petrology of sedimentary rocks*. Macmillan Publishing Company.
- Chilingar, G. V., Bissel, H. J. y Wolf, K. H., (1979). Diagenesis of carbonate sediments and epigenesis (or catagenesis) of limestones. En. *Diagenesis in*

sediments and sedimentary rocks. *Developments in sedimentology* 25^a. Ed. G. Larsen y G. V. Chilingar. Elsevier. P. 247-422.

- Decho, A. W. (2009). Overview of biopolymer-induced mineralization: What goes on in biofilms?. *Ecological Engineering*. doi: 10.1016/j.ecoleng.2009.01.003.
- Deffeyes, K .S., Lucia, F .J. y Weyl, P. K. (1965). Dolomitization of Recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire Netherlands, Antilles. En: *Dolomitization and Limestone Diagenesis*. (Ed: L.C. Pray y r.c. Murray). Soc. of Econ. Palentologist and Mineralogist. Spec. Pub. 13, p. 71-87.
- Dewey, J. F. Y Pindell, J.L. (1985). Neogene block tectonics of Eastern Turkey and Northern South America: Continental applications of the finite difference method. *Tectonics*. Vol 4. p. 71-63
- Feldmann, M. (1997). Stromatolitic laminae formation and carbonate precipitation associated with microbial mats from modern Bahamian enviroments. *Facies*, 36, 200-203.
- Friedman, G. M., (1980). Dolomite is an evaporate mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the red sea. *SEPM Special Publication No. 28*, p. 69-80.
- Folk, R. L. (1974). *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Co. Austin, Texas. p. 159.
- Ford, R. Y Houbolt, J. J. H. T. (1963). *Las microfacies del Cretáceo de Venezuela Occidental Internat. Sed. Petrol. Serv. Vol 6*, 67 p., 105 lám. Holanda.
- Füchtbauer, H. (1974). *Sediments and sedimentary rocks 1*. Halsted Press Division.
- Garner, A. H. (1926). Suggested nomenclature and correlation of geological formations in Venezuela. *Amer. Inst. Min. Metall. Eng. Trans.*, p. 677-684.
- Goldsmith, J. R., Graf, D. L., (1958). Structural and compositional variations in some natural dolomites: *Jour. Geol.*, v. 66, p. 678-692.
- Gonzalez De Juana, C., Iturralde De Orozema, J. Y Picard Cadillat, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones FONINVES. Tomos I y II.
- Gonzalez-Muñoz, M. T., Ben Chekroun, K., Ben Aboud, A., Arias, J. M., y Rodríguez-Gallego, M., (2000). Bacterially induced Mg-Calcite formation: Role of

Mg²⁺ in development of cristal morphology. *Journal of sedimentary research*, Vol. 70, No. 3. p. 559-564.

- Gregg, J and Sibley, D., (1984). Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. *Journal of Sedimentary Petrology*, V. 54, p. 908-931.
- Gregg, J. M., Howard, S. A., and Mazullo, S. J. (1992). Early diagenetic recrystallization of Holocene (< 3000 years old) peritidal dolomites, Ambergris Cay, Belize. *Sedimentology*, v. 39, p. 143-160.
- Hsü, K. J. (1967). Chemistry of dolomite formation. Elsevier Dev. Sediment. 9b, 169-191.
- Hsü, K.J., Schneider, J. (1973). Progress report on dolomitization hydrology of Abu Dhabi Sabkhas, Arabian Gulf. En: *The Persian Gulf, Holocene carbonate sedimentation and diagenesis in a shallow epicontinental sea.* (Ed: B.H. Purser. Springer Verlag. p. 471.
- Hudec, P. (1974). Hot brines on Los Roques. *Science*. Vol. 185, p. 440-442.
- Jones, C. E., Jenkyns, H. C. (2001). Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and sea floor hydrothermal, activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, Vol. 301. pp. 112-140.
- Kirmaci, M.m Akdag, K., (2005). Origin of dolomite in the Lata Cretaceou-Paleocene limestones turbidites, Esatern Pontides, Turkey. *Sedimentary Geology*. 181. 39-57.
- Konhauser, K., (2007). *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Science Ltd.
- Land, L.A., (1967).Diagenesis of skeletal carbonates: *Jour. Sed. Petrology*, v. 914-930.
- Land, L. S., Hoops. G. K., (1973). Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the Sali salinity of diagenetic solutions. *J. Sediment. Petrol.* 43. pp 614-617.
- Land, L. S., Salem, M. R., Morrow, D. W., (1975). Paleohidrology of ancient dolomites : geochemical significances. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 59, 1602-1625.
- Land, L.S. (1985). The origin of massive dolomite. *J. Geol. Educ.* V 33, pp. 112-125.

- Larsen, G., Chilingar, G. V. (1979). Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks. Elsevier. 579 p.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela (1997). M.H.M. Dirección de Geología. Tercera Edición.
- Liddle, R. A. (1928). The Geology of Venezuela and Trinidad. J. P. MacGowan, Fort Worth, Texas, 552 p.
- Lippmann, F. (1973). Sedimentary Carbonate Minerals. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York.
- Lippmann, F. (1982). Stable and metastable solubility diagrams for the system CaCO_3 , MgCO_3 and H_2O at ordinary temperatures. Bull. Mineral, pp. 273-279.
- Logman, M. W. (1980). Carbonate Diagenetic textures from near surface diagenetic environments. AAPG. Vol. 64 (4): pp. 461-487.
- Lokier, S.W., and Steuber, T., 2007. Seasonal dynamics of a modern sabkha surface, Geophysical Research Abstracts, v. 9.
- Lucia, F. J. (1972). Recognition of evaporite-carbonate shoreline deposition. En. Recognition of Ancients Sedimentary Enviroments. Ed. J.K. Rigby y W. K. Hamblin. Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Publ., 16, p. 160-191.
- Lumsden, D. N., (1979). Discrepancy between thin sections and X-ray estimates of dolomite in limestone: Jour. Sed. Petrology, v, 49, p. 239-242
- Lumsden, D. N., y Lloyd, R. V., (1997). Three Dolomites. Journal of Sedimentary Research, Vol. 63, No. 3. p. 391-396.
- Machel, H., Mountjoy, E., (1986). Chemistry and environments of dolomitization. A Reappraisal. Earth Science Reviews, 23, p. 175-222.
- Machel, H. (2004). Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal. Geological Society. London. Pecial Publication. 235. 7-63.
- Macintyre, I. G., Prufert-Bebout, L., Reid, P. (2000). The role of endolitic cyanobacteria in the formation of lithified laminae in Bahamian stromatolites. Sedimentology. 47, 915-921.
- McKenzie, J. A., Hsü, K. J., Schneider, J. F. (1980). Movement of subsurface waters under the sabkha, Abu Dhabi, UAE, and its relation to evaporative dolomite genesis. SEPM Special Publication No 28, p. 11-30.

- McKenzie, J. A. (1981). Holocen Dolomitization of Calcium Carbonates Sediments from the coastal Sabkhas of Abu Dhabi, U.A.E. A Stable Isotope Study. *The Journal of Geology*. Vol. (89) 2. 185-198.
- Méndez B, J. (1979). Archipiélago Los Roques / Islas de Aves. Cuadernos LAGOVEN. 48 p.
- Méndez B, J. (1984). Los Roques: un ejemplo de sedimentación de carbonatos, morfología, sedimentología, organismos, mineralogía y geoquímica. Relación con Las Aves y La Blanquilla. Tesis Doctoral. Doctorado en Ciencias Geológicas. Universidad Central de Venezuela.
- Méndez B, J. (1985). Terrazas Submarinas del Frente Arrecifal en el Archipiélago Los Roques, Aves de Barlovento, Aves de Sotavento y La Blanquilla. V Congreso Latinoamericano de Geología. Bogotá.
- Méndez B, J. (1985). Sedimentos Periarrecifales en Los Roques, Las Aves y La Blanquilla. VI Congreso Geológico de Venezuela.
- Méndez B., J. (1989). Modelo depositacional del Grupo Cogollo. Talud externo, márgenes y plataforma. VII Congreso Geológico Venezolano. Tomo II. Barquisimeto. Venezuela. pp. 828-850.
- Méndez B., J. (1997). Sedimentación Marina y Terrazas Calcáreas durante los Interglaciales del Pleistoceno Medio y Tardío. Levantamiento Tectónico y Subsistencia en Venezuela. I Congreso Latinoamericano de Sedimentología. 1997.
- Méndez B., J. (1997) Sedimentación y porosidad en el Grupo Cogollo. Ambientes diagenéticos someros y su relación con las porosidades secundarias. VIII Congreso Geológico de Venezuela.
- Méndez B., J. (2007). Aspectos generales de la sedimentación del Grupo Cogollo durante el Aptiense y Albiense en la Cuenca del Lago de Maracaibo y Perijá. Venezuela. IX Congreso Geológico de Venezuela. Caracas.
- Méndez B., J. (2009). Carbonatos Sedimentarios. Imprenta Universitaria de la Universidad Central de Venezuela. 289 p.

