

UNIVERSIDAD DE SONORA División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Geología

"EVALUACIÓN DE CRISTALINIDAD Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN DE LOS MANTOS DE GRAFITO EN SONORA CENTRAL, UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN"

TESIS

Que para obtener el Grado de: GEÓLOGO

PRESENTA:

JUAN MANUEL HERNANDEZ CAZARES

Hermosillo, Sonora, Septiembre del 2012



Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





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

UNIVERSIDAD DE SONORA



"EVALUACIÓN DE CRISTALINIDAD Y GRADO DE GRAFITIZACIÓN DE LOS MANTOS DE GRAFITO EN SONORA CENTRAL, UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN"

> Que para obtener el grado de Geólogo Presenta:

Juan Manuel Hernández Cazares

Hermosillo, Sonora.

Septiembre, 2012

"Elige un trabajo que te guste y no tendrás que trabajar ni un día de tu vida."

Confucio

"Una máquina puede hacer el trabajo de 50 hombres corrientes. Pero no existe ninguna máquina que pueda hacer el trabajo de un hombre extraordinario."

Elbert Hubbard

"Ningún descubrimiento se haría ya, si nos contentáramos con lo que sabemos."

Séneca

"La rutina es el hábito de renunciar a pensar.

Para crear una partícula de Verdad, de Virtud o de Belleza, se requiere un esfuerzo original y violento contra alguna rutina o prejuicio; como para dar una lección de dignidad hay que desgoznar algún servilismo."

José Ingenieros

DEDICATORIA

A mis padres con cariño, que gracias ellos he podido culminar mis estudios y ser una persona de bien.

Para mi madre con todo el amor que puede dar un hijo, por que no basta con agradecer todo el sacrificio por ella realizado para mí y por qué no hay manera de regresarle el tiempo dedicado. Espero que mi éxito te enorgullezca y te haga feliz, tu tuviste mucho que ver en el...

RESUMEN

Se analizaron por espectroscopia microRAMAN, muestras de grafito contenido en metasedimentos de la Formación Santa Clara del Grupo Barranca, para determinar el grado de cristalinidad y grafitización, y así obtener la temperatura máxima de metamorfismo en la transformación de materia orgánica en grafito. Se exploraron los efectos de metamorfismo ocurridos durante compresión y/o calentamiento para entender su influencia en la generación del grafito. Derivado de las relaciones espectrales R1, R2 y R3 se observan al menos cuatro grados de grafitización. El límite de R2 > 0,5 permite discriminar entre materiales carbonosos poco cristalinos y grafito bien cristalizado (R2 <0,5).

La muestra 1703-09 (El Salto) representa el cuarto grado de grafitización, es la única que tiene un valor de R2 de 0.55 ± 0.10 , siendo este superior a 0.5. Siendo el mas bajo de este estudio le considera como grafito de naturaleza amorfa. Los valores elevados de R1, R2 y R3, las características de las bandas G, D1, D2, la falta de inclinación en la banda S1 y siendo el parámetro "La", el menor de todos, sugiere que se trata de capas aromáticas cortas de grafito amorfo con defectos estructurales.

El tercer Grado de grafitización lo representan las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs) y 1703-02 (Tuquison), siendo la primera de menor grado, el valor de R2 para la muestra 1603-05 es de 0.49 ± 0.06 , estando en el limite para el ordenamiento del grafito, la muestra 1703-02 tiene un valor de R2 0.45 ± 0.08 . El valor de R1 en estas muestras es mayor que el de R2, esta diferencia es más marcada en la muestra 1603-05. También se observa un valor de R3 relativamente mas elevado que en la muestra 1703-09. La gran variación en la banda D1 refleja un ordenamiento desigual de las capas aromáticas, interpretándose como capas aromáticas de diferente longitud dispuestos de una forma semiordenadas, evidenciado por la presencia de la banda S2, el alto valor de R3, la intensidad de la banda D1 y el valor del parámetro "La", el cual presenta una gran desviación. La ausencia de la banda D3 indica que no existen defectos estructurales fuera del plano de las capas aromáticas.

El segundo grado de grafitización se observa en las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) con un valores de R2 entre 0.36 y 0.38, siendo este grafito "bien cristalizado" por el valor de R2 menor que 0.5. El valor de R1 en todos los casos es menor a R2. Los valores de R3 son de los valores más bajos obtenidos en este estudio. Los espectros de estas muestras tienen una similitud notable: la banda D1 en estas muestras es de baja intensidad en todos los espectros y todos los espectros presentan la banda D3, la banda D2 se observa como un hombro bien marcado de baja intensidad comparado con la banda G, la banda S1 presenta una inclinación leve a la derecha en la mayoría de los espectros.

La muestra 1603-08 (San José de Moradillas) representa el grado máximo de grafitización, con un valor de R2 de 0.22 ± 0.08 , un valor de R1 de 0.11 ± 0.06 y un valor de R3 de 0.03 ± 0.03 . Los espectros presentan bandas D1, D2 y D3 con intensidad mínima. La banda S1 presenta deformación del hombro muy bien definida, la banda S2 no se encuentra bien definida y la banda S3 se observa en la mayoría de los espectros. La presencia de la banda D3 se asocia a nanocristales de grafito y resonancia debido a su tamaño. El parámetro "La" es el mas alto calculado, así como el espectro Raman experimental es el mas parecido al espectro teórico, lo cual nos indica que en la muestra existen cristales de grafito de calidad analítica comparables con grafitos artificiales "HOPG" (highly oriented pyrolytic graphite) sugiriendo un apilamiento de más de 50 capas aromáticas en algunos puntos de la muestra.

Las temperaturas se calcularon basándose en las calibraciones hechas por Beyssac y Rhal. Aunque hay diferencias considerables en temperatura entre ambas calibraciones, se puede observar que la tendencia se comporta de una manera similar para ambas. La mayor temperatura proviene de la localidad de San José de Moradillas, después se tienen Los Pocitos, El Cochi y El Porvenir. La calibración de Rhal et al. (2005) arrojo como la temperatura mas baja la localidad de Mr. Kellogs, mientras que la mas baja con la calibración de Beyssac et al. (2002) es en la localidad de El Salto. Con base a las relaciones espectrales y el análisis de los espectros Raman, en este estudio se considera que los resultados obtenidos con Beyssac et al. (2002) son los más representativos y los que mejor se ajustan al contexto geológico del área.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIAi
RESUMENii
TABLA DE CONTENIDOSvi
LISTA DE TABLAS Y FIGURASvii
AGRADECIMIENTOSix
1. Introducción 1 1.1 Trabajos Previos. 1 1.2 El Elemento Carbono. 2 1.3 Objetivos del Estudio. 3
1.4 Localización y Vías de Acceso
 Estratigrafía General del Área de Estudio11 3.1 Paleozoico11
3.1.1 Dominios Paleozoicos de Sonora Central11 3.1.1.1 El Arrecife Carbonatado y la Plataforma Pérmica (Secuencia Miogeoclinal)
3.2.1.c Formación Coyotes
3.3.1Formación Tarahumara203.3.2Intrusivos Laramídicos213.4Cenozoico223.4.1Formación Báucarit22
3.4.2Formación Lista Blanca
3.5 Contexto Geológico Regional del Grupo Barranca23

4. Geología Estructural del Área de Estudio	28
4.1 Jurásico Superior	28
4.2 Cretácico Superior	29
4.3 Cenozoico	29
5. Metamorfismo Asociado	30
5.1 Paleozoico	30
5.2 Mesozoico	30
5.2.1 Grupo Barranca	30
5.2.2 Formación Tarahumara	31
6. Espectroscopia microRAMAN	32
6.1 El Grafito	32
6.2 Introducción: Espectroscopia microRAMAN	34
6.3 Fundamento Teórico	34
6.4 Equipo utilizado	35
6.5 Espectroscopia RAMAN del Grafito	36
6.6 Descripción de las Bandas del Espectro Raman del Grafito	37
6.6.1 Descripción de Bandas Principales	37
6.6.1.a Banda "G"	37
6.6.1.b Bandas de Defecto "D"	38
6.6.1.c Bandas "S"	39
6.6.2 Los Espectros Raman de Primer y Segundo Orde	en del
Grafito	40
6.6.3 Descripción de Bandas Secundarias	40
6.7 El Espectros Raman y la Grafitización	41
6.8 Relaciones Espectrales Raman	43
7. Resultados	45
7.1 Trabajo de Campo	45
7.2 Tratamiento de Muestras	50
7.3 Metodología experimental	50
7.4 Análisis de Muestras por Espectroscopia nicroRAMAN	51
7.4.1 Espectroscopia microRAMAN de Primer Orden	53
7.4.2 Espectroscopia nicroRAMAN de Segundo Orden	56
7.5 Difractometría de Rayos-X	58
7.6 Grado de Grafitización	62
7.7 Aplicación del grafito como geotermómetro	65
8. Discusión	67
9. Conclusiones y Recomendaciones	71
10. Bibliografía	72

Apéndices

Apéndice I. Espectros Raman

Apéndice II. Difractogramas DRX

Apéndice II. Desarrollo Matemático del Modelo

Apéndice III. Diagramas

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1.1 Localización del área de estudio5
Figura 2.1 Diagrama de la Orogenia "Somona" de Fries (1932), también llamada "Ouachita-Marathon", durante la transición Permo-Triásico
Figura 2.2 Provincia Basin and Range (Henry y Aranda-Gómez, 1998)10
Figura 3.1 Mapa Geológico del Área de Estudio12
Figura 3.2 Columna estratigráfica del área de estudio. Modificada de la Carta Geológica Sierra Libre (H12-11) esc. 1:50,000
Figura 3.3 Cuerpos Alóctonos del Estado de Sonora (Radelli, 1987)14
Figura 3.4 Localidades con mantos de carbón-grafito en Sonora. Tomado de Montijo (2007)
Figura 3.5 Mapa generalizado de Sonora donde se muestran las diferentes localidades correlacionadas con la Formación Antimonio y agrupadas en el Terreno Antimonio. Además se muestra el área donde ha sido reportado el Grupo Barranca. Las localidades son: 1 Barra los tanques; 2, Sierra del Álamo; 3, Pozo de Serna; 4, Sierra de Santa Rosa; 5, Cerro La Flojera; 6, Sierra Santa Teresa; 7, Cerro Basura y Cerro Chinos; 9, Sierra Caracahui; Sierrita de López. Tomado de González-León (1997)24
Figura 3.6Mapa generalizado de Sonora en donde se muestra la Cuenca San Marcial y la Paleo bahía del Antimonio (Alencáster, 1961). Tomado de Montijo, 200726
Figura 6.1 disposición de las capas de grafeno en un cristal de Grafito. (a) Vista a través del eje C. (b) vista a través del eje B
Figura 6.2 Esquema que muestra la dispersión RAMAN35
Figura 6.3 Espectroscopio MicroRaman Horiba Jobin Yvon, utilizado para la captura de los espectros RAMAN
Figura 6.4 El espectro RAMAN del Grafito. (a) Espectro RAMAN teórico del grafito, en el cual solo aparecen la banda G y la banda S1 con la deformación característica de espectros evolucionados. (b) Espectro RAMAN del Grafito en donde se muestran la banda G, las bandas de Defecto D, la banda S1 y S2

Figura 6.5 Evolución del espectro RAMAN de una capa aromática de grafenos (Monolayer graphene), 2 capas aromáticas apiladas (Bilayer graphene), grafito con estructura triperiodica (Trilayer Graphene) y de grafito artificial (HOPG, highly oriented pyrolytic graphite). Las muestras fueron irradiadas por dosis de iones con unidades de Ar^+/cm^2 . Tomado de Ferreira et al. (2010)
Relaciones Espectrales Raman (Ecuaciones 6.1, 6.2, 6.3)43
Ecuaciones de Temperatura (Ecuaciones 6.4 y 6.5)43
Figura 7.1- Muestras recolectadas durante las visitas a campo
Figura 7.2 Muestras de Andalucita observadas en las láminas: a) 1603-09 (SJM), b) 1703-07 (Tuquison)
Figura 7.3 Lámina 1703-03 (Tuquison) donde se muestran los cristales de Andalucita con alteración sericita, cuarzo y feldespatos en conjunto con las laminaciones de grafito. a) Acercamiento de 10X. b) Acercamiento de 40X
Figura 7.4 Fósiles recolectados en el área de San Marcial (Mina el Salto). A) Anodontophora remondi Gabb, 1864. B) ?Trigonia sp49
Ecuacion 7.151
Figura 7.5 Espectros mas representativos divididos en las regiones de 1000-1700 cm^{-1} y 2000-3500 cm^{-1} (Primer y Segundo Orden) de las muestras de grafito analizadas obtenidas en las minas del área de Moradillas y San Marcial, Sonora Central
Figura 7.6 Primer Orden de los espectros obtenidos por localidad donde se muestran las bandas D y G, de menor a mayor grado de ordenamiento
Figura 7.7Espectro de segundo orden donde se muestran las bandas S1, S2 y S3 de los espectros obtenidos por localidad, de menor a mayor grado de ordenamiento
Figura 7.8 Diagramas de DRX para las muestras analizadas en este estudio61
Tabla 7.1 Relaciones Espectrales Raman Calculadas
Figura 7.9 Grado de Grafitización calculado por RAMAN para todas las muestras63
Figura 7.10- Gráfica de Temperaturas Calculadas para todas las muestras con la calibración de Beyssac et al. (2002) y Rhal et al. (2005)
Figura 8.1 Distribución de Temperaturas dentro del área de estudio (Beyssac et al. 2002)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que me ayudaron de alguna manera en la realización de esta tesis.

A mi director de tesis, Dr. Inocente Guadalupe Espinoza por aceptarme como tesista y llevar este trabajo a su culminación. A mi codirector de tesis, M.C. Ramón Silva Molina, por enseñarme el método de laboratorio y que junto con mis sinodales, M.C. Francisco Grijalva Noriega y M.C. Alejandra Montijo González, revisaron esta tesis, haciendo valiosas sugerencias para mejorar la redacción de la misma. A Carlos Aguirre y a todos sus empleados, por tratarnos tan bien y darnos todas las facilidades para realizar el trabajo de campo. A Patricia Samano Tirado por ayudarme en el análisis de las láminas delgadas. A Saturnino Samaniego, Ricardo Amaya Martínez y a Martin Valencia Moreno por facilitarme algunos artículos y trabajos de tesis que fueron sin duda determinantes para entender el alcance de los resultados aquí obtenidos. A Francisco Javier Cuen Romero por identificar y clasificar los fósiles. A Raúl Alfredo Castillo Pinelli, por acompañarme en las salidas de campo, pero también por acompañarme a lo largo de toda la carrera, como un buen amigo. A Miguel Rangel Medina, Ismael Minjarez Sosa y Luis Fernando Oviedo Lucero, por haberme apoyado económicamente y preparado profesionalmente durante la carrera. A Abraham Mendoza Córdoba, quien realizo los difractogramas aquí utilizados. A todos mis compañeros de la carrera, en especial a mi amigos Yeira Yaneth Pérez Márquez, Ari Mayte Orduño Rodríguez, Elia Villaseñor, Ismael Minjarez Montijo, a Francisco Isaac Acedo Guzmán, a Blanca Elena Pineda Valenzuela, a mi mejor amigo Abel Araiza Archuleta y todas esas tardes en el caffenio con todos mis amigos de diversas carreras, como el jefe, el dokho, el dani soda, el dani belmont, el derek, el vago, el lalo, la ale, el gera, el nasty, el chan, el genio, y a todos los que en este momento no recuerdo por ser tantos. A Rosa Linda López Enríquez, por haber vuelto a mi vida y por terminar de convencerme de hacer esta tesis, aun teniendo la posibilidad de obtener el titulo por promedio. Espero esta vez te quedes por bastante tiempo...

Mi último agradecimiento se lo dedico a todo el Departamento de Geología, ya que gracias a ellos me siento preparado para desarrollarme profesionalmente, en especial a los profesores Francisco Grijalva Noriega, Rogelio Monreal Saavedra, Inocente Espinoza, Abraham Paz Moreno, Jesús Vidal Solano, Ricardo Vega Granillo y Luigi Radelli Rocco. Muchas gracias a todos por tenerme como alumno y enseñarme que la tierra es un lugar misterioso y realmente hermoso.

Y no podía faltar el agradecimiento a mi madre "putativa", a la Maestra Alejandra Montijo González, con quien aprendí tantas cosas, me permitió conocer muchos lugares y personas, además conseguirme tantas oportunidades. Por eso y muchas cosas más, muchísimas gracias maestra...

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Trabajos previos

Desde Fines del Siglos XIX y hasta hace pocos años, una de las fuentes de trabajo en la región central del Estado de Sonora era la minería del carbón y grafito, localizada en algunas minas de la región de San Javier y en la mina El Lápiz de San José de Moradillas, que hicieron de Sonora el principal productor de grafito amorfo en la republica.

Por esta razón y dado que estos y otros depósitos de carbón y grafito de Sonora se encuentran dentro de las rocas sedimentarias triásicas, los estudios de dichas rocas empezaron de forma contemporánea a la explotación de dichos minerales. Por ejemplo, en 1866, A. Rémond de Corbineau (Citado en Burckhardt, 1930) realizo el primer reporte sobre dichas rocas y sus depósitos de carbón. Rémond noto también la presencia de las numerosas plantas fósiles que contienen. Los primeros estudios se enfocaron en la región de San Javier-Tonichi donde posteriormente se erigió la nomenclatura estratigráfica para dichas rocas: Dumble (1900) aplico el nombre de "División Barranca" para estas rocas, que posteriormente fue modificada a "Formación Barranca" por King (1934, 1939). Wilson y Rocha (1949) propusieron una subdivisión en 3 miembros por primera vez para este Grupo. Alencáster (1961a) les asignó a esas rocas la terminología actualmente usada que las agrupa en el grupo Barranca, compuesto por las Formaciones Arrayanes, Santa Clara y Coyotes. La fauna y flora de la formación Santa Clara ha sido estudiada en detalle por Alencáster (1961b), Silva-Pineda (1961), Weber (1980, 1985) y Weber *et al.* (1980). Alencáster (1961b) les asignó su edad más precisa de triásico tardío (Cárnico).

Los afloramientos mejor estudiados del Grupo Barranca se encuentran en la Sierra de San Javier. El área incluye el rancho La Barranca, por el cual el Grupo fue nombrado además de las localidades topográficas y culturales por las cuales las Formaciones Arrayanes, Santa Clara y Coyotes fueron nombradas. Wilson y Rocha (1949) y Ávila de Santiago (1960) cartografiaron partes del área. Alencáster (1961a) describió la estratigrafía regional del Grupo Barranca utilizando la Sierra de San Javier como el área de referencia principal. Parte del Grupo Barranca en la Sierra San Javier fue descrito por Potter y Cojan (1985). La estratigrafía y arreglo estructural de parte o toda la Sierra de San Javier, y la localidad adyacente Sierra El Aliso han sido descritas por Soto-Contreras y Navarro-Martínez (1987), Barrero y Domínguez (1987), Radelli *et al.* (1987) y Bartolini (1988).

Varios estudios sobre la tectónica de Sonora lo mencionaban frecuentemente (Abadie, 1981; Anderson *et al.* 1979; Cordoba *et al.* 1980; Echavarri, 1978; Rangin, 1978). Stewart y Roldán (1991). Estudiaron la estratigrafía, proveniencia, ambiente de depósito y arreglo tectónico del Grupo Barranca en la Sierra de San Javier, estimando un espesor para el Grupo Barranca en más de 3,000m. Cojan y Potter (1991) realizaron un análisis petrográfico muy detallado de la formación Santa Clara que abarca varias localidades en

donde aflora dicha Formación, centrándose mas en los cortes de carretera cerca del Rancho La Barranca. Montijo-Contreras (2007) en su tesis de maestría aborda la estratigrafía del Grupo Barranca, enfocándose en los mantos de Grafito en el área de La Lourdes-La Cumbre, cerca del pueblo de San José de Moradillas.

1.2.- El Elemento Carbono

El elemento carbón con numero atómico 6, esta integrado por átomos de masa atómica (6N+6Z), los cuales pueden unirse entre ellos o con átomos de otros elementos mediante una gran variedad de tipos de enlace y formar más compuestos que cualquier otro elemento, esto hace que tenga su propia rama de la química; química orgánica. Hay numerosas y diferentes formas de materiales de carbón puro, algunos con propiedades completamente diferentes, por ejemplo, el diamante es un material transparente y extremadamente duro que representa el valor máximo de dureza, mientras que el grafito es un material muy suave y opaco. El carbón también es la base química de toda la vida en la tierra.

El átomo de carbono aislado en su forma basal tiene configuración $1s^22s^22p^2$. En estructuras más grandes, los orbitales 2s y 2p son perturbados por átomos cercanos y pueden formar orbitales híbridos sp, sp2 y sp3. Los orbitales resultantes permiten hasta cuatro enlaces covalentes. Los orbitales hibridizados forman fuertes enlaces- σ , mientras que los orbitales no hibridizados forman débiles enlaces- π . En el diamante los orbitales en todos los átomos son sp3 hibridizados y forman con sus átomos vecinos cuatro fuertes enlaces- σ en una estructura tetragonal. Otros ejemplos son los alquenos donde dos átomos de carbón de configuración sp2 forman doble enlace de carbono-carbono con un fuerte enlace- σ y un débil enlace- π y los alquinos que tienen átomos de carbono en una configuración sp y forman un triple enlace carbono-carbono, un fuerte enlace- σ y dos débiles encales- π . La fuerza del enlace- σ combinada con varias alternativas de enlazarse a otros átomos da al carbono la inusual capacidad de encadenarse y ramificarse, dándole al carbono la capacidad de formar estructuras tan complejas.

Los orbitales sp2 hibridizados forman tres enlaces planares con un ángulo de 120° de separación entre ellos. El átomo de carbono enlazado solo a otros átomos de carbono en esta configuración da como resultado una red cristalina hexagonal, infinitamente amplia y profunda pero con sólo un átomo de grosor. Tal estructura es llamada grafeno y es debido a sus proporciones que se le considera bidimensional (2D). El componente básico más simple de un cristal, se define en un grafeno como un hexágono.

El grafito es un mineral compuesto por átomos de Carbono, con un arreglo polinuclear hexagonal, de tipo aromático con anillos surtidos, que están orientados de forma paralela al eje cristalográfico "a", formando arreglos de hojas denominadas "capas de grafeno", estas se ordenan de manera paralela al eje cristalográfico "c". La mayor parte del grafito presente en rocas de la corteza, es el resultado de la transformación de la materia orgánica primaria bajo condiciones variables de presión y temperatura en rocas de origen meta sedimentario (Bonijoly *et al.*, 1982). El proceso de grafitización implica la transición de material carbonáceo no metamorfizado ó de bajo grado a grafito, en rocas metamórficas de medio y alto grado. Sin embargo, es un proceso complejo y poco conocido actualmente (Diessel, 1978; Bonijoly *et al.*, 1982; Wada *et al*, 1994; Beyssac *et al*, 2002).

Sonora es el tercer estado, después de Coahuila y Oaxaca, en lo que respecta a ocurrencia de yacimientos de carbón y grafito a nivel nacional (Corona *et al.*, 2006). Los mantos de carbón y grafito en Sonora están estratigráficamente ligados con el Grupo Barranca del Triásico tardío, específicamente con la Formación Santa Clara (Corona *et al.*, 2006). El grupo Barranca aflora en la parte este central de Sonora, extendiéndose desde San José de Moradillas hasta Onavas (Dumble, 1899; Flores, 1930; King, 1939; Wilson y Rocha, 1946; Flores, 1988). Aunque la producción de grafito en Sonora data desde el siglo XIX, se conoce muy poco sobre la cristalinidad y el grado de grafitización, así como la distribución de estos parámetros en los mantos de grafito. La mayoría de las referencias bibliográficas indican que el grafito en Sonora es de naturaleza amorfa, de muy baja cristalinidad y baja temperatura de formación (Entre 200 y 350 °C).

1.3.- Objetivos del Estudio

Esta tesis toma un enfoque multidisciplinario en un intento de averiguar la interpretación correcta de resultados de geotermometría. El análisis petrográfico detallado es la primera etapa de interpretación, seguido del análisis por microscopia RAMAN en identificación y composición de minerales.

La identificación, selección y documentación de ejemplos útiles es desde luego crítico, es decir, evitar la confusión y contaminación de muestras. Las condiciones de temperaturas fueron determinadas utilizando algoritmos y modelos matemáticos probados por otros autores.

1. Se utilizó la espectroscopia microRAMAN en la determinación del grado de cristalinidad y de grafitización del grafito en el área de San José de Moradillas y San Marcial. Municipio de la Colorada, Sonora.

2. El parámetro de grado de grafitización, fue utilizado para determinar la temperatura máxima alcanzada en la transformación de los mantos carbonosos de la Formación Santa Clara en mantos de grafito. Lo anterior aportó información que ayuda a entender la historia geológica del área y los procesos geológicos responsables de la grafitización de los mantos de carbón.

3. La temperatura máxima de grafitización ayudó a definir el grado de metamorfismo y la facies metamórfica alcanzada durante la transformación metamórfica de la materia orgánica en grafito.

4. Por ultimo, con los resultados obtenidos se estableció el estado solido del grafito (amorfo o cristalino) en los yacimientos ya reportados, lo que podría redefinir o confirmar la calidad y el valor del grafito en Sonora.

Es importante tratar de contestar las siguientes preguntas:

i) ¿Cual es el significado de estas temperaturas?

ii) ¿Las condiciones de temperatura obtenidas corresponden con el entorno e historia geológica del área?

iii) Dado el enfoque anterior, es decir, la aplicación de técnicas y tecnología avanzada para cuantificar resultados petrológicos, ¿que nuevas restricciones o retos surgen en cuanto a la determinación de temperatura de metamorfismo?, por ejemplo, ¿se podría utilizar esto en otras regiones donde ocurra grafito?

1.4.- Localización y Vías de Acceso

El área de estudio se encuentra localizada en la parte central del estado de Sonora, alrededor de 72 Km al SE de Hermosillo (Figura 1.1). Se encuentra principalmente en la hoja INEGI H12D62 San José de Pimas, extendiéndose a las cartas H12D63 Buenavista, H12D72 La Misa y H12D73 Agua Fría, cubriendo un área aproximada de 640 Km². El área limita al norte con el Rancho Las Trincheras y al sur con la presa "Punta de Agua", El área comprende un distrito minero en el cual se encuentran minas de grafito antiguas como El Porvenir, La Lourdes, La Cumbre, El Cochi, El Lápiz, El Salto, La Necca, Tuquison, entre las más importantes y algunas de las cuales se encuentran aun activas. El área presenta dos vías de acceso por las cuales se puede llegar a la parte Este y/u Oeste del área de estudio.



