

MARES CALCÍTICOS Y ARAGONÍTICOS: EFECTOS EN ORGANISMOS FORMADORES DE ARRECIFES A TRAVÉS DEL TIEMPO

Francisco Sánchez-Beristain^{1*}, Pedro García-Barrera¹
y Laura Calvillo-Canadell²

¹Museo de Paleontología, Facultad de Ciencias y ²Depto. de Paleobotánica, Instituto de Biología, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Deleg. Coyoacán, C.P. 04510. México, D.F. México. E-mail: *sanchez@ciencias.unam.mx

RESUMEN

La química de los océanos ha cambiado a lo largo del tiempo geológico. En concreto, se reconocen cambios en la salinidad de los mismos, y en particular, las variaciones seculares alternantes entre la calcita baja en magnesio (LMC), y la aragonita o calcita alta en magnesio (HMC), como el polimorfo predominante del carbonato de calcio. Un mar calcítico, en el cual se precipita preferentemente la LMC, está asociado a altas tasas de expansión oceánica, así como también a altos niveles de CO₂ en la atmósfera y al subsecuente efecto invernadero de escala global. Químicamente, un mar calcítico está relacionado con una proporción Mg/Ca < 2. Lo contrario, en un mar aragonítico se precipitan tanto la calcita alta en magnesio como la aragonita. La proporción Mg/Ca suele ser > 2. A este tipo de "mares" se asocian bajas tasas de expansión oceánica con bajos niveles de CO₂ atmosférico y están relacionados a un "efecto nevera" (icehouse effect). La química de los océanos tiene repercusiones en los organismos que los habitan particularmente en los constructores de arrecifes, como las esponjas, corales y algas coralinas, entre otros. Los fósiles encontrados en intervalos calcíticos están caracterizados por una mineralogía de LMC, mientras que los que corresponden a intervalos aragoníticos, lo están con una mineralogía de aragonita o HMC. No obstante, es interesante notar que en un mismo linaje, pueden prevalecer ambas mineralogías, si dicho linaje abarca una intercalación de intervalos calcíticos-aragoníticos.

Palabras Clave: Arrecifes fósiles, CaCO₃, mares aragoníticos, mares calcíticos, química oceánica.

Calcitic and aragonitic seas: effects on reef building organisms over time

ABSTRACT

The chemistry of the oceans has changed over the passage of geological time. Specifically, changes are recognized in the salt composition thereof, and in particular secular variations alternating between low magnesium calcite (LMC) and aragonite / high magnesium calcite (HMC) as the predominant polymorph of calcium carbonate. A calcitic sea, where LMC is precipitated, is associated with high rates of oceanic expansion, as well as with high levels of CO₂ in the atmosphere and a global greenhouse effect. Chemically, it is related to an Mg / Ca <2. Meanwhile, in an ocean where Mg / Ca is usually > 2, aragonite or HMC are preferably precipitated. This type of "seas" are related to low oceanic expansion rates and also to lower atmospheric CO₂ levels in comparison with calcitic seas. Furthermore, aragonitic seas are usually related to "icehouse effect" episodes.

The changes in the chemistry of the oceans affects the organisms that inhabit them, and in particular, in reef-building organisms such as sponges, corals and coralline algae, among others. Fossils found in a calcitic interval are characterised by a LMC mineralogy, whereas those found in an aragonitic interval, have a mineralogy consisting either of aragonite/HMC. Nonetheless, it is interesting to pinpoint that both mineralogies can appear in a same clade, if this clade is encompassed in a succession of calcitic-aragonitic intervals.

Key Words: Fossil reefs, CaCO₃, aragonite seas, calcite seas, ocean chemistry.

INTRODUCCIÓN

La química de los océanos es cambiante y dinámica como los océanos mismos e influida por diversos factores como las corrientes de turbidez, los sedimentos, los niveles de pH, el metamorfismo de las rocas, los componentes atmosféricos y la materia orgánica¹. Dentro de los componentes químicos del océano destacan las sales y en particular el carbonato de calcio que ha llamado la atención de una amplia gama de científicos abocados al estudio de los océanos por la versatilidad que presenta a nivel químico, así como por su proclividad al cambio como consecuencia de diferentes tipos de alteraciones que se presentan en el agua marina.

CARBONATOS EN LOS OCÉANOS

Un carbonato, es bajo la perspectiva de la química inorgánica, una sal de ácido carbónico que se caracteriza por la presencia del ion carbonato (CO_3^{2-}). Si bien algunos depósitos de carbonato, como el travertino, se llegan a encontrar en ambientes continentales, los carbonatos son más abundantes en ambientes marinos. De hecho, se estima que más del 95% de éstos se originan en zonas someras de plataforma continental y bancos arrecifales. Los carbonatos son indicativos de la presencia de agua^{2,3} y por ello son de interés geológico, y geobiológico.

En Ciencias de la Tierra, el término “carbonato” puede referirse tanto a los carbonatos *per se* como a las rocas de carbonato (que están hechas de minerales, principalmente de carbonato de calcio). Los minerales carbonatados son muy variados y muy abundantes en toda roca sedimentaria precipitada químicamente. Los más comunes son la calcita y la aragonita, ambos con la fórmula química CaCO_3 , cristalizados en los sistemas trigonal/hexagonal y ortorrómbico respectivamente (Figura 1). El carbonato de calcio es el principal constituyente de la roca caliza y también de algunas conchas de moluscos, crustáceos y esqueletos de coral^{2,3}. Otros carbonatos comunes son la dolomita o carbonato de calcio-magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y la siderita, o carbonato de hierro (II) (FeCO_3). Algunos carbonatos adicionales importantes son el carbonato de sodio (“natrón” $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y el carbonato de potasio (“potasa” K_2CO_3), que se han utilizado desde la antigüedad para la limpieza y conservación de superficies lisas como la cerámica, así como para la fabricación de vidrio².

MARES CALCÍTICOS Y ARAGONÍTICOS

Uno de los fenómenos más notables de la química de los océanos- y en concreto-, de la química del carbonato de calcio, es la transformación polimórfica entre calcita y aragonita.