- Méndez-Dot, J. (2008). Características geológicas y geoquímicas de dolomías, dolomitas y otras facies calcáreas del Cretácico y Holoceno en Venezuela. Tesis de Grado. Facultad de Ciencias, U.C.V.
- Milliman, J. (1974). *Marine Carbonates*. Springer-Verlag. p. 375.
- Moore, C. H. (1989). *Carbonate Diagenesis and Porosity*. *Developments in Sedimentology* 46. Elsevier. P. 338.
- Moore, T. S., Murray, R. W., Kurtz, A. C., y Scharg, D. P., (2004). Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. *Earth and Planetary Science Letters*, p. 141-154.
- Morrow, D.W., (1982). *Diagenesis 2. Dolomite: Part 2. Dolomitization models and ancient dolostones*. *Geosci. Can.* 9, 95-107.
- Muir, M., Lock, D., y von Der Borch, C., (1980). The Coorong model for penecontemporaneous dolomite formation in the Middle Proterozoic, McArthur Group, Northern Territory, Australia. *SEPM Special Publication No. 28*. p. 51-67.
- Nédélec, A., Affaton, P., France-Lanord, C., Charriere, A., Alvaro, J., (2005). *Sedimentology and chemostratigraphy of the Bwipe Neoproterozoic cap dolostones (Ghana, Volta Basin): A record of microbial activity in a peritidal environment*. *C. R. Geoscience*. Vol. 339. pp 223-239.
- Notestein, F. B. Hubman, C. W. Y Bowler, J. W. (1944). *Geology of the Barco Concession, Republic of Colombia, South America*. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, Vol. 55, N° 9, pp. 1165-1216.
- Patterson, R.J., and Kinsman, D.J.J., 1981. *Hydrologic Framework of A Sabkha Along Arabian Gulf*, *AAPG Bulletin*, v. 65, p. 1457
- Petrash, D. (2010). *Metal-enrichment in microbial carbonates: the role of carboxylated and biomacromolecules*. Master of Science Thesis. University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- Pindell, J.L. (1994). *Evolution of the Gulf of Mexico and the Caribbean: in Donovan S.K. and Jackson, T. A. (eds.) Caribbean Geology: an introduction*, University of the West Indies Publishers Association/University of the West Indies Press, Kingston, Jamaica, pp. 13-39.

- Pope, M., Grotzinger, J., y Schreiber, C., (2000). Evaporitic subtidal produced by in-situ precipitation: textures, facies associations, and temporal significance. *Journal of sedimentary research*, Vol. 70, No 5, p. 1139-1151.
- Reid, R. P., y Macintyre, I. G., (1998). Microboring versus recrystallization: further insight into the micritization process. *Journal of Sedimentary Research*. V. 70, No. 1, p. 24-28.
- Renz, O. (1959). Estratigrafía del Cretáceo en Venezuela occidental. *Bol. Geol.* Vol. 5, N° 10, pp. 3-48.
- Riding, R., (2000). Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial- algal mats and biofilms. *Sedimentology*. 47 (Suppl. 1). 179-214.
- Riding, R., (2011). Microbialites, stromatolites, and thrombolites. *Encyclopedia of Geobiology*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Heidelberg. Pp, 635-654.
- Robinson, P., (1980). Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestone and dolomites. *Chemical Geology*. Vol 28. pp. 135-146.
- Rod y Maync (1954). Revision of Lower Cretaceous: stratigraphy of Venezuela. *AAPG*, Vol 38, N° 2, pp. 193-283.
- Rodgers, K. A., Easton. A. J., Downes. C. I., (1982). The chemistry of carbonate rocks of Niue Island, South Pacific. *J. Geol.* 90. pp. 645-662.
- Rosen, M. R., and Coshell, L. (1992). A new location of Holocene dolomite formation, Lake Hayward, Western Australia. *Sedimentology*, V. 39, p. 161-166.
- Ross, M. y Scotese, C. (1988). A hierarchical tectonic model of the Gulf of México and Caribbean region. *Tectonophysics*, 155. pp. 139-168.
- Saas, E., Katz, A., (1982). The origin of platform dolomites: new evidence. *Am. J. Sci.* 282, 1184-1213.
- Salvador, A. (1986). Comments on Neogene Blocks Tectonics of Eastern Turkey and Northern South America. Continental applications of the finite difference method. *Tectonics*. Vol. 5. N 4. pp. 697-701.

- Santamaría, F. y Schubert, C. (1974). Geochemistry and Geochronology of the Southern Caribbean-Northern Venezuela. Plate Boundary. Geological Society of America Bulletin, V, 7, p. 1085 – 1098.
- Scholle, P. A. (1978). A color Illustrated Guide to Carbonate Rock Constituents, Textures, Cements, and Porosities. AAPG. Memoir 27.
- Scholle, P. A., y Ulmer- Scholle, D. S. (2003). A Color Illustrated Guide to the Petrography of Carbonate Rocks: grains, Textures, porosity, diagenesis, AAPG, Memoir 77.
- Schreiber, B. C y El Tabakht, M., (2000). Deposition and early alteration of evaporites. Sedimentology. 47 (Suppl. 1), 215-238.
- Schubert, C. Y Moticska, P. (1972). Reconocimiento geológico de las Islas Venezolanas en el Mar Caribe entre Los Roques y Los Testigos. Acta Científica Venezolana, P. 210-223.
- Sibley, D. (1980). Climatic control of dolomitization, Seroe Domi Formation (Pliocene), Bonaire, N. A. The Society of Economic Paleontologist and Mineralogist. SEPM Spacial Publications No 28.
- Sibley, D and Gregg, J., (1987). Classification of dolomite rock textures. Journal of Sedimentary Petrology. Vol. 57, No. 6, p. 967-975.
- Smith, L., Sagasti, G., (2003). Cogollo Reservoir Characterization Project. Final Report (no publicado). University of Miami. Smith Stratigraphic. Shell Venezuela.
- Sonnenfeld, P. (1973). Recent lagoonal carbonates in the Venezuelan Antilles. II Congreso Latinoamericano de Geología.
- Sperber, C.M., Wilkinson, B.H., Peacor, D.R., (1984). Rock composition, dolomite stoichiometry and rock/water reactions in dolomite carbonate rocks. J. Geol. 92. 609-622.
- Staudt, W., Oswald, . J., Schoonen, M.A.A., (1993). Determination of sodium, chloride and sulphate in dolomites: a new technique to constrain the composition of dolomitizing fluids. Chem. Geol. 107, 97-109.
- Sutton, F. A. (1946). Geology of the Maracaibo Basin, Venezuela, AAPG. Bull., Vol. 30., Nº 10, pp. 1621-1741.

- Suzuki, Y., Iryu, Y., Inagaki, S., Yamada, T., Aizawa, S., Budd, D (2006). Origin of atoll dolomites distinguished by geochemistry and crystal chemistry: Kita-daito-jima, northern Philippine Sea. *Sedimentary Geology*. Vol 183. pp 181-202.
- Teal, C. S., Mazzullo, J. J., y Bischoff, W. D., (2000). Dolomitization of Holocene shallow-marine deposits mediated by sulfate reduction and methanogenesis in normal-salinity sea water, northern Belize. *Journal of Sedimentary Research*, Vol 70, No 3, p. 649-663.
- Van Gemerden, H., (1993). Microbial Mat: A joint venture. *Marine Geology*, 113. pp. 3-25.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J., Bernasconi, ., Grujic, D., and Tien, A. J., (1995). Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, 377: 220-222.
- Vasconcelos, C., y McKenzie, J., (1997). Microbial mediation of modern dolomite precipitación and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Río de Janeiro, Brazil).
- Veizer, J., (1983). Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*, Soc. Econ. Paleont. Mineral. Short Course, vol. 10, pp. 3-1-3-100.
- Wanas, H.A., (2001). Petrography, geochemistry and primary origin of spheroidal dolomite from Upper Cretaceous/Lower Tertiary Maghra El-Bahari Formation at Gabal Ataqa, Northwest Gulf of Suez, Egipt.
- Warren, J. K., (2000). Dolomite: Ocurrance, evolution and economically important associations. *Earth Science Review*. Vol 52. pp 1-81.
- Wright, D. T., (1999). The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong Region, South Australia. *Sedimentary Geology*, 126: 147-157.
- Zambrano, E., Vasquez, E., Duval, B., Latreille, M., Y Coffinieres, B. (1971). Síntesis paleogeográfica y petrolera del occidente de Venezuela. *Memoria. Bol. Geol. Caracas. Pub. Esp. 1*. pp. 483-545.

Apéndice

Gráficos de correlación y correlación lineal. Cayo Francisquí Medio, Archipiélago Los Roques.