Figura 1.1.- Localización del Área de Estudio

La primera ruta accede a las minas El Cochi, Covalmar, El Lápiz, Los Pocitos, Mr. Kellogs entre otras. A partir de Hermosillo se recorren aproximadamente 48 Km. al sureste por camino de Pavimento Hasta el Poblado de La Colorada, de aquí se toma la desviación hacia el poblado abandonado de San José de Moradillas, se recorren aproximadamente 28 Km de terracería que se interna en el área reportada, pasando por el Rancho Las Trincheras, el Rancho Los Pocitos, Santa Inés. La segunda ruta permite el acceso hacia las minas El Salto, La Necca y Tuquison. Se recorren 48 km al sureste por el camino pavimentado, como en la primera ruta, pero se continúa por el camino pavimentado hasta pasar el poblado de San José de Pimas. Aproximadamente a 6 km de San José de Pimas se toma la desviación hacia el Poblado de San Marcial, Se recorren aproximadamente 22 km. Hacia el sur. El Poblado de San Marcial se encuentra a 4 km al sureste aproximadamente de la mina El Salto y a 8 km aproximadamente de la mina Tuquison.

2.- BOSQUEJO GEOLÓGICO REGIONAL

2.1.- Paleozoico

El estado de Sonora se localiza geográficamente en los límites de los cinturones orogénicos Coordillerano y Apalachano (Ouachita-Marathon-Sonora) del suroeste y sureste de los Estados Unidos (Peiffer-Rangin, 1979; Sedlock *et al.*, 1993; Poole *et al.*, 2005). La confluencia de estos dos grandes cinturones orogénicos intensamente deformados que bordean las zonas cratónicas (estables) enmascara y oculta la evolución tectónica en la región, y en conjunto con la distensión terciaria, genera la complejidad geológica característica del estado.

El Paleozoico en Sonora está representado por dos principales dominios estratigráficos y litológicos, cada uno de ellos con una característica paleogeográfica distintiva, conocidos como: 1) el arrecife carbonatado de la plataforma pérmica o secuencia miogeoclinal (Poole y Amaya-Martínez, 2000), y 2) los cuerpos alóctonos del estado de Sonora o secuencia eugeoclinal (Poole y Madrid, 1988; Radelli *et al.*, 1987).

Dickinson (1981) y Miller *et al.* (1992) reportaron una serie de eventos tectónicos poco extendidos que acontecieron durante el Paleozoico. Estos eventos están registrados por hiatus y cambios eustáticos fuertes en el nivel del mar, representativos de fases orogénicas locales en los cinturones Cordillerano y Apalachiano. Los eventos mayormente representados son la Orogenia Taconiana ocurrido en la transición Ordovícico-Silúrico (Drake *et al.*, 1986; Fisher *et al.*, 1995; Rodgers, 1985), la Orogenia Acadiana del Devónico-Carbonífero (Bradley, 1983), la Orogenia Antler del Devónico Superior-Misisípico y Pensilvánico (King, 1975; Dickinson, 1977; Hannah y Moore, 1986; Stewart *et al.*, 1986) y la mas importante, Orogenia Ouachita-Marathon-Sonora (Fries, 1962; Poole *et al.*, 2005; Figura 2.1) que ocurrió en la transición Permo-Triásico (Stewart *et al.*, 1986), producto del choque de los continentes Gondwana (Sudamérica y África) con Laurasia (Norteamérica), generando la cabalgadura de las unidades de cuenca sobre las rocas de plataforma (Poole y Madrid, 1988), relaciones que se observan en la parte central del estado (Radelli *et al.*, 1987; Poole *et al.*, 2005) y en Sinaloa (Vega-Granillo *et al.*, 2011).

Los cuerpos alóctonos del estado de Sonora fueron emplazados en la porción central durante el Pérmico Tardío (Poole y Madrid, 1988; Poole *et al.*, 2005), y al parecer, esta fase mayor de cabalgamiento terminó antes del Triásico (Stewart *et al.*, 1986).

2.2.- Mesozoico

En la literatura se reportan evidencias de varios eventos tectónicos de diferente naturaleza que pudieron haber influenciado el arreglo estructural y tectónico del área de estudio durante el Mesozoico. Las edades de estos eventos y las estructuras generadas por estos han dado origen a diversas teorías que tratan de explicar la evolución tectónica de la región.



Figura 2.1.- Diagrama de la Orogenia "Sonora" de Fries (1962), también llamada "Ouachita-Marathon-Sonora" (Poole *et al.*, 2005), durante la transición Permo-Triásica.

Rangín (1982) propone varias fases de deformación compresiva para la región: la orogenia Nevadiana, la orogenia Mesocretácica (Oregoniana) y la orogenia Laramídica. Durante el Jurásico Tardío, la porción de la costa oeste de México se encontraba bajo un proceso tectónico de subducción (Hardy, 1981; Rangín, 1982), provocado por el choque de las placas tectónicas de Norteamérica y Farallón, en donde esta última se subducía por debajo de la placa norteamericana, provocando un extenso volcanismo que generó un arco magmático sobre corteza continental con grandes espesores de rocas volcánicas y cuerpos intrusivos (Atwater, 1970; Damon *et al.*, 1981)

Durante el Cretácico medio y la transición Cretácico-Terciario se reporta la presencia de dos períodos de deformación: la Mesocretácica (Rangin, 1977, 1978b) y la Laramide (Anderson y Silver, 1974), los cuales son atribuidos a procesos de retroarco asociados a la dinámica de subducción de las placas litosféricas en la margen occidental de Norteamérica (Rangin, 1982).

Rangin (1977) observó una deformación de plegamiento en el noroeste de Sonora, específicamente para las rocas del Cretácico Temprano (Albiano-Cenomaniano), la cual se explica por medio de deslizamientos. Este estilo de deformación está ampliamente explicado y registrado en Sonora (Rangin 1977; González, 1978; Pubellier, 1987), soportando la idea de que esta deformación representa a la orogenia Mesocretácica (Rangin, 1977) y sugiriendo que en Sonora ocurrió un proceso de deformación superficial, el cual plegó ligeramente las rocas existentes, incluido el Grupo Barranca (King, 1939; Rangin, 1978b).

La Orogenia Larámide es un evento tectónico compresivo que ocurrió durante el Cretácico Tardío-Eoceno, acompañada por magmatismo calcoalcalino que migró del poniente hacia el oriente del estado (Anderson y Silver, 1974). La deformación Laramide produjo plegamientos y cabalgamientos locales con dirección de estructuras NW-SE, con asimetría y transporte tectónico tanto hacia el nororiente como al sur poniente, que son bien conocidos en el noroeste de Sonora (Rangin, 1977) y suroeste de Arizona (Davis, 1979). La subducción de la placa Farallón bajo Norteamérica, cuya paleotrinchera es considerada paralela a la costa pacífica del NW de México, produjo un arco continental cuyo período de máximo magmatismo ocurrió hace 62.7 v/o 62.9 Ma (Damon et al., 1981), Esto originó el llamado Batolito de Sonora y sus correspondientes rocas volcánicas, conformando el denominado Arco Volcánico Tarahumara (Roldán-Quintana, 2002; McDowell et al., 2001), cuyos afloramientos se tienen distribuidos principalmente en la franja centro-este del estado como sierras paralelas en direcciones NNW-SSE. Chaparro-Meza (1982), utiliza el término "Batolito Laramídico" para un conjunto de rocas plutónicas de composición félsica, con fábrica granítica, variando en composición de granodiorita a granito. Estas rocas de origen plutónico en general se definen de carácter calcoalcalino (Roldán-Quintana, 2002; Valencia-Moreno et al., 2003). La mayoría de los vacimientos minerales más importantes de Sonora, incluyendo los pórfidos cupríferos y skarns, se relacionan espacial y temporalmente con este magmatismo (Clark et al., 1982; Damon et al., 1981, 1983 a y b; Pérez-Segura, 2006; Barra et al., 2005; Valencia-Moreno et al., 2006).

2.3.- Cenozoico

Durante inicios del Terciario, en el Eoceno Tardío y Mioceno Temprano, el volcanismo migró de Oeste a Este perpendicularmente a la paleotrinchera (Coney y Reynolds, 1977; Damon *et al.*, 1983; Dickinson y Lawton, 2001), y se forma sobre rocas cretácicas y jurásicas el Arco Volcánico Marginal en el borde occidental de México.

En este período de tiempo se formaron los núcleos metamórficos cordilleranos denominados *Cordilleran Metamorphic Core Complexes* (CMCC) (Coney, 1978; Coney *et al.*, 1980, Coney y Harms, 1984) y se generó un importante volcanismo de tipo ácido, efusivo explosivo que formó la gran provincia ignimbrítica en lo que hoy se conoce como Sierra Madre Occidental (McDowell y Clabaugh, 1979). La formación de CMCC y la

formación del volcanismo ácido del tipo ignimbrítico son poco comunes y están relacionados a una profunda perturbación termal en el ambiente de arco como fue sugerido por Coney (1978) y Coney *et al.* (1980), o por una relajación del arco y el asomo del manto en una ventana astenosférica debido al retroceso del arco por efecto en el ángulo de subducción como fue sugerido por Dickinson (1991), a lo que este mismo autor llamó episodio de deformación taprogénica de mediados del Terciario. El proceso subductivo continúa hasta el Mioceno, en donde el arco magmático marginal continental de México iniciaba su retroceso hacia el Pacífico debido a un cambio en la geometría de la subducción, dando origen a un nuevo arco magmático a lo largo de las costas unidas de Sonora y Baja California. Es decir, se generó un cambio de dirección en el eje del magmatismo (Coney y Reynolds, 1977).

La Provincia del "Basin and Range" (Fenneman, 1928; 1931) es una unidad fisiográfica que se extiende desde el suroeste de los Estados Unidos hasta la porción centro occidental de México (Fenneman, 1928, 1931; Pardee, 1950; Lawrence, 1976; Reynolds, 1979; Eaton, 1979b). La característica morfológica principal de esta provincia es un sistema de sierras alargadas y valles angostos paralelos (Figura 2.2), orientados preferentemente norte-sur y que son producto de una tectónica distensiva cenozoica (Gans, 1981; Scholz *et al.*, 1971; Zoback *et al.*, 1981; Eaton, 1982). Este proceso extensional intraplaca se desarrolló posterior al Mioceno Temprano, entre los 25 y 18 Ma en Sonora (Nourse *et al.*, 1994). Como ya se mencionó, los productos más importantes es la generación de cuencas de graben y medio graben separadas por altos topográficos, que dio origen a la expresión morfológica actual que se conoce como Sierras y Valles Paralelos (McDowell, *et al.*, 1997; Aranda, *et al.*, 2000). Dentro de estas cuencas se propicia un ciclo de sedimentación, dando origen a lo que se conoce como Formación Báucarit, que consiste de estratos de conglomerado, arenisca y lutita, intercalados con flujos de basalto derramados a través de las fisuras de fallas normal de borde de cuenca (King, 1939).



Figura 2.2.- Provincia Basin and Range (Henry y Aranda-Gómez, 1998)

3.- ESTRATIGRAFÍA GENERAL DEL ÁREA DE ESTUDIO

En el área de estudio, que incluye a los Distritos de San Marcial y Moradillas, afloran rocas cuyas edades van desde el Paleozoico hasta el Holoceno (Figuras 3.1 y 3.2). Las rocas Paleozoicas corresponden a dos secuencias diferentes: la primera consistente en estratos carbonatados de ambientes someros con edades del Cámbrico hasta el Pérmico, y el segundo es un paquete de rocas esencialmente detríticas de edad Pensilvánica. Estas secuencias se encuentran afectadas por un fuerte plegamiento y metamorfismo de contacto. Las rocas Mesozoicas sobrevacen discordantemente a las rocas Paleozoicas y comprenden al Grupo Barranca del Triásico-Jurásico, consistente en secuencias detríticas de origen fluvial (Formación Arrayanes), transicional marino-continental (Formación Santa Clara), y aluvial (Formación Coyotes). El grupo Barranca se encuentra sobreyacido por una discordancia con la Formación Tarahumara del Cretácico Superior, consistente en rocas volcánicas y volcanosedimentarias. En el límite Cretácico Superior-Paleoceno se emplazaron plutones de diorita, granodiorita y granito de edad "Laramídica", aunque localmente se han clasificado como Tonalitas. El Cenozoico descansa en discordancia sobre el Mesozoico. La Formación Báucarit del Mioceno medio aflora como depósitos de conglomerados, areniscas, areniscas arcillosas e intercalaciones de rocas volcánicas de composición basáltica y andesítica. Concordantemente con la Formación Báucarit se tiene a la Formación Lista blanca del Mioceno Superior, consistente en rocas piroclásticas félsicas y domos riodacíticos. Todas estas rocas son sobreyacidas discordantemente por depósitos no consolidados del Plio-Cuaternario.

3.1.- Paleozoico

3.1.1.- Dominios Paleozoicos de Sonora Central.

Existen dos dominios paleozoicos en Sonora central que se diferencian en estratigrafía y paleogeografía. El primero corresponde a estratos carbonatados que se acumularon en un arrecife, con estratos de plataforma carbonatada en la cima del Misisípico tardío al Pérmico (Radelli, 1987; Poole *et al.*, 1988; Gastil, 1991; Poole y Amaya-Martínez, 2000). El segundo está constituido generalmente por capas detríticas y carbonatadas de grano fino del Pensilvánico que reflejan ambientes de cuenca (Miller *et al.*, 1992; Howell *et al.*, 1987; Jones, 1990, Radelli *et al.*, 1987).

3.1.1.a.- El Arrecife Carbonatado y la Plataforma Pérmica (Secuencia Miogeoclinal).

La secuencia carbonatada de plataforma (Cinturón Cordillerano) también llamada "arrecife carbonatado", incluye sedimentos clásticos y carbonatados, depositados en un ambiente marino somero con abundante fauna que indican rangos de edad desde el Cámbrico hasta el Pérmico (Radelli, 1987).



Figura 3.1.- Mapa Geológico del Área de Estudio



Figura 3.2.- Columna estratigráfica del área de estudio. Modificada de la Carta Geológica Sierra Libre (H12-11) esc. 1:50,000

Estas rocas se ubican en diferentes localidades hacia el noreste, noroeste y centro del estado de Sonora, como son la Sierra el Tule y los Ajos (González-León, 1986); Sierra Agua Verde (Ochoa y Sosa, 1993); Las Norias (Vega y Araux, 1987). Otras localidades donde afloran estas rocas serian: Cerro de Cobachi, Sierra Martínez, Sierra de la Campanería, las cuales corresponderían a la "Plataforma Pérmica" definida por Radelli *et al.* (1987). Además de los diferentes eventos de deformación, la estructura y estratigrafía de los estratos han sido obliteradas en parte por los intrusivos Laramide y el metamorfismo de contacto asociado. Por tal motivo, en un intento de entender la disposición estructural actual del área, es necesario hacer una revisión de lo ocurrido entre el Devónico y el Misisípico (Radelli *et al.*, 1987; Poole y Madrid, 1988).

3.1.1.b.- Cuerpos Alóctonos del Estado de Sonora (Secuencia Eugeoclinal).

La secuencia turbidítica (Ouachita-Marathon-Sonora, Apalachiano), está conformada por sedimentos clásticos (silíceos y carbonatados) de granulometría fina a media con texturas tipo grainstone y/o calcarenitas, fue depositada en ambientes marinos de cuencas oceánicas profundas. Regionalmente este conjunto de rocas es referido como "cuerpos paleozoicos alóctonos de Sonora Central" (Radelli *et al*, 1987). Este conjunto presenta rangos de edad que van desde el Ordovícico hasta el Devónico, teniéndose un hiatus en el Silúrico. Esta secuencia se divide en tres unidades o napas: La unidad Soyopa, Unidad San Antonio y Los Chinos (Figura 3.2).



Figura 3.2 -. Cuerpos Alóctonos del Estado de Sonora (Radelli et al., 1987)

Las rocas paleozoicas en el área de Moradillas se encuentran como afloramientos aislados de meta-limolitas, mármol, capas de cuarzorenita y calizas dolomíticas que presentan metamorfismo de contacto, cuyo protolito mas probable pudieron ser rocas carbonatadas y clásticas de edad Pérmico Tardío (Abadie, 1981). Sin embargo, Montijo-Contreras (2007) comenta que las rocas paleozoicas de carácter "eugeoclinal" (cuerpos alóctonos del estado de Sonora, Radelli *et al.*, 1987) que afloran en los alrededores del Cerro Cobachi, en particular la secuencia silícea, presenta similitudes litológicas con las rocas descritas al sur de San José de Moradillas. Estas rocas se encuentran subyaciendo discordantemente a las rocas triásicas del Grupo Barranca en esa localidad, el contacto forma parte de la deformación de todo el paquete de rocas en esta área.

3.2.- Mesozoico

3.2.1.- Grupo Barranca

Las rocas sedimentarias del Grupo Barranca se encuentran distribuidas en una franja orientada este-oeste en la parte central de Sonora, aproximadamente al norte de la coordenada 28° 25' y al sur de la coordenada 28° 56', en donde se encuentran los principales yacimientos y minas de grafito (Figura 3.4). Los afloramientos más extensos y expuestos se localizan en el área de Santa Clara, estimándose que conjuntamente conforman un espesor superior a los 3,000 m (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). Además se encuentran afloramientos escasos en la parte sur del estado, en la región de Álamos y en otras localidades del sureste de Sonora cercanas a los límites con el estado de Chihuahua (Montijo-Contreras, 2007; Martinez, 1984). El grupo Barranca se encuentra en discordancia por medio de una brecha con la Formación Tarahumara del Cretácico Superior (Adabie, 1981; Vassallo, 1985).

3.2.1.a.- Formación Arrayanes

La Formación Arrayanes aflora en una banda orientada Este-Oeste en la parte norte de la localidad de San Javier. Los afloramientos mejor expuestos se encuentran en la parte central de la localidad de San Javier (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). Stewart y Roldán-Quintana (1991) definieron 3 miembros dentro de la Formación Arrayanes en la localidad de San Javier.

Los miembros inferior y superior consisten de areniscas de diferentes tonos de grises de grano fino a medio con clastos subangulares a subredondeados de cuarzo y cantidades menores de feldespatos pobremente a moderadamente clasificados. Localmente se observan capas gruesas de areniscas o conglomerados. Los conglomerados contienen clastos de dimensiones superiores a los 14 cm de areniscas de cuarzo color gris y café, pedernal, cuarzo lechoso y pedernal rojo. Las capas de areniscas tienen un espesor entre 1 y

15 m, de las cuales la gran mayoría son masivas y contienen solamente laminaciones internas poco definidas, mientras que otras capas con granulometría más fina hacia la cima presentan estratificación cruzada y laminar. Dentro de las areniscas se encuentran intercalaciones de limolitas gris verdosas que ocurren en capas muy delgadas, con espesores locales de hasta 20 m. Estas limolitas son físiles en algunos afloramientos y localmente contienen restos de plantas.



Figura 3.4.- Localidades con mantos de carbón-grafito en Sonora. Tomado de Montijo-Contreras (2007)

El miembro medio de la Formación Arrayanes aflora en la parte Este de la Sierra de San Javier y consiste de limolitas rojas e intercalaciones menores de areniscas rojas que cambia lateralmente hacia el oeste a secuencias de limolitas y areniscas. El marcado color rojo y la predominancia de limolitas contrastan marcadamente con la litología de los otros dos miembros. Estas limolitas comúnmente presentan capas lenticulares de areniscas de grano fino a medio que no presentan estratificación interna. Algunas de estas areniscas tienen una gradación de grano normal, y presentan clastos de cuarcitas y pedernal. Estas areniscas presentan estratificación interna poco definida. En el área de Moradillas, Montijo-Contreras (2007) dividió a la formación Arrayanes en 2 miembros.

El miembro inferior esta formado por capas de areniscas y en menor proporción de limolitas carbonosas donde solamente se presenta la intercalación de dos capas de carbón de 1 m de espesor. Las areniscas se presentan en capas medianas a gruesas, generalmente entre 0.5 a 1.5 m de espesor aunque algunas alcanzan los 5 m. Algunas capas son moteadas y de colores oscuros por su contenido carbonoso, pero predominan las de color café claro y gris claro. Su tamaño de grano varía de grueso a fino y localmente presentan estratificación cruzada planar. Esta secuencia ocurre en intervalos de hasta 75 m de espesor, en los cuales se observa una gradación normal, presentando adelgazamiento de las capas en la parte superior. Es común observar que las capas de areniscas se acuñen lateralmente y que tengan bases erosivas en forma de paleocanales. Las capas de la cima son generalmente areniscas carbonosas de grano fino.

El miembro superior consiste en alternancias de capas de 1 a 5 m de espesor de arenisca de grano grueso, areniscas conglomeráticas y conglomerados de color gris claro a blanco. Los clastos de los conglomerados son exclusivamente de arenisca de cuarzo y pedernal del tamaño de gránulos y guijarros de hasta 7 cm de largo, siendo estos redondeados a subredondeados y teniendo una matriz de arena gruesa. Localmente las capas de arenisca presentan gradación normal. Localmente se observan adelgazamientos laterales en las areniscas y conglomerados en forma de paleocanales. Los afloramientos de la formación arrayanes no permiten una sección estratigráfica a detalle o un estimado exacto de su espesor. Sin embargo se estima que la Formación Arrayanes posee un espesor de 1150 m.

El contacto entre la Formación Arrayanes y la Formación Santa Clara según Stewart y Roldán-Quintana (1991) esta marcado generalmente por un cambio general de secuencias de areniscas abajo y secuencias de limolitas y lutitas en la cima, el cual parece ser gradacional alrededor de unos 100 m. Sin embargo Montijo-Contreras (2007) reporta un contacto abrupto en el Distrito de Moradillas entre ambas Formaciones. El ambiente de depósito de la Formación Arrayanes se considera como de tipo fluvial, debido al gran numero de paleocanales presentes y por análisis petrológico (Stewart y Roldán-Quintana, 1991; Montijo-Contreras, 2007).

Dentro del área de San Marcial, Antuna-Ibarra (2002) reporta un adelgazamiento del Grupo Barranca, donde no se observan afloramientos de la Formación Arrayanes, sin embargo no descarta la posibilidad de encontrarla a profundidad.

3.2.1.b.- Formación Santa Clara

La Formación Santa Clara aflora en una banda irregular a través de la Sierra de San Javier al sur de los afloramientos de la Formación Arrayanes (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). La Formación Santa Clara aflora en valles con vegetación y en las colinas bajas es menos abundante. Los mejores afloramientos se encuentran en los cortes de carretera 2 o 3 km al sur de San Javier, y 2 km al suroeste y 5 a 3 km al sureste del Rancho la Barranca.

La Formación Santa Clara en San Javier está compuesta de intercalaciones de limolitas, lutitas, areniscas, conglomerados, lutitas carbonosas y carbón. Dos tipos de secuencias deposicionales son reconocibles: Una secuencia de grano fino consistente en lutitas, limolitas y areniscas, y una secuencia de grano grueso consistente en areniscas, limolitas, conglomerados, lutitas carbonosas y carbón. Estas secuencias deposicionales principales generalmente se presentan en megasecuencias de 100 a 300 m de espesor, pasando gradualmente de la secuencia de grano fino en la base a la secuencia de grano grueso en la cima (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). Pequeñas capas de tobas ocurren en la parte superior de la Formación Santa Clara a lo largo del camino principal a 2 km al sur de San Javier. Estas tobas consisten de fragmentos angulares de cuarzo en una matriz de ceniza.

La Formación Santa Clara en Moradillas esta formada por una alternancia de areniscas, areniscas conglomeráticas, conglomerados, limolitas, lutitas carbonosas y capas de grafito, conteniendo horizontes con plantas fósiles mal preservadas y horizontes con bivalvos en su parte inferior y de alternancias de limolitas carbonosas de color oscuro, lutitas, areniscas de grano fino y escasas capas de carbón y grafito, también con horizontes de plantas y bivalvos en su parte superior (Montijo-Contreras, 2007)

La parte inferior de la Formación Santa Clara en Moradillas comienza con un nivel de casi 14 m de espesor de limolitas y lutitas carbonosas de color negro dentro de las cuales se tienen capas de grafito de hasta 1.5 m de espesor, después un intervalo de 6 m de espesor de areniscas de grano grueso y color blanco. El resto consiste en alternancias de lutitas carbonosas de hasta 12 m de espesor y de areniscas de hasta 17 m. Los niveles de lutitas carbonosas tienen además intercaladas capas de grafito de hasta 2.5 m de espesor y capas de limolitas de color gris claro. Las areniscas ocurren en capas de hasta 3 m de espesor y son de color gris claro. En la parte inferior las areniscas son de grano grueso y guijarros de color blanco.

La parte superior de la Formación Santa Clara en Moradillas consiste en tres ciclos con gradación normal que alanzan un espesor máximo de 51 m. El primer ciclo posee un espesor de 51 m y presenta en la base un nivel de 9 m de areniscas de grano grueso que gradúa hacia arriba a intercalaciones de limolitas de color verdoso con restos de plantas y

lutitas carbonosas oscuras con fragmentos de plantas, teniendo en la cima una capa de grafito de 1 m de espesor. El segundo ciclo de 30 m de espesor esta compuesto de limolitas en capas delgadas a medianas de color verdoso a gris claro con plantas fósiles y escasos bivalvos en la parte inferior y lutitas carbonosas oscuras y capas de carbón de menos de 60 cm de espesor en la parte superior. El tercer ciclo esta incompleto en su cima y esta formado en su parte inferior por capas de arenisca de grano grueso de 7.5 m de espesor que gradúan hacia arriba a areniscas de grano fino de 3 m de espesor, mientras que la parte superior consiste en lutitas negras carbonosas de 13 m de espesor con intercalaciones de capas delgadas de carbón.

Wilson y Rocha (1949) hicieron una sección medida incompleta de la formación Santa Clara en el distrito Santa Clara, midiendo esta 370 mts. Mientras que Stewart y Roldán-Quintana (1991), basados en secciones generalizadas estimaron el espesor de la Formación Santa Clara en más de 1,400 mts, pero siendo este un dato inexacto.