Un mar calcítico es aquél en el que la calcita baja en magnesio (LMC por sus siglas en inglés), funge como el carbonato marino inorgánico precipitándose. Por el contrario, un mar aragonítico corresponde a una química del agua de mar en la que la aragonita y la calcita alta en magnesio (HMC por sus siglas en inglés), son los precipitados de carbonatos inorgánicos primarios⁴.

Los efectos geológicos y biológicos más significativos de los mares calcíticos incluyen la formación rápida y generalizada de ooides calcíticos^{4,5}, cementos de calcita⁶, y la formación de “hardgrounds” carbonatados^{7,8}. Un “hardground” puede definirse como la adición consecutiva de capas de cementos sinsedimentarios que han sido expuestas en el lecho marino⁹. Un “hardground” carbonatado es, por ende, esencialmente un lecho marino litificado de manera sinsedimentaria. Estos “hardgrounds” eran muy comunes, por ejemplo, en los mares de calcita del Ordovícico y Jurásico¹⁰, pero prácticamente ausente en los mares aragoníticos del Pérmico^{11,8}.

Sandberg¹² sugirió que la transición única de mares calcíticos a aragoníticos fue causada por un aumento en la proporción Mg/Ca del agua de mar durante el Mesozoico, resultante de la eliminación selectiva de iones de calcio del océano por medio de las radiaciones de nanoplancton calcáreo y foraminíferos planctónicos. A medida que nuevos datos mineralógicos sobre los ooides y cementos sinsedimentarios más antiguos estuvieron disponibles, Sandberg abandonó la hipótesis de un cambio para abordar la teoría aceptada actualmente, que consiste en cuatro cambios polimórficos de mineralogía para el carbonato de calcio, a saber: 3 intervalos de aragonita (Precámbrico tardío al Cámbrico temprano; Mississippico tardío al Triásico Tardío / Jurásico Temprano y de principios del Cenozoico a la actualidad) y dos de calcita (del Cámbrico temprano hasta el Mississippico Temprano y del Jurásico Temprano/ Medio hasta el Cretácico Tardío-Paleógeno^{4,13-15}). Estos intervalos y las importantes variaciones en la química del agua marina que representan estos cambios, se conocen como **intervalos aragoníticos I, II y III**; e **intervalos calcíticos I y II**, respectivamente (Figura 2).

PRINCIPALES CAUSAS DE LOS CAMBIOS POLIMÓRFICOS DEL CaCO_3

Proporción Mg/Ca en el agua marina

Algunos de los primeros trabajos experimentales como los realizados en torno al polimorfismo de carbonatos¹⁶⁻¹⁸ y al estudio de sus propiedades diagenéticas¹⁹ han demostrado que la precipitación de HMC y aragonita en lugar de LMC es resultado de concentraciones elevadas de Mg^{2+} . Füchtbauer y Hardie²⁰ fueron de los primeros en demostrar por medio de métodos experimentales con el sistema $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, que la precipitación de LMC frente a HMC y aragonita está determinada por la relación Mg/Ca de la solución, así como por su fuerza iónica y la temperatura del medio. Sus resultados arrojaron una relación molar Mg / Ca de $2 (\pm 0,5)$ como el límite entre la LMC (Mg / Ca $< 0,04$) y la HMC o aragonita (Mg / Ca $> 0,04$), en condiciones de laboratorio que se aproximan a los valores “modernos” del agua de mar [fuerza iónica (I = 0,7), temperatura de 28° C, presión total de 1 atm y un valor de $p\text{CO}_2$ atmosférico (~ 380 ppm)]²¹⁻²⁴.

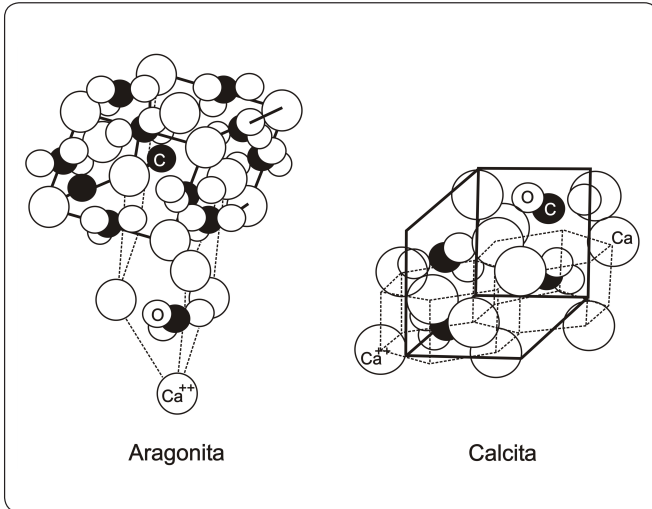


Figura 1. Representaciones gráficas de los sistemas de cristalización de los principales polimorfos del carbonato de calcio (CaCO₃). A la izquierda, la aragonita, el sistema ortorrómbico; y a la derecha, la calcita, cristalizando en el sistema rombohédrico (Modelo no a escala; modificado de la página del William Pengelly Cave Studies Trust Museum²⁵).

Los análisis químicos de las inclusiones fluidas derivadas de antiguos depósitos primarios de halita (sal) marina, indican que la tasa de Mg/Ca en el agua marina ha variado entre 1.0 y 5.2 a través del Fanerozoico^{26,27}. Estas variaciones secuenciales en la tasa de Mg/Ca en el agua marina han sido consideradas como las responsables de los cambios sistemáticos en la mineralogía polimórfica de los ooides y los cementos marinos durante este eón^{4,28}.

pCO₂ atmosférico

La identificación de la tendencia oscilante por parte de Sandberg⁴ en la mineralogía de los polimorfos en ooides y cementos primarios no ha estado libre de cuestionamiento. En este tenor, Veizer y Mackenzie²⁹ revisan la petrografía y geoquímica elemental de diferentes precipitados carbonatados durante el Eón Fanerozoico y concluyeron que las mineralogías primarias de dichos componentes no se encontraban correlacionadas con los intervalos de calcita y aragonita propuestos por Sandberg⁴. Por el contrario, atribuyeron las diferencias en la mineralogía primaria de precipitados carbonatados abióticos como ooides y cementos sinsedimentarios a condiciones locales de carácter fisicoquímico, hidrológico y ambiental, que fueron propiciadas, si acaso vagamente, por factores tectónicos, eustáticos y climáticos.

