

## RASGOS GEOQUIMICOS DE LAS CALIZAS DE LA FORMACION ARROYO VERDE (EOCENO), EN PUNTA COLORADA. PROVINCIA DE RIO NEGRO. ARGENTINA. RECONSTRUCCION PALEOAMBIENTAL.

*Liliana LUNA<sup>1</sup>, Roberto SCHILLIZZI<sup>1,2</sup> y Renzo BONUCCELLI<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Geología, Universidad Nacional del Sur, San Juan 670, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup>CONICET, Instituto Argentino de Oceanografía, CC 840, B8000FWB Bahía Blanca.

<sup>3</sup>Marifil S.A, Perú 621, Mendoza.

**Resumen:** El creciente desarrollo de la industria cementera ha reactivado la exploración de los yacimientos de calizas en el sur de Argentina. En la zona de Punta Colorada, a 36 km de Sierra Grande, Prov. de Río Negro, se encuentra un depósito de estas rocas pertenecientes a la Formación Arroyo Verde, del Eoceno inferior, originada por una ingesión marina ocurrida el Cretácico superior-Terciario inferior.

A través de un estudio técnico se cubicaron 14.806.106 tn de reservas medidas y 1.799.174 tn de reservas indicadas en carbonato de calidad menor al 4 % MgO.

Se estudió un área de 800 Ha, dividida en 2 zonas ubicadas al norte y al sur de Punta Colorada, separadas por el Arroyo Las Palmas, en el litoral marítimo atlántico. Se determinó una potencia media de 10 m de calizas por medio de perforaciones y perfiles.

El análisis de los perfiles permitió establecer 4 niveles compuestos por calizas masivas a granulares, con estratificación entrecruzada, fosilíferas. Microscópicamente se observan bivalvos, equinodermos, corales, foraminíferos y algas. La fracción clástica terrígena, tamaño arena-limo, está compuesta principalmente por cuarzo, feldespato y concreciones arcillosas verdosas.

Se analizaron los tenores de CaO, MgO y se calcularon las relaciones Mg/Ca observándose variaciones verticales con aumento del MgO hacia los niveles superiores del yacimiento. Sobre la base de los porcentajes de estos óxidos se clasifica a las rocas en caliza, caliza dolomítica y dolomita calcítica. Se analizaron además Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S y Ti, observándose variaciones geoquímicas laterales y verticales que se relacionarían con cambios morfológicos, paleoambientales y de evolución de la cuenca. Se concluye que las calizas están constituidas principalmente por calcita con cantidades variables de MgO. Estas rocas se habrían formado en lagunas costeras de aguas cálidas, con alto contenido en fósforo. En otros sectores de la cuenca se habrían formado áreas pandas, con alimentación intermitente de aguas marinas, que quedaron aisladas temporalmente del ambiente marino dominante idea apoyada por el aumento en el contenido de Na y K. El contenido de Al, Fe, Mn y Ti estaría relacionado con la presencia de material terrígeno; sin embargo, el escaso aporte a la cuenca indicaría condiciones climáticas de aridez con bajo régimen pluvial. La estratificación entrecruzada en el nivel 2 se asocia a corrientes marinas. La abundancia de fósiles fragmentados revelaría la alta energía del medio. Sobre las planicies de marea las trazas de bioturbación de poco espesor, marcarían condiciones de inestabilidad, además de estadios de energía moderada a relativamente baja con tasa de sedimentación de igual calificación.

En la etapa final las condiciones de depositación son marinas costeras, someras, con presencia de conchillas enteras dispersas, estratificación entrecruzada y aumento en el contenido de Fe y Mn. Mientras que en otras áreas el aumento en el contenido de azufre como yeso, señalaría una sostenida regresión del mar en dirección SO-NE.

## EXTENDED ABSTRACT

*Geochemical features of limestones in Arroyo Verde Formation (Eocene) in Punta Colorada, Río Negro Province, Argentina. Palaeoenvironmental reconstruction.*

The fast growing cement industry has reactivated the exploration for calcareous materials in southern Argentina. A carbonatic deposit is found in Punta Colorada, located 36 km from the town of Sierra Grande, Río Negro Province. These rocks, deposited during a Late Cretaceous - Early Tertiary marine ingression, belong to Arroyo Verde Formation (Early Eocene).

These coastal deposits have been studied since 1927 by Wichmann, Arnolds (1952), de Alba (1964), Weber (1983) and Busteros *et al.* (1998). Rossi de García and Levy (1982) assigned these rocks to the Eocene; Spalletti *et al.* (1993) located them within the Roca Formation (Rocanense ingression) and Gelós *et al.* (1992) correlated these rocks with Arroyo Verde Formation (Malvincini and Llambías, 1974).

Arroqui Langer *et al.* (2006) from sedimentologic, geochemical and lithologic data in carbonatic rocks of the Precordillera Argentina established an exploration and exploitation pattern. Bonuccelli (2006) made a similar technical study in Punta Colorada, where 14,806,106 tn of measured reserves and 1,799,174 tn of indicated reserves were determined in a carbonate of less than 4% MgO grade.

The study area comprise 800 Ha divided in two zones separated by Arroyo Las Palmas gully and located at the north and at the south of a basement outcrop denominated Punta Colorada, in the atlantic marine coast (Fig. 1). By means of 12 drills cores and 8 stratigraphic profiles, a thickness of 10 m was determined for the limestone. Major and minor chemical elements were determined by ICP-MA in 100 ml with two replicas in Alex Steward laboratories, Mendoza. The criterion of Tucker (1981) was used to classify the limestones by the dolomite percentage.

From stratigraphic profiles four levels composed of cross-bedded massive to granular fossiliferous limestones were determined. Microscopically they are composed of a fossiliferous limestone (bioclastic packstone) with bivalves, equinoderms, corals, foraminifera and algae, being algal buildups more abundant in level three. The clastic sand to silt fraction is mainly composed of quartz, feldspar and green clay concretions.

CaO and MgO contents and the relationships Mg/Ca (Tables 1 and 2) in the stratigraphic profiles and

drills cores show vertical variations with increasing MgO values toward the upper levels of the sequence. Based on the percentages of these oxides the rocks are classified as limestone, dolomitic limestone and calcitic dolomite. In drill cores Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S and Ti contents, indicate lateral and vertical variations that would be related to geomorphological and paleoenvironmental changes and to the basin evolution as well (Fig. 2, Tables 1-3).

It is concluded that the limestones are mainly composed of calcite with variable quantities of MgO. These rocks would have been formed in warm lagoons with high P content. At the same time shallower areas with intermittent influx of marine waters would have been developed in other sectors. The increase in the content of Na and K in these sectors would support the idea that these evaporitic deposits were temporarily isolated from the dominant marine environment.