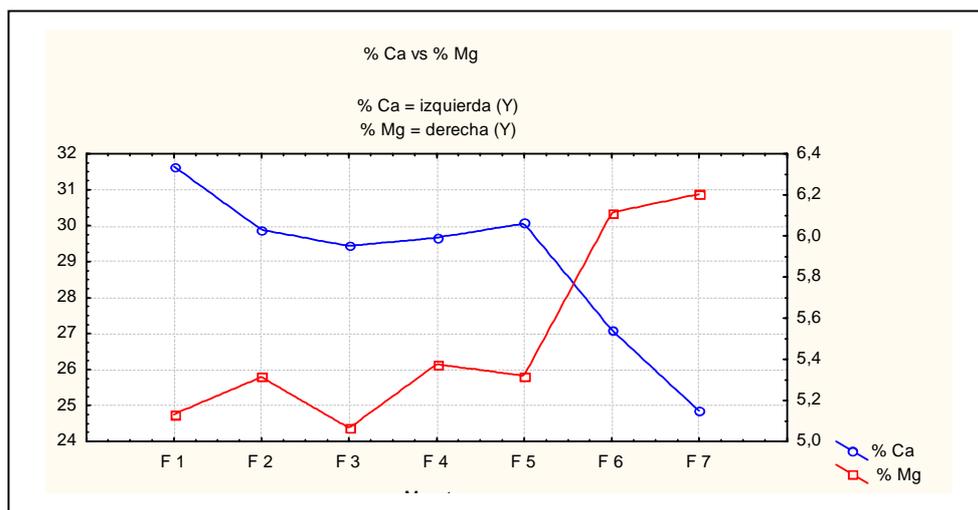


Gráfico 1. Correlación en función de la toma de la muestra: % Ca vs % Mg

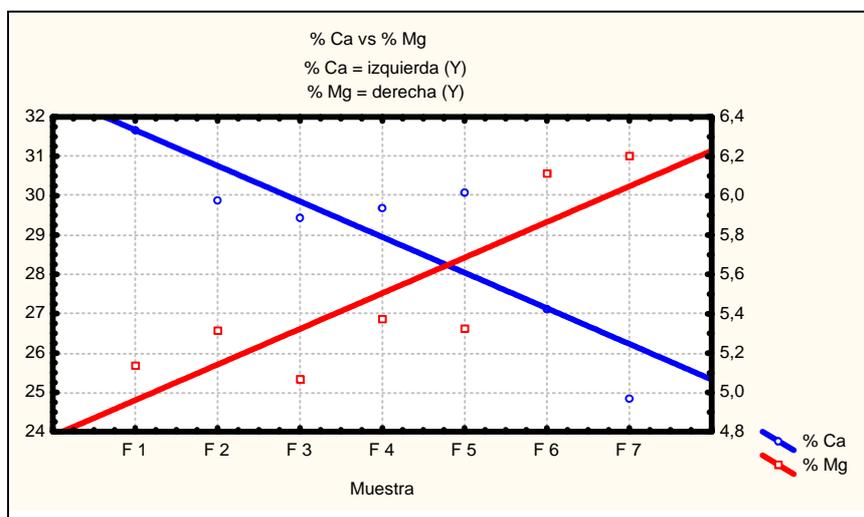


Gráfico 2. Correlación lineal en función de la toma de la muestra: % Ca vs % Mg

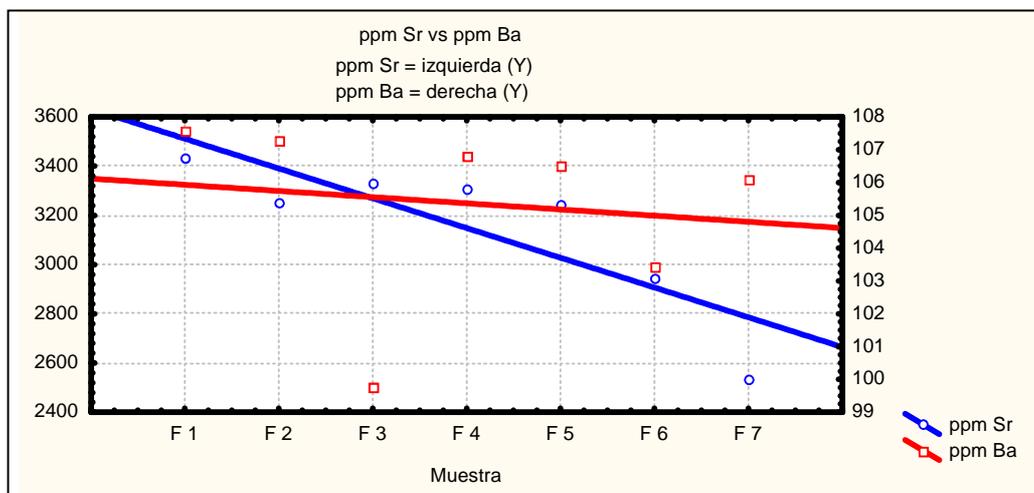


Gráfico 3. Correlación lineal en función de la toma de la muestra: ppm Sr vs ppm Ba

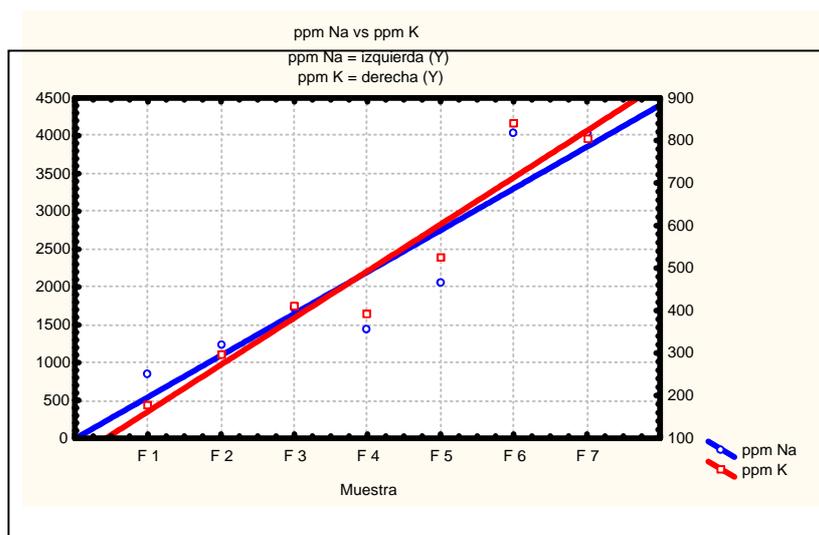


Gráfico 4. Correlación lineal en función de la toma de la muestra: ppm Na vs ppm K

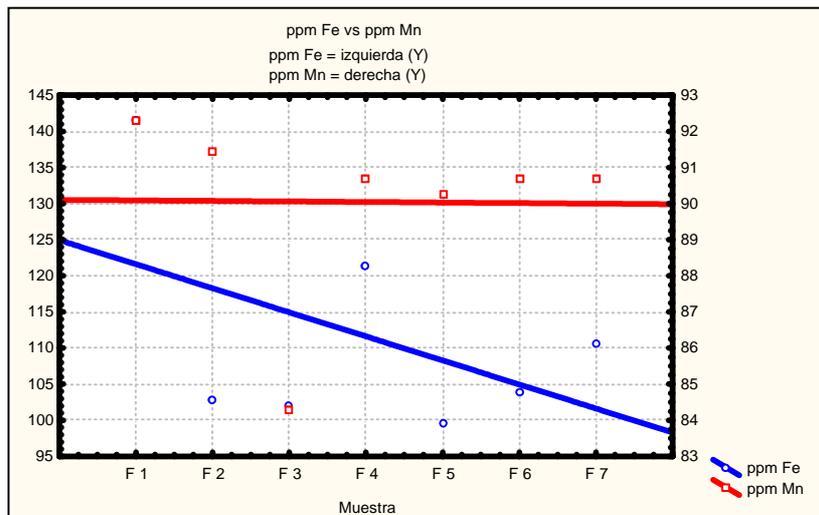


Gráfico 5. Correlación lineal en función de la toma de la muestra: ppm Fe vs ppm Mn

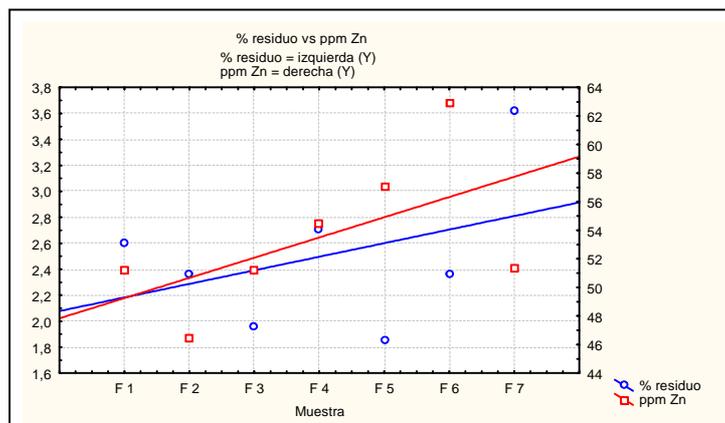


Gráfico 6. Correlación lineal en función de la toma de la muestra: % residuo vs ppm Zn.

**Descripción macroscópica de las muestras de sedimento del Archipiélago Los Roques.
Cayo Francisquí Medio**

F 1: muestra tomada en la línea de playa y compuesta por fragmentos de *Halimeda*, pelecípodos, gastrópodos y un mínimo de algas rojas. Tamaño de grano de arena gruesa a gránulos (figura 30).

F 2 y F 3: similar a F 1 pero de color más oscuro. Tamaño de grano arena gruesa a gránulos.

F 4: ya se comienza a observar la presencia de minerales evaporitas, ya que los fragmentos de los organismos están recubiertos por material derivado de la laguna hipersalina.

F 5: material tomado en las adyacencias de la laguna hipersalina, muy alterado con respecto a F 1, F 2 y F 3. El sedimento está mucho más disgregado.