El contacto entre esta unidad y la Formación Coyotes fue observado a detalle en una sola localidad por Stewart y Roldán-Quintana (1991) como un pequeño afloramiento a 600 m al sur de San Javier. Se observó una relación angular de alrededor de 10 grados, apoyando lo inferido por Radelli *et al.* (1987) de que el contacto entre la Formación Santa Clara y la Formación Coyotes es una discordancia angular. El ambiente de depósito de la Formación Santa Clara ha sido difícil de entender y se ha interpretado de diferente manera. Se ha aceptado que el ambiente de depósito de esta formación es en base al contenido tanto de flora como de fauna fósil (Alencáster, 1961b; Silva-Pineda, 1961; Weber, 1980 y 1985; Weber *et al.*, 1980) de tipo transicional marino-terrestre con un clima tropical. Un estudio detallado de petrografía (Cojan y Potter, 1991), considera a la Formación Santa Clara como producto de un ambiente palustre que muy posiblemente estuvo restringido a una gran cuenca formada por cuencas más pequeñas alimentadas por ríos que desembocaban hacia el sur, y que registraron pequeñas transiciones marinas hasta el final de su actividad en el Cárnico.

En San Marcial, Antuna-Ibarra (2002) reporta afloramientos de la Formación Santa Clara similares a la parte superior descrita por Montijo-Contreras (2007) en Moradillas.

3.2.1.c.- Formación Coyotes

La Formación Coyotes es una secuencia en la que dominan las secuencias de conglomerados clasto sostenidos con predominancia de guijarros angulares a subredondeados de cuarzo arenisca y pedernal en una matriz de arenisca fina a muy gruesa (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). En algunas localidades 4 a 6 km al sur de San Javier se observan clastos de cuarzo areniscas y calizas, los clastos de la Formación Coyotes son similares a las rocas de los estratos paleozoicos que subyacen discordantemente al Grupo Barranca (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). Estos conglomerados se presentan en capas

de 0.5 a 1.5 m de espesor, algunos de los cuales presentan gradación de mas grueso en la base a relativamente fino en la cima (Stewart y Roldán-Quintana, 1991).

Existen en los conglomerados intercalaciones de conglomerados sostenidos por matriz, limolitas rojas grisáceas y areniscas rojas amarillentas a grisáceas. Estas rocas rojizas son en varios lugares inter-gradacionales en los conglomerados clastos-sostenidos. Los conglomerados sostenidos por matriz contienen clastos de cuarzo arenisca y pedernal de alrededor de 20 cm, en una matriz arenosa roja grisácea. Clastos de más de 20 cm de caliza cristalina ocurre en algunas capas de los conglomerados clasto-sostenidos y matriz-sostenidos en afloramientos 4 a 6 Km. Al sur de San Javier. Stewart y Roldán-Quintana (1991) reportan un fusulínido (Schwagerina Guembeli; R.C. Douglass, 1985, en Stewart y Roldán-Quintana, 1991) en los clastos de calizas. Stewart y Roldán-Quintana (1991) consideran que la Formación Coyotes se depósito en un ambiente de abanicos aluviales pegados a las zonas montañosas por ríos muy vigorosos.

La Formación Coyotes aflora extensamente en la parte Oeste de la Sierra de San Javier. Es una Formación resistente que forma peñascos y riscos (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). En el área de Moradillas, Montijo-Contreras (2007) no reporta afloramientos de esta unidad, mientras que Antuna-Ibarra (2002) no pudo estudiar a detalle esta formación, sin embargo reporta afloramientos de la Formación Coyotes en la cima del Cerro Colorado, al noroeste de San Marcial.

3.3.- Cretácico Superior

3.3.1.- Formación Tarahumara

Esta unidad se encuentra en discordancia con las rocas triásicas por medio de una brecha, teniendo una discordancia angular (Adabie, 1981; Vassallo, 1985). La Formación Tarahumara comprende un conjunto de secuencias volcánicas y volcanosedimentarias, descritas originalmente por Dumble (1901) en el arroyo el Obispo, a las cuales les asignó una edad cretácica por relación estratigráfica y presencia de pseudoformas de fósiles en unos niveles de caliza intercalados con derrames volcánicos. Posteriormente Wilson y Rocha (1946), estudiaron rocas similares que afloran en el arroyo Tarahumara, ubicado al noreste del poblado de la Barranca, donde se definió la localidad tipo. Allí están representadas por una secuencia de flujos o derrames de lava, con niveles de aglomerados y brechas de composición andesítica a latítica que tienen intercalaciones de rocas sedimentarias (Dumble, 1901; Wilson y Rocha, 1946; McDowell et al., 2001). Este conjunto de rocas volcánicas y volcanoclásticas andesíticas con un espesor estimado entre 500 y 900 m, se caracteriza por presentar los efectos de una marcada alteración hidrotermal tipo propilítica (McDowell et al., 1994). En su base existen derrames, brechas y aglomerados como anteriormente se describió, y en la parte media y superior se reporta niveles de toba riolítica y riodacítica, con intercalaciones de arenisca tobácea, lutita, caliza y pedernal. De acuerdo con un fechamiento de U/Pb, la edad de las rocas de la Formación Tarahumara varía de 86 a 68 Ma (McDowell *et al.*, 2001). Los fósiles dentro de las capas de pedernal lacustre de la secuencia del arroyo el Obispo, indican edades entre el Cretácico Tardío al Terciario (Hernández-Castillo y Cevallos-Ferríz, 1999). En esa localidad, la porción inferior de la Formación Tarahumara consiste de tobas y derrames de composición dacítica y andesítica; en su parte media contiene niveles de limolitas, areniscas y calizas con pedernal negro, y en su parte superior consiste de tobas félsicas (Roldán-Quintana, 2002). La gruesa secuencia volcánica y volcanoclástica de la Formación Tarahumara se considera como parte del arco volcánico continental Laramídico de Sonora que se desarrolló durante el Cretácico Tardío y el Paleoceno (Wilson y Rocha, 1946; McDowell *et al.*, 2001). Su emplazamiento y evolución fueron contemporáneas con los cuerpos plutónicos graníticos del batolito Laramídico (McDowell *et al.*, 2001).

Los afloramientos más importantes de esta unidad dentro del área de estudio se tienen hacia el oeste del poblado de San Marcial, así como hacia el límite occidental del área donde se tienen con una estrecha relación por intrusión con los intrusivos laramídicos.

3.3.2.- Intrusivos Laramídico

Un conjunto de rocas intrusivas que afloran ampliamente en Sonora y que se interpretan genéticamente asociadas a las rocas volcánicas de la Formación Tarahumara como parte de un arco volcánico del Cretácico Tardío y Terciario Temprano, intrusionan al Grupo Barranca y a la misma Formación Tarahumara (Wilson y Rocha, 1946; Adabie, 1981). Como parte de este conjunto se reportan plutones de diorita, granodiorita y granito en el centro y sur de Sonora. Wilson y Rocha (1946) reportaron intrusivos que abundan en la zona de Santa Clara y la Barranca en el municipio de San Javier, a los que se les asigna una edad del Cretácico a Terciario Temprano. Rocas graníticas y granodioriticas en un área al oriente del Río Mátape cerca de San Marcial, cortan a las rocas mas antiguas, por lo que se asumen como Terciarias (Pesquera y Carbonell, 1960). Damon et al., (1983) determinaron una edad entre 62.9 y 62.7 Ma para este intrusivo. En la parte central del estado, afloran granitos y granodioritas con edades de 63 a 56 Ma (Damon et al., 1983), que se alojan en la Formación Tarahumara. Los cuerpos intrusivos más jóvenes corresponden a stocks dioríticos a cuarzodioríticos con edades de 59 a 40 Ma (Amaya-Martínez et al., 1993) que afloran en la región oriental del batolito de Río Chico y cortan a la Formación Tarahumara. McDowell et al. (1994) determinaron edades K-Ar, en el rango de 55 a 54 Ma para otros intrusivos en esa región.

Un proceso posterior al evento Laramídico mencionado arriba se inicio en Sonora durante el Eoceno Tardío, el cual fue seguido por un evento de volcanismo félsico riolítico que se continuó hasta el Oligoceno entre 33 y 24 Ma (Coney, 1978). Al oeste del poblado de Onavas, un conjunto de tobas riolíticas y tobas ricas en cristales, intercaladas con derrames de basaltos que sobreyacen en discordancia a la Formación Tarahumara, tienen

una edad entre 56 y 27 Ma (McDowell y Roldán-Quintana, 1993). Se fechó una andesita en la vecindad de la mina Olga indicando una edad de 33.3 Ma (Bartolini *et al.*, 1994).

3.4.- Cenozoico

3.4.1.- Formación Báucarit

Cubriendo en discordancia a las rocas mas antiguas del área de estudio, se tiene a la Formación Bucarit, la cual aflora en los valles del área. Dumble (1900) dio el nombre de División Báucarit a depósitos de conglomerados, areniscas y areniscas arcillosas regularmente consolidadas que están expuestas en la vecindad del pueblo Báucarit en el sur del estado. Ese mismo autor notó que tales depósitos clásticos se presentaban rellenando a las cuencas alargadas de los valles de Sonora. King (1939) aplico el término de Formación Báucarit a esas mismas rocas y distingue en ella a un miembro superior clástico y un miembro inferior volcánico que consta de flujos, aglomerados basálticos y tobas andesíticobasálticas. La localidad tipo de esta Formación es en el arroyo Cedros cerca del pueblo de Báucarit (King, 1939). La Formación Báucarit aflora en casi todos los valles de Sonora donde forma su relleno clástico sedimentario que se formó durante la deformación de sierras y valles paralelos (Basin and Range). Sus principales componentes son conglomerados cuyos clastos reflejan la composición litológica de las sierras adyacentes, areniscas y en menor proporción limolitas. Presenta también intercalaciones de rocas volcánicas de composición basáltica y andesítica y en menor proporción volcanismo tipo félsico (King, 1939). Algunos fechamientos K-Ar en esas rocas volcánicas dan edades que van del Oligoceno al Mioceno. Se le asigna a la Formación Báucarit una edad de 23 a 10 Ma (Bartolini et al., 1992, 1994) La Formación Báucarit aflora de manera extensa en el valle del Río Yaqui y generalmente se encuentra en cuencas alargadas de rumbo NW-SE. Consiste de aproximadamente 700 m de conglomerados intercalados con basaltos y andesitas basálticas con edades entre 27 y 12 Ma (McDowell et al., 1997)

3.4.2.- Formación Lista Blanca

Este término fue establecido por Dumble (1900) para describir una secuencia constituida por niveles de conglomerados y rocas volcánicas en el cerro Lista Blanca al oeste de San Marcial Sonora a la que originalmente le había asignado una edad Triásica. Posteriormente King (1939) en la misma localidad le atribuye una edad Cretácica. Estas mismas edades se mantuvieron con Wilson y Rocha (1946) y Pesquera y Carnobell (1960). Después se establece que las rocas de la Formación Lista Blanca descansan concordante sobre conglomerados de la Formación Báucarit y en base a un fechamiento K-Ar en una latita se le asigna una edad de 10.4 Ma (Morales-Montaño *et al.*, 1990; Bartolini *et al.*, 1994). La Formación Lista Blanca esta constituida por rocas piroclásticas félsicas y domos riodacíticos (Roldán-Quintana, 2002). En el cerro Lista Blanca, esta unidad consiste en una secuencia de 48 m de espesor de riolítas, ignimbrítas y areniscas tobáceas que sobreyacen a

conglomerados de la Formación Báucarit. En la región de Mesa Grande, la formación Lista Blanca esta sobreyacida en discordancia por basaltos de olivino recientes que forman mesetas (Roldán-Quintana, 2002).

3.4.3.- Cobertura Sedimentaria

Cubriendo a toda la Columna Estratigráfica se encuentran los sedimentos recientes, constituidos por el Aluvión y por conglomerados polimícticos derivados de las zonas montañosas, con clastos derivados mayormente de la Formación Lista Blanca. La cobertura Sedimentaria mantiene Aislados a los cuerpos aflorantes del Grupo Barranca tanto en Moradillas como en San Marcial, dando la impresión de "islas" dentro de los sedimentos Recientes (Alencáster, 1961).

3.5- Contexto Geológico Regional del Grupo Barranca

En un contexto muy general las rocas del Grupo Barranca se consideran contemporáneas con una parte de la Formación Antimonio del NW de Sonora. Varias interpretaciones de origen y modelos paleogeográficos han sido elaboradas para el Grupo Barranca, la mayoría de ellos considerando una hipotética correlación con el Antimonio (Alencáster, 1961; Lucas y Marzolf, 1997; Stewart *et al.*, 1997). El Grupo Barranca podría corresponder a una especie de cobertura depositada sobre los terrenos Cortés y Caborca (Stewart y Roldán-Quintana, 1991) y relacionada con el Terreno Antimonio; o de manera alternativa, ésta podría no tener relación en términos de depósito con éste.

La Formación Antimonio esta dividida en dos miembros: El miembro inferior del Triásico Tardío consiste en areniscas de grano fino, lutitas, limolitas y capas lenticulares de conglomerados de pedernal de ambientes de agua somera a profundas (Stewart *et al.*, 1997). La parte basal que ha sido mapeada como parte de la Formación Antimonio contiene Braquiópodos de edad pérmica (Lucas *et al.*, 1997 en Stewart *et al.*, 1997), aunque estos estratos pérmicos posiblemente pertenezcan a la Formación Monos infrayaciente. Sobre estos estratos pérmicos se ha descubierto fauna fósil consistente en ammonoides del Triásico (Lucas *et al.*, 1997 en Stewart *et al.*, 1997). El miembro inferior de la Formación Antimonio culmina con capas que contienen fauna fósil del Cárnico y el Nórico consistente en ammonoides y bivalvos y capas de calizas dominadas por corales, esponjas y bivalvos (Stanley y González-León, 1995 en Stewart *et al.*, 1997). El miembro superior de la Formación Antimonio pertenece al Jurásico Inferior y esta compuesta predominantemente de rocas siliclásticas de grano grueso.

Las rocas del Triásico Superior y Jurásico Inferior del noroeste de Sonora y aquellas de la porción oeste de Sonora central, regionalmente ubicadas al noroeste de los afloramientos del Grupo Barranca, son consideradas dentro del Terreno Antimonio por

González-León (1997), incluyendo asimismo a las rocas del Triásico Superior y Jurásico Inferior de la sierra Santa Teresa (Figura 3.5). En su definición y composición original, este terreno está definido por la presencia de rocas de origen marino y se considera que es alóctono con respecto a las rocas paleozoicas de carácter de plataforma, las cuales fueron transportadas por la Mega Cizalla Mojave-Sonora durante el Jurásico.



Figura 3.5.- Mapa generalizado de Sonora donde se muestran las diferentes localidades correlacionadas con la Formación Antimonio y agrupadas en el Terreno Antimonio. Además se muestra el área donde ha sido reportado el Grupo Barranca. Las localidades son: 1.- Barra los tanques; 2, Sierra del Álamo; 3, Pozo de Serna; 4, Sierra de Santa Rosa; 5, Cerro La Flojera; 6, Sierra Santa Teresa; 7, Cerro Basura y Cerro Chinos; 9, Sierra Caracahui; Sierrita de López. Tomado de González-León (1997)

Damborenea y González-León - León (1997) estudiaron más a detalle la paleontología de la Formación Antimonio en la Sierra del Álamo. Según estos autores, el miembro del Triásico Tardío de la Formación Antimonio tiene fósiles que se correlacionan al Tethys (la zona alpina), mientras que el miembro del Jurásico Inferior tiene fósiles
relacionables al margen este del Pacífico, haciendo mención especial de los géneros de bivalvos *Myophpriopis* y *Mysidioptera*. Incluyendo a *Mysidioptera mexicana n. sp.*

Una interpretación alterna es la de considerar que las rocas incluidas dentro del Terreno Antimonio por Stanley y González-León (1995) son esencialmente autóctonas, en relación a las rocas subyacentes; es decir, que fueron originalmente depositadas sobre las rocas paleozoicas. De acuerdo con esta alternativa, las rocas dentro de este terreno representarían una amplia y distribuida asociación litológica cubriendo a las rocas que fueron deformadas durante el evento orogénico del Pérmico Tardío al Triásico Medio. De acuerdo con este concepto, en caso de ser válido, las rocas del Triásico Superior y Jurásico Inferior de sierra Santa Teresa representarían una facies intermedia entre la potente secuencia no-marina del Grupo Barranca y la potente secuencia marina de la Formación Antimonio. Sin embargo, una especial observación es necesaria: las rocas de la Formación Antimonio se han depositado sobre las rocas pérmicas de la Formación Monos, la cual es incluida también como parte del Terreno Antimonio y por lo mismo, ambas formaciones son consideradas como parte de una unidad alóctona (Stanley y González-León, 1995). Una alternativa a esta interpretación es la de que únicamente la Formación Monos es alóctona y que la Formación Antimonio corresponde a una secuencia de cobertura autóctona. Un origen alóctono para la Formación Monos ha sido propuesto anteriormente (Stewart et al., 1990). Por otro lado, para González-León et al. (2009), análisis de edades en zircones detríticos en este grupo y correlaciones estratigráficas de diferentes localidades, sugieren una relación lateral entre los grupos Antimonio y Barranca, determinando una paleobahía para esta última (Figura 3.6)

El Grupo Barranca es considerado por Dórame (2003) como una molasa producto de la erosión de los cuerpos alóctonos del estado de Sonora (Radelli *et al.*, 1987), siendo una cobertura depositada sobre los terrenos Cortés y Caborca (Stewart y Roldán-Quintana, 1991) durante el evento del Permo-Triásico (Adabie, 1981; Poole y Madrid, 1988; Poole *et al.*, 2005), siendo este grupo de carácter completamente autóctono. Cojan y Potter (1991), en su estudio petrográfico de la Formación Santa Clara, la clasificaron como un orógeno reciclado de terrenos mixtos según el esquema interpretativo de Dickinson *et al.* (1983), debido a la gran cantidad de pedernal y a que estos autores la consideran esencialmente areniscas de cuarzo derivadas de rocas paleozoicas de ambiente de cuenca. Otra evidencia que apoya esta hipótesis son las observaciones de Vassallo (1985) y Radelli *et al.* (1987). Vassallo (1985) menciona un engrosamiento en el tamaño de grano en las periferias del Grupo Barranca, detalle observado igualmente por Stewart y Roldán-Quintana (1991), mientras que Radelli *et al.* (1987) menciona que las Formaciones Arrayanes y Santa Clara se encuentran siempre sobreyaciendo a las napas Soyopa y San Antonio (carácter de cuenca) cerca del Cerro Cobachi.



Figura 3.6.-Mapa generalizado de Sonora en donde se muestra la Cuenca San Marcial y la Paleo bahía del Antimonio (Alencáster, 1961). Modificado de González-León *et al.*, 2009

La Formación Coyotes, por otro lado, puede representar una secuencia distintivamente diferente como lo especulan Lucas y Marzolf (1994) y Lucas (1996). Estos autores consideran que la Formación Arrayanes es de posible edad Triásico Temprano; la Formación Santa Clara como Triásico Tardío y finalmente, la Formación Coyotes como Jurásico Temprano. Esta última presumible edad de la Formación Coyotes, es de acuerdo con la posible correlación de esta con unidades litológicas muy similares del noroeste de Sonora, que han sido datadas con este rango de edad (Lucas, 1996). La notoria y persistente actitud este-oeste que muestran las rocas del Grupo Barranca ha servido de fundamento para considerar que estas fueron depositadas en una cuenca tipo "rift" (Stewart y Roldán-Quintana, 1991). Sin embargo, los mismos autores reconocen que la Formación Coyotes se ajusta más a esta interpretación que las Formaciones Arrayanes y Santa Clara.

Complementariamente, Radelli *et al.* (1987) determinó que la Formación Coyotes se encuentra sobreyaciendo siempre a la secuencia de plataforma pérmica, sugiriendo que el contacto entre la Formación Santa Clara y la Formación Coyotes es una discordancia angular, confirmada por Stewart y Roldán-Quintana (1991), estos autores observaron una relación angular de alrededor de 10 grados en un afloramiento 600 m al sur de San Javier, además de reportar fusulínidos en los clastos de caliza dentro de la Formación Coyotes.

4.- GEOLOGÍA ESTRUCTURAL DEL ÁREA

4.1.- Jurásico Tardío

Las rocas del área de estudio se encuentran afectadas por varias fases de plegamiento y fallamiento. En el área de San José de Moradillas, las rocas del Grupo Barranca están plegadas en forma de una gran estructura de sinclinal y anticlinal asociados, de varios kilómetros de extensión. Los ejes de estos pliegues tienen una dirección NW-SE y los echados de los flancos tienen inclinaciones que varían entre 30 y 60° hacia el NE y hacia el SW (Adabie, 1981; Montijo-Contreras, 2007). Estas estructuras fueron producto del plegamiento y metamorfismo regional de bajo grado que sufrió el Grupo Barranca durante la orogenia Nevadiana en el Jurásico Tardío (Rangin, 1982; Vassallo, 1985). El plegamiento no fue uniforme; hacia la parte oeste fue más intenso, llegando a estar los sedimentos fuertemente plegados (Vassallo, 1985) lo que se expresa en estructuras anticlinales y sinclinales muy estrechas (San José de Moradillas y mina San Francisco) y pasando hacia el este se observan estructuras mas anchas (La Barranca). Este plegamiento Nevadiano estuvo indudablemente condicionado por la paleogeografía de esa época (Vassallo, 1985). Adabie (1981) reporta rocas Paleozoicas en el núcleo del anticlinal, las cuales a la cima están cubiertas en discontinuidad por rocas del Grupo Barranca. Aunque tanto las unidades Paleozoicas como las Triásicas están deformadas, los estilos de deformación son diferentes (Adabie, 1981), por lo que diferentes procesos de deformación afectaron el área. De tal forma que se tienen diferentes estilos de deformación sobrepuestos (Adabie, 1981).

Después de la fase compresiva Nevadiana, Vassallo (1985) reconoce una época en la cual se produjeron pequeñas fallas normales en las estructuras Nevadianas, con una orientasion NW-SE; estas fallas evidencian su edad dado que las cubren rocas cretácicas y no pasan de ellas, como se observa en San José de Moradillas (Adabie, 1981; Montijo-Contreras, 2007).

El grafito jugo un papel favorable en el fallamiento por ser un excelente lubricante. Comúnmente se encuentra en espesores de decenas de centímetros en fallas que cortan al Grupo Barranca en el área de San José de Moradillas, favoreciendo el desplazamiento en las fallas dado que estas cortan los mantos de carbón y/o grafito (Adabie, 1981). Generalmente el grafito posee una esquistosidad ondulante muy marcada que es paralela a las capas y a los planos de falla en donde ocurre el grafito (Adabie, 1981; Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007). El efecto lubricante y dúctil del grafito y el movimiento entre los planos de falla pudieron haber producido esta foliación (Adabie, 1981). Este ultimo autor consideró a cada capa de grafito como una posible falla o zona de cizalla. Sin embargo, Vassallo (1985) sugiere que la principal transformación del carbón a antracita y grafito se encuentra asociada a la orogenia Nevadiana. Los depósitos de grafito son mantos que siguen el plegamiento intenso conjuntamente con los metaconglomerados y las areniscas de cuarzo (Adabie, 1985; Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007). Hay también movimientos (Mina Lourdes) entre los mantos de grafito y las areniscas de cuarzo y entre los mantos de grafito y los metaconglomerados, lo cual sugiere que el grafito ya se había formado o se formó durante este evento orogénico (Vassallo, 1985).

4.2.- Cretácico Tardío

A fines del Cretácico Tardío y principios del Terciario ocurrió el emplazamiento del basamento granítico y de varios stocks granodioriticos que cortan a las rocas más antiguas (Adabie, 1981; Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007). La edad de estos intrusivos ha sido datada por Damon *et al.* (1981), quienes la determinaron entre 62.7 y 62.9 Ma.

4.3.- Cenozoico

Para algunos autores la Formación Tarahumara presenta un metamorfismo de bajo grado tipo esquistos verdes y fuertes plegamientos acompañados por pequeñas fallas inversas o corrimientos horizontales que cabalgan hacia el oriente (Adabie, 1981; Vassallo, 1985). El evento responsable de la deformación fue catalogada erróneamente por Vassallo (1985) como la Orogenia Oregoniana o "Mesocretácica" (Rangin, 1978b). Actualmente varios autores proponen que el metamorfismo y deformación de la Formación Tarahumara pertenecen al evento compresivo del Eoceno-Mioceno Temprano que se cree también formó a los *Metamorphic Core Complex* (Coney, 1978; Coney y Harms, 1984). Las relaciones de este evento con la grafitización no son muy claras (Vassallo, 1985).

Otros eventos de deformación mas recientes están representados por familias de fallas normales de dirección NW-SE, NE-SW y N-S, siendo la última la más importante por su abundancia y afecta a rocas tan jóvenes como la Formación Lista Blanca. Una falla de esta familia es la que pone en contacto a la Formación Tarahumara con el Grupo Barranca en la parte occidental del área (Adabie, 1981). El sistema de fallas normales que afectan al área de estudio se asocia al evento tectónico distensivo que dio origen a la morfología de Sierras y Valles (*Basin and Range*) que se caracteriza en la región por fallas normales de ángulo alto con dirección predominante N-S (Montijo-Contreras, 2007). Estructuralmente, las rocas oligocénicas presentan inclinaciones de hasta 10°, causadas por basculamiento de bloques relacionados con esta tectónica extensiva (Vassallo, 1985). En la Sierra de San Antonio, al sur de La Colorada, se observa muy bien este basculamiento, así como la discordancia de las rocas Oligocénicas entre la Formación Lista Blanca y los plutones graníticos (Vassallo, 1985).

5.- METAMORFISMO ASOCIADO

5.1.- Paleozoico

Las rocas paleozoicas metamorfizadas en el área de Moradillas consisten en rocas carbonatadas y clásticas que principalmente han sido afectadas por un metamorfismo de contacto. Adabie (1981) clasificó a estas rocas como hornfels de cuarzo-grafito-mica-actinolita-epidota, mármoles de tremolita-wollastonita-diópsido y hornfels silicatados de cuarzo-magnesio-aluminio", dando como posible protolito a areniscas marinas, lutitas y calizas dolomíticas con alternancias de limolitas de cuarzo y dolomíticas del Pérmico Tardío. El metamorfismo de las rocas Paleozoicas fue producto principalmente del emplazamiento de los diferentes cuerpos intrusivos que se dieron durante el desarrollo del "arco magmático Tarahumara"

5.2.- Mesozoico

5.2.1.- Grupo Barranca

Para el Grupo Barranca no se tienen evidencias de asociaciones minerales que definieran las facies de un metamorfismo regional (Adabie, 1981; Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007); sólo se reporta que petrográficamente las areniscas muestran evidencia de que estuvieron sujetas a una presión importante, resultando en una gran cantidad de suturas triples con ángulos a 120 ° e intercrecimientos dentados de minerales (Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007), lo cual demuestra que hubo una recristalización bajo influencia de los agentes el metamorfismo. Por otro lado, los clastos de los conglomerados cuarcíticos de la Formación Santa Clara muestran ligeros alargamientos paralelos a la estratificación, lo cual puede estar asociado a los efectos de un metamorfismo regional de muy bajo grado (Vassallo, 1985).

