



Universidad de Sonora  
División de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Geología

Microfacies, geoquímica e isotopos  
para determinar ambientes de depósito  
de la Caliza Mural en la sección Cerro  
de Oro, Sonora Central, México



Tesis  
Que para obtener el Grado de:  
Maestro en Ciencias-Geología



Presenta:  
Dalia Chávez Meraz

Hermosillo, Sonora, a octubre del 2020

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## División de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Geología Maestría en Ciencias-Geología

F01

Hermosillo, Sonora, a 05 de octubre de 2020

### **Dr. Rogelio Monreal Saavedra**

Coordinador de Programa  
Maestría en Ciencias-Geología  
Departamento de Geología

Por este conducto y de la manera más atenta, nos permitimos informarle que la alumna Dalia Chávez Meraz con expediente 212201722 ha concluido con su trabajo de tesis bajo nuestra dirección y consideramos que es adecuado para continuar con el trámite para la obtención del grado de Maestría en Ciencias-Geología., por tanto, sometemos a su consideración para su aprobación el siguiente tema de tesis, intitulado:

***"Microfacies, geoquímica e isotopos para determinar ambientes de depósito de la Caliza Mural en la sección Cerro de Oro, Sonora Central, México"***

Adjuntamos a la presente los borradores del trabajo de tesis para su revisión por el comité de Tesis.

Sin otro en particular quedamos de Usted.

**ATENTAMENTE**

Dr. Rogelio Monreal Saavedra

Director de Tesis

Dr. Madhavaraju Jayagopal

Co-Director de Tesis

C.c.p. Interesado



**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS-GEOLOGÍA**

FORMATO F02

Hermosillo, Sonora, a 9 de octubre de 2020

**Dr. Rogelio Monreal Saavedra**

Director de Tesis

**Dr. Madhavaraju Jayagopal**

Codirector de Tesis

Por este conducto les comunico que ha sido aprobado el tema de tesis propuesto por Ustedes, intitulado:

**“MICROFACIES, GEOQUÍMICA E ISOTOPOS PARA DETERMINAR AMBIENTES DE DEPÓSITO EN LA CALIZA MURAL DE LA SECCIÓN CERRO DE ORO, SONORA CENTRAL, MÉXICO”**

Esto, con el fin de que el alumno: Dalia Chávez Meraz pueda presentar su examen de grado, para la obtención del título de Maestro en Ciencias Geología. Asimismo les comunico que han sido asignados los siguientes sinodales:

<b>DR. INOCENTE G ESPINOZA MALDONADO</b>	<b>Presidente</b>
<b>DR. JUAN JOSÉ PALAFOX REYES</b>	<b>Secretario</b>
<b>DR. ROGELIO MONREAL SAAVEDRA</b>	<b>Vocal</b>
<b>DR. JAYAGOPAL MADHAVARAJU</b>	<b>Vocal</b>

Sin otro en particular quedo de Usted.

Atentamente

**Dr. Rogelio Monreal Saavedra**

Coordinador de Programa  
Maestría en Ciencias-Geología

C.c.p. Interesado

C.c.p. Archivo



UNIVERSIDAD DE SONORA  
DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS-GEOLOGÍA**

Hermosillo, Sonora, a 12 de octubre del 2020

**NOMBRE DE LA TESIS:**

**MICROFACIES, GEOQUÍMICA E ISOTOPOS PARA DETERMINAR AMBIENTES DE  
DEPÓSITO DE LA CALIZA MURAL EN LA SECCIÓN CERRO DE ORO, SONORA  
CENTRAL, MÉXICO.**

**NOMBRE DE LA SUSTENTANTE:**

**DALIA CHÁVEZ MERAZ**


El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.

  
**Dr. Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado**

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.

  
**Dr. Juan José Palafox Reyes**

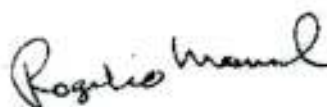
El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.

  
**Dr. Madhvaraju Jayagopal**

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuada, como requerimiento parcial para obtener el Título de Grado en la Universidad de Sonora.

  
**Dr. Rogelio Monreal Saavedra**

**Atentamente**



**Dr. Rogelio Monreal Saavedra**  
Coordinador del Programa  
Maestría en Ciencias-Geología





"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Geología  
Maestría en Ciencias-Geología

F07

Hermosillo, Sonora, a 05 de octubre de 2020


**Dr. Rogelio Monreal Saavedra**  
Coordinador de Programa  
Maestría en Ciencias-Geología  
Departamento de Geología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que después de revisar y aprobar el trabajo de tesis de la alumna Dalia Chávez Meraz con expediente 212201722, hemos acordado que la presentación del examen de grado del alumno se lleve a cabo el día 14 del mes de octubre del presente a las 07:00 horas.

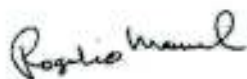
Sin otro particular, quedamos a la espera de su respuesta.

**ATENTAMENTE**  
*Comité de Tesis*

  
Dr. Inocente Guadalupe Espinoza  
Maldonado

  
Dr. José Juan Palafox Reyes

  
Dr. Madhavaraju Jayagopal  
Co-Director de Tesis

  
Dr. Rogelio Monreal Saavedra  
Director de Tesis

## **AGRADECIMIENTOS**

A CONACyT por la beca otorgada en el transcurso de este proyecto en el periodo de agosto 2018 a julio del 2020.

A la Universidad de Sonora y al Departamento de Geología por mi formación académica, pero sobre todo a los docentes que jugaron un papel importante en culminar mis estudios, con sus clases y tiempo adicional que siempre están dispuestos a dar para el apoyo del estudiante y por el financiamiento brindado para la salida a campo.

Al Instituto de Geología de la UNAM, Estación Regional del Noroeste (ERNO), por permitirme ser parte del proyecto que dio origen a esta investigación. Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), DGAPA (enero 2018-diciembre 2020), de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo económico brindado para los análisis geoquímicos, del proyecto titulado “Procedencia y marco tectónico de las rocas siliciclásticas del Grupo Antimonio, Sonora: Enfoque desde la geoquímica y geocronología” y el apoyo para el análisis de isotopos de carbono y oxígeno en del Laboratorio de Isotopos Estables (LABISE) al Prof. A.N. Sial de la Universidad de Pernambuco, Brasil.

Agradezco infinitamente el apoyo de mis directores de tesis, Dr. Rogelio Monreal Saavedra y Dr. Madhavaraju Jayagopal, por su confianza, paciencia, experiencia, tiempo y conocimientos brindados, pero sobre todo por ser unos excelentes maestros y seres humanos.

A mis sinodales Dr. Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado y Dr. Juan José Palafox Reyes por sus comentarios, criticas, sugerencias y apoyo para concluir satisfactoriamente este trabajo.

Al Laboratorio de preparación de muestras de roca de la Estación Regional Noroeste, UNAM, con el apoyo del M.C. Elizard González para la pulverización y trituración de muestras, así como al Laboratorio de Petrografía de este mismo instituto, al Dr. Juan Carlos García y Barragán y a la M.C. Alejandra Montijo de la Universidad de Sonora por el apoyo en la captura de imágenes petrográficas.

A Dr. José F. Longoria del Instituto Longoria de Investigaciones Científicas Aplicadas (ILICA) y al Dr. Robert Scott de la Universidad de Tulsa por la identificación de los foraminíferos planctónicos y bentónicos.

A la Dra. Blanca Buitrón y al Dr. Francisco Cuen por sus observaciones y reconocimiento de gasterópodos.

A Julio Saucedo y Hector Noriega por su apoyo en toma y recolección de muestras en la salida a campo.

A Jocelyn Galindo y Erik Ramírez por su amistad, paciencia y apoyo en el área de geoquímica.

A Simeí Saucedo y Teresita Sánchez por escucharme en todo momento y por regañarme cuando era necesario.

A Paola Mora, Víctor Hinojosa y David Huerigo por su amistad incondicional desde hace más de 10 años, por motivarme e impulsarme en mis momentos de estrés, por creer en mí más de lo que yo lo hago. A Melissa Felix que me ha apoyado desde que la conocí, que me ha enseñado a ser fuerte y sobre todo a ver la vida de una perspectiva diferente.

Por último, a mis padres Oscar Chávez y Socorro Meraz, hermanas Verónica Chávez e Isabel Chávez y a mis sobrinos Oscar Duarte, Itzel Gutiérrez y Christian Duarte, por ser un pilar y motor en mi vida.



# CONTENIDO

Capitulo I. GENERALIDADES .....	1
1.1    Introducción .....	1
1.2    Antecedentes en el área de estudio.....	4
1.2.1    Estudios petrográficos .....	4
1.2.2    Estudios geoquímicos de la Caliza Mural en otras localidades.....	5
1.3    . Justificación.....	6
1.4    Objetivo general y particulares .....	7
Capitulo II. ÁREA DE ESTUDIO .....	8
2.1 Localización y vías de acceso .....	8
Capitulo III. METODOLOGÍA.....	8
3.1 Trabajo de campo .....	8
3.1.1 Muestreo petrográfico .....	10
3.1.2 Muestreo geoquímico .....	10
3.2 Trabajo de gabinete .....	10
3.2.1 Análisis petrográfico y litológico .....	10
3.2.2 Análisis de microfacies. ....	14
3.2.3 Geoquímica de elementos mayores, elementos traza y tierras raras. ....	16
3.2.4 Geoquímica isotópica.....	17
Capitulo IV. GEOLOGIA .....	19
4.1 Geología regional .....	19
Capitulo V. RESULTADOS .....	21
5.1 Litoestratigrafía de la sección cañada Los Tubos .....	21
5.2 Análisis petrográfico de la sección cañada Los Tubos.....	23
5.3 Análisis de microfacies de la sección cañada Los Tubos.....	26
5.4. Bioestratigrafía .....	39
5.5 Análisis geoquímico de muestras .....	43
5.5.1 Geoquímica de elementos mayores y traza .....	43
5.5.2 Geoquímica isotópica.....	49
Capítulo VI. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES .....	53
6.1 Discusión.....	53
6.1.1. Discusión litoestratigrafía .....	53

6.1.2. Discusión microfacies .....	54
6.1.3. Correlación y posición cronoestratigráfica.....	55
6.1.4. Discusión geoquímica .....	56
6.1.5. Discusión isotopos de C y O .....	73
6.2 Conclusiones .....	76
Capitulo VII. REFERENCIAS CITADAS .....	79

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Localización del área de estudio .....	9
<b>Figura 2.</b> Planta horizontal del área de estudio.....	12
<b>Figura 3.</b> Imágenes satelitales con la ubicación del levantamiento estratigráfico.....	13
<b>Figura 4.</b> Calculo de espesores. ....	14
<b>Figura 5.</b> Equipo de preparación de muestras a. Quebradora de quijadas. b. pulverizadora con contenedor de cerámica. c. pulverizadora con bolas de agata. ....	18
<b>Figura 6.</b> Geología regional del área de estudio y alrededores (SGM,1999) .....	21
<b>Figura 7.</b> Columna estratigráfica sección cañada Los Tubos con su distribución de microfacies (1-6) y muestras colectadas (MU-01 a MU-42).....	24
<b>Figura 8.</b> Fotos tomadas en sección cañada Los Tubos. a. arenisca de grano fino con laminación planar (MU-05). b. Alternancia de calizas y lutitas. c. arenisca de grano fino con laminación cruzada (MU-14). d. Caliza fosilífera en estratos gruesos. e. Rudista. f. Caliza packstone rica en orbitolinas (MU-39).....	25
<b>Figura 9.</b> Fotomicrografías de las muestras colectadas en la cañada Los Tubos. a. Alga y microesparita, muestra MU-36, luz natural, lente 10x. b. amonita, muestra MU-21, luz natural, lente 4x. c. Silicificación muestra MU-23, nicols cruzados, lente 4x. d. Pirita muestra MU-30, luz natural, lente 4x. e. Dolomita MU-21, luz natural, lente 4x. f. Caliza arenosa MU-05, luz natural, lente 4x. g. Caliza arenosa con equinodermos MU-35, luz natural, lente 4x. h. Muestra teñida (porción roja) con técnica de alizarin red S, muestra MU-35, luz natural, lente 4x. i-j. Arcosa MU-15, luz natural y nicols cruzados, lente 4x. k-l. Cuarzoarenita MU-16, luz natural y nicols cruzados, lente 4x. m-n. Arcosa muestra MU-1, luz natural y nicols cruzados, lente 4x.....	27
<b>Figura 10.</b> Diagrama con zonas de facies estándar (ZF) para una plataforma carbonatada, en relación con las microfacies identificadas en la sección cañada Los Tubos. Modificado del modelo de Flügel (1982). ....	28
<b>Figura 11.</b> Microfacies 1. a. Vista general, miliólidos reabajados y ostrácodos, muestra MU-10 , luz natural, lente 4X. b. Vista general, micrita con algunos fragmentos de aloquímicos no identificables, muestra MU-28, luz natural, lente 4X. c. Foraminífero biserial, muestra MU-12, luz natural, lente 10x. D. Foraminífero biserial, muestra MU-01, luz natural,	

lente 10x. e. Calciesfera, muestra MU-04, luz natural, lente 10x. f. Espina de equinodermo, muestra MU-31, luz natural, lente 10x. g-h. Algas verdes, muestra MU-07, luz natural, lente 4x. i. Miliolidos retrabajados, muestra MU-04, luz natural, lente 4x.....	30
<b>Figura 12.</b> Microfacies 2. a y b. Vistas generales de la textura, muestras MU-08 y MU-36, luz natural, lente 4x. c. Alga verde, muestra MU-08, luz natural, lente 10x. d. Oolitas, muestra MU-08, luz natural, lente 10x. e. Miliolido, muestra MU-11, luz natural, lente 4x. f. Fragmento de coral, muestra MU-37, luz natural, lente 4x. g. Orbitolinido, muestra MU-13, luz natural, lente 10x. ....	32
<b>Figura 13.</b> Microfacies 3. a. Vista general, muestra MU-19, luz natural, lente 4x. b. Gasteropodo y oolitas, muestra MU-30, luz natural, lente 4x. c. Miliolidos, muestra MU-06, luz natural, lente 4x. d. Miliolidos y ostrácodos, muestra MU-06, luz natural, lente 4x. ....	34
<b>Figura 14.</b> Microfacies 4. a-b. Vista general, muestra MU-18 y MU-21, luz natural, lente 4x. c. Foraminífero planctónico, muestra MU-18, luz natural, lente 10x. d. Foraminífero bentónico, muestra MU-22, luz natural, lente 10x. e. Fragmento de esponja?, muestra MU-33, luz natural, lente 4x. f. Fragmento de coral, muestra MU-23, luz natural, lente 4x. g. Orbitolina, muestra MU-33, luz natural, lente 4x.....	35
<b>Figura 15.</b> Microfacies 5. a. Fragmento de pelecípodo, muestra MU-24, luz natural, lente 4x. b. Fragmento de coral, muestra MU-25, luz natural, lente 4x. c. Fragmento de alga?, muestra MU-40, luz natural, lente 4x. d. Fragmento de bivalvo, muestra MU-42, luz natural, lente 4x. ....	36
<b>Figura 16.</b> Microfacies 6. a-e. Orbitolinas, muestra MU-39, luz natural, lente 4x. f. Fragmento de gasteropodo, muestra MU-39, luz natural, lente 4x. g. Fragmento de alga?, muestra MU-39, luz natural, lente 4x. ....	37
<b>Figura 17.</b> Foraminíferos bentónicos. a. Pseudonummoloculina heimi, muestra MU-01. b. Nezzazata isabellae, muestra MU-01. c. Cuneolina sp., muestra MU-03. d. Nautiloculina bronniamanni, muestra MU-13. e. Cuneolina parva, muestra MU-26. f. Hemicyclamina whitei, muestra MU-26. g. Voloshinoides, muestra MU-27. h. Mesorbitolina texana, muestra MU-39. ....	41
<b>Figura 18.</b> Foraminíferos planctónicos. a. Hedbergella trocoidea (Gadlofi), muestra MU-18. b y c. Ticinella prímula (Luterbacher), muestra MU-18. ....	42

<b>Figura 19.</b> Patrones de difracción de rayos X que muestran los picos característicos de los minerales encontrados en las rocas carbonatadas estudiadas. a) muestra MU-10. b) muestra MU-31. c) muestra MU-38.....	45
<b>Figura 20.</b> Patrón de REE's de la Caliza Mural del área de Cerro de Oro .....	48
<b>Figura 21.</b> Curva detallada de porcentaje de carbono orgánico total y óxido de calcio.....	51
<b>Figura 22.</b> Curvas detalladas de isotopos de carbono y oxígeno.....	52
<b>Figura 23.</b> Aporte terrígeno, microfósiles identificados y regresiones-transgresiones .....	57
<b>Figura 24.</b> a) Grafica de $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ vs La muestra una correlación de 0.70. b) Grafica de $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ vs Sc muestra una significativa correlación de 0.90. c) grafica de $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ vs Th muestran una correlación positiva de 0.83. d) Grafica de $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ vs Sm muestra una ligera correlación de 0.70. e) Grafica de $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ vs Eu muestra una ligera correlación de 0.63 e) Grafica de $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ vs Tb muestra una ligera correlación de 0.64 .....	59
<b>Figura 25.</b> Diagénesis observada en análisis petrográfico. a. Estilolitas, muestra MU-08, lente 10x, luz natural, b. Estilolitas; muestra MU-22, lente 4x, luz natural. c. Pirita, muestra MU-30, lente 4x, luz natural. d. Vetillas de calcita, muestra MU-27, lente 4x, luz natural. e. Dolomita, muestra MU-40. f. Dolomita, muestra MU-41, lente 4x, luz natural. g. Recristalización en organismos, muestra MU-20, lente 4x, nicoles cruzados. h. Microesparita, muestra MU-36, lente 4x, luz natural.....	63
<b>Figura 26.</b> Patrones de REE's de rocas con la presencia de dolomita.....	64
<b>Figura 27.</b> Anomalías de Bario vs las identificadas en Rancho Búfalo (Madhavaraju et al., 2020).....	71
<b>Figura 28.</b> Curva detallada de concentración de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e imágenes petrográficas mostrando el contenido de óxidos.....	73
<b>Figura 29.</b> Relación de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ . Coeficiente de correlación -0.53. ....	74
<b>Figura 30.</b> Curva detallada isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ y ubicación del evento oceánico anóxico 1b (OEA 1b). ....	77

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Datos tomados en campo.....	11
<b>Tabla 2.</b> Espesores reales de cada intervalo.....	13
<b>Tabla 3.</b> Microfacies 1, cañada los Tubos. Abundancia de aloquímicos. X= presencia, T = traza (0 a 5 individuos), R= raro (6 a 10 individuos), S= escaso (de 11 a 16 individuos), F= frecuente (de 17 a 25 individuos), A= abundante (más de 25 individuos). Q. cuarzo .....	29
<b>Tabla 4.</b> Microfacies 2 y 3 en cañada Los Tubos. Abundancia de aloquímicos. X= presencia, T = traza (0 a 5 individuos), R= raro (6 a 10 individuos), S= escaso (de 11 a 16 individuos), F= frecuente (de 17 a 25 individuos), A= abundante (más de 25 individuos). Q. cuarzo....	31
<b>Tabla 5.</b> Microfacies 4, 5 y 6 en cañada Los Tubos. Abundancia de aloquímicos. X= presencia, T = traza (0 a 5 individuos), R= raro (6 a 10 individuos), S= escaso (de 11 a 16 individuos), F= frecuente (de 17 a 25 individuos), A= abundante (más de 25 individuos). Q. Cuarzo. D. Dolomita.....	38
<b>Tabla 6.</b> Relación de foraminíferos bentónicos y planctonicos identificados en la Sección cañada Los Tubos. ....	40
<b>Tabla 7.</b> Óxidos mayores (wt%) de las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.....	44
<b>Tabla 8.</b> Composición mineral semi-cuantitativa de las calizas de La Caliza Mural .....	44
<b>Tabla 9.</b> Elementos traza (ppm) en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.....	46
<b>Tabla 10.</b> Elementos de tierras raras (ppm) en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.	47
<b>Tabla 11.</b> Proporciones elementales de las rocas carbonatadas de la Caliza Mural. ....	49
<b>Tabla 12.</b> Valores de TOC e isotopos de C y O de la Caliza Mural en Cerro de Oro. ....	50



## Capítulo I. GENERALIDADES

### 1.1 Introducción

El Cretácico es el lapso más activo en la historia geológica. Durante el Cretácico Temprano, el súper continente Pangea continuó fragmentándose durante su segunda fase de ruptura. Ligado a esto, el distanciamiento generó nuevas líneas de costas y un correspondiente incremento en el hábitat cercano a las mismas. Durante el Cretácico, hubo diez grandes ciclos marinos transgresivos-regresivos (Kauffman, 1977, 1984), controlados en parte eustáticamente, y por un clima cálido uniforme (Barrón y Washington, 1982). El Cretácico medio (Aptiano-Cenomaniano) es considerado como uno de los mejores ejemplos antiguos de un clima tipo invernadero (greenhouse) (Barrón y Washington, 1982; Berner et al., 1983). El clima invernadero del Cretácico medio coincidió con un pulso mundial en la producción de corteza oceánica (Larson, 1991; Tarduno et al., 1991; Arthur et al., 1991; Erba and Larson, 1991; Bralower et al., 1994). Este intervalo es conocido como el gran episodio volcánico, posiblemente llevado a cabo en los últimos 250 Ma de la historia de la Tierra, que incluyó la expansión del suelo marino y el aumento de las tasas de formación de mesetas oceánicas de la Gran Provincia Ígnea (LIP), cadenas de montañas submarinas y basaltos de inundación continentales (Hays and Pitman, 1973; Schlanger et al., 1981). La liberación de una enorme cantidad de CO<sub>2</sub> en el manto por el episodio volcánico pudo haber causado el calentamiento tipo invernadero a mediados del Cretácico (Arthur et al., 1985, 1991; Larson, 1991). Los estudios detallados de las rocas sedimentarias de este periodo, particularmente las lutitas negras de todo el mundo, han indicado dos eventos oceánicos anóxicos: 1) en el Albiano temprano (~120 Ma, Cretácico Temprano), llamado como Evento Anóxico Oceánico (“Oceanic Anoxic Event”) OAE1a o Evento Selli (Sliter, 1989a; Bralower et al., 1994, 1999); Jenkyns, 1995; Menegatti et al., 1998; Jones y Jenkyns, 2001), y otro 2) en el límite Cenomaniano-Turoniano (~ 93 Ma, Cretácico Superior) conocido como Evento Anóxico Oceánico OAE2 o Evento Bonarelli (Scholle y Arthur, 1980; Arthur et al., 1990; Schlanger et al., 1987; Jenkyns et al., 1994; Sugarman et al., 1999).

Además, en los intervalos adicionales de lutita negra se han registrado otros eventos que incluyen al Aptiano tardío (~116 Ma), al Aptiano-Albiano temprano (OAE1b: ~ 113-109

Ma), Albiano tardío (OEA1c y OEA1d: ~102 y 99.2 Ma, respectivamente) y el Cenomaniano medio (~96 Ma) (Arthur *et al.*, 1990; Bralower *et al.*, 1993, 1999; Erbacher *et al.*, 1996, 2001; Monreal y Longoria 2000). Las múltiples lutitas negras de OEA1b están mayormente restringidas a las regiones de México y la cuenca del Atlántico Norte (Tetis occidental) y las regiones del Mediterráneo (Tetis oriental) (Arthur y Premoli Silva, 1982; Premoli Silva *et al.*, 1989; Bralower *et al.*, 1993, 1999; Madhavaraju *et al.*, 2018, 2020; Monreal y Longoria 2000).

Por lo tanto, los Eventos Anóxicos Oceánicos (OAEs) corresponden a breves periodos en los que predominan condiciones empobrecidas en oxígeno disuelto en el océano global como resultado de profundas transformaciones en el ciclo del carbono. Estos eventos favorecieron el depósito de sedimentos ricos en carbono orgánico (Núñez-Useche *et al.*, 2014).

En Sonora el Cretácico está ampliamente representado, por lo que es el período mejor conocido desde el punto de vista estratigráfico; sin embargo, aún se requieren estudios estratigráficos, geoquímicos e isotópicos a detalle para conocer mejor los ambientes sedimentarios y la paleogeografía en la que se originaron estas secuencias.

La mayoría de las rocas sedimentarias del Cretácico Inferior de Sonora forman parte del Grupo Bisbee, el cual fue originalmente descrito por Dumble (1900) bajo el nombre de "capas Bisbee", como una secuencia de estratos arenosos y carbonatados expuestos cerca del pueblo Bisbee en el sureste del estado de Arizona, EE. UU. Posteriormente, Ransome (1904) cambió el término de "capas" a "Grupo" y lo dividió en cuatro formaciones, de la base a la cima: Conglomerado Glance, Formación Morita, Caliza Mural y Formación Cintura. La primera descripción de unidades del Cretácico en la región, en particular en el extremo noreste de Sonora, fue llevada a cabo por José Guadalupe Aguilera, desde fines del siglo XIX, el cual cartografió un conjunto de calizas fosilíferas al sur y oeste de Agua Prieta y que correlacionó con el Grupo Comanche de Texas, sin embargo, la secuencia que describió pertenece a la Caliza Mural (García y Barragán y Jacques-Ayala, 2011). Taliaferro (1933) es quien reconoce por primera vez el Grupo Bisbee en el noreste de Sonora y lo describe como una secuencia potente que consiste de: (a) conglomerados basales de aproximadamente 1000 m de espesor caracterizado por clastos de rocas precámbricas y paleozoicas, (b) 1500 m de

intercalaciones de areniscas, lodolitas y lutitas que transicionalmente sobreyacen a los conglomerados y que, a su vez, son sobreyacidas por (c) una secuencia de aproximadamente 250 m de espesor consistente de calizas delgadas con intercalaciones de areniscas y lutitas, sobreyacidas por calizas masivas con intercalaciones locales de areniscas y lutitas, que pasan transicionalmente a (d) un secuencia de casi 700 m de espesor consistente de intercalaciones de areniscas, limolitas y lodolitas con algunas intercalaciones de capas carbonatadas (Monreal et al., 2011), estas unidades forman el relleno sedimentario de la Cuenca Bisbee que se depositó desde el Jurásico Tardío hasta el Cretácico Temprano. Taliaferro (1933) estableció que las formaciones Morita y Cintura se depositaron en ambientes fluviales mientras que la Caliza Mural se depositó en un ambiente marino.

González-León y Jacques-Ayala (1988) describieron que en el área de Cerro de Oro se tiene parcialmente representado un arreglo litoestratigráfico clásico del Grupo Bisbee. Dicha secuencia, que tiene un rango de edad del Barremiano tardío al Albiano medio, está compuesta de la base a la cima por la Formación Cerro de Oro y por la Formación Morita, la Caliza Mural y la Formación Cintura. Jacques-Ayala (1992) dio una descripción sobre la estratigrafía del Conglomerado Glance y la Formación Morita e interpretó el depósito del Conglomerado Glance como un sistema fluvial, en tanto que la Formación Morita se depositó en una planicie de mareas a aluvial, con alguna influencia marina.

González-León (1994) discutió sobre direcciones de paleocorrientes y procedencia de areniscas de las formaciones Morita y Cintura en las áreas de Santa Ana, Cerro Mayo, Cerro de Oro y Arizpe y determinaron que las direcciones predominantes en las areniscas del área de Cerro de Oro son hacia el noroeste en la Formación Morita y hacia el este-sureste en la Formación Cintura.

La Caliza Mural ha sido la formación más estudiada del Grupo Bisbee en los últimos años. Dichas investigaciones tienen que ver con el estudio de micro- y microfósiles, muchos de los cuales son fósiles guía (González-León et al., 2008; Löser, 2011). De la misma forma, los conjuntos bióticos identificados han determinado los ambientes de depósito de la Caliza Mural.

La Caliza Mural está compuesta de rocas clásticas y carbonatadas de edad Aptiano-Albiano, que fueron depositadas durante una transgresión marina en el norte de Sonora

(Scott, 1987). El espesor de esta formación varía significativamente de un lugar a otro; 66m en la Sierra El Chanate en el noroeste de Sonora a 800 m en Tuape en Sonora central. La parte inferior de esta formación se compone principalmente de estratos calcáreos y clásticos, mientras que la parte superior esta dominada predominantemente por rocas carbonatadas que contienen una cantidad apreciable de arrecifes de biohermas (Lawton et al., 2004).

La Caliza Mural se compone principalmente de wackestone rica en ostras, packstone y boundstone de rudistas y corales, y por rocas clásticas que incluyen arenisca, limolita y lutita de diversos colores. La lutita puede contener numerosos fósiles localmente tales como amonitas y trigonidos (González-León, 1994).

En el área de Cerro de Oro, aflora el Grupo Bisbee y se encuentra de manera discordante sobre la Formación Las Víboras del Precámbrico superior (?)-Cámbrico Inferior. La Formación la Palma del Cretácico Superior sobreyace discordantemente a la Formación Cerro de Oro en los lugares donde el Grupo Bisbee no está presente (González- León y Jacques-Ayala, 1988). Este conjunto de rocas está cubierto por rocas volcánicas del Cretácico Superior-Terciario inferior y del Terciario medio (Castro y Morfin, 1988; González-León y Jacques-Ayala, 1988; Monreal, 1994).

## **1.2 Antecedentes en el área de estudio**

### **1.2.1 Estudios petrográficos**

La sucesión expuesta en la cañada Los Tubos, en la porción suroeste del área de Cerro de Oro fue estudiada por Monreal (1994), esta sección comienza en el flanco oeste de la sierra Las Víboras y termina al norte de la sierra las Arenillas y la dividió en siete unidades de campo, que corresponden a las formaciones Cerro de Oro, Morita y Mural. La Formación Cerro de Oro consiste de rocas dolomíticas, calcáreas y areniscas de grano fino, y dicho autor identificó 3 microfacies con abundantes bivalvos, fragmentos de corales, rudistas equinodermos y orbitolinidos que representan un ambiente marino somero y lagunar. La Formación Morita consiste de lutita, limolita y arenisca de grano fino, con coloraciones oscuras que van de negra a gris y se identificaron 13 microfacies de ambiente marino somero con influencia terrígena y posiblemente deltaico. En la Caliza Mural se identificaron alternancias irregulares de capas calcáreas de color gris a gris-moradas que corresponden a

lutitas, limolitas, areniscas de grano fino y caliza fosilífera nodular, y se identificaron 24 microfacies con una gran variedad de microfauna como miliolidos, foraminíferos bentónicos, orbitolinidos, algas y fragmentos de abundantes equinodermos, gasterópodos y bivalvos, además de intraclastos, pellets, que representan ambientes desde supramarea, plataforma interior, lagunar hasta plataforma exterior con biohermas de rudistas (Monreal, 1994).

### **1.2.2 Estudios geoquímicos de la Caliza Mural en otras localidades**

Estudios llevados a cabo en los estratos de calizas de la Caliza Mural en la sierra San José, al sur del municipio de Naco, Sonora muestran grandes variaciones en contenido terrígeno y de carbonatos de 1.2 a 42.3% y de 57.7 a 98.8%, respectivamente (Madhavaraju et al., 2010, 2015, 2018). En esta área, la mitad de las muestras colectadas de rocas carbonatadas registran un alto contenido de tierras raras que no corresponde a un ambiente de depositación marino. Las calizas muestran grandes variaciones en las anomalías de Ce, que pueden deberse al aporte y mezcla de componentes de varias fuentes, sedimentos (fases biogénicas y autigénicas) y materiales detríticos. La Caliza Mural se depositó en entornos tanto marino-costero como de mar abierto (Madhavaraju et al., 2018) y en cuanto a su composición isotópica, Madhavaraju et al. (2015) estudió los afloramientos que se encuentran al sur de Naco y especifica que las calizas muestran valores significativamente negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  (-18.6 a -10.9 VPDB) y valores de  $\delta^{13}\text{C}$  negativos y positivos (-2.6 a + 2.5 ‰ VPDB). La ausencia de correlación entre estos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  sugiere un origen marino primario para los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (Jenkyns, 1974; Jenkyns & Clayton, 1986) en las calizas de la sección realizada en Sierra San José, lo que indica que no registran influencia diagenética.

Madhavaraju y González-León (2012) determinaron las concentraciones de elementos mayores, trazas y tierras raras (REE) en una sección sobre la Caliza Mural en los Cerros Caloso-Pitaycachi, ubicados al oeste de la Sierra San José, que comprendió las condiciones de depósito y la fuente de REE. Como resultado se tuvo que el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , así como, las concentraciones de Zr, Y Th son mayores en unas áreas de la sección, también se observaron variaciones en el contenido de Ce y anomalías positivas de este elemento posiblemente como resultado de los procesos de entrada de sedimentos detríticos (Nath et al., 1997; Madhavaraju y Ramasamy, 1999; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju et al.,

2010). Las calizas muestran valores positivos de Mn\* (0.439 a 0.850) y bajos contenidos de U (~ 0.35-1.70 ppm) y U autigénico (0.31-1.57 ppm), lo que sugiere que se depositaron en un ambiente rico en oxígeno (Madhavaraju et al., 2013).

Madhavaraju et al., (2013) realizaron un estudio en las calizas del Cerro Pima al suroeste de Santa Ana, los autores determinaron que estas rocas tienen un contenido bajo de carbón orgánico total (COT), valores negativos y positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  (-4.1 a +2.2‰ VPDB) y valores de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -13.4 y -8.9 ‰. Estos autores interpretan que las proporciones de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , así como el cociente Mn/Sr revela que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son de naturaleza primaria sin perturbación diagenética. La curva de isótopos de carbón presenta una excursión positiva seguida por un evento negativo en el Albiano inferior en la Caliza Mural y confirma la presencia del Evento Anóxico Oceánico 1b (OAE 1b) en esta sección. La relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las rocas carbonatadas de la Caliza Mural (0.707221 a 0.707340) es similar a la relación isotópica del agua de mar del Aptiano tardío y Albiano temprano (0.70726 a 0.70740) (Madhavaraju et al., 2013).

### 1.3. Justificación

La aplicación de análisis de microfacies en los estudios estratigráficos brinda información precisa de ambientes de depósito y cambios en el nivel del mar. Este estudio comprenderá un levantamiento estratigráfico y análisis de microfacies de la secuencia de la Caliza Mural expuesta en la cañada Los Tubos en el área de Cerro de Oro, que se ubica al suroeste de Rayón, para aportar datos a la estratigrafía y paleogeografía de la porción centro del estado de Sonora.

Durante el Cretácico, las temperaturas cálidas y los aumentos regionales en la productividad primaria produjeron condiciones variables de oxigenación en el fondo del mar e iniciaron numerosos episodios de acumulación de carbono orgánico “Oceanic Anoxic Events” (OAEs), las cuales están registradas en el intervalo del tiempo Aptiano-Albiano (Schlanger y Jenkyns, 1976; Jenkyns, 1981; Arthur et al., 1990).

