

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIA EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

“ANALISIS GEOQUIMICO EN LA LUTITA DE LA CALIZA MURAL, SECCION  
TUAPE; PARA DETERMINAR PROCEDENCIA, CONDICIONES DE OXIGENACION Y  
PALEOINTEMPERISMO.”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN GEOLOGIA

PRESENTA:

ERIK GUADALUPE RAMIREZ MONTOYA

Hermosillo, Sonora, México, Diciembre de 2014

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



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



# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIA EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

**“ANALISIS GEOQUIMICO EN LA LUTITA DE LA CALIZA MURAL, SECCION TUAPE; PARA DETERMINAR PROCEDENCIA, CONDICIONES DE OXIGENACION Y PALEOINTEMPERISMO.”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**LICENCIADO EN GEOLOGIA**

**PRESENTA:**

**ERIK GUADALUPE RAMIREZ MONTOYA**

**Hermosillo, Sonora, México, Diciembre de 2014**

**Director: Dr. Rogelio Monreal**

**Co-Director: Dr. Madhavaraju Jayagopal**

08 de Diciembre, 2014

**Dr. I. Guadalupe Espinoza Maldonado**  
JEFE DEL DEPTO. DE GEOLOGÍA  
UNIVERSIDAD DE SONORA  
PRESENTE.-

Por este conducto y de la manera más atenta, me permito someter a su consideración, para su aprobación el siguiente tema de tesis, intitulado:

**“ANÁLISIS GEOQUÍMICO EN LA LUTITA DE LA FORMACIÓN MURAL,  
SECCIÓN TUAPE; PARA DETERMINAR PROCEDENCIA, CONDICIONES  
DE OXIGENACIÓN Y PALEOINTEMPERISMO.”**

Esto es con el fin de que **ERIK GUADALUPE RAMÍREZ MONTOYA**, con **Expediente No. 209205369**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura en Geología.

Sin otro en particular y agradeciendo de antemano su atención al presente, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

**“EL SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA”**



---

**DR. ROGELIO MONREAL SAAVEDRA**  
DIRECTOR DE TESIS

C.c.p. Interesado  
C.c.p. Archivo



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Geología

09 de diciembre, 2014

**DR. ROGELIO MONREAL SAAVEDRA**  
DIRECTOR DE TESIS  
P R E S E N T E.-

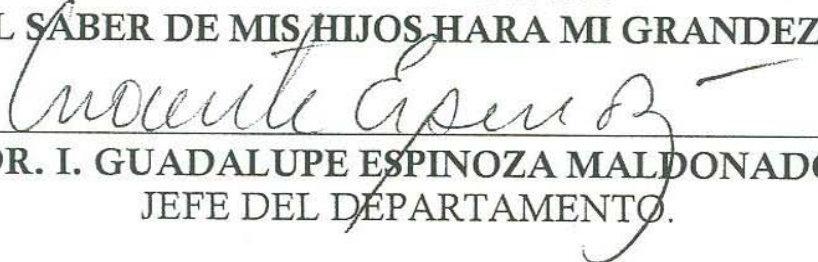
Por este conducto le comunico que ha sido aprobado el tema de tesis propuesto por  
Usted intitulado:

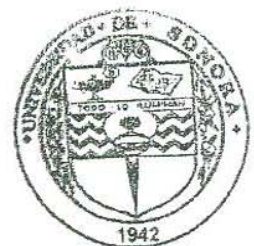
**“ANÁLISIS GEOQUÍMICO EN LA LUTITA DE LA FORMACION MURAL,  
SECCION TUAPE; PARA DETERMINAR PROCEDENCIA, CONDICIONES  
DE OXIGENACION Y PALEOINTEMPERISMO”**

Esto es con el fin de que el alumno **ERIK GUADALUPE RAMIREZ MONTOYA** pueda  
presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura. Asimismo le  
comunico que han sido asignados los siguientes Sinodales:

<b>DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>M.C. FRANCISCO JAVIER GRIJALVA NORIEGA</b>	<b>SECRETARIO</b>
<b>DR. ROGELIO MONREAL SAAVEDRA</b>	<b>VOCAL</b>
<b>DR. MADHAVARAJU JAYAGOPAL</b>	<b>VOCAL</b>

Sin otro en particular y agradeciendo de antemano su atención al presente, quedo de  
Usted.

**A T E N T A M E N T E**  
**“EL SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA”**  
  
**DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO**  
**JEFE DEL DEPARTAMENTO.**



El saber de mis hijos  
hará mi grandeza  
**DEPARTAMENTO  
DE GEOLOGIA**

C.c.p. Interesado  
C.c.p. Archivo



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Geología

**NOMBRE DE LA TESIS:**

**"ANÁLISIS GEOQUIMICO EN LA LUTITA DE LA FORMACION MURAL, SECCION  
TUAPE; PARA DETERMINAR PROCEDENCIA, CONDICIONES  
DE OXIGENACION Y PALEOINTEMPERISMO"**

**NOMBRE DEL SUSTENTANTE:**

**ERIK GUADALUPE RAMIREZ MONTOYA**

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

*Guadalupe Espinoza Maldonado*  
**DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO**

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

*Francisco Javier Grijalva Noriega*  
**M.C. FRANCISCO JAVIER GRIJALVA NORIEGA**

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

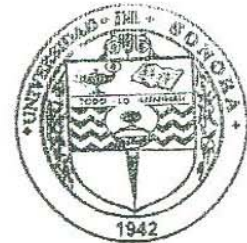
*Rogelio Monreal Saavedra*  
**DR. ROGELIO MONREAL SAAVEDRA**

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

*Madhav Varaju Jayagopal*  
**DR. MADHAVARAJU JAYAGOPAL**

**ATENTAMENTE**  
**"EL SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA"**

*Guadalupe Espinoza Maldonado*  
**DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO**  
**JEFE DEL DEPARTAMENTO**



El saber de mis hijos  
hará mi grandeza  
**DEPARTAMENTO  
DE GEOLOGIA**

C.c.p. Archivo.

## **Agradecimientos**

Deseo dar a conocer mi más sincero agradecimiento a la **Universidad de Sonora**, por permitirme formar parte de ella.

Al Departamento de Geología, por la educación y conocimientos brindados a lo largo de mi estancia; así como las facilidades prestadas para desarrollar el presente trabajo de tesis.

Al Instituto de Geología de la UNAM, Estación Regional del Noroeste (ERNO), por permitirme ser parte del proyecto que dio origen a esta tesis.

Quiero agradecer a mis directores de tesis, el Dr. Rogelio Monreal Saavedra y al Dr. Jayagopal Madhavaraju por sus enseñanzas y apoyo en la realización de este documento.

De igual manera quiero agradecer a mis sinodales el Dr. Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado y al M. C. Francisco Javier Grijalva Noriega, por sus observaciones, comentarios, correcciones y su invaluable ayuda en la resolución de dudas y en el entendimiento de este tema.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Carlos González León, Investigador Titular de B, Estación Regional Noroeste, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, por su valiosa información sobre la geología y estratigrafía del área de estudio.

A Martín Valencia Moreno, Jefe del Instituto de Geología de la UNAM, Estación Regional del Noroeste (ERNO), por las facilidades prestadas para este proyecto.

Agradezco al Sr. Rufino Lozano Santa Cruz, del Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México por su ayuda en el análisis de XRF. También, me gustaría agradecer a Pablo Peñaflor Escarcega, de la Estación Regional del Noroeste, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México por su ayuda en la pulverización de las muestras para los estudios geoquímicos.

Estoy agradecido con la Dra. Teresa Pi I Puig, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México por su ayuda en el análisis de XRD.

A MIS PADRES:

Que gracias a su esfuerzo, apoyo y conocimientos me motivan a cumplir todas mis metas propuestas.

Sr. Jesús Guadalupe Ramírez Valenzuela

Sra. Erika Montoya Pérez

A MIS ABUELOS:

Por su apoyo incondicional a lo largo de todos estos años.

Sr. Asención Ramírez Godoy

Sra. Julia Valenzuela Martínez

Sr. Ramón Antonio Montoya Ballesteros

Sra. Francisca Pérez Ríos

A MIS HERMANOS:

Por su cariño y apoyo

Jessica Geovana

Martin Eduardo

Yazmin Alejandra

A mis amigos y compañeros

Muchas gracias por todo su apoyo y ánimos.



# Índice

---

Introducción .....	1
Objetivo general.....	3
Metas.....	5
Localización y vías de acceso.....	5
Antecedentes .....	6
Justificación .....	9
Desarrollo paleogeográfico .....	10
Geología regional .....	12
Grupo Bisbee .....	14
Conglomerado Glance .....	14
Formación Morita.....	15
Caliza Mural.....	16
Formación Cintura.....	21
Miembros (informales) en la Caliza Mural de Tuape .....	22
Miembro Cerro La Ceja .....	22
Miembro Lutita Tuape.....	22
Miembro Los Coyotes .....	23
Miembro Cerro La Puerta.....	23
Miembro Mesa Quemada .....	23
Datos Geoquímicos de la Caliza Mural de Tuape.....	26
Materiales y métodos .....	27
Resultados .....	30
Elementos mayores.....	30
Elementos traza.....	34
Elementos litófilos de radio iónico grande (LILE).....	34
Elementos de Alto Campo de Fuerza (HFSE).....	34
Elementos traza de transición (TTE).....	35
Elementos tierras raras .....	37

Condiciones de paleointemperismo y reciclaje de sedimentos.....	41
Proveniencia.....	44
Distribuciones de carbono orgánico total y concentraciones de nitrógeno.....	48
Importancia de valores altos de TOC/TN en la secuencia de lutitas negras.....	48
Elementos traza sensibles a procesos de oxidación-reducción.....	49
Molibdeno.....	50
Uranio.....	51
Vanadio.....	52
Proxys de patrones múltiples de elementos trazas.....	52
Minerales de arcilla.....	57
Minerales de arcillas como indicadores ambientales.....	58
Metodología.....	59
Análisis semi-cuantitativo de minerales de arcilla.....	60
Análisis de datos.....	61
Illita.....	61
Esmectita.....	62
Clorita.....	62
Caolinita.....	63
Minerales de arcilla como indicador paleoambiental.....	65
Huella diagenética.....	65
Clima vs variaciones del nivel del mar.....	66
Conclusiones.....	67
Referencias Citadas.....	71

## Lista de Figuras

Figura 1. Mapa de localización del área de estudio. ....	4
Figura 2. Correlación estratigráfica y delimitación paleogeográfica del Grupo Bisbee durante el Jurásico Tardío y Cretácico Temprano en el suroeste de Arizona y noroeste de Sonora. Modificado de González-León et al. (2008) .....	10
Figura 3. Columna estratigráfica de las 4 Formaciones representativas del Grupo Bisbee, de la base a la cima: Conglomerado Glance, Formación Morita, Caliza Mural y Formación Cintura. ....	12
Figura 4. Extensión paleogeográfica de la Plataforma de Sonora en el Aptiano tardío-Albiano temprano y las localidades donde aflora el Grupo Bisbee. Modificado de González-León et al (2008) .....	20
Figura 5. Correlación de columnas estratigráficas de los miembros de la Caliza Mural, de oeste-este. Modificado de González et al. (2008) .....	21
Figura 6. Columna estratigráfica de la sección Tuape. Modificada de Lawton et al. (2004) .....	24
Figura 7. Fotografías de la Caliza Mural expuesta al noreste del poblado de Tuape, Sonora. ....	25
Figura 8. Diagrama de Herron para la clasificación composicional de rocas detríticas .....	32
Figura 9. Diagrama de clasificación de las muestras para composición del protolito .....	32
Figura 10. Graficas multielemental de óxidos mayores en las muestras de lutita sección Tuape .....	33
Figura 11. Graficas multielemental de elementos traza en la muestras de lutita sección Tuape .....	36
Figura 12. Graficas multielementales de elementos tierras raras de la sección Tuape .....	40
Figura 13. Diagrama $Al_2O_3 - (CaO^* + Na_2O) - K_2O$ (A-CN-K) para la diferenciación de las variaciones composicionales con el intemperismo químico .....	43
Figura 14. Diagrama Zr/Sc-Th/Sc para diferenciar las variaciones composicionales de las rocas fuente y los procesos sedimentarios en las rocas sedimentarias clásticas .....	44
Figura 15. Grafica $Eu/Eu^*$ vs $(Gd/Yb)_n$ para determinar la proveniencia de los sedimentos .....	47
Figura 16. Grafica para determinar la composición de las muestras de la sección Tuape .....	47
Figura 17. Relaciones TOC/Al, Mo/Al, U/Al y V/Al para determinar condiciones de oxigenación en las muestras de lutita sección Tuape .....	55
Figura 18. Relaciones Ni/Co y U/Th para determinar las condiciones de oxigenación del ambiente de depósito en el fondo marino .....	56
Figura 19. Variaciones mineralógicas de arcillas en las muestras de lutita de la sección Tuape .....	65

## Lista de Tablas

Tabla 1. Coordenadas de los dos puntos de la sección Tuape.....	5
Tabla 2. Comparación de datos de óxidos mayores para referencia GSJ muestra JBG1 con certificado de análisis de datos (Imai et al., 1995), así como el límite de detección (LOD) para análisis de datos XRF ....	28
Tabla 3. Comparación de datos de elementos traza y tierras raras datos por IGLa-1 y muestras de referencia GSR2. ....	29
Tabla 4. Concentración de óxidos mayores (%) en las muestras de lutita de la sección Tuape de la Caliza Mural .....	30
Tabla 5. Concentración de elementos traza (ppm) en las muestras de la sección Tuape .....	35
Tabla 6. Concentración de elementos tierras raras (ppm) en las muestras de la sección Tuape .....	38
Tabla 7. Relaciones elementales para las muestras de la sección Tuape .....	39
Tabla 8. Rangos de relaciones elementales de las lutitas de este estudio comparadas a rocas félsicas, rocas máficas, Corteza Continental Superior (UCC), Compuesto de Lutita de Norte América (NASC) y Lutita Australiana post-Arqueana (PAAS) .....	46
Tabla 9. Contenido de elementos y relaciones elementales para determinar condiciones REDOX .....	54
Tabla 10. Tabla de contenidos porcentuales de las minerales en las muestras de lutita de la sección Tuape .....	64
Tabla 11. Contenidos porcentuales de minerales de arcilla en las muestra de lutita de la sección Tuape .....	64

## Resumen

El área de estudio del presente trabajo, denominada sección Tuape, se localiza 5 km al norte del poblado de Tuape, dentro del municipio de Opodepe, en la parte norte central de Sonora. En esta sección estratigráfica de aproximadamente 793 m de espesor, se identificaron 6 miembros (informales) de la Caliza Mural (Cerro La Ceja, Lutita Tuape, Los Coyotes, Cerro La Puerta, Cerro La Espina, Mesa Quemada), y se recolectaron un total de 21 muestras (el miembro CLE no fue estudiado) para su estudio de composición geoquímica. Esta sección está conformada por una alternancia de rocas carbonatadas y detríticas, como consecuencia de los cambios de facies producto de los eventos transgresivo-regresivos, ocurridos en la cuenca Bisbee durante el Cretácico Temprano (Aptiano tardío al Albiano temprano).

Para el estudio geoquímico, los datos fueron normalizados con el estándar NASC (por sus siglas en inglés), para realizar las gráficas multielementales. Los patrones de REE de las lutitas normalizadas con condrita están caracterizados por el enriquecimiento en LREE, una relativamente plana HREE y una anomalía negativa significativa de Eu.

Las condiciones de intemperismo químico de las rocas fuentes, fueron de carácter moderado. Para medir las condiciones de paleointemperismo se utilizaron dos métodos: CIA y PIA (Índice Químico de Alteración e Índice de alteración de Plagioclasas) donde ambos arrojaron los mismos resultados. La posición de las muestras en el diagrama A-CN-K indican que estas muestras de lutita fueron generados de rocas madre de la corteza continental superior (e.g., granodiorita y granito) afectadas por intemperismo químico de intensidad moderada.

Los valores  $Eu/Eu^*$ ,  $(La/Lu)_{cn}$ ,  $La/Sc$ ,  $Th/Sc$ ,  $La/Co$ ,  $Th/Co$ , y  $Cr/Th$  y los patrones de REE de las lutitas normalizadas con condrita de los miembros CLC, LT, LC, CLP y MQ indican que los materiales terrígenos presentes en las muestras de lutita son valores para sedimentos derivados de composiciones félsicas e intermedias.

Las condiciones de oxigenación durante el depósito de las rocas de esta formación fueron variables, ya que van desde condiciones óxicas hasta anóxicas. Los miembros CLC, LC y MQ representan ambientes óxicos, mientras los miembros LT y CLP muestran una composición variable que va desde óxica hasta anóxica.

Los minerales de arcilla derivados de rocas son dominantes en la parte inferior de los miembros LT y LC y en la parte superior de los miembros CLP y MQ indican que la región de origen experimentó condiciones climáticas áridas o semiáridas. La aparición de ambas arcillas minerales derivada de las rocas y del suelo en la parte superior del miembro LT y la parte inferior del miembro CLP sugiere un clima subtropical caliente y húmedo (temporal).

## Introducción

El estado de Sonora tiene dentro de su geología una gran variedad de tipos de rocas, así como de una gran cantidad de eventos volcánicos, tectónicos, sedimentarios y metamórficos, han ocurrido a lo largo del tiempo geológico.

Las rocas del Cretácico se encuentran distribuidas ampliamente en el estado de Sonora, por lo que es el periodo mayormente estudiado desde el punto de vista estratigráfico. La cuenca Bisbee, desarrollada a partir de los procesos extensionales establecidos durante el Jurásico Tardío, fue el área de depósito del Grupo Bisbee en este tiempo y hasta el Cretácico Temprano.

El relleno de esta cuenca durante el Jurásico Tardío está caracterizado por sedimentos aluviales y fluviales, representado por el Conglomerado Glance; posteriormente, para el Cretácico Temprano (Aptiano) se depositaron las areniscas y lutitas rojizas de la Formación Morita, cuyas características de depósito son de un ambiente de litoral. Como producto de una gran transgresión marina en el Cretácico Temprano (Aptiano-Albiano) se tuvo el depósito de calizas de un ambiente marino somero-carbonatado que caracterizan a la Caliza Mural; por último, y como consecuencia de la última regresión marina en la cuenca, se depositaron en ambientes fluvio deltaicos las areniscas y limolitas de la Formación Cintura.