Vassallo (1985) reconoció el metamorfismo de contacto en el Grupo Barranca debido a los intrusivos Laramídicos en dos localidades:

1.- Mina Covalmar: existe una aureola de metamorfismo de contacto de aproximadamente 1000 m en las rocas de la Formación Santa Clara que rodean a un afloramiento del basamento granítico. De 0 a 500 m se reporta una asociación mineral de cuarzo-biotita-muscovita-cordierita-sillimalita; mientras que de 500 m en adelante, se tienen hornfels de andalucita (chiastolita)-cuarzo-biotita-grafito.

2.- Mina San Francisco: los intrusivos graníticos produjeron una aureola de metamorfismo de 300 m aproximadamente de granate-diopsida-wollastonita dentro de las capas de calcáreas de la Formación Santa Clara. Sin embargo, la misma observación es hecha por Adabie (1981) quien sitúa a estos mármoles dentro de las rocas paleozoicas.

Alejándose del intrusivo aparecen en las de la Formación Santa Clara grandes cristales de andalucita acompañados de biotita y grafito (Adabie, 1981; Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007).

En este trabajo no pudo ser corroborada la presencia de sillimalita en ninguno de los afloramientos visitados. Sin embargo si se observó el mineral andalucita en campo y lámina delgada (Capitulo 7). Vassallo (1985) considera que el metamorfismo del Grupo Barranca en esta época es térmico regional, con temperaturas de 350° (partes altas) y 250° (partes profundas).

5.2.2.- Formación Tarahumara

Localmente la Formación Tarahumara presenta un metamorfismo de bajo grado tipo esquistos verdes y fuertes plegamientos acompañados por pequeñas fallas inversas o corrimientos horizontales que cabalgan hacia el oriente (Adabie, 1981; Vassallo, 1985), y que esta deformación se atribuye a un evento compresivo del Eoceno-Mioceno Temprano, el cual inclusive se cree que desarrolló el metamorsmo de los *Metamorphic Core Complex* (Coney, 1978; Coney y Harms, 1984). Sin embargo, esta unidad en el área de estudio no presenta un metamorfismo regional, al menos a nivel de afloramiento, ni la deformación compresiva antes mencionada.

6.- ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN

6.1.- El Grafito

El grafito es un mineral compuesto por átomos de Carbono, con un arreglo polinuclear hexagonal, de tipo aromático con anillos surtidos, que están orientados de forma paralela al eje cristalográfico "a", formando arreglos de hojas denominadas "capas de grafeno", estas se ordenan de manera paralela al eje cristalográfico "c" (Jaszczak, 1995; Figura 6.1).

Se conocen algunas variedades de grafito, dependiendo de su morfología y forma de presentación en la roca. El grafito amorfo, que es el más común en la naturaleza, se presenta en forma nebular, visto en sección fina, a veces con estructura microcristalina (French, 1964); una segunda variedad es el grafito en escamas, resultante de un mayor grado de cristalización. También se reconoce el grafito esferoidal, el cristalino, y el pseudomorfo del diamante; estos últimos son poco comunes. El grafito en escamas procede del metamorfismo de alto grado, en elevadas condiciones de presión y temperatura (Itaya, 1981; Landis, 1971). Por el contrario, el grafito amorfo, mucho más común, es generado por metamorfismo regional de bajo grado (filitas) y de contacto en estratos de carbón y de lutitas carbonosas (Altuve *et al.*, 2005).



Figura 6.1.- disposición de las capas de grafeno en un cristal de Grafito. (a).- Vista a través del eje C. (b).- vista a través del eje B

La mayor parte del grafito presente en rocas de la corteza, es el resultado de la transformación de la materia orgánica primaria bajo condiciones variables de presión y temperatura en rocas de origen metasedimentario (Bonijoly *et al.*, 1982). Durante la transformación de material carbonoso a grafito, se producen una serie de reacciones químicas acompañadas de modificaciones estructurales y espaciales del arreglo macromolecular carbonoso. Cuando la materia orgánica sufre el proceso de metamorfismo, el hidrógeno, oxígeno y nitrógeno son expulsados, y los átomos de carbono se vuelven progresivamente organizados en matrices planas hexagonales apiladas. Este proceso, que se inicia por encima de los 200°C y culmina aproximadamente a los 700°C, se denomina *grafitización* (Diessel, 1978; Bonijoly *et al.*, 1982; Wada *et al*, 1994; Beyssac *et al*, 2002).

La variedad de cambios que experimenta el material carbonoso en el ámbito sedimentario puede seguirse con relativa facilidad mediante métodos petrográficos o geoquímicos convencionales (por ejemplo, reflectancia de la vitrinita, rendimiento de bitumen, detección de biomarcadores, pirólisis Rock-Eval, entre otros procedimientos). Sin embargo, al entrar al entorno metamórfico, los cambios que se suceden en el material carbonoso, al pasar desde kerógeno en la metagénesis o antracita (variedad de carbón más evolucionada) hasta el grafito *s.s.* se pueden seguir apropiadamente utilizando difracción de rayos X, espectroscopia Raman (Leech y Ernst, 1998), espectrometría de masas (isótopos estables en grafito, Hoefs y Frey, 1976) y el análisis térmico diferencial (Luque *et al.*, 1998).

El grafito puede ser utilizado como indicador del grado de metamorfismo en rocas cuya composición química no permita el desarrollo de minerales índices, y en rocas que hayan sufrido polimetamorfismo o metamorfismo retrógrado (Tagiri et al., 2000). Este hecho es debido a que la grafitización de la materia orgánica es un proceso continuo que se incrementa de manera irreversible con el aumento de la temperatura y es independiente de la presión (Tagiri, Beyssac, Yui, Lee, Tsu.). Aunque el grafito puede formarse por precipitación de una fase volátil, la mayoría de los estudios realizados hasta la fecha se han concentrado en grafito producido por la maduración térmica (grafitización) de la materia orgánica (Pasteris y Wopenka, 1991). Como todo proceso termodinámico, la grafitización es un proceso cinéticamente controlado, para que una roca sea calentada a condiciones de metamorfismo se tiene que romper la barrera de equilibrio y para esto tienen que transcurrir millones de años y una cantidad similar en millones de años para enfriarse. El conocimiento termodinámico actual de otros procesos cinéticos similares, sugiere que la velocidad de reacción probablemente aumenta de manera no lineal con el aumento de la temperatura. Lo que probablemente indicaría, que el grado de grafitización es fuertemente dependiente del tiempo de duración de la temperatura máxima de metamorfismo. Para corregir este efecto, Rahl et.al. (2005) calibraron el geotermómetro empírico RSCM "Raman Scattering Carbon Material" por sus siglas en ingles, usando muestras mineralógicas de "Temperaturas metamórficas pico" conocidas, con lo cual el geotermómetro RSCM dejo de ser empírico, puesto que sus temperaturas fueron comparadas con temperaturas determinadas por termodinámica de equilibrio y petrología metamórfica. Rahl et.al. (2005), Proponen que las estimaciones de temperatura con el geotermómetro RSCM sean mas correctamente llamadas "temperaturas máximas de metamorfismo" puesto que son representativas de la temperatura de metamorfismo máxima estimada, que pudiera igualmente obtenerse utilizando geotermometría metamórfica.

Debido a que el proceso de grafitización es irreversible, cualquier indicador del grado de metamorfismo basado en la cristalinidad del grafito no será afectado por procesos retrógrados, y sólo registrará las condiciones de máximas temperaturas de metamorfismo alcanzadas, siendo, por consiguiente, más significativo que otros métodos geotermométricos (Beyssac *et al.*, 2002a,2002b).

A fin de comparar la extensión de los procesos metamórficos en diversas regiones, es importante evaluar diferentes parámetros que sean influenciados sistemáticamente con el aumento gradual de la temperatura, tales como el grado de cristalinidad del grafito. Debido a sus propiedades físicas y químicas, el nivel de cristalinidad del grafito tiene una serie de implicaciones geológicas, tecnológicas y económicas, que permiten discriminar el uso y aplicación del mineral en diversos sectores: ambiental, automotriz, aleaciones y fibras, biomedicina, electrónicos, geotermometría, lubricantes, siderúrgica, entre otras (Altuve et al., 2005).

6.2.- Introducción: Espectroscopia MicroRAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fundamental para el análisis de sistemas orgánicos e inorgánicos, sin importar el estado de agregación de la materia. Esta técnica se basa en la dispersión de la luz por interacción con la materia. La luz monocromática dispersada por la materia contiene radiaciones con diferentes frecuencias. Este efecto fue predicho por Smekal en 1923 y demostrado por Raman en 1928, lo que lo llevo a ganar el premio Nobel de Física en 1930, desde entonces a ese efecto se le conoce como efecto RAMAN

Desde hace tiempo, se ha reconocido el potencial de la espectroscopia Raman en la identificación de minerales (Haskin *et al.*, 1997; Pasteris *et al.*, 1998; Nasdala *et al.*, 2004). Esta es una técnica no destructiva, especialmente útil en la identificación de estructuras minerales (Haskin *et al.*, 1997; Pasteris *et al.*, 1998; Nasdala *et al.*, 2004) ya que la preparación de muestras es mínima y se puede utilizar en muestras masivas, polvos finos y líquidos; solo se requiere que la muestra (roca o mineral) presente una cara o superficie plana, menos preparación que la requerida en microscopia óptica convencional. Es una técnica muy sensible; los espectros proporcionan información sobre el tipo de enlaces, estructura cristalina, valencia atómica y propiedades conductoras como por ejemplo en compuestos específicos, un mineral, una roca e incluso en materiales de baja cristalinidad o amorfos (Sobron *et al.*, 2008), lo cual es difícil y en algunos casos imposible de obtener mediante otras técnicas como la microsonda electrónica y/o microsonda de iones. Mediante esta técnica, se puede realizar rutinariamente la identificación no destructiva de inclusiones microscópicas (solidas y fluidas) dentro de minerales (Nasdala *et al.*, 2004).

6.3.- Fundamento Teórico

En la espectroscopia Raman la muestra a examinar es irradiada con una fuente de luz monocromática, por lo general radiación laser. La luz incidente interactúa con la muestra para producir un estado virtual. Este efecto es característico debido al cambio en la capacidad de polarización de la molécula (Si no hay cambio en la polarización, no hay efecto Raman), esta característica hace que la espectroscopia Raman sea una técnica prioritaria para análisis de minerales tales como el grafito ya que es una molécula muy susceptible a la polarización. Además, esta técnica puede identificarse como una técnica de espectroscopia vibrarotacional.

Al irradiar la muestra con una fuente de radiación simple (luz laser), una gran parte de la luz es transmitida o dispersada sin perdida de energía (dispersión Rayleight), La mayoría de la dispersión Rayleight tiene la misma frecuencia que la del laser incidente; sin embargo una pequeña fracción de la luz incidente correspondiente a la dispersión Raman (Figura 6.2), cambia de frecuencia debido a la interacción de los fotones con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. Los fotones incidentes excitan la molécula a un estado virtual e interactúan con los modos vibracionales del cristal en forma tal que el estado vibratorio aumenta (Stocks) o disminuye (Antistocks) en energía dando lugar a cambios en la energía vibrarotatoria de los enlaces químicos en moléculas o cristales y en la vibración de las redes cristalinas. Solo esos modos vibracionales, donde todas las celdas unitarias vibran, pueden dar lugar a un espectro Raman.



Figura 6.2.- Esquema que muestra la dispersión RAMAN

Estos espectros Raman son el resultado de la dispersión inelástica de la luz, la cual gana o pierde una pequeña cantidad de energía correspondiente a la del modo vibracional, esto debido a que la radiación laser incidente actúa recíprocamente con los modos vibracionales del cristal. Las líneas de frecuencias Raman corresponden a la separación que hay entre los niveles de energía de las muestras en análisis y las frecuencias fundamentales que aparecen en el espectro Raman reflejan los modos normales de vibración de la molécula o muestra.

Un espectrómetro detecta y cuantifica la dispersión Raman, produciendo un espectro Raman que es un diagrama de intensidad de radiación dispersada Raman, graficado en intensidad contra energía (cm^{-1}) .en función de su diferencia de frecuencia con respecto al laser incidente. A esta diferencia se le llama corrimiento Raman; hay que tener en cuenta que debido a que el corrimiento Raman es un valor numérico resultado de una diferencia, este es independiente de la frecuencia de la radiación incidente (Sobron *et al.*, 2008). Estos espectros pueden ser generados en formato de imagen o como datos en archivos de texto (.txt).

6.4.- Equipo Utilizado

Para la obtención de los espectros Raman se utilizó un Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon (Figura 6.3), con fuente de excitación laser y un detector CCD de 2400 pixeles de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olimpus BX41TF con resolución espacial <1µm. El instrumento analítico se encuentra montado en el laboratorio de espectroscopia microRAMAN del Departamento de Física, DCEN, Uni-Son. El microscopio realizo la obtención de los espectros con una fuente de luz de Argón con rango de excitación de 532 nanómetros, con una resolución espectral de 1.8 $cm^{-1}/pixel$. El control de incrementos de laser (filtro) fue de 100%, un agujero de 300 nanómetros y un Slit de 100 utilizando el objetivo de 40x y 100x. Los espectros fueron generados y analizados con el software LabSpec 5 (con el cual opera el espectrómetro). Después los datos fueron exportados a archivos de texto; Se editaron las graficas utilizando el software OriginLab 8 y los datos para realizar los cálculos fueron tratados en Excel 2010.



Figura 6.3.- Espectroscopio MicroRaman Horiba Jobin Yvon, utilizado para la captura de los espectros RAMAN.

6.5.- Espectroscopia RAMAN del Grafito

Como ya se menciono anteriormente, el material carbonoso puede presentar grados de cristalinidad variables determinados por las condiciones que dieron origen al ordenamiento del material carbonoso con el paso del tiempo (grafitización), determinando su calidad industrial. Esta variabilidad en la cristalinidad ocasiona que el espectro Raman del grafito no sea un espectro "único" o "universal" como es el caso de muchos minerales como la galena, pirita, calcita, andalucita, etc. Se han realizado varias investigaciones a través de los años para poder cuantificar el avance de la cristalinidad u ordenamiento del material carbonoso mediante espectroscopia Raman (Tuinstra y Koenig, 1970; Pasteris y Wopenka, 1991; Wopenka y Pasteris, 1993; Yui *et al.*, 1996; Beyssac *et al.*, 2002 a y b; Rantitsch *et al.*, 2004; Rahl *et al.*, 2005 y muchos mas), ya que los espectros Raman reflejan esta propiedad y su variabilidad de muestra en muestra. Debido a lo anterior, no

existe un espectro Raman único para el mineral del grafito, si no que pueden obtenerse espectros Raman del material carbonoso en diferentes etapas del proceso de ordenamiento o "grafitización".

Por lo tanto, es de suma importancia conocer a fondo las características del espectro generado por el material carbonoso, para poder interpretar el grado de grafitización, o en palabras simples: poder determinar "que tan grafito es el grafito".

6.6.- Descripción de las Bandas del Espectro RAMAN del Grafito

Debido al grado de grafitización alcanzado por la muestra, el espectro Raman del material carbonoso exhibe una serie de bandas o picos que varían en intensidad y en posición dependiendo de la excitación del laser incidente. En la figura 6.4 se muestra un espectro Raman de lo que podríamos considerar un cristal de grafito "perfecto" artificial (Figura 6.4a). Sin embargo, en todas las muestras naturales de grafito (Figura 6.4b) existe un número mayor de bandas que representan el ordenamiento alcanzado.

Podemos dividir para efecto de este estudio a las bandas de los espectros en Bandas Primarias a todas aquellas bandas características y ligadas al ordenamiento del material carbonoso, las cuales son necesarias para la interpretación del grado de grafitización, y Bandas Secundarias a todas aquellas bandas que no son consideradas en el momento de la interpretación. Teniendo en cuenta lo anterior, las bandas principales del espectro Raman del Grafito serian aquellas que se observan en las posiciones 1350, 1500, 1580, 1620, 2450, 2700 y 2900 cm^{-1} , referidas en la literatura como D1, D3, G, D2, S3, S1 y S2 respectivamente (figura 6.4). Las bandas secundarias se encuentran en 1150, 2320 y 3250 cm^{-1}

6.6.1.- Descripción de Bandas Principales

6.6.1.a.- Banda G

La banda G, o Banda del grafito aparece en la posición de 1580 cm^{-1} y corresponde al modo vibracional E_{2g} de un cristal con simetría D_{6h}^4 (Reich y Thomsen, 2004) (El grafito pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) y su grupo puntual es D_{6h}), es decir, a la vibración dentro de las capas aromáticas en la estructura del grafito (Figura6.4). La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono C-C tipo sp2 (Roubin *et al.* 2005). La presencia de esta banda es característica de materiales grafitosos que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafito como mineral. Con el avance del metamorfismo, la banda se hace más aguda y aumenta su intensidad (Beyssac *et al.*, 2002). En muestras poco grafitizadas como el carbón y la antracita, esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a estar ausente en materiales completamente amorfos.

6.6.1.b.- Bandas de Defecto "D"

En los cristales naturales, ocurre la aparición de 3 bandas alrededor de 1350 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} (Tuinstra y Koenig, 1970). Estas bandas se asignan a "defectos" en la estructura de grafito que se relacionan directamente con el grado de desorden estructural (Tuinstra y Koenig 1970; Pasteris y Wopenka, 1991; Beyssac *et al.*, 2002a, 2003a; Nasdala *et al.*, 2004). Las bandas de defecto "D" tienen un origen relacionado con una pérdida de simetría debido al tamaño finito de los cristales de grafito, o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp2 y sp3 de los átomos de carbono, así la intensidad de estas bandas puede ser atribuida a efectos de resonancia (Roubin *et al.* 2005).



Figura 6.4.- El espectro RAMAN del Grafito. (a).- Espectro RAMAN teórico del grafito, en el cual solo aparecen la banda G y la banda S1 con la deformación característica de espectros evolucionados. (b).-Espectro RAMAN del Grafito en donde se muestran la banda G, las bandas de Defecto D, la banda S1 y S2. Tomado de Beyssac *et al.* (2002)

Banda D1.- Esta banda se encuentra en la posición de 1350 cm^{-1} , es intensa y muy amplia en material carbonoso mal ordenado (Figura 6.4, b). La posición de D1 depende preferencialmente de la longitud de onda del láser incidente (Beyssac *et al.*, 2002). Durante el proceso de grafitización, la superficie relativa de la banda D1 disminuye con el ordenamiento de los planos aromáticos. En consecuencia, esta banda se ha atribuido a defectos como heteroátomos (O, H, N, por ejemplo) o defectos estructurales (Bassez y Rouzaud, 1985). Banda D2.- La banda que se encuentra en la posición 1620 cm^{-1} recibe el nombre de Banda D2 y aparece como un hombro en la banda G (Figura 6.4, b). En material carbonoso pobremente ordenado es imposible separar los dos componentes y sólo una banda ancha se produce cerca de 1600 cm^{-1} . La presencia de la banda D2 ha sido interpretada como un indicador de la facie metamórfica alta de la clorita, asignando al material carbonoso que presenta esta banda, temperaturas no mayores a las implícitas en la parte alta de la facies de los esquistos verdes (Wopenka y Pasteris, 1993).

Las bandas D1 y D2 se han propuesto como resultado de la división y degeneración del modo E_{2G} en los modos A' y A'' cuando la distorsión estructural reduce localmente la simetría del cristal hacia $C_{2\nu}$ (Wang *et al.*, 1989). Ambas bandas están presentes en los espectros de primer orden de todas las muestras naturales.

Banda D3.- Ubicada en la posición de 1500 cm^{-1} , esta banda está presente en material carbonoso mal ordenado como una banda muy ancha (Figura 6.4, b). Bassez y Rouzaud (1985) atribuye esta banda a los defectos fuera del plano aromático, como estructuras de carbonos tetraédricos, moléculas orgánicas, fragmentos o grupos funcionales, común en el hollín y se relaciona con daños causados natural o artificialmente en la estructura del grafito, sugiriendo que este tipo de defectos se forman al inicio del proceso de grafitización. Esta banda también se atribuye al pequeño tamaño de los cristales (Nemanich y Solin, 1979). Beyssac *et al.* (2002), proponen que la banda D3 está ausente cuando la roca donde se encuentra el material grafitoso ha sobrepasado temperaturas en el rango de 400-450 °C. La existencia de esta banda está asociada a la transición de carbón amorfo hacia nanocristales de grafito (Roubin *et al.* 2005).

6.6.1.c.- Bandas "S"

El espectro Raman del grafito no presenta bandas significativas alrededor de la posición 1850 hasta 2300 cm^{-1} . Después de ese "vacío", aparecen 3 bandas que son consideradas como correspondientes a sobretonos de las bandas anteriores y dispersión combinatoria. Estas bandas han sido menos estudiadas, debido entre otras cosas a la baja relación señal-ruido en este rango del espectro (Reich y Thompsen, 2004). Como es el caso en las bandas anteriores, también hay cambios sistemáticos en estas bandas debido al avance de la grafitización (Wopenka y Pasteris, 1993; Beyssac*et al.*, 2002).

Banda S1.- Esta banda aparece en la posición de 2700 cm^{-1} . Reich y Thompsen (2004) consideran que la banda S1 es un sobre tono de la banda D1 y se divide en 2 componentes durante la etapa final del proceso de grafitización (Lespade *et al.*, 1984). La aparición el "hombro" de menor tamaño dirigido hacia menores desplazamientos de onda corresponde a material carbonoso altamente cristalino, que ha alcanzado el orden o estructura triperiodica (Figura 6.4, a), la cual sólo aparece en grafito que ha sido sometido a temperaturas superiores a los 500°C (Beyssac *et al.*, 2002). La presencia de esta división asimétrica en S1, unida a la ausencia de la banda D1 en el espectro de primer orden, es interpretada como la transición metamórfica hasta la zona de la Sillimanita. (Lespade *et al.*, 1984).

Banda S2.- La banda S2 se encuentra en la posición de 2900 cm^{-1} , y aparece solamente en materiales grafitosos de muy baja cristalinidad (Figura 6.4, b). Sin embargo, Beyssac *et al* (2000) reportan la presencia de esta banda en el espectro de muestras artificiales de grafito con temperaturas de formación de hasta 2500 °C. Esta banda ha sido interpretada como producto de la combinación entre las bandas D y G del primer orden (Lee, 2004) ó como consecuencia del enlace C-H. (Tsu *et al.*, 1978; Beyssac *et al.*, 2002).

Banda S3.- Esta banda aparece en la posición 2450 cm^{-1} como una banda muy débil. Esta banda no ha sido tan estudiada como las otras bandas "S". Sin embargo, se ha propuesto que la banda S3 es producto de la combinación de las bandas T (Banda secundaria, será abordada mas adelante) y G, y que su presencia de la banda S3 en los espectros involucra niveles metamórficos, que se encuentran por encima de la zona de alto grado de los esquistos verdes (Yui *et al.*, 1996).

En material carbonoso menos ordenado la banda S1 disminuye en intensidad y se ensancha, paralelo a esto ocurre la aparición de la banda S2 en la posición de 2900 cm^{-1} (Wopenka y Pasteris, 1993). Las bandas S1 y S2 se proponen detectables cuando se alcanza el metamorfismo de la facies de la Clorita (Wopenka y Pasteris, 1993). Estudios destinados a disminuir la incertidumbre asociada al modelado de las curvas, proponen que esta banda debe ser modelada por una curva Gaussiana y no por una Lorentziana, como se acostumbra en la literatura (Sadezky *et al.*, 2005).

6.6.2.- Los Espectros Raman de Primer y Segundo Orden del Grafito

En la literatura se han agrupado las bandas principales tratadas aquí en 2 grandes grupos: El primer y el Segundo Orden. La región de primer orden consiste en la banda G y las bandas de defecto D (Figura 6.4). Esta región del espectro es adecuada para cuantificar del grado de orden o desorden del material carbonoso y por lo tanto determinar las condiciones pico de metamorfismo (Pasteris y Wopenka, 1991; Wopenka y Pasteris, 1993; Yui *et al.*, 1996; Beyssac *et al.*, 2002; Rantitsch *et al.*, 2004; Rahl *et al.*, 2005). La región de segundo orden se caracteriza principalmente por las bandas S1 y S2 (Nemanich y Solin, 1979; Wopenka y Pasteris, 1993; Beyssac *et al.*, 2003b; Lee, 2004) y como se ha explicado, estas bandas corresponden a sobretonos de las bandas anteriores y dispersión combinatoria debido a doble resonancia (Figura 6.4). Como es el caso respecto a la región de primer orden, también hay cambios sistemáticos en la región de segundo orden debido al avance de la grafitización (Wopenka y Pasteris 1993; Beyssac*et al.*, 2002).

6.6.3.- Descripción de Bandas Secundarias

Las bandas descritas a continuación no son necesarias al momento de la interpretación de temperaturas en material carbonoso. Sin embargo se mencionan debido a que son características específicas del espectro del grafito debido a sus propiedades como cristal. Estas bandas representan los fenómenos vibracionales producto de la excitación del laser en la muestra y en última instancia consecuencia del efecto Raman. Cabe explicar que cuando se produce una dispersión Raman tipo Stokes en las moléculas, los electrones excitados al estado virtual provocan vibraciones en los enlaces de los átomos al regresar del estado virtual al que fueron inducidos a su estado original, provocando vibraciones tanto

transversales como longitudinales dentro y fuera del plano del cristal de grafito, estas vibraciones se describen físicamente como vectores llamados fonónes, que representan la propagación de esas vibraciones inducidas y su interacción con otros fonónes, la red cristalina del grafito y sus defectos

Banda T.- La banda T aparece alrededor de la posición 1150 cm^{-1} y representa a vibraciones transversales al plano del cristal de grafito; esta banda muchas veces no es apreciable debido a que esta interacción es extremadamente débil y muchas veces no logra observarse en el espectro.