Sandberg⁴ declinó su hipótesis inicial¹² de los cambios en las proporciones Mg/Ca en la mineralogía de los carbonatos marinos en favor de la de Mackenzie y Pigott³⁰, quienes adujeron que estos cambios eran producidos por alteraciones en el pCO₂ atmosférico. Asimismo, Wilkinson y Given⁶ y décadas después, también James y Jones²⁸, han concluido que las causas principales de los cambios seculares de la mineralogía primaria (calcita /aragonita) de los carbonatos abióticos durante el Fanerozoico, se deben principalmente a variaciones concomitantes en el nivel del mar, en los niveles de pCO₂ atmosférico y del estado de saturación del ión carbonato disuelto en el agua marina. Recientemente se ha obtenido información importante de la relación que existe entre el pCO₂ atmosférico y la existencia de Mares Calcíticos o Aragoníticos, con una aparente proporción directa entre la presencia de LMC y una mayor cantidad del gas carbónico en la atmósfera^{28,31,32}.

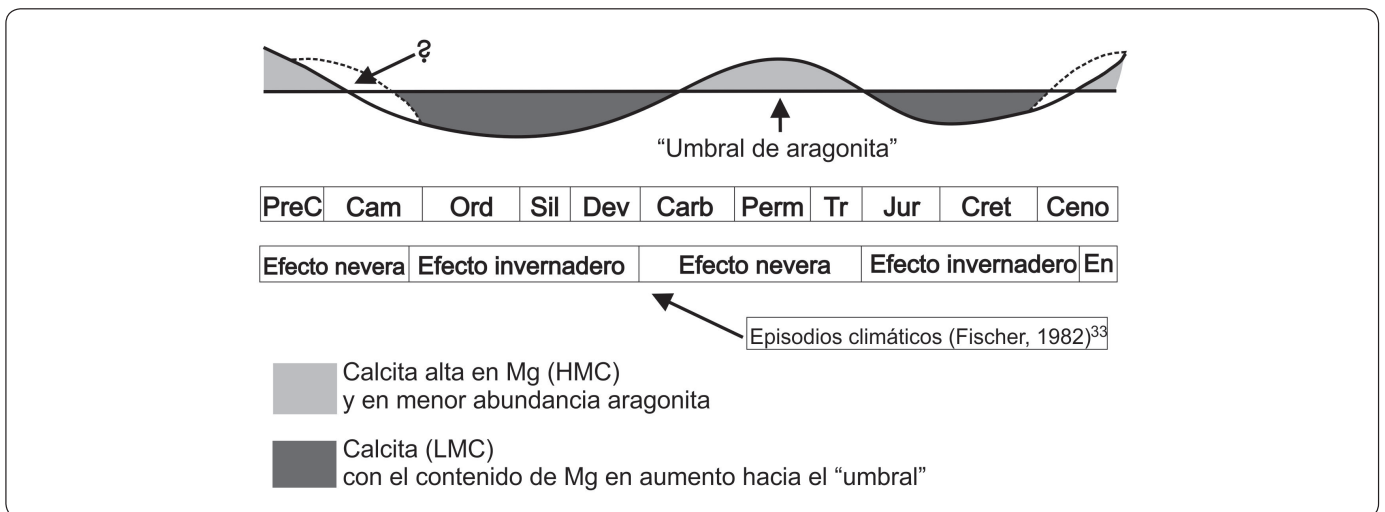


Figura 2. Intervalos Calcíticos y Aragoníticos durante el Fanerozoico. Existe cierta correspondencia entre los Intervalos Calcíticos y episodios de efecto invernadero en los Intervalos Aragoníticos y episodios de efecto nevera. Cortesía del Prof. Mark Wilson (Wooster, EE.UU.).

Otros factores

Salinidad

Es sabido que la salinidad (o la fuerza iónica³⁴), influyen en el polimorfismo de los minerales carbonatados cuando precipitan a partir de soluciones de agua de mar^{19,35}. Sin embargo, no está claro si los océanos han sufrido grandes variaciones seculares en la salinidad durante el Fanerozoico¹. No obstante, las variaciones de salinidad que se pudieran presentar con la profundidad o a lo largo de la superficie del océano en un momento dado, probablemente hayan excedido cualquier variación temporal que hubiera ocurrido en la salinidad promedio²². Se espera que la salinidad aumente cuando el nivel del mar disminuye (por concentración en proporción al volumen) y disminuya cuando el nivel del mar aumenta (por dilución).

Temperatura

La temperatura ejerce una influencia en el polimorfismo mineralógico de los carbonatos precipitados biológica y abiogénicamente^{24,36}. Algunos experimentos realizados actualmente para imitar las condiciones del agua marina, han revelado que el polimorfo favorecido (ya sea HMC/Aragonita o LMC) dependerá de la temperatura y en especial, del umbral térmico que se localiza alrededor de los $6\pm 3^{\circ}\text{C}$ ³⁶, por debajo del cual se precipitará preferentemente la LMC en lugar de la aragonita o HMC. Al igual que la salinidad, la temperatura tendrá un efecto considerable en el polimorfismo del CaCO_3 a la par que lo tienen los cambios en latitud y profundidad en el océano.

REPERCUSIONES EN LOS ORGANISMOS CONSTRUCTORES DE ARRECIFES

Un aspecto importante que debe tomarse en cuenta cuando se estudia la geoquímica de los sedimentos marinos en el pasado es la mineralogía de los fósiles que pueden ser encontrados en ellos. Las variaciones en la tasa de Mg/Ca inciden de forma muy importante en la determinación del tipo de organismos precipitadores de carbonato de calcio que han sido en particular los principales constructores de arrecifes y productores de sedimentos y cementos calcáreos a través de la historia de la Tierra²². Normalmente, en un mar calcítico prevalece una mineralogía de LMC en los organismos, en tanto que para los mares aragoníticos, la mineralogía suele ser la aragonita o la HMC.