Los estudios estratigráficos y paleotectónicos realizados para el Grupo Bisbee son muy numerosos; sin embargo, aquellos que pretenden identificar su carácter geoquímico son escasos.

La importancia de realizar dichos estudios está en que proporcionan elementos para interpretar las condiciones paleoambientales de oxidación-reducción los cuales muestran las fluctuaciones del nivel del mar, así mismo, con estos estudios se puede conocer la proveniencia de las arcillas minerales generadas por los procesos de intemperismo.

Los sedimentos de grano fino tienen una composición geoquímica particular de elementos traza la cual se cree representa la composición promedio de la corteza continental superior, conservando así información de su proveniencia y su historia diagenética. En base a estas condiciones diversos autores concluyeron que la composición geoquímica de las rocas sedimentarias clásticas puede ser usada para entender las condiciones de intemperismo del área fuente, su proveniencia, y el ambiente tectónico de la cuenca sedimentaria.

Un ejemplo para determinar la proveniencia es mediante el uso de los Elementos Tierras Raras, así como del Th, Sc, Hf y Co; ya que son relativamente de baja movilidad durante el intemperismo, transporte y diagénesis. Debido a que el Zr, Hf, Y, Nb, Th y U son menos afectados por la intemperización química y proporcionan información útil

acerca de la roca fuente. Dado que estos elementos son particionados preferentemente en masas fundidas durante la cristalización y anatexis, las rocas félsicas cuentan con un contenido mayor de enriquecimiento sobre las rocas máficas.

Los óxidos mayores también proporcionan información importante de proveniencia ya que las relaciones  $Al_2O_3/TiO_2$  en sedimentos clásticos son consideradas como una importante herramienta para el entendimiento de los tipos de rocas fuente.

Los elementos tierras raras en las rocas félsicas exhiben principalmente mayores relaciones LREE/HREE y anomalía negativa de Eu, mientras que las rocas máficas muestran menor relación de LREE/HREE con un poca o ninguna anomalía de Eu.

Para determinar la intensidad del intemperismo proponen la relación entre los elementos alcalinos y alcalinotérreos. Existen diversos índices para determinar el grado de intemperismo. Por ejemplo: índices químicos de alteración e índices de alteración de plagioclasas, entre otros

Una fuente para determinar las condiciones de oxigenación es el contenido de Carbón Orgánico Total (TOC) el cual esta controlado por diversos factores como la entrada de detritos donde a menor entrada de estos se produce un incremento en los valores TOC. Al igual que los valores TOC, ciertos elementos son sensibles a las condiciones redox (U, Mo, V), un enriquecimiento de estos elementos en sedimentos ricos en carbono orgánico esta relacionado a aguas anóxicas del fondo marino. El enriquecimiento de U, V y Mo se interpreta como una firma de condiciones anóxicas y euxínicas.

La composición mineralógica de los sedimentos de arcillas pueden reflejar los efectos de diversas condiciones paleoambientales. Dentro de estos se encuentran caolinita, esmectita e illita. La presencia de illita señala condiciones intensas de lixiviación en suelos ácidos en una combinación climática de precipitaciones y altas temperaturas, debido a que bajo estas condiciones es mas fácil su formación; mientras que la esmectita es formada en climas cálidos combinados con una alternancia entre temporadas secas con una menos pronunciada (o mas corta) temporada húmeda. La illita exhibiendo alta cristalinidad significa una formación ya sea en condiciones frías o secas con mínima hidrolización. Una abundancia de clorita significa un intemperismo mínimo. Entre los minerales de arcillas menores, la palygorskita parece formarse solamente bajo condiciones áridas o semi-áridas.

El objetivo de este trabajo, es aportar nuevos datos geoquímicos de la parte detrítica de la Caliza Mural, para determinar paleoambientes de oxidación-reducción y las posibles fluctuaciones del nivel del mar, y también mediante dichos estudios se intentara conocer la proveniencia de las arcillas minerales que forman parte de diferentes miembros de la Caliza Mural que se encuentran aflorando, en la región de Tuape, Sonora (Figura 1).

El presente trabajo de tesis consiste de un total de 5 capítulos: conceptos generales, descripciones estratigráficas; manejo, representación e interpretación de datos geoquímicos análisis de arcillas minerales y conclusiones.

En el primer capítulo se presentan los datos generales, tales como introducción, ubicación, la justificación de la realización de este trabajo, qué se busca obtener, qué metodología se utilizó para llegar a estos resultados y también se incluyen los antecedentes o trabajos previos del área de estudio, así como los trabajos previos llevados a cabo en el Grupo Bisbee.

El segundo capítulo Se describen los aspectos geológicos, en su mayoría producto de revisión bibliográfica, donde se incluyen aspectos paleotectónicos y paleogeográficos, la geología regional, la descripción de las formaciones del Grupo Bisbee en un carácter general en el estado, así como la descripción de los miembros de la Caliza Mural, la cual es el motivo de estudio en este trabajo.

El tercer capítulo esta integrado por el manejo, representación e interpretación de datos geoquímicos; los datos utilizados son de elementos tierras raras (REE por sus siglas en inglés), elementos traza y óxidos mayores; para estos se incluyen tablas de datos y graficas representativas.

El cuarto capítulo se compone del análisis de minerales de arcilla, para identificar las condiciones climáticas y de paleointemperismo que rigieron a las áreas fuentes de los sedimentos.

En el quinto y último capítulo se plasman los resultados de esta investigación obtenidos mediante el análisis de REE, trazas y óxidos mayores, donde se darán a conocer las conclusiones obtenidas a partir de este trabajo de tesis.

### **Objetivo general**

El principal objetivo de este trabajo es llevar a cabo la interpretación de datos geoquímicos, utilizando diagramas y graficas, para obtener un mayor entendimiento geoquímico de anomalías de Eu y variaciones de Ce en varios miembros de la Caliza Mural, para entender mejor las condiciones de oxigenación de las aguas poco profundas (oxidación-reducción) que se presentaron en esta porción de la cuenca Bisbee durante el Aptiano tardío y Albiano temprano; así mismo, también se pretende identificar la proveniencia de las arcillas formadoras de lutita o el protolito de estas rocas y las condiciones de paleointemperismo que actuaron en estos protolitos.



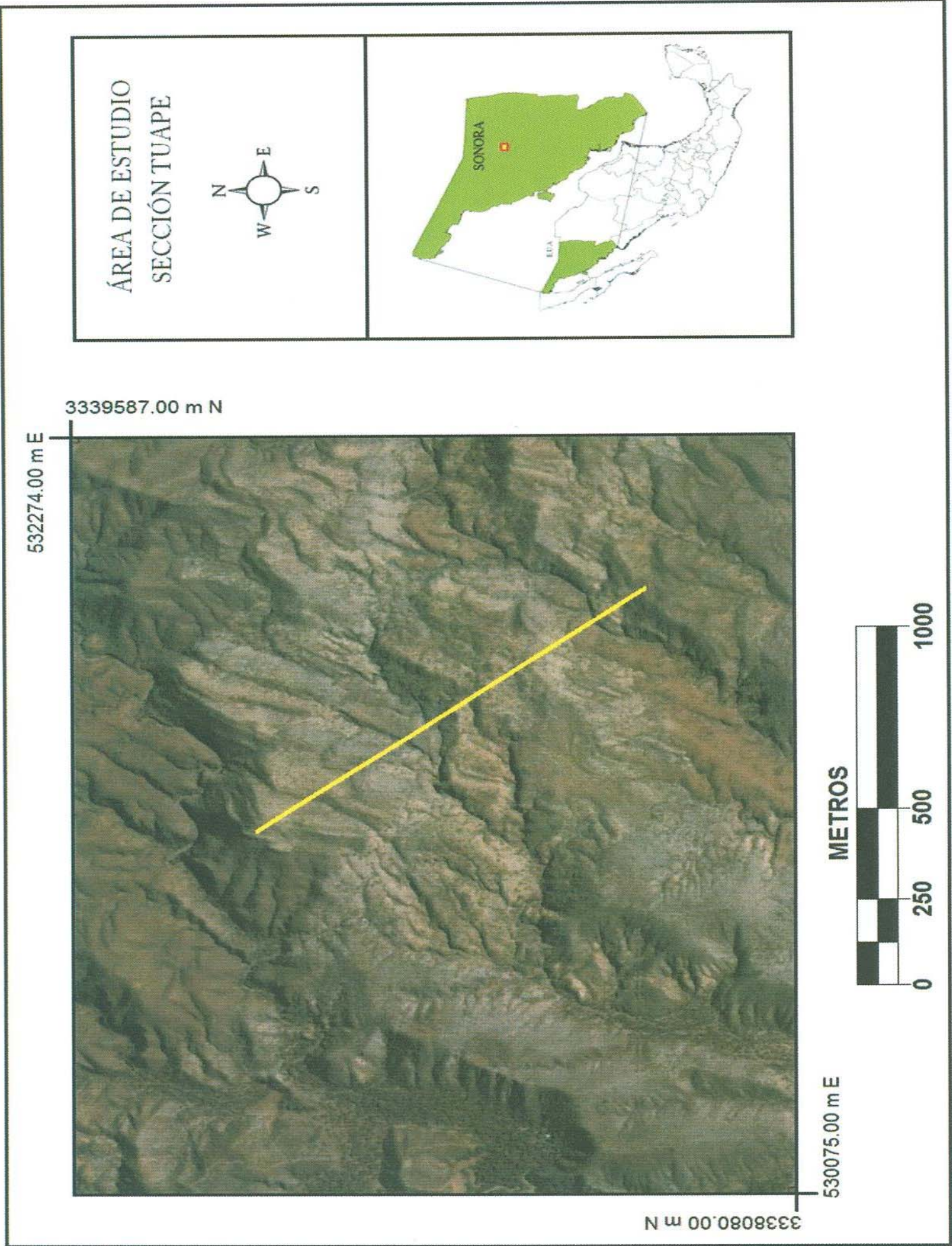


Figura 1. Mapa de localización del área de estudio

## Metas

Analizar las muestras de lutita para determinar contenidos de elementos tierras raras, óxidos mayores y elementos traza.

Normalizar los resultados obtenidos con los valores estándar NASC para realizar graficas multielementales.

Realizar relaciones elementales a partir de los datos crudos.

Determinar los contenidos de minerales de arcilla en las muestras de lutita.

## Localización y vías de acceso

La sección estudiada en este trabajo se ubica al norte del poblado de Tuape en el municipio de Opodepe, en la zona norte central del estado de Sonora; aproximadamente a 170 km al noreste de la ciudad de Hermosillo, Sonora (Figura 1). La sección estudiada esta orientada noroeste-sureste, con una longitud de aproximadamente 1km, y situada en las coordenadas mostradas en la Tabla 1.

Para llegar hasta el área de estudio desde Hermosillo es necesario utilizar la Carretera Federal No. 15 (Internacional), pasando por el municipio de Santa Ana para continuar sobre la misma carretera hasta llegar al municipio de Magdalena de Kino; al estar en este municipio de toma la calle José María Morelos y Pavón con dirección hacia el sur durante aproximadamente 44.5 km hasta llegar a un cruce, donde es necesario girar hacia la derecha para llegar al municipio de Cucurpe; se sigue derecho por esa calle aproximadamente 870 m hasta llegar a su tope final donde de nuevo se gira a la derecha y se sigue este camino de terracería durante aproximadamente 30 km hasta llegar al poblado de Tuape.

*Tabla 1. Coordenadas de los dos puntos de la sección Tuape.*

<b>Este</b>	<b>Norte</b>
531181.00 m	3339253.00 m
531792.00 m	3338320.00 m

## Antecedentes

Una gran cantidad de estudios y trabajos de carácter geológicos, estructurales, tectónicos, geofísicos, litoestratigráficos, bioestratigráficos, entre otros, se han llevado a cabo en sucesiones estratigráficas expuestas en diferentes localidades de Sonora, con el propósito de comprender los fenómenos paleo tectónicos y paleogeográficos de la cuenca Bisbee. Dichas sucesiones se han correlacionado a procesos similares entre el suroeste de Arizona y el noreste de Sonora. Uno de los primeros registros que se tiene de las descripciones del Cretácico en el noreste de Sonora, fue realizado por José Guadalupe Aguilera a finales del siglo XIX, geólogo mexicano que cartografió un conjunto de caliza fosilífera al sur y oeste de Agua Prieta, las cuales correlacionó con el Grupo Comanche de Texas. Esta secuencia descrita pertenece a la Caliza Mural del Grupo Bisbee propuesto por Dumble (1902) quien describió y definió las rocas del sur de Arizona y las correlacionó con rocas similares de la zona de Santa Ana. Después Ransome (1904), menciona por primera vez una unidad de rocas conglomeráticas, a las cuales definió como Conglomerado Glance, y lo ubicó en la base del Grupo Bisbee, separándola de la Formación Morita solamente en la parte suroeste de Arizona.

Taliaferro (1933) es el primero en determinar mediante estudios en Arizona y la parte noroeste de Sonora el ambiente de depósito; después Imlay (1939) en la Sierra del Tigre reportó una secuencia cretácica de arenisca y caliza, con fauna marina del Aptiano-Albiano. Más tarde, Arellano (1956) sugirió una correlación de las rocas que afloran en Santa Ana con las del Grupo Bisbee; Salas (1968) erróneamente asignó el nombre de "Formación Represo" a la Caliza Mural (Monreal *et al.*, 1994a)

Pérez-Ramos (1986), reporta por primera vez el fósil de rudista *Coalcomana ramosa* (Boehm) en el área de Cerro Pima, fósil índice que asigna a la Caliza Mural una edad relativa del Albiano temprano.

Rodríguez-Castañeda (1988) realizó un trabajo de la estratigrafía de la región de Tuape, donde describe las rocas que varían de edad desde el Precámbrico hasta el Terciario, señalando el basamento Precámbrico como el gneis San Isidro y dos cuerpos intrusivos (granito porfídico El Tuli y granito Santa Margarita); las rocas Paleozoicas de la región son representadas por la Cuarcita Los Changos; para el Jurásico describe varias unidades formadas por roca volcánica, arenisca, lutita, caliza y conglomerado; mientras que las rocas cretácicas consisten de lutita, caliza y arenisca, donde se puede encontrar un contenido muy rico en fósiles; dichas rocas corresponden al Grupo Bisbee en el área, principalmente la Caliza Mural. Por último en el Terciario se encuentran rocas volcánicas y sedimentarias.

En un artículo posterior Rodríguez-Castañeda (1991) erróneamente le asigna varios nombres a la secuencia sedimentaria del Cretácico en esta región. Sin embargo Monreal (1994a) con base en las reglas establecidas por Código Norteamericano de

Nomenclatura Estratigráfica (1983; 2005), asigna dichas unidades al Grupo Bisbee y las correlaciona con secuencias estratigráficas en Sierra Azul, Cerro Bandera, Sierra el Tigre, Arizpe, Cerro de Oro, Santa Ana y Sierra el Chanate.

Navarro (1989) realizó un estudio de la estratigrafía del Cretácico Inferior en el área de Santa Ana asociándolas a eventos tectónicos sindepositacionales, así como a cambios en el nivel del mar que controlaron la sedimentación de la paleocuenca Bisbee, reconociendo así tres unidades litoestratigráficas: a) Formación Morita, representada por alternancia de arenisca, lutita, limolita y conglomerado (localmente), las cuales representan un ambiente de depósito de planicie fluvial hasta un sistema marino costero, b) Caliza Mural, constituida por una alternancia de arenisca carbonatada, arenisca limolítica fina y caliza, y c) Formación Cintura, la cual es litológica y estratigráficamente similar a la Formación Morita, representada por la alternancia de arenisca, conglomerado y lutita.

González-León y Jacques-Ayala (1990), describiendo la extensión al suroeste de Arizona proponen el nombre de Cuenca de Sonora, donde describen los eventos paleotectónicos y especificando que los modelos carbonatados del margen continental se originaron asociados a un arco magmático contemporáneo, explicando así la extensión de la paleocuenca.

Después Jacques-Ayala (1995), realizó un trabajo en el área de Caborca-Santa Ana con el propósito de hacer una reconstrucción paleogeográfica del Cretácico Temprano, determinando que el Grupo Bisbee, según Ransome (1904), está constituido por cuatro unidades bien definidas en el estado de Sonora: 1) Conglomerado Glance, formado por una secuencia clástica de edad Jurasico Tardío (Neocomiano); 2) Formación Morita, constituida por una secuencia de arenisca y lutita, las cuales fueron probablemente depositadas en un sistema de meandros de ríos y por corrientes de marea en ambientes transicionales; 3) Caliza Mural, compuesta en su mayoría por caliza intercalada con lutita y arenisca y que representa la máxima transgresión durante el Cretácico Temprano; y 4) Formación Cintura, constituida por arenisca y caliza delgada, y al igual que la Formación Morita, se le asigna un ambiente de planicie aluvial a ambientes transicionales, representando de este modo una fase regresiva del Grupo Bisbee.

El estudio de la reconstrucción paleogeográfica del Cretácico Temprano indicado por las facies carbonatadas someras (Aptiano- Albiano) del Grupo Bisbee y de secuencias correlacionables en Sonora, realizadas por Monreal (1995), determinaron que las condiciones estratigráficas de otras formaciones aflorantes en Sonora presentan afinidad litoestratigráfica con sucesiones estratigráficas depositadas en la Cuenca de Chihuahua. Los afloramientos de las rocas del Grupo Bisbee se reconocen desde el sureste de Arizona hasta el centro y este de Sonora, siendo depositadas en una cuenca irregular con facies clásticas de mar somero, facies de sedimentos fluviales y facies

carbonatadas de plataforma de aguas someras, estas ultimas desarrolladas durante el Aptiano-Albiano.

También Nourse (1995), determinó que las unidades estratigráficas del Mesozoico, representan una porción de un arco magmático Jurasico, el cual fue afectado por eventos tectónicos durante el Jurasico Tardío-Cretácico Temprano, estos eventos son señalados por los depósitos sintectónicos del Conglomerado Gance, cuyos afloramientos delimitan el borde noreste de la cuenca, determinando que esta misma se extendía mas hacia el noroeste.