Al, Fe, Mn and Ti concentrations would be related to the presence of terrigenous material; however, the scarce contribution to the basin would indicate climatic conditions of aridity with low pluvial regimen. Cross-bedding in level 2 is associated to marine currents. The abundance of broken fossils would indicate a highly energy environment. On the tidal flat, the presence of rather thin bioturbation traces (*Thalassinoides*) would indicate conditions of instability during the development of this ichnofacies, as well as a rather moderate energy with low sedimentation rates.

At the final stage, shallow marine, coastal, sedimentation prevail, marked by the abundance of entire shells, cross-bedding and an increment in the Fe and Mn concentration. At the same time in other sectors, the increase in the sulfur content as gypsum, would indicate a sustained SW-NE sea regression.

**Palabras clave:** Geoquímica, calizas, reconstrucción paleoambiental, Formación Arroyo Verde, Eoceno, Río Negro, Argentina.

**Keywords:** Geochemistry, limestones, palaeoenvironment reconstruction, Arroyo Verde Formation, Eocene, Río Negro, Argentina.

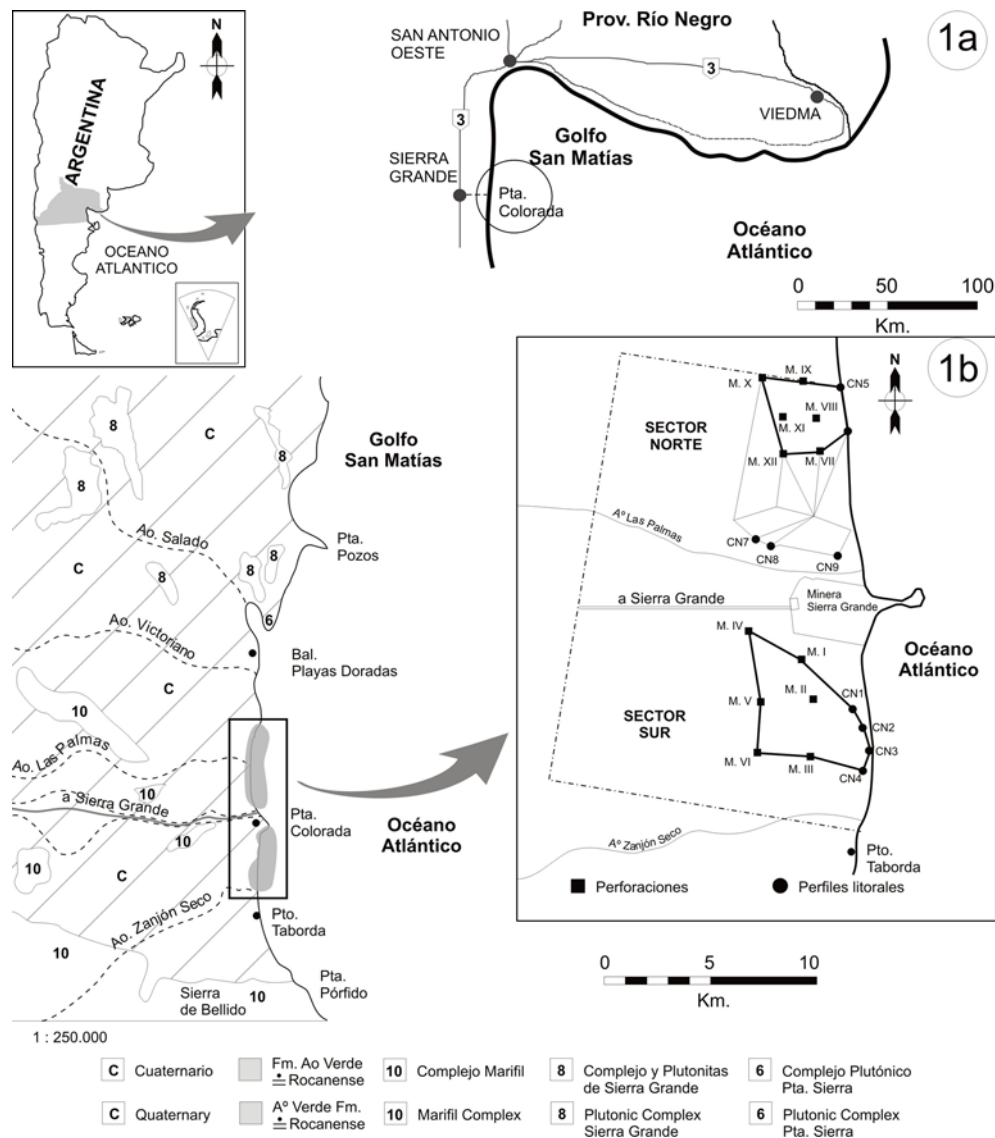
## INTRODUCCION

En el litoral atlántico de Patagonia se reconocieron afloramientos de calizas de 10 m de espesor promedio, que se extienden N a S desde San Antonio Oeste en la prov. de Río Negro hasta el límite con la prov. de Chubut penetrando unos 30 km. Sin embargo son escasas las

manifestaciones de calcáreos que han merecido un análisis interpretativo sobre la base de la geoquímica y su relación con la evolución de la cuenca. Dentro de esta extensa manifestación calcárea se halla la Formación Arroyo Verde del Eoceno medio, cuyos asomos principales se ubican en la costa, en los alrededores de Punta Colorada, próximos a la localidad de Sierra Grande (Fig. 1). La primera mención sobre estos depósitos costeros (Fig. 1a) corresponde a Wichmann (1918) y fueron estudiados con posterioridad por Arnolds (1952), de Alba (1964), Weber (1963) y Busteros *et al.* (1998). La problemática cronológica y fosilífera fue analizada por Rossi de García y Levy (1982), quienes asignaron a estas rocas edad Eocena. Spalletti *et al.*

(1993) ubican a rocas sedimentarias de características similares, presentes al este de la localidad de Sierra Grande y en Punta Colorada, en la Formación Roca (ingresión del Rocanense) mientras que Rodríguez (1990) estableció la presencia de superficies de omisión asociadas a trazas fósiles. A estas rocas, Gelós *et al.* (1992) las correlacionaron como pertenecientes a la Formación Arroyo Verde (Malvicini y Llambías, 1974).

Debido a las crecientes necesidades de la industria cementera y metalúrgica, la prospección de yacimientos calcáreos se ha visto incrementada en las últimas décadas. Arroqui Langer *et al.* (2006) realizaron análisis de rocas carbonáticas para establecer un patrón de exploración y explotación basado en datos sedimentológicos,



**Figura 1.** Mapa de ubicación. 1a: localización del sector de trabajo y geología de superficie. 1b: ubicación de perfiles y perforaciones.  
**Figure 1.** Map ubication. 1a: work area localization and superficial geology. 1b: profiles and drills ubication.

geoquímicos y litológicos. Bonuccelli (2006) realizó un estudio técnico en el área para su explotación donde se cubicaron 14.806.106 tn de reservas medidas y 1.799.174 tn de reservas indicadas en carbonato de calidad menor al 4% MgO.