Banda $L_2 + D'$.- esta banda aparece alrededor de la posición 2320 cm^{-1} . Esta banda es producto de sobre tonos de la banda D2 (También llamada D') y vibraciones longitudinales tanto ópticas (electrones excitados al estado virtual) como acústicas (fonónes) al plano del cristal de grafito ligadas con la interacción de la materia con la luz del laser.

Banda 2D'.- La banda 2D' aparece alrededor de la posición de 3250 cm^{-1} como una banda angosta muy débil y esta ligada a interacciones de tipo acústico (fonón-fonón) dentro de la celda unitaria mineral del grafito, es decir, a las vibraciones de la molécula producto del cambio de electrones de un estado normal a uno virtual.

6.7.- El Espectro RAMAN y la Grafitización

Durante el ordenamiento progresivo inducido por la temperatura, el espectro Raman del material carbonoso exhibe una evolución característica (Figura6.5) que es más evidente observando las intensidades de las bandas relacionadas con el desorden en la estructura cristalina (Bandas D1, D2 y D3), pero también evidente a partir de la posición y el ancho de la banda G característica en la región de primer orden, así como el ancho y la asimetría de la banda de S1 en la región de segundo orden (Pasteris y Wopenka, 1991; Wopenka y Pasteris, 1993; Yui *et al.*, 1996; Beyssac *et al.*, 2002; Lee, 2004).

Beyssac *et al.* (2002) demostró que el espectro Raman del material carbonoso es un indicador de las temperaturas pico de metamorfismo, además de que la evolución del grado de organización del material carbonoso es altamente sensible a las variaciones del grado de metamorfismo de la roca huésped. Según Beyssac *et al.* (2002), La espectroscopía Raman sólo proporciona una medida relativa, las intensidades de las bandas pueden variar con el tiempo y con las características particulares de cada muestra, por lo que se desarrollaron las Relaciones Espectrales Raman, consistentes en expresiones matemáticas que relacionan los picos del espectro, para remover este efecto y tener una interpretación mas acertada del grado de grafitización.



Figura 6.5.- Evolución del espectro RAMAN de una capa aromática de grafenos (Monolayer graphene), 2 capas aromáticas apiladas (Bilayer graphene), grafito con estructura triperiodica (Trilayer Graphene) y de grafito artificial (HOPG, highly oriented pyrolytic graphite). Las muestras fueron irradiadas por dosis de iones con unidades de Ar^+/cm^2 .Tomado de Ferreira *et al.* (2010)

6.8.- Relaciones Espectrales Raman

Beyssac *et al.* (2002) desarrollo tres Relaciones Espectrales, denominadas R1, R2 y R3. La relación R1 es expresada como:

$$R1 = \frac{D1}{G}$$
 Ecuación (6.1)

Utilizando para esto las intensidades de los picos.

La relación R2 se expresa como:

$$R2 = \frac{D1}{D1+G+D2}$$
 Ecuación (6.2)

Y la relación R3 se expresa como:

$$R3 = \frac{S2}{S1+S2}$$
 Ecuación (6.3)

R2 y R3 utilizan el área de los picos en vez de las intensidades

Beyssac *et al.*, (2002) demostró que la relación R1 y R2, ambas calculadas a partir de las bandas de primer orden, son los parámetros más confiables que indican el grado de ordenamiento en el material carbonoso (Beyssac *et al.*, 2002b). Se encontró una relación lineal entre R2 y la temperatura pico alcanzada por la roca en el intervalo de 330-650 ° C mediante la calibración con otros geotermómetros, en especial petrográficos (Beyssac *et al.*, 2002a). La relación lineal encontrada por Beyssac *et al.* Se muestra a continuación:

$$T(^{\circ}C) = -445 x R2 + 641$$
 Ecuación (6.4)

Recientemente, una calibración revisada la cual utiliza a R1 y R2 fue presentada por Rahl *et al.* (2005). La relación R1, tomada en cuenta por este método de calibración, muestra variaciones significativas, particularmente en condiciones de metamorfismo de bajo y muy bajo grado. Esto contrasta con la relación R2, que es bastante insensible por debajo de los 330 C y por encima de 650 C (Beyssac *et al.*, 2002a). Por lo tanto, esta calibración amplía potencialmente el intervalo de temperatura a 100-700 °C (Rahl *et al.*, 2005). La calibración de Rhal *et al.* (2005) para la regresión lineal de Beyssac *et al.* (2002) es la siguiente:

$$T(^{\circ}C) = 737.3 + 320.9 xR1 - 1067 xR2 - 80.638 xR1^2$$
 Ecuación (6.5)

Debido a las incertidumbres de los dos métodos de calibración, las temperaturas obtenidas sólo puede tener una precisión de \pm 50 °C, en parte debido a la naturaleza del precursor del material carbonoso (Beyssac *et al.*, 2002a; Rahl *et al.*, 2005). Sin embargo, la

precisión es mucho mejor y permite que se detecten variaciones tan pequeñas como de 10 a 15 °C en las muestras (Beyssac *et al.* 2004).

Con el avance de la grafitización, la relación R2 disminuye su magnitud, el límite R2 > 0.5 permite discriminar entre materiales carbonosos poco cristalinos y grafito bien cristalizado (R2 <0.5). En materiales escasamente grafitizados la relación se mantiene más o menos constante entre 0.6 y 0.8. Para estructuras poco ordenadas, la incertidumbre asociada a la relación de áreas R2, es menor en comparación con R1 (relación de intensidades), que es más susceptible a cambios debidos a la determinación de línea base en los espectros y los métodos de modelado de curva, generando una gran dispersión (Beyssac *et al.*, 2003). El factor R2 permite adicionalmente asociar el nivel de metamorfismo alcanzado por la muestra con las diferentes zonas mineralógicas, así valores de R2 comprendidos en los rangos 0.2-0.3, involucran una asociación dentro de la zona de la Biotita; valores dentro del rango de 0.6-0.7, implica que la muestra se encuentra en la zona de la Clorita, por último valores comprendidos en el rango 0.28-0.57, pertenecen a la asociación Granate – Pumpellita (Beyssac *et al.*, 2003).

7.- RESULTADOS

7.1.- Trabajo de Campo

Se recolectaron muestras en las localidades de Los Pocitos (1603-01, 02, 03, 04), mina Mr. Kellogs (1603-05, 06, 07), actualmente en producción, un manto de material carbonoso en el pueblo abandonado de San José de Moradillas (1603-08) y muestras alrededor de la roca encajonante (1603-09, 10) con cristales visibles de andalucita. En la mina abandonada el Cochi se muestreó el grafito encontrado en sacos listo para ser comercializado (1603-11, 12). En la mina Mr. Kellogs se tomó una muestra del material de mena, con más del 85% de pureza (1603-05), otra del material que los mineros dejan por tener menos del 70% de grafito (1603-06) y otra muestra de la roca encajonante (1603-07).

En la mina Tuquison se recolectaron muestras del material de mena (1703-01), del material residual (1703-02, 03) y de la roca encajonante con gran cantidad de cristales de andalucita (1703-04, 05, 06, 07, 08). En la mina el Salto se tomó muestra del material de mena (1703-09) y del material residual (1703-10), además de tomar muestra de la roca encajonante y de algunas arcillas presentes en los trabajos mineros (1703-11, 12, 13). En la mina el Salto se encontraron Fósiles de braquiópodos en las lutitas adyacentes al trabajo minero. Por último se recolectó una muestra de la refinería al oeste de San José de Pimas (1703-14) proveniente de la mina El Porvenir.

Se realizaron secciones delgadas a las muestras de roca encajonante recolectadas en San José de Moradillas (1603-09) y Tuquison (1703-03, 04, 05, 07, 08) a fin de entender la transición entre ésta y los mantos de grafito. Se observó el mineral andalucita variedad chiastolita reportado por Vassallo (1985) y por Montijo-Contreras (2007), el cual fue alterado parcialmente a sericita posiblemente por hidrotermalismo (M.C. Patricia Sámano Tirado, comunicación Personal, 2012).

La localidad de Los Pocitos se encuentra al SE del poblado de San José de Moradillas, consistente en un manto de grafito con arcillas y óxidos de hierro como accesorios, además de una laminación marcada paralela a la estratificación, en la que en algunos casos, como en la muestra 1603-01 (Figura 7.1), se observan pequeños curveamientos en la laminación del grafito. La capa de grafito se aloja en un paquete de areniscas con intercalaciones de lutitas carbonosas fracturadas con una actitud 10° NW-SE, 27° SW.

La mina Mr. Kellogs consiste en un tajo minero activo del cual se extrae grafito de un manto de aproximadamente 1.2 m de espesor con una actitud de 25° NW-SE, 52° SW. Cabe mencionar que en campo se observan hojuelas bien definidas en el material de mena (Figura 7.1) las cuales siguen la estratificación. La roca encajonante consiste en areniscas y lutitas negras con vetillas de calcitas y óxidos. El manto de grafito se encuentra en las lutitas.



Muestra 1603-12 (EL Cochi)



Muestra 1603-01 (Los Pocitos)



Muestra 1703-01 (Tuquison)



Muestra 1703-10 (El Salto)



Muestra 1603-08 (San José de Moradillas)



Muestra 1603-06 (Mr. Kellogs)

Figura 7.1- Muestras recolectadas durante las visitas a campo.

La muestra 1603-08 fue tomada de un manto de "carbón" casi vertical de aproximadamente 3 metros de espesor y con un brillo casi mate (Figura 7.1), el cual se encuentra al este de la mina El Cochi, dentro del poblado abandonado de San José de Moradillas. Este manto se encuentra en areniscas carbonosas con intercalaciones de lutitas carbonosas. Es importante mencionar que la presencia de andalucita tipo chiastolita en toda el área de Moradillas, de aproximadamente 3 a 5 cm de largo (Figura 7.2). En la lámina delgada 1603-09 se observa que los cristales de andalucita están fuertemente alterados a sericita.



Figura 7.2.- Muestras de Andalucita observadas en las láminas: a).- 1603-09 (SJM), b).- 1703-07 (Tuquison)

En la mina el Cochi se tomaron las muestras 1203-11 y 1203-12 (Figura 7.1), provenientes de bolsas de grafito molido listas para la comercialización que fueron abandonadas junto con todo el pueblo de San José de Moradillas. Es importante resaltar que una muestra de roca cercana contiene cristales bien desarrollados de Andalucita tipo chiastolita (Figura 7.2)

La mina Tuquison se encuentra al SW del poblado de San Marcial, en el Cerro Tuquison. Esta mina cuenta con 3 tiros con 200 mts. de profundidad. Se observan areniscas carbonosas con intercalaciones de lutitas carbonosas con una actitud 45°NW-SE; 70° SW, además se observa andalucita tipo chiastolita en toda la secuencia (Figura 7.2). El contacto

entre los mantos e grafito y la roca estéril es de tipo gradacional, identificado por medio de la laminación del grafito el cual destruye la textura de la roca (Figura 7.3). La lámina 1703-03 muestra la última fase de la transición entre el manto de grafito y la roca hospedante. Se observan laminaciones de grafito bien definidas, intercaladas por andalucita con una fuerte alteración a sericita, cuarzo y feldespatos orientados perpendicularmente a la laminación del grafito (Figura 7.3).



a)



b)

Figura 7.3.- Lámina 1703-03 (Tuquison) donde se muestran los cristales de Andalucita con alteración sericita, cuarzo y feldespatos en conjunto con las laminaciones de grafito. a).- Acercamiento de 10X. b).-Acercamiento de 40X

Las muestras de grafito de la mina El Salto presentan arcillas y óxidos de hierro asociados, fueron afectadas por corrientes de agua subterránea que se extrae antes o durante la extracción del grafito en la mina. En la localidad se observa que la estratificación de las capas obedece cierto curveamiento, siendo esto manifestación de una falla de cabalgadura con una actitud de 12° NW-SE, 83 SW. Se reportan bivalvos encontrados en estratos de la localidad El Salto (Figura 7.4), identificados como ejemplares de *Anodontophora remondi* Gabb, 1864 (Figura 7.4, a) y otro de ?*Trigonia* sp. (Alencáster, 1961b; Figura 7.4 b), aunque este ultimo no es seguro.



Figura 7.4.- Fósiles recolectados en el área de San Marcial (Mina el Salto). A).- Anodontophora remondi Gabb, 1864. B).- ?Trigonia sp.

7.2.- Tratamiento de Muestras

No se dio ningún tipo de tratamiento a las muestras dado que, debido a la naturaleza del método (no se necesita mas que una superficie plana) y a la frágil estructura del grafito, algún tipo de pulido o tratamiento que involucre fricción mecánica o ataque químico pudiera reflejarse en espectros de mala calidad (Beyssac *et al.*, 2002; Rhal *et al.*, 2005), aunque se han realizado experimentos que involucran la purificación del grafito que arrojan buenos resultados experimentales (Martinez *et al.*, 2003; Altuve *et al.*, 2005;).

Para el análisis de laboratorio se recolectaron hojuelas de grafito de las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-05 (Mr. Kellogs), 1603-08 (San José de Moradillas), 1603-11 (El Cochi), 1703-02 (Tuquison), 1703-09 (El Salto) y 1703-14 (El Porvenir), tratando de obtener las hojuelas más "frescas" posibles, es decir, libres de oxidación e intemperismo.

7.3.- Metodología Experimental

Se utilizó la metodología de Beyssac *et al.* (2002a, 2002b). Los parámetros cristalográficos obtenidos a través de esta técnica no incluyen todas las variables contempladas en DRX, y sólo dan un estimado del grado de grafitización, la longitud de las capas aromáticas, aunado a la aplicación de grafito como geotermómetro:

Relaciones de 1° orden (Beyssac *et al*, 2002).- Donde G, D1, D2 corresponden a las bandas Raman de 1580, 1360 y 1620 cm^{-1} en el espectro de primer orden. R1 esta basada en la intensidad de las bandas (Ecuación 6.1), mientras R2 esta en función al área de estas bandas (Ecuación 6.3).

$$R1 = \frac{D1}{G}$$
Ecuación (6.1)
$$R2 = \frac{D1}{D1+G+D2}$$
Ecuación (6.2)

Relación de 2º orden (Beyssac *et al*, 2002).- Donde S1 y S2 corresponden al área de las bandas Raman de 2700 y 2900 cm^{-1} en el espectro de segundo orden (Ecuación 6.3).

$$R3 = \frac{S2}{S1+S2}$$
 Ecuación (6.3)

Estas relaciones R1, R2 y R3, son equivalentes entre si y son comparables a su vez con el grado de grafitización expuesto en difracción (Beyssac *et al.*, 2002b).

Longitud de las capas aromáticas "La" (Tuinstra y Koening, 1970; Ecuación 7.1).-Calculada a partir de la relación R1 expresada por Beyssac *et al.* (2002).

$$La = 43.5/R1$$
 Ecuación (7.1)

Temperatura máxima alcanzada por la roca (Beyssac *et al*, 2002).- Basada en la relación de las bandas de primer orden (Ecuación 6.4).

$$T(^{\circ}C) = -445 x R2 + 641$$
 Ecuación (6.4)

Complementariamente se calculo la temperatura máxima alcanzada por la roca utilizando la calibración de Rhal *et al.* (2005), con el fin de comparar resultados (Ecuación 6.5).

$$T(^{\circ}C) = 737.3 + 320.9 xR1 - 1067 xR2 - 80.638 xR1^2$$
 Ecuación (6.5)

7.4.- Análisis de Muestras por Espectroscopia microRAMAN

El análisis de las muestras se llevo acabo, mediante la obtención de 15 espectros RAMAN de cada muestra obtenida de las diferentes localidades visitadas. Se aplicó la metodología anteriormente descrita a todos los espectros y se calcularon las relaciones espectrales R1, R2, R3, la longitud de capas aromáticas "La" y la temperatura máxima alcanzada por la roca (Beyssac *et al.*, 2002; Rhal *et al.*, 2005). A continuación se describirán las características del grado de grafitización y la cristalinidad de las muestras en análisis.

En las localidades Mr. Kellogs y Tuquison inicialmente se obtuvieron espectros del material de mena y del material residual que los mineros no explotan por tener concentraciones de grafito menores al 70%. Al analizar los espectros se observo que las características espectrales seguían el mismo patrón, tanto el material residual como el material de mena, por lo que se abandonó la idea inicial de caracterizar el material de mena del material residual, ya que no se observan diferencias significativas en cuanto al comportamiento de los espectros.

En la figura 7.5 se muestran los espectros más representativos de cada muestra, la cual indica el grado de cristalinidad del grafito, siendo estas identificadas por el grado de orden de la muestra que indica las principales bandas del grafito.



 Figura 7.5.- Espectros más representativos divididos en las regiones de 1000-1700 cm⁻¹ y 2000-3500 cm⁻¹
(Primer y Segundo Orden) de las muestras de grafito analizadas obtenidas en las minas del área de Moradillas y San Marcial, Sonora Central.

7.4.1.- Espectroscopia microRAMAN de Primer Orden

La banda G, o Banda del grafito, fue identificada en todas las muestras alrededor de la posición de 1580 cm^{-1} . Esta banda corresponde al modo vibracional E_{2g} de un cristal con simetría D_{6h}^4 (Reich y Thompsen, 2004). La presencia de esta banda es característica de materiales grafitosos que han alcanzado un grado de cristalinidad, y conforme el material grafitoso se encuentre mas ordenado, esta banda se agudiza y aumenta en intensidad, como se observa en las muestras 1603-08 (San José de Moradillas), 1603-02 (Los Pocitos), 1703-14 (El Porvenir) y 1603-11 (El Cochi), siendo la muestra 1603-08 la que presenta la banda G mas aguda e intensa (Figura7.5 y Figura 7.6). En materiales carbonosos mal ordenados, esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a estar ausente en materiales completamente amorfos. En las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs) y 1703-02 (Tuquison) se observa una reducción de intensidad y ensanchamiento en la banda G, aunque esta sigue siendo la característica mas prominente del espectro (Figura7.5 y Figura 7.6). Sin embargo la muestra 1703-09 (El Salto) presenta el mayor ensanchamiento y la menor intensidad de todas las muestras tratadas (Figura7.5 y Figura 7.6), inclusive se observa que esta banda no es la característica mas prominente del espectro.

Las bandas D se asignan a "defectos" en la estructura de grafito que se relacionan directamente con el grado de desorden estructural (Tuinstra y Koenig 1970; Pasteris y Wopenka, 1991; Beyssac *et al.*, 2002a, 2003a; Nasdala *et al.*, 2004). Estas bandas se observan en todos los espectros.

La banda D1 aparece en todos los espectros alrededor de la posición de 1350 cm^{-1} . Durante el proceso de grafitización, la superficie relativa de la banda D1 disminuye con el ordenamiento de las capas aromáticas. La muestra 1603-08 (San José de Moradillas) exhibe la banda D1 mas pequeña de todas las muestras (Figura7.5 y Figura 7.6), seguida de las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) (Figura7.5 y Figura 7.6). La banda D1 es intensa y muy amplia en material carbonoso mal ordenado, como es el caso de las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs), 1703-02 (Tuquison) y 1703-09 (El Salto) (Figura7.5 y Figura 7.6). Cabe mencionar que en estas muestras se observo una gran variación en la intensidad de la banda D1 en los espectros obtenidos, siendo un característica débil en algunos casos, o llegando a tener una intensidad mayor que la banda G de dichos espectros. En el caso de la muestra 1703-09 (El Salto), la banda D1 se muestra muy amplia y en la mayoría de los espectros con una intensidad mayor a la de la banda G (Figura7.5 y Figura 7.6).

La Banda D2 se encuentra alrededor de la posición 1620 cm^{-1} como un pequeño hombro en la banda G. Conforme avanza el proceso de grafitización, esta banda tiende a desaparecer hasta estar ausente en material altamente ordenado. La muestra 1603-08 (San José de Moradillas) presenta una banda D2 casi imperceptible a la derecha de la banda G como un pequeño "codito" (Figura 7.5 y Figura 7.6). Las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) presentan una banda D2 a la derecha de la banda G como un pequeño hombro bien definido de muy poca intensidad (Figura7.5 y Figura 7.6). En materiales poco ordenados la banda D2 aumenta en intensidad hasta que es imposible separarla de la banda G y se forma solo una banda ancha alrededor de 1600 cm^{-1} . Las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs), 1703-02 (Tuquison) y 1703-09 (El Salto) presentan una banda D2 con una intensidad relativa de un tercio en comparación con la banda G, sin embargo la combinación entre las bandas no sucede en ningún espectro (Figura7.5 y Figura 7.6). Cabe mencionar que en algunos casos la muestra 1703-09 (El Salto) exhibe bandas D2 con la mitad de la intensidad de la banda G.

La banda D3 se ubica entre las bandas D1 y G, alrededor de la posición de 1500 cm^{-1} . Esta banda se atribuye a defectos fuera del plano aromático, como estructuras de carbonos tetraédricos, moléculas orgánicas, fragmentos o grupos funcionales, común en el hollín y se relaciona con daños causados natural o artificialmente en la estructura del grafito, y se observa como una característica extremadamente débil en las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-08 (San José de Moradillas), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) mientras que en las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs), 1703-02 (Tuquison) y 1703-09 (El Salto) la banda D3 se encuentra aparentemente ausente en los espectros (Figura 7.5 y Figura 7.6).



Figura 7.6.- Primer Orden de los espectros obtenidos por localidad donde se muestran las bandas G, D1, D2 y D3, de menor a mayor grado de ordenamiento.

7.4.2.- Espectroscopia Raman de Segundo Orden

La banda S1 se observa alrededor de la posición de 2700 cm^{-1} en todas las muestras. Como se ha mencionado anteriormente, la aparición el "hombro" de menor tamaño corresponde a material carbonoso altamente cristalino, que ha alcanzado el orden o estructura triperiodica, la cual según Beyssac *et al.* (2002). sólo aparece en grafito que ha sido sometido a temperaturas superiores a los 500°C. Esta característica de la banda S1 aparece la mayoría de los espectros de la muestra 1603-08 (San José de Moradillas), mientras que en las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir), la banda S1 presenta solamente una marcada inclinación hacia la derecha, pero no un "hombro" (Figura7.5 y Figura 7.7). Las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs) y 1703-09 (El Salto) no presentan esta inclinación de la banda S1 en sus espectros, en vez de esto se observan variaciones en intensidad (Figura7.5 y Figura 7.7). La muestra 1703-02 (Tuquison) tiene una banda S1 que varia considerablemente en forma e intensidad de espectro a espectro, tanto que en dos ocasiones presenta una banda S1 con el hombro bien desarrollado.

La banda S2 aparece alrededor de la posición de 2900 cm^{-1} en todas las muestras como una banda de gran anchura y poca intensidad. Esta banda ha sido interpretada como producto de la combinación entre las bandas D y G del primer orden (Lee, 2004), como consecuencia del enlace C-H. (Tsu *et al.*, 1978; Beyssac *et al.*, 2002) en materiales grafitosos de muy baja cristalinidad. Las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs), 1703-02 (Tuquison) y 1703-09 (El Salto) son las que presentan una banda S2 con una intensidad relativamente mayor comparada con las demás muestras (Figura 7.5 y Figura 7.7).

La banda S3 aparece en la gran mayoría de los espectros de todas las muestras alrededor de la posición de 2450 cm^{-1} como una pequeña banda de menor intensidad comparada con la banda S2 y una gran amplitud (Figura7.5 y Figura 7.7), la banda S3 en los espectros involucra niveles metamórficos de bajo grado (Yui *et al.*, 1996).



Figura 7.7.-Espectro de segundo orden donde se muestran las bandas S1, S2 y S3 de los espectros obtenidos por localidad, de menor a mayor grado de ordenamiento.

7.5.- Difractometría de Rayos X

Complementariamente al estudio por análisis de espectroscopia microRAMAN, se realizó Difractometría de rayos X a las muestras analizadas en este estudio. En el presente estudio solo se presentan los diagramas de DRX de forma comparativa, de manera que no se realizo ningún cálculo utilizando dichos diagramas, y solo se utilizaran de manera ilustrativa. Las muestras fueron pulverizadas y analizadas por difracción de Rayos X (XRD), usando un difractómetro BRUCKER D8 con radiación de Cu-Ka con longitud de onda de 1.54 Å. Las condiciones de funcionamiento fueron a un voltaje 20 kilovoltios; corriente de 10 mA; la velocidad de barrido fue de lº /min. y se usó un colimador de haz con ancho de ranura de 0.5 milímetros en el lado de la fuente y de 0.05 milímetro en el lado del detector.







Condiciones para muestras 10-70 - File: EL PORVENIR.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 16 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Operations: Import




Figura 7.8.- Diagramas de DRX para las muestras analizadas en este estudio.

7.6.- Grado de Grafitización

El grado de Grafitización puede inferirse de forma cualitativa tomando en cuenta el análisis de los espectros Raman y las relaciones espectrales. La Tabla 7.1 muestra la dispersión de las relaciones espectrales de las muestras analizadas, y en la Figura 7.9 se observan al menos 4 grados de Grafitización diferentes.

	POSICIÓN G	R 1	R2	R3	LA	T °C
						(Beyssac et al.2002)
Muestra	1603-11 (El Cochi)					
Promedio	1575.050667	0.287973	0.368052	0.041476	166.59	477.21
Error (±)	4.282263368	0.076435	0.05151	0.022116	67.33	22.92
Mina	1703-14 (El Porvenir)					
Promedio	1576.580667	0.334773	0.382911	0.035455	154.03	470.60
Error (±)	3.255545969	0.162931	0.076742	0.025458	52.56	34.15
Mina	1703-09 (El Salto)					
Promedio	1578.582	1.113651	0.55833	0.103858	76.83	392.54
Error (±)	4.4009911	0.366467	0.107575	0.042286	145.04	47.87
Mina	1603-05 (Mr. Kellogs)					
Promedio	1578.211333	0.682981	0.497859	0.113539	73.26	419.45
Error (±)	3.613223615	0.255049	0.066307	0.054822	26.95	29.50
Mina	1603-02 (Los Pocitos)					
Promedio	1576.758	0.312447	0.387416	0.029753	156.73	468.6
Error (±)	4.598482648	0.11274	0.065691	0.024821	55.37	29.23
Mina	1603-02 (San José de Moradillas)					
Promedio	1579.132667	0.118764	0.224306	0.038572	865.19	541.18
Error (±)	2.623845693	0.060592	0.08331	0.03162	1358.63	37.073
Mina	1703-02 (Tuquison)					
Promedio	1579.344	0.532783	0.45119	0.11002	100.19	440.22
Error (±)	4.37607861	0.172357	0.08695	0.070936	68.94	38.69

Tabla 7.1.- Relaciones Espectrales Raman Calculadas.