Mas adelante Lawton et al. (2004) determinaron la evolución estratigráfica y sedimentológica ocurrida durante el Aptiano tardío al Albiano temprano de la Caliza Mural, donde identificaron y correlacionaron seis miembros (informales): Cerro La Ceja, Lutita Tuape, Los Coyotes, Cerro la Puerta, Cerro la Espina y Mesa Quemada. Continuando con el estudio de esta cuenca, González-León *et al.* (2008), propone 8 miembros (informales) como parte de la Caliza Mural: Fronteras y Rancho Búfalo debajo del miembro Cerro La Ceja, así con la inclusión de estos dos miembros extras la evolución de la Caliza Mural está determinada por 3 eventos transgresivos-regresivos (González-León *et al.*, 2008).

Respecto a los estudios geoquímicos relacionados con el objetivo del presente trabajo, como se ha mencionado anteriormente estos son demasiado escasos en el estado de Sonora; Reyes (2008) realizó un análisis petrográfico y geoquímico de REE, trazas y óxidos mayores en Cerro Pimas en el área de Santa Ana al noroeste de Hermosillo, las muestras fueron tomadas de capas de caliza de la Caliza Mural, las cuales tienen un alto contenido de REE producto de una influencia deltaica-fluvial.

Madhavaraju *et al.* (2010) realizaron un estudio geoquímico de la Caliza Mural en las áreas de Cerro Pimas y Sierra San José, donde concluyeron que los materiales terrígenos incluidos en las rocas carbonatadas son principalmente derivados de rocas ígneas félsicas a intermedias; también mostraron una anomalía positiva de Eu, misma que probablemente es controlada por el contenido de feldespato; por otro lado, el elemento Ce mostró una variabilidad principalmente en los miembros de la Caliza Mural, lo que puede ser resultado de la inclusión de materiales terrígenos así como de coloides ricos en Fe de los ríos. Después Madhavaraju y González-León (2012) llevaron a cabo un trabajo de investigación de elementos tierras raras (REE) en las capas de caliza de la Caliza Mural, del Cerro El Caloso Pitaycachi, donde sus resultados arrojaron anomalías positivas y negativas de Ce, esta variación estuvo controlada por procesos de expulsión así como de entrada de detritos; también mostraron valores positivos de Mn\* y bajos contenidos de U y U autigénico lo cual señala que estas capas de caliza se depositaron bajo ambientes óxicos. Posteriormente, Madhavaraju *et al.* (2013) estudiaron la Caliza Mural en el área de Cerro Pimas, realizando estudios

isotópicos de carbono, oxígeno y estroncio; donde los isótopos de oxígeno señalan una sepultura por diagénesis poco profunda.

## **Justificación**

En el estado de Sonora se han realizado una gran cantidad de trabajos relacionados con las distintas ramas de la Geología (tectónicos, estructurales, yacimientos minerales o económicos, estratigráficos, litológicos, hidrológicos, entre otros temas), dichos estudios han sido llevados a cabo por distintas instituciones tanto públicas como privadas, contando para ello con la experiencia de geólogos nacionales y extranjeros.

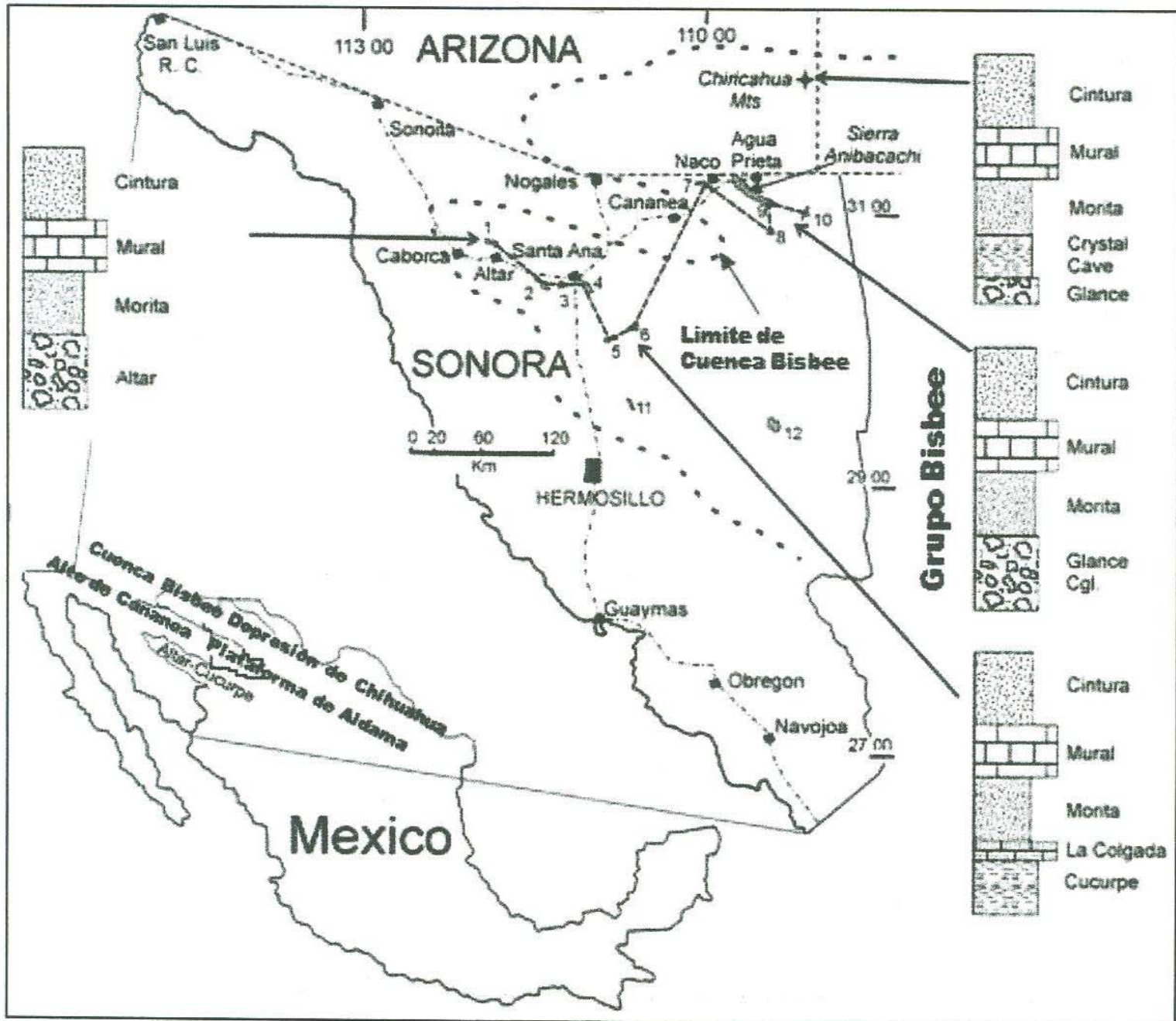
Sin embargo a pesar de todos estos trabajos e investigaciones, los trabajos geoquímicos de tierras raras, elementos traza y óxidos mayores, son hasta ahora muy escasos e inexistentes en la mayor parte del territorio sonorense. La realización de trabajos de esta índole es de gran importancia científica para el entendimiento de las condiciones de oxigenación en aguas someras (paleoambientes de oxigenación-reducción), así como la identificación de la proveniencia de las arcillas minerales.

El Cretácico es uno de los tiempos geológicos con mayor cantidad de investigaciones y trabajos en el estado de Sonora, debido a su amplia distribución de afloramientos; las rocas sedimentarias del Grupo Bisbee son quizá el paquete de rocas mayormente estudiadas del Cretácico; como parte de este grupo, la Caliza Mural a llamado la atención de un gran número de investigadores, quienes han determinado una diversidad de unidades litoestratigráficas. Sin embargo, aun se carece de estudios para determinar cuáles fueron las condiciones paleoceanográficas, así como cuál fue la configuración de los ambientes de depósito de la cuenca Bisbee.

Por tal motivo se propone este estudio, como una nueva forma de lograr un entendimiento de los procesos que determinaron las condiciones de depósito del Grupo Bisbee, y específicamente de la Caliza Mural (Aptiano- Albiano), en la parte central de Sonora al norte del poblado de Tuape. Por lo tanto se propone llevar a cabo estudios geoquímicos de tierras raras, elementos traza y óxidos mayores en las lutitas que se encuentran intercaladas con las rocas carbonatadas de la Caliza Mural. Con estos estudios se tendrá una mejor idea, acerca de las paleocondiciones de oxidación-reducción, logrando así un mejor entendimiento de cuales fueron los ambientes y las condiciones de depósito de estas rocas.

## Desarrollo paleogeográfico

La antigua cuenca Bisbee ubicada en el noreste de Sonora, sureste de Arizona y suroeste de Nuevo México, se desarrolló durante el Jurásico-Cretácico, esta cuenca tuvo dimensiones generales de 300 km por 400km (Figura 2). El relleno de la cuenca durante el Jurasico tardío y el Cretácico temprano dio como origen la depositación del Grupo Bisbee (González-León, 1994).



**Figura 2.** Correlación estratigráfica y delimitación paleogeográfica del Grupo Bisbee durante el Jurasico Tardío y Cretácico Temprano en el suroeste de Arizona y noroeste de Sonora. Modificado de González-León et al. (2008).

En el estado de Sonora, el Grupo Bisbee ha sido reportado desde el área de Caborca en el noroeste de Sonora (Jacques-Ayala, 1995) hasta Cerro de Oro, al suroeste de Rayón, centro de Sonora (Servicio Geológico Mexicano, 2004; González-León et al., 2006, Monreal et al. 1994a, 1994b).

Tanto la cuenca Chihuahua como la cuenca Bisbee fueron controladas por mecanismos estructurales así como fenómenos tectónicos de distensión, los cuales distinguieron los patrones sedimentarios principales en la depositación de la Caliza Mural (Bilodeau, 1982).

Durante el Jurasico Tardío, la cuenca Bisbee (sureste Arizona) y la cuenca Altar-Cucurpe (norte central Sonora) se encontraban paralelas depositando sedimentos, la separación entre estas cuencas la constituía el alto Cananea (McKee y Anderson, 1998).

Existen diversas teorías que tratan de explicar la formación de esta cuenca, hasta ahora la mas aceptada es la llamada "aulacogeno abortado", en la que se explica como en un principio las cuencas Bisbee y Chihuahua, eran un brazo de un punto triple ubicado en el actual Golfo de México. (Dickinson *et al.*, 1986).

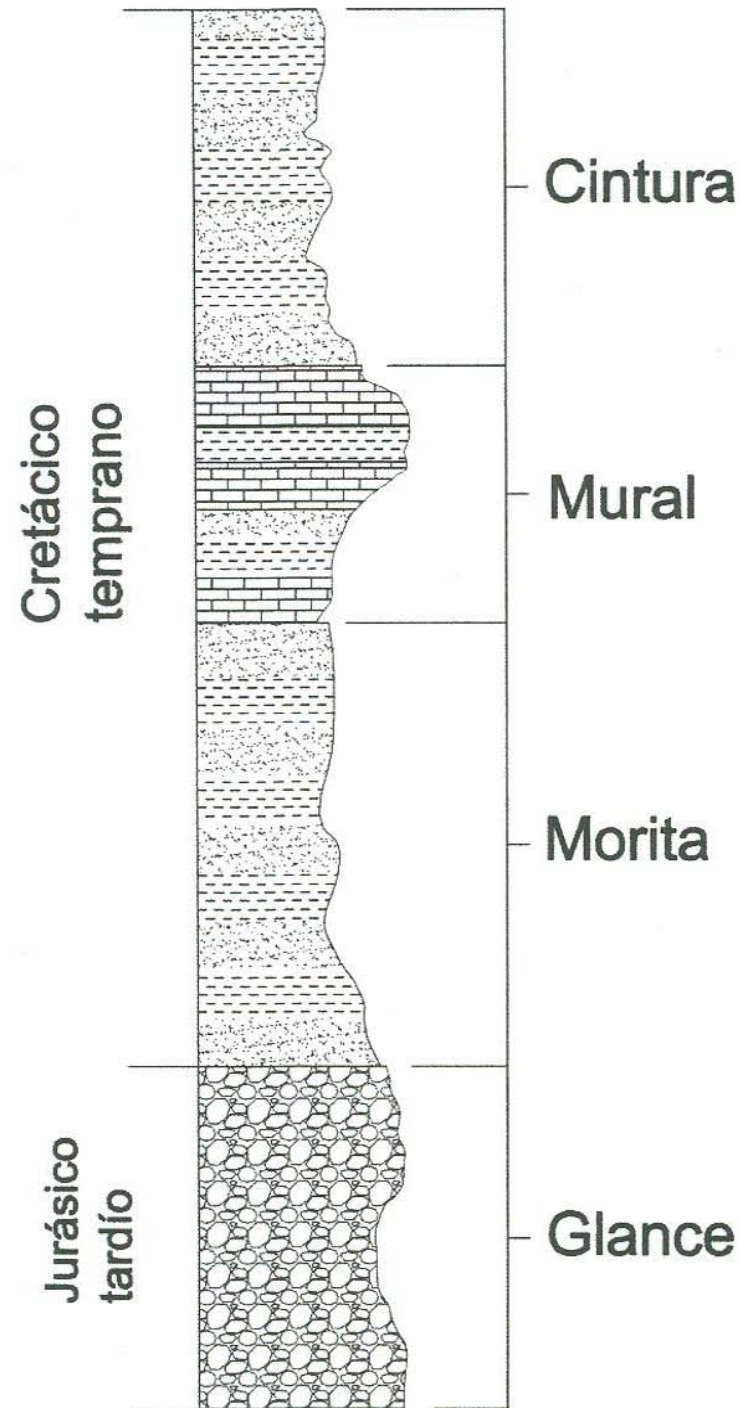
Contemporáneo a esto se tuvo una transgresión procedente de la costa este de México, la cual depositó grandes cantidades de rocas carbonatadas en la cuenca de Chihuahua (la cual era mas profunda que la cuenca Bisbee). En la cuenca Bisbee primero se depositó el Conglomerado Glance producto de la apertura de este rift (Bilodeau, 1979; Bilodeau and Lindberg, 1983; LeMone y otros, 1983), posteriormente la invasión marina sobrepasó a la cuenca de Chihuahua y empezó a tomar terreno en la Cuenca Bisbee, produciendo un ambiente deltáico y depositando la arenisca y limolita que conforman a la Formación Morita. Después de esto, en el Aptiano tardío, se presentó la máxima transgresión, donde el agua marina llegó a cubrir la cuenca Bisbee hasta el actual área de Caborca, dando como resultado un ambiente de plataforma somera, recorriendo el ambiente deltaico mas hacia el oeste fuera de la cuenca y depositando en ella rocas carbonatadas de la Caliza Mural. Durante este periodo de máxima transgresión se presentaron tres ciclos de transgresión-regresión. Por ultimo, el agua marina nuevamente comienza a retirarse produciendo la ultima gran regresión y trayendo consigo a la cuenca Bisbee nuevamente un ambiente deltaico y fluvial, depositando de este modo arenisca y lutita las cuales componen a la Formación Cintura, poniendo con esto fin al relleno sedimentario de la Cuenca (Monreal, 1995; Monreal y Longoria, 2000; González-León *et al* 2008)

El grupo Bisbee esta formalmente conformado por cuatro unidades: Conglomerado Glance, Formación Morita, Caliza Mural y Formación Cintura (Figura 3).

Con base en la litología de este grupo, se puede concluir que la cuenca Bisbee se originó como un rift representado por el conglomerado Glance, y que posteriormente evolucionó debido a los cambios del nivel del mar, en los cuales se hace notar un gran evento transgresivo evidenciado por la Caliza Mural, misma que se divide en tres eventos transgresivos-regresivos y cubre gran parte del norte de Sonora, hasta Caborca (García y Jacques, 2011). Para finales del Albiano se tuvo una regresión



regional acompañada de algunos periodos cortos de transgresiones locales, esta regresión se le atribuye al levantamiento tectónico e inicio de una orogenia cuyas evidencias se reportaron en la porción centro-oriental de Sonora (González *et al.*, 2008).



**Figura 3.** Columna estratigráfica de las 4 Formaciones representativas del Grupo Bisbee, de la base a la cima: Conglomerado Glance, Formación Morita, Caliza Mural y Formación Cintura.

### Geología regional

En el área de la región de Tuape se encuentran aflorando rocas de distintas edades, que varían desde el Precámbrico hasta el Terciario (Rodríguez, 1988). El basamento

Precámbrico esta compuesto por rocas metamórficas e ígneas, representado por el gneis San Isidro (~1,675 Ma) y los granitos El Tuli y Santa Margarita.

Rodríguez (1988) nombra informalmente a una secuencia de cuarcitas paleozoicas como cuarcita Los Changos y les asigna esta edad debido a su similitud con la cuarcita de la Formación Proveedora en Caborca, ya que son areniscas de cuarzo de grano fino y de color café rojizo, gris y café claro, con estratificación mediana a gruesa.

Las rocas asignadas al Jurásico son rocas volcánicas, limolita, lutita, caliza y conglomerado, Rodríguez (1988) lo divide en 5:

*La unidad A* se compone de tobas y cenizas depositadas en ambientes marinos, éstas son de color negro y gris claro con textura arenosa, se encuentran intercaladas con capas de lutita de color negro, rojo, gris claro y rojizo.

*La Unidad B* está formada principalmente por lutita de color negro con abundante contenido fosilífero de braquiópodos y amonitas, esta unidad también tiene en su litología capas de caliza color gris claro que intemperizan en un color amarillo ocre-café, tiene fósiles de amonitas y belemnitas; así como arenisca de grano medio de color gris claro, las cuales intemperizan a un café verdoso.