El objetivo de este trabajo es describir algunas características mineralógicas, texturales y químicas de los afloramientos calcáreos de la Formación Arroyo Verde en el área de Punta Colorada con el fin de establecer la evolución paleoambiental y sus características depositacionales. Las condiciones genéticas y texturales reflejadas en la mineralogía de las rocas (color, forma, tamaño de los cristales y contenido fosilífero) condicionan la calidad general de la roca como materia prima industrial. Basados en este conjunto de criterios se buscó identificar los niveles de mayor pureza para su utilización en la industria cementera.

Los asomos estudiados se extienden entre la desembocadura del arroyo Salado y la Sierra de Bellido en el litoral de la prov. de Río Negro (Fig. 1a) a lo largo de 15 km y con orientación preponderante N-S. Las calizas forman un frente acantilado de aproximadamente 4 m de espesor, sometidos a erosión marina, (Schillizzi *et al.*, 2005). Hacia el continente los bancos están cubiertos por depósitos de acarreo provenientes de la erosión de los niveles más altos de la planicie patagónica.

## METODOLOGIA

Dentro de un área de 180 Ha, se estudiaron 5 perfiles verticales sobre la costa (CN 1 a CN 5), 3 perfiles sobre la barranca norte del cañadón del arroyo Las Palmas (CN 7 a CN 9) que se complementaron con 12 perforaciones (M I al M XII, Fig. 1b) de hasta 12 m de profundidad. Sobre las muestras obtenidas se realizaron determinaciones mineralógicas y fosilíferas con lupa binocular Leica, mientras que las secciones delgadas se analizaron con microscopio Leica. Con el *cutting* obtenido de las perforaciones se realizaron análisis químicos, a intervalos de 1,40 m, por CaO, MgO, Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S y Ti en los laboratorios Alex Steward, Mendoza mediante el método de ICP-MA en 100 ml. Para clasificar las calizas por el porcentaje de dolomita se siguió el criterio de Tucker (1981).

## MARCO GEOLOGICO

El área de estudio se ubica en la Provincia Geológica del Macizo de Somuncura (Fig. 1), caracterizada por un basamento metamórfico constituido por gneiss y

micacitas, asociados a granitoides sintectónicos, cubiertos por depósitos piroclásticos y lávicos que componen un extenso plateau riolítico. En la región oriental del macizo estas secuencias están cubiertas por depósitos de sedimentitas carbonáticas marinas y transicionales correspondientes al intervalo Cretácico Superior-Terciario, asignadas por Weaver, (1927) a la Formación Roca y actualmente representadas por las Formaciones Arroyo Salado (Weber, 1983) del Maastrichtiano, El Fuerte (Kaasschieter, 1965) y Arroyo Verde (Malvicini y Llam-bías, 1974) del Daniano.

## Geología del área de estudio

En cercanías de la planta de pellets de Minera Sierra Grande y en la sección litoral afloran rocas del Paleozoico (Ectinitas El Jaguelito, Ramos, 1975) y del Mesozoico (Complejo Marifil, Cortés, 1981) cubiertas por un conglomerado del Paleoceno, castaño amarillento claro, consolidado, con cemento calcáreo-silíceo, polimíctico, con clastos de riolitas y esquistos (Spagnuolo *et al.*, 2000). En algunos sectores esta unidad adquiere características de brecha dada la angulosidad de sus componentes. El contenido fósil está constituido principalmente por restos de gastrópodos y bivalvos.

Sobre las unidades antes descritas yacen bancos de calizas fosilíferas bien consolidadas, subhorizontales, areniscas calcáreas y areniscas conglomerádicas con cemento carbonático, amarillento, blanquecino a castaño rojizo, de mediano espesor. La potencia del conjunto en el litoral marino alcanza de 4 a 6 m. Estas rocas fueron reconocidas como Formación Arroyo Verde y asignadas al Eoceno por Gelós *et al.* (1992).

## DESCRIPCION DE LOS PERFILES LITORALES

El área estudiada se dividió en dos sectores, norte y sur, separados por el cañadón del arroyo Las Palmas de dirección O-E.

**Sector Norte:** La caliza se encuentra en la zona mareal, parcialmente cubierta por arenas de playa y no se observa el basamento (Fig. 1b).

**Nivel 1:** Base. Espesor aproximado de 3 m, con intercalaciones de bancos de 10 y 20 cm de potencia. Algunos de ellos están constituidos por calizas blanco grisáceo, de grano fino con túneles causados por bioturbación similar a *Thalassinoides*. Otros bancos de color blanco, masivos y bandeados, con fósiles de bivalvos alternan con otros blanco amarillentos, con textura más arenosa y estratificación entrecruzada. Desde el punto

de vista químico con 8,7% de MgO se clasifica como *caliza dolomítica*, (Tucker, 1981).

**Nivel 2:** Techo. Espesor aproximado de 3 m. La parte inferior está formada por 1 m de caliza, débilmente bandeada, tipo coquina, que hacia la parte superior se hace más porosa y arenosa. Finaliza con una capa que presenta estructuras de túneles, similares a las observadas en el nivel 1 pero de tamaño más pequeño. Posee un porcentaje de MgO variable, que en el corte CN 7 alcanza al 15,8 % de MgO clasificándose como *dolomita calcítica* y en el CN 8 tiene 1,92 % de MgO determinándose como *caliza* (Tucker, 1981).

**Sector Sur:** Las rocas calcáreas se extienden desde Pta Colorada al norte, hasta cerca de Pto. Taborda al sur (Fig. 1b), donde desaparecen. Penetran hacia el continente a lo largo de 7 km donde poseen una potencia de 6 a 7 m. En el sector las calizas yacen sobre un conglomerado silico-calcáreo, de 10 a 50 cm, con clastos angulosos de tamaño variable de esquistos del basamento y algunos fósiles aislados entre los que se reconocen gastrópodos de hasta 5 cm de largo.

**Nivel 1:** Su espesor varía entre 1,5 y 2,5 m y está compuesto por caliza bioclástica, bandeada, de color amarillento claro a castaño rojizo, textura sacaroide en parte porosa. Se distinguen cavidades alargadas, producto de la disolución de bioclastos. Estos están representados por espinas de erizos, restos de algas y fragmentos de bivalvos. La matriz y cemento varía desde esparítico a micrítico. Acompañan silicoclastos de cuarzo, feldespatos y líticos tamaño arena fina. El aspecto de los granos es anguloso, en parte redondeados y recubiertos por calcita. En otras muestras se observa que el contenido de arenas suele alcanzar un 5% con tamaño medio entre 1 y 2 mm.