Compuesto principalmente por *Halimeda*

F 6: material con granulometría similar a F 5, pero con mayor contenido de *Halimeda* y evaporados (figura 31).

F 7: similar a F 5 y F 6 en cuanto al contenido de *Halimeda* pero con la presencia de cristales de evaporitas. Los sedimentos se presentan como agregados, generados por la cementación temprana debido a la diagénesis.

Cayo Francisquí Abajo

FA 1: muestra tomada en la línea de playa, con porciones similares entre pequeños fragmentos de *Halimeda*, pelecípodos y gasterópodos. Algunas partículas oscuras (tal vez mangle). Tamaño arena gruesa.

FA 2: más fragmentada que FA 1. Tamaño de grano arena gruesa a media. Material derivado de FA 1.

FA 3: muestra compuesta por *Halimeda* (principalmente), pelecípodos y gasterópodos. Presenta cementación temprana (aragonito y calcita Mg).

FA 4: similar a FA 3 pero con la presencia de minerales evaporitas.

FA 5: material tomado en la laguna hipersalina, de color marrón oscuro y con cementación temprana. Tamaño de grano más fino que FA 3 y FA 4.

FA 6: similar a FA 5 pero con la presencia de materia orgánica.

FA 7: material derivado de costras de laguna. Se observan cristales blancos, beige y rosados y también materia orgánica.

FA 8: material derivado de costras de la laguna. Cristales de color beige. Mineralogía compuesta por agregados de yeso y halita.

Cayo Pirata

P 1: muestra compuesta por sedimentos tamaño arena gruesa a media (principalmente aragonito) y agregados cristalinos (mezcla de yeso, halita y fases carbonáticas) de hasta 4 mm de largo.

P 2: igual a Pirata 1 pero aumenta la proporción de agregados cristalinos, lo que indica un aumento de la salinidad y evaporación.

P 3: muestra formada por una costra parcialmente endurecida de aspecto cristalino. La difracción de rayos X indica que dicha costra está compuesta por aragonito, yeso y halita. A su vez el difractograma indica que hay fases minerales que están sufriendo cambios en su estructura cristalográfica a consecuencia de los procesos diagenéticos.

P 4: similar a Pirata 3 pero con un grado mayor de endurecimiento, lo que indica un mayor grado de evaporación (gráfico 8).

P 5 y P 6: muestras compuestas por una mezcla entre algas calcáreas y sedimentos de carbonatos y evaporitas. Presentan alto contenido de agua (muestras tomadas en los alrededores de la laguna).

PD 1 y PD 2: muestra clasificada como estromatolito de ambiente intramareal debido a su alto grado de laminación y su gran extensión lateral. Esta facies muestra una diagénesis muy avanzada con respecto al resto de las muestras estudiadas del Reciente. Presenta una capa cristalina de color blanco en la base y el tope compuesta por carbonatos microbiales, bioclastos (principalmente *Halimeda*), micrita, cemento de aragonito y calcita magnesiana, yeso lenticular y también como cemento, porosidad fenestral, interpartícula e intrapartícula, mientras que la parte central está compuesta principalmente por bioclastos, principalmente *Halimeda*, pelecípodos, gasterópodos y con una gran porosidad interpartícula. La mayoría de los bioclastos tanto en la zona central como en la zona más cristalina presentan micritización. Los cristales de protodolomita identificados se están formando tanto en la zona central dominada por bioclastos micritizados como en las zonas cristalinas que marcan en tope y la base de esta facies intramareal (figuras 43, 44 y 45; gráfico 7)

Difracción de Rayos X. Muestras de sedimentos del Archipiélago Los Roques.

Cayo Pirata

P 3: aragonito, yeso y halita y fases minerales en transformación

P 4: aragonito, yeso y fases minerales en transformación

Estromatolito 1: aragonito, calcita magnesiana, calcita, yeso y protodolomita.

Etotomatolito T y P: aragonito, calcita magnesiana, yeso y protodolomita.

La identificación de la protodolomita por Difracción de Rayos X se realizó mediante la determinación de una fase cristalográfica intermedia entre la calcita magnesiana y la dolomita, esto en base a los picos más resaltantes y presentes en el difractograma que resulta luego del barrido que el difractómetro realiza a la muestra pulverizada. Para las muestras del Cayo Pirata, el aragonito presenta picos con valores entre 3,4 y 3,2 Å, valor que representa la distancia entre las caras dentro del cristal. La calcita arrojó un valor de 3,02 Å y la calcita magnesiana 2,98 Å. La fase mineral correspondiente a la protodolomita es la que presentó un pico de 2,96 Å, valor que representa cristalográficamente un estado de transición entre la calcita magnesiana y una dolomita perfectamente ordenada, la cual, según los patrones que utiliza el difractómetro de la Escuela de Geología de la U.C.V, presenta picos de 2,88 Å. Hay que destacar que este último valor corresponde a un cristal de dolomita sometido a diagénesis en soterramiento, por lo que es un cristal que se encuentra estable en condiciones de presión y temperatura muy superiores a los sedimentos superficiales en estudio.

Por otra parte, una gran proporción de las muestras Pirata 3 y Pirata 4 (más del 50 % para esta última) están compuestas por sedimentos de carbonato de estructura cristalina amorfa, ya que sus respectivos difractogramas presentan mucho ruido y con pocos picos bien definidos, lo cual es indicativo de los procesos diagenéticos imperante en el ambiente supramareal y que generan cambios en la composición química y en la estructura cristalina de los sedimento de CaCO₃ preexistentes.

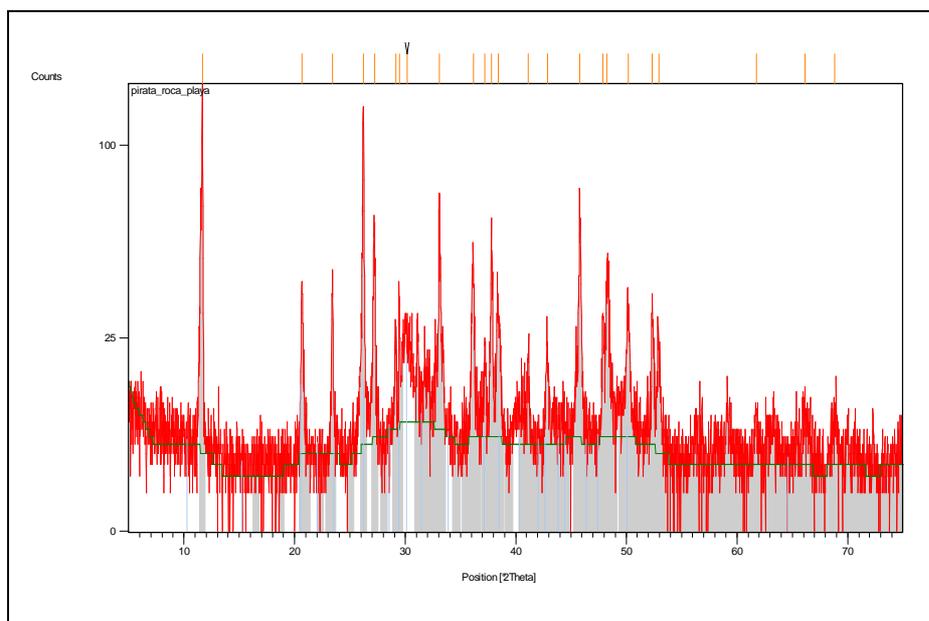


Gráfico 7. Difractograma de la muestra Estromatolito 1.

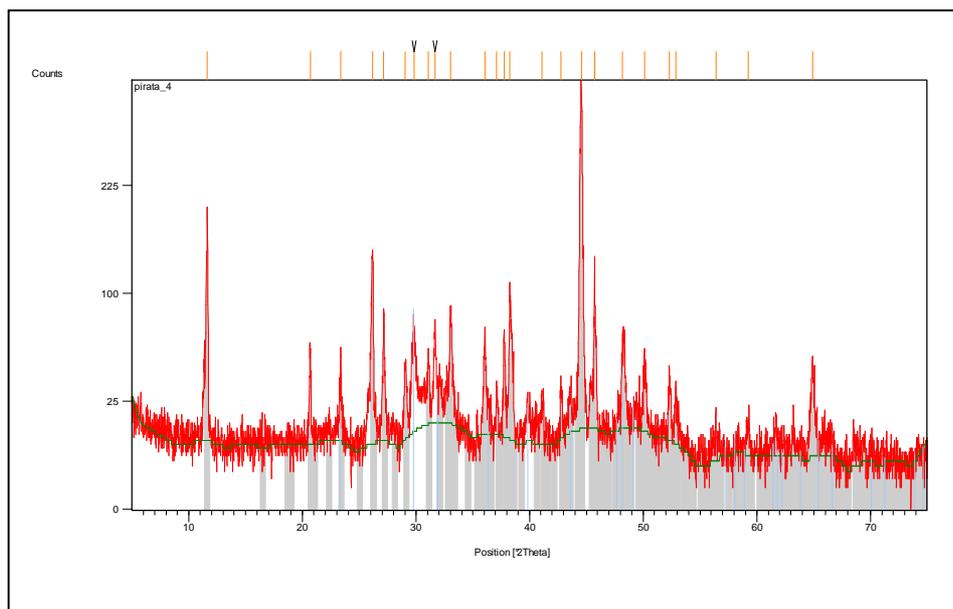


Gráfico 8. Difractograma de la muestra Pirata 4.