El estudio isotópico detallado (incluido el estudio geoquímico) de las rocas carbonatadas expuestas en varias secciones de Sonora proporciona información confiable sobre los eventos anóxicos que ocurrieron durante el Cretácico Temprano. Se tiene como



hipótesis que los eventos anóxicos se podrían reflejar en los sedimentos de la Caliza Mural. Además, este estudio aportará datos que ayudaran a indicar si las condiciones que prevalecieron en la cuenca eran de naturaleza global o local. Por lo tanto, teniendo esto en cuenta, este estudio se propone como un paso más en la comprensión de los procesos geológicos del Aptiano-Albiano que operaban en Sonora.

Se propone llevar a cabo un estudio de microfacies, elementos mayores, traza e isotópicos (carbono y oxígeno), así como determinar el contenido del carbono orgánico total en las rocas carbonatadas. Estos estudios aportarán información que complementará los estudios previos para determinar las condiciones paleogeográficas (paleoredox) y los ambientes depositacionales de las rocas carbonatadas del Cretácico Inferior, tales como los que se encuentran evidenciados en la Caliza Mural.

## **1.4 Objetivo general y particulares**

### ***Objetivo general***

Estudiar a detalle las rocas carbonatadas de la Caliza Mural expuestas en una sección de la cañada Los Tubos en el área de Cerro de Oro, para determinar ambientes de depósito y eventos globales en condiciones paleogeográficas durante el Aptiano tardío al Albiano inferior.

### ***Objetivos específicos***

- Llevar a cabo un estudio de las microfacies para interpretar los ambientes depositacionales e identificar la historia diagenética de la Caliza Mural.
- Conocer las condiciones paleoredox y los ambientes deposicionales que ocurrieron durante el Aptiano-Albiano, por medio de estudios geoquímicos (elementos mayores y traza en rocas carbonatas).
- Interpretar los cambios paleoceanográficos que prevalecieron durante la deposición de las rocas sedimentarias de la Caliza Mural por medio de isótopos de carbono y de carbono orgánico total.
- Conocer las características diagenéticas de las antiguas masas de agua por medio de la composición del isótopo de oxígeno.

- Determinar los eventos anóxicos oceánicos, específicamente el OAE1b que ocurrieron durante el Aptiano-Albiano. Además, establecer una curva isotópica detallada para las rocas sedimentarias del Aptiano-Albiano para correlación regional y global.

## **Capítulo II. ÁREA DE ESTUDIO**

### **2.1 Localización y vías de acceso**

El municipio de Rayón se localiza en la parte central del Estado a 110 Km de la capital de la entidad, a una altitud de 618 metros sobre el nivel del mar. Limita al norte con los municipios de Opodepe y San Felipe de Jesús, al sur con San Miguel de Horcasitas y Ures, al este con Aconchi, Baviácora, Ures, y al oeste con Carbó.

Para llegar al área de estudio se toma la carretera México 14 de Hermosillo a Moctezuma, aproximadamente 80 km con dirección al noroeste y posteriormente, antes de llegar al municipio de Ures se toma el camino Ures-Rayón con una dirección hacia el norte aproximadamente 40 km, posteriormente se dirige hacia el mirador de la entidad para tomar un camino de terracería con destino a Cerro de Oro, aproximadamente por 30 minutos.

La comunidad de Cerro de Oro se localiza aproximadamente 10 km al suroeste del poblado de Rayón, en la parte sur de la misma se ubica la cañada Los Tubos en las coordenadas 3273226 N y 536976 E, la sección estudiada comienza al oeste del cerro Las Víboras y termina al norte de la Sierra Las Arenillas (Figura 1).

## **Capítulo III. METODOLOGÍA**

### **3.1 Trabajo de campo**

Para cumplir con el objetivo del estudio, se realizaron diferentes etapas de trabajo de campo. La primera parte se efectuó llevando a cabo la visita al área de estudio y tras el reconocimiento de la secuencia por medio de mapas topográficos, geológicos e imágenes satelitales, se realizó el trabajo de campo que consistió en el estudio estratigráfico de una sección geológica considerando los aspectos más importantes de la litología y además la toma de datos estructurales, como es el caso del rumbo y el echado, además de la recolección de

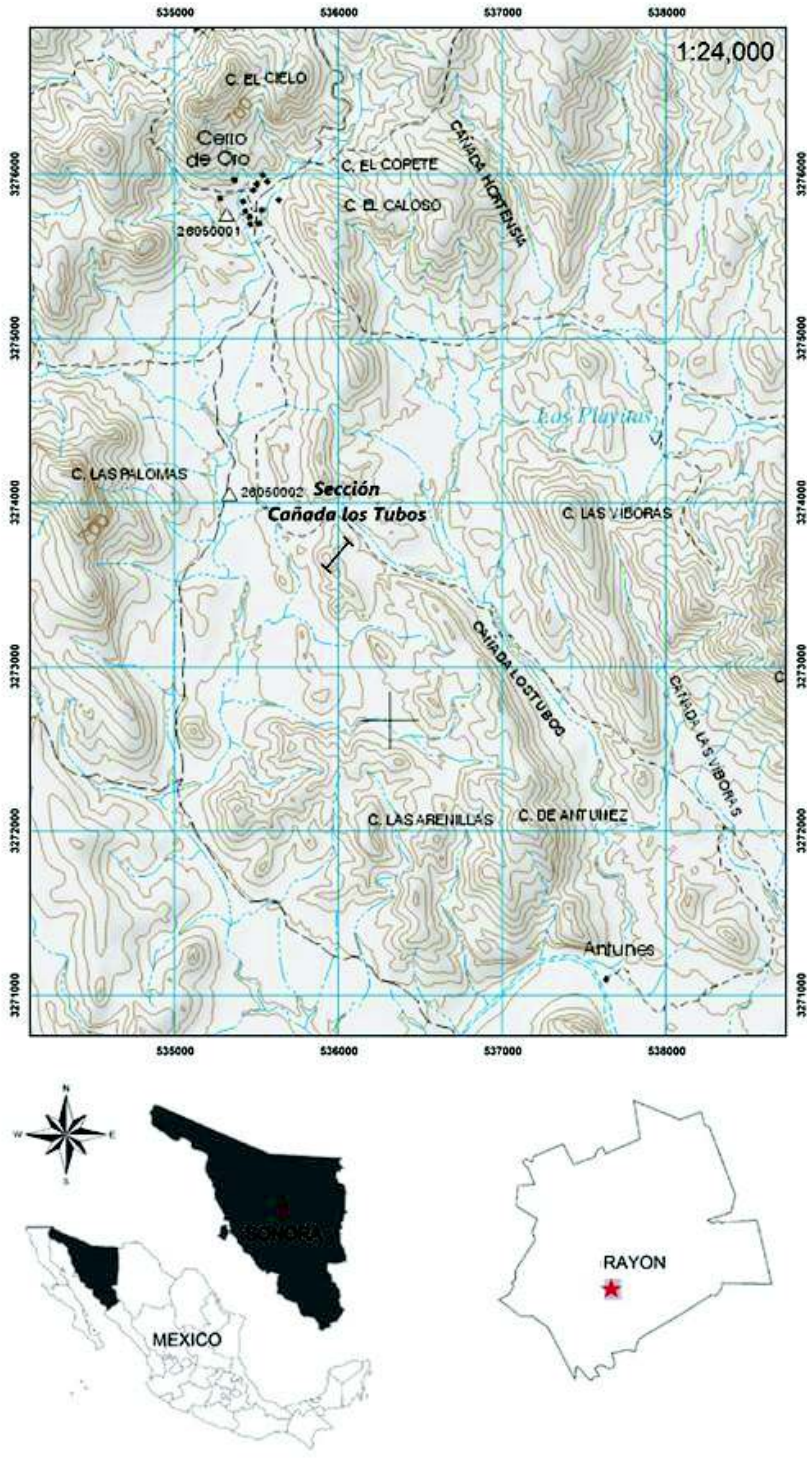


Figura 1. Localización del área de estudio.

muestras. El caminamiento se comenzó en las partes más bajas de la zona, que pertenecen a la cañada Los Tubos y terminando en la cima del lomerío donde se observa la caliza masiva fosilífera, se identificaron una cantidad considerable de afloramientos bien expuestos de la Caliza Mural.

Con el método de cinta y brújula se midió la sección, por medio de estaciones (22) en tramos rectos, donde cada vértice corresponde a una estación, con distancias que van desde los 8 metros hasta los 36 metros. Se tomaron sucesivamente 42 muestras de mano, donde predominaban las rocas carbonatadas y de algunas secuencias clásticas como areniscas y lutitas. Las muestras fueron designadas por un código alfabético numérico y la recolección se determinó según su objetivo; se tomaron muestras para estudios petrográficos, geoquímicos e isotópicos (Tabla 1).

### **3.1.1 Muestreo petrográfico**

El muestreo petrográfico tiene el principal objetivo de determinar las microfacies que se encuentran en la sección cañada Los Tubos en la Caliza Mural. Con respecto a la sección medida se hizo una recolección de muestras en los afloramientos mejor expuestos, se procedió a calcular la distancia a partir de la estación anterior y se tomaron un total de 42 muestras.

### **3.1.2 Muestreo geoquímico**

Para los estudios geoquímicos, se colectaron 29 muestras donde solo se consideraron las rocas carbonatadas.

## **3.2 Trabajo de gabinete**

### **3.2.1 Análisis petrográfico y litológico**

Con los datos estructurales y longitudinales que se tomaron en campo se realizó la planta horizontal del levantamiento estratigráfico (Figuras 2 y 3), esto se utilizó como base para obtener la columna estratigráfica y poder calcular los espesores reales de la secuencia medida. Debido a que la sección se llevó a cabo en terreno irregular con altos y bajos topográficos, la medición de la sección comenzó en la parte más baja y concluyó en la cima del lomerío, se consideraron las inclinaciones para determinar correctamente las distancias horizontales y de esta manera, establecer la ubicación real de las muestras y espesor de los

estratos. Para obtener los espesores y elaborar la columna estratigráfica de la sección de la cañada Los Tubos, se graficaron los datos de orientación y distancia, considerando estaciones y ubicación de muestras. Debido a la similitud de los rumbos ( $44^\circ$  y  $42^\circ$ ) con una dirección noroeste-sureste y echados ( $37^\circ$  y  $31^\circ$ ) con dirección al suroeste, se utilizó el promedio de cada uno  $43^\circ$  y  $34^\circ$ , respectivamente, se determinó el espesor más aproximado de cada intervalo (Tabla 2), por lo tanto, el espesor total de la columna estratigráfica es de 188.2m (Figura 4).

*Tabla 1. Datos tomados en campo de la sección medida.*

ESTACION	DISTANCIA CAMINAMIENTO	DIRECCION CAMINAMIENTO	INCLINACION DEL TERRENO	RUMBO	ECHADO
1-2	15.17 M	5° SW	4°		
2-3	17.50 M	17° SW	2°		
3-4	20.50 M	50° SW	25°		
4-5	16.50 M	40° SW	0°		
5-6	18.50 M	70° SW	0°		
6-7	38 M	55° SW	0°		
7-8	50 M	70° SW	7°		
8-9	25.5 M	66° SW	30°		
9-10	20 M	54° SW	22°		
10-11	16 M	62° SW	24°		
11-12	13 M	65° SW	27°		
12-13	11 M	12° SW	20°		
13-14	11 M	10° SW	5°		
14-15	8 M	89°NW	2°		
15-16	23.5 M	Al W	-20°		
16-17	8 M	80° NW	-2°		
17-18	21.5 M	53° SW	-35°		
18-19	28.5 M	74°SW	40°		
19-20	16.5 M	38° SW	32°	NW 44° SE	37° SW
20-21	18.5 M	50 °SW	17°	NW 42° SE	31° SW
21-22	36 M	26° SW	-16°		

El trabajo de descripción y análisis petrográfico también se realizó en tres muestras de areniscas (MU-15, MU-16 y MU-17). El estudio incluyó: clasificación basada en el

contenido de cuarzo, feldespato y fragmentos de roca, siguiendo Pettijohn (1954), modificada por Dott (1964), además de la determinación de madurez.

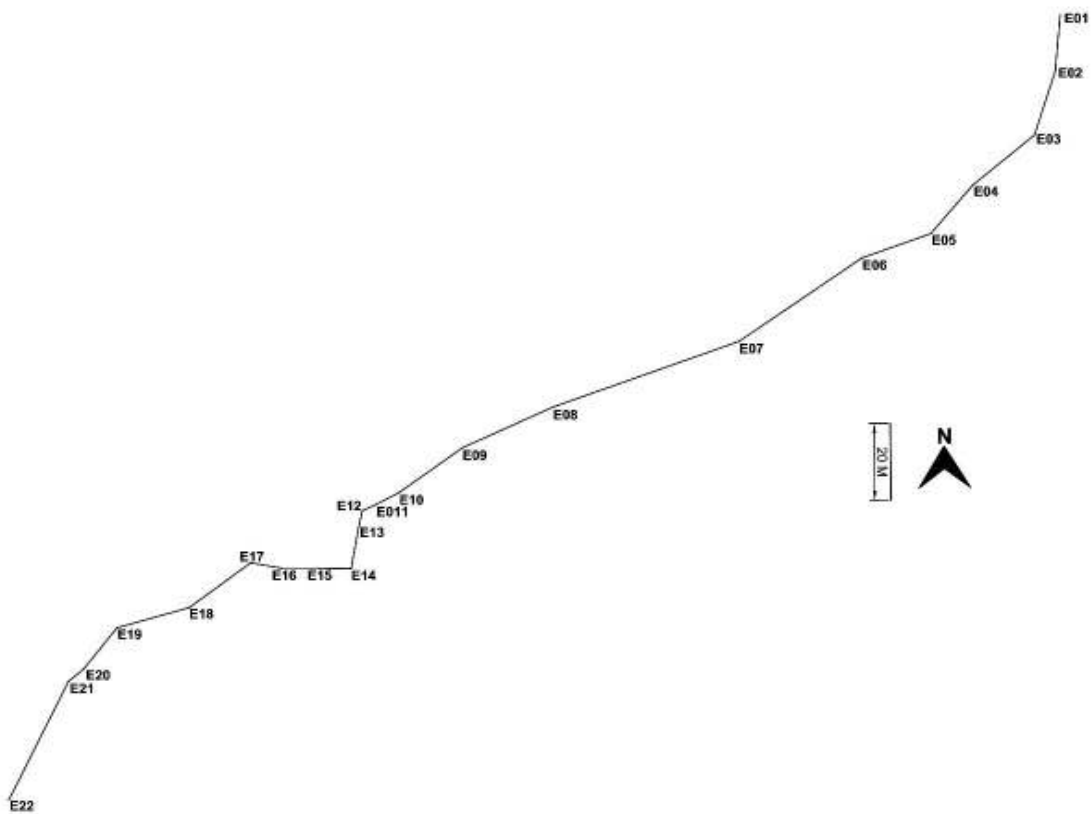


Figura 2. Planta horizontal de la sección medida en el área de estudio.



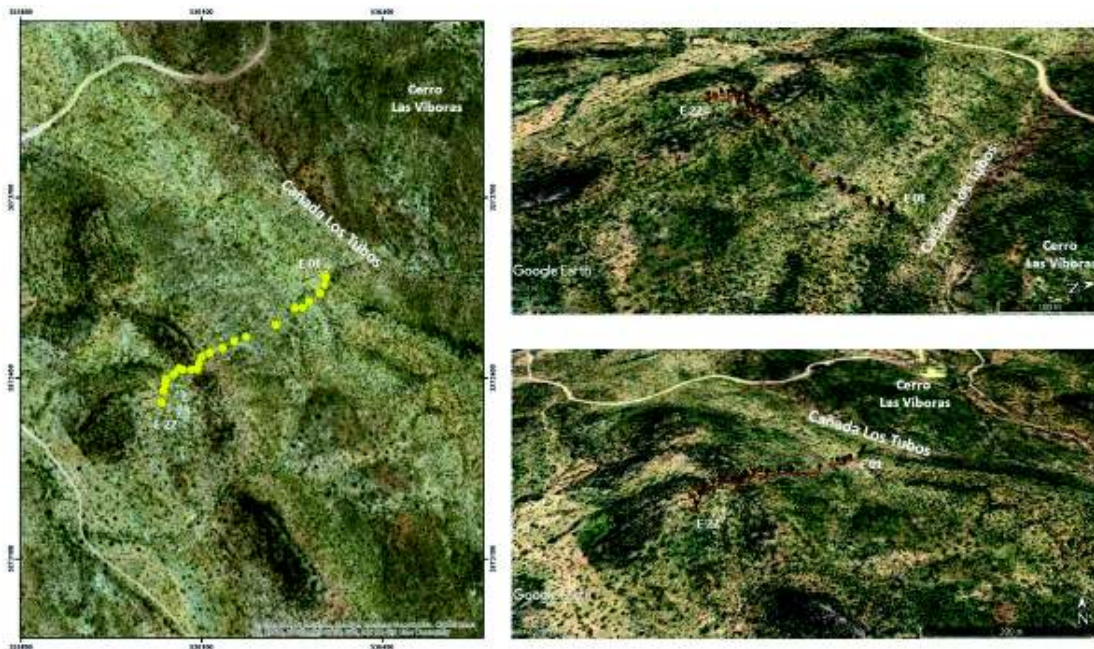


Figura 3. Imágenes satelitales con la ubicación del levantamiento estratigráfico en la sección medida.

Tabla 2. Espesores reales de cada intervalo en la sección medida.

ESTACIONES	ESPESOR (M)
01 a 02	6.3
02 a 03	8.5
03 a 04	11.3
04 a 05	9.2
05 a 06	9.5
06 a 07	21.0
07 a 08	25.7
08 a 09	13.4
09 a 10	11.0
10 a 11	3.6
11 a 12	2.0
12 a 13	3.4
13 a 14	4.9
14 a 15	3.2
15 a 16	3.9
16 a 17	2.7
17 a 18	10.8
18 a 19	9.5
19 a 20	7.6
20 a 21	2.8
21 a 22	18.0

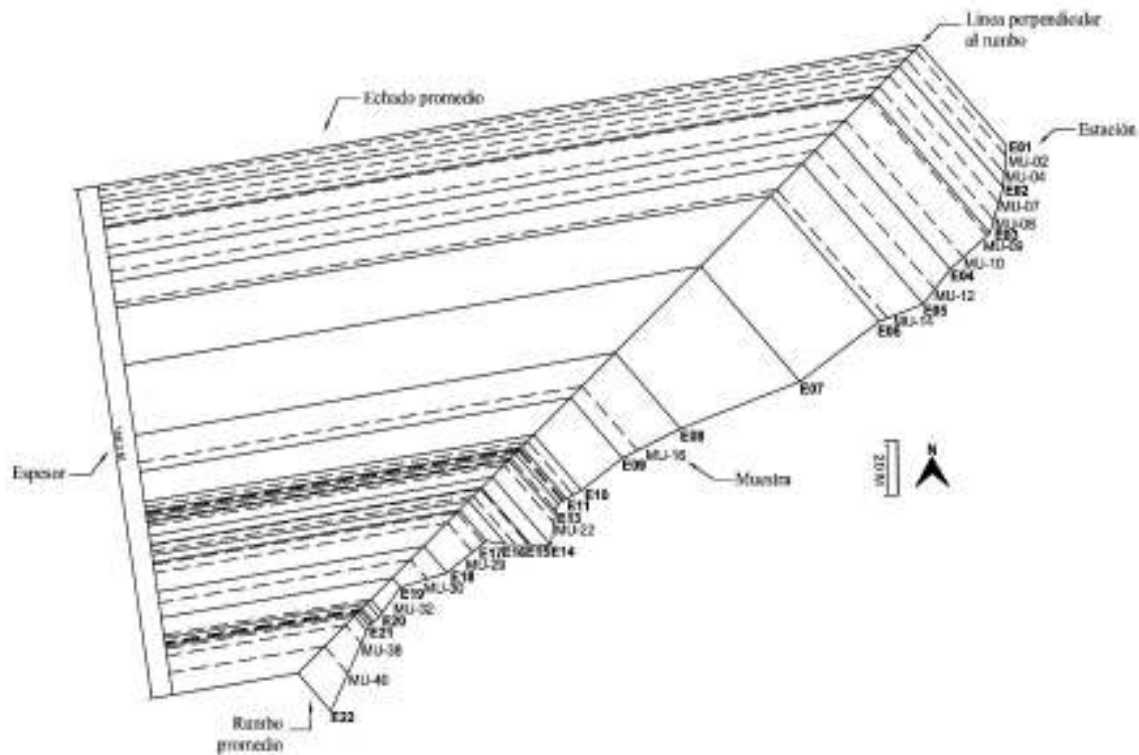


Figura 4. Cálculo de espesores de los estratos entre las estaciones de medición.

### 3.2.2 Análisis de microfacies.

Por medio del estudio de rocas carbonatadas en secciones delgadas, se reconoce la abundancia de fósiles y su importancia en la composición de arenas y lodos de carbonato. La distribución y la frecuencia de los organismos productores de carbonato dependen en gran medida de factores ambientales, como la luz, la temperatura del agua y el flujo sedimentario. Estos controles, así como los entornos paleoambientales, se reflejan en criterios de microfacies y datos paleontológicos (Flügel, 2010).

En los estudios de microfacies se consideran el total de todos los datos paleontológicos y sedimentológicos que pueden describirse y clasificarse, por lo que los componentes de las rocas carbonatadas se dividen en aloquímicos y ortoquímicos (Flügel, 2004).

Las rocas carbonatadas están compuestas por partículas agregadas o granos que pueden haber sido sometidos a transporte mecánico antes de la depositación. Los granos varían desde limo grueso (0.02 mm) hasta arena (2 mm) y se pueden dividir en clastos de

carbonatos, partículas esqueléticas, ooides, peloides y granos agregados, conocidos como aloquímicos (Boggs, 2006).

Otro de los aspectos que hay que considerar para determinar las microfacies son: la textura, ya sea micrita (matriz) o esparita (cementante), también conocida como componentes ortoquímicos.

Los lodos carbonatados, pueden contener pequeñas cantidades de minerales detríticos de grano fino, como minerales arcillosos, cuarzo, feldespato y materia orgánica de tamaño fino. La micrita, se interpreta comúnmente para indicar una despositación en condiciones de agua tranquila donde se produjo poca remoción, en cambio el cementante de esparita indica una depositación en aguas agitadas, pero también se debe a la recristalización de las calizas durante la diagénesis (Boggs, 2006).

Las calizas contienen texturas, estructuras y abundantes fósiles variados que brindan información importante sobre los ambientes marinos antiguos, las condiciones paleoecológicas y la evolución de los organismos marinos principalmente. Muchos moluscos como pelecípodos, gasterópodos, cefalópodos, así como algas verdes calcáreas, corales y anélidos constituyen esqueletos de aragonita. Equinodermos, crinoides, foraminíferos bentónicos y algas rojas se componen principalmente de magnesio. Las rocas carbonatadas más antiguas que el Cretácico contienen poca aragonita; por lo tanto, la aragonita depositada en el Paleozoico tardío y el Cenozoico temprano, ha sido disuelta y remplazada por calcita (Boggs, 2006).

Dunham (1962) en su clasificación, no considera la identidad de diferentes tipos de granos de carbonato, se basa únicamente en la textura depositacional y dos aspectos de la textura: (1) el empaquetamiento del grano y la abundancia relativa de los granos de micrita, y (2) la unión depositacional de los granos (Boggs, 2006).

El análisis de microfacies de las rocas carbonatadas se realiza en base de su textura, la abundancia relativa de los componentes aloquímicos, tanto biogénicos como no biogénicos y se agrupan en base a las características similares.

El análisis químico y las técnicas de rayos X son métodos rutinarios bien establecidos que se utilizan para determinar las concentraciones de elementos mayores, menor y traza y la composición de las rocas carbonatadas. La combinación de estas técnicas con los estudios

de microfácies ofrece nuevas posibilidades para la interpretación de las vías diagenéticas de los carbonatos (Flügel, 2004).

Para el análisis de microfácies en este estudio se elaboraron 38 láminas delgadas en el laboratorio de corte y laminado del Departamento de Geología de las Universidad de Sonora, en las que se pudieron reconocer calizas y calizas arenosas con bioclastos. Para definir los tipos de microfácies en este estudio se tomó en cuenta el tipo de textura, la presencia y contenido de microfósiles, características petrográficas particulares y presencia de partículas no biogénicas. También para el estudio de las microfácies, se utilizó la técnica de Flügel (1982), y siguiendo la metodología de Longoria & Monreal (1991).

### **3.2.3 Geoquímica de elementos mayores, elementos traza y tierras raras.**

Para realizar el análisis geoquímico se seleccionaron 11 muestras para la determinación de elementos traza incluyendo tierras raras y 17 para determinación de óxidos mayores en base a su pureza y distribución en la columna estratigráfica.

En el laboratorio de la Estación Regional del Noroeste (ERNO), se realizó el trabajo de preparación de muestras para el análisis químico (Figura 5).

El procedimiento para la trituración se llevó a cabo en la quebradora de quijadas marca Braun Chipmunk, en el cual se ingresa la muestra, posteriormente se pasa a dos tamices, uno de 5/16 y el otro de 6, para obtener partículas menores a 3.35 mm, este procedimiento se repite 3 veces, siguiendo con la metodología de laboratorio, con un cuarteador de muestras el cual cuenta con un número igual de conductos y el mismo ancho para que al descargar la porción se alterne y se distribuya de manera igualitaria, se agrega la muestra y a continuación se distribuye 5 veces y se ingresa una pequeña porción al contenedor de cerámica con puck de la pulverizadora marca Herzog, modelo HSM100, para “pre-contaminarla” por un minuto, después se agrega un cuarto de muestra al equipo durante tres minutos y se realiza el mismo procedimiento con el otro cuarto, posteriormente se ingresa a los viales que fueron previamente limpiados con agua destilada para quitar impurezas. Después de analizar cada muestra se limpia con agua y jabón cada recipiente, así como palas y partes de equipos para continuar con la siguiente muestra.

Los óxidos mayores se analizaron en el Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de México, México y los elementos traza que incluyan tierras raras como los

valores de Sm y Gd en el Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Se analizaron por medio de DRX 16 muestras en el Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Los análisis se realizaron usando un difractor Shimadzu XRD-6000. Los minerales de arcilla fueron estimados semicuantitativamente usando el método propuesto por Pierce y Siegel (1969).

Para obtener el patrón de elementos de tierras raras (REE's), el itrio (Y) es insertado entre disprosio (Dy) y holmio (Ho) debido a su carga idéntica y radio similar (patrón REE + Y, [Bau et al, 1996](#)). Los Elementos de tierras raras fueron normalizados a Lutita Australiana post Arqueana (PAAS, Post Archaean Australian Shale) con los valores de Taylor y McLennan (1985) para preparar los diagramas de REE normalizados. Los valores de Ce/Ce\* (anomalía de Ce) es calculada usando los valores de Ce ( $Ce_{muestra}/Ce_{PAAS}$ ) y el valor esperado de Ce\* es obtenido de la interpolación de los valores normalizados a PAAS del lantano (La) y praseodimio (Pr). Los valores de Eu/Eu\* (anomalía de Eu) es también calculado de una manera similar usando los valores de samario (Sm), europio (Eu) y gadolinio (Gd), donde los valores >1, indican anomalías positivas, <1 negativas y aquellos valores igual a uno, son nulos.

Los elementos de alto potencial iónico (High Field Strength Element, HFSE), como el zirconio (Zr) y torio (Th), son resistentes a la meteorización y a los procesos de alteración cuando son comparados con otros elementos traza ([Taylor y McLennan, 1985](#)). De manera generalizada, los elementos incompatibles que pertenecen al grupo de elementos litófilos de ión grande (LILE) como el Sr, Cs, Rb, Ba son móviles ([Pearce, 1983](#)).

### **3.2.4 Geoquímica isotópica**

Siguiendo la metodología en la selección de muestras para obtener el análisis de los isotopos de C y O, se analizaron 29 muestras. La reducción del tamaño de las muestras para su posterior análisis, se llevó a cabo en el laboratorio de la Estación Regional del Noroeste (ERNO) de la UNAM. El procedimiento de trituración fue igual al de geoquímica de elementos mayores y traza (Figura 5, fotos a y b), la trituración se llevó a cabo en un molino planetario de bolas de ágata marca Retsch, modelo PM100 (Figura 5, foto c), en el cual se introduce el total de la muestra por 20 minutos.





Figura 5. Equipo de preparación de muestras a. Quebradora de quijadas. b. Pulverizadora con contenedor de cerámica. c. Pulverizadora con bolas de ágata.

Las composiciones de carbono y oxígeno fueron analizadas usando un espectrómetro de masa en el Laboratorio de Isotopos Estables (LABISE) de la Universidad Federal de Pernambuco, Brasil. Las muestras de calizas fueron tratadas al vacío con  $H_3PO_4$  a  $25\text{ }^\circ C$  durante un día para la determinación de isótopos de carbono y oxígeno y el gas  $CO_2$  resultante se analizó de acuerdo con el método descrito por Craig (1957). El gas  $CO_2$  liberado por este método se analizó en un espectrómetro de masas SIRA II de colector triple de doble entrada utilizando el gas de referencia BSC (Borborema Skarn Calcite). Los resultados informaron en la notación  $\delta\%$  (por mil) en relación con la escala internacional VPDB.

Para obtener un estudio más completo y detallado de los Eventos Oceánicos Anóxicos se analizaron 22 muestras para obtener datos de carbón orgánico total (COT) en Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## Capítulo IV. GEOLOGIA

### 4.1 Geología regional

En la región afloran rocas con edades que oscilan desde el Proterozoico superior hasta el Holoceno. Las rocas de edad precámbrica corresponden a una serie de unidades litológicas de origen sedimentario, asignadas específicamente al Proterozoico superior, representadas por areniscas, limolitas, cuarcitas y dolomías, las cuales afloran al sur-suroeste del poblado de Rayón (SGM, 1999).

En el área existen algunos problemas de nomenclatura estratigráfica, Castro & Morfin (1988) nombran como Grupo La Palma a una secuencia formada por ortocuarcitas y areniscas con intercalaciones de limolitas y una alternancia de ortocuarcitas y dolomías con niveles estramatolíticos y le asignan una edad precámbrica, sin embargo, González-León y Jacques-Ayala (1988) la denominaron Formación Las Víboras y sobre estas rocas describen una secuencia en discordancia atribuida al Cretácico Inferior, a la que denominan Grupo Cerro de Oro (Barremiano tardío-Aptiano temprano) y posteriormente describen al Grupo Bisbee. El contacto geológico entre las secuencias sedimentarias precámbricas y cretácica es, en algunas ocasiones, por falla inversa o cabalgadura y en otras es por discordancia angular (SGM, 1999). Monreal et al (1994) presentan una revisión de la nomenclatura estratigráfica del Cretácico Inferior de sonora que incluye el área de estudio.

En el área también se tienen registrados eventos que corresponden a emplazamiento de rocas plutónicas de edad Cretácico Tardío-Terciario temprano, caracterizada por la intrusión de batolitos graníticos y por el emplazamiento de potentes secuencias de rocas volcánicas de composición intermedia a félsica, los primeros conocidos como Granito Laramide de Sonora y las segundas como Formación Tarahumara, que se distinguen por ser paquetes de rocas sedimentarias-volcanosedimentarias, constituidos por areniscas, limolitas, andesitas, conglomerados, dacitas y riodacitas (SGM, 1999). Las rocas graníticas laramídicas se encuentran intrusionando tanto a las rocas proterozoicas como a las secuencias cretácicas. De acuerdo con las edades isotópicas disponibles para Sonora, estas rocas se emplazaron entre 90 y 40 Ma (Damon et al., 1983 y Valencia-Moreno et al., 2001). Durante esta etapa se emplazan pórfidos que varían en composición de félsico hasta cuarzodiorítica y cuarzomonzonítica (SGM, 1999). Los cuerpos plutónicos afloran ampliamente en la región oeste de la zona de estudio y están directamente relacionados con los afloramientos intrusivos

peraluminosos de la sierra de Locos, mismos que son asociados al Batolito de Aconchi (Gómez-Valencia et al, 2011).

Las rocas del Cretácico Inferior y Superior, ocurren en afloramientos que presentan formas y tamaños irregulares. Los cuerpos batolíticos de rocas calcoalcalinas de edad terciaria, correspondiendo al evento inicial y de mayor magnitud una etapa intrusiva, con variaciones en la composición mineralógica, desde granito a cuarzomonzonita y desde granodiorita hasta cuarzodiorita, constituyendo lo que regionalmente se define como “Complejo Batolítico de Sonora”, cuyo origen se relaciona con la fase tectónica de la Orogenia Laramide, estimándose su edad en el rango de 67 a 55 Ma (SGM, 1999).

Después de este evento magmático, tienen lugar una serie de intrusiones de menor magnitud representadas por apófisis-troncos y diques, en los que se considera que su origen estaría relacionado a pulsaciones intermitentes dentro de la cámara magmática, una vez que fueron emplazadas las rocas batolíticas graníticas. En una primera etapa, estos cuerpos intrusivos eocénicos tienen una composición diorítica y cuarzodiorítica, a diferencia de otros intrusivos de composición monzonítica, cuarzomonzonítica y riolítica, emplazados en una etapa final. Este conjunto de rocas intrusivas se caracteriza por manifestarse como cuerpos aislados (SGM, 1999). Después de los eventos volcánicos, fueron intrusionadas una serie de rocas volcánicas maficas, constituidas básicamente, por basaltos y andesitas interdigitados con conglomerados polimicticos y areniscas de la Formación Baucarit, de edad Mioceno (SGM, 1999).

Las estructuras se relacionan con dos eventos tectónicos principales: La orogenia Oregoniana del fin del Cretácico Temprano y la fase extensiva terciaria. La compresión asociada con la orogenia Oregoniana provocó la formación de un plegamiento de dirección axial NW-SE y cabalgamientos del Proterozoico sobre el Cretácico Temprano con una vergencia hacia E-NE, en el sur del Cerro de Oro. La atribución de esa deformación al Cretácico Temprano, se basa sobre la probable discordancia de la Formación La Palma del Cretácico Tardío. La fase extensiva que dio origen a la morfología de Cuencas y Sierras, se caracteriza por la formación de fallas normales de rumbo predominantemente NNW-SSE (SGM, 1999) (Figura 6).