Desde el punto de vista químico este banco posee un porcentaje de CaO que varía entre un 37-44% y el MgO no excede el 2,17%. La sedimentita se clasifica como *caliza*, Tucker (1981).

**Nivel 2:** Alcanza potencias entre 1,20 y 1,50 m, estratificación entrecruzada y bandeamiento poco marcado. Sus colores varían del castaño claro al rosado blanquecino. Posee cavidades (disolución) alargadas y profundas. El tamaño de los granos carbonáticos varía entre 0,5 y 1 mm, cementados por calcita muy fina (fango micrítico). Presenta entre 2 y 5 % de granos terrígenos con tamaños mayores a 2 mm. Suelen hallarse escasos agregados de arcilla color verde (glauconita?). Los bioclastos están representados por restos de gastrópodos, corales, bivalvos y equinodermos indeterminados, frecuentemente recristalizados. Acompañan restos algales

con estructuras ramiformes. Desde el punto de vista químico el banco posee un porcentaje de MgO entre 2,17 y 10,85%; por lo tanto, la sedimentita se clasifica como *caliza dolomítica* (Tucker, 1981).

**Nivel 3:** Espesor promedio de 1 m. En este nivel la caliza se torna casi blanca adquiriendo un aspecto más granular y poroso. Presenta túneles horizontales con diámetros que en algunos casos alcanzan los 5 cm, pertenecientes a *Thalassinoides* (Rodríguez, 1990). Hacia el sur del sector, las estructuras algales adoptan, en planta, formas circulares en capas tipo estromatolíticas. Este nivel también posee cavidades de disolución alargadas, grano muy fino con aspecto fangoso, principalmente micrítico y en parte esparítico. Al microscopio se observaron cristales de dolomita. Tiene entre 3 y 5% de granos detríticos de cuarzo, feldespatos y líticos, con tamaños entre 400 y 2000  $\mu$ m. En perfiles cercanos a Punta Colorada es común observar construcciones bandeadas horizontales algales, junto a restos de conchillas, mientras que hacia el sur estos depósitos presentan ausencia de bioclastos. Hacia el sur este nivel se repite en capas más finas intercalándose con capas del nivel 2. Desde el punto de vista químico y según el porcentaje de MgO, este banco se clasifica como *caliza dolomítica* en los perfiles CN1 y CN2; mientras que en los CN3 y CN4 se clasifica como *dolomita calcítica* (Tucker, 1981).

**Nivel 4:** Espesor variable entre 2 y 2,30 m y solo se lo observa en las calicatas. Está compuesto por un banco de caliza coquinoide, blanco con escaso material terrígeno que hacia el techo pasa a color castaño amarillento rojizo, friable y con estratificación entrecruzada en láminas de hasta 3 cm. Presenta lentes de caliza masiva blanca, con textura granular fina con escasas cavidades tapizadas con cristales de carbonatos bien desarrollados. El tamaño de las partículas terrígenas varía de 0,5 a 1 mm, con clastos de cuarzo dispersos, redondeados a subangulosos.

El tramo inferior del nivel 4, laminado, presenta restos esqueléticos pequeños, mientras que el tramo superior, de textura porosa, se halla teñido por óxidos de Fe en manchones, posee una mayor proporción clásica limo-arcillosa y el contenido fósil está representado por fragmentos de moluscos de mayor tamaño. Químicamente tiene 14,2% de MgO y se clasifica como *dolomita calcítica* (Tucker, 1981).

## GEOQUIMICA

Los elementos mayoritarios, trazas e isótopos son muy utilizados en la caracterización química y paleoam-

biental de las rocas carbonáticas (Rachold; Brumsack, 2001; Niebuhr, 2005; Naipauer *et al.*, 2005; Nader *et al.*, 2006; Turgeon y Brumsack, 2006; Marquillas *et al.*, 2007). El quimismo de estas rocas está controlado mayormente por el contenido de impurezas no carbonáticas, tales como los materiales no silicatados y las arcillas. Debe considerarse además que la firma geoquímica de los carbonatos puede ser alterada por los procesos diagenéticos. Estos producen cambios mineralógicos y químicos, durante la sedimentación o posteriormente, dependiendo de las características hidroquímicas de las aguas intersticiales y de otros factores como:  $P_{CO_2}$ , pH, flujo, tamaño cristalino, mineralogía, etc.

### Relaciones Mg/Ca

Uno de los procesos que sufren las rocas calcáreas es la dolomitización, en el cual el  $CaCO_3$  es reemplazado por dolomita  $(CO_3)_2 CaMg$  mediante la reacción con soluciones ricas en  $Mg^{++}$ . Las características particulares del sedimento o roca (mineralogía, geoquímica, tamaño de los cristales y porosidad), junto con el au-

mento de la temperatura y presión, baja salinidad o movilidad iónica son, entre otros, los factores que favorecen la dolomitización, la cual a su vez suele asociarse con ambientes profundos, hidrotermalismo, fracturación o meteorización. En las Tablas 1 y 2 se detallan los valores de CaO, MgO, la relación Mg/Ca y el espesor de los niveles hallados en los perfiles litorales y perforaciones observándose variaciones laterales y verticales, que podrían relacionarse con organismos concentradores de Mg o a un proceso de dolomitización; sin embargo debe destacarse que en las muestras estudiadas se observa recristalización y reemplazo pero no se observa silicificación.

En la zona norte (Fig. 1b) la relación Mg/Ca aumenta hacia el oeste; mientras que en dirección norte sur esta relación posee altos valores que se mantienen constantes. Sin embargo en la zona sur (Fig. 1b) la dolomitización se manifiesta en los niveles superiores con aumento en los tenores hacia el sudeste. Las relaciones Mg/Ca son altas y constantes en dirección noroeste-sudeste. Esto presupone, en este caso, la presencia de importantes depósitos algales que ocuparon un amplio sector.

Perfiles y perforaciones	CaO	MgO	Mg/Ca	Espesor
	%	%		m
CN 5 b	37,1	8,70	0,20	3,00
CN 5 c	29,4	14,10	0,40	3,00
CN 7 a	51,31	0,26	0,01	1,80
CN 7 b	47,43	5,14	0,10	1,90
CN 7 c	33,00	15,80	0,40	2,00
CN 8 a	52,05	0,84	0,01	4,30
CN 9 a	53,36	0,33	0,01	3,30
M VII c	25,90	12,70	0,40	8,15
M VIII c	29,71	9,06	0,25	7,10
M VIII a	40,19	1,74	0,04	1,00
M IX c	27,51	12,72	0,39	3,00
M IX a	34,74	5,58	0,14	6,00
M X c	27,66	13,90	0,50	10,40
M XI c	28,10	12,48	0,37	10,40
M XII c	26,95	13,41	0,42	8,30

**Tabla 1.** Valores medios de CaO, MgO, relación Mg/Ca y espesor de los perfiles litorales y perforaciones en la zona Norte. a: caliza, b: caliza dolomítica, c: dolomita calcítica.