Como se había explicado anteriormente, el límite de R2 > 0,5 permite discriminar entre materiales carbonosos poco cristalinos y grafito bien cristalizado (R2 < 0,5). La muestra 1703-09 (El Salto) es la única que tiene un valor de R2 de 0.55 ± 0.10 , siendo este superior a 0.5. Esta muestra representa el cuarto grado de Grafitización, siendo el más bajo de este estudio (Figura 7.9). Se considera como un material grafitoso de bajo a moderado ordenamiento estructural debido a los valores elevados de R1, R2 y R3, las características de las bandas G, D1, D2, la falta de inclinación en la banda S1 y el parámetro "la", siendo el menor de todos, sugiriendo que se trata de capas aromáticas cortas con defectos estructurales o grafenos independientes de grafito dentro del material amorfo. El agua subterránea presente en la mina El Salto se descarta como factor para el poco ordenamiento que presentan estas muestras, debido a que no se encontró en los espectros la presencia de la banda D3, la cual hubiera indicado algún daño estructural posterior en estas muestras. Sin embargo, se tiene evidencia de minerales hidratados dentro del manto de grafito, pudiendo dar lugar a algún tipo de daño natural debido a la fricción y a la disolución del material carbonoso en el agua.



Figura 7.9.- Grado de Grafitización calculado por RAMAN para todas las muestras.

El tercer grado de Grafitización lo representan las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs) y 1703-02 (Tuquison), siendo la primera de menor grado de grafitización en comparación con la segunda (Figura 7.9), debido a que el valor de R2 para la muestra 1603-05 (Mr. Kellogs) es de 0.49 ± 0.06 , estando en el limite de discriminación para el ordenamiento del grafito. La muestra 1703-02 (Tuquison) tiene un valor de R2 0.45 ± 0.08 . Puede observarse que el valor de R1 en estas muestras es mayor que el de R2, esta diferencia es más marcada en la muestra 1603-05 (Mr. Kellogs). También se observa un valor de R3 relativamente mas elevado que en la muestra 1703-09 (El Salto). La gran variabilidad en la banda D1 refleja un ordenamiento desigual de las capas aromáticas en diferentes puntos de las muestras, pudiendo ser interpretado como capas aromáticas de diferente longitud dispuestos de una forma semiordenada, debido a la presencia de la banda S2, el alto valor de R3, la intensidad de la banda D1 y el valor del parámetro "La" el cual presenta una gran desviación debido a la diferencia de valores. La ausencia de la banda D3 indica que no

existen defectos estructurales fuera del plano de las capas aromáticas (Bassez y Rouzaud, 1985). Complementando esta interpretación, se observa una banda S1 con cambios en intensidad notables de espectro a espectro, lo cual esta ligado a la banda D1 y a la disposición de capas aromáticas.

Además de la estructura triperiodica inferida por la deformación de la banda S1, en ocasiones esta banda se muestra ancha y es posible interpretarla como dos capas aromáticas apiladas; en otras ocasiones esta banda se observa con mucha intensidad, que puede ser debido a una sola capa aromática (Ferrari *et al.*, 2010). Las bandas S1 en la muestra 1603-05 (Mr. Kellogs) se observan como bandas con mucha intensidad y poca anchura en algunos espectros, así como también bandas de intensidad relativamente menor y con una marcada inclinación a la derecha, pudiendo interpretarse como capas aromáticas apiladas, aisladas e inclusive grafenos al tomar en cuenta la presencia de la banda S2. En la muestra 1703-02 (Tuquison), sin embargo, se observan bandas S1 con las 3 características descritas anteriormente: El hombro hacia la izquierda, una gran intensidad y poca anchura y también una vergencia de la banda hacia la derecha, sugiriendo que se tienen capas aromáticas tanto aisladas como superpuestas, en algunos casos llegando a la estructura triperiodica (Beyssac *et al.*, 2002).

El segundo grado de Grafitización de este estudio se observa en las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) con un valor de R2 entre 0.36 y 0.38, siendo este grafito "bien cristalizado" al estar por debajo del valor 0.5. El valor de R1 en todos los casos es menor a R2. Los valores de R3 son de los valores más bajos obtenidos en este estudio (Figura 7.9). Los espectros de estas muestras tienen una similitud notable: la banda D1 en estas muestras es de baja intensidad que no presenta grandes variaciones entre los espectros, todos los espectros presentan la banda D3, la banda D2 se observa como un hombro bien marcado pero de poca intensidad comparado con la banda G, la banda S1 presenta una inclinación leve a la derecha en la mayoría de los espectros si no es que en todos. Todo esto sugiere que las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) presentan capas aromáticas bien definidas con defectos estructurales mínimos, sin embargo la presencia de la banda D3 en estas muestras también sugieren que estas capas no se encuentran completamente "apiladas" entre si, si no que pueden tener un paralelismo moderado debido a algún defecto fuera del plano aromático o un daño artificial (el momento en el cual la muestra 1603-11 (El Cochi) fue molida) y tratarse de al menos 2 capas aromáticas apiladas. Sin embargo, la interpretación mas factible es que la banda D3 se asocia a la transición de carbón amorfo hacia nanocristales de grafito (Roubin et al. 2005), siendo atribuida al pequeño tamaño de los cristales (Nemanich y Solin, 1979). Esta interpretación seria más general y despreciaría la molienda previa de la muestra 1603-11 (El Cochi) y la presencia de la banda D3 en las muestras 1603-02 (Los Pocitos) y 1703-14 (El Porvenir).

La muestra 1603-08 (San José de Moradillas) representa el grado de grafitización mas evolucionado de este estudio, con un valor de R2 de 0.22 ± 0.08 , un valor de R1 de 0.11 ± 0.06 y un valor de R3 de 0.03 ± 0.03 (Tabla 7.1; Figura 7.9). Los espectros de esta muestra presentan bandas D1, D2 y D3 con una intensidad mínima. La banda S1 en la mayoría de los casos presenta la deformación del hombro muy bien definida, la banda S2 no se encuentra bien definida en algunos espectros y la banda S3 se observa en la mayoría de los espectros. La presencia de la banda D3 se asocia a nanocristales de grafito y a la resonancia debido a su tamaño (Nemanich y Solin, 1979; Roubin *et al.* 2005). El parámetro "La" es el mas alto calculado en este estudio. El espectro Raman experimental mas parecido al espectro teórico proviene de esta muestra, lo cual nos indica que en la muestra 1603-08 (San José de Moradillas) existen cristales de grafito de calidad analítica comparables con grafitos artificiales "HOPG" (highly oriented pyrolytic graphite; Figura 6.4, a). Nemanich & Solin, 1979; Kawashima & Katagiri, 1995), sugiriendo un apilamiento de más de 50 capas aromáticas en algunos puntos de la muestra.

7.7.- Aplicación del grafito como geotermómetro

El grafito puede ser utilizado como indicador del grado de metamorfismo en rocas cuya composición química no permita el desarrollo de minerales índices, y en rocas que hayan sufrido polimetamorfismo o metamorfismo retrógrado (Tagiri *et al.*, 2000). Este hecho es debido a que la grafitización de la materia orgánica es un proceso continuo que se incrementa de manera irreversible con el aumento de la temperatura y es independiente de la presión (Tagiri, Beyssac, Yui, Lee, Tsu). Debido a que el proceso de grafitización es irreversible, cualquier indicador del grado de metamorfismo basado en la cristalinidad del grafito no será afectado por procesos retrógrados, y sólo registrará las condiciones de máximas de metamorfismo alcanzadas, siendo, por consiguiente, más significativo que otros métodos geotermométricos (Beyssac *et al.*, 2002a,2002b).

La figura 7.10 muestra la tendencia de la temperatura dentro del área de estudio, basándose en las calibraciones hechas por Beyssac *et al.* (2002) y por Rhal *et al.* (2005). Los resultados de las temperaturas indican el grado de grafitización interpretado a partir de las características de los espectros y de las relaciones espectrales. La única muestra con temperaturas superiores a 500 °C para ambas calibraciones es la muestra 1603-08 (San José de Moradillas), Las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir) muestran una diferencia en temperatura significativa para cada calibración. Usando la calibración de Beyssac *et al.* (2002), se observa que las muestras anteriores se encuentran en el rango de temperatura de 450- 500°C, estas muestras tienen temperaturas similares cercanas a los 470 °C. Sin embargo, con la calibración de Rhal *et al.* (2005) se obtuvieron temperaturas en el rango de 400 a 450°C, estando esta alrededor de los 430 °C, representando una diferencia de 50 °C entre ambas calibraciones. Así mismo, usando la calibración de Beyssac *et al.* (2002), las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs) y 1703-02 (Tuquison) se encuentran en el rango de temperatura de 400-450 °C, siendo la muestra

1703-02 (Tuquison) de mayor temperatura que la muestra 1603-05 (Mr. Kellogs). Con la calibración de Rhal *et al.* (2005) se obtuvo que la muestra 1703-02 (Tuquison) tiene una temperatura de 400 °C mientras que la muestra 1603-05 (Mr. Kellogs) se encuentra por debajo de los 400 °C, siendo la menor temperatura calculada con Rhal *et al.* (2005). Por ultimo la muestra 1703-09 (El Salto) presenta temperaturas no mayores a los 400 °C para ambas calibraciones, siendo la calculada con Beyssac *et al.* (2002) ligeramente mayor.



Figura 7.10.- Gráfica de Temperaturas Calculadas para todas las muestras con la calibración de Beyssac *et al.* (2002) y Rhal *et al.* (2005).

Aunque hay diferencias de temperatura considerables entre ambas calibraciones, se puede observar que la tendencia se comporta de una manera similar para ambas. La mayor temperatura proviene de la localidad de San José de Moradillas, después van las localidades de Los Pocitos, El Cochi y El Porvenir. Sin embargo también hay una diferencia muy importante: La calibración de Rhal *et al.* (2005) arrojó como la temperatura más baja del estudio a la localidad de Mr. Kellogs, mientras que la calibración de Beyssac *et al.* (2002) calcula la temperatura menor en la localidad de El Salto. Teniendo en cuenta las relaciones espectrales y el análisis de los espectros Raman de cada localidad, en este estudio se considera que los resultados obtenidos con Beyssac *et al.* (2002) son los más representativos de los espectros Raman analizados y los que mejor se ajustan al contexto geológico del área.

8.- DISCUSION

La figura 8.1 muestra las distribución de temperaturas obtenidas mediante la ecuación de Beyssac et al. (2002). Sólo se consideraron los datos puntuales de cada localidad para la construcción de las isotermas. Como puede observarse, existe una tendencia de la temperatura a incrementarse hacia el Distrito de Moradillas y a reducirse conforme se aleja de ésta y se adentra en el Distrito de San Marcial. El grafito en el Distrito de Moradillas, según los datos de este estudio, se encuentra en forma de nanocristales de Grafito que alcanzan hasta los 540 °C de temperatura, como se observa los análisis de las muestras 1603-08 (San José de Moradillas), 1603-11 (El Cochi) y 1603-02 (Los Pocitos). La muestra 1603-05 (Mr. Kellogs), representa una excepción, la cual es de menor temperatura (420 °C) y evidencia una disminución de la temperatura hacia el sur del Distrito de Moradillas. Esto contrasta lo reportado en la literatura consultada (Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007) en donde el grafito es considerado como del tipo amorfo, con una temperatura de formación entre 350 y 250 °C. En el Distrito de San Marcial por el contrario, se tiene grafito de menor calidad estando en el límite de discriminación para materiales grafitosos ordenados, representado por las muestras 1703-02 (Tuquison) y 1703-09 (El Salto), esta última considerada en este estudio como grafito amorfo.

Las temperaturas aquí calculadas se determinaron usando al grafito directamente, además de comparar los resultados espectrales RAMAN con diagramas de DRX, y superan por mucho a las temperaturas que se encuentran en la literatura y refutan la hipótesis de que el grafito en el centro de Sonora es del tipo cristalino, aunque también se confirmó la presencia de grafito del tipo amorfo, como se pensaba anteriormente, en el Distrito de San Marcial. Además, las temperaturas dadas aquí son más confiables que los métodos petrográficos ya que no se determinaron por minerales diagnóstico, recordando que el metamorfismo en el Grupo Barranca no dejó evidencias de asociaciones minerales que definieran las facies metamórficas (Adabie, 1981; Vassallo, 1985; Montijo-Contreras, 2007), por lo que las temperaturas calculadas en trabajos anteriores eran tentativas.

Las distribuciones de temperaturas concuerdan, además, con el incremento de la deformación tectónica hacia el oeste como lo propone Vassallo (1985), indicando que las primeras etapas de la grafitización estuvo relacionada en parte con la orogenia Nevadiana que deformo el Distrito de San José de Moradillas (Vassallo, 1985), debido a que en la región central de Sonora, especialmente en el Distrito de Moradillas, el grafito posee una esquistosidad ondulante muy marcada que es paralela a las capas, el plegamiento y a los planos de falla en donde ocurre el grafito. Estas estructuras fueron producto del plegamiento y metamorfismo regional de bajo grado que sufrió el Grupo Barranca durante la orogenia Nevadiana, en el Jurásico Tardío (Adabie, 1981; Vassallo, 1985).



Además, en Moradillas, los intrusivos Laramídicos afloran en los alrededores rodeando al Grupo Barranca, mientras que en San Marcial no se observan intrusivos en superficie, indicando que el Grupo Barranca en Moradillas se encuentra muy posiblemente como techo colgante de los intrusivos Laramídicos, por lo que el grafito en esta área alcanzó temperaturas alrededor de 540 °C, enmascarando las temperaturas de metamorfismo regional con las de metamorfismo de contacto. Los cuerpos intrusivos fueron la principal fuente de calor para llevar a cabo el proceso de grafitización, y fueron éstos los que permitieron que el proceso de grafitización en Moradillas sea más evolucionado que en San Marcial.

El primer y segundo grado de grafitización, calculados en este estudio, se encuentra ligado a rocas metamórficas clasificadas como hornfels de andalucita (Vassallo, 1985). El tercer grado de grafitización, el cual se compone de 2 muestras de lugares diferentes, presenta afinidad tanto a hornfels de andalucita como a la facies de esquistos verdes (Vassallo, 1985). El cuarto grado de grafitización esta ligado a rocas que no presentan un metamorfismo evidente, mas sin embargo la temperatura calculada en este estudio es propicia para asociarla a la facie de esquistos verdes (Vassallo, 1985).

La presencia del mineral andalucita, encontrado como cristales bien desarrollados pero con una fuerte alteración sericitica cerca de los mantos de carbón y grafito en el centro del distrito de moradillas, se asocia en este estudio a la cercanía de los intrusivos y a la facies metamórficas de hornfels de andalucita (Vassallo, 1985), pudiendo ser utilizado en cierta medida como un factor que ayude a discriminar o medir la calidad del grafito en campo, ya que las muestras de grafito de mejor calidad se encuentran en o cerca de rocas que presentan cristales de andalucita bien desarrollados. La temperatura obtenida para la mina Tuquison puede significar el límite entre las facies de hornfels de andalucita y esquistos verdes, ya que también se encontraron cristales de andalucita con las mismas características y el proceso de grafitización no fue tan intenso en esta localidad. Es muy importante remarcar que el Grupo Barranca presenta localmente metamorfismo tipo hornfels de andalucita (Vassallo, 1985) en el área de San José de Moradillas y en la localidad de Tuquison, esto debido a las observaciones hechas en campo, y a las descripciones de láminas delgadas que ponen de manifiesto la cercanía de los cuerpos intrusivos. La mina Mr. Kellogs, por otro lado, no presenta andalucita asociada, esta muestra representa la parte de menor temperatura del tercer grado de grafitización y posiblemente se encuentre en las facies de esquistos verdes. La temperatura registrada por el grafito de la mina Mr. Kellogs puede representar tentativamente la temperatura ligada a la deformación del Grupo Barranca producto de la orogenia Nevadiana en el área de Moradillas (Vassallo, 1985), o bien, la orogenia Oregoniana o Mesocretácica. Esto evidenciaría que los intrusivos Laramídicos afectaron más intensamente la parte norte del área de Moradillas. Sin embargo se requiere mas estudio para apoyar esta hipótesis.

Vassallo (1985) reportó la presencia de simillanita en el área de Moradillas, específicamente en los alrededores de las minas Lourdes y Covalmar. En este estudio no pudo confirmarse la presencia de este mineral en campo, sin embargo no se descarta la posibilidad de que este mineral se encuentre presente en el área debido a las temperaturas calculadas en este estudio y la cristalinidad del grafito aquí interpretada, ya que las características espectrales de la muestra 1603-08 (San José de Moradillas), en especial la deformación de la banda S1 hacia la estructura triperiodica, es considerada afín a la zona de la simillanita por Beyssac *et al.* (2002). Otro factor a considerar es el alcance del metamorfismo Laramídico sobre las rocas triásicas. Además de lo mencionado anteriormente, la identificación de simillanita en el área de Moradillas es difícil debido a la fuerte sericitación producto de alteración hidrotermal que sufre la andalucita (M.C. Patricia Sámano Tirado. Comunicación personal, 2012). Tanto la andalucita como la simillanita son alterados a sericita por hidrotermalismo y el reconocimiento en campo de esta última se tornaría más complicado.

Vassallo (1985) también reporta cianita o distena para el área de Moradillas. Sin embargo se descarta la presencia de este polimorfo de la andalucita por la naturaleza del metamorfismo (baja P, alta T).

9.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como conclusiones de esta tesis se tiene que, en base a la interpretación y al análisis de los espectros, se identificaron cuatro grados de grafitización en el área de estudio.

El grado más evolucionado fue registrado por la muestra 1603-08 (San José de Moradillas), siendo este del tipo cristalino, en forma de nanocristales de hasta 800 Å, presentando la estructura triperiodica y que en algunos casos llega a ser comparables con grafitos artificiales en cuanto a características espectrales. La temperatura media es de 541.18 °C, siendo esta la máxima temperatura calculada en este estudio.

El segundo grado fue registrado por las muestras 1603-02 (Los Pocitos), 1603-11 (El Cochi) y 1703-14 (El Porvenir), siendo estos del tipo cristalino en forma de nanocristales de hasta 155 Å con defectos estructurales mínimos, registrando una temperatura alrededor de 470 °C.

El tercer grado de grafitización fue interpretado de las muestras 1603-05 (Mr. Kellogs) y 1703-02 (Tuquison), siendo la segunda ligeramente mas evolucionada que la primera, ya que presenta en algunos espectros indicios de la estructura triperiodica. Este grafito se encuentra entre el límite discriminador de grafito bien cristalizado (R2>0.5) y grafito mal cristalizado o amorfo (R2>0.5). Este grafito presenta gran variación espacial en la longitud de capas aromáticas y defectos estructurales que disminuyen su calidad. La temperatura media para este grado de grafitización es de 430 °C.

El grado menos evolucionado fue interpretado de la muestra 1703-09 (El Salto), siendo del tipo amorfo de bajo ordenamiento estructural, tratándose de capas aromáticas cortas con defectos estructurales o grafenos independientes dentro del material amorfo. La temperatura media alcanzada fue de 392.54 °C, siendo esta la menor temperatura calculada en este estudio.

En este trabajo se interpreto que el Grupo Barranca se encuentra como techo colgante de intrusivos Laramídicos en el área de Moradillas, además de presentar más deformación estructural que el área de San Marcial.

Con este estudio se confirma la presencia de grafito del tipo micro cristalino en San José de Moradillas, y grafito del tipo amorfo en San Marcial, en los depósitos de Sonora Central.

Para futuros estudios sobre la cristalinidad del grafito en Sonora Central, se recomienda ampliar el muestreo en cuanto a cantidad y distribución de muestras, así como también considerar los cuerpos intrusivos al momento de trazar las curvas de igual temperatura. Esto con el fin de cuantificar más eficientemente la evolucion de la cristalinidad del grafito en esta región del estado.

10.- BIBLIOGRAFÍA.

Rémond De Corbineau, A.; 1866. Notice of Geological Exploration in Northern Mexico. Proceedings of the California Academy of Sciences. 3, P 244-247

Adabie V.H.; 1981. Geology Part of the Sierra de Moradillas, Sonora, Mexico. Stand Ford University, Sanford, California. Tesis de Maestria, 87 P

Alencáster-De Scerna, G.; 1961a. Estratigrafía del Triásico Superior de la Parte Central del Estado de Sonora. U.N.A.M., Instituto de Paleontología Mexicana Núm. 11, 18 P

Alencáster-De Scerna, G.; 1961b. Paleontología del Triásico Superior de Sonora. U.N.A.M., Instituto de Paleontología Mexicana Núm. 11, 18 P

Altuve, J.P., Marrero, S., Meléndez, W., González, J.; 2005. Comparación de Dos Técnicas Instrumentales (Drx Y Raman), en el Estudio de Parámetros Cristalográficos de Manifestaciones Grafitosas. Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra, Caracas

Amaya-Martínez, R., Roldán-Quintana, J., Mcdowell, F.W.; 1993. Sobre la Edad de la Formación Tarahumara en la Región del Rio Yaqui, Sonora. Simposio Del XX Aniversario Del Departamento De Geología, Universidad De Sonora, 1-2

Anderson T.H., Silver, L.T.; 1979. The Role of the Mojave-Sonora Megashear in the Tectonic Evolution of Northern Sonora. Geological Society of America Annual Meeting, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, Guidebook Trip 27

Silver, L.T., Anderson T.H.; 1974. Possible Left Lateral Early to Middle Mesozoic Truncation of the Siuthern North American Craton. Geological Society of America. Abstracts whit Programs Vol. 6, P 955

Antuna-Ibarra I.; 2002. Estratigrafía del Grupo Barranca en la Región de San Marcial, Sonora. Centro de Estudios Superiores del Estado de Sonora. Tesis de Licenciatura, 58 P

Aranda-Gómez. J. J., Henry, C. D., Luhr, J.; 2002. Evolución Tectonomagmática Post-Paleocénica de la Sierra Madre Occidental y de la Porción Meridional de la Provincia Tectónica de Cuencas y Sierras, México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Num.53, P 59-71

Atwater, T., Monlar, P.; 1970. Relative Motion of the Pacific and North American Plates Deduced from Sea-Floor Spreading in the Atrlantic, Indian, and South Pacific Oceans. Dept. of Earth and Planetary Sciences, Cambridge, Mass.

Ávila De Santiago, G.; 1960. Geología de los Depósitos de Antracita de la Sierra de San Javier y Santa Clara, Municipio de San Javier, Sonora, México. UNAM. Facultad de Ingeniería. Tesis de Ingeniero Geólogo, 32 P Barra, F., Ruiz, J., Valencia, V.A., Ochoa–Landin, L., Chesley, J.T., Zurcher, L.; 2005. Laramide Porphyry Cu–Mo Mineralization in Northern México: Age Constraints from Re– Os Geochronology in Molybdenites. Economic Geology, 100, P 1605-1616

Barrera-Moreno, E., Dominguez-Perla.; 1987. Geología de la Carta Tonichi (H12D65) con Énfasis en el Paleozoico, Porción Central del Estado de Sonora. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. B. Sc. Tesis, 93 P

Bartollini, C.; 1988. Regional Structure and Stratigraphy of the Sierra El Aliso, Central Sonora, Mexico. University of Arizona, Tucson. Tesis de Maestria, 189 P

Bartollini, C., Morales-Montaño, M., Damon, P.E., Shafiqullah, M.; 1992. K-Ar Ges of Tilted Tertiary Volcanic Rocks Associated whit Continental Conglomerates, Sonora Basin and Range Province, Mexico. Geological Society of America. Vol. 24, Num. 5

Bartollini, C., Damon, P.E., Shafiqullah, M., Morales-Montaño, M.; 1994. Geochronologic Contributions to the Tertiary Sedimentary-Volcanic Secuences (Baucarit Formation) In Sonora, Mexico. Geofisica Internacional. Vol 33, Num. 1, P 66-67

Bény-Bassez C., Rouzaud J.N.; 1985. Characterization of Carbonaceous Materials by Correlated Electron and Optical Microscopy and Raman Microspectroscopy. Scanning electron Microsc., P 119-132

Beyssac O., Rouzaud J.N. Goffé B., Brunet F., Chopin C.; 2002a. Graphitization in a High-Pressure, Low-Temperature Metamorphic Gradient: A Raman Microspectroscopy and HRTEM Study. Contrib. Mineral Petrol., 143, P 19-31

Beyssac O., Goffé, B., Petitet, J.P., Froigneux, E., Moreau, M. And Rouzaud, J.N.; 2003a. On the Characterization of Disordered and Heterogeneous Carbonaceous Materials Using Raman Spectroscopy. Spectrochimica Acta A., 59, P 2267-2276

Beyssac, O., Bollinger, L., Avouac, J.P., Goffé, B.; 2004. Thermal Metamorphism in the Lesser Himalaya of Nepal Determined from Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material. Earth Planet.Sci. Lett., 255, P 233–241

Beyssac O., Goffé B., Chopin C., Rouzand J.N.; 2002b. Raman Spectra of Carbonaceous Material in Metasediments: A New Geothermometer. J. Metamorphic Geol. 20, P 859–871

Beyssac, O., Brunet F., Petitet J. P., Goffé B, Rouzaud J. N.; 2003b. Experimental Study of the Microtextural and Structural Transformations of Carbonaceous Materials under Pressure and Temperature. Eur. J. Mineral. 15, P 937 – 951

Bonijoly D., Delpont G.; 1982. Etude du Bassin des Causses et de la Bordure Cévenole par la Télédétection et la Géologie Structurale. Documents B.R.G.M. No 46, P 0221-2536 Bradley D. C.; 1983. Tectonics of the Acadian Orogeny in New England and Adjacent Canada. Journal of Geology. Vol. 91, P 381-400

Burckhardt C.; 1930. Etude Sibthetique sur le Mesozoique Mexicain. Memories de la Société Paleontolique Siusse. Vol. 2, 280 P

Centeno-García, E., Silva-Romo, G.; 1997. Petrogenesis and Tectonic Evolution of Central Mexico during Triassic-Jurassic Time. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 14, Núm. 2, P 244-260

Chaparro-Meza, M.E.; 1982. Geología de la Carta los Chinos H12C19 Sonora Central. Universidad de Sonora, Departamento de Geología, Hermosillo, Sonora, México. Tesis de Licenciatura, 62 P