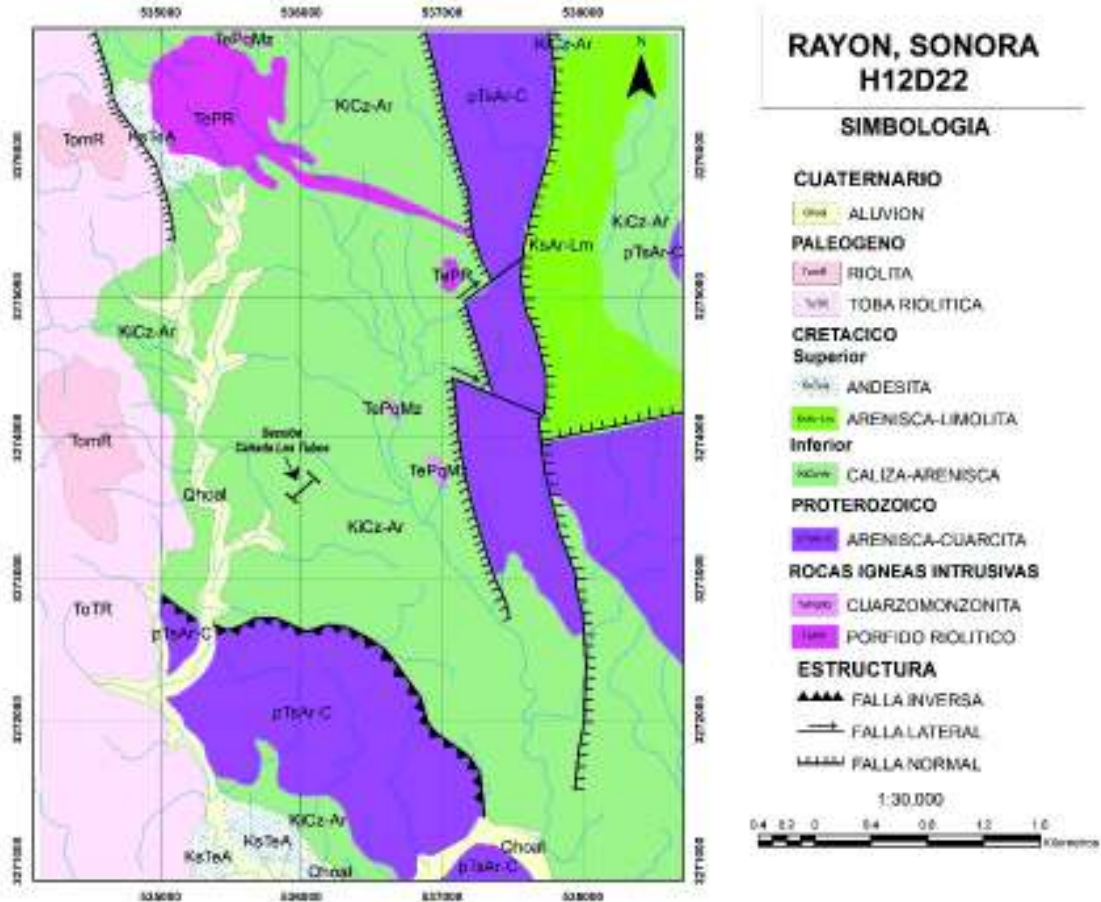


Figura 6. Geología regional del área de estudio y alrededores (SGM, 1999).

## Capítulo V. RESULTADOS

### 5.1 Litoestratigrafía de la sección cañada Los Tubos

En el área de Cerro de Oro se tiene parcialmente representado la secuencia litoestratigráfica clásica del Grupo Bisbee. Dicha secuencia, que tiene un rango de edad del Barremiano tardío al Albiano medio, esta compuesta de la base a la cima por formaciones Morita, Mural y Cintura (González-León y Jacques-Ayala, 1988; Monreal, 1994).

En la cañada Los Tubos se encuentran expuestas rocas clásticas y carbonatadas como lutitas, areniscas y calizas de diferentes espesores. En la parte noreste de la cañada, Monreal (1994) identificó el contacto entre la Formación Las Víboras (precámbrico) y la Formación Cerro de Oro como una discordancia angular y que fue posteriormente fallada. En la parte central y oeste de la cañada aflora la Formación Morita que se encuentra en contacto por falla con la parte media de la Caliza Mural (Monreal, 1994).

La sección medida en la cañada Los Tubos, comienza en el lado oeste de la Sierra Las Víboras y termina en las colinas al norte de Sierra Las Arenillas, donde predominan las sucesiones del Cretácico Inferior (Monreal, 1994). En dicha sección medida se llevó a cabo el estudio estratigráfico con un total de 22 estaciones para su medición, y se colectaron 42 muestras. A continuación, se presenta una breve descripción de la sección medida, donde se consideraron 4 unidades litológicas conformadas, de la base a la cima, de la siguiente manera (Figura 7):

**Unidad A.** Intervalo de la estación E1 a E2: alternancia de calizas grisáceas de espesores delgados a medianos y caliza arenosa amarillenta con laminaciones, con un espesor de 6.3 metros. Mudstone de estratos gruesos de coloración gris oscura, con vetillas de calcita, y de manera aislada la presencia de bivalvos, seguida de caliza arenosa de grano fino con laminaciones de color amarillo (Figura 8a), al final del intervalo, se encontraron capas medianas de wackestone con ostras. Se tomaron un total de 5 muestras (MU-01, MU-02, MU-03, MU-04 y MU-05).

**Unidad B.** Intervalo en estaciones E2 a E6: alternancia de rocas carbonatadas y clásticas, alternancia de calizas grisáceas y lutitas violetas, con un espesor total de 38.5 metros (Figura 8b). Wackestone rica en ostras de coloraciones que van desde gris claro hasta café-amarillento y lutita de coloración violeta, y un total de 8 muestras colectadas (MU-07, MU-08, MU-09, MU-10, MU-11, MU-12 y MU-13), donde los últimos dos metros pertenecen a caliza arenosa y areniscas con coloraciones grisáceas a amarillenta con laminación cruzada (muestras MU-14 y MU-15) (Figura 8c).

**Unidad C:** alternancia de calizas arenosas, areniscas amarillentas de grano fino a medio y calizas grisáceas, con un espesor de 80.1 metros. En las estaciones que van desde la 06 a la 09, la secuencia se encuentra cubierta por aluvión y vegetación, se obtuvo un espesor de 57.1 metros y 3 metros areniscas de grano mediano (muestras MU-16 y MU-17). En las estaciones 09 a la 10 la sección no está expuesta con un espesor de 11 metros.

Entre las estaciones 10 y 12 se tiene caliza en estratos medianos compuesta por wackestone de color gris con fragmentos de bivalvos (muestras MU-18, MU-19 y MU-20). En las estaciones de la 12 a la 13 se identificaron estratos de caliza arenosa de color café rojizo con algunos fragmentos de bivalvos (muestra MU-21). De la estación 13 a la 14 y se

encuentra wackestone con coloraciones que van de gris oscura a violeta (muestras MU-22 y MU-23).

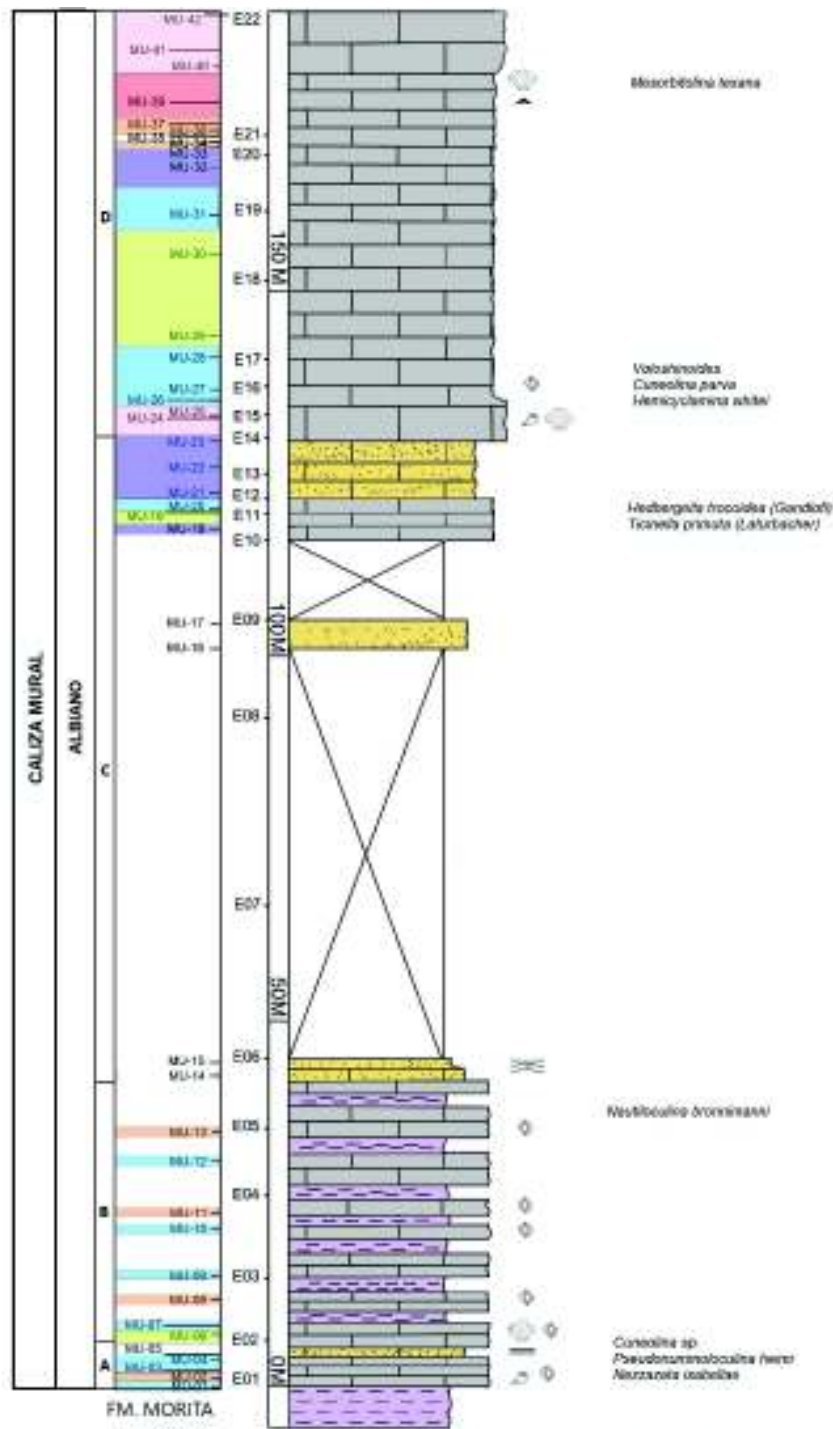
**Unidad D:** en la cima de la columna estratigráfica se puede identificar caliza de estratos medianos a gruesos de coloraciones grisáceas con rudistas y orbitolinas, con un espesor total de 63.4 metros. De la 14 a la 16 se observan calizas en estratos gruesos, tipo packstone conformadas principalmente por rudistas silicificados, con grandes cristales de cuarzo y áreas oxidadas (Figuras 8d y 8e). En las estaciones 16 a 21 se identificaron estratos de medianos a gruesos de caliza wackestone-packstone con coloraciones que van desde violeta a gris claro. En las estaciones 21 y 22 se identificaron estratos gruesos de caliza tipo packstone (MU-39) conformada principalmente de orbitolinas (Figura 8f), y boundstone (MU-40, MU-41 y MU-42) en las que se puede observar material algáceo.

## 5.2 Análisis petrográfico de la sección cañada Los Tubos

Para obtener un mejor resultado en los análisis petrográficos de las muestras colectadas, se comenzó con las calizas siguiendo con las areniscas, donde también se utilizaron otras técnicas recomendadas para distinguir composición.

En las rocas carbonatadas, se identificaron los ortoquímicos y aloquímicos. Como elementos ortoquímicos de las calizas se observó que presentan matriz micrítica principalmente. Los aloquímicos no esqueléticos (no biogénicos) corresponden a peloides fecales y pseudopeloides, intraclastos de tipo plasticlastos y pseudointraclastos, ooides micríticos, cortoides y partículas terrígenas como cuarzo y micas de biotita.

Como elementos aloquímicos esqueléticos (biogénicos), en microfósiles se pudieron identificar foraminíferos texturalidos como *orbitolina texana*, miliolidos y rotálidos planctónicos y bentónicos como: lenticulinas, unicerales y bicerales, además de ostrácodos de valvas lisas, calciesferas y algas verdes tipo Dasycladaceae (Figura 9a). Como fragmentos de macrofósiles se identificaron esponjas y espinas, briozoarios, braquiópodos, equinodermos (crinoides y espinas), corales y moluscos como pelecípodos (rudistas), gasterópodos como *Cossmanea (Eunerinea) hicoriensis (Cragin)*, cefalópodos (amonitas) (Figura 9b) y anélidos.



LITOLOGÍA	ESTRUCTURAS Y FOSES	EXPLICACIÓN
CALIZA	BRACHIOPOS	E05 ESTACIÓN
CALIZA ARENOSA	BIRIVOS	MU-05 MUESTRA
LUTITA	TRILÓFITAS	A UNIDAD A
ARENISCA	MILÓCIDOS	B UNIDAD B
	LAMINACIÓN PLANAR	C UNIDAD C
	LAMINACIÓN CRUZADA	D UNIDAD D
		MICROFAJES 1
		MICROFAJES 2
		MICROFAJES 3
		MICROFAJES 4
		MICROFAJES 5
		MICROFAJES 6

Figura 7. Columna estratigráfica sección cañada Los Tubos con su distribución de microfajas (1-6) y muestras colectadas (MU-01 a MU-42).



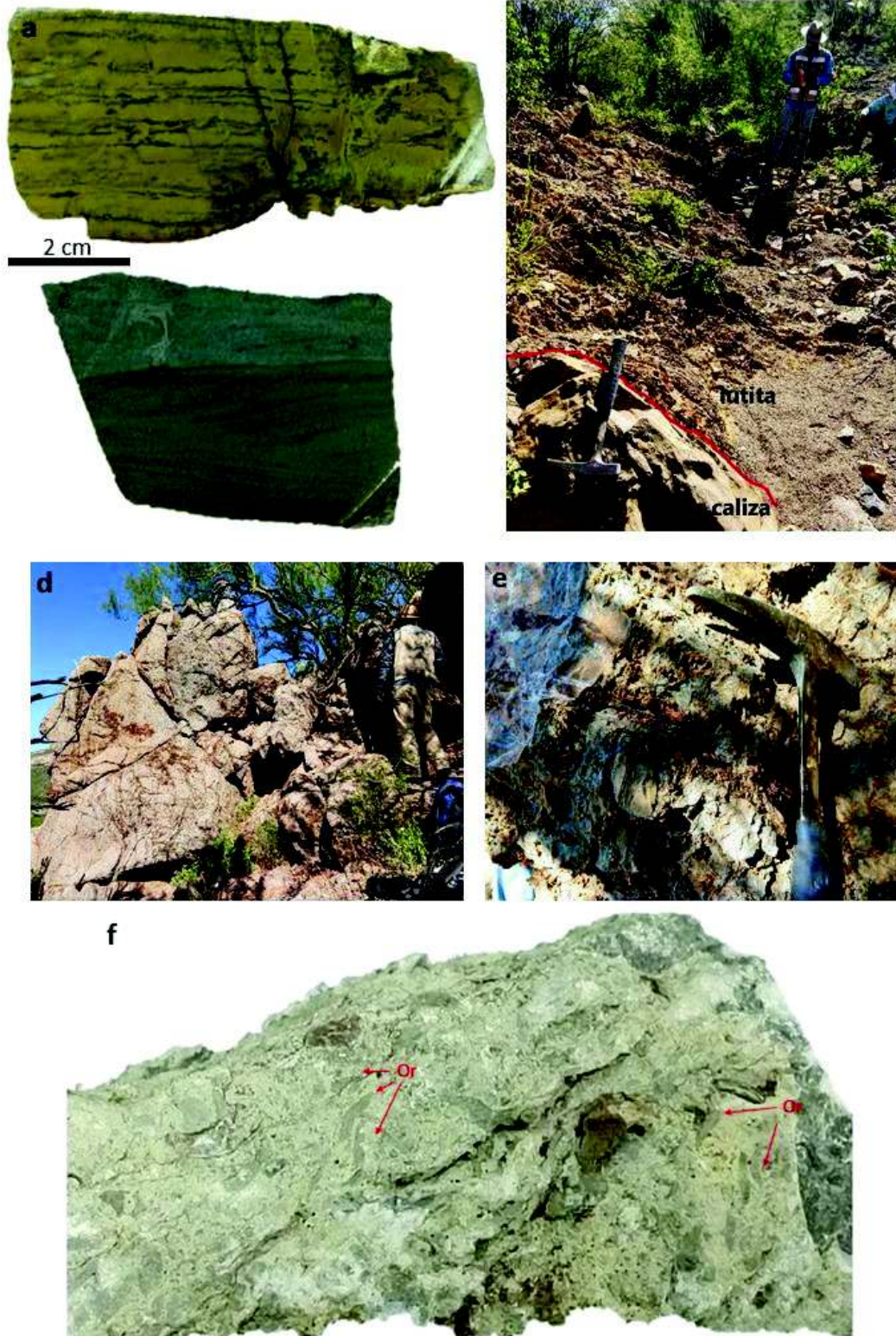


Figura 8. Imágenes de la sección cañada Los Tubos. a. Arenisca de grano fino con laminación planar (MU-05). b. Alternancia de calizas y lutitas. c. Arenisca de grano fino con laminación cruzada (MU-14). d. Caliza fosilífera en estratos gruesos. e. Rudistas. f. Caliza packstone rica en orbitolinas (MU-39).

Debido a que las estructuras diagenéticas relacionadas con la litificación pueden confundirse con las estructuras y texturas primarias de depositación, conocer los posibles procesos diagénéticos es extremadamente importante para la interpretación de las características de las microfácies (Flügel, 1982). Las láminas delgadas muestran también la presencia de microesparita en la matriz, así como en los organismos se puede observar silicificación (Figura 9c) y algunos minerales autigénicos como pirita euhedral (Figura 9d) y dolomita (Figura 9e), también en la mayoría de las láminas delgadas se observa oxidación. Se pudieron identificar algunos estratos de calizas arenosas con solo unos pocos bioclastos (Figura 9f). En la lámina delgada MU-35 se reconocieron algunos cristales, en los cuales se usó como técnica de distinción entre la calcita y la dolomita el “Alizarin Red S”, con lo que se obtuvo como resultado ser en su mayoría compuestos de calcita y algunos cristales de cuarzo (Figuras 9g y 9h).

Las rocas clásticas presentes en el área se caracterizan por arcosas de moderadamente clasificadas a bien clasificadas, maduras y submaduras con granos que van desde subangular a subredondeados, con fragmentos de rocas carbonatadas (Figuras 9i, 9j, 9m y 9n) y cuarzoarenita (Figuras 9k, 9l).

### **5.3 Análisis de microfácies de la sección cañada Los Tubos**

Para llevar a cabo el análisis de microfácies en la cañada Los Tubos se consideraron elementos petrográficos, los cuales incluyen la matriz o cementante, las partículas esqueléticas y no esqueléticas. Para obtener una clasificación más precisa, se utilizó el sistema de clasificación de Dunham (1962) modificado por Embry y Klovan (1971).

En la sección realizada en Cerro de Oro, se identificaron 6 microfácies que van desde plataforma restringida hasta el margen de la plataforma (Figura 10). Para definir las, se basó en la técnica de Flügel (1982), siguiendo la metodología de Longoria y Monreal (1991).

#### ***Microfácies 1:***

Se caracteriza por presentar texturas de mudstone y wackestone (Tabla 3) (Figuras 11a y 11b). Su contenido principalmente se basa en miliolidos retrabajados (Figura 11a), calciesferas (Figura 11h) y ostrácodos de manera escasa (Figura 11a), además de intraclastos y pellets. También se identificaron escasos equinodermos (Figura 11i) y moluscos. Se





Figura 9. Fotomicrografías de las muestras colectadas en la cañada Los Tubos. a. Alga y microesparita, muestra MU-36, luz natural, lente 10x. b. Amonita, muestra MU-21, luz natural, lente 4x. c. Silicificación muestra MU-23, nicoles cruzados, lente 4x. d. Pirita muestra MU-30, luz natural, lente 4x. e. Dolomita MU-21, luz natural, lente 4x. f. Caliza arenosa MU-05, luz natural, lente 4x. g. Caliza arenosa con equinodermos MU-35, luz natural, lente 4x. h. Muestra teñida (porción roja) con técnica de alizarin red S, muestra MU-35, luz natural, lente 4x. i-j. Arcosa MU-15, luz natural y nicoles cruzados, lente 4x. k-l. Cuarzoarenita MU-16, luz natural y nicoles cruzados, lente 4x. m-n. Arcosa muestra MU-1, luz natural y nicoles cruzados, lente 4x.

observaron algunas trazas de fragmentos de algas (Figura 11k) y anélidos. El retrabajo de los miliolidos nos indica la presencia de corrientes de agua (alta energía). Analizando esta microfacies, se determina un ambiente marino nerítico medio (lagunar) a nerítico exterior (Figura 10).

La microfacies 1 se repite 12 veces en la columna estratigráfica en las muestras: MU-01, MU-03, MU-04, MU-07, MU-09, MU-10, MU-12, MU-20, MU-26, MU-27, MU-28, MU-31 (Figura 7).

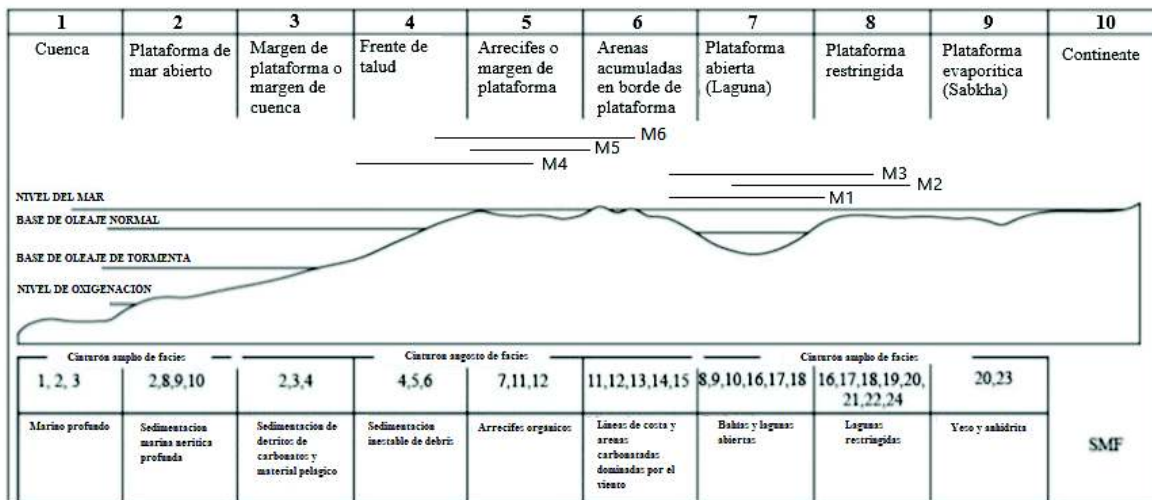


Figura 10. Diagrama con zonas de facies estándar (ZF) para una plataforma carbonatada, en relación con las microfacies identificadas en la sección cañada Los Tubos. Modificado del modelo de Flügel (1982).

### Microfacies 2:

La microfacies 2 se caracteriza por presentar textura packstone (Tabla 4), donde abundan los intraclastos y cortoides principalmente como componentes no biogénicos (Figura 12a y 12b). También se reconocieron frecuentes equinodermos, así como miliolidos (Figura 12e) y moluscos en cantidades menores. Solo se reconocieron algunas trazas de algas (Figura 12c), corales (Figura 12f), ostrácodos y foraminíferos bentónicos. En la muestra MU-08 se identificaron abundantes oolitas (Figura 12d). Esta microfacies representa un ambiente marino nerítico interior a nerítico medio (Figura 10). La microfacies 2 se repite 7 veces en columna en las muestras: MU-02, MU-08, MU-11, MU-13, MU-34, MU-36 y MU-37 (Figura 7).



Tabla 3. Microfacies 1, cañada los Tubos. Abundancia de aloquímicos. X= presencia, T = traza (0 a 5 individuos), R= raro (6 a 10 individuos), S= escaso (de 11 a 16 individuos), F= frecuente (de 17 a 25 individuos), A= abundante (más de 25 individuos). Q. cuarzo.

MICROFACIE		1												
MUESTRA		MU-01	MU-03	MU-04	MU-07	MU-09	MU-10	MU-12	MU-20	MU-26	MU-27	MU-28	MU-31	
TEXTURA	Mudstone					X						X		
	Wackestone	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	
	Floatstone													
	Packstone													
	Grainstone													
	Rudstone													
	Boundstone													
NO BIOGENICOS	Intraclastos	T	T	T	A	F	S	A	T		T	A		
	Ooides				T									
	Peloides	A						A				F		
	Cortoides		T		S	T	S	T						
	Part. Terrigenas	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q		Q	
BIOGENICOS	Calciesferas				T		T	T				T		
	Ostracodos	R	T	S		T	A	S	T	T	T	T		
	FOR	Rot PK						T		T				T
		Rot BT	F	F	T			S	S	R	R	R	S	T
		Orbitolina										T		
		Miliolidos	A	T	A	T	T	A	T					T
	Algas				T				T					
	Esponjas													
	Corales												T	
	Briozoarios													
	Braquiopodos				S		T	T			T			
	Moluscos		S	R	S	S	S	T		T	T		R	
Anelidos				S			T				S			
Equinodermos		F	T	S	F	S	S	T	S	A	F	A		

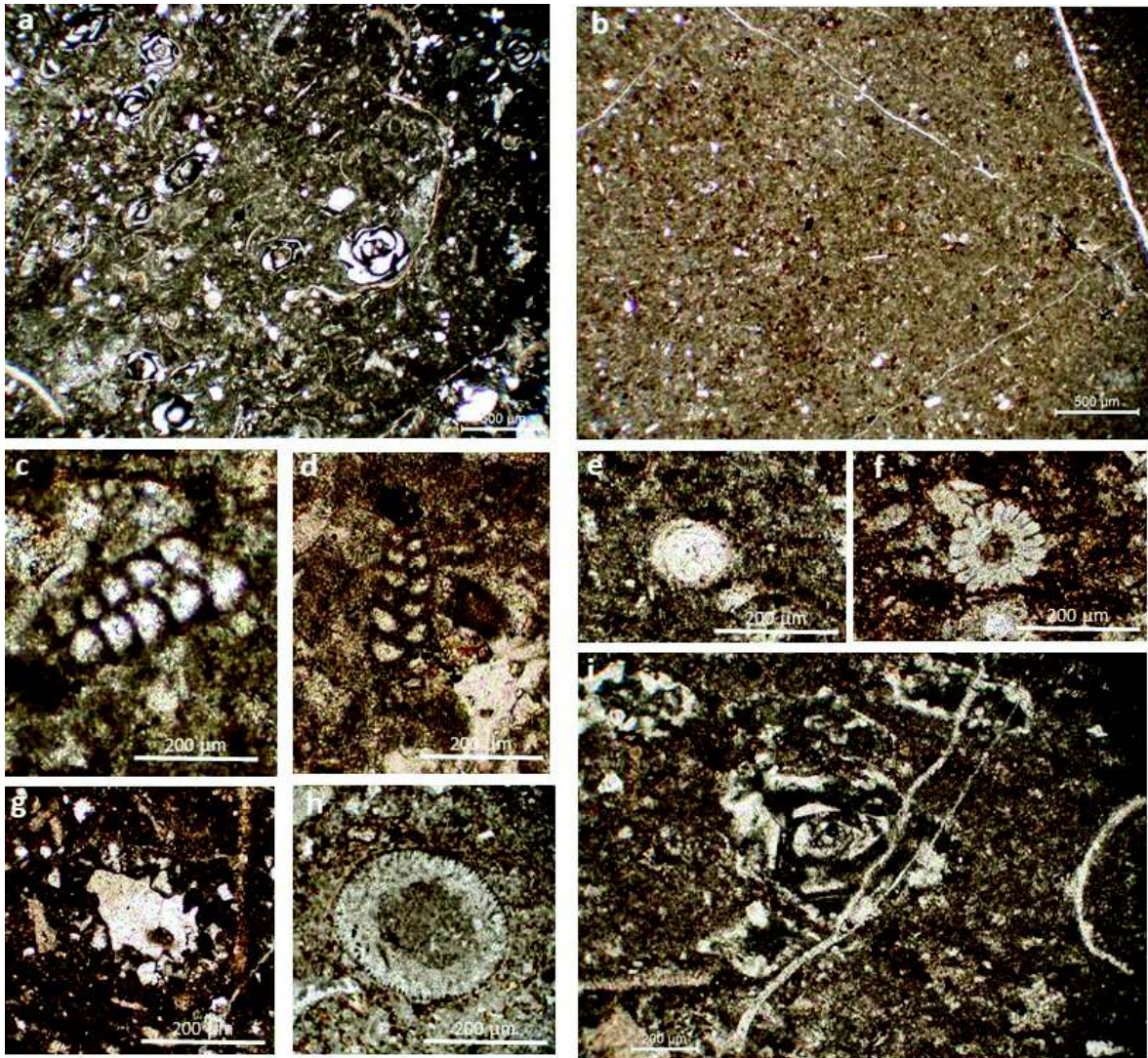


Figura 11. Microfacies I. a. Vista general, miliólidos reabajados y ostrácodos, muestra MU-10, luz natural, lente 4X. b. Vistas general, micrita con algunos fragmentos de aloquímicos no identificables, muestra MU-28, luz natural, lente 4X. c. Foraminífero biserial, muestra MU-12, luz natural, lente 10x. d. Foraminífero biserial, muestra MU-01, luz natural, lente 10x. e. Calciesfera, muestra MU-04, luz natural, lente 10x. f. Espina de equinodermo, muestra MU-31, luz natural, lente 10x. g-h. Algas verdes, muestra MU-07, luz natural, lente 4x. i. Miliolidos reabajados, muestra MU-04, luz natural, lente 4x.

Tabla 4. Microfacies 2 y 3 en cañada Los Tubos. Abundancia de aloquímicos. X= presencia, T = traza (0 a 5 individuos), R= raro (6 a 10 individuos), S= escaso (de 11 a 16 individuos), F= frecuente (de 17 a 25 individuos), A= abundante (más de 25 individuos). Q. cuarzo.

MICROFACIES		2						3					
MUESTRA		MU-02	MU-08	MU-11	MU-13	MU-34	MU-36	MU-37	MU-06	MU-19	MU-29	MU-30	
TEXTURA	Mudstone								X				
	Wackstone								X	X	X	X	
	Floatstone												
	Packstone	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	
	Grainstone												
	Rudstone												
	Boundstone												
NO BIOGENICOS	Intraclastos	A	A	A	A	A	A	A	T	S	S	S	
	Ooides		A									A	
	Peloides			A	F			F			A		
	Cortoides	F	S	A	A	F	A	A	T		R		
	Part. Terrigenas		Q	Q					Q		Q	Q	
BIOGENICOS	Calciesferas								T				
	Ostracodos			T					A		T	R	
	FOR	Rot PK										T	
		Rot BT	T	T	R	A				T	T	T	
		Orbitolina				T				T			
		Miliolidos		R	S	R				A*			
	Algas	T	R	T	T		T						
	Esponjas												
	Corales							T					
	Briozoarios												
	Braquiopodos	T		T	T		T			T			
	Moluscos	R	T	T		S	T		T	S	F	R	
	Anelidos									T			
Equinodermos	T	T	T	F	A		A	T	S	A	T		



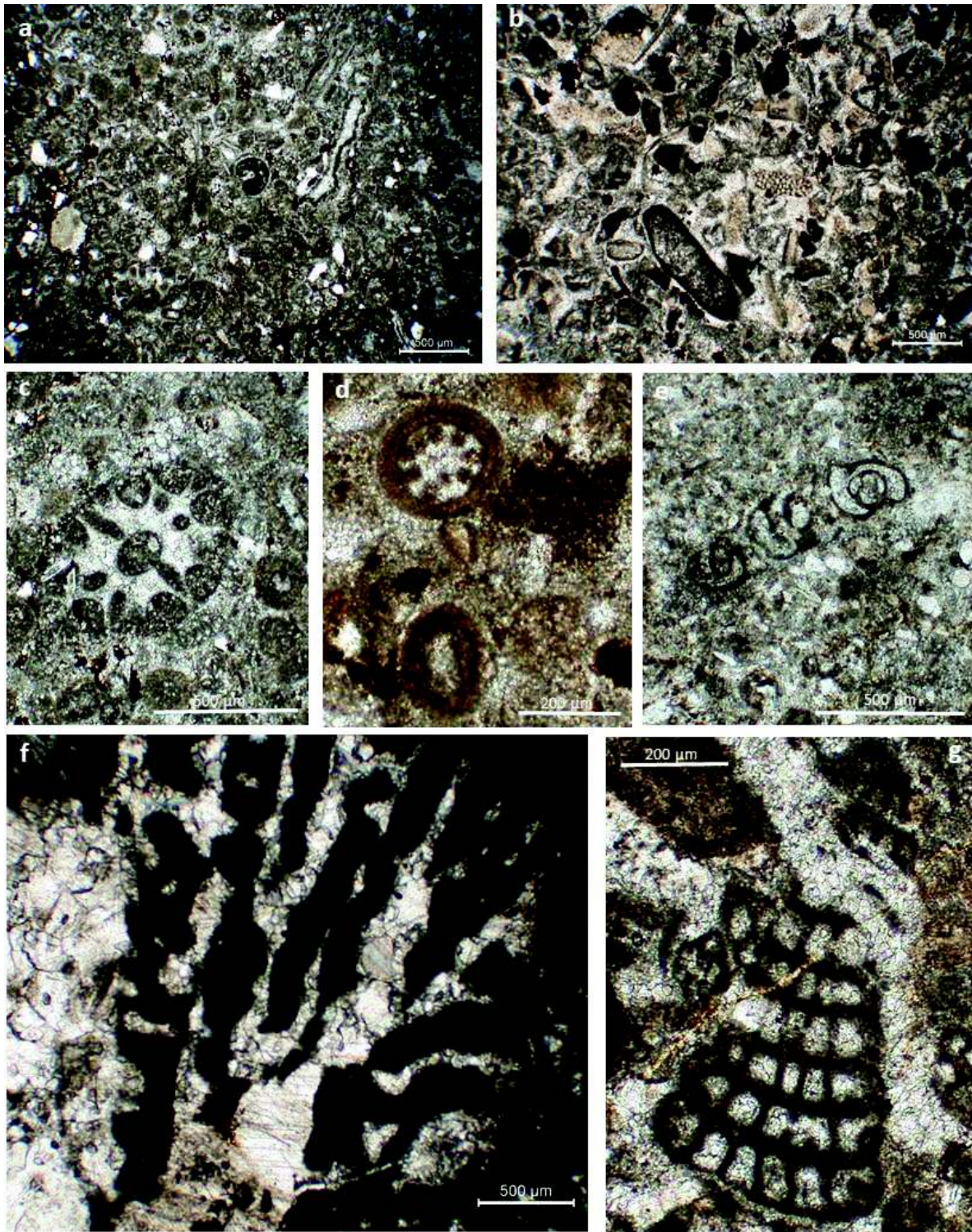


Figura 12. Microfacies 2. a y b. Vistas generales de la textura, muestras MU-08 y MU-36, luz natural, lente 4x. c. Alga verde, muestra MU-08, luz natural, lente 10x. d. Oolitas, muestra MU-08, luz natural, lente 10x. e. Miliolido, muestra MU-11, luz natural, lente 4x. f. Fragmento de coral, muestra MU-37, luz natural, lente 4x. g. Orbitolinido, muestra MU-13, luz natural, lente 10x.