Cayo Francisquí Abajo

FA 1: aragonito, calcita magnesiana.

FA 3: aragonito, calcita magnesiana, halita.

FA 5: aragonito, calcita magnesiana, yeso y halita.

F.A 6: yeso y halita (foto).

FA 8: aragonito, yeso, halita y calcita magnesiana.

Cayo Francisquí Medio

F 1: aragonito, calcita magnesiana.

F 2: aragonito, calcita magnesiana.

F 4: aragonito, calcita magnesiana.

F 5: aragonito, yeso, calcita magnesiana, halita (gráfico 9).

F 6: aragonito, calcita magnesiana, yeso y halita.

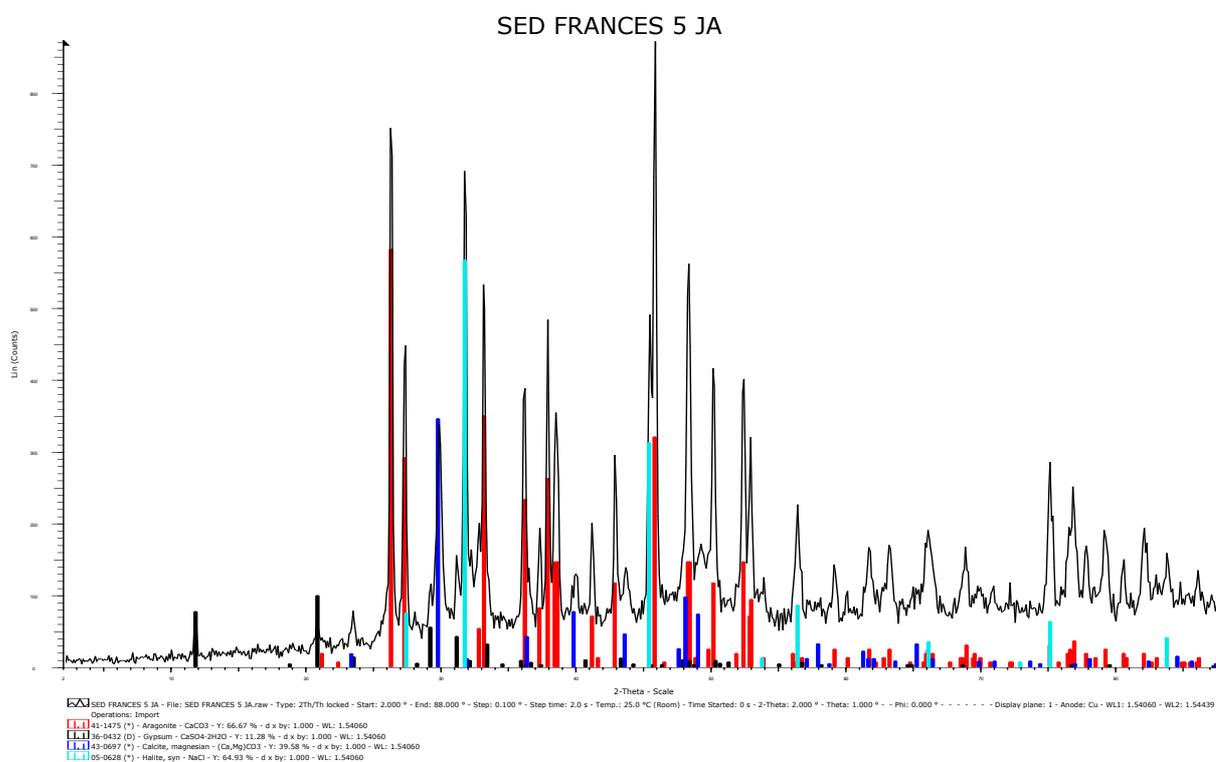


Gráfico 9. Difractograma de la muestra F 5, cayo Francisquí Medio.

Gráficos de correlación y correlación lineal para las muestras de núcleo de facies de dolomitas de la Formación Apón, Grupo Cogollo.

Pozo ALPUF 6. Dolomitas del Miembro Machiques.

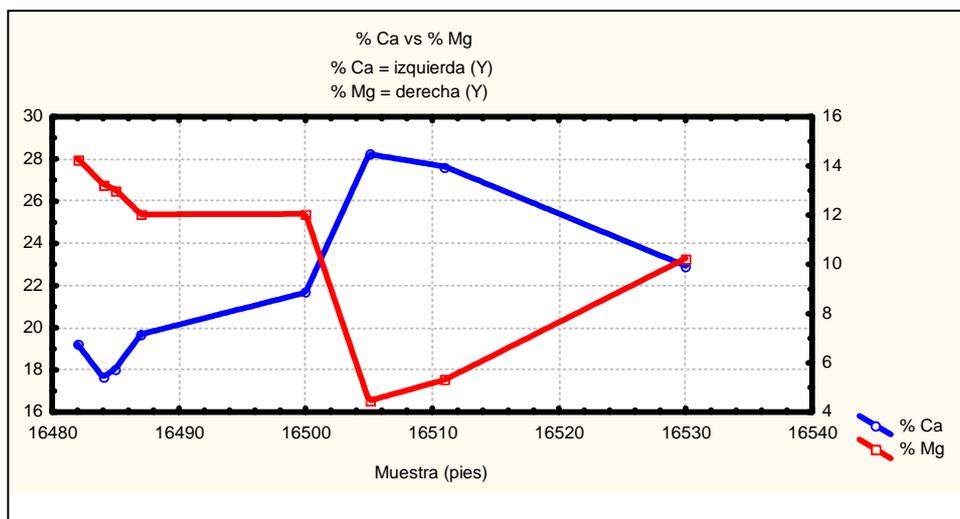


Gráfico 10. Correlación en función de la profundidad: % Ca vs % Mg.

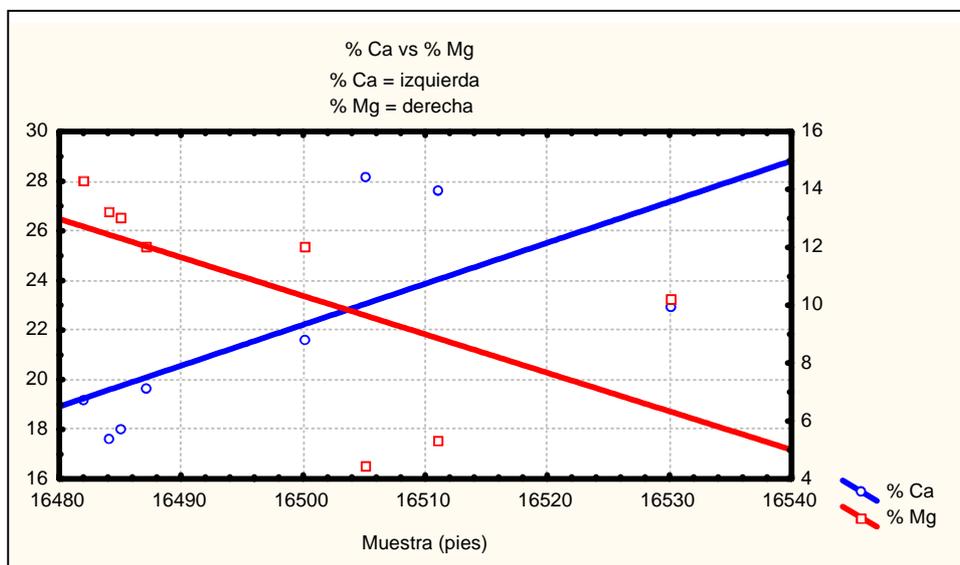


Gráfico 11. Correlación lineal en función de la profundidad: % Ca vs % Mg

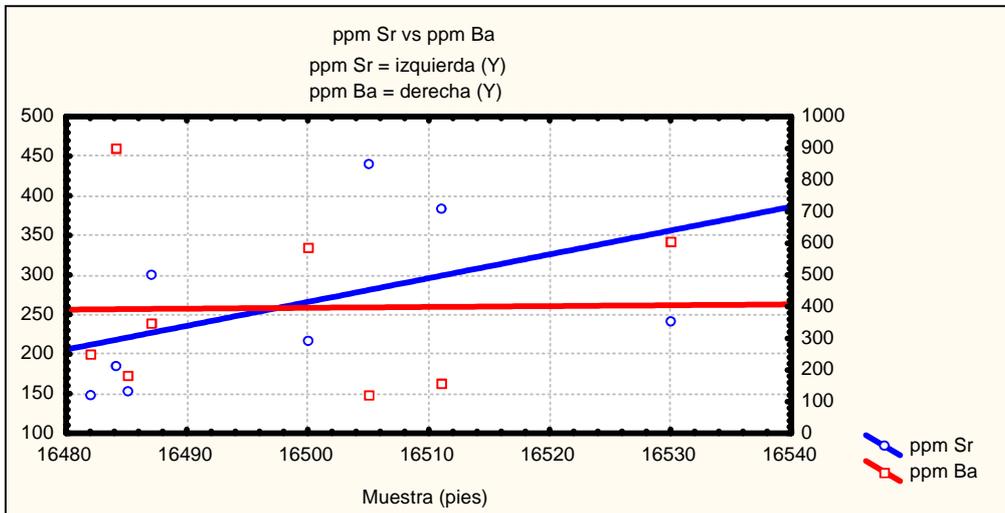


Gráfico 12. Correlación lineal en función de la profundidad: ppm Sr vs ppm Ba.

