Bol. Soc. Geol. Mexicana, Tomo XXXIX, No. 2, p.p. 5–13, Septiembre 1978

Diagénesis en Nódulos de Pedernal de la Formación Tamaulipas Superior

Aguayo, C. J. Eduardo *

INTRODUCCION

La formación del pedernal ha sido motivo de controversia desde hace varias décadas. No obstante la opinión general es de que éste es poligenético. Peterson y Von Der Borch (1965) consideran que es continental; Banks (1970), Folk (1973) y Folk (en: Folk y McBride, 1976) lo relaciona en condiciones marinas someras hipersalinas; Weiner y Koster Van Gross (1976) lo interpretan como marino somero normal; McBride y Thompson (1970), Robertson (1977), McBride (en: McBride y Folk, 1977) lo relaciona a un ambiente marino profundo.

Por lo que, la presencia de pedernal por si solo, en la columna estratigráfica no es un buen índice batimétrico.

En cuanto a la fuente de suministro de la sílice para la formación de pedernal, aparentemente es muy variada. Por un lado, Goldstein (1959) considera que proviene de emanaciones volcánicas; Peterson y Von de Borch (1965) consideran que la sílice proviene por disolución de silicatos. Banks (1970) y Oehler (1976) explican el pedernal por influencia hidrotermal. Dapples (1959) considera un proceso de reemplazamiento de cuerpos susceptibles a ello, en la que la sílice proviene de la disolución de granos de cuarzo durante el sepultamiento de los sedimentos. La otra corriente sobre la fuente de origen de la sílice es orgánica, Pittman (1959), Riedel (1959), Folk (1973), Folk y McBride (1976), McBride (1970) y McBride y Folk (1977), Weiner y Koster Van Groos (1976), entre otros más, sugieren que los organismos silíceos son los aportadores de sílice al sistema, entre los más importantes son los radiolarios, espículas de esponjas, diatomeas; y en menor proporción los silicoflagelados.

En sedimentos actuales se han encontrado evidencias de que estos organismos sí son importantes fuentes silíceas; e.g., Riedel y Funnell (1964) y Johnson (1976) los encontraron en el Pacífico, Schrader (1971) en el Atlántico, Chamley y Millot (1972) en el Mediterráneo.

En este estudio no se pretende conocer el origen de la sílice formadora del pedernal de la Formación Tamaulipas Superior. Sin embargo, cabe pensar que la fuente principal pudo haber sido la acumulación de organismos silíceos pelágicos, si se asocia con el tipo de sedimentos de la formación, que también son pelágicos, así como a la distribución de los nódulos de pedernal, que generalmente son paralelos a los planos de estratificación.

Localidad.–

Las muestras estudiadas fueron colectadas en las inmediaciones de Cd. Victoria en el Estado de Tamaulipas, en la Sierra Madre Oriental.

Una de las zonas muestreadas está en el Cañón del Novillo, a 5 Km hacia el SW de Cd. Victoria, y la otra zona está en el Cañón de Peregrina, a unos 10 Km en línea recta, del mismo poblado (Fig. 1).

* Instituto Mexicano del Petróleo

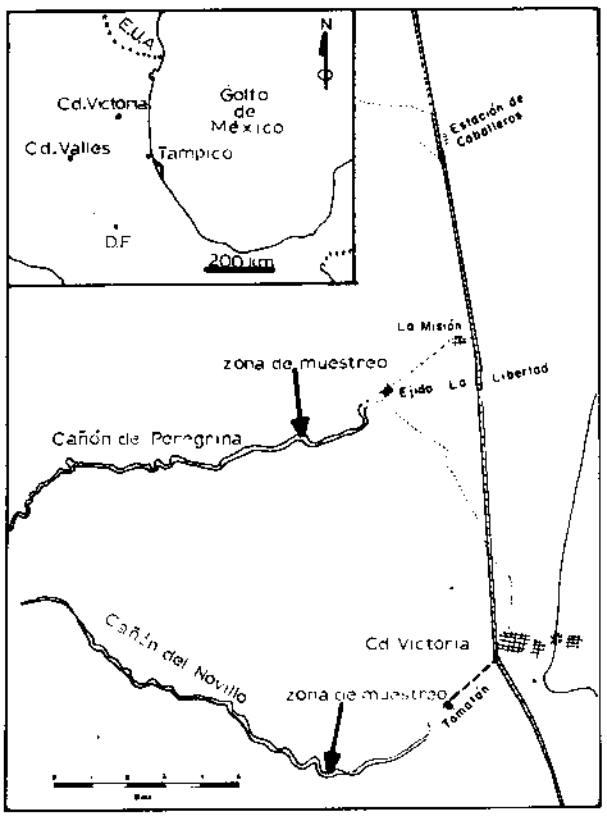


FIG-1 Localización de las zonas de muestreo.

Objetivo.–

El objetivo de este estudio es explicar la secuencia de alteración diagenética de los nódulos de pedernal, considerando tanto su evolución física como química.

Método de trabajo.–

Se estudiaron geoquímicamente tanto los nódulos de pedernal (los cuales varían desde bien preservados hasta aquellos que presentan una fuerte corrosión), así como la arcilla insoluble contenida en los planos de estilolitas. Estos análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de química del Instituto Mexicano del Petróleo, por la investigadora Guadalupe Sáenz González, determinando variaciones en concentración de calcio, magnesio y hierro en muestra entera.

Los nódulos se observaron al microscopio petrográfico convencional por medio de láminas delgadas. Estos datos en conjunto se relacionaron con los rasgos mayores identificados en el campo, obteniendo así, el modelo conceptual sobre la evolución diagenética de los nódulos de pedernal.