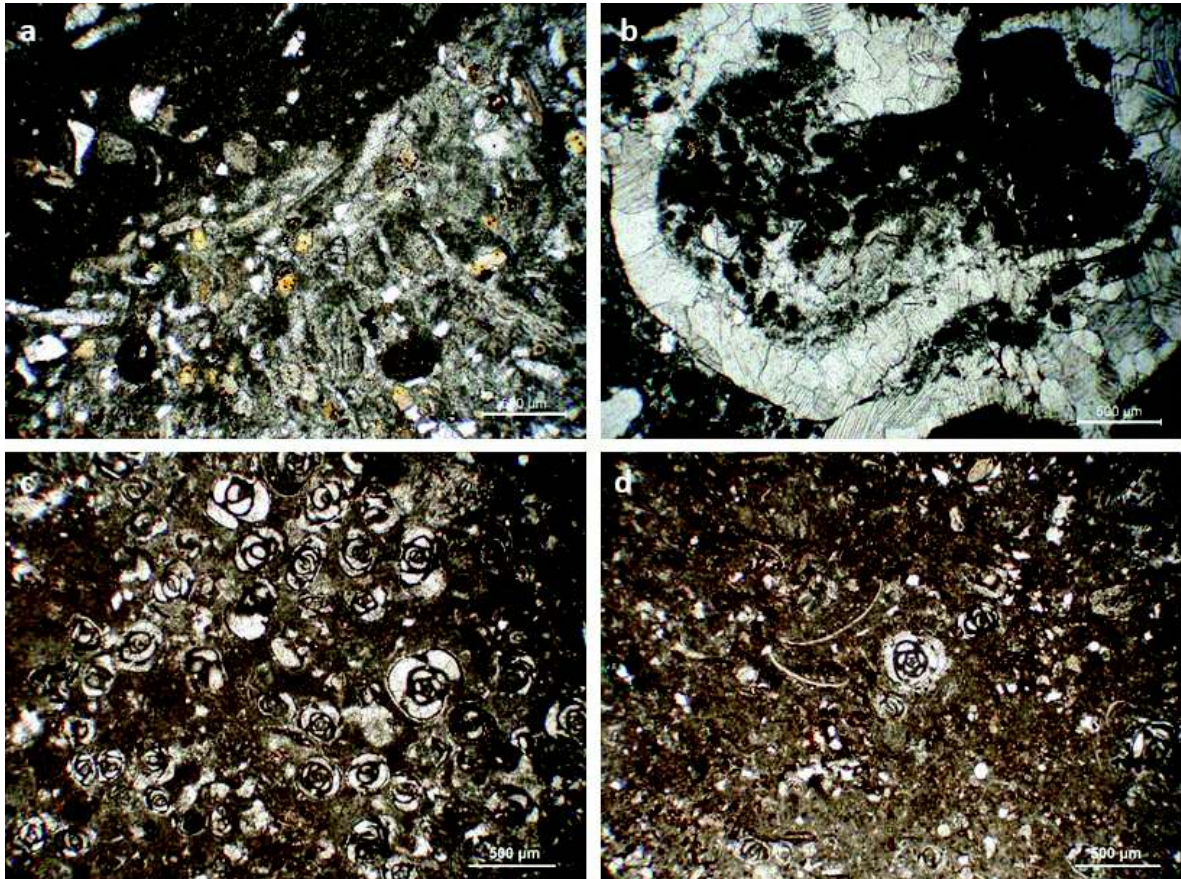
### ***Microfacies 3:***

Esta microfacies se caracteriza por presentar texturas mixtas wackestone-packstone y una muestra mudstone-wackestone (Tabla 4) (Figura 13a), en la que principalmente se reconocieron frecuentes moluscos (Figura 13b) y equinodermos, escasos ostrácodos, además de trazas de cortoides e intraclastos. En la muestra MU-06 se identificó la presencia de miliolidos retrabajados (Figura 13c) y en la muestra MU-30 abundantes oolitas. El cambio de texturas esta representando por estadios diferenciales de energía, aunque la alineación preferencial es indicativa de un flujo importante. Esta microfacies representa un ambiente marino nerítico interior a medio (Figura 10). Esta microfacies se repite 4 veces en la columna en las muestras: MU-06, MU-19, MU-29 y MU-30 (Figura 7).

### ***Microfacies 4:***

La microfacies 4 se caracteriza por presentar textura wackestone (Tabla 5), de manera abundante organismos circulares probablemente esponjas, en algunos casos de calcita y en otros se puede observar recristalización (Figura 14a y 14b), escasos equinodermos y traza de foraminíferos planctónicos (Figura 14c), bentónicos (Figura 14d), orbitolinas (Figura 14g), esponjas? (Figura 14e), anélidos y moluscos. Esta microfacies representa un ambiente que va de nerítico exterior a talud (Figura 10). La microfacies 4 se reconoció en tres intervalos en la columna en las muestras: MU-18, MU-21, MU-22, MU-23, MU-32 Y MU-33 (Figura 7).





*Figura 13. Microfacies 3. a. Vista general, muestra MU-19, luz natural, lente 4x. b. Gasterópodo y oolitas, muestra MU-30, luz natural, lente 4x. c. Miliolidos, muestra MU-06, luz natural, lente 4x. d. Miliolidos y ostrácodos, muestra MU-06, luz natural, lente 4x.*



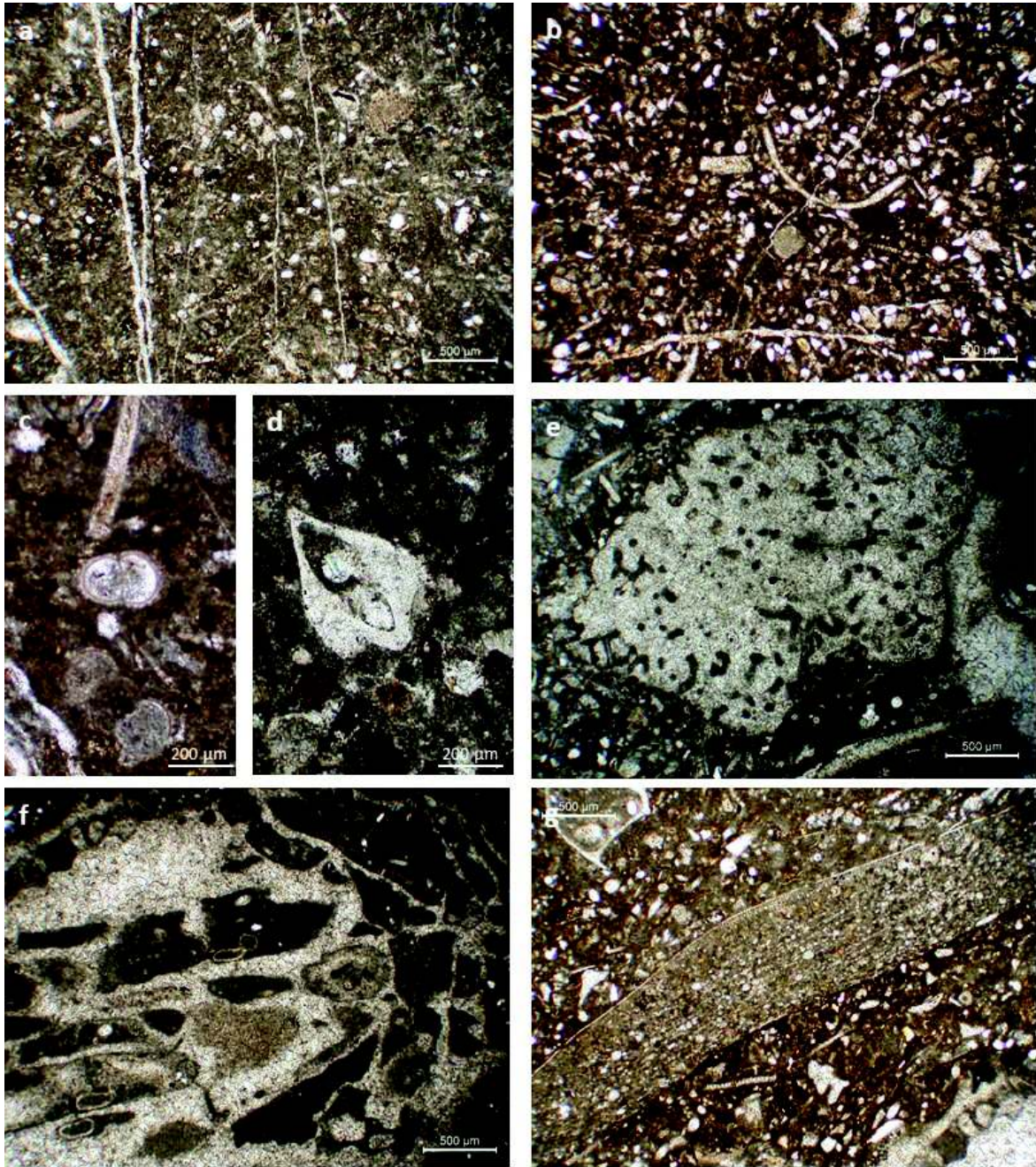
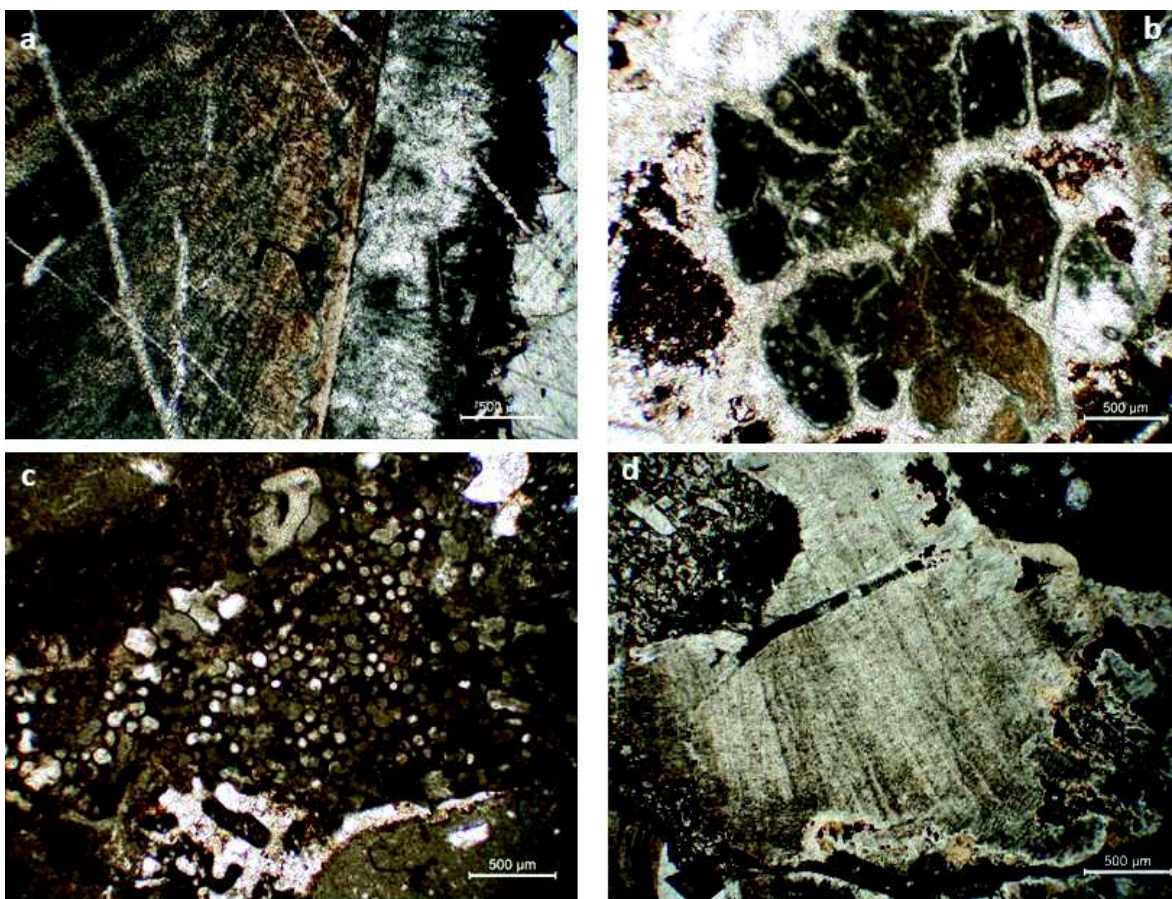


Figura 14. Microfacies 4. a-b. Vista general, muestra MU-18 y MU-21, luz natural, lente 4x. c. Foraminífero planctónico, muestra MU-18, luz natural, lente 10x. d. Foraminífero bentónico, muestra MU-22, luz natural, lente 10x. e. Fragmento de esponja?, muestra MU-33, luz natural, lente 4x. f. Fragmento de coral, muestra MU-23, luz natural, lente 4x. g. Orbitolina, muestra MU-33, luz natural, lente 4x.



### **Microfacies 5:**

La microfacies 5 se caracteriza por presentar texturas que van desde packstone a boundstone (Tabla 5). Se encuentran como organismos principalmente bivalvos (Figura 15a y 15d), y también se pueden identificar algunos fragmentos de rudistas, algas? y corales (Figura 15b), y de manera escasa algunos intraclastos y equinodermos. Esta microfacies representa un ambiente marino de margen de plataforma (arrecifal) (Figura 10). La microfacies 5 se reconoció en dos intervalos en la columna en las muestras: MU-24, MU-25, MU-40, MU-41, MU-42 (Figura 7).

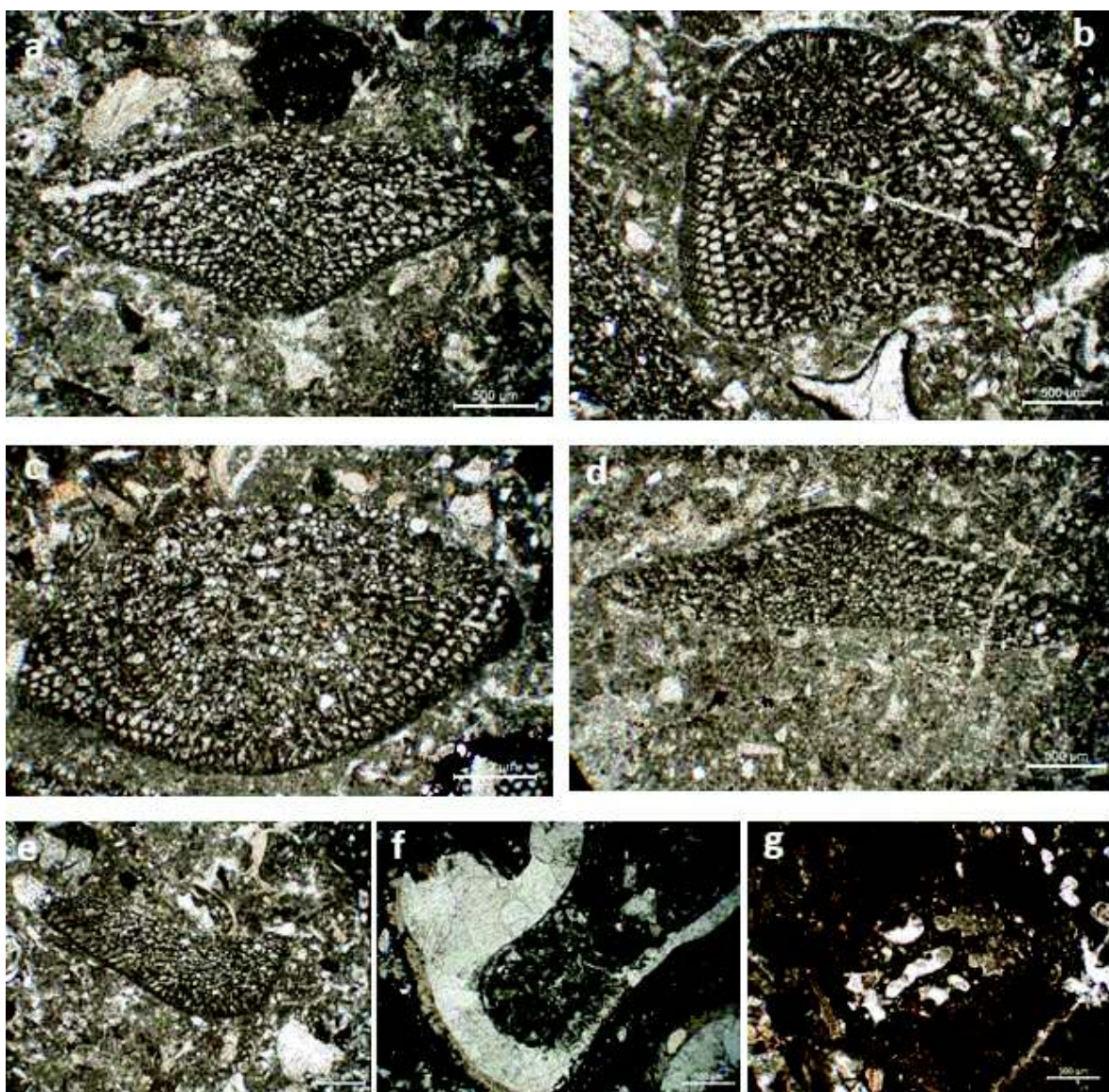


*Figura 15. Microfacies 5. a. Fragmento de pelecípodo, muestra MU-24, luz natural, lente 4x. b. Fragmento de coral, muestra MU-25, luz natural, lente 4x. c. Fragmento de alga?, muestra MU-40, luz natural, lente 4x. d. Fragmento de bivalvo, muestra MU-42, luz natural, lente 4x.*



### **Microfacies 6:**

La microfacies 6 se caracteriza por presentar textura packstone (Tabla 5), como organismo principal se reconoce de manera abundantes orbitolinas, así como intraclastos, además de foraminíferos planctónicos, moluscos y equinodermos en menores proporciones (Figura 16). Esta microfacies representa un ambiente marino nerítico exterior a margen de plataforma (Figura 10). Esta microfacies se encontró en un solo intervalo en la columna, en la muestra MU-39 (Figura 7).



*Figura 16. Microfacies 6. a-e. Orbitolinas, muestra MU-39, luz natural, lente 4x. f. Fragmento de gasterópodo, muestra MU-39, luz natural, lente 4x. g. Fragmento de alga?, muestra MU-39, luz natural, lente 4x.*

Tabla 5. Microfacies 4, 5 y 6 en cañada Los Tubos. Abundancia de aloquímicos. X= presencia, T = traza (0 a 5 individuos), R= raro (6 a 10 individuos), S= escaso (de 11 a 16 individuos), F= frecuente (de 17 a 25 individuos), A= abundante (más de 25 individuos). Q. Cuarzo. D. Dolomita.

MICROFACIES		4						5					6	
MUESTRA		MU-18	MU-21	MU-22	MU-23	MU-32	MU-33	MU-24	MU-25	MU-40	MU-41	MU-42	MU-39	
TEXTURA	Mudstone													
	Wackstone	X	X	X	X	X	X							
	Floatstone													
	Packstone							X			X	X	X	
	Grainstone													
	Rudstone													
	Boundstone								X	X				
NO BIOGENICOS	Intraclastos	T		A		R	T	T		T	A	A	F	
	Ooides													
	Peloides	T									S			
	Cortoides	T		T				R						
	Part. Terrigenas	Q	Q	Q	Q	Q	Q	D		Q		Q,D		
BIOGENICOS	Calciesferas	T												
	Ostracodos	T	R	T	T									
	FOR	Rot PK	T				T	T					R	R
		Rot BT	T	T	T	T					T			T
		Orbitolina				T		T						F
		Miliolidos	T											
	Algas						T			S	T		T	
	Espojas	F?	A?	A?	R?	A?	A?							
	Corales						T		A?		T			
	Briozoarios		T							T	T	T	T	
	Braquiopodos		T											
	Moluscos	T	F	T			F	A	R	T	T	R	S	
	Anelidos	T		S		T				T				
Equinodermos	R	R	S	S	R	A	R	R	T		S	S		

#### 5.4. Bioestratigrafía

Se realizó un muestreo detallado sobre las rocas carbonatadas de la secuencia estudiada, en la cual se consideraron intervalos regulares y cambios litológicos, compuesta principalmente de calizas y lutitas en la parte basal, siguiendo con areniscas y posteriormente calizas arenosas y calizas en estratos de medianos a gruesos, con un espesor total de 188 metros, aproximadamente.

La fauna encontrada en las muestras colectadas en el área consistió principalmente de foraminíferos bentónicos y trazas de planctónicos. Los foraminíferos bentónicos fueron identificados por Dr. Robert Scott de la Universidad de Tulsa (Tabla 6; Figura 17) y planctónicos por Dr. José F. Longoria de la Florida International University (Figura 18).

Los foraminíferos bentónicos identificados en los primeros 35.5m de la sección, son *Pseudinummolocuvilina heimi* (Figura 17a), *Nazzazata isabellae* (Figura 17b), *Cuneolina sp* (Figura 17c) y *Nautiloculina bronnimanni* (Figura 17d). En la muestra MU-18 se tienen solo traza foraminíferos planctónicos, los cuales fueron identificados como *Hedbergella trocoidea* (Figura 18a) y *Ticinella primuta* (Figura 18b y 18c). En la parte superior de la secuencia se repite la presencia de algunos organismos que se encuentran en la parte basal, y a su vez se identifica la presencia de *Cuneolina parva* (Figura 17e), *Hemicyclamina white* (Figura 17f), *Voloshinoides* (Figura 17g) y *Mesorbitolina texana* (Figura 17h). En la muestra MU-30 la Dra. Blanca Buitrón de la UNAM, identificó un gasterópodo como *Cossmanea (Eunerinea) hicoriensis (Cragin)*.

Es interesante como se observa el cambio drástico entre los microorganismos a partir de la muestra MU-13, aunque algunos son específicos y ya no se vuelven a repetir en la parte superior de la columna estratigráfica, lo que puede indicar una transición entre los miembros de la Caliza Mural, así como de ambientes más profundos.

Tabla 6. Relación de foraminíferos bentónicos y planctónicos identificados en la sección cañada Los Tubos.

	Pseudonummoloculina heimi	Nezzazata isabellae	Cuneolina sp.	Nezzazata sp.	Pseudonummoloculina sp	Hedbergella trocoidea	Ticinella prímula	Nautiloculina bronnimanni	Cuneolina parva	Hemicyclamina whitei	Voloshinoides	Mesorbitolina texana
MU-01	X	X										
MU-03			X	X								
MU-06			X		X							
MU-13								X				
MU-18						X	X					
MU-26									X	X		
MU-27		X						X			X	
MU-28								X	X			
MU-39												X



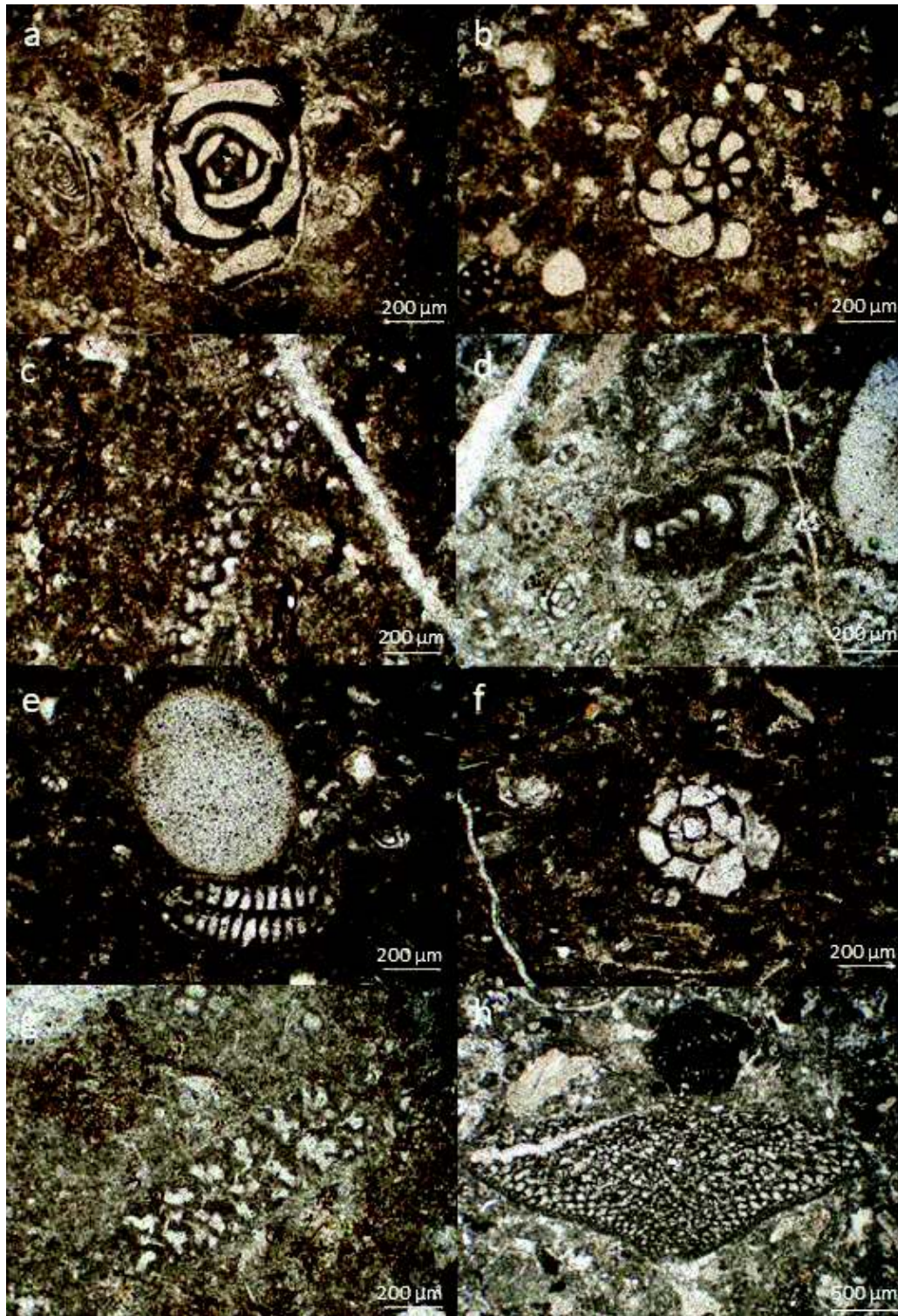


Figura 17. Foraminíferos bentónicos. a. *Pseudonummoloculina heimi*, muestra MU-01. b. *Nezzazata isabellae*, muestra MU-01. c. *Cuneolina* sp., muestra MU-03. d. *Nautiloculina bronniamanni*, muestra MU-13. e. *Cuneolina parva*, muestra MU-26. f. *Hemicyclamina whitei*, muestra MU-26. g. *Voloshinoides*, muestra MU-27. h. *Mesorbitolina texana*, muestra MU-39.

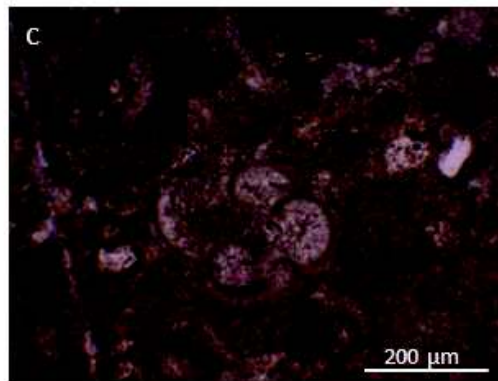
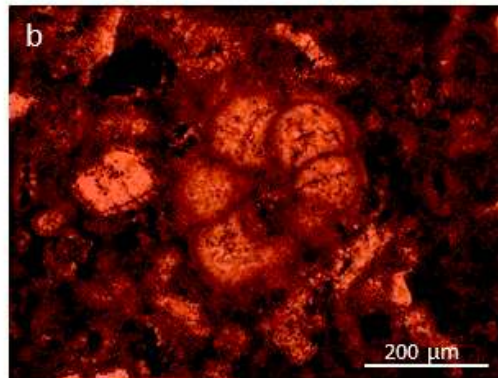
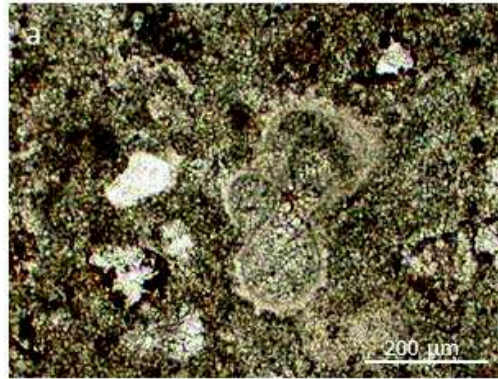


Figura 18. Foraminíferos planctónicos. a. *Hedbergella trocoidea* (Gadlofi), muestra MU-18. b y c. *Ticinella primula* (Luterbacher), muestra MU-18.



## 5.5 Análisis geoquímico de muestras

Las propiedades geoquímicas de los REE's los hacen excelentes trazadores de procesos químicos en el medio marino, por lo tanto, se consideran importantes, ya que han sido utilizados por investigadores para comprender los estuarios, así como la circulación oceánica y los procesos hidrotérmicos (Klinkhammer et al., 1983; Elderfield et al., 1990; German et al., 1993; Sherrell et al., 1999). Localmente, los antiguos representantes de REE pueden proporcionar información independiente sobre la profundidad del agua, la circulación oceánica, la estratificación, la paleogeografía y los modelos de depósito (Kamber y Webb, 2001; Kemp y Trueman, 2003; Northdurft et al., 2004), así como la salinidad, los niveles de oxígeno y las fuentes de entrada continental a través de los ríos, y la entrada hidrotermal oceánica (Frimmel, 2009; Allwood et al., 2010; Madhavaraju et al., 2010).

### 5.5.1 Geoquímica de elementos mayores y traza

#### *Elementos mayores*

Las concentraciones de los elementos mayores en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural, presentan grandes variaciones en el contenido de CaO y SiO<sub>2</sub> (35.36- 51.69%; 4.42- 23.78%; n=17, respectivamente) a lo largo de la columna estratigráfica. En la base de la sección se pueden identificar las concentraciones más elevadas de SiO<sub>2</sub>, mientras que las mayores concentraciones de CaO se tienen en la parte media superior de la columna. Las calizas de la sección cañada Los Tubos presentan alto contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quizás relacionado al alto contenido de arcillas (0.43-4.89%;  $\bar{x}$ = 2.01; n=17), sobre todo en las muestras MU-07 y MU-09 con valores de 4.89% y 3.66%, así como también el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.69- 3.41%;  $\bar{x}$ =1.50; n=17) siendo la muestra MU-31 las más significativa, además se identificaron valores inferiores a 0.002 en Na<sub>2</sub>O, por lo que se representan como no determinados (n.d) (Tabla 7).

Los estudios de DRX indican que las rocas carbonatadas de la Caliza Mural (Tabla 8) mayormente consisten en cuarzo (8%-44%) y calcita (39%-82%), mientras algunas muestras contienen cantidades menores de dolomita (4%-24%). Cuarzo, caolinita e illita están presente en los granos finos de los materiales terrígenos (Figura 19).

Tabla 7. Óxidos mayores (wt%) de las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.

Muestra No.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
MU-01	15.22	0.19	2.67	1.19	0.06	1.52	42.96	n.d	0.90	0.03	35.26	100.00
MU-07	23.78	0.28	4.89	2.55	0.14	1.86	35.36	n.d	1.62	0.06	29.47	100.00
MU-09	22.62	0.22	3.66	1.67	0.18	0.98	38.18	n.d	1.14	0.03	31.32	99.99
MU-10	20.15	0.22	3.46	1.40	0.18	1.35	39.80	n.d	0.65	0.04	32.77	100.00
MU-12	7.91	0.12	1.50	1.19	0.10	0.78	49.01	n.d	0.27	0.01	39.10	100.00
MU-13	5.55	0.10	1.05	1.04	0.12	0.66	50.84	n.d	0.16	0.01	40.48	100.00
MU-18	13.23	0.16	2.18	1.96	0.21	0.65	51.70	n.d	0.53	0.05	29.35	99.99
MU-20	15.05	0.20	2.95	2.24	0.17	1.01	42.94	n.d	0.62	0.08	34.75	99.99
MU-24	4.88	0.05	0.43	0.82	0.04	1.41	51.18	n.d	0.15	0.01	41.03	100.00
MU-27	10.91	0.11	1.68	1.10	0.07	0.92	47.26	n.d	0.39	0.01	37.56	100.00
MU-29	9.35	0.13	1.50	1.17	0.07	0.83	48.06	n.d	0.52	0.01	38.35	100.00
MU-30	14.36	0.18	2.18	2.07	0.35	0.87	44.05	n.d	0.65	0.04	35.26	99.99
MU-31	20.36	0.18	2.68	3.42	0.15	4.03	35.88	n.d	0.78	0.03	32.50	100.00
MU-34	9.88	0.09	0.56	0.86	0.05	0.50	49.22	n.d	0.16	0.01	38.67	100.00
MU-36	11.04	0.06	0.92	1.20	0.07	0.62	47.83	n.d	0.23	0.01	38.02	100.00
MU-39	10.51	0.09	1.22	0.69	0.04	0.57	48.30	n.d	0.35	0.02	38.22	99.99
MU-41	4.43	0.13	0.77	1.07	0.03	2.34	49.47	n.d	0.23	0.03	41.50	100.00

Tabla 8. Composición mineral semi-cuantitativa de las calizas de La Caliza Mural.