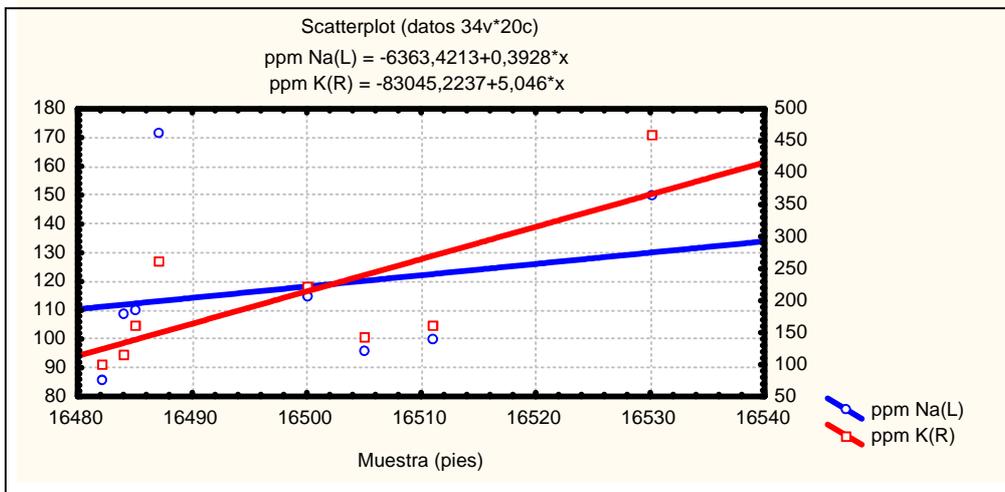


Gráfico 13. Correlación lineal en función de la profundidad: ppm Na vs ppm K.

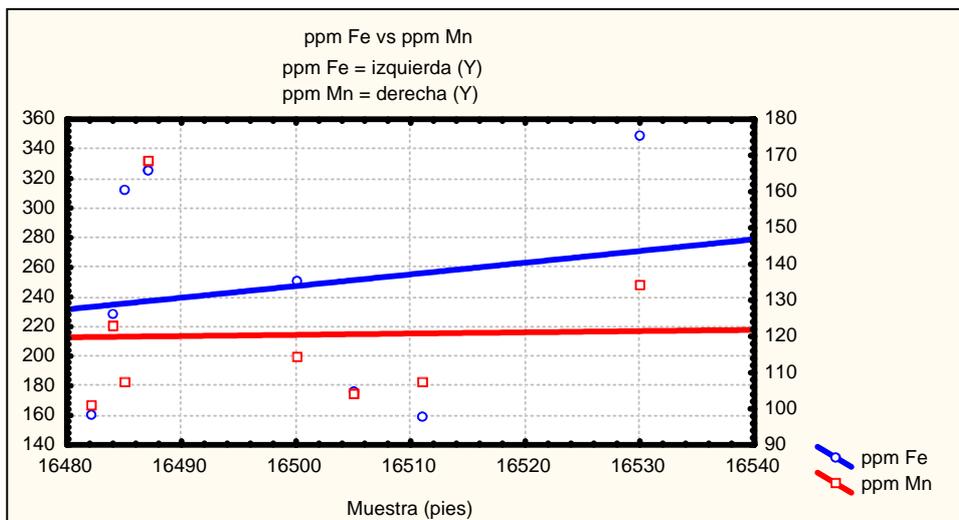


Gráfico 14. Correlación lineal en función de la profundidad: ppm Fe vs ppm Mn.

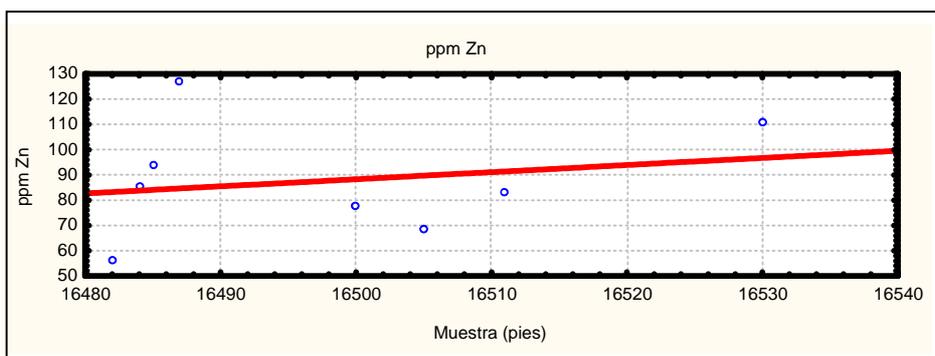


Gráfico 15. Relación lineal entre la concentración de Zn (ppm) y la profundidad.

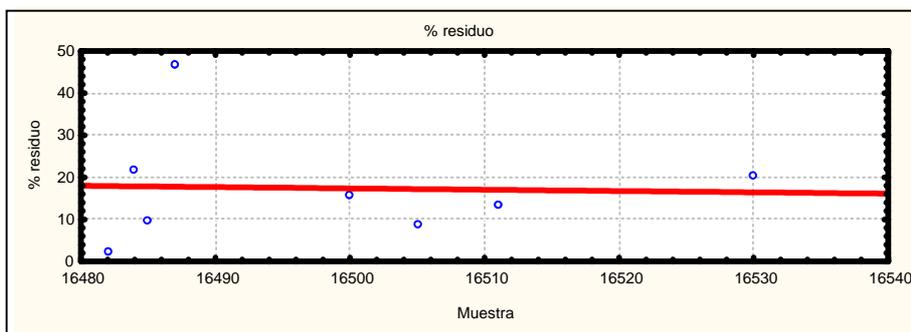


Gráfico 16. Relación lineal entre el porcentaje de residuo y la profundidad.

Pozo ALPUF 6. Dolomitas del Miembro Piché.

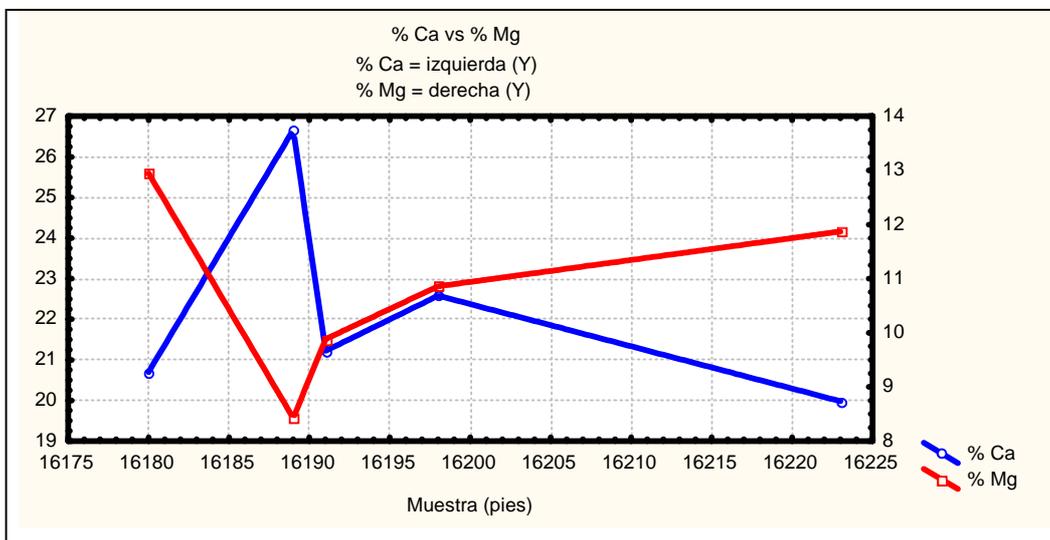


Gráfico 17. Correlación en función de la profundidad: % Ca vs % Mg.

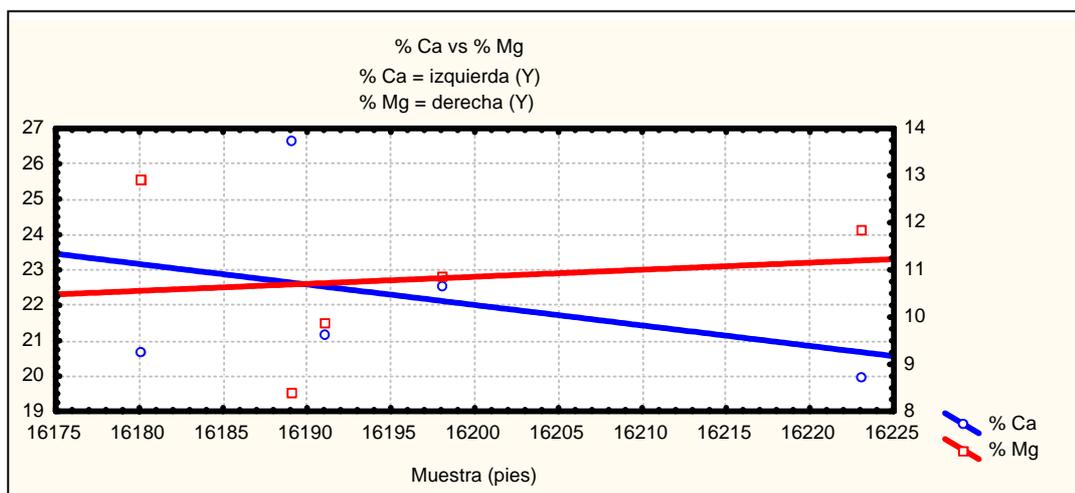


Gráfico 18. Correlación lineal en función de la profundidad: % Ca vs % Mg.