GEOQUIMICA DE LA SILICE

Aparentemente la sílice en solución no precipita directamente como pedernal, según datos aportados por varios autores, (e.g.) Peterson y Von Der Borch (1955) y Robertson (1977), la sílice en estado de gel está formada por ópalo y cristobalita desordenada, y al irse deshidratando durante su precipitación, dá como producto el pedernal. Oehler (1976) y Robertson (1977) consideran que existe una fase intermedia entre la cristobalita y el pedernal, que es la calcedonia. Sin embargo el pedernal está formado por microcristales equidimensionales de cuarzo de forma anhedral y de calcedonia. Johnson (1976) observa que los microfósiles silíceos depositados en el piso oceánico están formados por ópalo, no así a unos cuantos metros debajo del fondo oceánico, los cuales cambian su estructura mineral a cristobalita y a pedernal. Todo esto parece indicar que el pedernal finalmente precipitado, es un producto de una serie de reacciones de solución–precipitación a partir de minerales opalinos que al cambiar su estado físico a gel, reprecipitan como cristobalita y ésta, a su vez, a calcedonia y a pedernal, durante un proceso de deshidratación continua.

Otra alternativa es que los constituyentes silíceos al disolverse pueden reemplazar rocas o sedimentos calcáreos adyacentes tal es el caso ilustrado por Chanda (1976), Weiner y Koster Van Gross (1976) entre otros más. Por lo que, tanto la fuente de suministro de la sílice, como su reprecipitación como pedernal se resume en la fig. 2.

FIG-2. FUENTES Y MECANISMOS EN LA FORMACION DE PEDERNAL

Varios factores conducen a que los minerales silíceos se disuelvan, un factor es la temperatura. Según Alexander et al. (1954), los minerales silíceos amorfos son susceptibles a disolverse al irse incrementando la temperatura, al igual que el cuarzo, aunque en menor proporción (Fig. 3). Este incremento de gradiente de temperatura puede deberse a diferentes causas, por ejemplo, por sepultamiento, hidrotermalismo, vulcanismo, intrusiones ígneas, movimientos tectónicos y otros factores, tales como darle suficiente tiempo para que los polimorfos silíceos hidratados cambien a cuarzo, que es más estable (Fig. 4). Ernst y Calvert (1969) observan que los minerales de ópalo raramente son más antiguos que el Terciario.

El tercer factor que induce a la disolución de minerales silíceos amorfos o con hábito cristalino, es el incremento de pH en el sistema acuoso. De acuerdo a Krauskopf (1967) el ópalo es más inestables que el cuarzo, y por lo tanto, bajo las mismas condiciones de pH, el primero es más soluble que el segundo. Con un pH mayor o igual a 9.5 la solubilidad de ambos se incrementa rápidamente (Fig. 5).

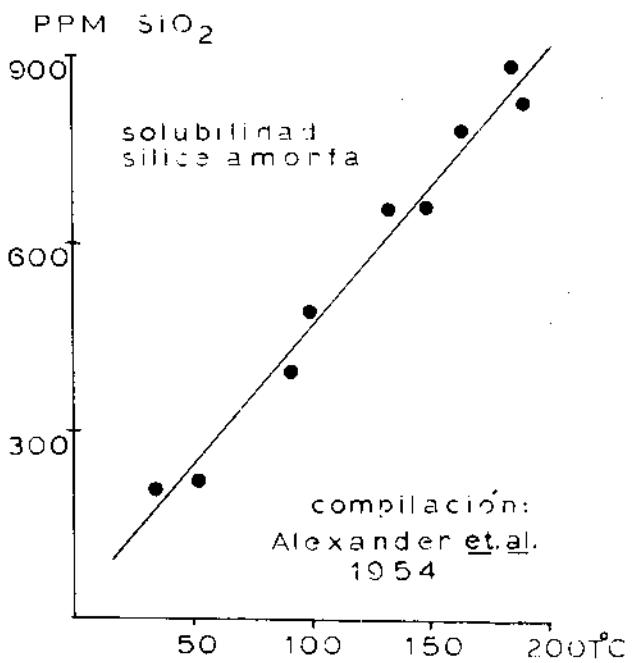


FIG.-3. SOLUBILIDAD DE LA SILICE AMORFA SEGUN LA TEMPERATURA.

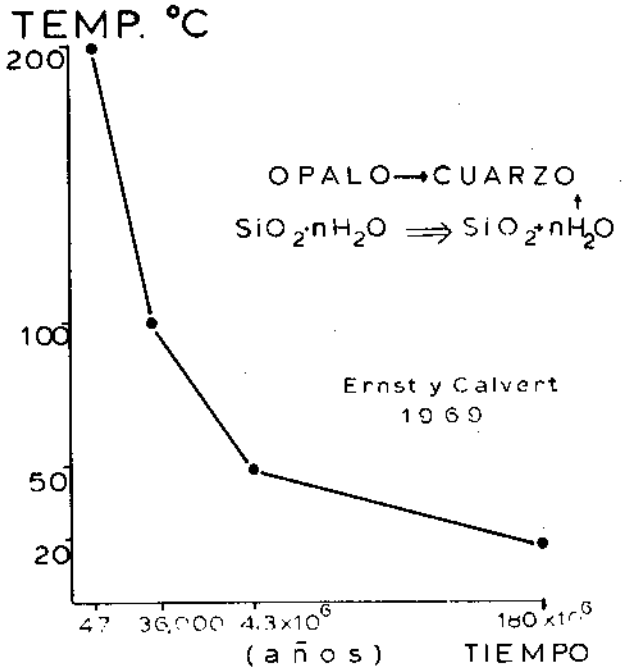


FIG.-4. TRANSFORMACION DE OPALO A CUARZO DE ACUERDO AL TIEMPO Y A LA TEMPERATURA.