Muestra	Calcita	Dolomita	Cuarzo	Caolinita	Illita	Mica
MU-01	63	7	28	-	-	2
MU-07	44	6	44	-	-	6
MU-09	50	-	39	-	-	11
MU-10	46	-	36	13	5	-
MU-13	53	-	8	38	-	-
MU-18	66	-	26	-	-	8
MU-20	57	-	23	19	-	1
MU-24	82	4	10	-	-	-
MU-27	65	-	35	-	-	-
MU-29	76	-	23	-	-	1
MU-30	60	-	25	14	-	1
MU-31	39	24	34	-	-	2
MU-32	75	-	23	-	-	1
MU-34	74	-	26	-	-	-
MU-38	77	-	23	-	-	-
MU-41	77	15	8	-	-	-



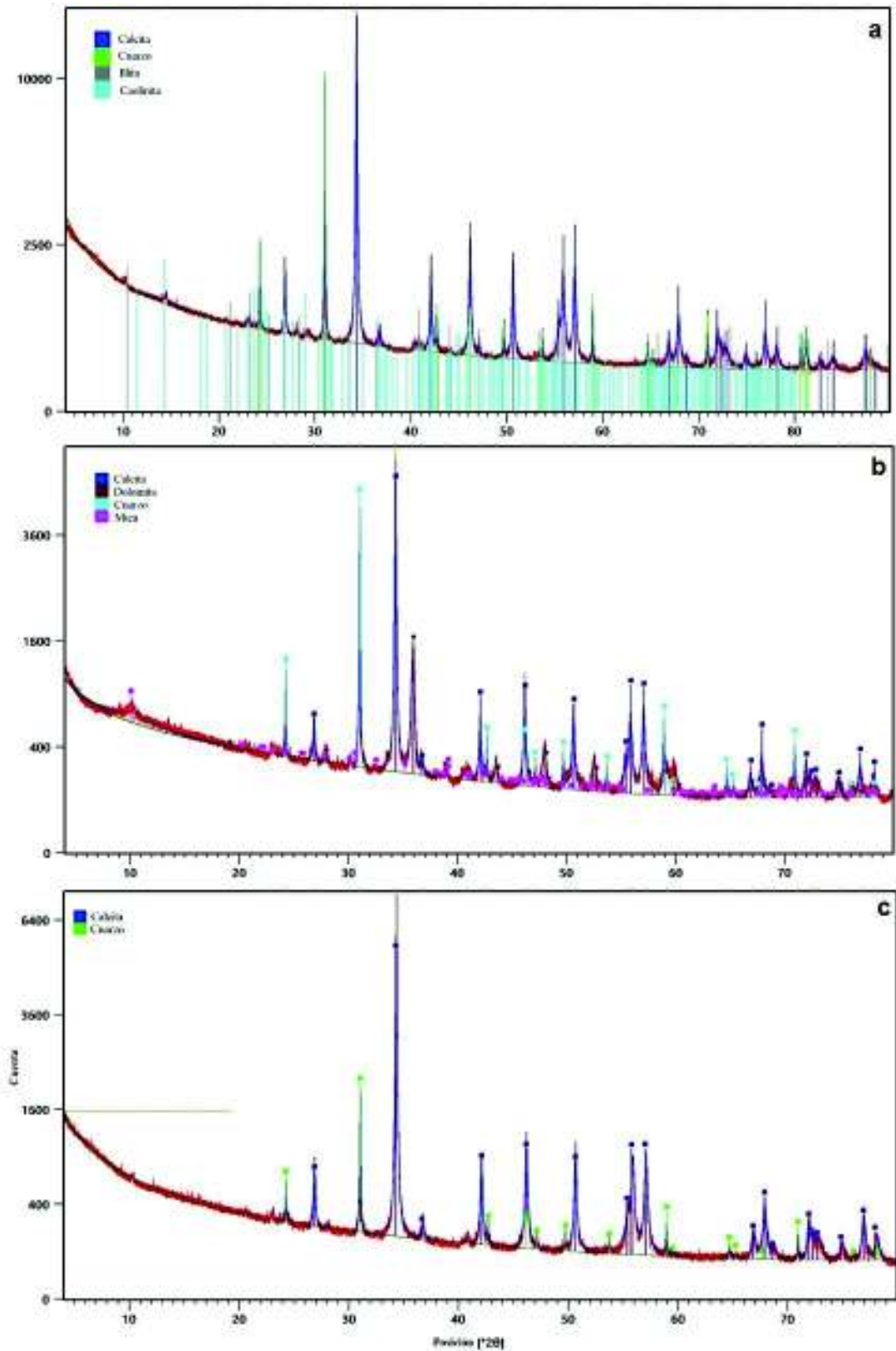


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X que muestran los picos característicos de los minerales encontrados en las rocas carbonatadas estudiadas. a) muestra MU-10, presenta mas variabilidad en los minerales, como arcillas representados por picos grises y azul. b) muestra MU-31, presenta calcita y cuarzo, pero tambien dolomita, representado por picos guindas. c) muestra MU-38, presenta solo calcita y cuarzo, representado por picos azules y verdes.

### ***Elementos traza***

Los HFSE son resistentes a la meteorización y a los procesos de alteración, entre ellos se encuentran el Y y Th. La mayor concentración de Y se encuentra en la muestra MU-30 con 17 ppm, y la mas baja en la muestra MU-41 con 2.29 ppm. En las calizas se obtuvieron valores de Sr y Sc que van desde 288-874 ppm y 0.7-4.2 ppm, respectivamente (Tabla 9). Se tienen altas proporciones de Zn que van de 124 ppm a 151 ppm en las muestras MU-31, MU-34 y MU-39, además de Ba en las muestras MU-30 y MU-31 con proporciones que son de 718 ppm y 451 ppm, respectivamente. El Pb se comporta de una manera constante en todas las muestras con valores que van de 29.8ppm a 85.6ppm a excepción de la muestra MU-31 con una cantidad de 458 ppm.

*Tabla 9. Elementos traza (ppm) en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.*

Muestra No.	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Ba	Pb	Th	U
MU-01	2.80	5.00	2.00	1.30	0.50	3.30	49.00	6.40	804.00	8.92	0.80	0.27	33.10	23.80	1.10	0.30
MU-07	4.20	9.00	3.00	7.00	5.00	13.30	22.90	12.10	434.00	11.30	0.80	1.33	43.70	24.30	1.60	0.30
MU-10	3.10	11.00	4.00	1.50	0.70	4.10	27.20	7.40	459.00	8.96	0.80	0.65	45.80	43.10	1.20	0.30
MU-13	1.30	4.00	3.00	0.70	0.10	2.90	26.40	2.20	387.00	4.63	0.70	2.73	43.60	9.00	0.60	0.40
MU-18	1.70	5.00	4.00	1.30	1.90	2.70	31.90	7.30	356.00	7.34	1.60	0.47	64.90	8.90	0.70	0.50
MU-27	1.70	7.00	2.00	0.60	1.30	2.80	75.10	3.80	303.00	5.47	1.20	0.44	29.80	30.60	0.60	0.60
MU-30	2.60	8.00	2.00	2.20	0.60	9.50	14.80	7.60	288.00	17.00	0.90	0.31	718.00	27.00	1.10	0.20
MU-31	2.80	15.00	5.00	2.40	2.00	15.90	151.00	11.20	501.00	6.54	1.10	0.57	451.00	458.00	0.90	0.30
MU-34	0.70	7.00	1.00	0.10	0.10	1.90	159.00	2.40	874.00	4.87	0.80	0.12	48.30	39.60	0.50	0.30
MU-39	1.10	5.00	3.00	0.60	0.40	2.30	124.00	4.00	785.00	3.00	0.80	0.53	85.60	38.40	0.60	0.40
MU-41	0.80	6.00	2.00	0.30	0.60	1.50	47.80	3.90	472.00	2.29	0.80	0.27	30.20	11.90	0.40	0.40

### ***Elementos de tierras raras (REE's)***

Las concentraciones de REE son bajas en la parte superior de la columna estratigráfica de 12.91 ppm – 17.78 ppm en las muestras MU-41 y MU-39, respectivamente, considerando que los mayores valores se encuentran en la parte inferior de la columna, donde se pueden reconocer concentraciones de hasta 68.0 ppm, sin embargo, la muestra MU-30 presenta un enriquecimiento de 91.9 ppm (Tabla 10).

El modelo de REE+Y en las calizas antiguas es importante para revelar la firma de agua marina y poder separar los materiales carbonatados de los materiales detríticos, marinos o fosfatos autogénicos diagenéticos (Reitner, 1993).

Tabla 10. Elementos de tierras raras (ppm) en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.

Muestra No	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Yb	Lu	ΣREE
MU-01	6.90	15.50	1.90	8.40	1.50	0.50	2.00	0.30	1.60	8.92	0.30	0.80	0.80	0.10	49.52
MU-07	9.40	22.50	2.60	11.40	2.40	0.60	2.70	0.40	2.20	11.30	0.40	1.10	0.90	0.13	68.03
MU-10	8.30	18.10	2.10	8.59	2.00	0.40	1.90	0.30	1.70	8.96	0.30	0.90	0.80	0.10	54.45
MU-13	3.90	8.06	1.00	3.84	0.80	0.20	0.80	0.10	0.80	4.63	0.20	0.50	0.40	0.09	25.32
MU-18	6.90	13.10	1.60	6.69	1.20	0.40	1.50	0.20	1.10	7.34	0.20	0.60	0.50	0.12	41.45
MU-27	4.70	8.55	1.00	4.35	0.70	0.30	1.00	0.20	0.90	5.47	0.20	0.50	0.40	0.09	28.36
MU-30	12.40	30.00	3.30	14.80	2.90	0.70	3.50	0.50	3.00	17.00	0.60	1.60	1.40	0.20	91.90
MU-31	7.80	15.30	1.80	7.55	1.40	0.30	1.60	0.20	1.20	6.54	0.20	0.60	0.50	0.10	45.09
MU-34	4.70	9.33	1.10	4.67	0.90	0.20	1.10	0.10	0.90	4.87	0.20	0.40	0.40	0.08	28.95
MU-39	3.10	5.51	0.70	2.97	0.40	0.10	0.60	0.10	0.50	3.00	0.10	0.30	0.30	0.06	17.74
MU-41	2.10	4.11	0.50	2.01	0.30	0.10	0.40	0.10	0.40	2.29	0.10	0.20	0.20	0.05	12.86

Los parámetros de REE en agua marina normalizadas se caracterizan por: 1) agotamiento en LREE, 2) anomalía negativa de Ce y, 3) anomalía mínima positiva de La (De Baar et al., 1991; Bau y Dulski, 1996). Adicionalmente, concentraciones distintivamente altas de Y/Ho en el agua marina con valores mayores a 40.

En modelo de REE normalizado a PAAS de la Caliza Mural en el área de Cerro de Oro se pueden identificar variaciones en los patrones (Figura 20), donde se observa un patrón con tendencia planar en la base de la sección con ligeras anomalías positivas de Eu, algunos de ellos con un ligero enriquecimiento en tierras raras medias de Sm a Dy (MREE), posteriormente en la parte media superior se observa un patrón con anomalías mas significativas, en las muestras MU-30 y MU-31 se observa un comportamiento con un enriquecimiento mayor en MREE que las muestras de la base y finalmente los patrones tienen tendencias planares. En general reflejan anomalías ligeramente negativas de Ce, ligeramente negativas a positivas de Eu, y 9 de ellas con empobrecimiento de LREE respecto a HREE ( $Pr_N/Yb_N=0.43$  a  $0.87$ ), otra se caracteriza por concentraciones similares de LREE y HREE ( $Pr_N/Yb_N=1.01$ ) y la muestra MU-31 ligero enriquecimiento en LREE ( $Pr_N/Yb_N=1.13$ ) (Tabla 11).

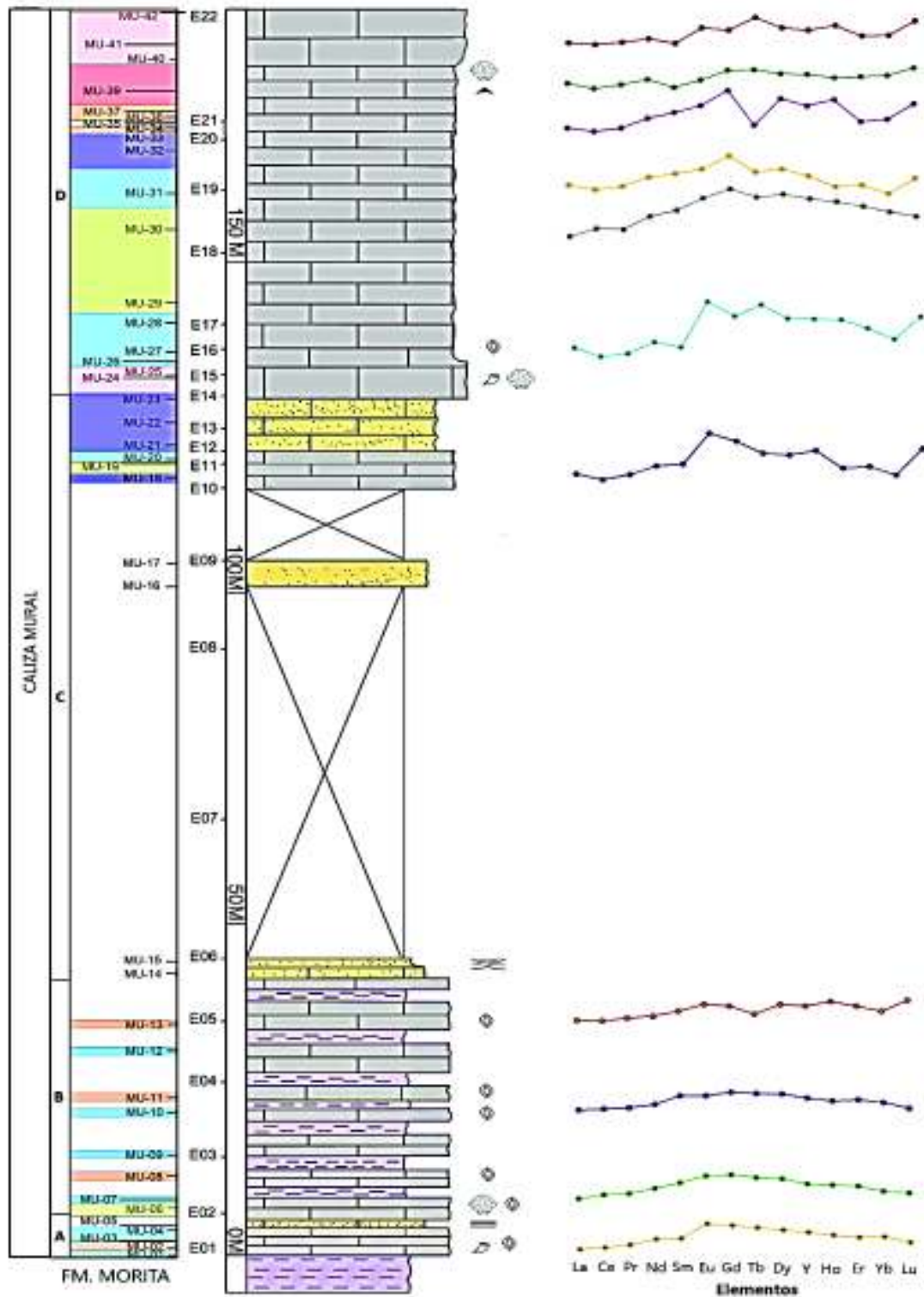


Figura 20. Patrón de REE's de la Caliza Mural del área de Cerro de Oro.

Tabla 11. Proporciones elementales de las rocas carbonatadas de la Caliza Mural.

Muestra No.	Ce/Ce*	Mn	Fe	Mn*	U	U autigeno	Eu/Eu*	Y/Ho	PrN/YbN	PrN/TbN	TbN/YbN
MU-01	0.98	488	8302	0.66	0.30	-0.07	1.35	29.73	0.74	0.55	1.36
MU-07	1.05	1100	17807	0.68	0.30	-0.23	1.10	28.25	0.91	0.56	1.62
MU-10	1.00	1355	9778	1.03	0.30	-0.10	0.96	29.87	0.83	0.61	1.36
MU-13	0.94	906	7260	0.98	0.40	0.20	1.17	23.15	0.79	0.87	0.91
MU-18	0.91	1588	13681	0.95	0.50	0.27	1.39	36.70	1.01	0.69	1.45
MU-27	0.91	534	7666	0.73	0.60	0.40	1.67	27.35	0.79	0.43	1.82
MU-30	1.07	2726	14485	1.16	0.20	-0.17	1.02	28.33	0.74	0.57	1.30
MU-31	0.94	1154	23886	0.57	0.30	0.00	0.93	32.70	1.13	0.78	1.45
MU-34	0.94	327	6029	0.62	0.30	0.13	0.94	24.35	0.87	0.95	0.91
MU-39	0.86	310	4826	0.69	0.40	0.20	0.95	30.00	0.73	0.61	1.21
MU-41	0.92	256	7484	0.42	0.40	0.27	1.35	22.90	0.79	0.43	1.82

### 5.5.2 Geoquímica isotópica

Las calizas de la sección cañada Los Tubos muestran gran variación en los valores de isotopos de carbono, oxígeno y bajo contenido de TOC (<0.1%) a excepción de 5 muestras (MU-07, MU-27, MU-29, MU-31 y MU-32) que tienen valores hasta de 0.23 (Tabla 12) (Figura 21). Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  tienen un rango que va desde -20.9 a -1.84‰ a lo largo de la columna estratigráfica. En la parte basal de la sección se pudieron obtener valores que van desde -9.11 a -17.45‰, y en la cima de la misma es donde se encuentran los valores mas altos y bajos que van desde -1.84 a -20.94‰, por lo tanto la curva isotópica muestra un comportamiento constante en la parte inicial de la sección, posteriormente excursiones positivas donde se observa un agotamiento significativo, en cambio en la cima de la columna se identifican comportamientos constantemente positivos, a excepción de las excursiones positivas a negativas que comienzan a partir de la muestra MU-29 hasta la MU-36, presentando un comportamiento significativo y característico donde posteriormente se comportan nuevamente de una manera constante (Figura 22).

Los resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  muestran un rango que va de -10.84 a 3.72 ‰. En la base se pueden identificar valores que van desde -10.84 a 1.83‰ siendo estos los valores negativos más significativos; la muestra MU-12 mostro el valor más bajo, en cambio en la cima de la misma se pudieron obtener valores que van de -1.67 a 3.72‰, identificándose en la muestra MU-29 el valor más significativo positivo.



Tabla 12. Valores de TOC e isotopos de C y O de la Caliza Mural en Cerro de Oro.

<b>MUESTRA</b>	<b>TOC</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} \text{‰}</math></b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} \text{‰}</math></b>
MU-01	0.08	-3.53	-13.98
MU-02	0.08	-4.2	-13.12
MU-03	-	-3.19	-9.11
MU-04	-	-4.49	-12.79
MU-05	-	0.46	-12.98
MU-06	0.07	-2.11	-13.36
MU-07	0.23	1.83	-17.45
MU-08	-	-8.81	-13.07
MU-09	0.08	-8.89	-13.33
MU-10	0.08	-8.93	-11.29
MU-11	-	-5.52	-12.96
MU-12	0.08	-10.84	-13.39
MU-13	0.05	-10.24	-12.8
MU-18	0.07	-1.67	-17.51
MU-20	0.09	-1.53	-19.7
MU-22	0.06	0.53	-20.94
MU-24	0.03	1.06	-18.64
MU-26	-	0.98	-20.64
MU-27	0.13	1.13	-19.44
MU-29	0.12	3.72	-20.07
MU-30	0.09	0.29	-16.97
MU-31	0.19	-0.05	-14.56
MU-32	0.12	1.2	-19.99
MU-34	0.06	-1.35	-1.84
MU-36	0.08	0.66	-18.38
MU-37	-	0.8	-18.16
MU-38	0.06	0.97	-18.23
MU-39	0.06	1.07	-18.61
MU-41	0.07	1.45	-16.5

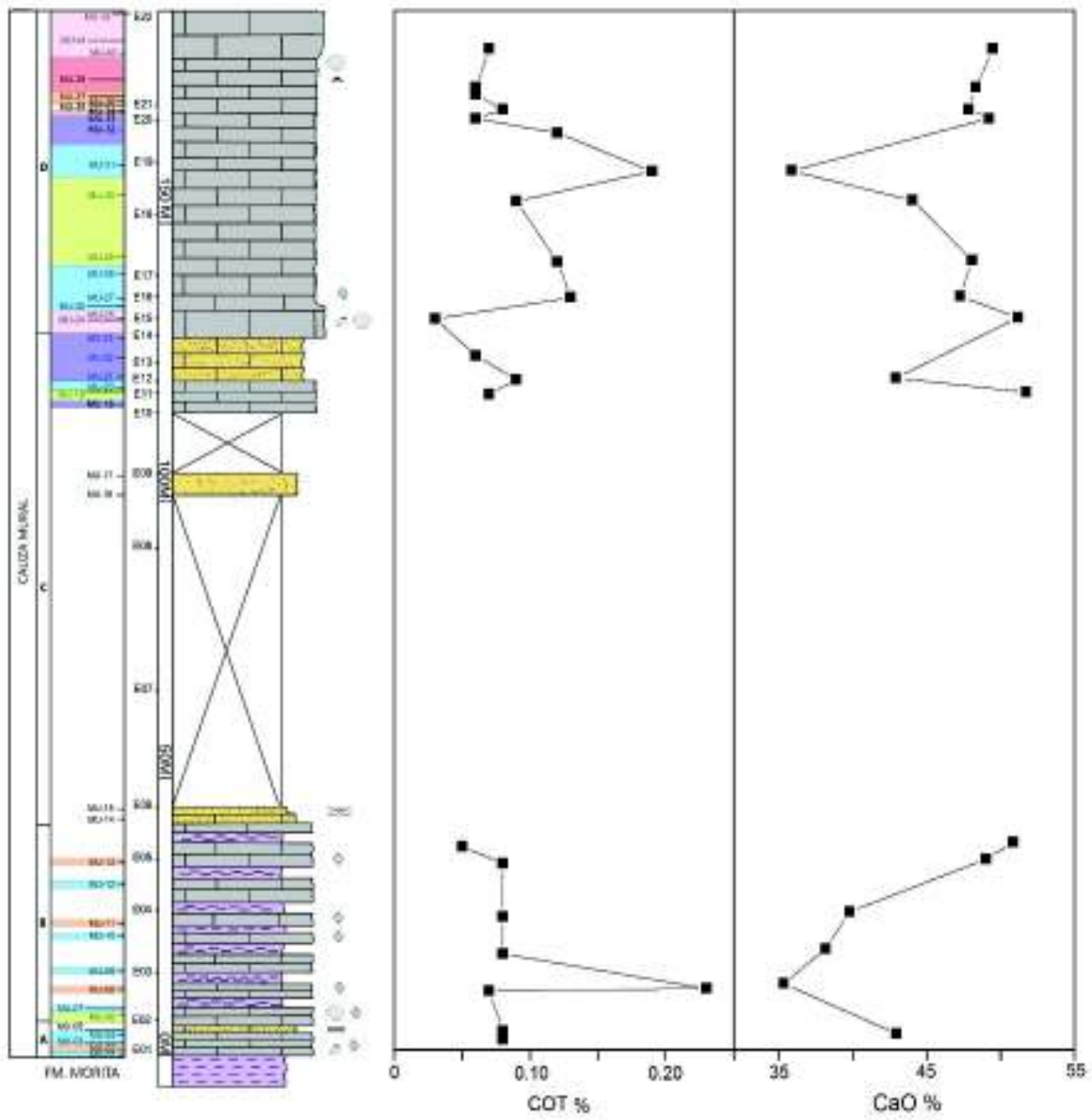


Figura 21. Curva detallada de porcentaje de carbono orgánico total y óxido de calcio.

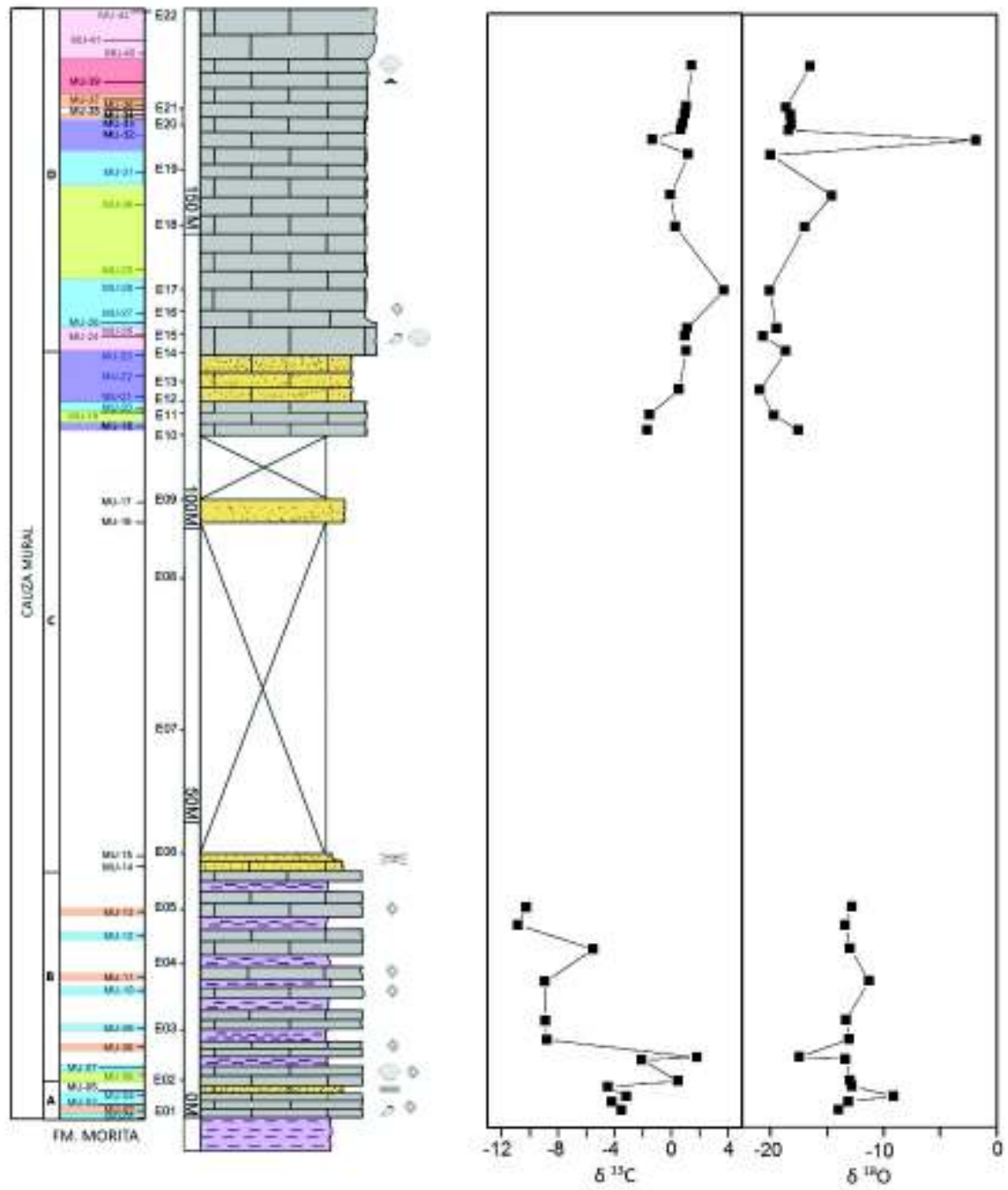


Figura 22. Curvas detalladas de isotopos de carbono y oxígeno.

## Capítulo VI. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

### 6.1 Discusión

#### 6.1.1. Discusión litoestratigrafía

La Caliza Mural es la unidad más estudiada de las pertenecientes al Grupo Bisbee. [Lawton et al. \(2004\)](#) definieron 6 miembros en la Caliza Mural, los cuales consisten en orden ascendente: Cerro La Ceja, Lutita Tuape, Los Coyotes, Cerro La Puerta, Cerro La Espina y Mesa Quemada. En el [2008, González-León et al.](#), agregaron dos miembros a la parte basal, los cuales solamente se reconocen en la localidad tipo y los nombró como miembros Fronteras y Rancho Búfalo, además indicó que la Caliza Mural representa principalmente 3 ciclos de regresión-transgresión del Mar Mexicano, donde solamente en la localidad de Rancho Búfalo se puede identificar el primer evento (miembros Fronteras y Rancho Bufalo) y en las demás áreas de Sonora donde aflora la Caliza Mural, se pueden identificar dos eventos transgresivos-regresivos, representados por los miembros Cerro La Ceja, Lutita Tuape y Los Coyotes, y que la parte superior de la Caliza Mural representa el mayor evento de transgresión (miembros Cerro La Puerta, Cerro La Espina y Mesa Quemada).

La Caliza Mural tiene diferentes espesores a lo largo de sus afloramientos en el estado, se ha establecido que en la parte basal las secuencias siliclásticas juegan un papel importante, los cuales están caracterizadas por la presencia de amonitas principalmente, y que se encuentran en los miembros Fronteras, Rancho Búfalo, Cerro La Ceja y Lutita Tuape. A partir del miembro Los Coyotes comienzan a tener más presencia los bivalvos, gasterópodos, equinodermos y foraminíferos, incluyendo los orbitolinidos, posteriormente en Cerro La Puerta, hacen presencia las calciesferas y foraminíferos planctónicos y bentónicos. En el miembro Cerro la Espina también se presentan foraminíferos bentónicos y planctónicos, así como intraclastos, pelets, gasterópodos, corales y localmente rudistas, en el área de Cerro Pimas (Santa Ana) se presentan algas y esponjas. Finalmente, el miembro Mesa Quemada reporta lutitas con plantas, areniscas y calizas ricas en ostras ([González-León et al., 2008](#)).

En el área de Cerro de Oro se puede diferenciar de manera general, a lo largo de la columna estratigráfica, un evento de transgresión-regresión. Se identificó principalmente en la base de la sección la alternancia de areniscas, lutitas y calizas, con algunas estructuras primarias laminares planares y cruzadas, su contenido fosilífero indica un ambiente marino somero. Posteriormente en la cima de la sección se incrementa el espesor de las rocas

carbonatadas, así como la presencia de packstones y boundstones de rudistas y orbitolinas, lo cual nos indica un aumento en el nivel del mar.

González-León et al. (2008) establece que el tercer evento transgresivo-regresivo se caracteriza primero el depósito de lutitas y calizas que indican un ambiente somero, seguido de rocas principalmente carbonatadas poco profundas con acumulaciones de corales, rudistas con foraminíferos bentónicos y seguido de depósitos de calizas bioclásticas, coquinas y limolitas. Por lo tanto, respecto a estas características mencionadas anteriormente, se puede establecer que la columna estratigráfica de 118 metros corresponde al tercer evento y se ubica a la parte superior de la Caliza Mural (Figura 23).

### **6.1.2. Discusión microfacies**

La microfacies presentes en la secuencia estudiada indican que el ambiente de depósito de la Caliza Mural es marino poco profundo, evidenciado por los organismos identificados y las texturas. Básicamente en la columna estratigráfica, además de la litología que la caracteriza, se observa de manera general, dos ambientes de depósito, uno más somero respecto al otro.

En la sección se puede identificar que la base está caracterizada principalmente, por miliólidos, ostrácodos e intraclastos, así como rotalidos bentónicos, lo que representa un ambiente lagunar que está bien representada por la microfacie 1, sin embargo, es evidente el retrabajo de los miliólidos, lo que indica variaciones en el nivel de energía. La microfacie 2 caracterizada por una textura packstone y abundancia de intraclastos, lo que confirma que la parte inferior de la columna estratigráfica se observan texturas que van desde mudstone a packstone, por lo que se depositó en un ambiente somero con alta energía, con pequeñas variaciones en el nivel del mar, posiblemente cercano a un ambiente lagunar.

La parte superior de la sección, por encima del intervalo no expuesto, se pudo identificar un cambio significativo en los organismos y en las texturas, que confirman un aumento en el nivel del mar como bien lo determina la microfacie 4, que se caracteriza por la presencia de esponjas en una textura wackestone, seguida de la microfacie 3, que nos indica una regresión en el mar, en una zona con estadios diferenciales de energía debido a las texturas mixtas, y posteriormente el depósito de un ambiente arrecifal, que está representado por la presencia de organismos como rudistas, corales y algas, seguido de un ambiente



propicio para el desarrollo de orbitolinas, y finalmente una gradual regresión, caracterizada por nuevamente la presencia de la microfacies 5.

En la sección estudiada se identificaron 6 microfacies (Figura 7 y Figura 10) que se depositaron en un ambiente que va desde el marino nerítico interior hasta margen de plataforma-parte superior del talud, pasando por lagunar y arrecifal. Con la abundancia relativa de los organismos y su clasificación se puede inferir que el ambiente en el que se depositó la parte basal de la columna estratigráfica representa un ambiente marino nerítico somero, la microfacie 2 representa la depositación mas somera de toda la secuencia, seguida nuevamente de una transgresión, en la que se depositaron las microfacies 4, 5 y 6. La microfacie 4 corresponde a la parte más profunda de sección. La sección de Cerro de Oro representa una depositación en una plataforma marina restringida.

### **6.1.3. Correlación y posición cronoestratigráfica**

Aunque en el área se identificaron pocos fósiles bioestratigráficamente significativos en las láminas delgadas, la identificación de edades se basa principalmente en correlaciones con estudios previos en la porción norte del estado, donde se encuentra bien expuesta la Caliza Mural. [Madhavaraju et al., \(2018\)](#) expone que las orbitolinas son comunmente identificadas en la parte superior de la Caliza Mural (miembros Los Coyotes, Cerro La Puerta y Cerro La Espina) debido a que no se han identificado secciones donde se pueda observar correctamente este organismo, tentativamente ha sido identificado como *Orbitolina (Mesorbitolina) cf. texana*, y en el área de estudio se observaron de manera abundante. [González-León et al., \(2008\)](#) también identifica estos organismos en la parte superior de la La Caliza Mural (Cerro la Puerta y Cerro la Espina) y expone que en el área de la costa del Golfo de América del Norte se estableció que abarca desde el Aptiano superior al Albiano inferior. El microorganismo *Nezzazata isabellae* también reportado por [Madhavaraju et al., \(2018\)](#) en el área de Cerro Pimas, es común encontrarlo desde el miembro Cerro La Ceja hasta el miembro Cerro La Espina y lo correlacionan con la plataforma aptiana-albiana en los guyots del Pacífico, a su vez los mismos autores determinan que basado en las correlaciones estratigráficas y al isótopo de estroncio, el límite Aptiano-Albiano se ubica en la base del miembro los Coyotes ([Gonzalez-Leon et al., 2008](#)), en este estudio [Madhavaraju et al., \(2018\)](#) también identifica la presencia de *Nautiloculina bronnimanni*, *Cuneolina sp* y

*Voloshinoides* en el miembro Cerro La Espina, lo que establece la parte superior del Aptiano-Albiano.

En 1984, Longoria hace una referencia estándar en la biocronología realizada en la región de la costa del Golfo de México usando microfósiles planctónicos, determina la bioestratigrafía del Cretácico, que permite identificar biohorizontes con otras secciones para obtener datos más exactos. Monreal y Longoria (2000) determinaron que la Caliza Mural se ubica dentro de las biozonas K-10 a la parte inferior de la K-15, por lo tanto, esto permite obtener un dato más preciso de su posición cronoestratigráfica entre el Aptiano y Albiano.

Monreal et al. (2011), menciona en la Sierra Basómari la presencia de orbitolinidos y foraminíferos planctónicos como *Hedbergella sp.* *Favusella sp.* y el calpionelido *Colomiella s.p* identificados en la parte superior de la Caliza Mural, lo que indica un rango de edad del Aptiano tardío al Albiano temprano.

En el área de Cerro de Oro no se identificaron muchos foraminíferos planctónicos, solamente dos especies que pertenecen a *Hedbergella trocoidea* y *Ticinella primuta*, que se ubican en la parte superior de la biozona 14, y por la ausencia de *Colomiella*, se considera una edad de depósito de Albiano. Debido al contenido fosilífero y litológico se puede interpretar que la sección estudiada corresponde a la transición entre los miembros Cerro La Puerta y Cerro La Espina (Figura 23).

#### **6.1.4. Discusión geoquímica**

El enfoque estadístico ayuda a comprender la correlación válida o inválida (Verma et al., 2006) y determinar la procedencia de elementos. Al identificar una correlación negativa significativa entre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$  ( $r=-0.92$ ,  $n=17$ ), se puede interpretar que entre estos óxidos no existe una relación y surgen de diferentes fuentes, donde el  $\text{CaO}$  proviene de la precipitación de los carbonatos y el  $\text{SiO}_2$  del aporte detrítico, ya que este presenta una correlación significativa positiva con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r=0.92$ ,  $r=0.85$ ,  $r=0.69$   $r=0.88$ ,  $n=17$ , respectivamente), lo que indica que fueron aportados a las rocas carbonatadas como contaminantes incorporados en la fase de carbonatos, según la correlación positiva entre  $\text{CaO}$  y LOI ( $r=0.69$ ,  $n=17$ , respectivamente).