*La Unidad C* es dividida en 2 partes, la parte inferior está compuesta por arenisca y caliza; la arenisca es de color negro a gris oscuro e intemperiza a un amarillo ocre, es de grano fino y se encuentra muy fracturada; la caliza es de estratificación gruesa que intemperiza a un color gris claro, presenta alteración hidrotermal y recristalización. La parte superior esta compuesta por arenisca, limolita, caliza y conglomerado; la arenisca es de color verde a azul verdoso y en algunas partes de color blanco, la limolita es de color morado y algunas veces gris verdoso, las capas varían entre 30 cm a 3 m de espesor, y se encuentran intercalada con arenisca, las capas de caliza forman cuerpos masivos de color gris claro; por ultimo el conglomerado es de color gris verdoso, intemperiza a gris claro y tienen un espesor de 1.5 m.

*La Unidad D* está afectada por fallas normales y cabalgaduras, consiste de caliza, lutita y arenisca con intercalaciones de lentes de conglomerado. La caliza es arcillosa y arenosa en capas delgadas a medianas, y su color varia de gris oscuro a claro y a gris rojizo, intemperizandose a un amarillo ocre; la lutita es de color blanco a gris claro; la arenisca es de grano fino a medio, de color gris claro a gris oscuro a café grisáceo; las capas de conglomerado son características de esta unidad y están presentes en forma de lentes, los clastos de este conglomerado están compuestos de caliza y pedernal.

*La Unidad E* consiste en arenisca de color café, café verdoso, café rojizo, gris y rojo; limolita roja e intercalaciones de capas de conglomerado de color café y rojo (Rodríguez, 1988).

En el Jurásico también se tienen rocas volcánicas, compuestas por pórfidos de feldespato, toba, pórfido de cuarzo y brecha andesítica con intercalaciones de arenisca y toba. El pórfido de feldespato es de color gris oscuro, gris claro, morado, café rojizo, amarillo ocre y gris verdoso; las brechas andesíticas son de color verde morado, rojo, café rojizo o café oscuro, los fragmentos de la brecha son de pórfido y toba en matriz afanítica; la toba esta compuesta por principalmente de material piroclástico y fragmentos de pórfidos de feldespato, el color de la toba es café morado o café claro a café oscuro; el pórfido de cuarzo esta formado por cuarzo, plagioclasas (oligoclasa-andesina), ceniza volcánica e intemperiza a un gris blancuzco (Rodríguez, 1988).

Las rocas Cretácicas están representadas por caliza, arenisca y lutita. La lutita es de color verde olivo y verde oscuro a verde claro, intemperiza a verde claro, gris claro o verde amarillento, generalmente es de capas delgadas a medianas, en algunos lugares es muy fisil y fosilífera; la caliza es de estratificación mediana a gruesa, de color gris claro a verde claro; la arenisca tiene estratificación laminar, estratificación gradada y rizaduras. También se tiene una secuencia compuesta por lutita de color negro, muy fisil y contiene braquiópodos. Estas secuencias y algunas de las rocas sedimentarias del Jurásico pertenecen al Grupo Bisbee (Rodríguez, 1988).

Las rocas del Terciario están compuestas por rocas sedimentarias y volcánicas; las rocas sedimentarias representan a la Formación Baucarit, éstas se dividen en una compuesta por conglomerados, y otra por conglomerados, sedimentos lacustres y basaltos intercalados. Las rocas volcánicas están formadas por un pórfido andesítico de biotita, toba y andesita de plagioclasas (Rodríguez, 1988).

## **Grupo Bisbee**

### ***Conglomerado Glance***

Esta formación se encuentra bien expuesta en el norte de Sonora y sureste de Arizona. Ransome (1904), menciona por primera vez esta unidad y la ubica en la base del Grupo Bisbee, su localidad tipo se localiza en el cuadrante de Bisbee, cerca de la mina Mule en Arizona.

La edad del Conglomerado Glance no ha sido bien definida, en las montañas Chiricahua en el extremo sureste de Arizona, se le asigna al Calloviano; en las colinas Canelo, también en Arizona, edades isotópicas lo sitúan en el Jurásico Tardío (Bilodeu, et al. 1978; Marvin et al. 1978; Kluth et al. 1982). En la sierra El Chanate, Kluth et al. (1982) realizaron dataciones por el método Rb/Sr, asignando a esta formación una edad de 151 Ma, con lo cual la establecieron en el Jurásico Tardío (Tithoniano).

La composición del Conglomerado Glance es variable, dependiendo del área en que se encuentre; en el noroeste de Sonora en la sierra de Anibácachi y cerro Cabullona está representado por guijas y cantos angulares a subangulares, pobremente clasificados, de rocas volcánicas jurásicas, y en menor proporción del Esquisto Pinal y fragmentos de caliza y cuarcita del Paleozoico (González-León, 1994). En Caborca, aflora al norte de la sierra El Chanate (Jacques-Ayala, 1992, 1993), es una unidad verde, masiva, con estratos delgados de arenisca verde de grano grueso a mediano, los clastos son redondeados a angulares y consisten principalmente de fragmentos silicificados de grano fino de diferentes tonalidades: verdosa, rojiza, negra y gris claro. La matriz es una arenita lítica. Localmente su espesor es relativamente delgado, ya que no pasa de 21 m.

Mediciones de paleocorrientes en estratificaciones cruzadas sugieren que la fuente de estos conglomerados fue un arco volcánico riolítico, cuya ubicación es probable se encontrara hacia el sur (Jacques-Ayala, 1993).

El Conglomerado Glance se depositó en abanicos aluviales, así como en sistemas fluviales trenzados y meándricos. Se han encontrado depósitos marinos correlacionables en el área de Cucurpe, y la escasez y distribución de estos depósitos sugieren incursiones marinas a lo largo de bloques fallados e invadidos por aguas marinas (García y Jacques, 2011). Rosales-Domínguez *et al.* (1995) en el rancho Culantrillo, ubicado 40 km al sur de Agua Prieta, encontraron que la parte superior del Conglomerado Glance contiene lentes delgados de caliza con ostrácodos, los cuales resultaron muy útiles para determinar un paleoambiente lacustre. En la sierra el Chanate también se determinó un ambiente fluvial, la predominancia de areniscas sobre conglomerado sugieren una distancia media desde la fuente. Las rocas volcánicas intercaladas en el Conglomerado Glance sugieren la presencia de actividad volcánica de frecuencia moderada (Jacques- Ayala, 1992).

### **Formación Morita**

La localidad tipo de la Formación Morita reportada por Ransome (1904), se localiza en el cerro La Morita, cerca de Agua Prieta, se define como una alternancia de capas de lutita de color café rojizo y arenisca roja y gris, con capas de arenisca conglomerática de granos angulosos y lentes de caliza impura.

En la sierra El Chanate presenta una estratificación cruzada bimodal, indicando una línea de costa de dirección noroeste que influyó en el depósito de los sedimentos de esta unidad, la fuente alimentadora se encontraba al noreste o suroeste de la sierra El Chanate (Jacques-Ayala, 1992,1993).

En otro afloramiento ubicado en el puerto El Álamo, Willard (1988) la describió con un espesor de 440m. En éste, la lodolita es masiva y localmente incluye nódulos calcáreos. También presenta intercalaciones menos importantes de arenisca de grano fino, gris a gris púrpura y un conglomerado rojo, en lentes de menos de 5 m de espesor. La parte superior consiste en limolita púrpura gris rojizo, arenisca parda de grano mediano a grueso, en estratos delgados a gruesos, con lo cual constituye localmente una transición en la base de la Caliza Mural. El depósito de la Formación Morita tuvo lugar en planicies de marea, deltas y corrientes meándricas.

En los cerros Cabeza Colgada, 5km al sur de El Ocuca, la Morita forma cerros relativamente altos y redondeados. Jacques-Ayala (1993) estimó un espesor de 800 m para esta formación, la cual consiste en lodolita rojo a rojo purpura, en estratos gruesos a masivos, y localmente muestra estratificación muy delgada.

En el área del rancho Culantrillo, Rosales-Domínguez *et al.* (1995), mencionan que la Formación Morita incluye en la parte media un horizonte de tobas híbridas con la presencia de *Trigonia ornata*, lo cual implica un volcanismo cercano durante el Aptiano, quizá relacionable con el magmatismo del arco reportado en la sierra El Chanate (Jacques-Ayala, 1989). En la cima de la unidad, se encuentran carófitas, *Microcalamoides ornatus* y abundantes ostrácodos. Se interpreta que el ambiente de depósito de la Formación Morita fue una planicie fluvial o de mareas, además que al presentar una coloración rojiza y grietas de desecación sugiere un ambiente subaéreo. El ciclo de cambio de grano hacia arriba de la arenisca, y la lodolita con el predominio de la fracción de grano mas fino, sugieren un ambiente fluvial meándrico. La estratificación cruzada en la arenisca muestra una orientación suroeste-noroeste bimodal, sugiriendo que la línea de costa tenía una orientación noroeste- sureste, con la fuente de sedimentos hacia el noreste. Por último, la presencia de capas de caliza con ostras indica una incursión marina durante el Aptiano (Rosales-Domínguez *et al.* 1995).

### **Caliza Mural**

La Caliza Mural ha sido la formación más estudiada del Grupo Bisbee en los últimos años. Como se mencionó anteriormente, el primer reporte de estas calizas fue hecho por José Guadalupe Aguilera a fines del siglo XIX, quién cartografió un conjunto de calizas fosilíferas al sur y oeste de Agua Prieta, las cuales posteriormente serian identificadas como la Caliza Mural. La localidad tipo de esta formación se encuentra en Mural Hill a 3 km al este de Bisbee, Arizona (Ramsone, 1904). La Caliza Mural se encuentra expuesta en varias localidades del estado de Sonora (Figura 4).

En los alrededores de Santa Ana, las calizas fueron definidas por Salas (1968), quien erróneamente las denominó como formación Represo, la cual esta constituida por una secuencia terrígeno-carbonatada cuyo afloramiento típico se localiza en las cercanías de rancho El Represo.

Pérez-Ramos (1986) con base en el rudista *Coalcomana ramosa* asignó esta formación al Albiano temprano. Posteriormente en la sierra El Chanate, Jacques-Ayala (1992) apoyado por estudios paleontológicos amplía el rango anteriormente definido asignando una edad de Aptiano tardío- Albiano.

Dentro del estado de Sonora, se tienen reportes de afloramientos de esta unidad en la sierra de Cabullona (Jacques-Ayala, 1992) , Sierra El Tigre (Imlay, 1939; González-León y Jacques-Ayala, 1990; Monreal *et al.*, 1994), Sierra Azul y Cerro La Bandera (Rangin, 1986; Kitz y Anderson, 1988; González-León y Jacques-Ayala, 1990; McKee, 1991; Monreal *et al.*, 1994), Sierra el Chanate y Cerros el Amol (Jacques-Ayala, 1983, 1986, 1989, 1993; Jacques-Ayala y Potter, 1987; Jacques-Ayala *et al.*, 1988, 1990; Monreal *et al.*, 1994), Cerro de Oro (González-León y Jacques-Ayala, 1990; Jacques-Ayala *et al.*, 1990; Grijalva-Noriega, 1991; Monreal *et al.*, 1994), Cerro San José, Santa Ana (Flores, 1929; Burckhardt, 1930; Arellano, 1956; Salas, 1968; Morales-Montaño, 1984; Rangin, 1986; Navarro-Fuentes y Téllez-Duarte 1988; Navarro-Fuentes, 1989; Jacques-Ayala, 1993; Monreal *et al.*, 1994), Tuape (Rodríguez-Castañeda, 1984, 1988, 1991; Monreal *et al.*, 1994), Arizpe (González-León, 1978; González-León y Jacques-Ayala, 1990; Monreal *et al.*, 1994)

La Caliza Mural se encuentra sobreyaciendo a la secuencia de limolita y arenisca de la Formación Morita y la sobreyacen lutitas y areniscas de la Formación Cintura. El depósito de las unidades de la Caliza Mural tuvo origen en un ambiente de plataforma de aguas someras determinada por aportes terrígenos y marinos (zona de transición), delimitada por lagunas abiertas y restringidas hasta la zona de acumulación de corales y rudistas, amonitas, bivalvos, gasterópodos y foraminíferos planctónicos, siendo esta afectada por tres eventos transgresivos-regresivos produciendo una alternancia de arenisca, producto de márgenes fluviales y deltáicos (Reyes-Campero, 2008).

Lawton *et al.* (2004), mencionan que la Caliza Mural fue depositada en entornos que van desde la planicie costera hasta la plataforma abierta. El agudo contacto del miembro basal Cerro La Ceja con la Formación Morita indica que la transgresión marina fue acompañada por costas de erosión, este miembro fue depositado en ambientes de planicie costeras, marino-marginal y marino superficial; el miembro Lutita Tuape indica una abrupta profundización de la cuenca, la depositación euxínica se encuentra registrada por los cortos intervalos de lutita negra y fauna de amonitas; el miembro Los Coyotes señala de nuevo un ambiente somero así como sus bioclastos señalan un tren de oleaje; el miembro Cerro La Puerta marca una nueva profundización debido a la presencia de lutitas negras similares a las de el miembro Lutita Tuape; el miembro

Cerro La Espina registra un ambiente somero marino; por último el miembro Mesa Quemada muestra ambientes que van desde marino superficial, estuarios y planicies costeras asociados a la fase terminal de la regresión de depósito de la Mural.

González-León *et al.* (2008), describen los ambientes de depósito de los miembros Fronteras y Rancho Búfalo donde señalan la primera gran transgresión marina. El miembro Fronteras fue depositado en ambiente marino superficial; mientras que el origen del miembro Rancho Búfalo está dado por un origen fluvial.

Monreal *et al.* (2011), dividen a la Caliza Mural que aflora en el área de Sierra Basómari en dos ambientes; en la parte inferior el ambiente de depósito fue un ambiente marino nerítico interior de intramarea y marino nerítico medio con desarrollo de condiciones lagunares y de bancos ooidales en ciertos intervalos, esto en base a la presencia de calizas fosilíferas con ostreas, fragmentos de equinodermos y moluscos, miliólidos, así como de calizas ooidales y arenisca con estratificación cruzada; mientras que en la parte superior las rocas representan ambientes variables, desde marino nerítico costero interior, nerítico medio con desarrollo de lagunas, nerítico exterior y hasta pelágico, indicado por la presencia de espinas de equinodermos, moluscos, miliólidos, corales, gasterópodos, orbitolínidos, calpionélidos y foraminíferos planctónicos.

Lawton *et al.* (2004), realizaron un trabajo bioestratigráfico detallado de la Caliza Mural en el norte-centro de Sonora. Aunque algunas de las localidades reportadas por ellos ya habían sido estudiadas por otros investigadores, en su trabajo informalmente propusieron nuevos miembros para la Caliza Mural, con base en la identificación de micro y macro fósiles, además también propusieron otra interpretación de los ambientes de depósito para esta formación. De acuerdo a Lawton *et al.* (2004), en el norte-centro de Sonora, la Caliza Mural está representada por seis miembros informales. En orden ascendente estos miembros son: Cerro La Ceja (CLC), Lutita Tuape (LT), Los Coyotes (LC), Cerro La Puerta (CLP), Cerro La Espina (CLE) y Mesa Quemada (MQ). Los primeros dos miembros de acuerdo a su contenido fosilífero señalan la edad de Aptiano tardío, mientras que los 4 miembros restantes abarcan desde el Aptiano tardío hasta el Albiano medio-tardío (Figura 5).

González-León *et al.* (2008) le añaden dos miembros nuevos: Fronteras y Rancho Búfalo. Estos dos miembros hasta ahora únicamente han sido reportados en las inmediaciones del rancho Búfalo, cerca de 40 km al sur-sureste de Agua Prieta, Sonora.

El primer evento transgresivo-regresivo dio como resultado el depósito del miembro Fronteras y miembro Rancho Búfalo, reconocidos únicamente hasta ahora en la región de Fronteras por González-León *et al.* (2008), estos miembros se encuentran definidos por calizas intercaladas con limolita rojiza, estos miembros marcan la transición de la Formación Morita a la Caliza Mural. Aunque estos primeros dos miembros no se

localizan en el área de estudio es importante mencionarlos, debido a que apoyan al entendimiento de los tres eventos transgresivos-regresivos de la Caliza Mural.

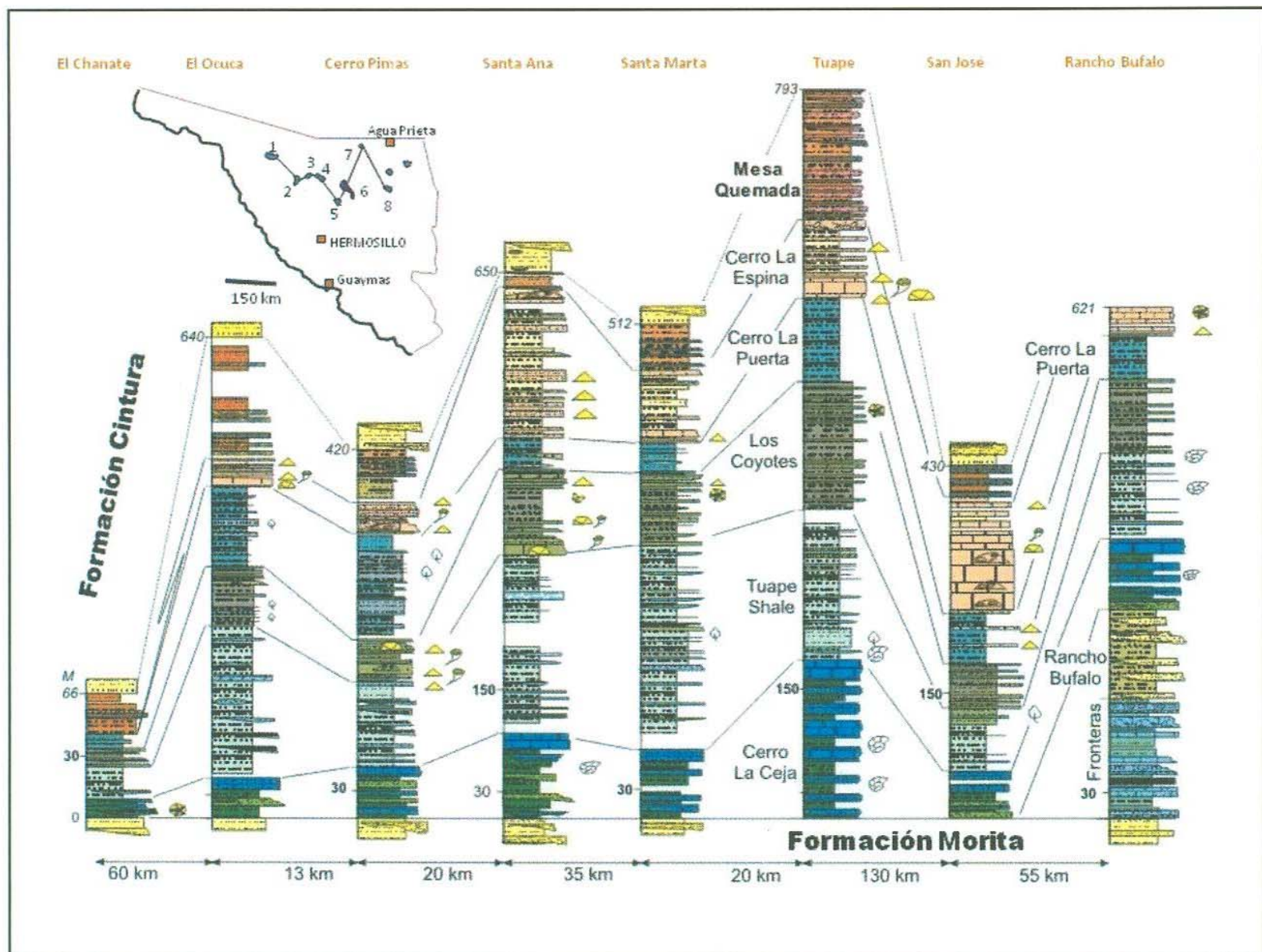
Los otros dos eventos transgresivos-regresivos se encuentran definidos por los miembros restantes, el segundo tuvo lugar con el depósito del miembro Cerro La Ceja (CLC) hasta el miembro Los Coyotes (LC), mientras el tercero y último, tuvo lugar desde el miembro Cerro La Puerta (CLP) hasta el miembro Mesa Quemada (MQ).