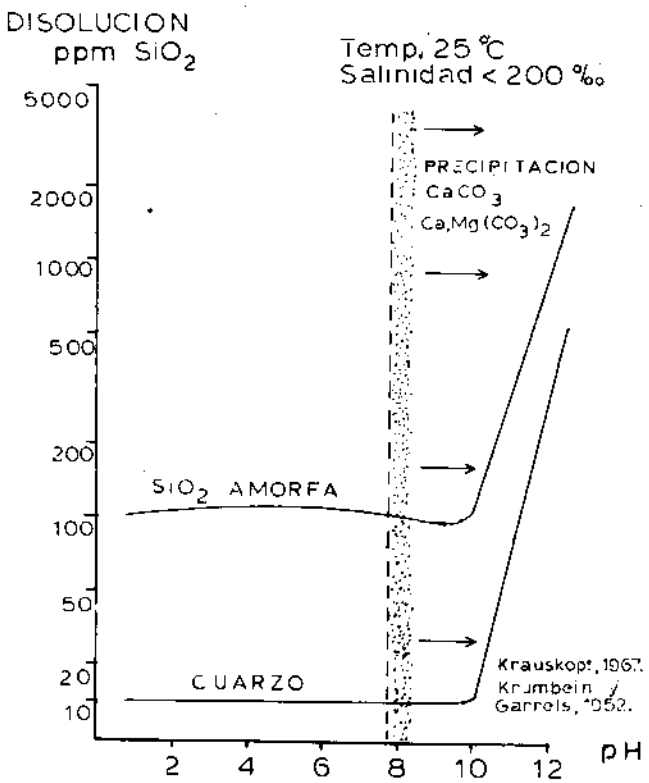


FIG.-5. DISOLUCION DEL CUARZO Y DEL PEDERNAL Y, PRECIPITACION DE CARBONATOS SEGUN EL pH.

DISCUSION

Los antecedentes geoquímicos en párrafos anteriores, sirven de base para explicar la secuencia

diagenética observada en los nódulos de pedernal contenidos en la Formación Tamaulipas Superior del Cretácico Medio.

La Tamaulipas Superior consiste de calizas cuyos estratos son de 0.5 a 1.0 metro de espesor. Entre los planos de estratificación se encuentran cuerpos de pedernal cuya geometría es nodular o en bandas irregulares que varían de 0.10 mts a 0.30 mts de espesor (Lam. 1, Figs. 1 y 2). La caliza contiene arcilla insoluble que fluctúa entre un 3 y 7%, enriquecida en iones de magnesio y de hierro.

Los cuerpos de pedernal generalmente están asociados a líneas estilolitas paralelas a los estratos, y cortan indiscriminadamente, tanto a las calizas como al pedernal (Lam. 1, Fig. 4; Lam. 2, Fig. 1). Cuando los nódulos no son afectados por estas estructuras de presión–solución, éstos permanecen inalterados; caso contrario cuando son atravesados por las estilolitas presentando un aspecto de corrosión. Esto hace suponer que los efectos de presión-solución que ha sufrido la formación puede ser un factor importante en la alteración diagenética de los nódulos.

La secuencia de diagénesis generalmente reportada en la literatura, es aquella de reemplazamiento de calcita a dolomita y posteriormente a pedernal; o bien de calcita a pedernal, durante una serie de procesos simultáneos de solución–precipitación.

En los nódulos de pedernal estudiados es evidente una secuencia completamente reversible, en base a cambios en el aspecto físico de los nódulos, así como, en la composición química de las mismas estructuras (Fig. 6).

Los nódulos sin alteración aparente (Lam. 1, Fig. 1 y 3) son los más ricos en SiO_2 (94%), conteniendo algunas impurezas de CaO (4.6%), de MgO (0.46%) y de FeO (0.14%).

En los nódulos alterados (Lam. 1, Fig. 4; Lam. 2, Fig. 2), el contenido de sílice disminuye hasta 87.3%, así como el calcio a 1.27%, pero el magnesio se incrementa hasta un 2.65%, al igual que el hierro (2.62%), con respecto a los nódulos sin alteración.

En el tercer tipo, o sea, los nódulos muy alterados, presentan un aspecto de fuerte corrosión (Lam. 3; Fig. 1). Los valores de sílice son más bajos que en los otros dos tipos de nódulos (80.2%), los de calcio se incrementan a 14.23%, y los de magnesio y hierro bajan notablemente hasta 1.37% y 0.078, respectivamente.

El modelo conceptual de degradación diagenética que sufrieron los nódulos de pedernal está íntimamente relacionado con las etapas de sedimentación, sepultamiento y de tectonismo que afectaron a las rocas calcáreas de la Tamaulipas Superior (Fig. 7).