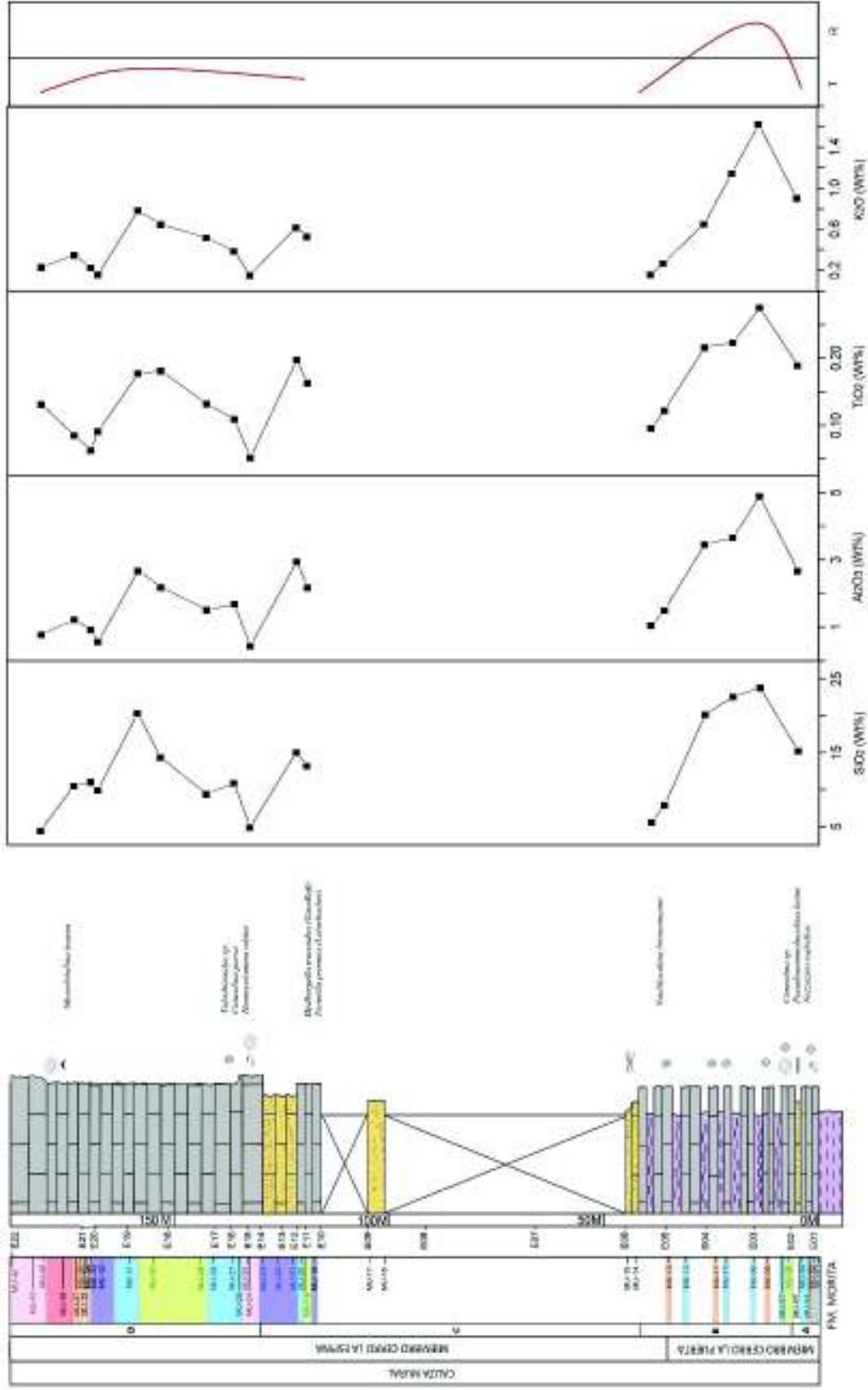


Figura 23. Aporte terrígeno, microfósiles identificados y regresiones-transgresiones.

Los gráficos bivariados de los óxidos mayores incluyendo ciertos elementos traza contra el porcentaje de los materiales clásticos presentes en las rocas carbonatadas proporciona información útil respecto a la fuente de estos materiales (Parekh et al., 1977; Cullers, 2002). Las gráficas de La, Sc y Th vs  $\sum$  (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO+K<sub>2</sub>O+TiO<sub>2</sub>) muestran una correlación positiva (r= 0.73; r= 0.90; r= 0.83, respectivamente, n=11). Lo que sugiere que estos elementos son mayormente hospedados en los materiales clásticos (Figura 24).

La correlación positiva de Sm, Eu y Tb con  $\sum$  (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO+K<sub>2</sub>O+TiO<sub>2</sub>) sugiere que estos elementos están mayormente asociados con partículas terrígenas (r= 0.70; r= 0.64; r=0.64, respectivamente, n=11) (Figura 24). Estos resultados son consistentes con otros estudios publicados (Parekh et al., 1977; Cullers, 2002., Madhavaraju et al., 2010).

Así que una cantidad mínima de contaminación terrígena altera los patrones de REE en el agua de mar, por lo que se amplían las concentraciones anómalas entre los sedimentos terrígenos y calcáreos. Se sugiere que las calizas libres de contaminación por material terrígeno y principalmente sin alteraciones diagénéticas mayores, establezcan la geoquímica de REE en los que fueron precipitados (Ríos-Reyes, 2008), así que se ha establecido que las mayores fuentes de contaminación posible son: (1) partículas de material terrestre, caracterizados por altos niveles de Al, Si, Th, Pb, Zr (ej. arcilla), las cuales son la mayor fuente de entrada marina de REE, pero las altas concentraciones de REE no cuentan con la distintiva firma de agua marina y patrones de lutita no fraccionados (Goldstein y Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Van Kranendonk et al., 2003; Nothdurft et al., 2004; Bolhar y Van Kranendonk, 2007; Frimmel, 2009; Zhao et al. , 2009; Zhao et al, 2014, Zhao et al., 2018); (2) óxidos de Fe y Mn, que pueden tener incorporados REE desproporcionalmente, (Bau et al., 1996, Zhao et al., 2018) son propensos a modificaciones diagenéticas tempranas (Bayon et al., 2004; Haley et al., 2004, Zhao et al., 2017); y (3) fosfatos, ya que tienen mayor afinidad con las tierras raras pesadas (German y Elderfield, 1990; Byrne et al., 1996).

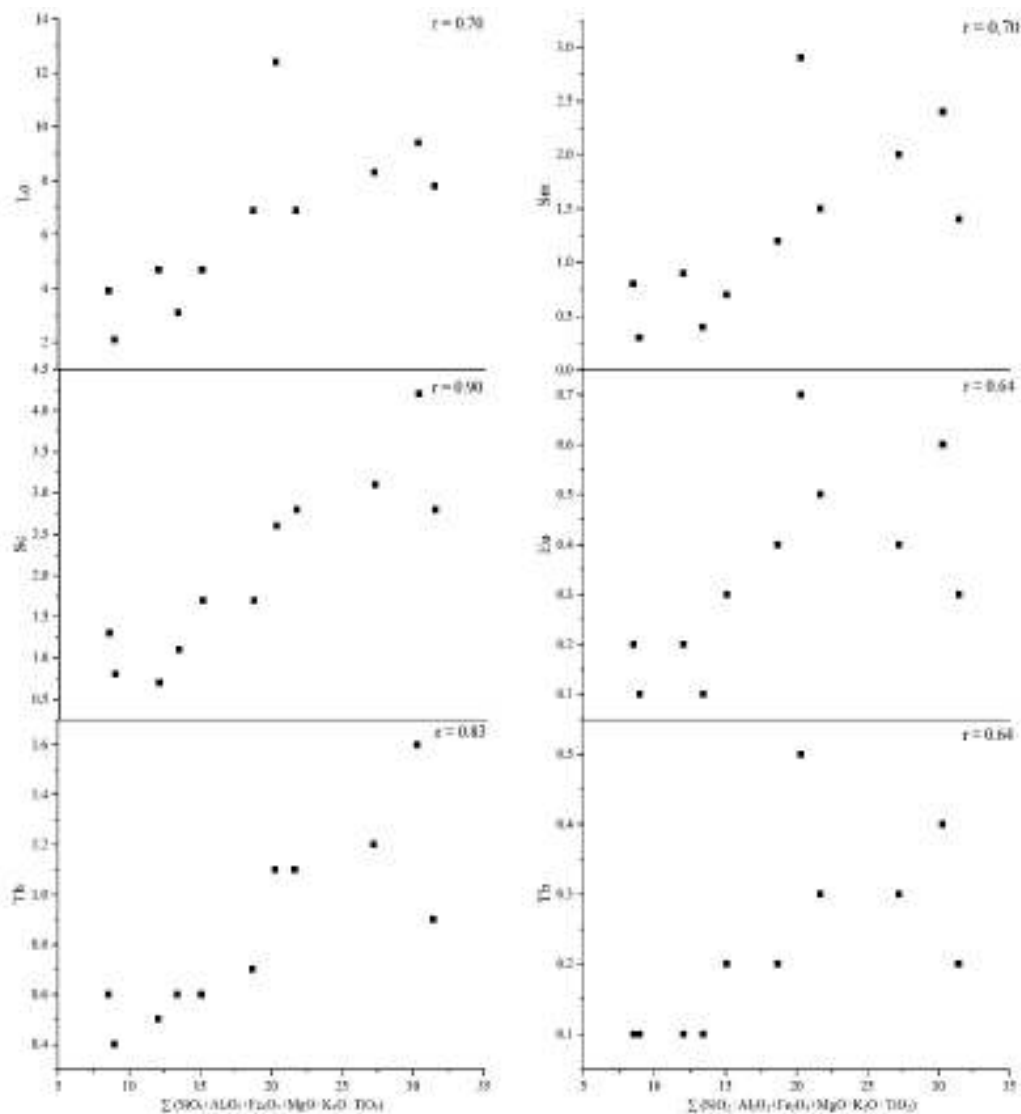


Figura 24. a) Grafica de  $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  vs La muestra una correlación de 0.70. b) Grafica de  $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  vs Sc muestra una significativa correlación de 0.90. c) grafica de  $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  vs Th muestran una correlación positiva de 0.83. d) Grafica de  $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  vs Sm muestra una ligera correlación de 0.70. e) Grafica de  $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  vs Eu muestra una ligera correlación de 0.63 e) Grafica de  $\sum(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$  vs Tb muestra una ligera correlación de 0.64.



Los modelos de concentraciones de REE, están establecidos por patrones donde se muestran anomalías de Eu y Ce, las cuales proporcionan información importante sobre los ambientes de depósito marinos. Las concentraciones de REE en ambientes marinos son principalmente controladas por factores relacionados a diferentes tipos de aportes terrígenos por erosión meteórica, hidrotermalismo y procesos relacionados a condiciones de profundidad, salinidad y niveles de oxígeno (Elderfield, 1988; Piepgras y Jacobsen, 1992, Greaves et al., 1999). El Ce y el Eu se presentan en dos estados de oxidación, comportándose de diferente manera al comparar los enlaces trivalentes, bajo diferentes condiciones de oxidación (Piper, 1974). En el área de Cerro de Oro se identificó que estos elementos presentan anomalías no comunes en el agua de mar, por lo que estos elementos y los isotopos de C y O pueden estar siendo controlados por procesos diagenéticos.

### ***Alteración diagenética***

La diagénesis es producida por la procesos físicos, químicos y biológicos (Flügel, 2010), los cuales incluyen micritización, compactación, disolución, cementación y recristalización (Machent et al., 2007; Li et al., 2017; Seibel and James, 2017). Las firmas isotópicas primarias pueden ser alteradas por los cambios en los ambientes o por la diagénesis (Madhavaraju et al., 2018). Las calizas mayormente están compuestas por granos esqueléticos y no esqueléticos con una matriz que fue depositada en un ambiente de plataforma marina, además estas calizas pueden estar sujetas a diagénesis marina y/o meteórica, resultando en una variabilidad de cementos y porosidad. Estos carbonatos pueden ser mezclados con todos los componentes (Madhavaraju et al., 2018).

En el análisis petrográfico se observó que se tiene una variabilidad en las muestras seleccionadas en cuanto a su composición y abundancia de organismos, se observa en las muestras estilolitas (Figura 25a y 25b), oxidación, minerales secundarios como pirita (Figura 25c), vetillas (Figura 25d) y dolomita (Figura 25e y 25f), así como silicificación en organismos (Figura 25g) y microesparita en matriz (Figura 25h). La presencia de estos elementos puede indicar un grado de diagénesis.

Durante la diagénesis (marina y meteórica) de las rocas carbonatadas, los valores de Mn aumentan mientras que los valores de Sr disminuyen. Las calizas de Cerro de Oro presentan concentraciones de Mn que van desde 256 ppm a 2726 y Sr de 288ppm a 874 ppm

y se observa una correlación inversa entre Mn y Sr ( $r=-0.61$ ,  $n=11$ ), lo que indica que las calizas no presentan una fuerte alteración diagenética.

En general el isótopo de carbono en los carbonatos es menos propenso a cambios diagenéticos que los isótopos de oxígeno, los cuales son fácilmente afectados por las fases acuosas (Scholle and Arthur, 1980; Madhavaraju et al., 2018). El efecto de la diagénesis en los isótopos de carbono puede ser identificado usando la correlación entre los isótopos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  (Brasier et al., 1996). Las rocas carbonatadas de la Caliza Mural del área de Cerro de Oro no muestran correlación ( $r=-0.53$ ,  $n=29$ ), lo que sugiere que los valores primarios de  $\delta^{13}\text{C}$  todavía se preservan (Hudson and Anderson, 1989; Glumac and Walker, 1998; Madhavaraju et al., 2017). Un decremento en los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$  comúnmente es resultado del intercambio isotópico con los fluidos meteóricos o hidrotermales (Kaufman and Knoll, 1995; Madhavaraju et al., 2018).

### ***Presencia de dolomita***

Los altos valores de dolomita identificados por DRX determinaron la presencia de este mineral, a la par del comportamiento de MgO en las muestras de caliza. A lo largo de la sección se pudieron identificar concentraciones mayores a las típicas asociadas con estas rocas, la proporción de MgO varía de 0.49 a 4.03 wt%, de las cuales 5 son las que presentan valores mayores a 1.41 wt%. La DRX determina que el contenido de dolomita varía de 4 hasta 24, en la muestra MU-31 es la más alta contra 39 de calcita. Esta muestra también presenta un enriquecimiento en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3.41 wt%).

El patrón de tierras raras de las cuatro muestras en las que se identificó (Figura 26) se caracterizan por un agotamiento de LREE ( $\text{Pr}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 0.75$  y  $0.91$ ; a excepción de la MU-31 con 1.13, típico del agua marina y su principal enriquecimiento en MREE, con proporciones dentro de lo normal de Sr, estas tres mismas presentan anomalías positivas de Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.10$ , MU-07;  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.35$ , MU-01 y MU-41), por lo tanto se podría establecer que las muestras que tienen menor proporción de este mineral se caracterizan por este comportamiento. Las muestras que se ubican en la base (MU-01 y MU-07) y la muestra MU-30 están siendo afectadas por el mayor aporte terrígeno, pero probablemente el comportamiento distinto de esta última al resto, se debe a que esta roca está siendo influenciada por las propiedades de la roca que se depositó de manera suprayacente (MU-30), que se caracteriza por tener el mayor enriquecimiento en REE ( $\sum\text{REE} = 91.90$ ), sin

anomalías de Ce y Eu, un aumento respecto a la muestra anterior en las concentraciones de SiO<sub>2</sub> (MU-29=9.35%wt; MU-30=14.35%wt; MU-31=20.35%wt; MU-34=9.88%wt), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO, y presenta la menor concentración de Sr (288ppm), la mayor concentración de Ba y MnO, además se reconoce por texturas mixtas, ooides y moluscos, principalmente. Lo que podía indicar una transición en las microfacies ya que la muestra MU-30 corresponde a la microfacies 3 mientras que la MU-31 a la microfacies 1. La muestra de la cima (MU-41) también contiene una proporción considerable de dolomita, pero a pesar de compartir la mayoría de las características con las de la base, en ésta no presenta un alto contenido de partículas terrígenas, por lo que no está enriquecida en REE's. Se sugiere que la formación de este mineral se debe a la mezcla de agua meteórica y agua de mar durante una etapa diagenética temprana.

### ***Anomalía de Ce***

Las proporciones de Ce/Ce\* en las calizas de la cañada Los Tubos están determinados por anomalías ligeramente negativas y nulas (0.86-1.07; n=11) (Tabla 11. Figura 20). La deficiencia de Ce en el agua de mar es el resultado de la oxidación de Ce<sup>+3</sup> a Ce<sup>+4</sup> siendo este removido del agua a través de las partículas suspendidas en la columna de agua que asimilan Ce<sup>+4</sup> (Sholkovitz et al., 1994). El agua de mar y los carbonatos marinos exhiben la deficiencia natural del Ce debido a la captación de Ce<sup>+4</sup> por los óxidos de Fe-Mn en los ambientes de mar profundos (Elderfield, 1988). En el agua de mar, el rango establecido por Ce/Ce\* está determinado por los valores de <0.1 a 0.4 (Elderfield y Greavez, 1982; Piegras y Jacobsen, 1992).

Una gran parte de la Caliza Mural presenta pocas anomalías con valores negativos de Ce en comparación con los datos carbonatados del mar profundo del Océano Indico (Nath et al., 1992), los sedimentos de mares árabes (Nath et al., 1997), carbonatos cretácicos del sur de los Alpes (Bellanca et al., 1997), aguas del océano Indico y aguas del oceánico Pacífico (Zhang y Nozaki, 1996).



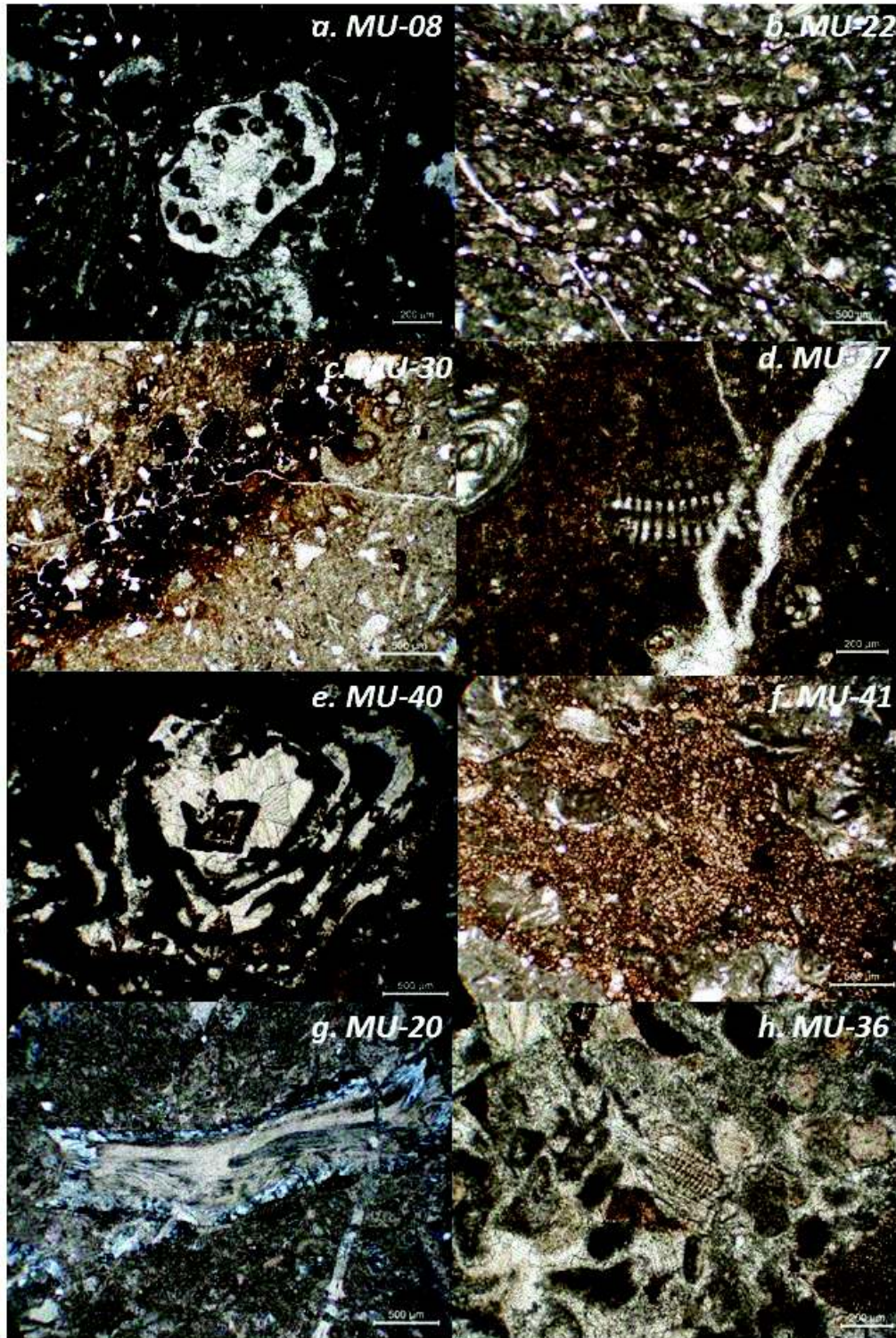


Figura 25. Diagénesis observada en análisis petrográfico. a. Estilolitas, muestra MU-08, lente 10x, luz natural. b. Estilolitas; muestra MU-22, lente 4x, luz natural. c. Pirita, muestra MU-30, lente 4x, luz natural. d. Vetillas de calcita, muestra MU-27, lente 4x, luz natural. e. Dolomita, muestra MU-40. f. Dolomita, muestra MU-41, lente 4x, luz natural. g. Silicificación en moluscos, muestra MU-20, lente 4x, nicoles cruzados. h. Microesparita, muestra MU-36, lente 4x, luz natural.



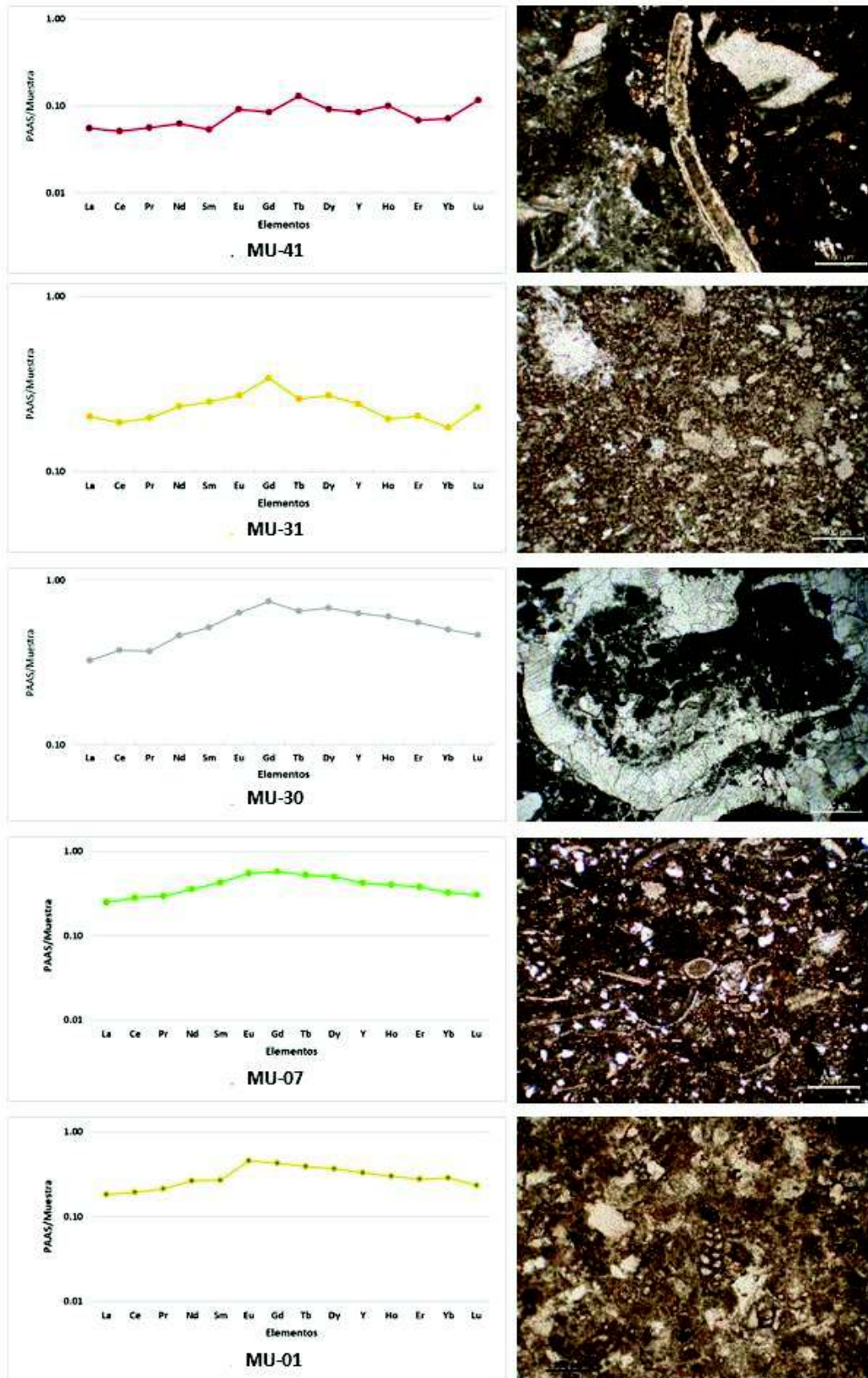


Figura 26. Patrones de REE's de rocas con la presencia de dolomita.



En la mayoría de las muestras se calcularon anomalías negativas de Ce (Figura 21, Tabla 11). La relación Ce/Ce\* es una función de las proporciones relativas de precipitado de agua de mar y contaminación terrígena. La relación Ce/Ce\* se acerca a 1.0 con una creciente contaminación de partículas terrígenas, entonces la ausencia de anomalías de Ce y las anomalías positivas de Ce son el resultado de procesos de captación que suceden en aguas profundas (Masuzawa y Koyama, 1989; Madhavaraju y González-León, 2012), condiciones paleo-redox (Liu et al., 1988; German y Elderfield, 1990; Mazumdar et al., 2003), diagénesis (Armstrong-Altrin et al., 2003), y aportes detríticos (Nath et al., 1997; Madhavaraju y Ramasamy, 1999; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju et al., 2010; Nagarajan et al., 2011).

Los procesos químicos reguladores de la composición química del agua de mar que suceden a profundidad, se pueden interpretar mediante elementos que reaccionan químicamente bajo estas condiciones, por ejemplo el Mn se reduce y disuelve en aguas anoxicas y se oxida y precipita en la interface oxico-anoxico, donde se produce una concentración de partículas reactivas (Elderfield, 1988), en algunos casos, la distribución de Ce puede estar relacionada con el ciclo redox Mn y/o Fe (Madhavaraju et al., 2010). En el presente estudio, los valores de Ce/Ce\* tienen una correlación débil positiva con elementos indicadores de partículas de captación que suceden en la profundidad del mar (por ejemplo, Ce/Ce\* vs. Mn,  $r = 0.64$ ; Ce/Ce\* vs. Fe,  $r = 0.41$ ;  $n=11$ ). Las variaciones observadas en las anomalías de Ce, ya sea influenciadas por procesos de barrido o cambios paleo-redox, pueden probarse utilizando las variaciones en la solubilidad de Fe y Mn ya que pueden condicionar a un fraccionamiento notable de estos metales a través de los límites redox (por ejemplo valores de Mn\* y contenido de uranio y uranio autigénico). Krauskopf, 1979; Bellanca et al., 1996). Machhour y col. (1994) y Bellanca et al. (1996) propusieron la relación Mn\* utilizando las concentraciones de Fe y Mn [ $Mn^* = \log [(Mn_{muestra}/Mn_{lutita}) / (Fe_{muestra}/Fe_{lutita})]$ ] para comprender el potencial redox del entorno de depósito. Los valores utilizados para Mn<sub>lutita</sub> y Fe<sub>lutita</sub> para calcular Mn\* son 600 ppm y 46,150 ppm, respectivamente (Wedepohl, 1978). Las calizas del área de Cerro de Oro muestran valores positivos significativos de Mn\* (0.42-1.16). Los valores positivos significativos altos de Mn\* sugieren que las calizas de este estudio se depositaron en condiciones óxidantes, esta misma situación la confirma el bajo contenido de U, ya que este se fracciona principalmente del torio en un entorno cercano a la

superficie (Whittaker y Kyser, 1993). El uranio se moviliza como  $U^{+6}$  en ambiente óxico y se precipita como  $U^{+4}$  en ambientes reductores (Anderson et al., 1983; Nozaki et al., 1981; Wright et al., 1984). Las calizas de la cañada Los Tubos muestran un bajo contenido de U total (0.3 - 0.6 ppm). Los sedimentos depositados en ambientes marinos oxidados generalmente muestran bajos contenidos de U (Somayajulu et al., 1994; Madhavaraju y Ramasamy, 1999), mientras que los altos contenidos de U generalmente se encuentran en los sedimentos de ambientes reductores (Barnes y Cochran, 1990; Klinkhammer y Palmer, 1991; Sarkar et al., 1993; Somayajulu et al., 1994; Nath et al., 1997). El bajo contenido de U en este estudio se debe a la movilización de  $U^{+6}$  de los sedimentos a la columna de agua en ambientes óxicos. Además, los valores de  $Ce/Ce^*$  no muestran correlación con los valores de  $Mn^*$  ( $r = 0.40$ ,  $n=11$ ), lo que sugiere que la variación en las anomalías de Ce no fue inducida por las condiciones redox.

Los valores de  $Ce/Ce^*$  muestran una correlación positiva con  $Al_2O_3$  y Th ( $r = 0.62$ ;  $0.79$ ;  $n=11$ , respectivamente), mientras que Ce muestra correlaciones positivas significativas con  $Al_2O_3$  y Th ( $r = 0.68$ ;  $0.82$ ;  $n=11$ , respectivamente). La correlación positiva de las proporciones de Ce y  $Ce/Ce^*$  con  $Al_2O_3$  y Th sugiere que la variación en las anomalías de este elemento en estas calizas ha sido controlada por la entrada detrítica. Debido a la concentración relativamente alta de REE en arcillas, incluso una pequeña contribución REE (p. Ej., 1–2%) de lutita reduce en gran medida las anomalías de La y Ce y disminuye en gran medida el grado de agotamiento de LREE. Por lo tanto, las variaciones observadas en los contenidos de Ce y las anomalías de Ce en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural pueden deberse a la influencia de materiales detríticos principalmente, pero los procesos de captación en el agua marina también presentan una correlación significativa, sin embargo, se ha establecido que la sección se depositó en un ambiente somero, por lo que está siendo más influenciado posiblemente por el aporte terrestre.

### ***Anomalía de Eu***

Las calizas del área de Cerro de Oro muestran variaciones en las anomalías de Eu ( $Eu/Eu^*=0.93-1.67$ ;  $n=11$ ). Las muestras se caracterizan por presentar ligeras anomalías negativas y positivas (Tabla 11, Figura 20).

La composición de REE en los sedimentos clásticos modernos y la precipitación química del agua mayormente muestra la composición de las rocas de la corteza superior, la

cual tiene distintivamente anomalías de Eu negativas (Piper, 1974; Elderfield & Greaves, 1982).

Las anomalías positivas de Eu se pueden encontrar en sedimentos afectados por soluciones hidrotermales (Michard et al., 1983; German et al., 1993; Sibby et al., 2008); intensa diagénesis (Murray et al., 1991b; MacRae et al., 1992) o variaciones en el contenido de feldespatos cálcicos (plagioclasas de Ca) (Nath et al., 1992).

Diferentes estudios en El Amazonas han obtenido anomalías positivas de Eu en sedimentos aluviales con valores de ( $\text{Eu}^{2+}$ ) precipitados en aguas turbias durante la diagénesis (McRae et al., 1992).

El Eu puede sufrir diferentes cambios de valencia en las condiciones del ambiente del agua de mar, como transformaciones redox desde ( $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ ) requiriendo de potenciales bajos de oxidación-reducción, ambientes ácidos (pH 2-4) y temperaturas altas ( $>200^\circ\text{C}$ ) (Sverjensky, 1984; Bau, 1991). Estas condiciones están generalmente ausentes en los ambientes marinos someros. La correlación positiva entre Eu y los elementos inmóviles como Y y Th ( $r=0.96$ ;  $r=0.82$ ,  $n=11$  respectivamente), indica que el Eu no es de origen diagenético, y que es respaldado por la ausencia de correlación entre el Mn y Sr ( $r=-0.61$ ,  $n=11$ ).

Las anomalías positivas de europio han sido bien documentadas por fluidos hidrotermales derivados de crestas oceánicas activas (Michard et al., 1983; German et al., 1990, 1999; Douville et al., 1999). Las soluciones hidrotermales de este tipo, principalmente son originadas en los ambientes marinos profundos por lo que es improbable que se originen en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural las cuales fueron depositadas en un ambiente marino somero de plataforma (Lawton et al., 2004; González-León et al., 2008). Algunas formaciones de hierro, barita sedimentaria y sulfuros comúnmente tienen anomalía positiva de europio (Cullers y Graf, 1984). Las rocas carbonatadas de este estudio no muestran una correlación entre  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  y Ba, lo que indica que las anomalías positivas no son resultado de fluidos hidrotermales y/o interacción con sulfuros hidrotermales con rocas volcánicas félsicas, además no se observan evidencias de alteración en el área, como mineralogía y alteraciones, a pesar de que en ciertas áreas se encuentran intrusivos en las formaciones sedimentarias.

Leleyter et al., (1999) mencionaron que los sedimentos fluviales tienen anomalías positivas de Eu, donde  $\text{Eu}^{2+}$  reemplaza a  $\text{Sr}^{2+}$  en los minerales carbonatados. Se observa una

ligera correlación entre  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  y  $\text{CaO}$  ( $r=0.37$ ,  $n=11$ ), indicando que las anomalías de Eu fueron probablemente resultado de los procesos sin-sedimentarios en las rocas carbonatadas estudiadas, además el contenido de Eu muestra una correlación con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la cual sugiere el origen detrítico de este elemento ( $r=0.71$ ,  $n=11$ )

Entonces con el análisis petrográfico se pudo reconocer que, dos de las muestras clásticas recolectadas, pertenecen a arcosas (Figura 9), por lo que esta anomalía positiva puede deberse a este elemento.