De los miembros de la Caliza Mural, en este trabajo se describen solo 6 miembros que fueron identificados para la sección Tuape (CLC, LT, LC, CLP, CLE, MQ), el miembro Cerro La Espina (CLE) si se encuentra en el área de estudio, pero en éste no fueron realizados los estudios geoquímicos debido a su bajo contenido de lutita, las cuales son necesarias para realizar este tipo de análisis.





**Figura 4.** Extensión paleogeográfica de la Plataforma de Sonora en el Aptiano tardío-Albiano temprano y las localidades donde aflora el Grupo Bisbee (1.-Sierra el Chanate; 2.- El Ocuca; 3.- Cerro Pimas; 4.- Santa Ana; 5.- Santa Marta, 6.-Tuape; 7.- Sierra San José; 8.- Rancho Búfalo; 9.- Cerro Caloso Cabullona; 10.- Cerro El Caloso Pitaycachi; 11.- Cerro de Oro; 12.- Lampazos) . Modificado de González-León et al. (2008).



**Figura 5.** Correlación de columnas estratigráficas de los miembros de la Caliza Mural, de oeste-este, comenzando por El Chanate y terminando en Rancho Búfalo (única ubicación de los miembros Fronteras y Rancho Búfalo). Modificado de González-León et al. (2008).

### **Formación Cintura**

La Formación Cintura ha sido descrita en las Montañas Mule cerca de Bisbee, Arizona por Ransome (1904) y Viveros (1965), como una alternancia de arenisca de color gris a gris verdoso y lutita de color rojo con locales capas de caliza gris.

Esta formación es el resultado de una etapa regresiva durante la evolución de la cuenca Bisbee en el Albiano medio, y se depositó en un mar somero, en ambientes deltaicos y planicies aluviales (Hayes, 1970; Klute, 1991; Jacques-Ayala, 1992-1993; Grijalva-Noriega, 1996). Pero además dentro de esta etapa regresiva, tuvo lugar una intrusión marina relativamente menor, como lo han reportado González-León (1994), en el área de Arizpe, y García y Barragán (2003) al norte de la sierra de San Antonio, Sonora norte-central.

En el noreste de Sonora, aproximadamente 20 km al sureste de Agua Prieta, Grijalva-Noriega (1996), realizó un estudio detallado de la Formación Cintura, en base a este estudio el autor informalmente dividió esta formación en 3 miembros: en la base, se encuentra el miembro Marquechi, en la parte media, el miembro San Marcos y en la cima el miembro San Juan. El espesor total de la formación en esta área es de 1,146m.

El contacto entre la Formación Cintura y la subyacente Caliza Mural es transicional: algunos estratos de limolita de color rojo mediano o limolita calcárea corresponden con la base de la Formación Cintura.

### **Miembros (informales) en la Caliza Mural de Tuape**

Lawton *et al.* (2004) propuso dividir a la Caliza Mural en varios miembros.

#### ***Miembro Cerro La Ceja***

Este miembro presenta un espesor de entre 160 a 180 m. Se compone principalmente de caliza bioclástica bioturbada, que varía en colores de gris pardo a amarillento. Dentro de su contenido fosilífero se puede encontrar ostreas, pectínidos, trigonias y tubos de serpúlidos; esta caliza está interestratificada con estratos de limolita gris, verde y rojo de 10 m de espesor con presencia de amonitas y pequeños estratos de arenisca calcárea de grano fino.

Este miembro se encuentra en contacto inferior con la Formación Morita y es sobreyacida por el miembro Lutita Tuape. De este primer miembro fueron tomadas un total de dos muestras (T1 y T2).

#### ***Miembro Lutita Tuape***

Este miembro tiene entre un espesor entre 150 a 170 m, el cual se encuentra compuesto en su mayoría por una lutita de color gris oscuro a negro, intercalada con lodolita, caliza y estratos más delgados de limolita y arenisca de grano fino. La mayor parte de las capas de lutita de este miembro tienen nódulos calcáreos. La parte inferior tiene presencia de amonitas en el primer estrato, y en los siguientes estratos ostreas articuladas y otros bivalvos; sobre este intervalo fosilífero, gran parte de este miembro carece de fósiles, hasta cerca de su cima, donde se tiene nuevamente la presencia de amonitas. De este miembro fueron obtenidas un total de 9 muestras (T4, T5, T6, T7, T8, T10, T11, T12, T13).

### ***Miembro Los Coyotes***

El espesor de este miembro es de aproximadamente 140 a 150 m, la parte inferior esta compuesta mayoritariamente por lutita de color gris claro y pardo rojizo, limolita calcárea y caliza arcillosa con ostreas. La parte intermedia esta dominada por limolita parda masiva y lodolita, con interestratificaciones delgadas de arenisca de grano fino y caliza bioclástica. Por último, la parte superior está compuesta por una caliza amarillenta, en estratos que van de medianos a gruesos, los cuales son ricos en ostreas. Esta parte también tiene presencia fosilífera de trigonias, gasterópodos, bivalvos y equinodermos. Un total de dos muestras fueron obtenidas de este miembro (T14 y T15).

### ***Miembro Cerro La Puerta***

Este miembro presenta un espesor de aproximadamente 100 a 120 m. La litología de esta unidad es prácticamente en su totalidad lutita negra, físil y con nódulos calcáreos. En otras localidades como en Los Coyotes y el cerro La Puerta, este miembro contiene en su parte superior estratos delgados de arenisca parda de grano muy fino (García-Barragán, 2011). En el Cerro La Espina, los últimos 60 m de este miembro están representados por wackstones de color amarillento, con fósiles de rudistas y orbitolinas. De este miembro fueron tomadas un total de 6 muestras (T17, T18, T19, T20, T21 y T22).

### ***Miembro Mesa Quemada***

El espesor de esta unidad es de aproximadamente unos 150 m. Consiste en una interestratificación de lodolita verde y limolita gris claro a rojo, estratos delgados de arenisca de grano muy fino y diversos tipos de caliza que incluyen ostreas, fragmentos de conchas y tubos de serpúlidos. En la última capa de este miembro se tiene la presencia gasterópodos. De este miembro se obtuvieron un total de 2 muestras (T23 y T24).

A continuación se muestra la columna estratigráfica de la sección Tuape (Figura 6) donde se señalan los puntos en los cuales fueron recolectadas las muestras; así como las imágenes del área fotografiadas del área de estudio (Figura 7).

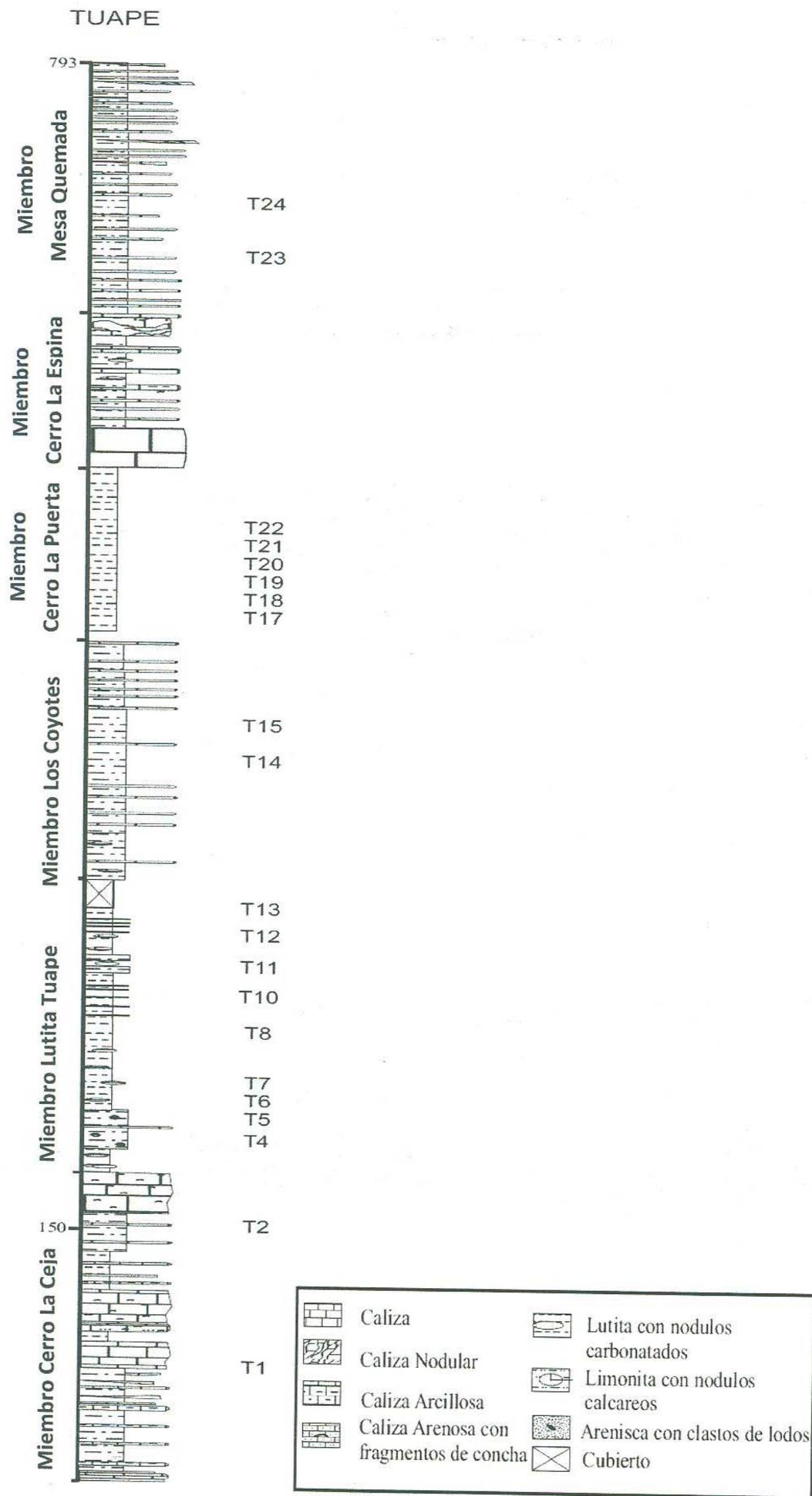
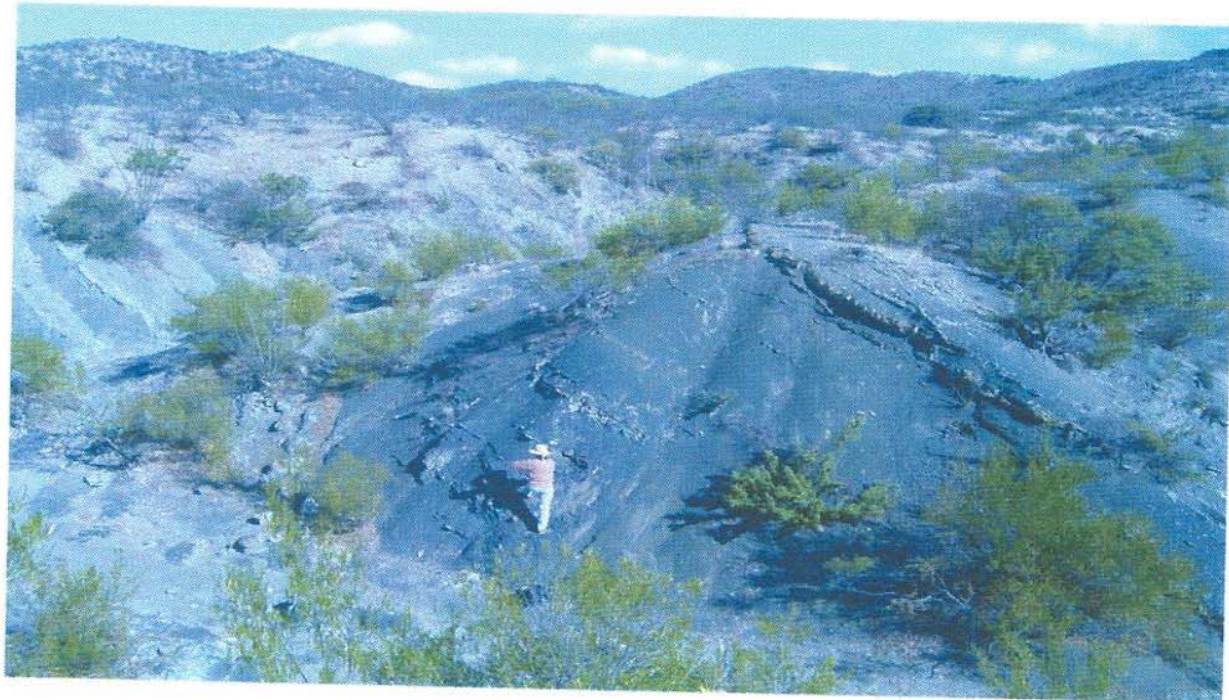


Figura 6. Columna estratigráfica de la sección Tuape. Modificada de González-León et al. (2008).



*Figura 7.* Fotografías de la Caliza Mural expuesta al noreste del poblado de Tuape, Sonora.

## Datos Geoquímicos de la Caliza Mural de Tuape

La composición química de la lodolita ofrece información importante sobre la configuración en la tectónica regional, proveniencia, condiciones de intemperismo y el reciclaje de sedimentos (Roser y Korsch, 1988; McLennan *et al.*, 1993; Cullers, 1995). La lodolita es una roca siliclástica de grano fino, compuesta principalmente de minerales de arcillas. Los cambios mineralógicos más radicales en este tipo de rocas ocurren durante la diagénesis y el metamorfismo, esto debido a que los minerales de arcilla son poco estables y recristalizan con facilidad, (Burst, 1959; Dunoyer de Segonzac, 1970; Hower *et al.*, 1976; Weaver, 1989).

Las rocas sedimentarias más antiguas en el registro geológico están compuestas de detritos con un amplio e importante historial de reciclaje (Veizer y Jansen, 1979, 1985). Entonces, el reciclado a lo largo de un margen continental pasivo facilita la mezcla, homogenización de la composición de óxidos mayores, elementos traza y las tierras raras. Sin embargo, durante un evento tectónico de margen continental activo los procesos de reciclado sedimentológico son menos eficientes, y como resultado la firma química de algunas rocas fuente podría ser dominante, resultando en patrones de Elementos Tierras Raras (REE por sus siglas en inglés) que se diferencian del promedio de la Lutita Australiana Post-Arqueana (Post Archean Australian Shale: PAAS). En tales casos, las rocas fuente características del primer ciclo o sedimentos relativamente inmaduros, pueden ser inferidas con base en la concentración química de REE y ciertas relaciones elementales como  $Al_2O_3/TiO_2$ . En particular, las rocas sedimentarias depositadas en un margen continental activo son asociadas con volcanismo de arcos de isla (e.g., Islas occidentales Aleutianas) o arcos de margen continental (e.g., América del Sur). En estos lugares los sedimentos son transportados por los gradientes de alta corriente y depositados comúnmente en cuencas antearco o intraarco. A causa de altos relieves no se produce un reciclaje significativo, y como resultado, los sedimentos depositados en un arco activo conservan las características de REE de su roca fuente (Gromet *et al.*, 1984; Gibbs *et al.*, 1986; Condie y Wronkiewicz, 1990).

La geoquímica de los sedimentos de grano fino, en particular los elementos traza, se cree representa la composición promedio de la corteza continental superior (DaPeng *et al.*, 2012), por lo tanto dichos sedimentos conservan la firma de proveniencia y la historia diagenética (Baïoumy e Ismael, 2010; Mondal *et al.*, 2012; Spalletti *et al.*, 2012). De hecho, la composición química de los sedimentos clásticos es una función compleja de variables como, la fuente de material, el intemperismo, la clasificación física, y la diagénesis (Armstrong- Altrin *et al.*, 2004, 2012; Moosavirad *et al.*, 2012; Nagarajan *et al.*, 2007a, 2007b). Numerosos estudios indican que la composición química de rocas siliclásticas pudiera ser utilizada para inferir las condiciones de intemperismo del área fuente (Gupta *et al.*, 2012; Raza *et al.*, 2012; Selvaraj y Chen, 2006), su proveniencia

(Armstrong-Altrin, 2009; Bakkiaraj *et al.*, 2010; Cullers, 2000, 2002), y el ambiente tectónico de la cuenca sedimentaria (Armstrong-Altrin y Verma, 2005; Fatima y Khan, 2012).