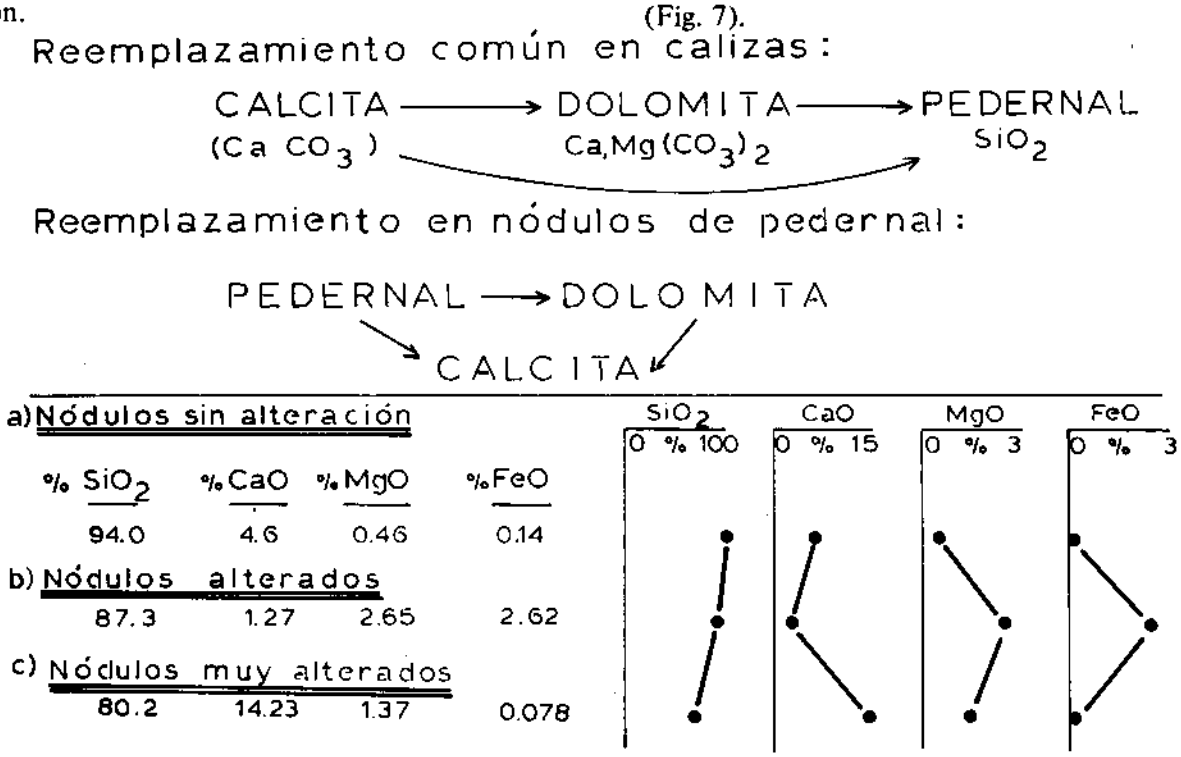
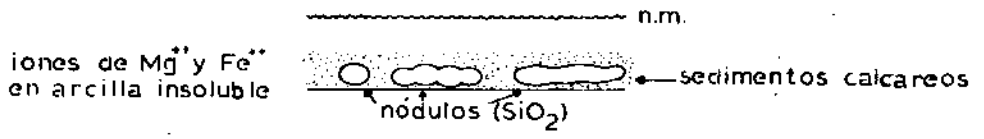


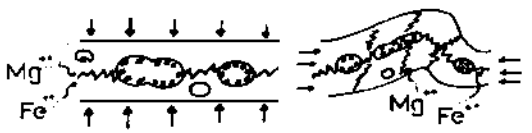
FIG.-6 COMPOSICION QUIMICA DE LOS NODULOS SEGUN SU GRADO DE ALTERACION.

PARAGENESIS DE NODULOS DE PEDERNAL

1) etapa sinsedimentaria:



2) etapas de sepultamiento y tectonismo:



$$SiO_2 + 2H_2O + \Delta t \rightleftharpoons H_4SiO_4$$
(gel)

$$H_4SiO_4 + 2CaCO_3 + Mg^{++} \rightleftharpoons (Ca,Mg)(CO_3)_2 + Ca^{++} + SiO_2 \cdot 2H_2O$$
gel calcita dolomita calcedonia

ó

ferrodolomita cuando Fe^{++} es común

3) etapa postorogénica

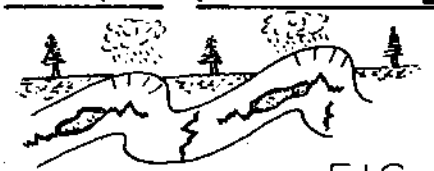


FIG.- 7

a) Desdolomitización:

$$(Ca,Mg)(CO_3)_2 + Ca^{++} \rightleftharpoons 2CaCO_3 + Mg^{++}$$

b) Disolución de los nódulos desdolomitizados

$\Longrightarrow$ CAVIDADES

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2HCO_3^- + Ca^{++}$$

1) Etapa sinsedimentaria.—

Los nódulos de pedernal pudieron haberse formado a partir de los mecanismos descritos en párrafos anteriores. Sin embargo, debido a la asociación con las partículas pelágicas que constituyen a la formación, estos depósitos siliceos supuestamente se debieron haber formado a partir de acumulación de organismos silíceos depositándose con sedimentos calcáreos y arcillosos ricos en iones de hierro y magnesio.

2) Etapa de sepultamiento y tectonismo.—

Simultáneamente a la litificación de los sedimentos carbonatados, la sílice pudo haberse precipitado en forma de bandas y nódulos. Al irse incrementando la presión por la carga sedimentaria sobreyaciente, el gradiente de temperatura se elevó lo suficiente, y al mismo tiempo se empezaron a generar estructuras de presión—solución, lo cual es evidente por la presencia de líneas estilolíticas paralelas a los planos de estratificación, y relacionables con el modelo de estilolitización propuesto por Park y Schot (1968).