### ***Anomalías de Bario***

El bario identificado en sedimentos ha sido propuesto como un proxy para procesos oceanográficos modernos (Bishop, 1988; Dehairs et al., 1991, 1992; Dymond et al., 1992) y condiciones paleoceanográficas (Schmitz, 1987; Lea and Boyle, 1989, 1990; Elderfield, 1990; Dymond et al., 1992; Francois et al., 1995). Algunos estudios han mostrado una correlación entre la productividad primaria en la columna de agua y la proporción de la acumulación de barita o el exceso de contenido de bario sedimentario (Dymond et al., 1992; Francois, et al., 1995; Paytan et al., 1996; Eagle et al., 2003; Griffity and Paytan, 2012). El mecanismo preciso de la acumulación del bario en los sedimentos marinos todavía no está clara (Schroeder et al., 1997) de como reacciona a la productividad primaria, influencia terrígena y la preservación de los procesos post-despositacionales (Keller et al., 1998; Stüben et al., 2002). El enriquecimiento de bario en el Océano Atlántico los sedimentos coinciden con la transición glacial-interglacial (Kasten et al., 1998). Ramkumar et al., (2005) notificaron el enriquecimiento de Ba en los sedimentos de la cuenca Cauvery cretácica, y mencionaron que la excursión positiva de Ba resultó debido a las fluctuaciones del nivel del mar como resultado de los cambios climáticos y las condiciones de meteorización en la región de origen. Pocos estudios mencionan que la formación de la barita tal vez está asociada con la adsorción del Ba en óxidos de Mn y Fe en la columna del agua (Nair et al., 2005; Sternberg et al., 2005). Las inferencias anteriores sugieren que la precipitación de barita se produce durante el proceso de precipitación o descomposición de la materia orgánica, se liberan Ba y  $\text{SO}_4^{2-}$  y aumentan localmente el estado de saturación de barita permitiendo así la precipitación dentro de los microambientes (Griffith y Paytan, 2012; Schoepfer et al., 2015).

La Caliza Mural muestra grandes variaciones en las concentraciones de Ba (29.8-718ppm). Nueve muestras presentan bajos contenidos de Ba (<100), mientras que solo 2 muestras presentan contenidos elevados a esto, sin embargo, solo uno es mayor a los valores de UCC (UCC: 550 ppm, Taylor y McLennan, 1985). En el área de Cerro de Oro solamente se identifico una anomalía moderada positiva en la parte superior de la columna estratigráfica con una concentración de 718 ppm. Desafortunadamente, se necesitan concentraciones de Ba más altas en las muestras de caliza para inferir su fuente de origen.

Madhavaraju et al. (2020) (artículo en proceso) realizaron un estudio en Rancho Búfalo donde reconocen 6 (del 1 al 6) anomalías moderadamente positivas, de la base a la cima la 1 (3792 ppm) y 2 (6547 ppm) coinciden con ciclos regresivos, mientras que la 3 (1836 ppm), 4 (1296 ppm) y 5 (1153 ppm) deberían corresponder al ciclo transgresivo, y finalmente la anomalía 6 (1182 ppm) indica el ciclo regresivo del nivel del mar propuesto por González-León et al. (2008), por lo cual se propone que la anomalía 5 sea correlacionable con las concentraciones identificadas en la Caliza Mural del área de Cerro de Oro, aunque sea de menor proporción (718 ppm), debido a la lejanía de la roca fuente. Durante el aumento del nivel del mar se promueve el enriquecimiento de Ba en los sedimentos resultantes y la caída del nivel promueve la afluencia de material detrítico y en consecuencia condiciones mas altas de Ba en la cuenca de depósito (Schroeder et al., 1997), ya que la fuente detrítica del Ba puede venir en forma de feldespatos (celsian) o minerales arcillosos (Singh, 1978; Kumar et al., 1995).

Para tratar de entender el origen del Ba en las calizas estudiadas es importante mencionar que La Caliza Naco Paleozoica que esta bien expuesta en el área de Bisbee Arizona contiene mineralización intrusiva de sulfuros dominada por pirita, seguida de minerales de plomo y zinc (Bryant y Metz, 1966). Por otro lado, las exposiciones de caliza masiva del miembro Horquilla del grupo Naco que se encuentra cerca del área de Bisbee y también alberga depósitos en forma de vetillas de barita (Stewart y Pfister, 1960). La mineralización consiste en un entrelazamiento de barita *granular* y sílice en el que se producen encapsulamientos de barita pura. Además, contiene pequeños racimos esporádicos de pirita en las fracturas que se formaron debido a los fluidos hidrotermales. Las rocas graníticas y volcánicas expuestas en el norte de Sonora tienen un contenido de Ba más bajo (<500 ppm; <1000 ppm; respectivamente). Por lo tanto, en base a las inferencias anteriores, se interpreta



que la presencia de una mayor concentración de Ba en la Caliza Mural (picos 1 a 5) en Rancho San José y la anomalía positiva identificada en Cerro de Oro fueron contribuidos por los minerales de barita de la Caliza Naco, a través de procesos de meteorización y depositación por fuentes extra cuenca (Figura 27).

### ***Posibles fuentes de REE***

Zhao et al., (2018) menciona que se ha establecido que pequeñas cantidades de detritos (por ejemplo, 1-2%) podrían eliminar las anomalías características, lo que da como resultado patrones uniformes con anomalías reducidas de La, Ce y Eu, así como valores no comunes de agua marina de Y/Ho. Las concentraciones de Al, Si, Th, Pb y Zr, son útiles para determinar el grado de contaminación por partículas terrestres (Webb y Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004; Zhao y Zheng, 2014, 2015; Madhavaraju et al., 2016) y una correlación positiva entre  $\Sigma$ REE y los indicadores se esperaría si existiera una contaminación de detritos. Las rocas carbonatadas de la Caliza Mural muestran una correlación de  $\Sigma$ REE vs  $Al_2O_3$  ( $r=0.67$ ;  $n=11$ ). Adicionalmente, el contenido de  $Al_2O_3$  es también correlacionado con las concentraciones de Th y Sc ( $r=0.94$ ;  $r=0.97$ ;  $n=11$ , respectivamente). La correlación observada entre  $\Sigma$ REE con el contenido de  $Al_2O_3$ ;  $Al_2O_3$  con Th y Sc sugiere estadísticamente una significativa contaminación de arcillas en las calizas. Las calizas de la cañada Los Tubos muestran valores de  $Al_2O_3$  con un promedio de 2.11%, el cual es alto comparado con los valores promediados del contenido siliciclástico en rocas carbonatadas (0.42%; Veizer, 1983).

El holmio (Ho) e itrio (Y) se comportan químicamente similares en carga y radio iónico, pero el Ho es captado por las partículas suspendidas, mientras que el Y permanece en el agua de mar (Nozaki et al., 1997). La química de los sedimentos libre de contaminación generalmente muestra proporciones de Y/Ho entre 44 y 74. Pero las contaminaciones debidas a detritos terrestres y cenizas volcánicas tienen valores de Y/Ho condriticos bastantes constantes con proporciones de ~28. En el área de Cerro de Oro se tienen valores que van entre (23.15 a 36.7 con un promedio 28.48,  $n=11$ ).

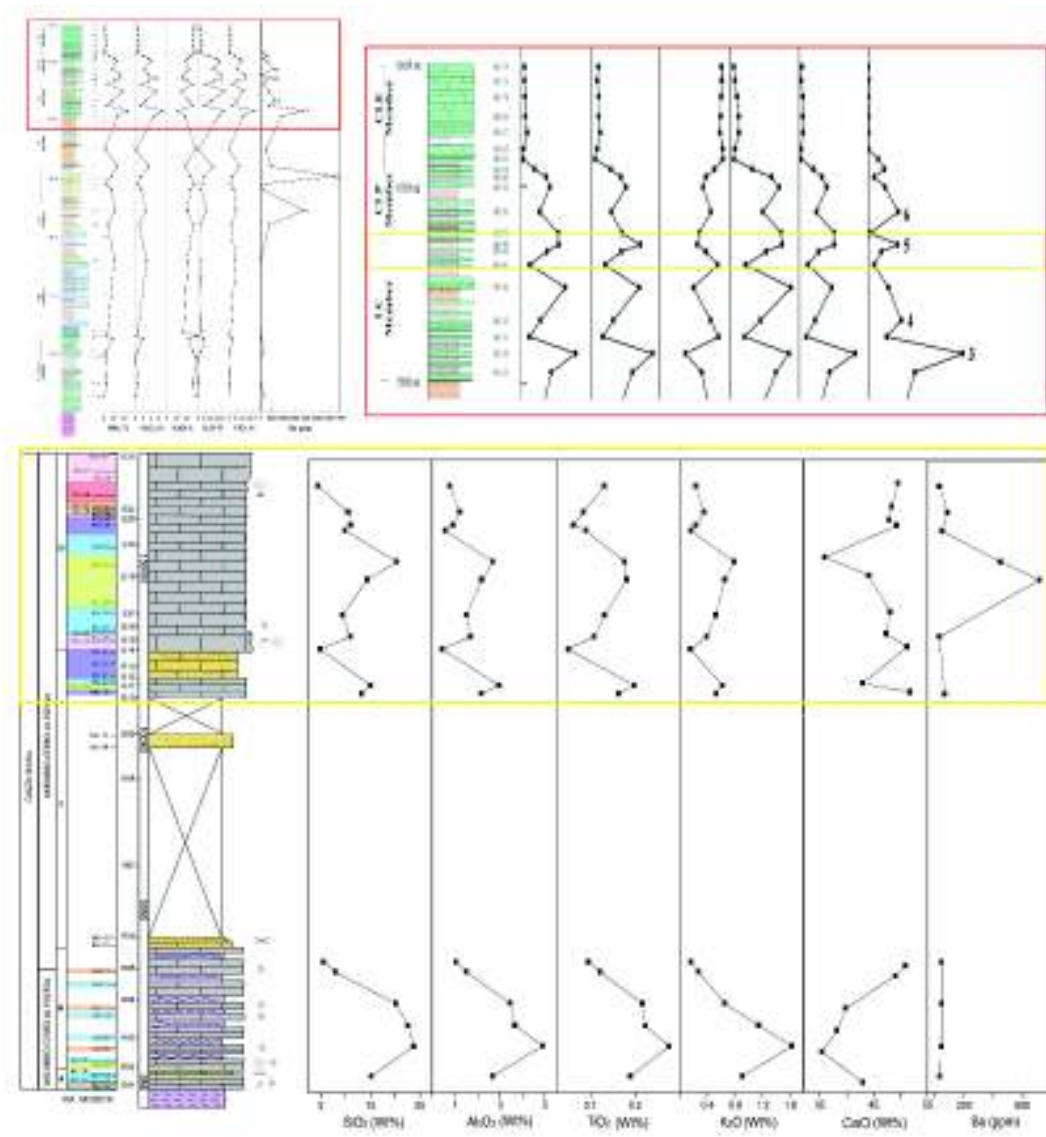


Figura 27. Anomalías de Bario vs las identificadas en Rancho Búfalo (Madhavaraju et al., 2020).

Los efectos fraccionarios de LREE/HREE en ambientes marinos modernos y antiguos, pueden ser evaluados examinando las proporciones de Er/Nd (De Baar et al., 1988; German y Elderfield, 1989). Las proporciones de Er/Nd en las rocas carbonatadas de la Caliza Mural varían entre (0.08-0.13 ppm; n=11), las cuales son similares a los valores propuestos por Bellanca et al. (1997) (Er/Nd=0.12), indicando la posible frecuencia de materiales terrígenos y procesos diagenéticos menores a 0.1 (German y Elderfield, 1990; Bellanca et al., 1997). Los valores de Er/Nd de agua de mar normal son aproximadamente de 0.27 (De Baar et al., 1988).

Muchos carbonatos modernos (particularmente los constituídos por esqueletos de moluscos) son contaminados por ferromagnesianos presentes en la corteza (Palmer, 1985) mostrando afinidad e incorporación desproporcionadamente de REE (Bau et al., 1996). Las calizas de este estudio presentan una ligera correlación positiva entre  $\Sigma$ REE y contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r=0.57$ ;  $n=11$ ). Todas las muestras recolectadas en el área de la cañada Los Tubos muestran valores altos en el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.69-3.41%), al ser comparadas con las concentraciones promedio de carbonatos con Fe (0.38%; Veizer, 1983). En general el valor promedio de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de 1.57% en las calizas del área de Cerro de Oro, comportándose fuera del rango promedio de carbonatos, lo que sugiere que la diagénesis de este óxido puede estar influyendo en los controles de los parámetros de REE. En la petrografía se observó que la mayoría de las muestras contienen manchas de óxido (Figura 28) y al correlacionar este elemento con los indicadores de aporte terrígeno, se obtuvo como resultado que se agregaron a las rocas en la misma fase, lo que indica la posible contaminación de carbonatos por ferromagnesianos presentes en la corteza.

Las rocas sedimentarias antiguas han sido consideradas como fuentes de REE representativas de ambientes de depósito sedimentarios debido a las anomalías percibidas por alteraciones diagenéticas (Holser, 1997). Reynard et al. (1999) sugirió que las fosforitas sedimentarias muestran particularmente alteraciones diagenéticas con parámetros de (REE). Los REE incorporados en los fosfatos son alterados fácilmente por la diagénesis (German y Elderfield, 1990; Reynard et al., 1999). Las calizas mostraron una correlación positiva entre  $\Sigma$ REE's y  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r=0.65$ ;  $n=11$ ), sin embargo, el esquema de concentración de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contra los valores de  $\text{Pr}_N/\text{Yb}_N$  no muestran correlación ( $r=0.41$ ;  $n=11$ ). La mayoría de las calizas tiene concentraciones bajas de P (<100 ppm, solo dos tienen 200 ppm). Por lo que es improbable determinar la presencia de cantidades menores de P pudiendo afectar los parámetros de REE en estas calizas.

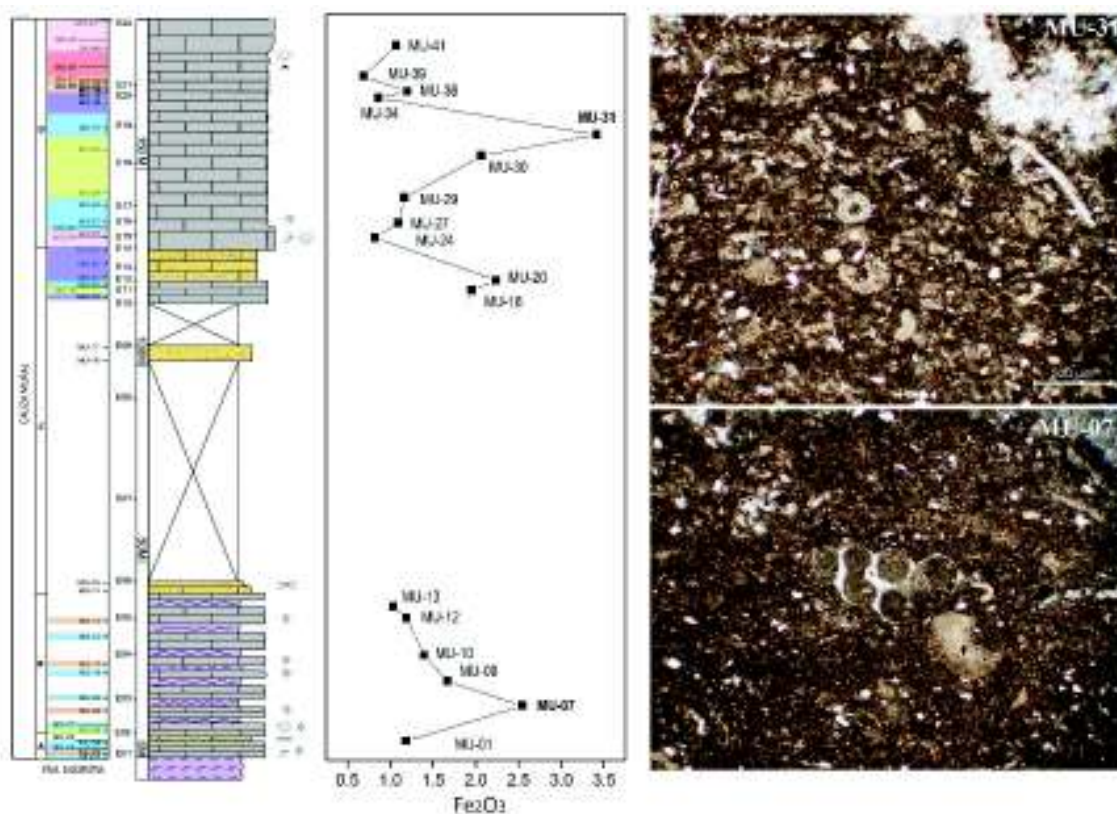


Figura 28. Curva detallada de concentración de  $Fe_2O_3$  e imágenes petrográficas mostrando el contenido de óxidos.

### 6.1.5. Discusión isotopos de C y O

En la Figura 29 presenta el diagrama cruzado de  $\delta^{13}C$  y  $\delta^{18}O$ . Los isótopos de carbono son menos afectados por la diagénesis que los isótopos de oxígeno (Hudson, 1977; Banner y Hanson, 1990; Marshall, 1992; Frank et al., 1999), debido al efecto amortiguador del carbono de carbonato en el sistema diagénético (Price et al., 2008). Los valores de  $\delta^{18}O$  varían de -4.0 ‰ a -6.0 ‰ PDB en carbonatos pelágicos de latitudes bajas (Scholle y Arthur, 1980). Los carbonatos pelágicos y hemipelágicos de latitudes altas generalmente exhiben  $\delta^{18}O$ , que varía de +0.5 ‰ a -1.5 ‰ PDB en los carbonatos aptianos-albianos (Clarke y Jenkyns, 1999). En el área de Cerro de Oro se encuentran valores entre -1.84 ‰ a -20.94 ‰, de los cuales solo uno se encuentra dentro del rango normal (MU-34). Se ha establecido que los carbonatos con valores de  $\delta^{18}O$  tan bajos como -25 ‰ aún pueden registrar las señales primarias de carbonato  $\delta^{13}C$  en lugar de una alteración posterior (Kennedy et al., 2008; Zhao y Zheng, 2010; Wang et al., 2014b; Zhao et al., 2018).

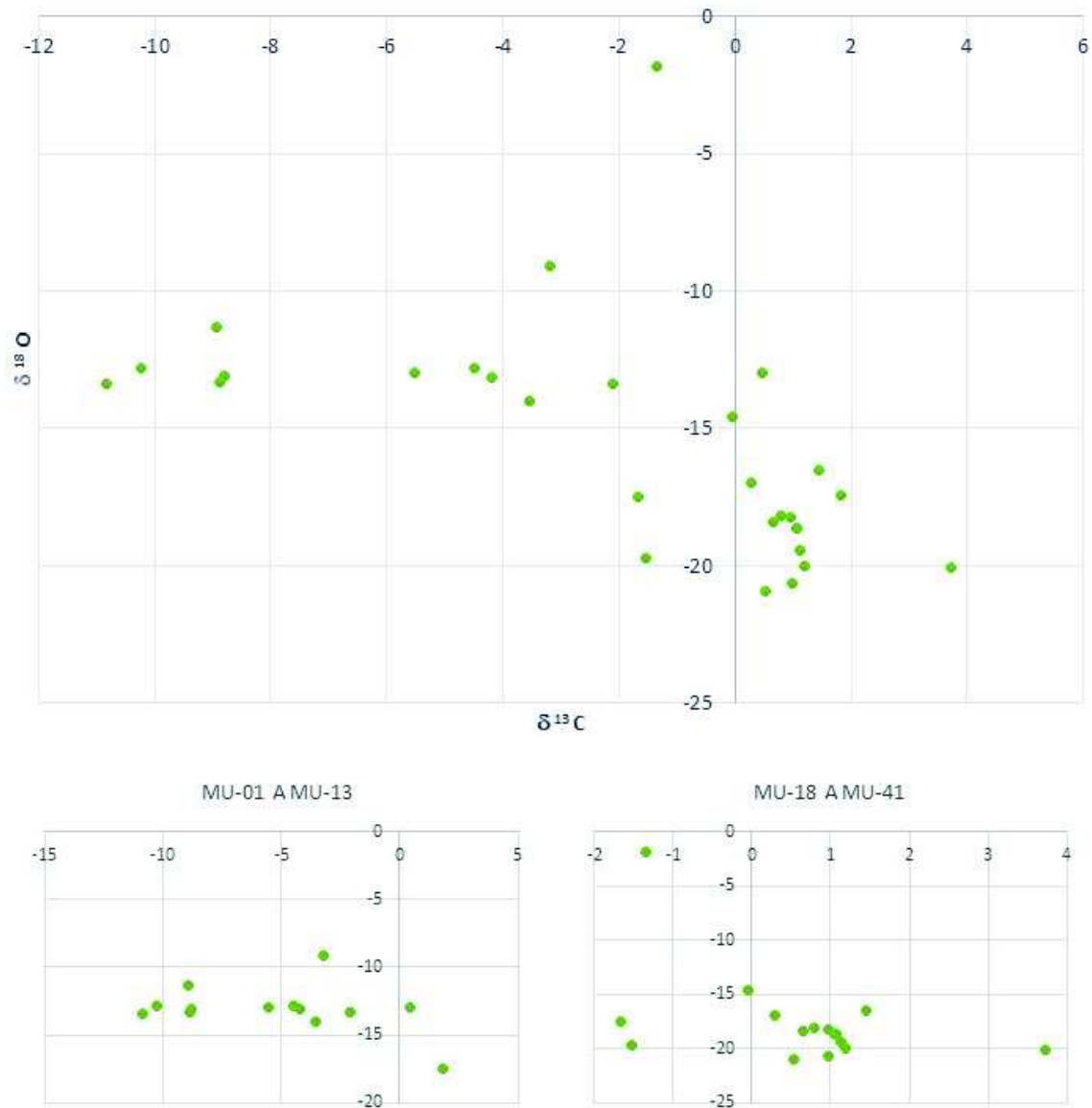


Figura 29. Relación de  $\delta^{13}C$  y  $\delta^{18}O$ . Coeficiente de correlación -0.53.

Las variaciones en las composiciones de  $\delta^{18}O$  pueden deberse a fluctuaciones en las composiciones de línea base marina local, posiblemente relacionadas con el clima. Los valores más negativos de  $\delta^{18}O$  están relacionados con la salinidad y las temperaturas (Hudson, 1977; Madhavaraju et al., 2013), lo que sugiere que la cementación tuvo lugar principalmente bajo condiciones de enterramiento y/o meteóricas. Durante la diagénesis, la calcita original puede haber sido alterada por la calcita precipitada en el entorno diagenético,



ya sea durante la sepultación o en el fondo del mar (Fisher et al., 2005; Madhavaraju et al., 2017).

Los valores isotópicos de oxígeno negativos significativos observados en la sección Cerro de Oro pueden estar relacionados con la modificación diagenética, la cual principalmente se observa a lo largo de la columna, pero principalmente los valores más negativos ocurren a partir de la MU-18, esta diagénesis también está indicada en las observaciones petrográficas.

En la Sierra San José, Madhavaraju et al (2015) identifico valores bajos de  $\delta^{18}\text{O}$  (-18.6 ‰) que ocurren en la parte inferior del miembro Cerro la Espina, y se estableció que probablemente esté relacionado con un cambio repentino en las condiciones de sedimentación y/o debido a los efectos de la diagénesis meteórica temprana. Dickson (1992) expuso que las rocas afectadas por este proceso pueden tener valores entre -15‰ a -2‰. Las calizas marinas afectadas por la diagénesis en general poseen valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más negativos (Morse & Mackenzie, 1990; Land, 1970) porque la cementación y/o recristalización comúnmente tiene lugar en fluidos agotados en  $\delta^{18}\text{O}$  con respecto al agua de mar (por ejemplo, agua meteórica) o en temperaturas elevadas (condiciones de enterramiento) (Madhavaraju et al., 2015; 2018), posiblemente por esta misma razón se observan estos valores tan negativos en el área de Cerro de Oro.

En cuanto a los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se puede observar que 13 muestras tienen valores entre los rangos de los carbonatos aptianos-albianos (principalmente por encima de 0 y por debajo de + 3 ‰; Follmi et al., 1994, 2006; Menegatti et al., 1998 ; Bralower et al., 1999; Herrle et al., 2004; Wissler et al., 2004; Madhavaraju et al., 2015) y una es superior a tres, mientras que el resto tiene valores negativos, los cuales se encuentran en el rango normal y corresponden a la composición original del agua de mar, mientras que las muestras con los valores menos positivos y negativos indican perturbación en su composición isotópica de carbono.

La excursión isotópica positiva observada en las partes media y alta de la sección de Cerro de Oro indica el impacto creciente de la producción primaria en la zona fótica, con tasas de enterramiento orgánico asociadas que exceden las de su mineralización oxidativa de materia orgánica (Kump y Arhur, 1999). Las variaciones en las firmas  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos marinos poco profundos se usan ampliamente para interpretar las variaciones primarias en el

agua de mar  $\delta^{13}\text{C}$  durante el Cretácico Temprano (Jenkyns, 1995; Vahrenkamp, 1996; Grötsch et al., 1998; Granier, 2012, 2014). Además, la falta de correlación entre  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  y Mn y Sr, sugieren que las calizas de la sección Cerro de Oro exhiben firmas de isótopos de carbono primarios.

En la cañada Los Tubos se pudieron reconocer excursiones significativas de carbono, las cuales fueron importantes para reconocer los puntos de inflexión y determinar posibles eventos oceánicos anóxicos (OEA) específicamente 1b, el cual es dividido en 4 sub-eventos: sub-evento Jacob, sub-evento Kilian, sub-evento Paquier y sub-evento Leenhardt. Debido a que la sección tiene un espesor de 118 metros, se hizo una recolección de muestras limitada, lo que restringe observar y tener una columna isotópica detallada para reconocer los sub-eventos, sin embargo, con la quimioestratigrafía se puede comparar con secciones previamente estudiadas e identificar el OEA 1b (Figura 30).

Los valores negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  se deben principalmente a la producción biogénica de  $\text{CO}_2$  en el suelo (Cerling y Hay, 1986) e indican exposición subaérea, debido a la incorporación de isótopos de carbono más ligeros del dióxido de carbono en el suelo y la descomposición de la materia terrestre (Hudson, 1977; Madhavaraju et al., 2015).

## 6.2 Conclusiones

En la sección estudiada de la cañada Los Tubos se reconoció la alternancia de areniscas, lutitas y calizas, posteriormente predominan las rocas carbonatadas en mayores espesores, así como packstones y boundstones de rudistas y orbitolinas, indicando posiblemente un ambiente somero en la base y con mayor profundidad en la cima, que pertenecen a la Caliza Mural.

En la sección estudiada se reconocieron 6 microfacies con texturas desde mudstone a boundstone, pero principalmente wackestone, además se identificaron grupos de fósiles como foraminíferos planctónicos y bentónicos, ostrácodos, moluscos, bivalvos y algas.

El análisis de microfacies permitió determinar la paleobatimetría de las rocas, que indican que se depositaron en un ambiente que va desde el nerítico interior hasta margen de plataforma con corrientes de turbidez. La microfacies 1 representa un ambiente del

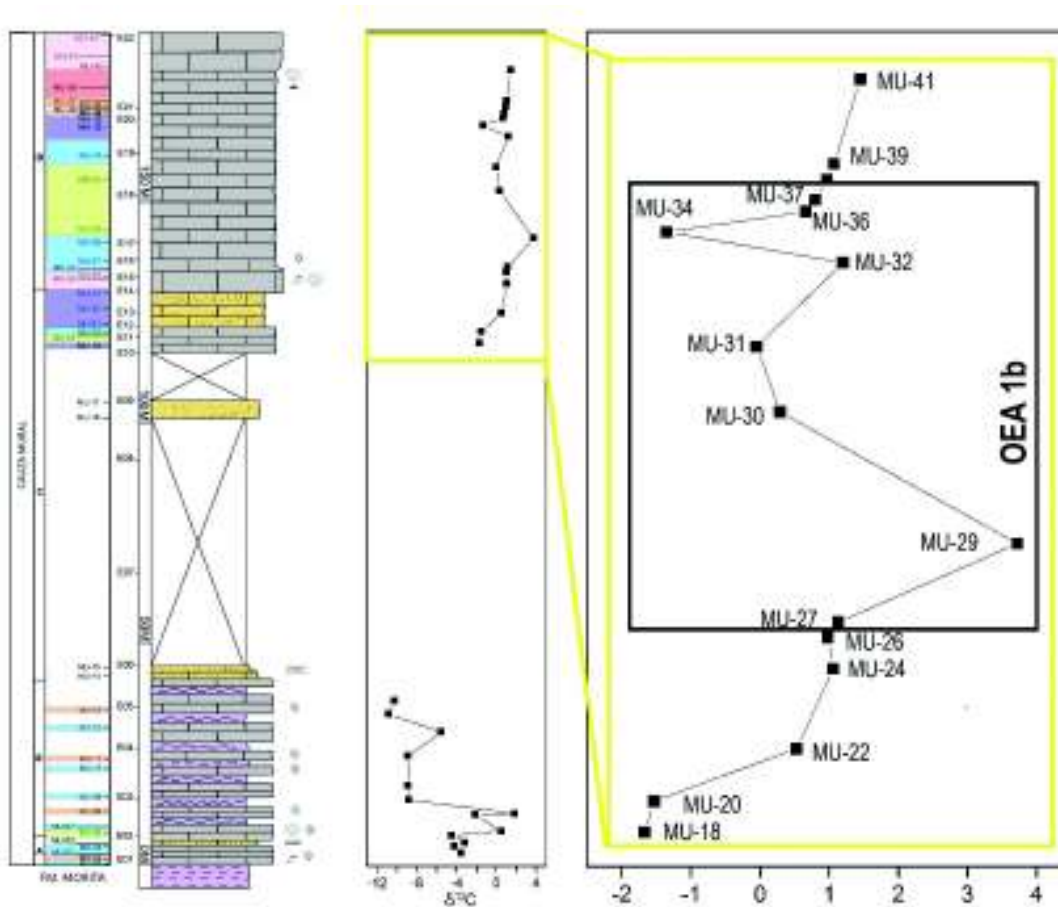


Figura 30. Curva detallada isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  y ubicación del evento oceánico anóxico 1b (OEA 1b).

nerítico medio a nerítico exterior, pasando por zona lagunar, con indicadores de corrientes de turbidez, reflejado en el retrabajo de los miliolidos y la presencia de intraclastos. La microfacies 2, representa un ambiente somero, que va desde nerítico interior a medio, principalmente con textura packstone, donde predominan los intraclastos. La microfacies 3 posiblemente fue depositada en un ambiente con estadios diferenciales de energía, ya que se caracteriza por texturas mixtas mudstone-wackestone y wackestone-packstone, además de la presencia de miliolidos retrabajados y oolitas, la que representa un depósito que va desde nerítico interior a medio. La microfacies 4, esta representada por organismos circulares que posiblemente son esponjas, además de la presencia de foraminíferos planctónicos y bentónicos, lo que representa un ambiente nerítico exterior a talud. En la microfacies 5 dominan organismos como rudistas y algas, con texturas packstone y boundstone que se interpretan de un ambiente de margen de plataforma, específicamente arrecifal. En la

microfacie 6 se observo principalmente cortes de orbitolina en una textura packstone que representa un ambiente que va del neritico exterior a margen de plataforma.

En cuanto la firma de agua marina, puede ser enmascarada por contaminantes como, partículas terrígenas, oxidos de Fe y Mn o tambien por la presencia de fosfatos. Los patrones de REE del área de Cerro de Oro no registran las caracteriticas comunes, en su mayoría se comportan de manera uniforme con ligero agotamiento en LREE, con anomalías enriquecidas de Ce, las cuales presentan correlaciones significativas con los indicadores de procesos de captación de aguas profundas y aporte detrítico, pero la litología y los estudios previos determian que la Caliza Mural se depositó en un ambiente somero y los procesos de captación ocurren a profundidad e indica que estas anomalías se deben posiblemente al aporte detrítico, asi como las anomalías positivas de Eu que probablemente se obtuvieron debido a las variaciones en el contenido de feldespatos, confirmada con el análisis petrográfico donde dos de las rocas clásticas recolectadas se reconocen como arcosas, además las bajas concentraciones de Y/Ho sugieren tambien el aporte de material terrígeno. Dicho lo anterior y considerando las altas concentraciones de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , Th y Sc, se sugiere que el aporte detrítico juega un papel importante en la geoquímica de las rocas carbonatas de Cerro de Oro, además del porcentaje de cuarzo observado en el análisis petrográfico, y se ha establecido que pequeñas cantidades de contaminación de detritos puede alterar las anomalías elementales de los patrones, por lo que, como en el caso del área de estudio, dificulta el rastreo de los fluidos que afecta la secuencia carbonatada.

Las rocas carbonatadas presentan características de haber sufrido diagénesis temprana, como lo indicó el análisis petrográfico, la presencia de dolomita, la alta concentracion de  $Fe_2O_3$  y los valores anormalmente bajos de  $\delta^{18}O$ , sin embargo, la falta de correlacion de  $\delta^{18}O$  vs  $\delta^{13}C$  y de Mn vs Sr, confirma que se trata de un bajo grado y demuestra que se conservaron los datos primarios de isotopo de carbón, con lo que se pudo identificar de manera general el evento oceánico anoxico 1b.

Por lo tanto, el comportamiento de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  Y  $K_2O$  a lo largo de la columna estratigráfica, el enriquecimiento y comportamiento de REE, la no distintiva firma de agua marina, las tres transgresiones propuestas por [González et al. \(2008\)](#), la identificación de microfacies reflejada en el diagrama con zonas de facies estándar para una plataforma carbonatada de [Flügel \(1982\)](#) y la bioestratigrafía en la que claramente se observa el cambio

en el comportamiento de los organismos a partir de la muestra MU-13, indica el posible aumento en el nivel del mar así como, las concentraciones distintivamente altas de Ba en la cima de la columna estratigráfica que consideran la posible transgresión en la sección cañada Los Tubos, y la identificación de los foraminíferos sugiere que esta sección pertenece a una transición entre los miembros Cerro La Puerta y Cerro La Espina, pero que no se puede apreciar claramente el límite de cada una, debido a la no exposición de afloramientos en el área. La secuencia se depositó en un ambiente de plataforma carbonatada restringida, lo que justifica la contaminación de detritos y refleja los cambios en el nivel del mar, además la presencia de los microorganismos identificados indican que esta sección tiene una edad del Albiano.

## **INFRAESTRUCTURA DISPONIBLE Y RECURSOS FINANCIEROS**

Los óxidos mayores, elementos trazas, incluyendo tierras raras se analizarán con apoyo del Proyecto titulado “Procedencia y marco tectónicos de las rocas siliciclásticas del Grupo Antimonio, Sonora: Enfoque desde la geoquímica y geocronología” se solicitaron para apoyo de financiamiento por PAPIIT, DGAPA (enero 2018 – diciembre 2020). Isótopos del carbono y oxígeno se analizarán con apoyo del colaborador del Dr. Madhavaraju Jayagopal (Colaborador: Prof. A.N. Sial, Brazil). Isótopos de estroncio se analizarán con apoyo del colaborador Dr. Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado y el Dr. Lang Farmer del Laboratorio de Geoquímica de Isótopos de Estroncio de la Universidad de Colorado Boulder.

Se solicitó para apoyo de financiamiento a PAPIIT, DGAPA de la UNAM (Enero 2018 – Diciembre 2020) por el Dr. Madhavaraju Jayagopal.