**Table 1.** CaO, MgO medium values, Mg/Ca ratio and thickness of litoral profiles and drillings in north zone. a: limestone, dolomitic limestone, c: calcitic dolomite.

Perfiles y perforaciones	CaO	MgO	Mg/Ca	Espesor
	%	%		Metros
CN1 a	45,70	0,60	0,01	2,50
CN1 b	38,80	8,30	0,20	1,50
CN2 a	44,00	1,50	0,02	2,40
CN2 b	38,90	8,20	0,20	1,50
CN3 a	41,00	1,50	0,03	1,80
CN3 b	37,90	8,00	0,20	1,20
CN3 c	26,50	17,50	0,56	0,80
CN4 b	36,50	7,00	0,16	1,20
CN4 c	27,00	16,9	0,53	1,80
M I a	39,66	2,62	0,05	5,50
M I b	27,60	7,78	0,24	2,70
M II b	39,12	6,63	0,14	5,10
M II c	27,35	12,05	0,37	6,00
M III a	43,20	1,78	0,03	7,80
M III c	28,16	12,67	0,38	4,00
M IV b	37,69	5,90	0,13	3,30
M IV c	27,52	12,13	0,37	6,00
M V b	20,48	3,69	0,15	7,70
M VI a	36,76	1,48	0,03	6,10

**Tabla 2.** Valores de CaO, MgO, relación Mg/Ca y espesor de los perfiles litorales y perforaciones en zona Sur. a: caliza, b: caliza dolomítica, c: dolomita calcítica

**Table 2.** CaO, MgO values, Mg/Ca ratio and thicknes of litoral profiles and drilling cores in south zone. a: limestone, dolomitic limestone, c: calcítica dolomite.

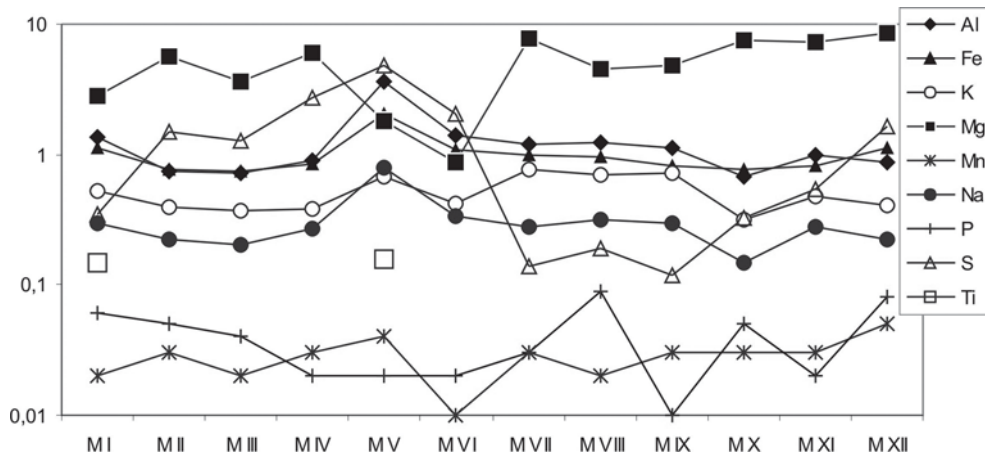
### Elementos mayoritarios y trazas

La caracterización geoquímica de precipitados primarios, de cementos y de los distintos productos de los reemplazos de los componentes permiten interpretar los parámetros geoquímicos del medio sedimentario, como también el tipo y características químicas de los fluidos que afectaron a las rocas calcáreas durante la diagénesis. En general las variaciones geoquímicas pueden ser producto de alteraciones climáticas, que afectan al proceso de meteorización, sobre la superficie continental.

Los promedios de los valores de Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S y Ti de las 12 perforaciones se detallan en la figura 2 y en la tabla 3. En ellos se puede observar que los contenidos promedio de los distintos elementos varían arealmente de manera notable. Se tomaron dos perforaciones testigos de la zona norte (M X y M XII) y

dos de la zona sur (M III y M V) para observar gráficamente las variaciones verticales-temporales en dichos pozos (Fig. 3).

Del análisis de los elementos mayoritarios y trazas surge que la presencia de *aluminio* está relacionada probablemente con la meteorización de los feldespatos de las rocas ígneas expuestas en las cercanías de Punta León y Sierra de Bellido. Como el Al tiene baja solubilidad se habría depositado como material terrígeno arcilloso en ambiente marino somero protegido, cercano a la costa, deltaico o supramareal (Gardner, 1980). Además la presencia de Al tiene influencia en la absorción cinética del *hierro* por algunas diatomeas marinas y algas verdes (Santana-Casiano *et al.*, 1997). Por otra parte se observa una fuerte correlación entre Al y Fe, con relaciones cercanas a 1. Con una relación Al/Fe igual a 4 habría ausencia de Fe reactivo ( $Fe_x$ ); con relaciones menores éste se encontraría libre para formar otros minerales



**Figura 2.** Representación gráfica de los valores de elementos mayoritarios y trazas promedio en las perforaciones.  
**Figure 2.** Graphic representation of average values of majorities and trace elements in drilling cores.

	Al %	Fe %	K %	Mg %	Mn %	Na %	P %	S %	Ti %
<b>M I</b>	1,37	1,13	0,53	2,82	0,02	0,3	0,06	0,35	0,15
<b>M II</b>	0,74	0,76	0,39	5,63	0,03	0,22	0,05	1,48	-
<b>M III</b>	0,71	0,75	0,37	3,64	0,02	0,2	0,04	1,28	-
<b>M IV</b>	0,91	0,84	0,38	6,1	0,03	0,27	0,02	2,74	-
<b>M V</b>	3,62	2,07	0,67	1,78	0,04	0,8	0,02	4,79	0,16
<b>M VI</b>	1,4	1,1	0,42	0,87	0,01	0,34	0,02	2,02	-
<b>M VII</b>	1,2	0,99	0,77	7,66	0,03	0,28	0,03	0,14	-
<b>M VIII</b>	1,22	0,96	0,7	4,58	0,02	0,32	0,09	0,19	-
<b>M IX</b>	1,13	0,81	0,73	4,78	0,03	0,3	0,01	0,12	-
<b>M X</b>	0,68	0,77	0,32	7,62	0,03	0,15	0,05	0,33	-
<b>M XI</b>	0,99	0,82	0,48	7,24	0,03	0,28	0,02	0,54	-
<b>M XII</b>	0,87	1,13	0,41	8,45	0,05	0,22	0,08	1,65	-

**Tabla 3.** Composición de elementos traza y mayoritarios promedio en las perforaciones, en % y ppm.  
**Table 3.** Majorities and trace elements average composition in drillings, in % and ppm.