Las estilolitas, al cruzar a los nódulos de pedernal sirvieron de conductos a las soluciones alcalinas ricas en iones de calcio, y la arcilla, a la vez, rica en magnesio y hierro. Esta alcalinidad aunada a la temperatura encajonante, desestabilizaron a los cuerpos de pedernal, cambiando su estado físico o sólido a gel. Bajo esa condición los minerales de sílice fueron reemplazados por otros carbonatados, tales como, dolomita, ferrodolomita y calcita (Lam. 1, Fig. 4). El residuo silíceo en solución reprecipitó como calcedonia en las márgenes de los cristales calcáreos (Lam. 2, Fig. 3).

Los nódulos pudieron haber sido afectados similarmente por presiones laterales generadas durante el tectonismo, lo cual es evidente al presentarse líneas estilolíticas transversales a los planos de estratificación.

3) Etapa post—orogénica.—

Las calizas de la Formación Tamaulipas Superior conteniendo los nódulos reemplazados por dolomita y por ferrodolomita, fueron emplazadas hasta la superficie del terreno o muy cercanas a ella, y soluciones acuosas saturadas en carbonato de calcio desdolomitizaron a los minerales de dolomita contenidos en los nódulos de acuerdo a los modelos propuestos por Von Morlot en 1847 (en: Katz, 1968) y De Groot (1967). Posteriormente a este proceso, ocurrió la disolución de la calcita, por infiltración de agua meteórica saturada de bióxido de carbono. El resultado final es el aspecto de corrosión y las hoquedades que presentan los nódulos, inicialmente formados por pedernal (Lam. 3, Figs. 1, 2 y 3).

LAMINA 1

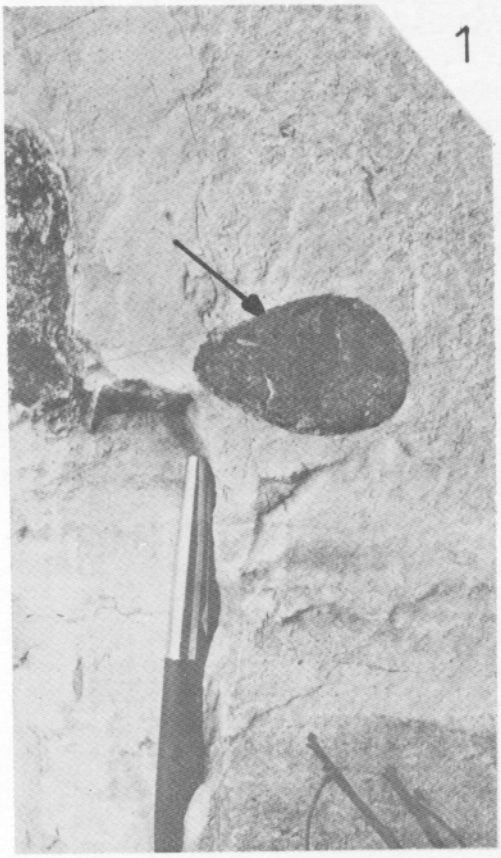
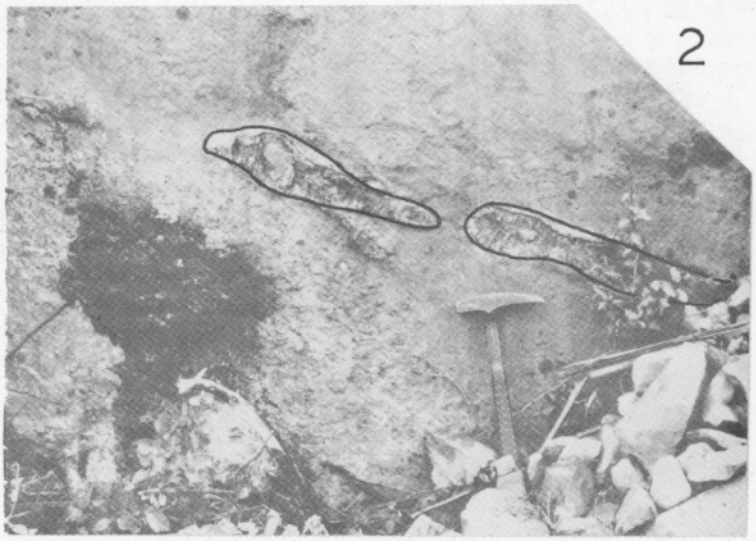


Fig. 1.– Obsérvese el nódulo de pedernal aislado (señalado por la flecha) en perfecto estado de preservación, cuyo eje mayor tiende a ser paralelo a los planos de estratificación. Longitud de la pluma = 12 cm. Cañón del Novillo.



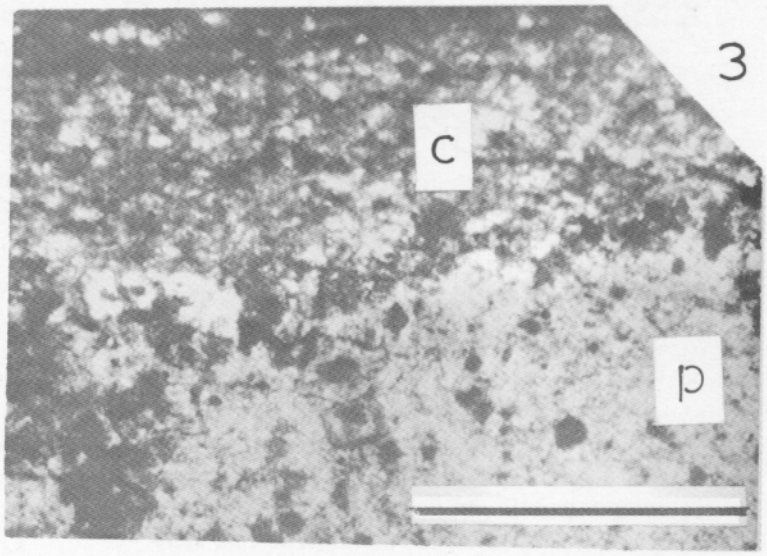


Fig. 2.– Los nódulos de pedernal en la Formación Tamaulipas Superior generalmente son geometricamente irregulares, como los observados en el primer plano de la fotografía. La posición que guardan se debe a la inclinación de los estratos calcáreos. Martillo como escala. Cañón de Peregrina.