## **Capítulo VII. REFERENCIAS CITADAS**

- Allwood, J. M., Cullen, J. M., Milford, R. L., 2010. Options for achieving a 50% cut in industrial carbon emissions by 2050
- Anderson, R., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1983, Removal of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{Pb}$  at ocean margins: Earth and Planetary Science Letters, 66, 73-90



- Armstrong-Altrin, J.S., Verma, S.P., Madhavaraju, J., Yong Il Lee, Ramasamy, S., 2003. Geochemistry of Upper Miocene Kudankulam limestones, southern India. *International Geology Review*, 45, 16-26.
- Arthur, M.A., Brumsack, H.J., Jenkyns, H.C., Schlanger, S.O., 1990. Stratigraphy, geochemistry and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences. In: *Cretaceous Resources, Events and Rhythms*, edited by Ginsburg, R.N., Beaudin, B., Kluwer Academic, Norwell, 75-119.
- Arthur, M.A., Dean, W.E., Schlanger, S.O., 1985. Variations in global carbon cycling during the Cretaceous related to climate, volcanism, and changes in atmospheric CO<sub>2</sub>. *A.G.U. Monograph*, 32, 504-529.
- Arthur, M.A., Kump, L., Dean, W.E., Larson, R., 1991. Superplume?, Supergreenhouse?. *EOS*, 72, 301.
- Arthur, M.A., Premoli Silva, I., 1982. Development of wide-spread organic carbon-rich strata in Mediterranean Tethys, in Schlanger, S.O., Cita, M.B., (eds.), *Nature and Origin of Cretaceous Carbon-rich Facies*. Academic Press, London, 7-54.
- Banner, J.L., Hanson, G.N., 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Philadelphia, vol. 54, p. 3123-3137
- Barnes, U.C., Cochran, J.R., 1990, Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance: *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 94-101.
- Barron, E.J., Washington, W.M., 1982. Cretaceous climate: a comparison of atmospheric simulations with the geologic record. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 40, 103-133.
- Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical geology*, 93(3-4), 219-230.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare earth elements in the Penge and Kuruman iron formation, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79, 37-55.

- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., Hein, J.R., 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1709-1725.
- Bayon, G., German, C. R., Burton, K. W., Nesbitt, R. W., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3-4), 477-492
- Bellanca, A., Hauser, S., Neri, R., Palumbo, B., 1996. Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility. *Science of the Total Environment*, 193(1), 57-67.
- Bellanca, A., Masetti, D., Neri, R., 1997. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chemical Geology* 141, 141e152
- Berner, R.A., Lasaga, A.C., Garrels, R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*, 283, 641-683.
- Bishop, J.K.B., 1988. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter: *Nature* 332, 341–343
- Boggs, Sam., 2006. *Principles of sedimentology and stratigraphy* (4th ed). Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J
- Bolhar, R., Van Kranendonk, M. J., 2007. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Research*, 155(3-4), 229-250
- Bralower, T.J., Arthur, M.A., Leckie, R.M., Sliter, W.V., Allard, D., Schlanger, S.O., 1994. Timing and paleoceanography of oceanic dysoxic/anoxic in the Late Barremian to Early Aptian (Early Cretaceous). *Palaaios*, 9, 335-369.
- Bralower, T.J., Cobabe, E., Clement, B., Sliter, W.V., Osburn, C.L., Longoria, J., 1999. The record of global change in mid-Cretaceous (Barremian-Albian) sections from the Sierra Madre, Northeastern Mexico. *Journal of Foraminiferal Research*, 29, 418-437.
- Bralower, T.J., Sliter, W.V., Arthur, M.A., Leckie, R.M., Allard, D., Schlanger, S.O., 1993. Dysoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous), in *The Mesozoic*

- Pacific: Geology, Tectonics and Volcanism, Pringle, M.S. (ed.). Geophysical Monography Series, AGU, Washington, D.C., 77, 3-37.
- Brasier, M. D., Dorjnamjaa, D., Lindsay, J. F., 1996. The Neoproterozoic to early Cambrian in southwest Mongolia: an introduction. *Geological Magazine*, 133(4), 365-369
- Bryant, D.G., Metz, H.E., 1966. Geology and ore deposits of the Warren mining district: in *Geology of the Porphyry Copper Deposits, Southwestern North America*: University of Arizona Press. Tucson, Arizona. 189–204.
- Byrne, R. H., Liu, X., Schijf, J., 1996. The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17), 3341-3346
- Castro-Rodríguez, A.A., Morfin-Velarde, S., 1988, *Geología de la carta Rayón, con énfasis en el área de Cerro de Oro, Sonora central: Hermosillo, Sonora, México*, Universidad de Sonora, Departamento de Geología, Tesis de Licenciatura, 99.
- Cerling, T.E., Hay, R.L., 1986. An isotopic study of paleosol carbonates from Olduvai Gorge. *Quaternary Research*, Seattle, vol. 25, 63-78.
- Clarke, L. J., Jenkyns, H. C., 1999. New oxygen isotope evidence for long-term Cretaceous climatic change in the Southern Hemisphere. *Geology*, 27(8), 699-702
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12: 133-149.
- Cullers, R.L., 2002. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology* 191, 305-327
- Cullers, R. L., Graf, J. L., 1984. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks—ore petrogenesis. In *Developments in geochemistry*. Elsevier, Vol. 2, 275-316.
- Damon, P.E., Shafiqullah, M., Roldán-Quintana, J., Cochemé, J.J., 1983. El Batolito Laramide (90-40 Ma) de Sonora, XV Convención Nacional de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Guadalajara, Jalisco, Mexico, Libro de resúmenes, 63-65.

- De Baar, H.J.W., German, C.G., Elderfield, H., Van Gaans, P., 1988. Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1203-1219.
- De Baar, H.J.W., Schijf, J., Byrne, R.H., 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 28, 357-373
- Dehairs, F., Stroobants, N., Goeyens, L., 1991. Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean. *Marine Chemistry* 35, 399–410.
- Dehairs, F., Baeyens, W., Goeyens, L., 1992. Accumulation of suspended barite at mesopelagic depths and export production in the Southern Ocean. *Science* 258, 1332–1335.
- Dickson, J.A.D., 1992. Carbonate mineralogy and chemistry. In: Tucker., M.E, Wringht., V.P., eds., *Carbonate sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, London, 284-313.
- Dott, R. H. (1964). Wacke, graywacke and matrix; what approach to immature sandstone classification?. *Journal of Sedimentary Research*, 34(3), 625-632
- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Appriou, P., Gamo, T., 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 627-643
- Dumble, E. T., 1900. Notes on the geology of Sonora, Mexico. *Am. Inst. Mining Engineers*, 29, 122-152.
- Dunham, R.J., 1962, Classification of carbonate rocks according to depositional texture, in Ham, W.E., ed., *Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 1, 108–121
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediments: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163–181.
- Eagle, M., Paytan, A., Arrigo, K.R., vanDijken, G., Murray, R.W., 2003. A comparison between excess barium and barite as indicators of carbon export. *Paleoceanography* 18, 1-13.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A325, 105-126.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214e219

- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971-991.
- Embry, A. F., Y Klovan, I. E. 1971. A late Devonian reef tract of northeastern Banks Island, NW Territories. *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 19,730-781.
- Erba, E., Larson, R.L., 1991. Nannofossils and superplumas. *EOS*, 72, 301.
- Erbacher, J., Thurow, J., Littke, R., 1996. Evolution patterns of radiolarian and organic matter variations: A new approach to identify sea level changes in mid-Cretaceous pelagic environments. *Geology*, 24, 499-502.
- Erbacher, J., Huber, B.T., Norris, R.D., Markey, M., 2001. Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period. *Nature*, 409, 325-327.
- Fisher, J.K., Price, G.D., Hart, M.B., Leng, M.J., 2005. Stable isotope analysis of the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event in the Crimea: *Cretaceous Research*, 26, 853-863.
- Föllmi, K.B., Weissert, H., Bisping, M., Funk, H., 1994. Phosphogenesis, carbon-isotope stratigraphy, and carbonate-platform evolution along the Lower Cretaceous northern Tethyan margin. *Geological Society of America Bulletin*, Boulder, vol. 106, 729-746.
- Föllmi, K.B., Godet, A., Bodin, S., Linder, P., 2006. Interaction between environmental  $\delta^{13}C$  change and shallow water carbonate buildup along the northern Tethyan margin and their impact on the Early Cretaceous carbon isotope record. *Paleoceanography* 21, 1-16.
- Flügel, E., 1982, *Microfacies Analysis of Limestones*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 633.
- Flügel, E., 2004. *Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application*, 976. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag
- Flügel, E., 2010. *Microfacies of Carbonate Rocks, Analysis, Interpretation and Application*. Springer-Verlag, Berlin.
- Frank, T.D., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1999. Diagenesis of Lower Cretaceous pelagic carbonates, North Atlantic: paleoceanographic signals obscured. *Journal of Foraminiferal Research*, Lawrence, vol. 29, 340-351.



- Francois, R., Honjo, S., Manganini, S.J., Ravizza, G.E., 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 289–303.
- Frimmel, H. E., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chemical Geology*, 258(3-4), 338-353.
- García y Barragán, J.C., y Jacques-Ayala, César, 2011, Estratigrafía del Cretácico de Sonora, México, in Calmus, Thierry, ed., Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 118, cap. 5, 113–199.
- German C. R., Elderfield E., 1989. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 256–257.
- German, C.R., Elderfield, H., 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography* 5, 823-833.
- German, C.R., Hergt, J., Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS ventfield, 218N East Pacific rise. *Chemical Geology* 155, 65-75.
- German, C.R., Holliday, B.P., Elderfield, H., 1993. A geochemical study of metalliferous sediment from the TAG hydrothermal mound, 26080 N, mid-Atlantic ridge. *Journal of Geophysical Research* 98, 9683-9692
- Glumac, B., Walker, K. R., 1998. A Late Cambrian positive carbon-isotope excursion in the Southern Appalachians; relation to biostratigraphy, sequence stratigraphy, environments of deposition, and diagenesis. *Journal of Sedimentary Research*, 68(6), 1212-1222
- Goldstein, S. J., Jacobsen, S. B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1), 35-47
- Gómez-Valencia, A. M., Vidal-Solano, J. R., López Martínez, M., Vega Granillo, R., Pallares, C., 2015. Petrografía, geoquímica y geocronología del magmatismo orogénico en Rayón: Características petrológicas de los últimos magmas asociados a la subducción en Sonora, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32(2), 219-238.
- González-León, C.M., 1994. Early Cretaceous tectono-sedimentary evolution of the southwestern margin of the Bisbee Basin. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 11, 139-146.

- González-León, C.M., Jacques-Ayala, C., 1988, Estratigrafía de las rocas cretácicas del área de Cerro de Oro, Sonora central: Universidad de Sonora, Departamento de Geología, Boletín, v. 5, 1–23.
- Gonzalez-León, C.M., Scott, R.W., Loser, H., Lawton, T.F., Robert, E., Valencia, V.A., 2008. Upper Aptian-Lower Albian Mural Formation: stratigraphy, biostratigraphy and depositional cycles on the Sonoran shelf, northern Mexico. *Cretaceous Research* 29, 249-266.
- Granier, B., 2012. Geochemical correlations of Shu'aiba sections: Stop trusting the trends! In: Gawlick, H.J., Missoni, S., eds., *Sedimentology in the hearth of the Alps*. CD-ROM, 29th IAS Meeting of Sedimentology, 10th-13th September, Schladming, 361 (abstract).
- Granier, B., 2014. Comment on "Early Aptian paleoenvironmental evolution of the Bab Basin at the southern Neo-Tethys margin: Response to global-carbon cycle perturbations across Ocean Anoxic Event 1a" by K. Yamamoto et al.- *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Washington, vol. 15, n. 5, 2086-2090.
- Greaves, M.J., Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry* 68, 31-38.
- Griffith E.M., Paytan A., 2012. Barite in the ocean - occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology* 59, 1817–1835.
- Grötsch, J., Billing, I., Vahrenkamp, V., 1998. Carbon-isotope stratigraphy in shallow water carbonates: implications for Cretaceous black-shale deposition. *Sedimentology*, Oxford, vol. 45, 623-634.
- Haley, B. A., Klinkhammer, G. P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6), 1265-1279.
- Hays, J.D., Pitman, W.C., III., 1973. Lithospheric plate motion, sea level changes and climatic and ecologic consequences. *Nature*, 246, 18-22.
- Herrle, J.O., Kobler, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H., Hemleben, C., 2004. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): a stratigraphic tool for pleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 218, 149-161.
- Holser, W.T., 1997. Evaluation of the application of rare earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 132, 309-323.

- Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of Geological Society of London*, London, vol. 133, p. 637-660.
- Hudson, J. D., Anderson, T. F., 1989. Ocean temperatures and isotopic compositions through time. *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, 80(3-4), 183-192
- Jacques-Ayala, C., 1992. Stratigraphy of the Lower Cretaceous Cintura Formation, Sierra El Chanate, northwestern Sonora, Mexico. *Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Instituto de Geologia, Revista* 10, 129-136.
- Jenkyns, H.C., 1995. Carbon isotope stratigraphy and paleoceanographic significance of the Lower Cretaceous shallow-water carbonates of Resolution Guyot, Mid-Pacific Mountains. *Scientific Results of the Ocean Drilling Program*, 143, 99-104.
- Jenkyns, H.C., Gale, A.S., Corfield, R.M., 1994. Carbon and oxygen-isotope stratigraphy of the English chalk and Italian scaglia and its paleoclimatic significance. *Geological Magazine*, 131, 1-34.
- Jones, C.E., Jenkyns, H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and sea floor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, 301, 112-149.
- Kamber, B.S., Webb, G.E., 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2509-2525
- Kasten, S., Ruehlemann, C., Haese, R.R., Zabel, M., Mulitza, S., Funk, J., Schulz, H.D., 1998. Barium peaks at glacial terminations in sediments of the equatorial Atlantic ocean—Relics of deglacial productivity pulses?. *Goldschmidt Conference Program Abstract*, 749–750.
- Kaufman, A. J., Knoll, A. H., 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian research*, 73(1-4), 27-49.
- Kauffman, E.G., 1977. Geological and biological overview: Western Interior Cretaceous basin. *The Mountain Geologist*, 14, 75-99.
- Kauffman, E.G., 1984. Paleobiogeography and evolutionary response dynamic in Cretaceous Western Interior seaway of North America, in Westerman, G.E.G., ed., *Jurassic-*

- Cretaceous Biochronology and Paleogeography of North America: Geological Association of Canada, Special Paper 27, 273-306.
- Keller, M., Buggisch, W., Lehnert, O., 1998. The stratigraphic record of the Argentine Precordillera and its plate-tectonic background. In: Pankhurst, R.J., Rapela, C.W. (Eds.), The Proto-Andean Margin of Gondwana. Geological Society of London Special Publication 142, 35–56.
- Kemp, R. A., & Trueman, C. N., 2003. Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: geochemical clues to the palaeoenvironment. *Sedimentary Geology*, 155(1-2), 109-127.
- Kennedy, M., Mrofka, D., & Von Der Borch, C., 2008. Snowball Earth termination by destabilization of equatorial permafrost methane clathrate. *Nature*, 453(7195), 642-645.
- Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., Mitra, A., 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from midocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5105-5113.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H., Hudson, A., 1983. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature* 305, 185-188.
- Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., 1991, Uranium in the ocean, where it goes and why: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1799-1806
- Krauskopf K. B., 1979. Introduction to Geochemistry 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill,617.
- Kumar, A., Ratha, D.S., Nandy, P., 1995. Chemical variations in the Tertiary carbonates of southwestern Kutch, Gujarat statistical approach. *Journal of the Geological Society of India* 46, 295–301.
- Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chemical Geology, Houston*, vol. 161, 181-198.
- Land, L.S., 1970. Phreatic versus vadose meteoric diagenesis of limestones: evidence from a fossil water table. *Sedimentology, Oxford*, vol. 14, 175-185.
- Larson, R.L., 1991. Latest pulse of the Earth: evidence for a mid-Cretaceous super plume. *Geology*, 19, 547-550.
- Lawton, T.F., González-León, C.M., Lucas, S.G., Scott, R.W., 2004. Stratigraphy and sedimentology of the Upper Aptian-upper Albian Mural Limestone (Bisbee Group) in northern Sonora, Mexico. *Cretaceous Research*, 25, 43-60.

- Lea D.W., Boyle E.A., 1989. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom water composition. *Nature* 338, 751-753.
- Lea D.W., Boyle E.A., 1990. Foraminiferal reconstruction of barium distributions in water masses of the glacial oceans. *Paleoceanography* 5, 719-742.
- Leleyter, L., Probst, J., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999. REE distribution pattern in river sediments: Partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 329, 45-52.
- Li, L.L., Wu, C.D., Fan, C.F., Li, J.J., Zhang, C.H., 2017. Carbon and oxygen isotopic constraints on paleoclimate and paleoelevation of the southwestern Qaidam basin, northern Tibetan Plateau. *Geoscience Frontiers* 8, 1175-1186.
- Liu, Y.G., Miah, M.R.U., Schmitt, R.A., 1988. Cerium: a chemical tracer for paleoceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1361-1371
- Longoria, J. F., y Monreal, R., 1991. Lithostratigraphy, microfacies, and depositional environments of the Mesozoic of Sierra La Nieve, Coahuila, Northeast, México. *Rev. Soc. Geol. España*, 1-31.
- Löser, H. (2011). The Cretaceous corals from the Bisbee Group (Sonora; late Barremian-early Albian): introduction and family *Aulastraeoporidae*. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 28(2), 254-261.
- Machent, P.G., Taylor, K.G., Macquaker, J.H., Marshall, J.D., 2007. Patterns of early postdepositional and burial cementation in distal shallow-marine sandstones: Upper Cretaceous Kenilworth Member, Book Cliffs, Utah, USA. *Sedimentary Geology* 198, 125-145.
- Machhour, L., Philip, J., Oudin, J.L., 1994. Formation of laminate deposits in anaerobic-dysaerobic marine environments. *Marine Geology*, 117, 287-302.
- MacLeod, K. G., Irving, A. J., 1996. Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *Journal of Sedimentary Research*, 66(5), 948-955
- MacRae, N.D., Nesbitt, H.W., Kronberg, B.I., 1992. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 109, 585-591
- Madhavaraju J., González-León C.M., 2012. Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section,



- northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 29, num 2. 478-491.
- Madhavaraju, J., González-León, C.M., Yong Il Lee., 2013. Diagenetic significance of carbón, oxygen and strontium isotopic compositions in the Aptian-Albian Mural Formation in Cerro Pimas área, northern Sonora, Mexico. *Journal of Iberian Geology* (1), 73-88
- Madhavaraju, J., González-León, C.M., Yong Il Lee., Armstrong-Altrin, J.S., Reyes-Campero, L.M., 2010. Geochemistry of Aptian-Albian Mural Formation of Bisbee Group, Northern Sonora, Mexico. Revised Manuscript Enviado a *Cretaceous Research*.
- Madhavaraju, J., Lee, Y.I., 2009. Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery Basin, southeastern India: implications on provenance and paleo-redox conditions. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 26, 380-394.
- Madhavaraju, J., Loser, H., Scott, R.W., Sandeep, S., Sial, A.N., Ramasamy, S., 2017. Petrography, geochemistry and stable isotopes of carbonate rocks, Lower Cretaceous Alisitos Formation, Los Torotes section, Baja California, Mexico. Manuscrito aceptado en *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 34, 63-77.
- Madhavaraju, J., Loser, H., Lee, Y.I., Lozano Santacruz, R., Pi-Puig, T., 2016. Geochemistry of Lower Cretaceous limestones of the Alisitos Formation, Baja California, Mexico: implications for REE source and paleo-redox conditions. *Journal of South American Earth Sciences*, 66, 149-165.
- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., 1999. Rare earth elements in limestones of Kallankurichchi Formation of Ariyalur Group, Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu. *Journal of the Geological Society of India*, 54, 291-301.
- Madhavaraju, J., Saucedo-Samaniego, J.C., Lee, Y.I., Scott, R.W., Carlos M. González-León, C.M., Ramirez-Montoya, E., Chemostratigraphy of the Lower Cretaceous Mural Limestone, Rancho Bufalo section, Sonora, Mexico: Implications for OAE 1b. Revised manuscript submitted to *Marine and Petroleum Geology* (2020).
- Madhavaraju J., Scott R.W., Lee Y.I., Bincy K.S., Gonzalez-Leon C.M., Ramasamy S., 2015. Facies, biostratigraphy, diagenesis, and depositional environments of Lower Cretaceous

- strata, Sierra San Jose section, Sonora (Mexico). *Carnets Geol.*, Madrid, vol.15, no. 10, 103-122
- Madhavaraju, J., Scott, R.W., Selvaraj, K., Lee, Y.I., Loser, H., 2020. Isotopic chemostratigraphy and biostratigraphy of Lower Cretaceous Alisitos Formation (Punta China section), Baja California, Mexico. *Geological Journal*, DOI: 10.1002/gj.3823
- Madhavaraju J., Sial, A.N, Gonzalez-leon C.M., Nagarajan R., 2012. Carbon and oxygen isotopic variations in early Albian limestone facies of the Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas*, v. 30, num 3. 526-539
- Madhavaraju, J., Yong Il Lee., 2009. Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery Basin, Southeastern India: Implications on Provenance and Paleo-redox conditions. *Revista Mexicana Ciencias Geologicas*, 26, 380-394.
- Madhavaraju J. Young Il Lee., Scott R.W., González-León C.M., Jenkyns H.C., Saucedo-Samaniego J.C., Rmasamy S., 2018., High-resolution carbonate isotopic study of the Mural Formation (Cerro Pimas section), Sonora, Mexico: implications for early Albian oceanic anoxic events. *Journal of South American Earth Sciences*. 329-345.
- Marshall, J.D., 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine*, Cambridge, vol. 129, 143-160.
- Masuzawa, T., & Koyama, M., 1989. Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophysical Research Letters*, 16(6), 503-506
- Mazumdar, A., Tanaka, K., Takahashi, T., Kawabe, I., 2003. Characteristics of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of Late Neoproterozoic successions from India. *Geochem. J.* 37, 277–289
- MacRae, N.D., Nesbitt, H.W., Kronberg, B.I., 1992. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 109, 585-591.
- Menegatti, A.P., Weissert, H., Brown, R.S., Tyson, R.V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution  $\delta^{13}\text{C}$  stratigraphy through the early Aptian “Livello Selli” of the Alpine Tethys. *Paleoceanography*, 13, 530-545

- Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minister, J.F., Charlow, J.L., 1983. Rare earth elements and uranium in high temperature solutions from East-Pacific rise hydrothermal vent field (13N). *Nature* 303, 795-797
- Monreal, R., 1994. Facies changes, unconformities, stratigraphic juxtapositions and their tectonic implications of the Cretaceous of Cerro de Oro, central Sonora, Mexico. Universidad de Sonora, Departamento de Geología, Boletín 11, 1-30.
- Monreal, R., Cano-Corona, I., Grijalva-Noriega, F. J., Montijo-González, A., & Almazán-Vázquez, E., 2011. Caracterización del Grupo Bisbee (Cretácico Inferior) en el área al sur de la sierra Basómari, Noreste de Sonora, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 63(2), 365-378
- Monreal, R., Longoria, J.F., 2000. Stratigraphy and structure of the Lower Cretaceous of Lampazos, Sonora (northwest Mexico) and its relationship to the Gulf Coast succession. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, v.84, 1811-1831.
- Montijo-González, A., Monreal-Saavedra, R., Grijalva-Noriega, F., Pérez-Ramos, O., Almazán-Vázquez, E., 2004. Petrografía de Rocas Carbonatadas, Colección Textos Académicos Núm. 42, Universidad de Sonora.
- Montijo-González, Universidad de Sonora, Departamento de Geología, Curso de Petrología de Rocas Sedimentarias con Énfasis en Rocas Carbonatadas, <http://gaia.geologia.uson.mx/academicos/>
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates. Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, vol. 48, 706.
- Murray, R.W., Ten Brink, M.R.B., Gerlach, D.C., Russ III, G.P., Jones, D.L., 1991. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan complex and Monterey Group, California: assessing REE sources to fine grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1875-1895.
- NACSN, North American Commission on Stratigraphic Nomenclature, 2005, North American Stratigraphic Code: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 89,1547-1591.
- Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Armstrong-Altrin, J.S., Nagendra, R., 2011, Geochemistry of Neoproterozoic limestones of the Shahabad Formation, Bhima Basin, Karnataka, southern India: *Geoscience Journal*, 15, 9-25.

- Nair, T.M.B., Ittekkot, V., Shankar, R., Guptha, M.V.S., 2005. Settling barium fluxes in the Arabian Sea: critical evaluation of relationship with export production. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 52, 1930–1946.
- Nath, B.N., Bau, M., Ramlingeswara Rao, B., Rao, Ch.M., 1997. Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2375-2388.
- Nath, B.N., Roelandts, I., Sudhakar, M., Plueger, W.L., 1992. Rare earth element patterns of the Central Indian Basin sediments related to their lithology. *Geophysical Research Letters* 19, 1197-1200.
- Northdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 263-283.
- Nozaki, Y., Horibe, Y., Tsubota, H., 1981, The water column distribution of thorium isotopes in the western North Pacific: *Earth and Planetary Science Letters*, 54, 203-216.
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters* 148, 329-340.
- Núñez-Useche, F., Barragán, R., Moreno-Bedmar, J. A., Canet, C., 2014. Mexican archives for the major Cretaceous oceanic anoxic events. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 66(3), 491-505.
- Palmer, M.R., 1985. Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters* 73, 285-298.
- Parekh, P.P., Moller, P., Dulski, P., 1977. Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth and Planetary Science Letters* 73, 285-298.
- Paytan, A., Kastner, M., Chavez, F.P., 1996. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite. *Science* 274, 1355–1357.
- Pearce, J. A., 1983. The role of subcontinental lithosphere in magma genesis at destructive plate margins. In: Hawkesworth, C. J., & Norry, M. J. (eds), *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Nantwich: Shiva Publications, 230-49

- Pettijohn, F. J. (1954). Classification of sandstones. *The Journal of Geology*, 62(4), 360-365.
- Piepgras, D.J., Jacobsen, S.B., 1992. The behaviour of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1851-1862.
- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle, a summary. *Chemical Geology* 14, 285-304.
- Premoli Silva, I., Erba, E., Tornaghi, M.E., 1989. Paleoenvironmental signals and changes in surface fertility in mid-Cretaceous Corg-rich pelagic facies of the fucooid mares (central Italy). *Geobios Memoir Special*, 11, 225-236.
- Price, G.D., Dashwood, B., Taylor, G.K., Kalin, R.M., Ogle, N., 2008. Carbon isotope and magnetostratigraphy of the Cretaceous (Barremian-Aptian) Pabellon Formation, Chañarcillo Basin, Chile. *Cretaceous Research*, London, vol. 29, 183-191.
- Ramkumar, M., Harting, M., Stüben, D., 2005. Barium anomaly preceding K/T boundary: Plausible causes and implications on end Cretaceous events of K/T sections in Cauvery basin (India), Israel, NE-Mexico and Guatemala. *International Journal of Earth Sciences* 94, 475–489.
- Ransome, F. L., 1904. The geology and ore deposits of the Bisbee Quadrangle, Arizona (No. 21). US Government Printing Office.
- Reitner, J., 1993. Modern cryptic microbialite/metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia): formation and concepts. *Facies* 29, 3-40.
- Reynard, B., Lecuyer, C., Grandjean, P., 1999. Crystal-chemical controls on rare earth element concentrations in fossil biogenic apatite and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology* 155, 233-242.
- Ríos-Reyes, C. A., 2008. Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems.
- Sarkar, A., Bhattacharya, S.K., Sarin, M.M., 1993, Geochemical evidence for anoxic deep sea water in the Arabian Sea during the last glaciations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1009-1016
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976. Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw*, 55, 179-184.



- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., Premoli Silva, I, 1981. Volcanism and vertical tectonics in the Pacific basin related to global Cretaceous transgression. *Earth and Planetary Science Letters*, 52, 435-449.
- Schlanger, S.O., Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Scholle, P.A., 1987. The Cenomanian-Turonian anoxic event, 1, Stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine C excursion, in *Marine Petroleum Source Rocks*, Brooks, J., Fleet, A.J., (eds.). Geological Society Special Publication, 26, 371-399.
- Sherrell, R. M., Field, M. P., Ravizza, G., 1999. Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9 45' N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12), 1709-1722.
- Sholkovitz, E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1567-1579.
- Schmitz, B., 1987. Barium, equatorial high productivity, and the northward wandering of the Indian continent. *Paleoceanography* 2, 63–77
- Schroeder, J.O., Murray, R.W., Leinen, M., Pflaum, R.C., Janecek, T.R., 1997. Barium in equatorial Pacific carbonate sediment: terrigenous, oxide and biogenic associations. *Paleoceanography* 12, 125–146.
- Schoepfer, S., Shen, J., Wei, H., Tyson, R., Ingall, E., Algeo, T., 2015. Total organic carbon, organic phosphorus, and biogenic barium fluxes as proxies for paleomarine productivity. *Earth Science Reviews* 149, 23–52.
- Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, 64, 67-87.
- Scott, R.W., 1987. Stratigraphy and correlation of the Cretaceous Mural Limestone, Arizona and Sonora. In Dickinson, W.R., Klute, M.F. (Eds.), *Mesozoic rocks of Southern Arizona adjacent areas*. Arizona Geological Society, Digest, v.18, 327-334.
- Seibel, M.J., James, N.P., 2017. Diagenesis of Miocene, incised valley-filling limestones; Provence, Southern France. *Sedimentary Geology* 347, 21–35.
- SGM, 1999. Carta geologico-minera. Escala 1:50000

- Siby, Kurian, Nath, B.N., Ramaswamy, V., Naman, D., Gnaneshwar Rao, Kamesh Raju, K.A., Selvaraj, K., Chen, C.T.A., 2008. Possible, detrital, diagenetic and hydrothermal sources for Holocene sediments of the Andaman backarc basin. *Marine Geology* 247, 178-193.
- Singh, I.B., 1978. Microfacies, petrography and mineralogy of the Tertiary rocks of Guvarnala near Narain Sarovar, Kutch, India and their palaeoecological significance. *Journal of the Palaeontological Society of India* 21-22, 78-95.
- Sliter, W.V., 1989. Aptian anoxia in the Pacific basin. *Geology*, 17, 909-912.
- Somayajulu, B.L.K., Yadav, D.N., Sarin, M.M., 1994, Recent sedimentary records from the Arabian sea: Proceeding of Indian Academy of Science (Earth and Planetary Science), 103, 315-327
- Sternberg, E., Tang, D.G., Ho, T.Y., Jeandel, C., Morel, F.M.M., 2005. Barium uptake and adsorption in diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2745-2752.
- Stewart, L.A., Pfister A.J., 1960. Barite deposits of Arizona. US Bureau of Mines Report of Investigation 5651, 50-51.
- Stüben, D., Kramar, U., Berner, Z., Stinnesbeck, W., Keller, G., Adatte, T., 2002. Trace elements, stable isotopes and clay mineralogy of the Elles II K-T boundary section in Tunisia: indications for sea level fluctuations and primary productivity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 321-345.
- Sugarman, P.J., Millar, K.G., Olsson, R.K., Browning, J.V., Wright, J.D., De Romero, L.M., White, T.S., Muller, F.L., Uptegrove, J., 1999. The Cenomanian/Turonian carbon burial event, Baas River, Nj, USA: Geochemical, paleoecological and sea-level changes. *Journal of Foraminiferal Research*, 29, 438-452.
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* 67, 70-78.
- Taliaferro, N.L., 1933. An occurrence of Upper Cretaceous sediments in northern Sonora, Mexico. *Journal of Geology*, 41, 12-37.
- Tarduno, J.A., Slitter, W.V., Kroenke, L., Leckie, R.M., Mayer, H., Mahoney, J.J., Musgrave, R., Storey, M., Winterer, E.L., 1991. Rapid formation of Ontong Java Plateau by Aptian mantle volcanism. *Science*, 254, 399-403.

- Taylor, S R., McLennan, S M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell, Oxford, 349.
- Valencia-Moreno, M., Ruiz, J., Barton, M. D., Patchett, P. J., Zürcher, L., Hodkinson, D. G., Roldán-Quintana, J., 2001. A chemical and isotopic study of the Laramide granitic belt of northwestern Mexico: Identification of the southern edge of the North American Precambrian basement. *Geological Society of America Bulletin*, 113(11), 1409-1422.
- Vahrenkamp, V.C., 1996. Carbon isotope stratigraphy of the Upper Kharaib and Shuaiba Formations: implications for the Lower Cretaceous evolution of the Arabian Gulf Region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, Tulsa, vol. 80, 64-76.
- Van Kranendonk, M. J., Webb, G. E., Kamber, B. S., 2003. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean. *Geobiology*, 1(2), 91-108.
- Veizer, J., 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: Reeder, R.J. (Ed.), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, vol.11. Mineralogical Society of America, 265-299.
- Verma, S.P., Díaz-González, L., Sánchez-Upton, P., Santoyo, E., 2006. OYNYL: a new Computer Program for Ordinaly. York, and New York least-squares linear regressions. *WSEAS Transactions on Environment and Development* 2, 997-1002.
- Wang, W., Zhou, C., Guan, C., Yuan, X., Chen, Z., & Wan, B. 2014. An integrated carbon, oxygen, and strontium isotopic studies of the Lantian Formation in South China with implications for the Shuram anomaly. *Chemical Geology*, 373, 10-26.
- Webb, G.E., Kamber, B.S., 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64, 1557–1565.
- Wedepohl, K.H., 1978. Manganese: abundance in common sediments and sedimentary rocks: Berlin, Springer, *Handbook of Geochemistry*, 1-17.
- Wissler, L., Weissert, H., Buonocunto, F.P., Ferreri, V., D'argenio, B., 2004. Calibration of the Early Cretaceous time scale: a combined chemostratigraphic and cyclostratigraphic approach to the BarremianAptian interval. In: D'argenio, B., Fischer, A.G., Premoli-Silva I., Weissert, H., & Ferreri,V., eds., *Cyclostratigraphy: Approaches and case*

- histories.- (SEPM) Society for Sedimentary Geology, Special Publication, vol. 81, Tulsa, 123-134.
- Whittaker, S.G., Kyser, T.K., 1993, Variations in the neodymium and strontium isotopic composition and REE content of molluscan shells from the Cretaceous Western Interior Seaway: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4003-4014.
- Wright, J., Seymour, R. S., and Shaw, H. F., 1984, REE and neodymium isotopes in conodont apatite. Variation with geological age and depositional environment: *Geological Society of America Special Paper*, 196, 325-340
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4631-4644.
- Zhao, Y. Y., Zhao, M. Y., Li, S. Z., 2018. Evidences of hydrothermal fluids recorded in microfacies of the Ediacaran cap dolostone: Geochemical implications in South China. *Precambrian Research*, 306, 1-21.
- Zhao, M. Y., Zheng, Y. F., 2017. A geochemical framework for retrieving the linked depositional and diagenetic histories of marine carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 460, 213-221.
- Zhao, Y. Y., Zheng, Y. F., 2010. Stable isotope evidence for involvement of deglacial meltwater in Ediacaran carbonates in South China. *Chemical Geology*, 271(1-2), 86-100
- Zhao, Y. Y., Zheng, Y. F., Chen, F., 2009. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chemical Geology*, 265(3-4), 345-362