(Rachold; Brumsack, 2001). Si hay reacción con material orgánico sedimentario se forma pirita, en caso contrario la presencia de Fe reactivo indica condiciones óxicas durante la sedimentación. De tal manera que los colores rojizos y amarillentos de las calizas de Pta Colorado se deberían a la precipitación de óxidos e hidróxidos de Fe. El *potasio* puede ser parte del material terrígeno, en especial como componente de las arcillas, además de estar presente en la precipitación de la sal marina. En las muestras estudiadas la falta de correlación entre Al y K indicaría que este último debe estar

presente como arcilla illítica y como silvita. La perforación M V tiene los mayores contenidos de K y de Al (Tabla 3). El contenido de *magnesio* está relacionado con el detrito orgánico y con cambios químicos post-sedimentarios (dolomitización). En opinión de Pettijohn (1976) las algas calcáreas son más ricas en MgO que los moluscos, ya que cuando más evoluciona un organismo, más pobre es el contenido de MgO. Por otra parte, la presencia de este óxido está enlazada con la temperatura del agua de mar ya que su contenido es más alto en organismos de aguas cálidas que templadas. La esca-



sa presencia de algas calcáreas en las perforaciones M V y M VI se asocia a menor contenido promedio de Mg.

Durante la meteorización se disuelve manganeso, el cual es más soluble que el Fe en aguas que contienen dióxido de carbono y sulfatos formando compuestos más estables. El contenido de Mn del agua de mar es escaso y se precipita cuando se desprende dióxido de carbono del bicarbonato por acción de las bacterias o de hidróxido, depositándose en los sedimentos oxidados en forma de concreciones o placas. En condiciones reductoras y ácidas, el manganeso precipitado puede volver a disolverse; las condiciones para una precipitación irreversible comprenden un medio oxidante y pequeñas cantidades de  $\text{CaCO}_3$  sólido, ambiente propio de las costas someras marinas. Además puede sustituir al Ca en los carbonatos precipitados o en los caparazones calcáreos. En algunas perforaciones se observan franjas con alto contenido de Mn indicando, para ese momento, que el agua de mar desde la cual precipitó encontró condiciones óxicas en el fondo marino costero.

En las rocas carbonáticas el sodio está relacionado con el contenido original del agua de mar (Meyer *et al.*, 1997) y suele hallarse entre los granos de arcillas o como diminutos cristales de halita en las calizas. El valor de Na encontrado en las rocas de Punta Colorada varía entre 0.10 y 1,41 % en peso encontrándose los mayores valores en la perforación M V (0,8 %). Estos tenores son superiores a los hallados en distintos tipos de calizas del Cretácico tardío en el Líbano y en carbonatos marinos modernos (Nader *et al.*, 2006). El fósforo es un indicador de productividad orgánica que depende principalmente de la temperatura vinculada con la actividad solar y de los aportes de nutrientes asociado con la circulación de corrientes oceánicas ascendentes (Arche, 1989) y aporte continental. El alto contenido de P refleja la depositación en lagunas marinas perimareales (*lagoons*), con aguas quietas y circulación restringida (Moore, 2001). Por otra parte el fósforo también está ligado a climas cálidos, con episodios transgresivos y con cambios en la circulación de las aguas marinas (Arthur y Jenkyns, 1981). Las perforaciones M VIII, M IX y M XII tienen altos contenidos de fósforo sobrepasando en algunos niveles al 0,1% indicando una zona de conexión con el mar abierto o con un canal de marea.

El contenido de azufre con tenores de hasta 4,79 % en las perforaciones M IV, M V y M VI podría indicar la presencia de materia orgánica, piritita o yeso. En Punta Colorada por el color de las rocas, blanco, blanco amarillento o rosado (*cutting*) se asume que el contenido de S correspondería a la presencia de yeso. El titanio es

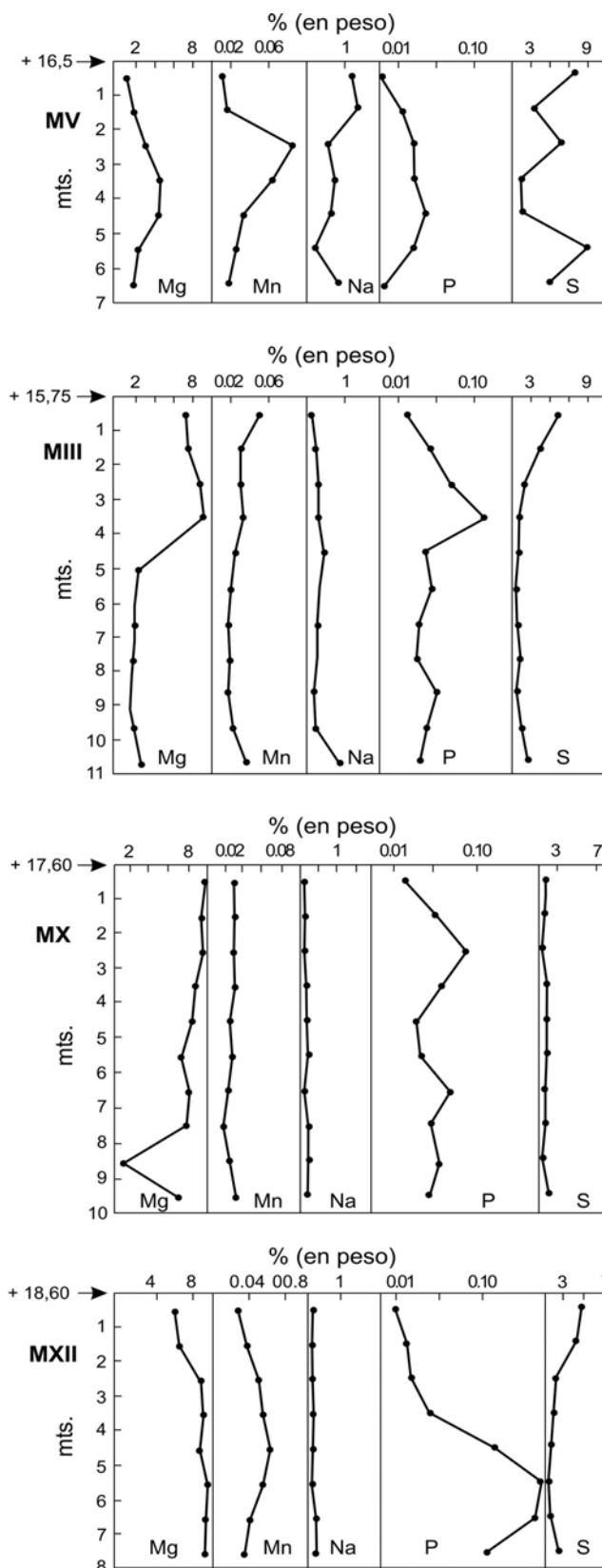


Figura 3. Variación vertical en el contenido de elementos mayoritarios y trazas en las perforaciones 5 - 3 de la zona sur y 10- 12 de la zona norte.