Fig. 3.– Fotomicrografía de un nódulo sin alteración aparente (p), incluido en una matriz calcárea (c). Nótese que el pedernal contiene algunas impurezas, que generalmente son orgánicas y de óxidos de hierro. Longitud de la barra = 1 mm. (Sección delgada, luz natural). Cañón del Novillo.

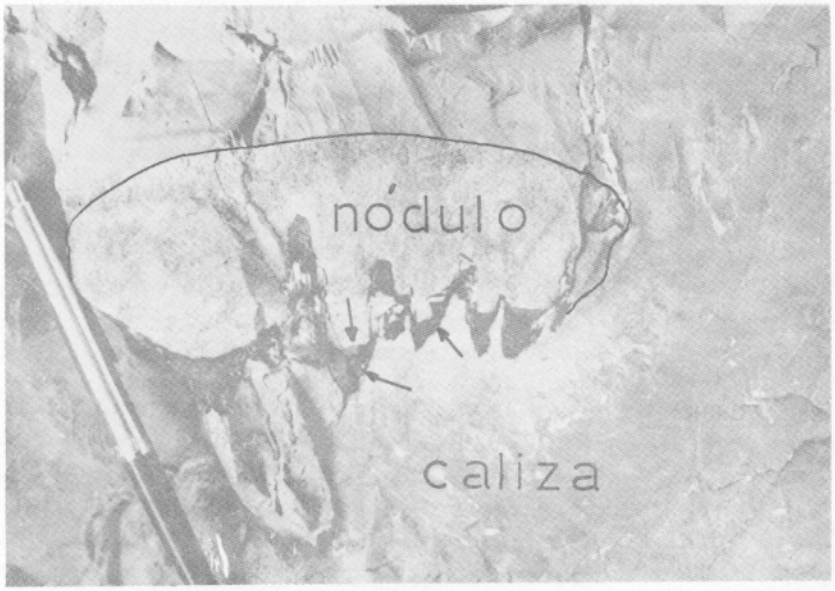


Fig. 4.– Los nódulos afectados por estolitización están reemplazados por dolomita y por ferrodolomita. En las líneas estilolíticas queda un residuo arcilloso (señalado por las flechas) con alto contenido de magnesio y de hierro. Longitud de la pluma = 12 cm. Cañón de Peregrina.

1

Fig. 1.– Los efectos de presión–solución sufridos en la Formación Tamaulipas Superior son evidentes, como se muestra en la fotografía. La amplitud de las líneas estilolíticas puede ser hasta de 50 cm. La posición de las capas, en este caso, es casi vertical. Cañón de Peregrina.

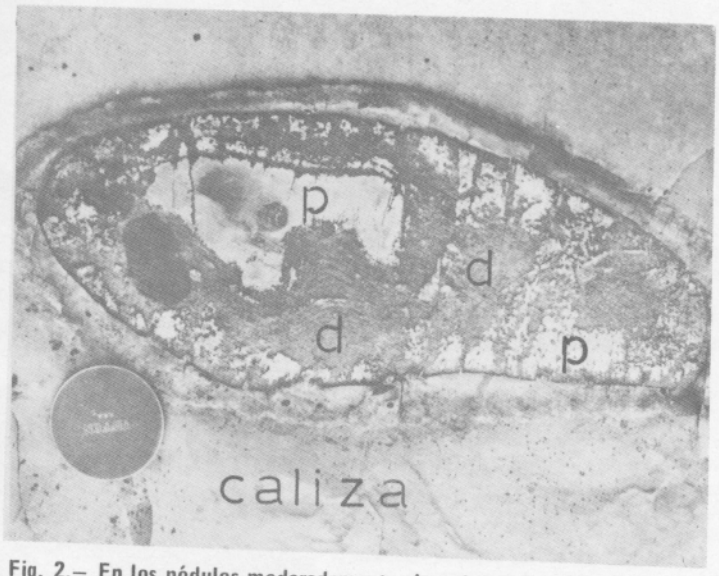
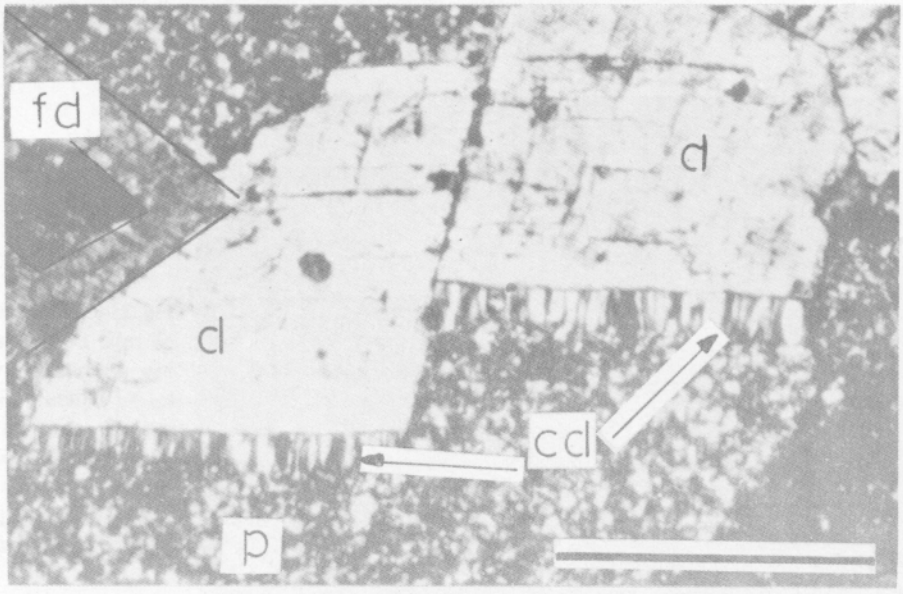