Los fósiles de organismos invertebrados en los depósitos de un mar calcítico suelen ser dominados ya sea por conchas o por esqueletos gruesos de calcita^{28,37-40}. Asimismo, la mayor parte de ellos eran predominantemente infaunales y/o tenían periostracos gruesos⁴¹ o bien, tenían una carcasa interior de aragonita y una carcasa exterior de calcita⁴². Esto se debe principalmente al parecer porque la aragonita se disolvía rápidamente en el fondo marino, por lo que tuvo que ser ya sea “evitada” o protegida como biomineral¹⁵.

Stanley y Hardie^{38,39} determinaron que la mineralogía de los organismos que precipitan carbonato de calcio ha variado en

concordancia con los intervalos mencionados. Con base en los resultados de sus investigaciones, concluyeron que el tipo de organismos constructores de arrecifes como los corales, esponjas y algas sólo pudieron funcionar así y como aportadores de sedimento calcáreo de acuerdo al tipo de polimorfo favorecido por estos intervalos. Y es justamente en los organismos constructores de arrecifes (*sensu* Fagerstrom⁴³) en donde se observa con mayor precisión la dominancia de cierto tipo de polimorfo en particular de acuerdo a los intervalos.

Para el caso concreto del Intervalo Aragonítico I, los principales constructores de arrecifes fueron los estromatolitos. No obstante, no existe información suficiente como para aseverar que la mayoría de ellos hayan presentado una mineralogía en particular. Sin embargo, investigaciones recientes sugieren la presencia de aragonita como parte del precipitado primario de estos depósitos⁴⁴. Por otra parte, se ha propuesto asimismo una mineralogía aragonítica para constructores/moradores arrecifales típicos del Neoproterozoico como *Cloudina*⁴⁵.

Posteriormente, algunos grupos de corales como los Rugosa y los Tabulata, algunos protozoos como los Heliozoa y también esponjas del tipo estromatopórido, precipitaron LMC y florecieron en el Intervalo Calcítico I. A continuación, en el Intervalo Aragonítico II, se vieron favorecidos organismos como las esponjas denominadas “inozoos”, “esfinctozoos” y “esclerosponjas”⁴⁶, que precipitaron aragonita o HMC. De la misma manera, algas filoideas, coralinas, solanoporáceas y otros organismos como los del tipo *Microproblematica*⁹ (ej. *Tubiphytes* Maslov), precipitaron este polimorfo (Figura 3). Durante ese intervalo, un tipo particular de organismos, los corales escleractínidos, hacen su aparición. Un hecho interesante es que al finalizar el Intervalo Aragonítico II e iniciar el Intervalo Calcítico II, los corales escleractínidos se ven reemplazados ecológicamente por los bivalvos conocidos como rudistas. Cabe señalar que estos bivalvos fueron prácticamente los únicos constructores de arrecifes durante este intervalo y que ocuparon una gran extensión dentro de los gremios arrecifales, a saber constructores, amortiguadores y moradores^{43,47}, virtualmente sin competencia alguna.

Poco antes de finalizar el Intervalo Calcítico II, los rudistas desaparecen y no es sino hasta finales del Paleógeno que los corales escleractínidos retoman el dominio de los arrecifes, en conjunto con las algas coralinas (Figura 3).

Los mares calcíticos implican la disolución simultánea de conchas de aragonita en mares cálidos poco profundos. En cualquier intervalo en el cual predomine la LMC sobre la aragonita/HMC como carbonato precipitado, se presenta un gradiente de concentración de iones adyacentes a la superficie de la aragonita (que es más soluble) hacia la LMC que se esté precipitando^{15,28}, lo cual podría explicar la preponderancia de organismos como los rudistas como constructores de arrecifes