Figure 3. Vertical variation in majorities and trace elements in drilling cores 5 - 3 of south zone and 10-12 of north zone.

un indicador indirecto del aporte detrítico terrígeno. Es común la movilización de Ti durante la meteorización de minerales ferromagnesianos (Gardner, 1980), el cual es transportado a ambientes cercanos a la costa y depositado como material detrítico y/o incorporado en arcillas. El Ti presente en las perforaciones MI y M V se relacionaría con un aporte terrígeno producto de la meteorización de rocas metamórficas e ígneas de un ambiente de reducidas dimensiones.

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

### Reconstrucción paleoambiental.

Tomando en cuenta la geoquímica y algunas características texturales del área estudiada es posible determinar etapas de sedimentación las cuales estarían relacionadas con las características morfológicas y evolutivas de la cuenca.

Hacia fines del Mesozoico los movimientos póstumos de las fases tectónicas relacionadas con el Ciclo Andico produjeron reactivaciones de bloques de rocas del basamento presentes en el sector de la Sierra de Bellido - Punta Colorada - Punta León. Este proceso dio como resultado ascensos y descensos de bloques con la formación de hemigrabens basculados. Estos cuerpos dispuestos en forma oblicua al margen continental (Ciciarelli, 1989), soportaron un progresivo anegamiento de los terrenos deprimidos por el ingreso del mar maastrichtiano.

Durante el Terciario inferior y como consecuencia de una regresión marina el ambiente se continentalizó, quedando como remanente una serie de lagunas relacionadas a un sistema fluvial que generó los depósitos aislados y de escaso espesor de las areniscas rojas del Paleoceno (Spagnuolo *et al.*, 2000).

A inicios del Eoceno, se produce una transgresión marina (Malumián, 1999), que invade el área occidental del litoral rionegrino originando condiciones favorables para la depositación de los carbonatos de la Formación Arroyo Verde, la que se desarrolló sobre una superficie de erosión de baja pendiente formada, en parte, por rocas del basamento cristalino. En esta etapa el cuerpo efusivo de la Pta Colorada actuó como una dorsal (o positivo), generando dos cuencas aledañas, con eje hacia el este. En la primera ubicada entre las Puntas León y Colorada, se depositaron carbonatos de aguas más profundas, tipo plataforma-lagoon, en el sentido dado por Wilson (1975) y Mas y Alonso (1989). La segunda cuenca ubicada entre Punta Colorada y la Sierra de Bellido, de menor profundidad, se depositaron

facies calcáreas someras, tipo de borde. En ambas depresiones la columna sedimentaria apoyaría, en parte, sobre un conglomerado marino somero, silico-calcáreo, de alta energía, de aguas cálidas y contenido fosilífero escasamente conservado.

Posteriormente comienza a formarse una plataforma calcárea, caracterizada por una sedimentita bioclástica con abundantes fragmentos esqueléticos y que, en algunos sectores, se habría relacionado a lagunas costeras cálidas con alto contenido en fósforo indicativo de mayor productividad orgánica debido a su proximidad con ambientes marinos abiertos. Al mismo tiempo en otros sectores la presencia de yeso indica áreas pandas, con alimentación esporádica de aguas marinas. Además el aumento en el contenido de Na y K, y disminución de Mg en algunas perforaciones, apoyaría la idea de que estos depósitos evaporíticos se originaron por aislamiento del ambiente marino dominante. Las variaciones en la depositación, están influenciadas por corrientes de marea y con una mayor abundancia de material terrígeno debido a los aportes de cursos de agua de intensidad variable, señalado además por un aumento en el contenido de Al, Fe, Mn y Ti. Por otra parte, la estratificación entrecruzada indicaría corrientes de marea de dinámica intensa evidenciado por la mezcla de fósiles.

El predominio de construcciones algales en los niveles superiores señalaría ambientes intermareales desarrollados en cuencas restringidas y asociadas a corrientes marinas con mayor contenido de Mg. El tamaño de las trazas de bioturbación *Thalassinoides*, (icnofacies de *Cruziana*), señala etapas de inestabilidad biológica, con condiciones de energía media, junto con bajas a moderadas tasas de sedimentación durante su desarrollo (Buatois *et al.*, 2002). La existencia de bancos con estratificación entrecruzada y el aumento del contenido terrígeno denotarían la influencia de corrientes fluviales posiblemente de medios más costeros. En la etapa final de la depositación carbonática de la Formación Arroyo Verde las condiciones conservan características de costa somera, favorables para la acumulación abundante de conchillas enteras, en bancos con estratificación entrecruzada y aumento en el contenido de Fe y Mn, producto de flujos marinos oxidantes de intensidad y orientación cambiantes. Al mismo tiempo en otros sectores el incremento en el contenido de S como yeso, indicaría una sostenida regresión del mar en dirección SO-NE, atribuible a la Fase Incaica (Steinmann, 1929), relacionada con el último evento acaecido en la Patagonia norte (Malumián, 1999).

Desde el punto de vista industrial y de acuerdo con las condiciones genéticas, geoquímicas y algunos rasgos texturales hallados en las calizas de Punta Colorada, como el alto contenido de CaO, poco a medio de MgO y bajo tenor de impurezas, señalan la excelente calidad de estas rocas calcáreas para la industria del cemento y cal para construcción.

### Agradecimientos

A la Empresa Marifil S.A. por la colaboración prestada en las tareas de campo y en la ejecución de los análisis químicos. Nuestro reconocimiento a los revisores por las valiosas y constructivas observaciones realizadas a este trabajo. A medios audiovisuales del CRIBBAB - UTE por el apoyo prestado.

### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Arche, A.** (Ed.), 1989. *Sedimentología*. Vol. II. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 526 pp.
- Arnolds A.** 1952. Aspectos generales de la geología y geomorfología del distrito Sierra Grande, territorio del Río Negro. *Revista Asociación Geológica Argentina* 7:131-142.
- Arthur, M.A.** y **H.C. Jenkins**, 1981. Phosphorites and palaeoceanography. *Oceanology Acta. Proceedings, 26 th International Geological Congress*, Paris: 83-96.
- Arroqui Langer, A., O. Bordonaro y I. Chávez**, 2006. Aplicación de un patrón de exploración y explotación en la minería de carbonatos en el ámbito de la Precordillera Argentina. *Boletín Geológico y Minero*, ISSN 0366-0176, 117, 4:649-653.
- Bonuccelli, R.**, 2006. Depósito de Caliza de Punta Colorada (Río Negro, Argentina) Aspectos: geológicos, técnicos y económicos. Informe técnico *Marifil S.A.* 24 pp. (inédito).
- Buatois, L., G. Mangano y F. Aceñolaza**, 2002. Trazas fósiles. Señales de comportamiento en el Registro Estratigráfico. Museo Paleontológico Egidio Feruglio. Edición Especial MEF N° 2:365 pp.
- Busteros, A., R. Giacosa, H. Lema y M. Zubía**, 1998. Hoja Geológica 4166-IV. Sierra Grande. Prov. de Río Negro. Boletín N° 241. *SEGEMAR*.
- Ciciarelli, M.**, 1989. Análisis estructural del sector oriental del macizo Nordpatagónico y su significado metalogénico. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de La Plata, 179 pp. (inédito).
- Cortés J.M.**, 1981. El sustrato Precretácico del extremo nordeste de la Prov. Del Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 36:217-235.
- De Alba, E.**, 1964. Descripción geológica de la Hoja 41j, Sierra Grande, Prov. de Río Negro. *Dirección Nacional de Geología y Minería* Boletín 97.
- Folk, R.**, 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate: Effects of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology* 44:40-53.
- Gardner, L.R.**, 1980. Mobilization of Al and Ti during weathering-iso volumetric geochemical evidence. *Chemical Geology* 30:151-165.
- Gelós E, J. Spagnuolo y R. Schillizzi**, 1992. Las unidades morfológicas de la costa Oeste del Golfo San Matías y su evolución. *Revista de la Asociación Geológica* 47:365-371.
- Kaasschieter, J.P.**, 1965. Geología de la cuenca del Colorado. 2º *Jornadas Geológicas Argentinas* 3:251-269.
- Malumián, R.**, 1999. La sedimentación y el volcanismo terciarios en la Patagonia Extraandina. *Geología Argentina*. Anales 29:557-612. *SEGEMAR*.
- Malvicini, L y E. Llambías**, 1974. Geología y génesis del depósito de manganeso Arroyo Verde, Prov de Chubut. República Argentina. *V Congreso Geológico Argentino*. Tomo II:184-202.
- Marquillas, R., I. Sabino, A. Nobrega Sial, C. del Papa, V. Ferreira y S. Matheos**, 2007. Carbon and oxygen isotopes of Maastrichtian -Danian shallow marine carbonates: Yacoraite Formation, north-western Argentina. *Journal of South American Sciences* 23:304-320.
- Mas, J.R. y Alonso, A.**, 1989. Sedimentación marina, carbonatada y evaporítica. En: Archer, A. (Ed.) *Sedimentología* pp. 1-86.
- Meyer, W.J., F.H. Lu y J.K. Zachariah**, 1997. Dolomitization by mixed evaporative brines and freshwater, Upper Miocene carbonates, Nijar, Spain. *Journal of Sedimentary Research* 67:898-912.
- Moore, C.H.**, 2001. Carbonate Reservoirs: Porosity Evolution and Diagenesis in a Sequence Stratigraphic Framework. *Developments in Sedimentology*, 55. Elsevier, Amsterdam.
- Nader, F., M. Abdel-Fattah y T. Ali**, 2006. Petrographic and chemical traits of Cenomanian platform carbonates (central Lebanon): implications for depositional environments. *Cretaceous Research* 27:689-706.
- Naipauer, M., C. Cingolani, S. Valencio, F. Chemale y G. Vujovich**, 2005. Estudios isotópicos en carbonatos marinos del terreno Precordillera-Cuyania: ¿Plataforma común en el Neoproterozoico-Paleozoico inferior? *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*. 12:89-108.
- Niebuhr, B.**, 2005. Geochemistry and time-series analices of orbitally forced Upper Cretaceous marl-limestone rhythmites (Lehrte West Syncline, northern Germany). *Geological Magazine* 142:31-55.
- Pettijohn, F. J.**, 1976. *Rocas Sedimentarias*. Eudeba. (Eds) Buenos Aires. 731 pp.
- Rachold, V. y H-J. Brumsack**, 2001. Inorganic geochemistry of Albian sediments from the Lower Saxony Basin NW Germany: palaeo-environmental constraints and orbital cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 174:121-143.
- Ramos, V.**, 1975. Geología del sector oriental del Macizo Nordpatagónico entre Aguada Cecilio y la Mina Gonzalito. Prov. de Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica* 30:274-285.
- Rodríguez, M.F.**, 1990. Superficies de omisión en el Paleoceno de Sierra Grande, Prov. de Río Negro, República Argentina. *V Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía*. Actas II. Serie de Correlación Geológica 7:143-147. Tucumán.
- Rossi de García E. y R. Levy**, 1982. Eoceno de la Prov. de Río Negro. Argentina. *Ameghiniana* 14:45-52.
- Santana-Casiano, J.M., M. González-Dávila, L.M. Laglera, J. Pérez-Pena, L. Brandy y L. Sillero**, 1997. The influence of zinc, aluminum, and cadmium on the uptake kinetics of iron by algae. *Marine Chemistry* 59:95-11.
- Schillizzi R, J. Spagnuolo, E. Gelós y S. Aliotta**, 2005. Presencia y evolución de grandes bloques en la costa de Pta Colorada, Golfo San Matías. Argentina. *GEOACTA* 30:39-45.
- Spagnuolo J., R. Schillizzi y E. Gelós**, 2000. Paleoceno en la costa occidental del Golfo San Matías. *Profil. Institut fur Geologie und Palaontologie. Universitat Stuttgart*. CD ROM (77): 4 pp.
- Spalletti L., S. Matheos y J. Merodio**, 1993. Sedimentitas carbonáticas Cretácico-Terciarias de la Plataforma Nordpatagonica. *XII Congreso Geológico Argentino y II de Exploración de Hidrocarburos*. Actas I: 249-245.

- Steinmann, G.**, 1929. Geologie von Peru, Karl Wurter, (Ed). Heidelberg.
- Tucker, M. E.**, 1981. *Sedimentary Petrology. An Introduction*. Blackwell Sci. Publ. 252 pp.
- Turgeon, S.** y **H-J. Brumsack**, 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy. *Chemical Geology* 234:321-339.
- Weaver, CH.**, 1927. The Roca Formation in Argentina. *American Journal of Science*. 5:417-434.
- Weber, E.**, 1983. Descripción geológica de la Hoja 40j, Cerro El Fuerte, Prov. de Río Negro. *Servicio Geológico Nacional*, Boletín 196. Buenos Aires.
- Wichmann, R.**, 1918. Estudios geológicos en hidrológicos en la región comprendida entre la Boca del Río Negro, San Antonio y Choele Choel. *Anales Ministerio de Agricultura de la Nación*. Sec. Geología, Mineralogía y Minería. T. 23. N° 3. Bs.As.
- Wilson, J.L.**, 1975. Carbonate facies. In *Geologic History*. Springer-Verlag. 472 pp.