Fig. 2.– En los nódulos moderadamente alterados todavía se observa el pedernal (p) original que ha quedado como remanente, durante el proceso de dolomitización (d). Cañón de Peregrina.



3

Fig. 3.– La misma que la anterior (muestra tratada con ferricianuro de potasio). Durante el proceso de reemplazamiento de pedernal (p) a dolomita (d) o ferrodolomita (fd) el residuo silíceo vuelve a reprecipitar como calcedonia (cd) en los bordes de los cristales de dolomita. Longitud de la barra = 0.5 mm. (Sección delgada, luz polarizada). Cañón de Peregrina.

Fig. 1.– Los nódulos altamente alterados, presentan un aspecto final de cavernosidad después de haber pasado por las etapas diagenéticas de reemplazamientos sucesivos, de pedernal a dolomita y a calcita, ésta última finalmente es disuelta por la influencia de agua meteórica saturada de bióxido de carbono. Longitud de la moneda = 2 cm. Cañón Peregrina.

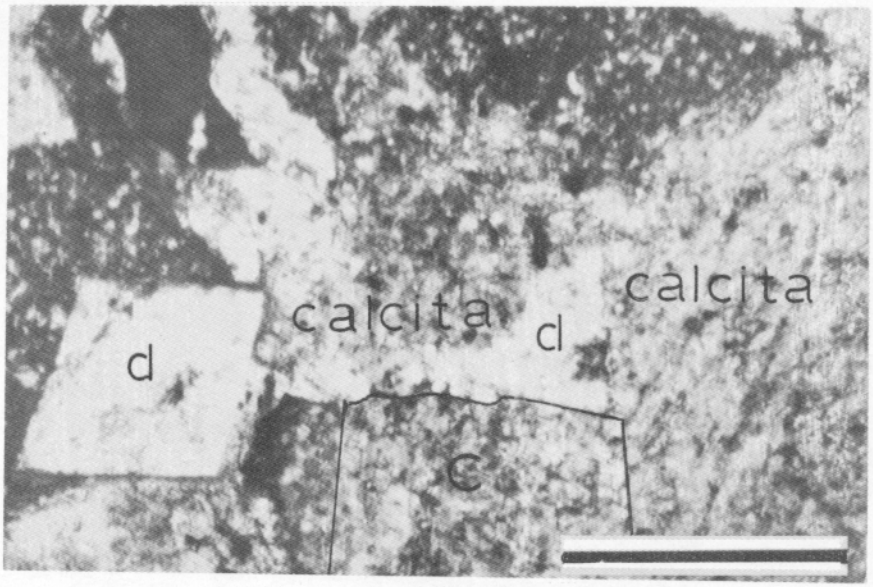


Fig. 2.– La misma que la anterior (muestra tratada con alizarina roja). Durante el proceso desdolomitizante la calcita (color oscuro) reemplaza a la dolomita (d). Nótese el reemplazamiento total de un cristal de dolomita en la parte inferior de la fotomicrografía. Longitud de la barra = 0.5 mm. (Sección delgada, luz polarizada).

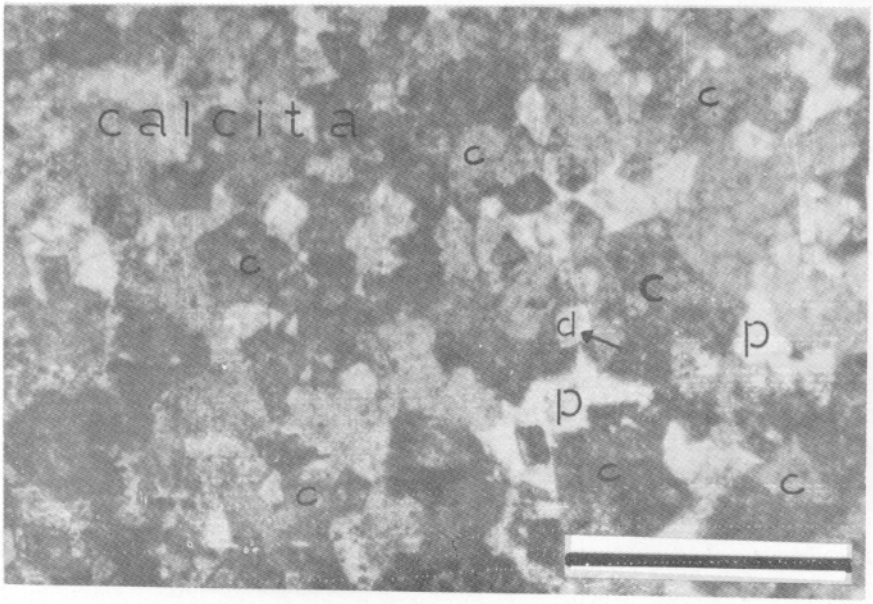


Fig. 3.– Muestra tratada con alizarina roja. Los cristales de calcita (c) han reemplazado casi totalmente a los de dolomita (señalado por la flecha). Se observan algunas zonas de pedernal (p) que sobrevivieron al proceso. Longitud de la barra = 1 mm. (Sección delgada, luz polarizada). Cañón de Peregrina.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALEXANDER, G.B., W.M. HESTON, AND H.K. ILER, 1954. The Solubility of amorphous silica in wate: **Jour. Phys. Chem.**, v. 58, p. 453–495.