Clark, K. F., Foster, C.Ty Damon, P. E.; 1982. Cenozoic Mineral Deposits and Subduction-Related Magmatic Arcs in Mexico. Geological Society of America. Bulletin Vol. 93, P 533-544

Cojan I., Potter P.E.; 1991. Depositional Environment, Petrology, and Provenance of the Santa Clara Formation, Upper Triassic Barranca Group Eastern Sonora, Mexico. Geological Society of America. Special Paper 254, P 37-51

Coney P.J., Harms T.A.; 1984. Cordielleran Metamorphic Core Complexes: Cenozoic Extensional Relics of Mesooic Compresion. Geology. Vol. 12, P 550-554

Coney, P. J., Reynolds, S. J.; 1977. Cordilleran Benioff Zones. Nature. Vol. 270, P 403-406

Coney P.J.; 1978. Mesozoic-Cenozoic Cordilleran Plate Tectonics. Geological Society of America. Memoir 125, P 33-50

Coney, P.J., Crittenden, M.D., Davis, G.H.; 1980. Cordilleran Metamorfic Core Complexes. Geological Society of America. Boulder, P 7-34

Cordeba D.A. y otros.; 1980. Le Mexique Mesogeen et le Passage du Systeme Cordilleran de Type Californie, in les Chaines Alpines: Issues de la Tethys. C.I.B. Paris, P 18-29

Corona-Esquivel R., Tritlla J., Benavides-Muñoz M.E., Piedad-Sanchez N., Ferrusquía Villafranca I.; 2006. Geología, Estructura y Composicion de los Principales Yacimientos de Carbón Mineral en México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. Tomo LVIII, Núm. 1, P 141-160

Damboreana S. E., González-León C.M.; 1997. Late Triassic and Early Jurassic Bivalves from Sonora, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 14, Núm. 2, P 178-201

Damon P.E., Shafiqullah M., Clark K.F.; 1981. Evolución de los Arcos Magmáticos en México y su Relación con la Metalogénesis. U.N.A.M., Instituto De Geología. Revista Vol. 5 Núm. 2, P 223-283

Damon P.E., Shafiqullah M., Roldán-Quintana J., Cpchemé J.J.; 1983. El Batolito Laramide (90-40 Ma.) de Sonora. Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos De México. Convención Nacional 15, Guadalajara, Jal., Memorias, P 63-95

Davis G.H.; 1979. Laramide Foldinf and Faulting in Southeastern Arizona. American Journal of Science. Vol. 279, P 543-569

Dickinson W.R. y otros.; 1983. Provenance of Noth American Phanerozoic Sandstones in Relation to Tectonic Setting. Geological Society of America. Bulletin Vol. 94, P 222-235

Dickinson, W.R., Lawton, T.F; 2001. Tectonic Setting and Sandstone Petrofacies of the Bisbee Basin (USA-Mexico). Journal of South American Earth Sciences. Vol. 14, P 475-504

Dickinson, W.R., Lawton, T.F.; 2001. Carboniferous to Cretaceous Assembly and Fragmentation of Mexico. Geological Society of America. Bulletin Vol. 113, P 1142-1160

Dickinson W.R.; 1977. Paleozoic Plate Tectonics and the Evolution of the Cordilleran Continental Margin, In Calif, 1997, Paleozoic Paleogeography of the Western United States. Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists. Pacific Sec., P 137-155

Dickinson W.R.; 1981. Structural and Depositional Settings of the Se U.S. And Northern Mexico Along a Paleozoic Transform Plate Margin., in Paleozoico de Chihuahua(Excursion Geológica No. 2, Libreto Guía) Gaceta Geológica. Vol. 1 Num. 1, P 129-189

Dickinson W.R.; 1991. Tectonic Setting of Faulted Tertiary Strata Associated with the Catalina Core Complex in Southern Arizona. Geologic Society of America. Special Paper 264, 106 P

Diessel, C., Brothers, R., Black, P.; 1978. Coalification and Graphitization in High-Pressure Schists in New Caledonia. Contributions to Mineralogy and Petrology. 68, P 63-78

Dórame-Navarro, A.; 2003. Orogenias Nevadiana y Oregoniana en el Nw de México. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. Tesis de Maestría.

Drake, A.A., Jr.; 1986. Geologic Map of the Fairfax Quadrangle, Fairfax County, Virginia. U.S. Geological Survey Geologic Quadrangle Map GQ-1600, Scale 1:24,000

Dumble E.T.; 1900. Notes on Geology of Sonora, Mexico. American Institute of Mining Engineers. Transactions Vol. 29, P 122-152

Dumble E.T.; 1901. Cretaceous of Obispo Canyon, Sonora, Mexico. Tex.Cd. Sci. Trans. Vol. 4, 81 P

Dumble E.T.; 1901. Ocurrence of Oyster Shells in Volcanic Deposits in Sonora, Mexico. Tex. Cd. Sci. Trans. Vol. 4, 82 P

Dumble E.T.; 1899. Notes on the Geology of Sonora. Institute Mining Engineers. Transactions Vol. 29

Eaton G.F.P., Whal R.R., Pvostka H.J. Mabey R.D., Kleinkopf M.D.; 1978. Regional Gravity and Tectonic Pattern: Their Relation to Late Cenozoic Epirogeny and Lateral Spreading in the Western Cordillera. In Smith R.B. and Eaton G.P., Eds, Cenozoic Tectonics and Regional Geophysics of the Western Cordillera. Geological Society of America. Memoir 152, P 51-92

Eaton G.F.P.; 1979a. Plate-Tectonic Model for Late Cenozoic Crustal Spreading in the Western United States. In Rio Grande Rift: Tectonics and Magmatism. American Geophysical Union. Washington, D.C.

Eaton G.F.P.; 1979b. Regional Geophysics, Cenozoic Tectonics and Geologic Resources of the Basin and Range Province and Adjoining Regions. In Newman G.W. And Goode H.D., Eds., Basin and Range Symposium and Great Basin Field Conference. Rocky Mountain Association of Geologists, Denver. Col. And Utah Geological Association. Salt Lake City, P 11-39

Eaton G.F.P.; 1982. The Basin and Range Province: Origin and Tectonic Significance. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. Vol. 10, P 409-440

Echaverri-Perez A.; 1978. Metallogenic Map of Sonora Mexico-Arizona. Geological Society of Digest. Vol. 11, P 145-154

Fenneman, N.M.; 1928. Physiographic Divisions of the United States. 3rd Ed. Annals of the Association of American Geographers. Vol. 18 Num. 4, P 264-353

Fenneman, N.M; 1931. Physiography of The Western United States. New York, Mcgraw-Hill Book Co., Inc

Ferreira, E.H., Moutinho M., Stavale F., Luchese M.M., Capaz R. B., Achete C.A., Jorio A.; 2010 Evolution of The Raman Spectra from Single-, Few-, and Many-Layer Graphene with Increasing Disorder. Physical Review. Bulletin Num. 8, 9 P

Fisher, D.M., Brantley, S.L., Everett, M., Dzvonik, J.; 1995. Cyclic Fluid Flow through a Regionally Extensive Fracture Network within the Kodiak Accretionary Prism. Journal of Geophysical Research. 100, P 12881-12984

Flores, T.; 1930. Reconocimientos Geológicos en la Región Central del Estado de Sonora. Boletín del Instituto de Geología de La U.N.A.M.

Flores-Galicia, E.; 1988. Geología y Reservas de los Yacimientos de Carbón en la Republica Mexicana. Geología De México.

French, B; 1964. Graphitization of Organic Material in a Progressively Metamorphosed Precambrian Iron Formation. Science. 146, P 917-918

Fries, C. Jr.; 1962. Reseña de la Geología del Estado de Sonora con Énfasis en el Paleozoico. Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros. Vol. 14, P 257-273

Gans, P. B.; 1981. Geometry of Pre-Basin and Range Extension, East-Central Nevada. Eos Transactions. Vol. 62, P 399

Gastil R.B., Miller R.H., Anderson P., Crocker J., Campbell M., Bunch, P., Lothringer C., Leier-Engeldardt P., Delattre, M., Hoobs, J., Roldan-Quintana. J.; 1991. The Relation between the Palerozoic Strata on Opposite Sides of the Gulf of California. In Perez-Segura, E., Jaques-Ayala, C., Eds., Studies of Sonoran Geology. Geological Society of America. Boulder, Colorado. Special Paper 254, P 7-16

González-León C.M., Valencia V.A., Lawton T.F., Amato J.M., Gehrels G.E., Leggett W.J., Montijo-Contreras O., Fernandez M.A. 2009 The lower Mesozoic record of detrital zircon U-Pb geochronology of Sonora, México, and its paleogeographic implications Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, Vol. 26, Núm. 2, P 301-314

González-Leon C.M.; 1997. Sequence Stratigraphy and Paleogeographic Setting of the Antimonio Formation (Late Permian-Early Jurassic), Sonora, Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 14, Núm. 2, P 136-148

González-León, C.M.; 1978. Geología del Área de Arizpe, Sonora Centro-septentrional. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. Tesis De Licenciatura, 71 P

González-León, C.M.; 1986. Estratigrafía del Paleozoico de la Sierra del Tule, Noreste De Sonora. U.N.A.M., Instituto De Geología, Revista. Vol. 6, P 117-135

Hardy, L.R.; 1981. Geology of the Central Sierra De Santa Rosa, Sonora, Mexico. In Ortlieb L., Roldan.Quintana, J., Eds., Geology of Northwestern Mexico and Southern Arizona. U.N.A.M., Instituto De Geología. Field Guides and Papers, P 73-98

Haskin, L.A., Wang, A., Jollif B.L.; 1997. Field and Routine Laboratory Use of Raman Spectroscopy for Mineral Identification: Applications to Rocks. Departament of Earth and Planetary Sciences and Mcdonnell Center of the Space Sciences. Washington University Hernández-Castillo, G., Cevallos-Ferriz, S.R.S.; 1999. Reproductive and Vegetative Organs with Affinities to Haloragaceae from the Upper Cretaceous Huepac Chert Locality of Sonora, Mexico. American Journal of Botany. Vol. 86, P 1717-1734

Hoefs, L, Frey, M.; 1976. The Isotopic Composition of Carbonaceous Matter in a Metamorphic Profile from the Swiss. Alps. Geochim. Cosmochim. 40, P 945-951

Howell, D.G., Moore, G.W., And Wiley, T.J.; 1987. Tectonics and Basin Evolution of Western North America: An Overview. In Scholl, D.W., Grantz, A., And Vedder, J.G., Eds., Geology and Resource Potential of the Continental Margin of Western North America and Adjacent Ocean Basins. Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Earth Science Series. Vol. 6, P 1-15

Itaya, T.; 1981. Carbonaceous Material in Pelitic Schists of the Sanbagawa Metamorphic Belt in Central Shikoku, Japan. Lithos. Vol. 14, P 215-224

Jaszczak, J.A.; 1995. Graphite: Flat, Fibrous and Spherical. Mesomolecules: From Molecules to Materials. Vol. 10, P 161-180

Jones, D.L.; 1990. Synopsis of Late Paleozoic and Mesozoic Terrane Accretion within the Cordillera of Western North America. In Dewey, J.F., Gass, I.G., Curry, G.B., Harris, N.B.W., Sengor, A.M.C., Eds., Allochthonous Terranes. Cambridge University Press., P 23-29

Kawashima, Y., Katagiri, G.; 1995. Fundamentals, Overtones, and Combinations in the Raman Spectrum of Graphite. Physics Review. Bulletin 52

King, R.E.; 1934. Geological Reconnaissance of Central Sonora. American Journal of Science. 5th Series Vol. 28, P 81-101

King, R.E.; 1939. Geological Reconnaissance in Northern Sierra Madre Occidental of Mexico. Geological Society of America. Bulletin 50, P 1625-1722

King, P.B.; 1975. The Ouachita and Appalachian Orogenic Belts. In Nairn, A.M. And Stehli, F.G., Eds., The Ocean Basins and Margins. The Gulf of Mexico and the Caribbean: New York, Plenus Press. Vol. 3, P 210-237

Landis, C.; 1971. Graphitization of Dispersed Carbonaceous Materials in Metamorphic Rocks. Lithos. 14, P 215-225

Lawrence, R.D.; 1976. Strike-Slip Faulting Terminates the Basin and Range Province on Oregon. Geological Society of America. Bulletin 87, P 846-850

Lee, Y.; 2004. The Second Order Raman Spectroscopy in Carbon Cristallinity. Journal of Nuclear Materials. 325, P 174-179

Leech, M.L., Ernst, W.G.; 1998. Graphite Pseudomorphs after Diamond? A Carbon Isotope and Spectroscopic Suty of Graphite Cuboids from Maksyutov Complex, South Ural Mountains, Russia. Geochimicha Cosmochimica Acta. Vol. 62, P 2143-2154

Lespade, P., Marchand, A., Couzi, M., Cruege, F.; 1984. Caracterisation de Materiaux Carbones par Microspectroscopy Raman. Carbon. 22, P 375-385

Longwell, C.R.; 1933. Rotate Faults in the Desert Range, Southern Nevada. Geological Society of America. Bulletin, P 44-93

Longwell, C.R.; 1945. Low-Angle Normal Faults in the Basin and Range Province. Transamerican Geophysics Union. Vol. 26, 170-118

Lucas, S.G.; 1996. Correlation and Tectonic Significance of Lower Jurassic Conglomerates in Sonora, Mexico. In Morales, Michel, Ed., The Continental Jurassic. In Stewart, J.H., Amaya-Martínez, R., Stamm, R.G., Wardlaw, B.R., Santley, G.D. Jr., Stevens, C.H..; 1997. Stratigraphy and Regional Significance of Mississippian to Jurassic Rocks in Sierra Santa Teresa, Sonora, Mexico. Museum Of Northern Arizona. Bulletin 60, P 497-501

Lucas, S.G., Silberling, N.J., Marzolf, J.E.; 1997. Triassic Sequence Stratigraphy and Structural Complexity in the Sierra del Alamo Muerto, Sonora, Mexico. In Stewart, J.H.,Amaya-Martínez, R., Stamm, R.G., Wardlaw, B.R., Santley, G.D. Jr., Stevens, C.H..; 1997. Stratigraphy and Regional Significance of Mississippian to Jurassic Rocks in Sierra Santa Teresa, Sonora, Mexico. U.N.A.M., Instituto De Geología, Estación Regional Del Noroeste. Publicaciones Ocasionales, P 46-47

Lucas, S.G., Marzolf, J.E.; 1994. Upper Triassic-Lower Jurassic Barranca Group of Sonora, Mexico-Depositional Setting, Age Constraints and Stratigraphic Subdivision. In Stewart, J.H.,Amaya-Martínez, R., Stamm, R.G., Wardlaw, B.R., Santley, G.D. Jr., Stevens, C.H..; 1997. Stratigraphy and Regional Significance of Mississippian to Jurassic Rocks in Sierra Santa Teresa, Sonora, Mexico. Geological Society of America. Abstracts whit Programs. Vol. 26, P 68(Abstract)

Luque, F., Pasteris, J., Wopenka, B., Rodas, M., Barrenechea, J.; 1998. Natural Fluid-Deposited Graphite: Mineralogical Characteristics and Mechanisms of Formation. American Journal of Science. 298, P 471-498

Martinez, M., Vivas, M., Marrero, S., Melémdez, W., Garbán, G., Benavides, A.; 2003. Características Morfológicas y Cristalográficas del Grafito de Osumita, Venezuela, y su Uso Como Geotermómetro. Estudios Geológicos. 59, P 267-276

Martinez-Jimenez, R.; 1984. Prospección Geológica de Grafito Micro cristalino del Triásico de la Porción Norte del Municipio de Álamos, Sonora. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Y Arquitectura. Tesis De Licenciatura, 195 P

Mcdowell, F.W., Roldán-Quintana, J., Amaya.Martinez, R., Gonzalez-Carlos, M.M.; 1994. The Tarahumara Formation: A Neglected Component of the Laramide Magmatic Arc in Sonora. Unión Geofísica Mexicana. Boletín Informativo, II Época, Vol. 14, Num.5, P 76-77

McDowell, F.W., Roldán-Quintana, J., Amaya-Martinez, R.; 1997. Interrelationship of Sedimentary and Volcanic Deposits Associated with Tertiary Extension in Sonora, Mexico. Geological Society of America. Vol. 109 Num. 10, P 1349-1360

Mcdowell, F.W., Roldán-Quintana, J., Conelly, J.N.; 2001. Duration of Late Cretaceous-Early Tertiary Magmatism in East-Central Sonora, Mexico. Geological Society of America. Bulletin Vol. 13 Num. 4, P 521-531

Mcdowell, F. W., Clabaugh, S. E.; 1979. Ignimbrites of the Sierra Madre Occidental and their Relation to the Tectonic History of Western Mexico. Geological Society of America. Special Paper 180, P 113-124

Mcdowell, F.W., Roldán-Quintana, J.; 1993. Geochronology of Mesozoic-Cenozoic Magmatism in South-Central Sonora: A Progress Report. In Gonzalez-Leon, Vega-Granillo., Eds., III Simposio de la Geología de Sonora y Áreas Adyacentes. U.N.A.M., Instituto De Geología, Departamento De Geología, Universidad De Sonora. Resúmenes, P 77-80

Miller, E.L., Miller, M.M., Stevens, C.H., Wright, J.E., Madrid, R.; 1992. Late Paleozoic Paleogeographic and Tectonic Evolution of the Western U.S. Cordillera. In Burchfiel, B.C., Et Al., Eds., The Cordilleran Orogen, Conterminous U.S. Geological Society of America. The Geology of North America. Vol. G-3, P 57-106

Montijo-Contreras, O.; 2007. Estratigrafía y Depósitos de Grafito del Grupo Barranca, Área La Lourdes-La Cumbre; La Colorada, Sonora, México. U.N.A.M., Instituto de Geología, Estación Regional del Noroeste. Tesis de Maestría, 87 P

Morales-Montaño, M., Bartolini, C., Shafiqullah, M.; 1990. K-Ar Dating, Stratigraphy and Extensional Deformation of Sierra Lista Blanca, Central Sonora, Mexico. Geological Society of America. Abstracts Whit Programs. Vol. 22 Num. 7, A-364

Nasdala, L., Smith, D.C., Kaindl, R., Ziemann, M.A.; 2004. Raman Spectroscopy: Analytical Perspectives in Mineralogical Research. In Beran, A., Libowitzky, E., Eds., Emu Notes in Mineralogy: Spectrophic Methods in Mineralogy. European Mineralogical Union. P 349-422

Nemanich, R. J., Solin, S. A.; 1979. First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite. Physics Review. Bulletin 20, P 392

Nourse, J.A., Anderson, T.A., Silver, L.T.; 1994. Tertiary Metamorphic Core Complexes in Sonora, Northwestern Mexico. Tectonics. 13, P 1161-1182

Ochoa-Granillo, J.A., Sosa-León, J.P.; 1993. Geología y Estratigrafía de la Sierra Agua Verde con Énfasis en el Paleozoico. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. Tesis De Licenciatura, 59 P

Pardee, J.T.; 1950. Late Cenozoic Block Faulting in Western Montana. Geological Society of America. Vol. 61 Num. 4, P 359-406

Pasteris J., Wopenka, B.; 1991. Raman Spectra of Graphite as Indicators of Degree of Metamorphism. The Canadian Mineralogist. 29, P 1-9

Peiffer-Rangin F.; 1979. Les Zones Isopiques du Paleozoique Inferieur du Nord-Ouest Mexican, Temoins du Relais entre les Appalaches et la Cordilliere Ouestamericaine. Compte. Rendu., Cad, Sci. Paris. Series N, P 1517-1519

Perez-Segura, E.; 2006. Estudio Metalogenético de los Yacimientos de Ni-Co (Cu-Zn) de la Esperanza, Sonora Central: Caracterización de los Depósitos y Relaciones con el Magmatismo Laramídico. U.N.A.M., Tesis de Doctorado, 330 P

Pesquera-Velasquez, R., Carbonell-Cordoba, M.; 1960. Geología y Exploración de los Depósitos de Carbón de la Región de San Marcial, Edo. de Sonora. Consejo de Recursos Naturales no Renovables. Boletín Núm, P 59-58

Poole, F.G., Stewart, J.H., Berry, W.B.N., Harris, A.G., Repetski, J.E., Madrid, R.J., Ketner, K.B., Carter, C., Moralez-Ramirez, J.M.; 1995a. Ordovician Ocean-Basin Rocks of Sonora, Mexico. In Cooper, J.D.; Droser, M.L.; Finney, S.C., Eds., Ordovician Odyssey. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Papers for The International Symposium on the Ordovician System. Las Vegas, Nevada. Pacific Section. Book No. 77, P 277-284

Poole, F.G., Perry, W.J. Jr., Madrid, R.J., Amaya-Martinez, R.; 2005. Tectonic Synthesis of the Ouachita-Marathon-Sonora Orogenic Margin of Southern Laurentia: Stratigraphic and Structural Implications for Timing of Deformational Events and Plate-Tectonic Model. Geological Society of America. Special Paper 393, Chapter 21, P 543-596

Poole, F.G., Amaya-Martinez, R.; 2000. The Sonora Orogen in the Barita de Sonora Mine Area, East of Mazatan, Central Sonora.

Guide To Field Trip 3 (March 5, 200) for the Fourth Symposium on the Geology of Northwestern Mexico and Adjacent Areas, Center of Arts, University of Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico., 27 P

Poole, F.G., Madrid, R.J.; 1988. Comparison of Allochthonous Paleozoic Eugeoclinal Rocks in the Sonoran, Marathon, and Antler Orogens. Geological Society of America. Abstracts Whit Programs, Vol. 20 Num. 7, P A 267 (Abstract) Potter, P.E., Cojan, I.; 1985 Description and interpretation of the type section of the Barranca Group, east of Rancho La Barranca, Municipio de San Javier, Sonora. Universidad Nacional Autonoma de México, Instituto de Geologia, Congreso Latinoamericano de Paleontologia, 3, Oaxtepec, Mor., México. Memoria, P. 101-105

Pubellier, M.; 1987. Relation entre Domaines Cordillerain et Mesogéen au Nord du Mexique-Etude Geologique de la Vallée de Sahuaripa, Sonora Central. Universite De Paris, 6. Ph. D. Dissertation, 219 P

Radelli, L., Menicucci, S., Mesnier, H., Calmus, T., Amaya–Martinez, R., Barrera, E., Domínguez, E., Navarro, L., Soto, L.; 1987. Allochthonous Paleozoic Bodies of Central Sonora. Universidad De Sonora. Boletín Del Departamento De Geología 4, P 1-15

Rahl, J.M., Anderson, K.M., Brandon, M.T., Fassoulas, C.; 2005. Raman Spectroscopic Carbonaceous Material Thermometry of Low-Grade Metamorphic Rocks: Calibration and Application to Tectonic Exhumation in Crete, Greece. Earth and Planetary Science. Letters 240, P 339-354

Rangin, C.; 1982. Contribution a L'etude Geologique du Systeme Cordillerian du Nord-Ouest du Mexique. Universite Pierre et Marie Curie, Paris. Tesis de Doctorado, 588 P

Rangin, C.; 1977. Tectónicas Sobrepuestas en Sonora Septentrional. U.N.A.M., Instituto de Geología. Revista Vol. 1, P 44-47

Rangin, C.; 1987b. Sur un Complexe Volcanique Andesitique du Jurassique Superior et ses Rapports avec des Complexes Ophiolitiques sur la Marge Continentale de Basse Californie (Mexique). Acd. Sci. Paris, Compt, Rend., T 286, P 1049-1052

Rantitsch G., Grogger W., Teichert C., Ebner F., Hofer C., Maurer E.M., Schaffer B., Toth M.; 2004. Conversion of Carbonaceous Material to Graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps. Int. J. Earth Sci. 93, P 959-973

Reich, S., Thomsen, C.; 2004. RAMAN Spectroscopy of Graphite. The Royal Society. P 2271-2288

Reynolds, M.W.; 1979. Character and Extend of Basin and Range Faulting, Western Montana and East-Central Idaho. In 1979 basin and Range Symp., Ed, G.W. Newman, H.D. Goode Rocky Mtn. Assoc. Geol. And Utah Geol. Assoc. P 93-185

Rodgers J.; 1985. Bedrock Geologic Map of Connecticut. Connecticut Geological and Natural History Survey. Scale 1:125,000

Roldán-Quintana, J.; 2002. Caracterización Geológico-Geoquímica y Evolución del Arco Magmático Mesozoico-Terciario entre San Carlos y Maycoba, Sur de Sonora. U.N.A.M., Tesis Doctoral, 185 P Roubin, P., Martin, C., Arnas, C., Colomban Ph., Pegourié, B., Brosset, C.; 2005. Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies of Some Deposited Carbon Layers in Tore Supra. Journal of Nuclear Materials. P 337-339

Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Poschl, U.; 2005. Characterization of Graphite Alteration in an Uranium Deposit by Micro-Raman Spectroscopic, X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Scanning Electron Microscopy. Carbon. 43, P 1731-1742

Scholz C., Barazangi M., Sbar M.L.; 1971. Late Cenozoic Evolution of the Great Basin, Western United States, as an Ensialic Interarc Basin. Geological Society of America. Bulletin Vol.82, P 2979-2990

Sedlock, R.L., Ortega-Gutiérrez, F., Speed, R.C.; 1993. Tectonostratigraphic Terranes and Tectonic Evolution of Mexico. Geological Society of America. Special Paper 278, 153 P

Silva-Pineda, A.; 1961. Flora Fósil de la Formación Santa Clara (Cárnico del Estado De Sonora). U.N.A.M., Instituto De Geología. Paleontología Mexicana, Núm. 11, Parte II, 37 P

Sobron Grañon P., Sanz-Arrans A., García De La Santa, T.A., Rull Perez, F.; 2008. Laser Raman Spectroscopic Technique: A Tool for the Characterization of Acid Mine Drainage. Macla. Vol. 10, P 140-141

Soto-Contreras, L.A., Navarro-Martinez, L.A.; 1987. Geología de la Carta Tecoripa (H12d64) Porción Este-Central del Estado de Sonora; Nuevas Contribuciones Paleozoicas. Universidad De Sonora. B. Sc. Tesis, 93 P

Stanley, G.D. Jr., Gonzalez-Leon, C.M.; 1995. Paleogeographic and Tectonic Implication of Triassic Fossils and Strata from the Antimonio Formation, Northwestern Sonora. In Stewart, J.H., Amaya-Martinez, R., Stamm, R.G., Wardlaw, B.R., Stanley. G.D. Jr., Stevens, C.H. Stratigraphy and Regional Significance of Mississippian to Jurassic Rocks in Sierra Santa Teresa, Sonora, Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol 14 Núm. 2, P 115-135