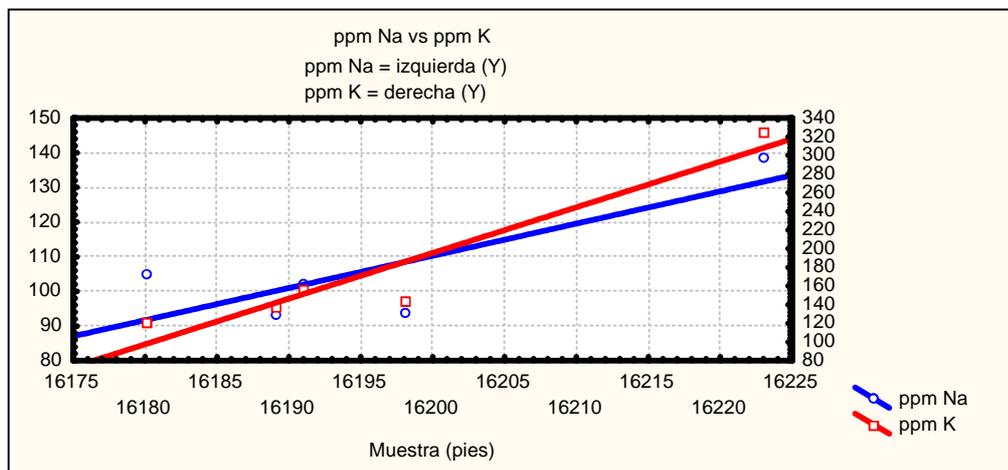


Gráfico 19. Correlación lineal en función de la profundidad: ppm Na vs ppm K.

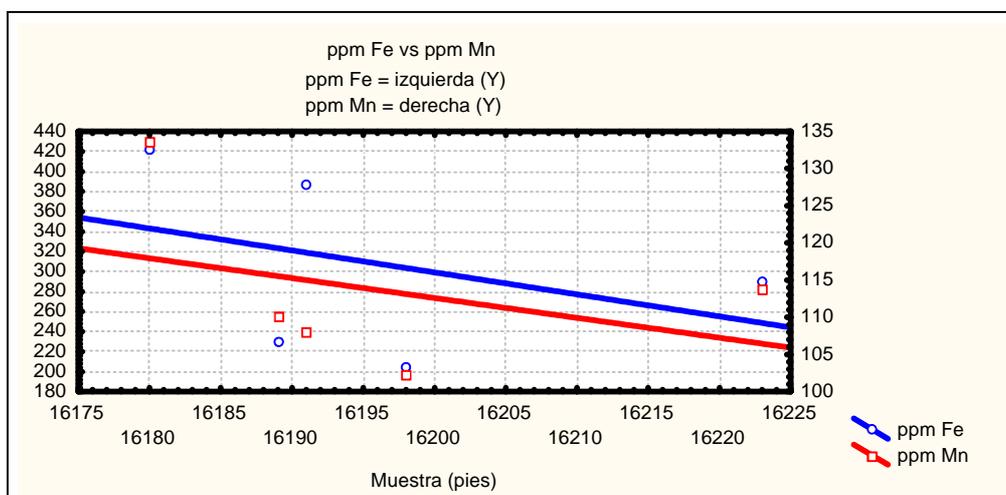


Gráfico 20. Correlación lineal en función de la profundidad: ppm Fe vs ppm Mn.

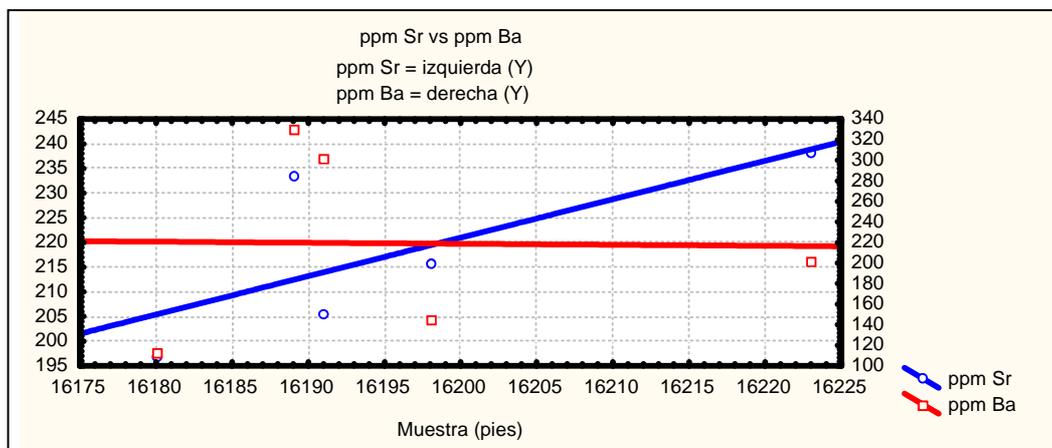


Gráfico 21. Correlación lineal en función de la profundidad: ppm Sr vs ppm Ba.

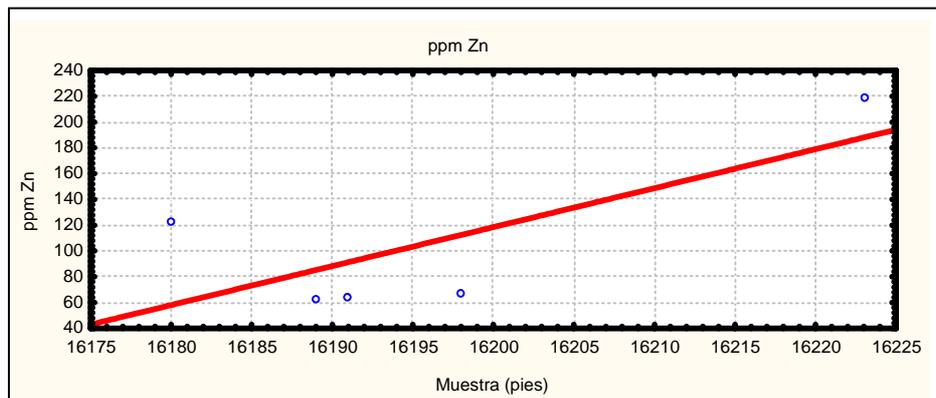


Gráfico 22. Relación lineal entre la concentración de Zn (ppm) y la profundidad.

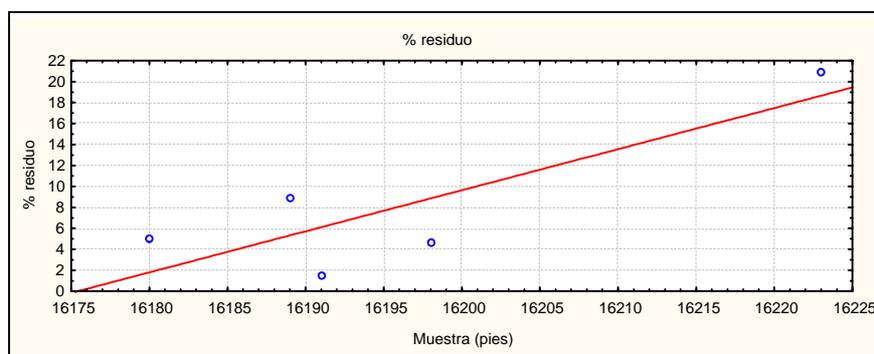


Gráfico 23. Relación lineal entre el porcentaje de residuo y la profundidad.

Difracción de Rayos X para las muestras de núcleo de facies de dolomitas de la Formación Apón, Grupo Cogollo.

Pozo ALPUF 6. Dolomitas del Miembro Machiques.

16530: dolomita, calcita, cuarzo.

16487: dolomita, calcita, cuarzo.

Pozo ALPUF 6. Dolomitas del Miembro Piché.

16223: dolomita, calcita, cuarzo.

16180: dolomita, calcita, cuarzo.

Pozo VLA 711. Dolomitas del Miembro Piché.

14518: dolomita, calcita, cuarzo, illita.

14517: dolomita, calcita, cuarzo, illita.