ARMSTRONG, A.K., 1970. Mississippian dolomites from Lisburne Group, Killik River, Mount Bupto Region, Brooks Range, Alaska: **Am. Assoc. Petroleum Geologists** Bull., v. 54, p. 251–264.

BANKS, N.G., 1970. Nature and origin of early and late cherts in the Leadville Limestone, Colorado: **Geological Society of America** Bull., v. 81, p. 3033–3048.

CHAMLEY, H. AND G. MILLOT, 1972. Néoformation de montmorillonite a partir de diatomées et de cendres dans les sédiments marins de Santorin (Mediterranée orientale): **Acad. Sci. Comptes Rendus, S.D.**, v. 274, p. 1132–1134.

CHANDA, S.K., A. BHATTACHARYYA, AND S. SARKAR, 1976. Early diagenetic chert nodules in Bhander Limestone, Maihar, Satna District, Madhya Pradesh, India: **Journal of Geology**, v. 84, p. 213–224.

DAPPLES, E.C., 1959. The behavior of silica in diagenesis: en Silica in Sediments: **Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists** Spec. Publ., no. 7, p. 36–54.

DE GROOT, K., 1967. Experimental dedolomitization: **Jour. Sed. Petrology**, v. 37., p. 1216–1220.

ERNST, W.G. AND S.E. CALVERT, 1969. An experimental study of the recrystallization of porcelanite and its bearing on the origin of some bedded cherts: **Am. Jour. Sci.**, v. 267–A, p. 114–133.

FOLK, R.L., 1973. Evidence for peritidal deposition of Devonian Caballos Novaculite, Marathon Basin, Texas: **Am. Assoc. Petroleum Geologists** Bull., v. 57, p. 702–725.

FOLK, R.L., AND E.F. McBRIDE, 1976. Caballos Novaculite revisited: Part I: Origin of novaculite members: **Jour. Sed. Petrology**, v. 46, p. 459–669.

GOLDSTEIN, A., 1959. Cherts and Novaculites of Ouachita facies: **en** Silica in Sediments: **Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists** Spec. Publ., no. 7, p. 135–149.

JOHNSON, T.C., 1976. Biogenic opal preservation in pelagic sediments of a small area in the eastern tropical Pacific: **Geological Society of America** Bull., v. 87, p. 1273–1282.

KRAUSKOPF, K.B., 1967. Silica as a chemical sediment en: **Introduction to Geochemistry**, chapter 6, p. 166–170 McGraw–Hill Book Co., New York.

McBRIDE, E.F., AND A. THOMPSON, 1970. The Caballos Novaculite, Marathon Region, Texas: **Geological Society of America**, Spec. Paper 122, 129 p.

McBRIDE, E.F., AND R.L. FOLK, 1977. The Caballos Novaculite revisited: Part II: chert and shale members and synthesis: **Jour. Sed. Petrology**, v. 47, p. 1261–1286.

OEHLER, J.H., 1976. Hydrothermal crystallization of silica gel: **Geological Society of America** Bull., v. 87, p. 1143–1152.

PARK, W.C., AND E.H. SCHOT, 1968. Stylolites: their nature and origin: **Jour. Sed. Petrology**, v. 38, p. 175–191.

PETERSON, M.N.A., AND C.C. VON DER BORCH, 1965. Chert: modern inorganic deposition in a carbonate precipiting locality: **Science**, v. 149, p. 1501–1503.

PITTMAN, J.S., 1959. Silica in Edwards Limestone, Travis Country, Texas: **en** Silica in Sediments: **Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists.** Spec. Publ., no. 7, p. 121–134.

RIEDEL, W.R., 1959. Siliceous organic remains in pelagic sediments: **en** Silica in Sediments: **Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists.** Spec. Publ., no. 7, p. 80–91.

RIEDEL, W.R., AND B.M. FUNNELL, 1964. Tertiary sediment cores and microfossils from the Pacific Ocean floor: **Geol. Soc. London Quart. Jour.**, v. 120, p. 305–368.

ROBERTSON, A.H.F., 1977. The origin and diagenesis of cherts from Cyprus: **Sedimentology**, v. 24, p. 11–30.

SCHRADER, H.J., 1971. Ursache und Ergebnis von Auflasung von Kieselkeletten in den oberen Sedimentbereichen am Biespiel zweier Kern–Profile vor Marokko und Portugal, in Farinacci, A.: **ed. Plankton. Conf., and Proc. Rome** 1970, p. 1149–1155.

VON MORLOT, 1847. **en:** A. Katz, 1968. Calcian dolomites and dedolomitization: **Nature**, v. 217, p. 439–440.

WEINER, W.F., AND A.F. KOSTER VAN GROOS, 1976. Petrographic and geochemical study of the formation of chert around the Thornton reef complex, Illinois: **Geological Society of America** Bull. v. 87, p. 310–318.