Stewart, J.H., Anderson, T.H., Haxel, G.B., Silver, L.T., Wright J.E.; 1986. Late Triassic Paleogeography of the Southern Cordillera; the Problem of a Source for Voluminous Volcanic Detritus in the Chinle Formation of The Colorado Plateau Region. Geology. Vol 14, P 567-570

Stewart, J.H., Amaya-Martínez, R., Stamm, R.G., Wardlaw, B.R., Santley, G.D. Jr., Stevens, C.H..; 1997. Stratigraphy and Regional Significance of Mississippian to Jurassic Rocks in Sierra Santa Teresa, Sonora, Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 14 Núm. 2, P 115-135 Stewart, J.H., Roldán-Quintana, J.; 1991. Upper Triassic Barranca Group; Nonmarine and Shallow-Marine Rift-Basin Deposits of Northwestern Mexico. Geologic Society of America. Special Paper 254, P 19- 36

Tagiri M., Yago, Y., Tanaka, A.; 2000. Shuffled-Cards Structure and Different P/T Conditions in the Sanbagawa Metamorphic Belt, Sakuma-Tenryu Area, Central Japan. Island Arc. P 188-203

1978 Tsu, R., Gonzalez, H., Hernandez, I.; 1987. Observation of Splitting of the E2g Mode and Two-Phonon Spectrum in Graphites. Solid State Communications. 27, P 507-510

Tuinstra, F., Koenig, J. L.; 1970. Raman Spectrum of Graphite. Journal of Chemical Physics. Vol. 53, P 1126-1130

Valencia-Moreno, M., Ruiz, J., Ochoa-Landín, L., Martínez-Serrano, R., Vargas-Navarro, P.; 2003. Geochemistry of the Coastal Sonora Batholith, Northwestern Mexico. Canadian Journal of Earth Sciences. 40, P 819-831

Valencia-Moreno, M., Ochoa-Landin, L., Nouguez-Alcantara, J.R., Perez-Segura, E.; 2006. Características Metalogenéticas de los Depósitos de Tipo Pórfido Cuprífero en México y su Situación en el Contexto Mundial. Boletín De La Sociedad Geologica Mexicana. Tomo 58, Núm. 1, P 1-26

Vassallo, L.F.; 1985. Sobre La Evolución Geológica de la Parte Central del Estado de Sonora, México y su Relación con los Depósitos de Grafito. U.N.A.M., Instituto De Geología, Estación Regional del Noroeste, P 101-114

Vega-Granillo, R., Araux, E.; 1987. Estratigrafía del Paleozoico en el Área del Rancho las Norias, Sonora Central. Universidad De Sonora, Departamento De Geología. Boletín 4, P 616-631

Vega-Granillo, R., Salgado-Souto, S., Herrera-Urbina, S., Valencia, V., Vidal-Solano, J.; 2011. Metamorphism and Deformation in the el Fuerte Region: their Role in the Tectonic Evolution of NW Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Vol. 28, Núm. 1, P 10-23

Wada, H., Tomita, T., Matsuura, K., Iuchi, K., Ito, M., Morikiyo, T.; 1994. Graphitization of Carbonaceous Matter during Metamorphism with References to Carbonate and Pelitic Rocks of Contact and Regional Metamorphisms, Japan. Contributions to Mineralogy and Petrology . 118, P 217-228

Wang, A., Dhamelincourt, P., Dubessy, J., Guerard, D., Landais, P., Lelaurain, M.; 1989. Characterization of Graphite Alteration in an Uranium Deposit by Micro-Raman Spectroscopy, X-RAY Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Scanning Electron Microscopy. Carbon. 27, P 209-218 Weber, R.; 1980. Mega fósiles de Coníferas del Triásico Tardío y del Cretácico Tardío de México y Consideraciones Generales Sobre las Coníferas Mesozoicas de México. U.N.A.M., Instituto de Geología, revista. Vol. 4, Núm. 2, P 111-124

Weber, R.; 1985. Las Plantas Fósiles de la Formación Santa Clara (Triásico Tardío, Sonora, México): Estado Actual de las Investigaciones. In: R. Weber (Ed.). III Congr. Latinoamericano Paleont. México. Simp. Floras Triásico Tardío, Fitogeogr. Paleoecol. Mem., P 107-124

Weber, R., Zambrano-Garcia, A., Amozurrutia-Silva, F.; 1980. Nuevas Contribuciones al Conocimiento de la Taflora de la Formación Santa Clara (Triásico Tardío) de Sonora, U.N.A.M., Instituto De Geología, Revista. Vol. 4 Núm. 2, P 1258-137

Wilson, I. F., Rocha V. S.; 1949. Los Yacimientos de Carbón de la Región de Santa Clara, Municipio de San Javier, Estado de Sonora. Comité Directivo para la Investigación de los Recursos Minerales de México. Boletín Núm. 9

Wopenka, B., Pasteris, J. D.; 1993. Structural Characterization of Kerogens to Granulite-Facies Graphite: Applicability of Raman Microprobe Spectroscopy. American Mineralogist. 78, P 533-557

Yui, T.-F., Huang, E., Xu, J.; 1996. Raman Spectrum of Carbonaceous Material: A Possible Metamorphic Grade Indicator for Low-Grade Metamorphic Rocks. Journal of Metamorphic Geology. 14, P 115-124

Zoback, M.L., Anderson, R.E., Thompson, G. A.; 1981. Cenozoic Evolution of the State of Stress and Style of Tectonism of the Basin and Range Province of the Western United States. Royal Society of London. Philosophical Transactions, Vol. A300, P. 407-434

Zoback, M.L., Thompson, G.A.; 1987. Basin and Range Rifting in Northern Nevada: Clues from a Mid-Miocene Rift and its Subsequent Offsets. Geology. Vol. 6, P 111-116

APÉNDICES

APENDICE I.- ESPECTROS RAMAN



"El Cochi"



"El Porvenir"



"El Salto"



"Mr. Kellogs"



"Los Pocitos"



"San José de Moradillas"



"Tuquison"

APENDICE II.- DIFRACTOGRAMAS DRX



Condiciones para muestras 10-70 - File: EL COCHI.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 17 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi Operations: Import



Condiciones para muestras 10-70 - File: EL PORVENIR.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 16 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Operations: Import



Condiciones para muestras 10-70 - File: EL SALTO.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 16 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi Operations: Import


Condiciones para muestras 10-70 - File: KELLOGS.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 16 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: Operations: Import



Condiciones para muestras 10-70 - File: LOS POCITOS.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 59.980 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 16 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° Operations: Import



Condiciones para muestras 10-70 - File: S J MORADILLA.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 16 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 Operations: Import



Condiciones para muestras 5-70 - File: TUQUISON.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 27 °C - Time Started: 17 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0 Operations: Import

	El Cochi													
No	posición G	Dli	Gi	Dla	Ga	D2a	Sla	S2a	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1577.82	1412.58	6303.92	170280	322736	5026.01	377459	19245	0.22408	0.341899	0.048512	194.1274	488.855	440.3521
2	1566.77	3334.07	15517.8	405589	817273	38946.7	845653	31261.8	0.214855	0.321435	0.03565	202.4625	497.9616	459.5536
3	1579.05	1120.03	10249.3	139191	420284	57194.9	477043	99.0546	0.109279	0.225714	0.000208	398.0648	540.5573	530.5678
4	1568.09	4214.96	15059.1	531847	716780	219536	748235	23505.3	0.279895	0.362253	0.030458	155.4157	479.7972	434.2766
5	1570.6	3608.04	11965.5	496303	630980	190241	610626	20464.3	0.301537	0.376694	0.032427	144.2609	473.3713	424.799
6	1580.06	1357.99	5136.34	149694	270961	9083.57	317745	25847.4	0.264389	0.348337	0.075227	164.5305	485.9899	444.8296
7	1571.95	2172.96	6431.66	268109	346491	29208.1	365951	22665.4	0.337854	0.416442	0.058323	128.754	455.6831	392.1688
8	1577.17	1295.16	5201.45	144228	271899	4105.88	285802	6895.83	0.249	0.34321	0.02356	174.6989	488.2717	445.9997
9	1570.6	2241.2	7441.16	258518	420654	22649	446415	11450.1	0.30119	0.368353	0.025008	144.4273	477.0828	433.6038
10	1572.93	1910.85	6537.05	248376	369637	20780.7	421863	31911.4	0.292311	0.38882	0.070324	148.8142	467.9749	409.341
11	1577.16	2129.38	6009.07	285307	316390	96047.2	407261	36052.2	0.354361	0.408899	0.081324	122.7562	459.0399	404.5932
12	1578.61	2927.64	6163.35	350246	398951	19184.7	359613	13657.2	0.475008	0.455823	0.036588	91.57742	438.1588	385.1724
13	1579.45	1613.41	5768.06	170608	308730	9267.47	362389	22004.3	0.279714	0.349173	0.057244	155.5157	485.6179	448.1833
14	1577.64	1818.54	5710.14	195041	279212	11273.3	286056	6540.39	0.318476	0.40171	0.022353	136.5882	462.2388	402.6949
15	1577.86	1730.66	5448.39	230755	319594	9703.45	277476	7095.9	0.317646	0.412024	0.024935	136.9448	457.6494	391.4668
Promedio	1575.050667								0.287973	0.368052	0.041476	166.5959	477.2166	429.8402
Desviación Estándar	4.282263368								0.076435	0.05151	0.022116	67.33389	22.92203	35.31037
Varianza	18.33777956								0.005842	0.002653	0.000489	4533.853	525.4197	1246.822

APÉNDICE III.- DESARROLLO MATEMÁTICO DEL MODELO

						El Por	venir							
No	posición G	Dli	Gi	Dla	Ga	D2a	Sla	S2a	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1578.04	7026.75	9222.47	781668	505222	93216.6	413572	40228.7	0.761916	0.566382	0.088648	57.09289	388.9599	330.6573
2	1577.1	5393	11289.6	564350	588254	55633	589179	29374.6	0.477696	0.467086	0.047489	91.06204	433.1469	373.8114
3	1577.45	5866	9845.84	572343	554507	63808.9	532759	49066.2	0.595785	0.480694	0.084332	73.01296	427.091	386.9632
4	1576.96	3867.08	8110.05	356868	383717	48825.2	450849	22030.5	0.476826	0.452069	0.046588	91.22831	439.8292	389.6215
5	1581.14	3180.45	11927.2	330383	522135	35094.5	568857	15156.5	0.266655	0.372215	0.025952	163.132	475.3642	419.9821
6	1580.82	1300.31	5443.86	137340	268840	4694.35	302284	11163.8	0.238858	0.334263	0.035616	182.1165	492.2531	452.6905
7	1577.69	2169.39	7000.2	236732	380503	8051.33	389160	9288.77	0.309904	0.378598	0.023312	140.366	472.524	425.0399
8	1576.29	1296.85	5412.01	144010	254617	29140.8	290379	6082.43	0.239624	0.336655	0.020517	181.5341	491.1887	450.3548
9	1580.25	1389	5910.68	142000	258581	19653.5	303674	4015.94	0.234998	0.337907	0.013052	185.1077	490.6316	447.7115
10	1577.42	1187.04	5756.48	134151	265586	41439.2	296877	2217.05	0.206209	0.304076	0.007413	210.9507	505.6863	475.5948
11	1571.29	1230.72	6402.54	157719	308630	51070.5	331614	3326.71	0.192224	0.304818	0.009932	226.2988	505.3558	470.7638
12	1569.11	1750.23	8436.58	249784	431328	101809	471521	5850.35	0.207457	0.319041	0.012255	209.6817	499.0267	459.9856
13	1572.62	1389.65	6433.49	164395	342809	56554.9	407399	4102.91	0.216003	0.291605	0.009971	201.3865	511.2357	491.7102
14	1577.2	1621.12	6351.36	190881	279598	40763.8	342975	18769	0.25524	0.373367	0.051885	170.428	474.8519	415.5709
15	1575.33	2055.6	6006.95	245022	301586	30062.1	324556	18838.3	0.342204	0.424891	0.054859	127.1173	451.9235	384.3113
Promedio	1576.580667								0.334773	0.382911	0.035455	154.0344	470.6046	424.9846
Desviación Estándar	3.255545969								0.162931	0.076742	0.025458	52.56486	34.15003	43.39181
Varianza	10.59857956								0.026546	0.005889	0.000648	2763.064	1166.225	1882.85

						El Sa	llto							
No	posición G	Dli	Gi	Dla	Ga	D2a	Sla	S2a	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1583.95	3487.98	3785.34	408959	281463	26594.8	265734	40202.2	0.921444	0.570362	0.131407	47.2085	387.189	355.949
2	1587.76	10875.4	6276.65	1.18E+06	635344	0	508432	61747.7	1.732676	0.650167	0.108295	25.10568	351.6758	357.4991
3	1571.31	14390.3	12665.4	1.54E+06	1.03E+06	79070.6	1.08E+06	80773.8	1.13619	0.5815	0.069598	38.28585	382.2325	377.345
4	1580.57	537.347	7644.66	72517	346571	1741.17	415993	107.531	0.070291	0.172319	0.000258	618.8603	564.3179	575.5931
5	1582.17	8842.75	9525.69	944860	677753	93525.4	617263	143386	0.928305	0.550573	0.188505	46.85958	395.9949	378.2416
6	1572.93	9613.81	7888.11	964301	610228	59813.1	610567	56461.4	1.218772	0.590024	0.084646	35.69165	378.4393	379.0683
7	1574.33	8912.28	7370.27	891493	548392	56390.1	531579	52503.5	1.20922	0.595808	0.089891	35.97359	375.8653	371.7014
8	1575.43	8468.96	7176.08	780900	520038	38211.4	547925	44858.2	1.180165	0.583131	0.075674	36.85925	381.5065	381.5021
9	1581.55	9495.91	6238.73	883433	479030	41265.9	475277	45304.3	1.52209	0.629347	0.087026	28.57912	360.9404	367.4064
10	1576.74	7597.37	5258.8	698582	409621	35168.8	484457	69623.7	1.444697	0.610984	0.125656	30.11013	369.1121	380.6796
11	1574	8196.98	7834.83	819449	619367	46585.4	737808	86239.1	1.046223	0.551668	0.104653	41.57813	395.5076	396.1379
12	1577.8	7822.66	5669.01	914727	558477	30511.1	503762	91189.1	1.379899	0.608311	0.153272	31.52405	370.3014	377.4968
13	1581.23	8369.29	7595.4	827087	502003	62293.5	532833	81654	1.101889	0.594435	0.132882	39.47765	376.4764	358.7267
14	1577.84	5714.85	5883.45	560413	429182	20955.7	462825	37556.2	0.971343	0.554562	0.075055	44.78334	394.2199	381.2039
15	1581.12	10047.1	11938.6	1.17E+06	1.03E+06	2654.94	958136	144505	0.841564	0.53175	0.131054	51.68945	404.3712	382.8704
Promedio	1578.582								1.113651	0.55833	0.103858	76.83908	392.5434	388.0947
Desviación Estándar	4.4009911								0.366467	0.107575	0.042286	145.041	47.87104	51.20459
Varianza	19.36872267								0.134298	0.011572	0.001788	21036.88	2291.637	2621.91

	Mr. Kellogs													
No	Posición G	Dli	Gi	Dla	Ga	D2a	Sla	S2a	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1580.56	8208.8	8854.78	859215	490346	103193	453409	56019.1	0.927047	0.591439	0.109965	46.92317	377.8098	334.4227
2	1573.71	5364.02	9723.87	532456	539384	64141.8	538769	23661.4	0.551634	0.468719	0.04207	78.85659	432.4201	389.6583
3	1575.18	4552.83	9365.85	490588	499237	66223.4	618830	67449.8	0.48611	0.464551	0.098283	89.48598	434.2749	378.562
4	1569.97	5268.2	14851.7	553783	737443	74130.8	771290	31281.2	0.35472	0.405596	0.038976	122.6318	460.5099	408.2126
5	1574.27	4387.56	11336.2	453459	565693	62062.3	582757	24601.8	0.38704	0.419398	0.040506	112.3916	454.3679	401.9239
6	1576.39	2487.77	4927.25	238480	230821	51370	242861	22639.2	0.5049	0.458024	0.08527	86.15562	437.1792	390.0539
7	1575.63	2310.04	5166.17	177046	219967	39587.5	250157	18485.1	0.447147	0.40551	0.068809	97.28333	460.5479	431.9873
8	1580.25	3721.81	5512.7	285245	222987	52823.1	254454	42539.4	0.675134	0.508408	0.143233	64.43167	414.7584	374.7237
9	1582.44	5964.23	4910.62	444411	240451	72478.8	204793	58515	1.214557	0.586805	0.22223	35.81552	379.872	381.9779
10	1581.78	4121.61	4709.11	315887	200507	57175.5	210720	41373.1	0.875242	0.550739	0.164118	49.70055	395.9212	368.7542
11	1580.4	4577.5	5030.09	360572	224883	59091.1	212912	44808.6	0.910023	0.55942	0.173865	47.80096	392.0581	365.6456
12	1580.58	3861.74	5013.76	295969	202805	56703.3	215723	31995.2	0.770228	0.532819	0.12916	56.47676	403.8954	368.1095
13	1581.63	2549.37	6266.6	179105	213459	38338.3	287179	23420	0.406819	0.415651	0.075403	106.9272	456.0353	411.0027
14	1581.36	5537.44	5363.39	436187	239784	70147.8	218737	50137.7	1.032451	0.584608	0.186472	42.13273	380.8495	358.8804
15	1579.02	3178.26	4529.64	243588	183224	45079	191393	27271.7	0.701658	0.516195	0.124719	61.99598	411.293	371.9815
Promedio	1578.211333								0.682981	0.497859	0.113539	73.2673	419.4528	382.3931
Desviación Estándar	3.613223615								0.255049	0.066307	0.054822	26.95019	29.5068	23.30131
Varianza	13.05538489								0.06505	0.004397	0.003005	726.3126	870.6511	542.9512

	Los Pocitos													
No	Posición G	Dli	Gi	Dla	Ga	D2a	Sla	S2a	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1575.73	3517.19	8067.95	440869	417634	62312.4	322819	4981.25	0.435946	0.478781	0.015196	99.78302	427.9424	351.0105
2	1582.26	0.190072	0.624334	20.1073	28.9132	1.8618	11.9787	1.41995	0.30444	0.395173	0.105977	142.8855	465.1481	405.8715
3	1577.53	3310.94	10223.6	359886	567033	30494.7	456570	15464	0.323853	0.375894	0.03276	134.3203	473.7272	431.6881
4	1581.6	3602.97	10328.6	392646	473226	45236.1	394977	13991.8	0.348834	0.430954	0.034212	124.701	449.2253	379.6002
5	1581.78	2910.71	9678.64	319408	461300	38786.1	421254	12245.7	0.300735	0.389762	0.028248	144.6454	467.5557	410.6365
6	1567.75	894.855	6509.62	121198	275878	57480.3	323151	150.968	0.137467	0.266629	0.000467	316.4406	522.35	495.3958
7	1580.83	1454.23	6202.42	164378	281444	10506.4	365045	7226.4	0.234462	0.360219	0.019412	185.5314	480.7027	423.7526
8	1578.69	3460.13	5744.64	448851	352162	43860.5	352065	24304.8	0.602323	0.531264	0.064577	72.22036	404.5875	334.4718
9	1580.4	2564.14	5318.43	266013	265425	26403.7	279891	11646	0.482123	0.476861	0.039947	90.22585	428.7968	364.4589
10	1570.97	1891.22	7017.58	207571	386329	22458.2	377871	6378.5	0.269497	0.33677	0.0166	161.4115	491.1373	458.5914
11	1579.11	2051.95	8565.67	243592	413355	15591.7	448504	8374.35	0.239555	0.362198	0.018329	181.5866	479.822	423.0807
12	1576.47	1260.22	5495.35	151078	276653	9763.19	300312	5131.44	0.229325	0.345326	0.0168	189.6873	487.3301	438.187
13	1577.31	1669.23	7332.34	188719	348213	51648	390178	5909.23	0.227653	0.320634	0.014919	191.0802	498.3177	464.0578
14	1569.17	1890.22	6623.94	243282	334065	100085	387578	7293.17	0.285362	0.359124	0.01847	152.438	481.1899	439.121
15	1571.77	2219.88	8372.88	279807	423480	29870.6	434984	9050.67	0.265127	0.381646	0.020383	164.0721	471.1673	409.4944
Promedio	1576.758								0.312447	0.387416	0.029753	156.7353	468.6	415.2945
Desviación Estándar	4.598482648								0.11274	0.065691	0.024821	55.37064	29.23248	42.29154
Varianza	21.14604267								0.01271	0.004315	0.000616	3065.907	854.5376	1788.574

	San José de Moradillas													
No	Posición G	Dli	Gi	Dla	Ga	D2a	Sla	S2a	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1574.26	79.2186	436.67	7086.64	21359	312.645	30820.5	904.442	0.181415	0.246421	0.028509	239.7814	531.3427	529.9312
2	1582.02	201.848	6415.52	43601.4	241493	32316.2	288576	31620.6	0.031462	0.137366	0.098754	1382.6	579.8722	600.747
3	1576.13	418.115	8863.91	90408.8	345054	62119.3	526854	60686.1	0.04717	0.181696	0.103288	922.1867	560.1452	558.3877
4	1581.96	247.749	9736.1	29377.5	346186	13050.3	313130	1727.81	0.025446	0.075596	0.005488	1709.473	607.36	664.753
5	1582.17	86.8944	11335.1	16345.9	393833	0	426931	0.0001	0.007666	0.039851	2.34E-10	5674.438	623.2665	697.2346
6	1573.86	964.425	7882.95	97614.7	382980	15473.7	478404	17037.9	0.122343	0.196777	0.034389	355.5573	553.4344	565.3922
7	1578.11	1236.25	7215.67	124378	347995	8497.53	447984	22558.9	0.171329	0.258652	0.047942	253.8982	525.9	513.9309
8	1582.38	958.393	5974.71	132469	274761	4045.68	314626	13317.5	0.160408	0.322093	0.040609	271.183	497.6686	443.027
9	1578.81	1040.1	6283.62	129892	317849	4306.29	344680	3704.73	0.165526	0.287342	0.010634	262.7992	513.133	481.6143
10	1579.04	835.119	5615.52	109042	250882	78445.9	276435	13399.7	0.148716	0.248744	0.046232	292.5034	530.3088	517.8295
11	1578.56	950.742	6197.14	117183	296237	4293.13	338082	2895.07	0.153416	0.280535	0.008491	283.5423	516.1621	485.3029
12	1581.26	659.388	5420.31	77975.9	237424	22232	295589	20747.1	0.121651	0.230949	0.065586	357.5793	538.2275	528.7215
13	1579.58	1421.66	7031.4	175991	326136	13171.2	397941	24552.7	0.202187	0.341532	0.058114	215.147	489.0181	434.4704
14	1579.76	946.283	6333.99	118846	274080	9138.68	319728	9993.87	0.149398	0.295589	0.03031	291.1693	509.4628	468.0481
15	1579.09	610.067	6536.94	81329.8	255872	30067	332669	75.9211	0.093326	0.221445	0.000228	466.1076	542.457	530.2643
Promedio	1579.132667								0.118764	0.224306	0.038572	865.1977	541.1839	534.6436
Desviación Estándar	2.623845693								0.060592	0.08331	0.03162	1358.631	37.07317	72.17629
Varianza	6.884566222								0.003671	0.006941	0.001	1845878	1374.42	5209.417

	Tuquison													
No	Posición G	Dli	Gli	Dla	Ga	D2a	S 1	S2	R1	R2	R3	La	T Beyssac	T Rhal
1	1580.94	7840.8	9816.25	846974	498707	134013	527707	89107.7	0.798757	0.572398	0.144464	54.45961	386.2829	331.4243
2	1580.82	7568.61	9789.45	827249	514648	130276	267870	41867.1	0.773139	0.561924	0.13517	56.26411	390.9439	337.6269
3	1583.29	2919.72	8474.27	233646	428570	17426.4	433228	27256	0.344539	0.343778	0.05919	126.2555	488.0189	471.4794
4	1582.02	3043.84	9326.42	355757	400724	54845.7	162013	27608.4	0.326367	0.438488	0.145597	133.2853	445.8729	365.5754
5	1582.71	5305.15	9687.25	599894	400058	110984	173530	86875.2	0.547643	0.53999	0.333615	79.43138	400.7046	312.6851
6	1582.39	6915.47	13209	766353	669423	93940.9	641632	70383.2	0.523542	0.500977	0.098851	83.08785	418.0652	348.6597
7	1582.02	1326.35	10519.4	120693	403274	38440.5	509841	4229.85	0.126086	0.214601	0.008228	345.0024	545.5027	547.5002
8	1573.92	6864.81	14544.7	624288	822147	58819.9	820043	34883.5	0.47198	0.414739	0.040803	92.16489	456.4411	428.2685
9	1581.83	5462.26	10091.3	459658	570303	50128	806906	111093	0.541284	0.425574	0.121016	80.36446	451.6195	433.2844
10	1586.22	3593.12	7733.63	333942	469617	27376.3	427833	39958.5	0.46461	0.401887	0.085419	93.62696	462.1603	440.1733
11	1571.87	4550.57	7814.49	452882	500554	35787.2	519565	69678.6	0.582325	0.457816	0.118251	74.7006	437.272	408.334
12	1577.27	3131.59	5708.79	298226	345506	19513.9	435247	46990.7	0.548556	0.449646	0.097443	79.29913	440.9074	409.294
13	1575.48	3224.68	5730.99	325613	365462	17154.5	418514	22231.2	0.562674	0.459756	0.05044	77.3094	436.4084	401.772
14	1570.77	5268.75	8591.52	543755	542686	47004.2	643506	75491.4	0.61325	0.479736	0.104995	70.93355	427.5173	391.8871
15	1578.61	4433.01	5779.79	442113	343483	87214.6	396521	47419.1	0.766985	0.506539	0.106814	56.71561	415.5899	395.5112
Promedio	1579.344								0.532783	0.45119	0.11002	100.1934	440.2205	401.565
Desviación Estándar	4.37607861								0.172357	0.08695	0.070936	68.94835	38.69275	58.09903
Varianza	19.150064								0.029707	0.00756	0.005032	4753.875	1497.129	3375.498

APENDICE IV.- DIAGRAMAS