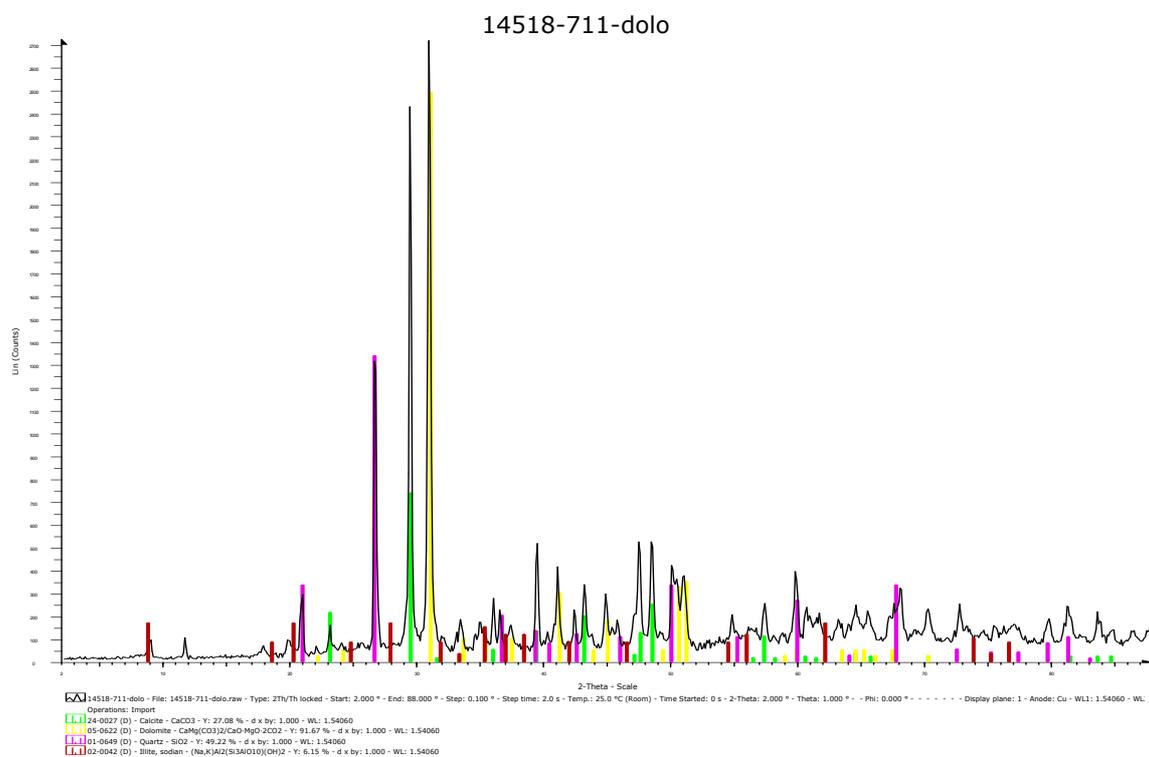


Gráfico 24. Difractograma de la muestra 14518, pozo VLA 711, Miembro Piché.

Comparación Holoceno-Cretácico

Gráficos de correlación y correlación lineal. Comparación entre muestras de sedimento del Holoceno con muestras de facies de dolomitas del Cretácico Temprano.

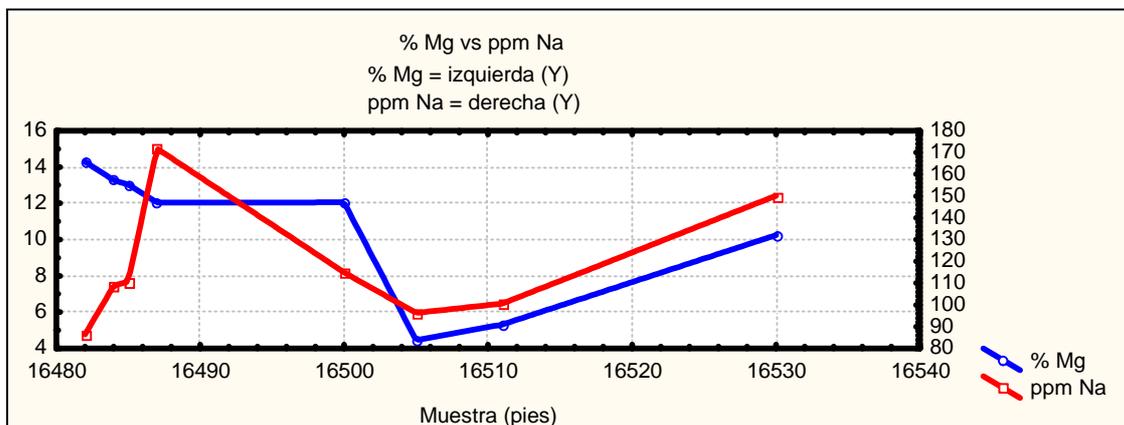


Gráfico 25. Correlación lineal en función de la profundidad: % Mg vs ppm Na.

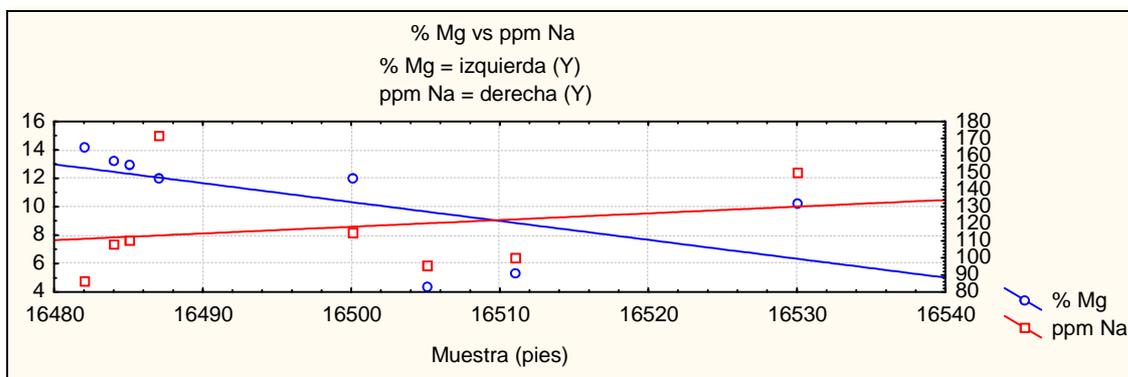


Gráfico 26. Correlación lineal en función de la profundidad: % Mg vs ppm Na.

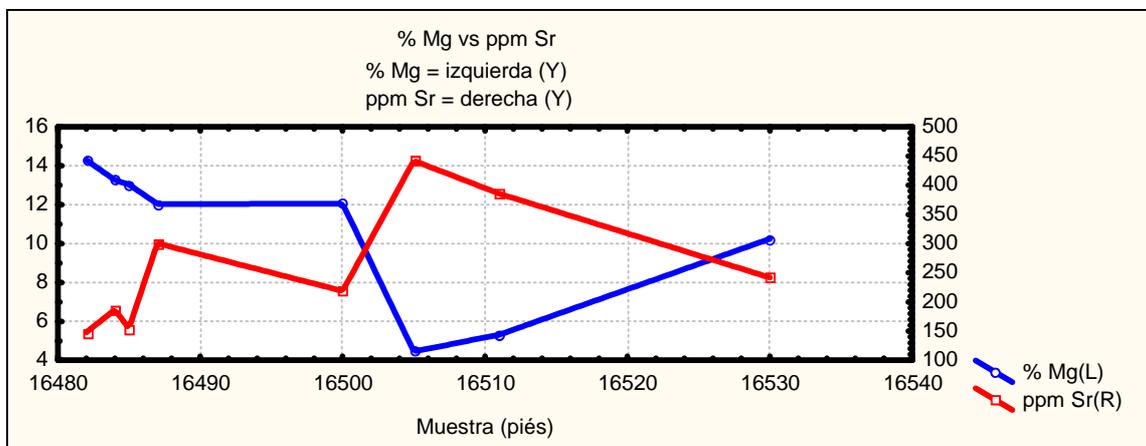


Gráfico 27. Correlación en función de la profundidad: % Mg vs ppm Sr.

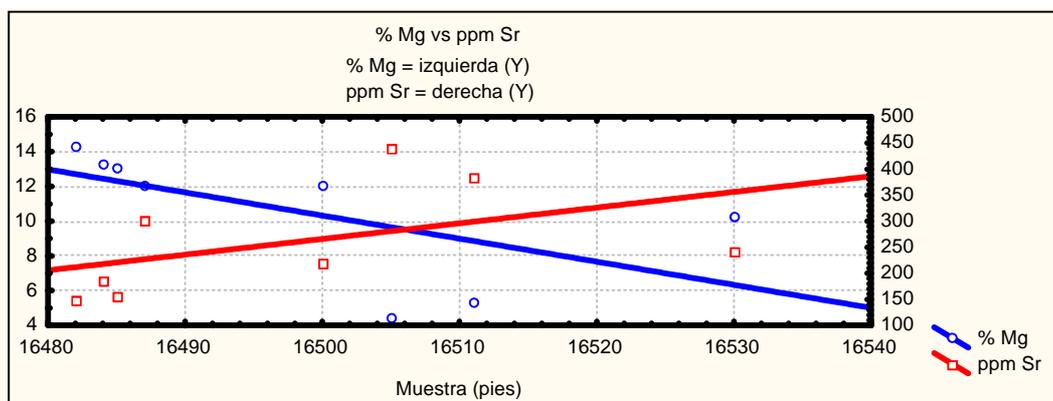


Gráfico 28. Correlación lineal en función de la profundidad: % Mg vs ppm Sr.