De esta manera, ciertos elementos traza, sus relaciones y los patrones de REE de los sedimentos clásticos son una herramienta confiable y efectiva para inferir la composición de la roca fuente, porque estos no son significativamente redistribuidos en situaciones de sedimentación, litogénesis y metamorfismo (Etemad- Saeed *et al.*, 2011; Fu *et al.*, 2010; Zaid, 2012). Los Elementos Tierras Raras, además del Th, Sc, Hf y Co son los más adecuados para la determinación de la proveniencia debido a su relativamente baja movilidad durante el intemperismo, transporte y diagénesis (Girty *et al.*, 1994).

La asociación litológica, la mineralogía detrítica y la composición química de las rocas sedimentarias proporcionan información sobre la historia tectónica, climática y magmática de los continentes (e.g., Condie *et al.*, 2001; Zimmermann y Spalletti, 2009). La composición original de las rocas fuente erosionadas ejerce un control dominante sobre la formación de sedimentos clásticos. Por lo tanto, las variaciones geográficas y estratigráficas en la procedencia pueden proporcionar restricciones importantes sobre la evolución tectónica de una región (McLennan *et al.*, 1993; Condie *et al.*, 2001; LaMaskin *et al.*, 2008). Para evaluar la proveniencia y el ambiente tectónico de los sedimentos clásticos, los enfoques geoquímicos son más adecuados que los análisis petrográficos basados en la estructura modal de los granos (Liu *et al.*, 2007).

Para el presente estudio, las muestras de lutita fueron tomadas de una sección que se encuentra expuesta cerca del poblado de Tuape, al noreste de Sonora, con el objetivo de determinar la concentración de óxidos mayores, trazas y tierras raras, para inferir el papel desempeñado por los minerales de arcilla y las fases accesorias en el control de la distribución de trazas y REE, para así evaluar el intemperismo y la firma de procedencia del área fuente.

## **Materiales y métodos**

Un total de 21 muestras fueron analizadas por óxidos mayores, trazas y REE. Elementos mayores, trazas y tierras raras fueron analizados en los laboratorios del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México donde utilizaron los siguientes procedimientos: cada muestra obtenida fue pulverizada en un mortero de ágata y fundida en perlas de vidrio para el análisis de elementos mayores. La composición de elementos mayores se obtuvo por fluorescencia de rayos X en discos fusionados de  $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Siemens SRS-3000 con un tubo con ánodo de Rh como fuente de radiación. Los



efectos de absorción/realce fueron corregidos usando el método de Lachance and Traill (1966), incluido en el software de SRS-3000. Para determinar la calidad fue utilizado el estándar geoquímico JGB1 (GSJ) (Tabla 2).

**Tabla 2.** Comparación de datos de óxidos mayores para referencia GSJ muestra JBG1 con certificado de análisis de datos (Imai et al., 1995), así como el límite de detección (LOD) para análisis de datos XRF.

Oxidos/ Elementos	Este Estudio*	Valor de Literatura	LOD**
SiO <sub>2</sub>	43.16	43.66	0.050
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.91	17.49	0.018
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.16	15.06	0.006
CaO	11.73	11.90	0.040
MgO	7.57	7.85	0.015
K <sub>2</sub> O	0.23	0.24	0.030
Na <sub>2</sub> O	1.15	1.20	0.050
MnO	0.18	0.19	0.004
TiO <sub>2</sub>	1.59	1.60	0.004
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.056	0.004
LOI	-	-	-

\* Elementos Mayores en peso % se encuentran por XRF.

\*\* LOD (límite de detección) en peso %.

- : No determinada o no reportada.

La precisión de los análisis fue mejor a  $\pm 2\%$  para SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y TiO<sub>2</sub> (1.15%, 0.66%, 1.43%, 0.63, respectivamente) y mejor que  $\pm 5\%$  para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O (3.32%, 3.57%, 4.17%, 4.17%, respectivamente). Las precisiones de análisis de MnO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron mayores a  $\pm 5\%$  (5.26%, 7.14%, respectivamente). Un gramo de muestra fue calentado a 1,000 °C en crisoles de porcelana durante 1 hora para medir la pérdida por ignición (LOI, por sus siglas en ingles).

Los elementos traza y tierras raras fueron determinados en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México mediante un Espectrómetro de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS por sus siglas en ingles) Agilent 7500ce de acuerdo con los procedimientos analíticos estándar sugeridos por Eggins et al. (1997). Los resultados analíticos para la IGLa-1 y GSR2 obtenidos en este estudio son comparados con los valores publicados (Tabla 3) reportados por Govindaraju (1994) que permitirá mejorar la calidad y precisión del análisis. El error de precisión analítica para Ba, Cr, Sc, V, Y, Sr, Zr, Nb y Rb fue mejor al  $\pm 4\%$ , mientras para Co, Zn y Pb fue mejor que el  $\pm 6\%$ . La precisión de análisis de ciertos elementos traza (Cu, Ni, Th y U) fue mejor que  $\pm 10\%$ .

La precisión para elementos tierras raras, tales como La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er y Lu fue mejor que  $\pm 4\%$ , y Eu, Gd, Tb, Tm e Yb fue mejor que  $\pm 10\%$ . El límite de detección usado en este estudio se encuentra en la Tabla 3. Generalmente obedecen a

los hallazgos sugeridos por Verma et al. (2002), Santoyo y Verma (2003), y Verma y Santoyo (2005). Los elementos de tierras raras fueron normalizados para los valores de condrita de Tylor y McLennan (1985) para preparar los diagramas REE normalizadas. El  $Eu/Eu^*$  (anomalía Eu) se calculó usando los valores de Eu (Euejemplo/Eucondrita) y el valor predicho de  $Eu^*$  se obtiene de la interpolación de los valores normalizados de Sm y Gd de condrita.

**Tabla 3.** Comparación de datos de elementos traza y tierras raras datos por IGLa-1 y muestras de referencia GSR2.

Óxidos/ Elementos	IGLa-1	GSR2	Este estudio*		LOD **
			IGLa-1	GSR2,	
Ba	918.51	1020	917.57	1012.49	2.9712
Co	11.29	13.20	11.19	12.26	0.0213
Cr	29.21	33.40	28.63	32.16	2.4233
Cu	15.49	-	14.29	52.66	0.0290
Zn	78.75	71	75.90	66.24	1.4882
Sc	12.19	9.50	11.99	9.63	0.0472
V	97.97	95.50	102.02	96.62	1.3595
Y	27.25	9.30	27.85	9.37	0.1902
Sr	574.75	790	562	803.60	6.0714
Zr	241.93	99	248.53	94.36	4.3175
Nb	18.96	6.80	19.5	6.03	0.0102
Ni	8.38	17	7.21	18.47	0.5802
Pb	10.24	11.30	19.90	10.70	0.3249
Rb	32.77	37.60	32.23	38.13	0.4833
Th	2.97	2.90	2.96	2.42	0.0151
U	0.99	0.90	1.01	0.83	0.0217
La	28.96	21.80	29.15	21.65	0.0136
Ce	56.73	40.00	58.31	40.58	0.0351
Pr	7.13	4.90	7.29	4.66	0.0088
Nd	28.65	19.00	29.59	18.26	0.0107
Sm	6.13	3.40	6.05	3.34	0.0918
Eu	1.85	1.02	1.79	1.10	0.0435
Gd	5.96	2.70	5.67	3.03	0.0028
Tb	0.88	0.41	0.89	0.38	0.0535
Dy	4.87	1.80	4.77	1.78	0.1087
Ho	0.99	0.34	1.04	0.33	0.0070
Er	2.76	0.85	2.69	0.84	0.0360
Tm	0.39	0.15	0.40	0.13	0.0071
Yb	2.60	0.89	2.55	0.77	0.0605
Lu	0.41	0.12	0.38	0.11	0.0077

\* Elementos traza y tierra raras en ppm por ICP-MS.

\*\* LOD (límite de detección) in ppb.

- : No determinado o no reportado.

También en el Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México fue utilizado un CNHS Perkin Elmer modelo 2400 serie II para la determinación de contenidos de carbón orgánico total (TOC, por sus siglas en ingles) y nitrógeno total

(NT). El gas transportador fue He, las temperaturas de combustión y reducción fueron 980°C y 640°C, respectivamente.

## Resultados

Para el presente estudio se llevaron a cabo manejo, representación gráfica y análisis de datos geoquímicos en algunos de los miembros de la Caliza Mural: Cerro la Ceja, Lutita Tuape, Los Coyotes, Cerro La Puerta, Cerro La Espina, y Mesa Quemada.

Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4. Concentración de óxidos mayores (%) en las muestras de lutita de la sección Tuape de la Caliza Mural.**

Miembro/Muestra No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total	CIA	PIA
<b>Mesa Quemada</b>														
T24	65.1	15.0	4.94	2.17	2.46	2.29	2.46	0.02	0.76	0.16	4.57	99.87	59	62.00
T23	62.3	14.1	6.50	2.88	3.02	1.72	1.81	0.02	0.87	0.20	6.34	99.77	65	68.00
<b>Cerro La Puerta</b>														
T22	57.7	13.5	5.57	7.29	1.85	1.72	2.31	0.03	0.66	0.10	9.21	99.95	62	66.00
T21	55.4	12.8	5.04	9.16	2.07	1.89	2.12	0.05	0.65	0.11	10.37	99.72	60	63.00
T20	56.6	14.5	5.77	5.81	2.65	1.40	2.69	0.04	0.67	0.14	8.57	98.84	66	72.00
T19	56.9	13.7	5.98	6.22	2.42	1.52	2.39	0.04	0.68	0.14	8.71	98.76	64	69.00
T18	52.6	12.4	4.71	10.51	2.04	1.76	2.12	0.05	0.62	0.12	11.70	98.68	61	64.00
T17	55.9	14.0	6.30	6.72	2.59	1.44	2.45	0.05	0.69	0.13	9.06	99.31	65	71.00
<b>Los Coyotes</b>														
T15	61.0	15.1	6.52	3.84	2.13	1.81	2.23	0.04	0.63	0.17	6.44	99.85	64	68.00
T14	61.8	14.4	6.94	3.36	1.92	1.90	2.12	0.03	0.70	0.16	6.58	99.94	63	66.00
<b>Lutita Tuape</b>														
T13	56.4	14.2	5.02	7.15	2.20	1.29	2.80	0.04	0.65	0.16	9.63	99.48	66	72.00
T12	59.0	14.1	4.98	5.85	2.10	1.70	2.59	0.03	0.70	0.13	8.51	99.69	63	67.00
T11	57.7	13.1	5.36	7.16	2.23	1.63	2.10	0.05	0.64	0.09	8.73	98.76	63	67.00
T10	57.4	13.2	5.01	7.67	2.15	1.39	2.50	0.04	0.64	0.10	9.51	99.52	64	70.00
T8	56.8	15.1	5.31	5.53	2.49	1.15	3.14	0.04	0.69	0.15	9.02	99.48	68	76.00
T7	61.0	15.5	5.37	2.77	2.24	1.85	3.01	0.02	0.77	0.16	6.62	99.22	62	67.00
T6	60.3	15.3	5.27	3.24	2.36	1.72	3.05	0.02	0.75	0.16	6.91	99.04	63	68.00
T5	59.9	15.2	5.08	4.07	2.35	1.53	2.89	0.04	0.71	0.14	6.30	98.23	65	71.00
T4	53.6	11.7	4.22	11.47	1.47	1.54	1.70	0.03	0.55	0.08	13.00	99.31	63	66.00
<b>Cerro La Ceja</b>														
T2	61.2	14.7	6.11	3.70	1.69	0.95	3.06	0.02	0.67	0.12	7.30	99.47	70	79.00
T1	62.5	14.2	5.64	3.26	1.85	0.98	2.95	0.02	0.71	0.14	7.11	99.35	69	77.00

## Elementos mayores

Los Miembros CLC, LC y MQ muestran un ligero enriquecimiento (61.2 – 62.5%; 61.0 – 61.8%; 62.3 – 65.1%; respectivamente) sobre los Miembros LT y CLP (53.6 – 61.0%;

52.6 – 57.7%; respectivamente). El Miembro LT exhibe mayores variaciones en el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11.7 – 15.5%) con relación al resto de los miembros de la Caliza Mural (CLC: 14.2 – 14.7%; LC: 14.4 – 15.1%; CLP: 12.4 – 14.5%; MQ: 14.1 – 15.0%).

En general, se tienen menores variaciones en el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los diferentes miembros de la Caliza Mural (Tabla 3). Los Miembros LT y CLP muestran amplias variaciones en contenido de  $\text{CaO}$  (2.77 – 11.47%; 5.81 – 10.51%; respectivamente), mientras que CLC, LC y MQ exhiben pequeñas variaciones en el contenido de  $\text{CaO}$  (3.26 – 3.70%; 3.36 – 3.84%; 2.17 – 2.88%; respectivamente).

La mayoría de las muestras presentan un bajo contenido de  $\text{MgO}$ . Las muestras de lutita presente en la Caliza Mural presentan un mayor contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  que  $\text{Na}_2\text{O}$ , mientras que las muestras de los Miembros CLC, LT, LC, CLP y MQ tienen bajo contenido de  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Tabla 4).

En el diagrama  $\text{Log}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  vs  $\text{Log}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$  (Figura 8) de Herron (1998), las muestras de la sección Tuape caen en el campo de la wacka. Por otro lado, utilizando los valores calculados de  $(\text{SiO}_2)$  adj. de las lutitas de la Caliza Mural se realizó la clasificación de composición del protolito para determinar si su procedencia es de composición máfica, intermedia o félsica. Tales clasificaciones han sido utilizadas por solo algunos investigadores (Hayashi et al., 1997; Armstrong, 2009). La mayor parte de las muestras del miembro CLP y algunas muestras del miembro LT caen en el campo de composición intermedia mientras que CLC, LC, MQ y la mayoría de las muestras de LT se encuentran entre el campo de composición félsica e intermedia (Figura 9).

Una gráfica de elementos mayores, normalizada con el Compuesto de Lutita de Norte América (NASC por sus siglas en inglés) de Gromet et al. (1984), indican una significativa disminución relativa de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{MnO}$  y una ligera disminución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  para casi todos los miembros analizados en este estudio (Figura 10). Los miembros CLC y LC tienen una similar concentración de  $\text{CaO}$  para NASC mientras que el miembro MQ indica una disminución de  $\text{CaO}$  relativa a NASC. Sin embargo, los miembros LT y CLP presentan un enriquecimiento significativo en  $\text{CaO}$  comparado con el NASC. EL miembro CLC indica una ligera disminución de  $\text{Na}_2\text{O}$ , mientras que LT, LC, CLP y MQ tienen un enriquecimiento de  $\text{Na}_2\text{O}$  relativo a NASC. La disminución de  $\text{Na}_2\text{O}$  en las muestras de lutita del miembro CLC puede deberse a la presencia de una menor cantidad de plagioclasas, que en los otros miembros de la Caliza Mural, la mayoría de las muestras tienen una composición similar al NASC. En el esquema normalizado de NASC, LC y MQ muestran un ligero enriquecimiento de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mientras que el resto de los miembros indican una ligera disminución a valores similares.

La relación  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede usar como un indicador de la composición original de lodolitas antiguas. Las relaciones  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para arcillas minerales y feldespatos son

marcadamente diferentes. Las relaciones  $K_2O/Al_2O_3$  para arcillas minerales es de (0.0 a 0.3) las cuales son notablemente diferentes a la de los feldspatos (0.3 a 0.9; Cox *et al.*, 1995). Los valores de  $K_2O/Al_2O_3$  de las muestras de lutita en la Caliza Mural varían en un rango de valores para las arcillas minerales, particularmente entre 0.13 y 0.21, sugiriendo que las arcillas minerales son en su mayoría de composición caolinita e illita.

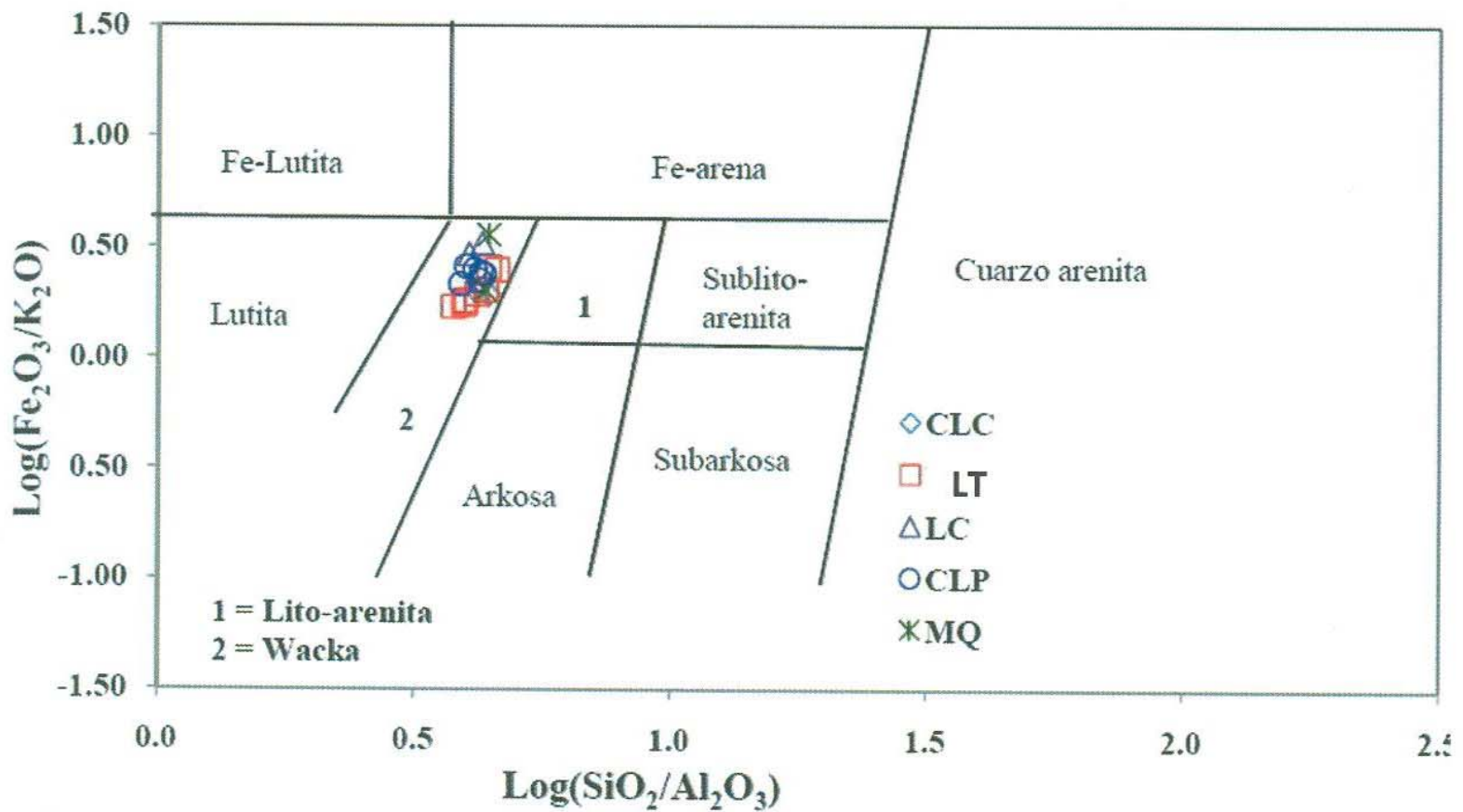


Figura 8. Diagrama de Herron para la clasificación composicional de rocas detríticas.