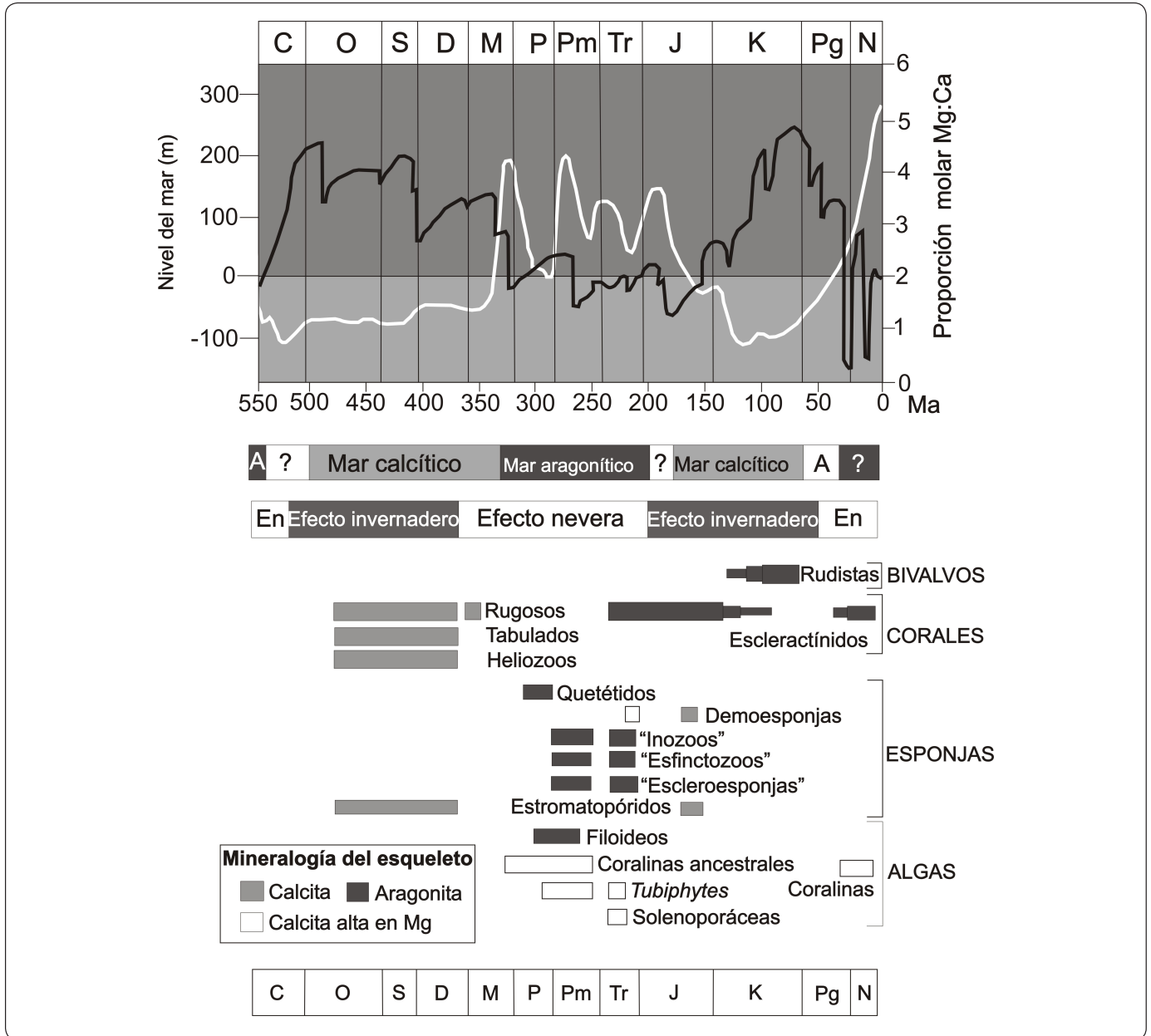


Figura 3. Detalle de la correspondencia entre los Intervalos Calcíticos con niveles del mar más altos, y episodios de efecto invernadero y la propia de los Intervalos Aragoníticos con episodios de efecto nevera y niveles del mar más altos. Asimismo, se observa la dominancia alternante de ciertos organismos constructores de arrecifes a través del tiempo y durante cada intervalo en específico. "A" = Aragonita; "En" = Efecto nevera. Modificada de James y Jones²⁸. (Ver texto para mayores detalles).

durante el Cretácico, período correspondiente al Intervalo Calcítico II.

Es interesante que algunos organismos como las esponjas "quetétidas" pueden incluir ambos tipos de mineralogía durante la existencia de su linaje y por más de un intervalo⁴⁶. Esto podría representar un problema si la mineralogía de un organismo ha de considerarse como un carácter diagnóstico en cualquier jerarquía

taxonómica; no obstante, a un nivel de universalidad mayor, esto no representa problema alguno, puesto que finalmente se trata de esponjas. Se ha podido demostrar de manera experimental que un grupo taxonómico en particular puede precipitar un polimorfo del CaCO_3 que "no correspondería" a las condiciones naturales de los Intervalos en los que han dominado (Intervalos Aragoníticos II y III). Resaltan en particular las pruebas de Ries y colaboradores²⁷, quienes lograron que tres

especies de corales escleractínidos crecieran en condiciones de temperatura y salinidad equivalentes a un Mar Calcítico, en concreto al Intervalo Calcítico II (Cretácico-Paleógeno). Los corales en cuestión precipitaron LMC -y a un ritmo más bajo del esperado- en lugar de aragonita. Resultados similares fueron encontrados por Goffredo y colaboradores⁴⁸, quienes a pesar de haber determinado la presencia de aragonita en las corallitas del escleractínido *Acropora*, también lo hicieron para la LMC, concluyendo así también que bajo condiciones similares a los Intervalos Calcíticos, la mineralogía “predeterminada” correspondía a la LMC.

No obstante, investigaciones más recientes, han sugerido que resultados como los de Goffredo y colaboradores⁴⁸ pueden ser un artefacto meramente incidental. Higuchi y colaboradores⁴⁹ y por su parte también, Foster y Clode⁵⁰, concluyeron que independientemente de la relación Mg/Ca en un “océano experimental”, las reclutas coralinas precipitan preferente y mayormente aragonita y a medida que este océano experimental se torna más alto en su contenido de Mg, este polimorfo se torna completamente dominante en la mineralogía de las mismas. Resultados similares fueron obtenidos por Balthasar y Cusack³², quienes demostraron que independientemente de la temperatura experimental, los corales precipitarán aragonita si la relación Mg/Ca se mantiene elevada. Esta área de investigación, y los resultados que emergen dentro de la misma, revelan que aún no es posible enunciar un corolario al respecto.

IMPLICACIONES PALEOAMBIENTALES Y PALEOTECTÓNICAS

Los Mares Calcíticos fueron coincidentes con tiempos de fondo marino de rápida propagación y con condiciones climáticas globales de efecto invernadero^{28,39}. Los centros de expansión del fondo marino reciclan el agua de mar a través de ventilas hidrotermales, reduciendo la relación de magnesio a calcio en el agua de mar a través de las consecuencias del intemperismo químico, el cual favorece la transformación de minerales ricos en calcio provenientes de basaltos y arcillas ricas en magnesio^{6,14} (Figura 4). Esta reducción en la relación Mg / Ca favorece la precipitación de calcita sobre la aragonita y sobre la HMC²². El aumento de expansión del fondo oceánico también significa una mayor actividad volcánica y niveles elevados de dióxido de carbono en la atmósfera y los océanos, que generalmente va asociado a un efecto invernadero. Y por el contrario, una menor tasa de expansión oceánica, se relaciona con un efecto nevera³³ (Figuras 3, 5). Este fenómeno también puede tener un efecto que favorece la precipitación de determinado polimorfo de carbonato de calcio. En concreto, a mayor tasa de expansión oceánica, menor la relación de Mg/Ca, lo cual favorecería a la LMC y viceversa, lo que en turno favorece a la aragonita¹⁴ (Figura 5). Además, las altas concentraciones de calcio del agua de mar favorecen el enterramiento de CaCO_3 , reduciendo así la alcalinidad del océano y con ello, el pH del agua de mar y su capacidad amortiguadora ácido / base.

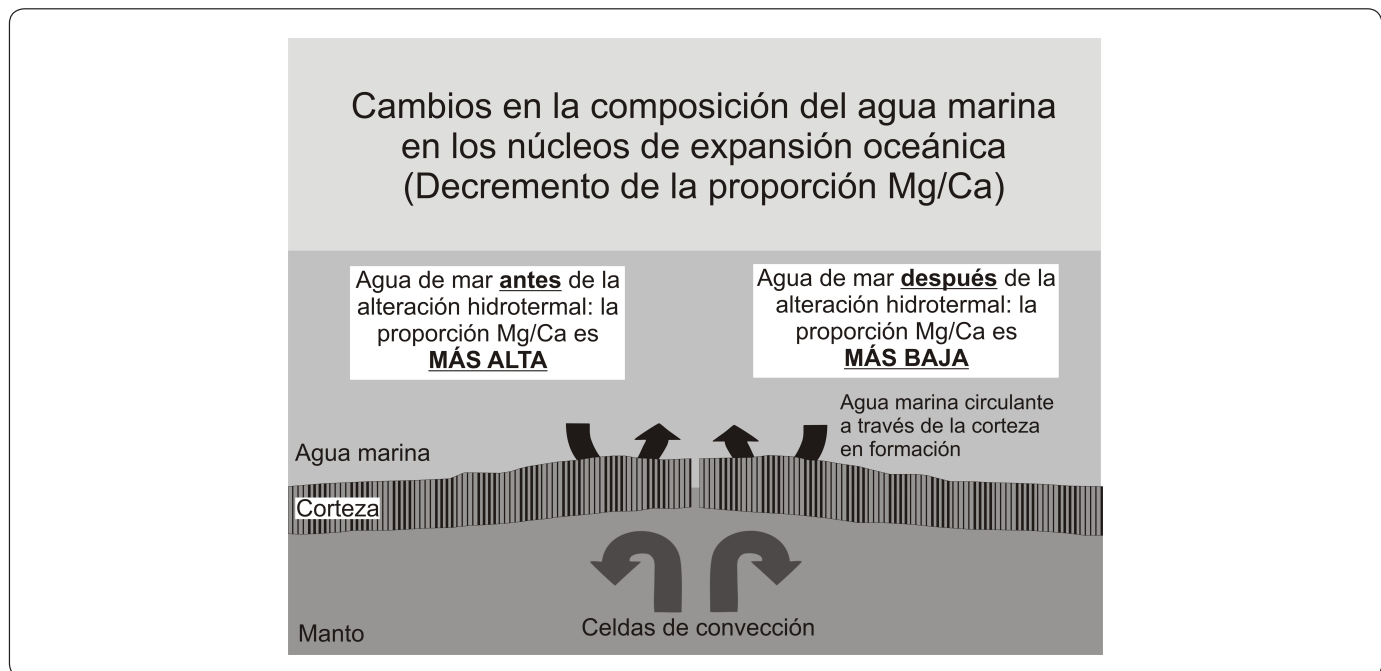


Figura 4. Reciclamiento de agua en centros de expansión del fondo marino vía ventilas hidrotermales. Mediante el metamorfismo de minerales basálticos ricos en Ca a arcillas ricas en Mg, se favorece la precipitación de la LMC en detrimento de la aragonita y de la HMC. Cortesía del Prof. Mark Wilson (Wooster, EE.UU.) (Ver texto para mayores detalles).

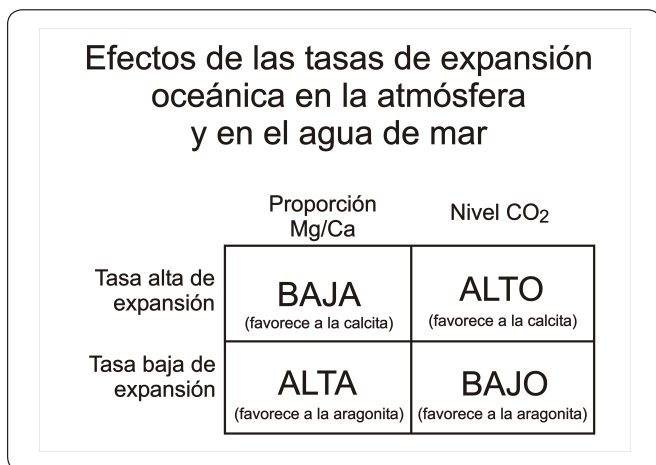


Figura 5. Comportamiento de la proporción Mg/Ca y de la cantidad de CO₂ disuelto en la atmósfera y el mar durante diferentes tasas de expansión del piso oceánico. A mayor tasa de expansión, la proporción Mg/Ca es más baja, y la cantidad de CO₂ en los reservorios es mayor. Esto favorece la precipitación de la LMC. Por el contrario, a menor tasa de expansión del piso oceánico, aumenta la proporción Mg/Ca y disminuye la cantidad de CO₂ en los reservorios, lo cual favorece la precipitación de aragonita y la HMC. Cortesía del Prof. Mark Wilson (Wooster, EE.UU.) (Ver texto para mayores detalles).

CONCLUSIONES

Los cambios polimórficos que experimenta el carbonato de calcio durante su precipitación en ambientes oceánicos se ven influenciados por una variedad de factores que incluyen la proporción de Mg al respecto del Ca y por el valor de pCO₂ atmosférico, así como también por la temperatura y la salinidad, principalmente. Durante el Fanerozoico han existido cinco intervalos cuantificables durante los que han imperado distintos polimorfos del carbonato de calcio. Éstos son: Intervalo Aragonítico I, II y III, e Intervalo Calcítico I, y II. Hoy en día nos encontramos en el Intervalo Aragonítico III.