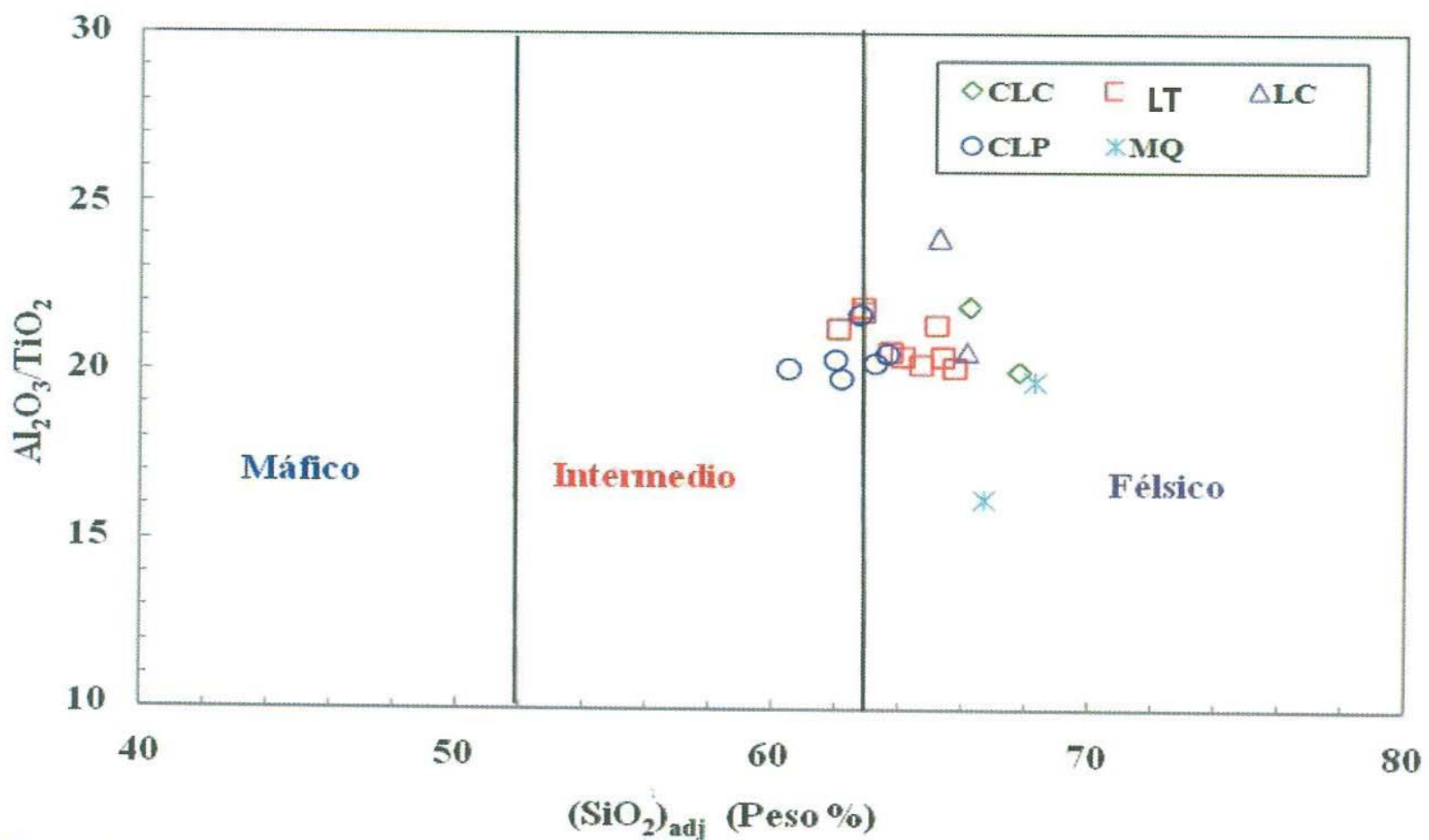


Figura 9. Diagrama de clasificación de las muestras para composición del protolito.

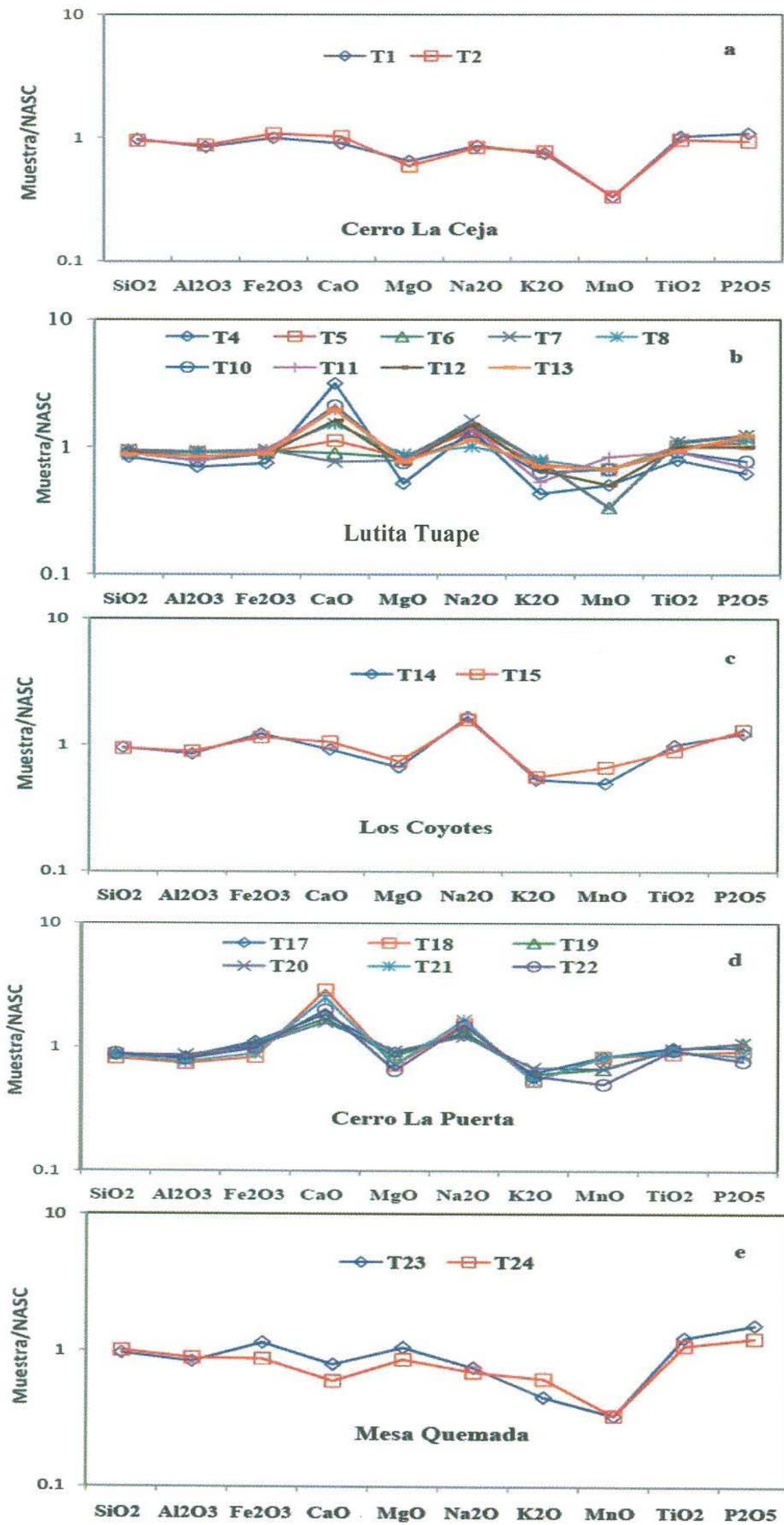


Figura 10. Graficas multielemental de óxidos mayores en la muestras de lutita sección Tuape.

### ***Elementos traza***

Los elementos traza que en general muestran inmovilidad en presencia de eventos de erosión, intemperismo transporte y diagénesis, son esencialmente útiles en estudios de proveniencia (Taylor y McLennan, 1985; Cullers et al., 1987, 1988; Cullers y Stone, 1991; McLennan et al., 1993; Bock et al., 1998; Vital y Stattegger, 2000; Cullers 2002). La concentración de tierras raras en las muestras de la sección Tuape se proporcionan en la Tabla 5. Los elementos traza fueron normalizados usando los valores del Compuesto de Lutitas de Norte América (NASC, Gromet et al., 1984) y son graficados en un diagrama multi elementos (Figura 11).

### ***Elementos litófilos de radio iónico grande (LILE)***

En comparación con NASC (Figura 11), los miembros CLC y LT muestran una concentración similar de contenido de Sr y Ba, así como una ligera disminución de contenido de Rb. Los miembros LC y CLP son ligeramente enriquecidos en contenido de Sr y una pequeña disminución de Rb y Ba con respecto a NASC. En el Miembro MQ, los LILE tales como el Rb y Ba muestran una moderada disminución mientras que el Sr muestra una ligera disminución comparada con NASC. Se alcanza a observar una correlación positiva entre Rb y  $K_2O$  ( $r=0.81$ ) lo que sugiere que sus distribuciones son principalmente controladas por las arcillas minerales. Sin embargo, la ausencia de dicha correlación observada entre el Ba y  $K_2O$  ( $r=0.32$ ) indica al contrario que su distribución no fue controlada por las arcillas minerales.

### ***Elementos de Alto Campo de Fuerza (HFSE)***

Los HFSE como Zr, Hf, Y, Nb, Th y U son menos afectados por la intemperización química y proporcionan información útil acerca de la roca fuente (Sawyer, 1986; McLennan, 1989a). Los HFSE preferentemente se incorporan en la fase fundida durante procesos de cristalización y anatexis (Feng y Kerrich, 1990). Como resultado estos elementos se concentran o están enriquecidos en las fases finales de la diferenciación magmática, principalmente en las fases pegmatíticas.

En el diagrama normalizado de NASC, la mayoría de las muestras de la sección de Tuape están empobrecidas en Zr, Hf, Y, Nb, Th y U relativas a NASC. Pocas muestras (T1 y T2) tienen una concentración similar de Y con respecto a NASC. La mayoría de las muestras de los miembros LT y CLP están enriquecidas en contenido de U comparada con NASC. El  $Al_2O_3$  muestra una correlación positiva con Nb e Y ( $r=0.58$ ;  $r=0.54$ ; respectivamente). Adicionalmente, el Th muestra una fuerte correlación con

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=0.65). El contenido de U no muestra correlación con el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0.37).

### Elementos traza de transición (TTE)

Las muestras de la sección Tuape están empobrecidas significativamente en el contenido de Co en relación con los valores de NASC. La mayoría de las muestras señalan una reducción moderada en contenido de Ni comparados a los valores de NASC. También en comparación con NASC (Figura 11), la lutita muestreada tiene una concentración normal de Sc. En los miembros CLC, LT y CLP, los elementos traza de transición tales como V y Cr muestran una ligera disminución a ligero enriquecimiento mientras que los miembros LC y MQ muestran un empobrecimiento moderado de estos 2 elementos comparados a NASC. Los elementos traza de transición (V, Cr, Co y Ni) en las muestras de la Caliza Mural no tienen correlación con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=0.13, r=-0.43, r=0.07, r=-0.30; respectivamente).

**Tabla 5.** Concentración de elementos traza (ppm) en las muestras de la sección Tuape.

	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ba	Hf	Pb	Th	U
<b>Mesa Quemada</b>																		
T24	13.95	68.03	37.87	5.06	10.53	17.18	65.14	53.55	95.46	24.04	126.02	8.65	0.67	167.69	3.48	4.56	6.18	1.92
T23	15.84	90.43	46.19	9.45	16.10	20.85	103.52	58.25	112.70	33.84	156.09	11.37	0.68	294.56	4.14	8.47	6.77	2.51
<b>Cerro La Puerta</b>																		
T22	16.27	126.52	146.60	5.80	25.68	18.15	84.60	90.45	179.48	22.77	133.34	8.09	0.92	454.60	3.68	13.07	7.58	2.76
T21	14.11	82.63	157.02	5.94	36.33	15.40	71.72	82.42	201.04	21.08	33.39	2.73	0.69	243.42	1.15	11.74	6.89	5.30
T20	15.61	130.74	148.33	7.40	26.56	23.64	74.64	106.29	138.71	25.47	145.43	11.84	0.70	286.23	4.10	9.41	9.42	2.62
T19	16.59	127.54	147.46	10.23	30.35	21.12	81.55	95.15	160.77	25.81	70.99	7.18	0.67	271.24	1.98	13.54	8.61	2.64
T18	13.97	111.39	136.21	6.57	40.59	15.77	81.68	81.07	203.76	22.75	111.09	7.49	1.05	208.46	2.94	12.81	6.92	5.54
T17	17.08	115.92	126.07	9.06	27.00	21.14	87.32	94.49	158.62	24.25	146.59	9.91	0.72	233.10	4.13	14.13	7.89	2.44
<b>Los Coyotes</b>																		
T15	13.3	78.9	55.28	6.08	23.7	60.33	94.2	76.91	180.14	30.02	160.6	12.05	0.6	480.3	4.17	5.93	7.61	2.42
T14	11.72	82.38	50.35	6.21	26.26	54.73	89.24	65.99	186.88	31.84	147.37	11.27	0.65	454.48	4.06	6.22	7.24	2.27
<b>Lutita Tuape</b>																		
T13	14.79	124.99	120.43	5.93	28.35	17.86	57.77	107.01	147.46	25.41	96.43	6.06	1.30	247.91	2.75	14.28	9.04	3.90
T12	14.62	99.28	63.81	4.96	22.94	17.07	71.61	96.11	167.01	24.24	142.46	11.97	0.65	267.31	4.08	10.54	9.14	3.11
T11	13.12	88.84	109.06	8.20	24.79	16.43	58.57	76.81	177.86	23.41	149.49	9.99	0.68	202.84	4.31	10.48	7.08	2.53
T10	11.85	98.36	125.18	8.26	23.94	16.30	44.09	71.06	123.77	15.57	122.94	9.84	0.66	174.50	3.59	8.67	5.53	2.12
T8	16.01	126.04	143.87	9.49	33.34	23.45	83.45	114.22	125.09	25.67	154.17	12.38	1.00	242.32	4.43	14.49	10.27	3.08
T7	16.76	124.91	132.61	4.63	33.02	29.06	105.61	105.99	130.57	28.82	167.35	9.45	3.08	339.36	4.73	15.82	9.90	4.65
T6	16.23	106.70	79.77	7.24	32.58	24.94	82.08	109.37	141.79	27.83	165.36	12.62	2.43	328.54	4.68	14.31	9.48	4.00
T5	16.61	100.40	59.75	6.49	27.34	19.06	61.66	107.85	149.56	27.97	164.61	12.61	1.86	421.37	4.66	13.95	9.52	4.02
T4	12.76	89.06	129.10	3.17	31.47	16.24	79.04	63.72	159.90	22.22	124.03	8.28	3.09	248.83	3.62	6.14	6.11	5.36
<b>Cerro La Ceja</b>																		
T2	15.8	125.22	110.15	4.72	17.16	22.3	116.4	99.72	150.93	31.82	165.5	10.1	0.62	625	4.71	5.03	7.85	2.55
T1	15.10	107.01	106.25	4.93	15.07	21.80	125.92	98.50	163.72	35.71	173.72	9.53	0.69	610.46	4.89	4.76	8.18	2.30



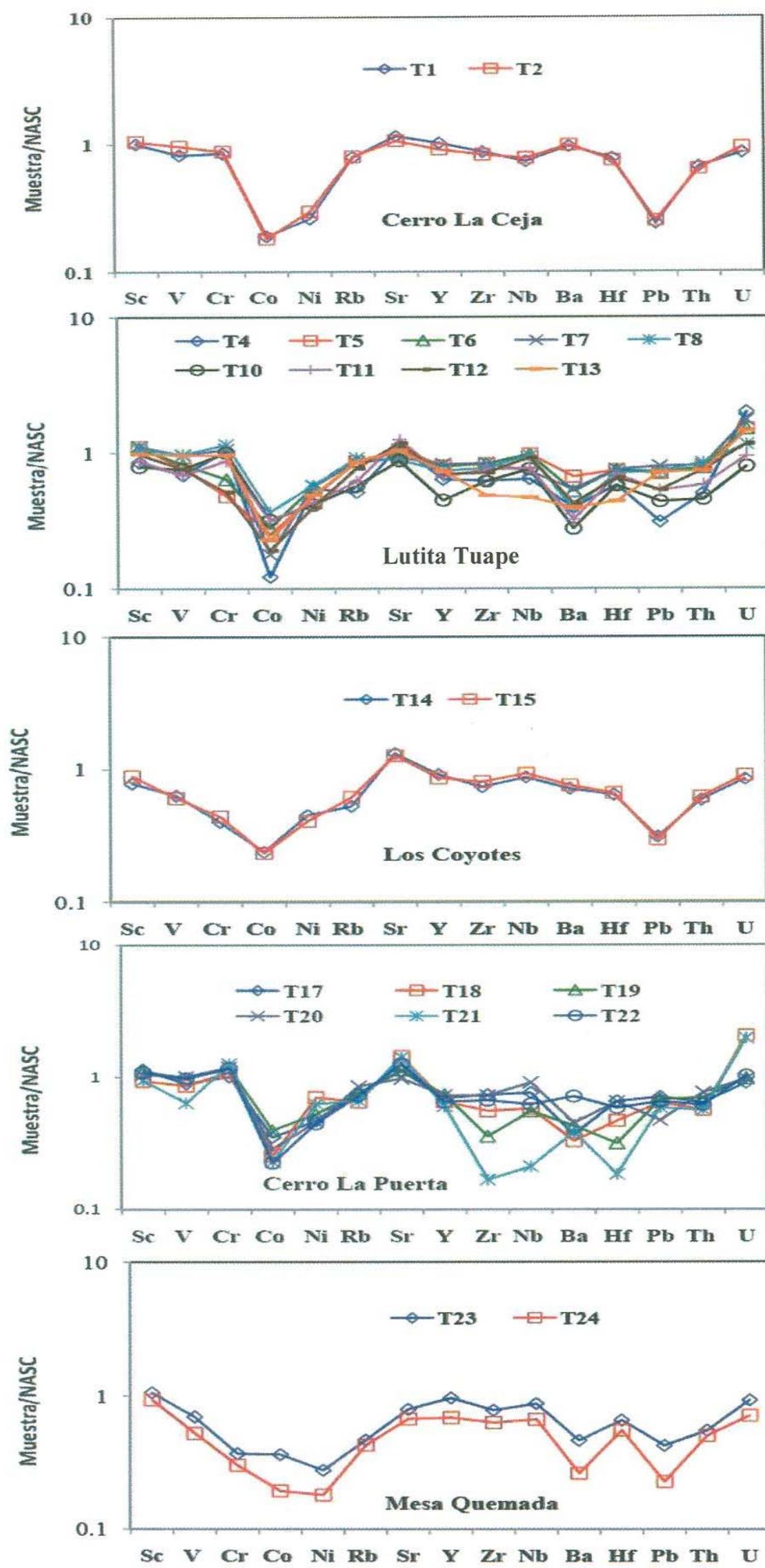


Figura 11. Graficas multielemental de elementos traza en la muestras de lutita sección Tuape.