Los Intervalos Calcíticos favorecen la precipitación de calcita baja en magnesio (LMC), mientras que los Intervalos Aragoníticos están relacionados con una mayor precipitación de aragonita y calcita alta en magnesio (HMC). Los efectos en cuanto a la precipitación de estos polimorfos, se ven reflejados en los organismos y en concreto, a los constructores de arrecifes. Grandes eventos y sucesiones ecológicas se han visto marcadas por los cambios en la química del agua marina y particularmente por la mineralogía de los océanos.

En cuanto a las implicaciones tectónicas y ambientales, se ha demostrado que los Intervalos Aragoníticos se encuentran por lo general relacionados a un “efecto nevera”, con bajas tasas de expansión oceánica y bajos niveles de CO₂ atmosférico, mientras que, por el contrario, en los Intervalos Calcíticos imperan altas tasas de expansión del piso oceánico y altos niveles de CO₂ tanto

en el océano como en la atmósfera, lo que a su vez se encuentra relacionado a episodios de efecto invernadero.

Es importante conocer la naturaleza de los fenómenos que propician y participan en la transformación polimórfica del carbonato de calcio en los océanos, puesto que con ello, se podrá tener una aproximación más cercana al entendimiento de los principios que rigen la química del agua marina a través del tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Lic. Gemma Quintero (Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM) por su amable invitación para contribuir con un manuscrito a esta prestigiosa revista. Asimismo, extendemos nuestra gratitud al Prof. Dr. Mark Wilson (The College of Wooster, EUA), por proveer de material gráfico importante para ilustrar este texto (Figuras 2, 4 y 5) y por conceder su autorización para utilizar dicho material. Agradecemos también al Sr. David Jean (Pengelly Cave Studies Trust, Plymouth, Reino Unido) por permitirnos acceso al uso de la Figura 1 del presente manuscrito. Todas las figuras fueron procesadas por la M. en C. Leonora Martín Medrano (Facultad de Ciencias, UNAM) a quien también expresamos nuestro más sincero agradecimiento, así como a los tres revisores anónimos, cuyos comentarios y sugerencias contribuyeron sustancialmente a la mejora de este manuscrito. Por último, pero no por ello con menor importancia, deseamos expresar nuestra gratitud a las autoridades de la Facultad de Ciencias de la UNAM, y en concreto a la directora Dra. Rosaura Ruiz Gutiérrez, de esta institución, por su constante apoyo para el desarrollo de nuestras investigaciones.

DEDICATORIA

El presente manuscrito está dedicado a todos los estudiantes -pasados, presentes y futuros- de la Licenciatura en Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.

REFERENCIAS

- Schneider, R.R., Schulz, H. & Hensen, C. in *Marine Geochemistry* (eds. Schulz, H.F., Zabel, M.) 311–337. (Springer, Berlin-Heidelberg, 2006).
- Tucker, M. E. & Wright, V.P. *Carbonate Sedimentology*. (Blackwell Science, Oxford, 1991).
- Albarède, F. *Geochemistry – An introduction*. (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- Sandberg, P. A. An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy. *Nature* **305**, 19–22 (1983).
- Wilkinson, B.H., Owen, R.M., & Carroll, A.R. Submarine hydrothermal weathering, global eustacy, and carbonate polymorphism in phanerozoic marine oolites. *J Sediment Petrol* **55**, 171 – 183 (1985).
- Wilkinson, B.H. & Given, K.R. Secular variation in abiotic marine carbonates: constraints on Phanerozoic atmospheric carbon dioxide contents and oceanic Mg/Ca ratios. *J Geol* **94** (3),

- 321–333 (1986).
7. Palmer, T.J., Hudson, J.D. & Wilson, M.A. Palaeoecological evidence for early aragonite dissolution in ancient calcite seas". *Nature* **335** (6193), 809–810 (1988).
 8. Umran Dogan, A., Ozsan, A., Dogan, M., Karpuz, C. & Brenner, R.L. Classifications of hardgrounds based upon their strength properties. *Carbonate Evaporite* **21** (1), 14–20 (1988).
 9. Flügel, E. *Microfacies of carbonate rocks*. (Springer, Berlin-Heidelberg, 2010).
 10. Wilson, M.A., & Palmer, T.J. A carbonate hardground in the Carmel Formation (Middle Jurassic, SW Utah, USA) and its associated encrusters, borers and nestlers. *Ichnos* **3** (2), 79–87 (1993).
 11. Palmer, T.J. Cambrian to Cretaceous changes in hardground communities. *Lethaia* **15** (4), 309–323 (1982).
 12. Sandberg, P.A. New interpretations of Great Salt Lake ooids and of ancient nonskeletal carbonate mineralogy. *Sedimentology* **22**, 497–537 (1975).
 13. Lasemi, Z., & Sandberg, P.A. Linked cyclic changes in Phanerozoic ocean atmosphere composition and original mineralogy of micritic limestones. *Geol Soc America, Abs with Programs* **32**, A68 (2000).
 14. Lowenstein, T.K., Timofeev, M.N., Brennan, S.T., Hardie, L. & Demicco, R.V. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions. *Science* **294**, 1086–1088 (2001).
 15. Palmer, T.J. & Wilson, M.A. Calcite precipitation and dissolution of biogenic aragonite in shallow Ordovician calcite seas. *Lethaia* **37** (4), 417–427 (2004).
 16. Leitmeier, H. Zur Kenntnis der carbonate. II Teil. *N Jb Mineral, Beilageband* **40**, 655–700 (1915).
 17. Lippman, F. Versuche zur Aufklärung der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit. *Fortsch Mineral* **38**, 156–161 (1960).
 18. Folk, R.L. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *J Sediment Petrol* **44**, 40–53 (1974).
 19. Müller, G., Irion, G. & Förstner, U. Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. *Naturwissenschaften* **59**, 158–164 (1972).
 20. Füchtbauer, H. & Hardie, L.A. Comparison of experimental and natural magnesian calcites. *Int Assoc Sed Meeting Abs, Bochum*: 167–169 (1980).
 21. Ries, J.B., Anderson, M.A. & Hill, R.T. Seawater Mg/Ca controls polymorph mineralogy of microbial CaCO₃: a potential proxy for calcite-aragonite seas in Precambrian time. *Geobiology* **6** (2), 106–119 (2008).
 22. Ries, J.B. Review: geological and experimental evidence for secular variation in seawater Mg/Ca (calcite-aragonite seas) and its effects on marine biological calcification. *Biogeosciences* **7**, 2795–2849 (2010).
 23. Cui, J.-P., Dauphin, Y. & Sorauf, J.E. *Biominalisation and fossils through time* (Cambridge University Press, Cambridge, 2011).
 24. Misra, K.C. *Introduction to Geochemistry: Principles and Applications*. (Wiley-Blackwell, Oxford, 2012).
 25. Página Web del William Pengelly Cave Studies Trust Museum; "Aragonite". (<http://www.pengellytrust.org/museum/aragonite.htm>). Consultada el 28-VIII-2015.
 26. Lowenstein, T. K., Timofeev, M. N., Kovalevych, V. M. & Horita, J. The major-ion composition of Permian seawater. *Geochim Cosmochim Acta* **69**, 1701–1719 (2005).
 27. Ries, J.B., Stanley, S.M. & Hardie, L.A. Scleractinian corals produce calcite, and grow more slowly, in artificial Cretaceous seawater. *Geology* **34**, 525–528 (2006).
 28. James, N.P. & Jones, B. *Origin of carbonate sedimentary rocks*. (Wiley, Oxford, 2015).
 29. Veizer, J. & Mackenzie, F.T. 2014. in *Treatise on Geochemistry* (2nd edition) (eds. Holland, H.D.; Turekian, K.K. & Mackenzie, F.T.) 399–435. (Elsevier, Amsterdam, 2014).
 30. Mackenzie, F.T. & Pigott, J.D. Tectonic controls of Phanerozoic sedimentary rock cycling. *J Geol Soc London* **138** (2), 183–196 (1981).
 31. Lee, J. & Morse, J. W. Influences of alkalinity and pCO₂ on CaCO₃ nucleation from estimated Cretaceous composition sea-water representative of "calcite seas". *Geology* **38**, 115–118 (2010).
 32. Balthasar, U. & Cusack, M. Aragonite-calcite seas--quantifying the gray area. *Geology* **43**(2), 99–102 (2015).
 33. Fischer, A.G. Long-term climatic oscillations recorded in stratigraphy. In Berger, W. (ed.). *Climate in Earth History*. National Research Council, Studies in Geophysics (Washington, DC: National Academy Press, 1982) pp. 97–104.
 34. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). McNaught, A. D. & Wilkinson, A. (comp). Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versión en línea por Nic, M., Jirat, B., Kosata, B. (<http://goldbook.iupac.org>). Actualizado el 24-02-2014 (Jenkins, A.). Consultado el 31-07-2015.
 35. Morse, J.W., Arvidson, R.S. & Lüttge, A. Calcium carbonate formation and dissolution. *Chem Rev* **107**, 301–319 (2007).
 36. Morse, J.W., Wang, Q. & Tsio, M.Y. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geology* **25** (1), 85–87 (1997).
 37. Wilkinson, B.H. Biomineralization, paleoceanography, and the evolution of calcareous marine organisms. *Geology* **7** (11), 524–527 (1979).
 38. Stanley, S.M. & Hardie, L.A. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* **144**, 3–19 (1998).
 39. Stanley, S.M. & Hardie, L.A. Hypercalcification; paleontology links plate tectonics and geochemistry to sedimentology. *GSA Today* **9**, 1–7 (1999).
 40. Porter, S.M. Seawater chemistry and early carbonate biomineralization. *Science* **316** (5829), 1302–1304 (2007).
 41. García-Barrera, P. in *Studies on Mexican Palaeontology* (eds. Vega, F.J. et al.) 61–78. (Springer, Berlin-Heidelberg, 2006).
 42. Taylor, P.D. in *Origin and Evolution of Natural Diversity, Proceedings of International Symposium "The Origin and Evolution of Natural Diversity"* (eds. Okada, H., Mawatari, S.F., Suzuki, N. & Gautam, P.) 21–29 (Hokkaido University Press, Sapporo, 2007).
 43. Fagerstrom, J.A. *The evolution of reef communities*. (John Wiley & Sons, New York, 1987).
 44. Kremer, B., Kazmierczak, J., Lukomska-Kowalczyk, M. & Kempe, S. Calcification and Silicification: Fossilization Potential of Cyanobacteria from Stromatolites of Niufo'ou's Caldera Lakes (Tonga) and Implications for the Early Fossil Record. *Astrobiology* **12**(6), 535–548 (2012).
 45. Vinn O. & Zatoñ M. Inconsistencies in proposed annelid affinities of early biomineralized organism *Cloudina* (Ediacaran): structural and ontogenetic evidences. *Carnets Géol* **2012/03**, 39–47 (2012).
 46. Reitner, J. "Coralline Spongien". *Der Versuch einer phylogenetisch-*

- taxonomischen Analyse. *Berliner geowiss Abh E* (1), 1-352 (1992).
47. Fagerstrom, J.A. Reef-building guilds and a checklist for determining guild membership: A new approach for the study of communities. *Coral Reefs* **10**, 47-52 (1991).
48. Goffredo, S., et al. The puzzling presence of calcite in skeletons of modern solitary corals from the Mediterranean Sea. *Geochim Cosmochim Acta* **85**, 187–199 (2012).
49. Higuchi, T., et al. Biotic Control of Skeletal Growth by Scleractinian Corals in Aragonite–Calcite Seas. *PLoS One* **9**, e91021, doi:10.1371/journal.pone.0091021, (2014).
50. Foster, T., & Clode, P.L. Skeletal mineralogy of coral recruits under high temperature and $p\text{CO}_2$. *Biogeosciences Discuss* **12**, 12485-12500 (2015).