### **Elementos tierras raras**

El grupo de metales elementos tierras raras también conocido como lantánidos comprenden elementos geoquímicamente similares que ocupan la misma posición en el sistema periódico de Mendeleiev con los números atómicos que van desde 57 a 71, estos elementos son Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu). Los REE son en general clasificados como elementos tierras raras ligeras (LREE por sus siglas en ingles) y en elementos tierras raras pesadas (HREE por sus siglas en ingles) esto basado en su numero atómico. Los LREE son los elementos de bajo numero atómico de La a Sm, mientras que el grupo de HREE son los elementos tierras raras con numero atómico alto desde Gd hasta Lu (Taylor y McLennan, 1985).

Las concentraciones de los elementos tierras raras y sus relaciones en las muestras de lutita de la sección Tuape están dadas en las Tablas 6 y 7. Los miembros LT y CLP muestran amplias variaciones en contenidos de  $\Sigma$ REE (70.51 – 132.71 ppm,  $112.58 \pm 21.85$ , n=9; 80.05 – 127.44 ppm,  $100.16 \pm 18.65$ , n=6; respectivamente).

En general, los patrones de REE normalizados con condrita (Figura 12) caracterizados por enriquecimiento en LREE, ((La/Sm) cn: 2.46 a 7.12,  $4.81 \pm 1.22$ , n=27, cn está referido a los valores normalizados con condrita), las HREE ((Gd/Yb)cn: 1.23 – 1.72,  $1.35 \pm 0.13$ , n=21) con una significativa anomalía negativa de Eu (Eu/Eu\*: 0.56 a 0.73,  $0.65 \pm 0.05$ , n=21).

**Tabla 6.** Concentración de elementos tierras raras (ppm) en las muestras de la sección Tuape.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
<b>Mesa Quemada</b>															
T24	18.03	33.81	4.47	18.00	3.90	0.71	3.84	0.69	3.91	0.89	2.43	0.38	2.44	0.37	93.86
T23	22.13	46.49	5.63	23.35	5.35	1.21	5.42	0.94	5.40	1.22	3.16	0.48	2.99	0.45	124.20
<b>Cerro La Puerta</b>															
T22	17.06	32.45	4.35	17.52	3.79	0.85	3.50	0.64	3.61	0.83	2.26	0.36	2.32	0.36	89.92
T21	15.38	27.91	3.85	15.76	3.49	0.83	3.24	0.60	3.39	0.76	2.07	0.33	2.10	0.32	80.05
T20	25.00	50.67	5.97	23.39	4.87	0.95	4.57	0.78	4.33	0.96	2.59	0.40	2.57	0.39	127.44
T19	22.11	45.85	5.38	21.47	4.58	0.93	4.29	0.76	4.24	0.96	2.58	0.40	2.58	0.39	116.52
T18	16.07	30.16	4.19	17.07	3.73	0.85	3.41	0.62	3.53	0.80	2.17	0.34	2.19	0.33	85.46
T17	19.06	38.01	4.72	19.15	4.20	0.88	3.96	0.71	4.06	0.93	2.52	0.40	2.59	0.39	101.58
<b>Los Coyotes</b>															
T15	27.34	52.38	6.70	27.71	5.80	1.30	5.75	1.00	5.35	1.20	3.15	0.48	2.83	0.46	141.45
T14	25.12	48.18	6.53	26.68	5.86	1.26	5.68	0.94	5.12	1.13	2.91	0.43	2.67	0.40	132.89
<b>Lutita Tuape</b>															
T13	23.37	46.58	5.66	22.52	4.67	0.95	4.25	0.74	4.10	0.92	2.48	0.39	2.48	0.38	119.48
T12	23.98	46.02	5.69	22.32	4.55	0.90	4.20	0.71	3.91	0.88	2.35	0.37	2.40	0.36	118.66
T11	19.29	38.57	4.75	19.01	3.99	0.78	3.66	0.66	3.79	0.87	2.35	0.37	2.41	0.37	100.88
T10	14.27	26.53	3.35	13.28	2.79	0.53	2.43	0.45	2.56	0.57	1.60	0.26	1.65	0.25	70.51
T8	26.09	52.00	5.89	22.47	4.75	0.83	4.39	0.77	4.38	0.99	2.64	0.41	2.66	0.40	128.69
T7	26.25	51.35	6.26	24.66	5.17	1.00	4.72	0.82	4.69	1.06	2.90	0.45	2.91	0.45	132.71
T6	25.59	51.35	6.19	24.22	5.08	0.99	4.59	0.81	4.57	1.03	2.78	0.43	2.81	0.43	130.86
T5	23.70	48.16	5.91	23.43	4.97	1.01	4.72	0.81	4.61	1.04	2.82	0.44	2.86	0.43	124.88
T4	16.61	29.28	4.38	17.83	3.86	0.88	3.59	0.65	3.65	0.81	2.17	0.34	2.18	0.33	86.57
<b>Cerro La Ceja</b>															
T1	26.52	51.75	6.59	26.95	5.87	1.17	5.65	0.99	5.72	1.32	3.53	0.54	3.45	0.53	140.59
T2	25.10	48.54	5.81	24.76	5.50	1.10	5.48	0.92	5.57	1.25	3.50	0.50	3.41	0.50	131.94

Tabla 7. Relaciones elementales para las muestras de la sección Tuape.

Miembro/ Muestra	Eu/Eu*	(Gd/Yb) <sub>n</sub>	(La/Lu) <sub>n</sub>	La/Sc	Th/Sc	La/Th	Th/Co	Cr/Th	Zr/Sc	Sc/Cr	La/Y	La/Co
Mesa Quemada												
T24	0.56	1.28	5.06	1.29	0.44	2.92	1.22	6.12	9.04	0.37	0.75	3.56
T23	0.68	1.47	5.11	1.40	0.43	3.27	0.72	6.82	9.85	0.34	0.65	2.34
Cerro La Puerta												
T22	0.71	1.22	4.92	1.05	0.47	2.25	1.31	19.35	8.20	0.11	0.75	2.94
T21	0.76	1.25	4.99	1.09	0.49	2.23	1.16	22.78	2.37	0.09	0.73	2.59
T20	0.61	1.44	6.66	1.60	0.60	2.66	1.27	15.75	9.32	0.11	0.98	3.38
T19	0.64	1.35	5.89	1.33	0.52	2.57	0.84	17.12	4.28	0.11	0.86	2.16
T18	0.73	1.26	5.06	1.15	0.50	2.32	1.05	19.69	7.95	0.10	0.71	2.44
T17	0.66	1.24	5.07	1.12	0.46	2.41	0.87	15.97	8.58	0.14	0.79	2.10
Los Coyotes												
T15	0.69	1.65	6.17	2.06	0.57	3.59	1.25	7.26	12.08	0.24	0.91	4.50
T14	0.67	1.72	6.52	2.14	0.62	3.47	1.17	6.96	12.57	0.23	0.79	4.05
Lutita Tuape												
T13	0.65	1.39	6.38	1.58	0.61	2.59	1.52	13.32	6.52	0.12	0.92	3.94
T12	0.63	1.42	6.91	1.64	0.62	2.62	1.84	6.98	9.74	0.23	0.99	4.84
T11	0.62	1.23	5.41	1.47	0.54	2.72	0.86	15.40	11.40	0.12	0.82	2.35
T10	0.62	1.19	5.92	1.20	0.47	2.58	0.67	22.64	10.37	0.09	0.92	1.73
T8	0.56	1.34	6.77	1.63	0.64	2.54	1.08	14.01	9.63	0.11	1.02	2.75
T7	0.62	1.32	6.06	1.57	0.59	2.65	2.14	13.39	9.99	0.13	0.91	5.67
T6	0.63	1.32	6.18	1.58	0.58	2.70	1.31	8.41	10.19	0.20	0.92	3.53
T5	0.64	1.34	5.72	1.43	0.57	2.49	1.47	6.28	9.91	0.28	0.85	3.65
T4	0.72	1.33	5.22	1.30	0.48	2.72	1.93	21.14	9.72	0.10	0.75	5.24
Cerro La Ceja												
T2	0.61	1.30	5.21	1.59	0.50	3.20	1.66	14.03	10.47	0.14	0.79	5.32
T1	0.62	1.32	5.20	1.76	0.54	3.24	1.66	12.99	11.51	0.14	0.74	5.38

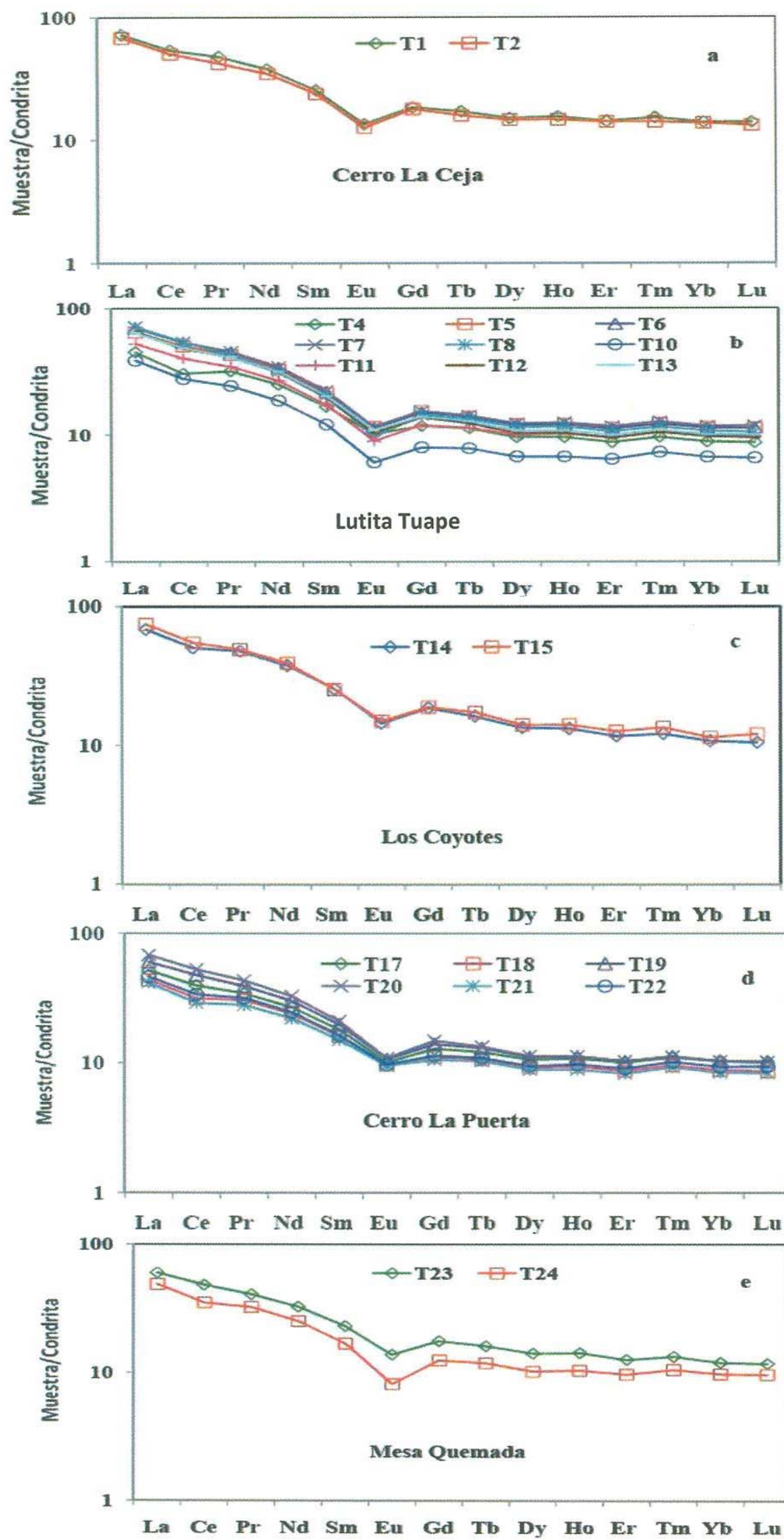


Figura 12. Graficas multielementales de elementos tierras raras de la sección Tuape.

## Condiciones de paleointemperismo y reciclaje de sedimentos.

La química de los elementos mayores y traza de lodos modernos refleja el grado de intemperismo de su fuente (Nesbitt et al., 1990); por lo tanto, la composición química de los lodos antiguos podría ser utilizada de una manera similar para hacer inferencias sobre las condiciones iniciales de intemperismo. La intensidad de intemperismo en las rocas sedimentarias puede ser evaluada usando la relación entre los elementos alcalinos y alcalinotérreos (Nesbitt y Young, 1982). Durante el intemperismo los elementos móviles (de fácil transformación como el Na, Ca y Sr) son principalmente lixiviados del perfil de intemperismo dejando atrás a los elementos insolubles (Al, Ba, Rb; Nesbitt et al., 1980). Estos cambios químicos son transferidos al registro sedimentario (e.g., Nesbitt y Young 1982; Wronkiewicz y Condie 1987), proporcionando de esta manera una herramienta útil para el monitoreo de las condiciones de intemperismo de la zona fuente.

Un gran número de autores han propuesto varios índices de intemperismo (Nesbitt y Young, 1982; Harnois, 1988) y estos son utilizados por diversos investigadores de todo el mundo (Madhavaraju y Ramasamy, 2002; Armstrong-Altrin et al., 2004; Nagarajan et al., 2007; Bhuiyan et al., 2011; Sun et al., 2012). Algunos ejemplos son: índice de intemperismo de Parker (WIP: Parker, 1970), índices químicos de intemperismo (CIW: Harnois, 1988), índices químicos de alteración (CIA: Nesbitt y Young, 1982) e índices de alteración de plagioclasas (PIA: Fedo et al., 1995).

Un índice químico ampliamente usado para determinar el grado de intemperismo del área fuente es el Índice Químico de Alteración o CIA por sus siglas en inglés (Nesbitt y Young, 1982). Este índice se calcula utilizando proporciones moleculares de los siguientes óxidos:

$$CIA = (Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)) * 100$$
, donde  $CaO^*$  representa la cantidad de  $CaO$  asociado con la fracción de la roca silicatada. El valor de CIA indica la proporción relativa entre minerales aluminosos de arcillas y minerales primarios de silicato como feldespatos (Nesbitt y Young, 1982; Young et al., 1998). La mayoría de las muestras de lutita de la sección Tuape muestran altas concentraciones de  $CaO$  (2.17- 11.47%). Por lo tanto, los valores de  $CaO$  en estas muestras no son considerados como  $CaO^*$  y no son usados para el cálculo de CIA. No hay un método directo para distinguir y cuantificar los contenidos de  $CaO$  en fracción silicatada y fracción no silicatada (carbonato y apatito) en rocas sedimentarias. Para el presente estudio, se ha seguido el método propuesto por McLennan (1993) para calcular  $CaO^*$ , este contenido fue calculado usando los siguientes métodos: a) si el contenido de  $CaO$  fue igual o menor a el contenido de  $Na_2O$ , entonces se usa el valor de  $CaO$  para su posterior cálculo, b) si el contenido de  $CaO$  es mayor que el valor de  $Na_2O$ , entonces el valor de  $Na_2O$  es considerado como el valor de  $CaO^*$  (Bock et al., 1998; Gallet et al., 1998; Roddaz et al., 2006; Ujvari et al., 2008). Los altos valores de CIA (76 a 100) en las rocas

sedimentarias sugieren un intenso intemperismo químico en la región de origen (Fadipe et al., 2011; Srivastava et al., 2013; Ujvari et al., 2013), mientras que los valores bajos (50 o menos) indican una ausencia casi total de un intemperismo químico y de igual manera reflejan unas condiciones frías y áridas (Fedo et al., 1995).

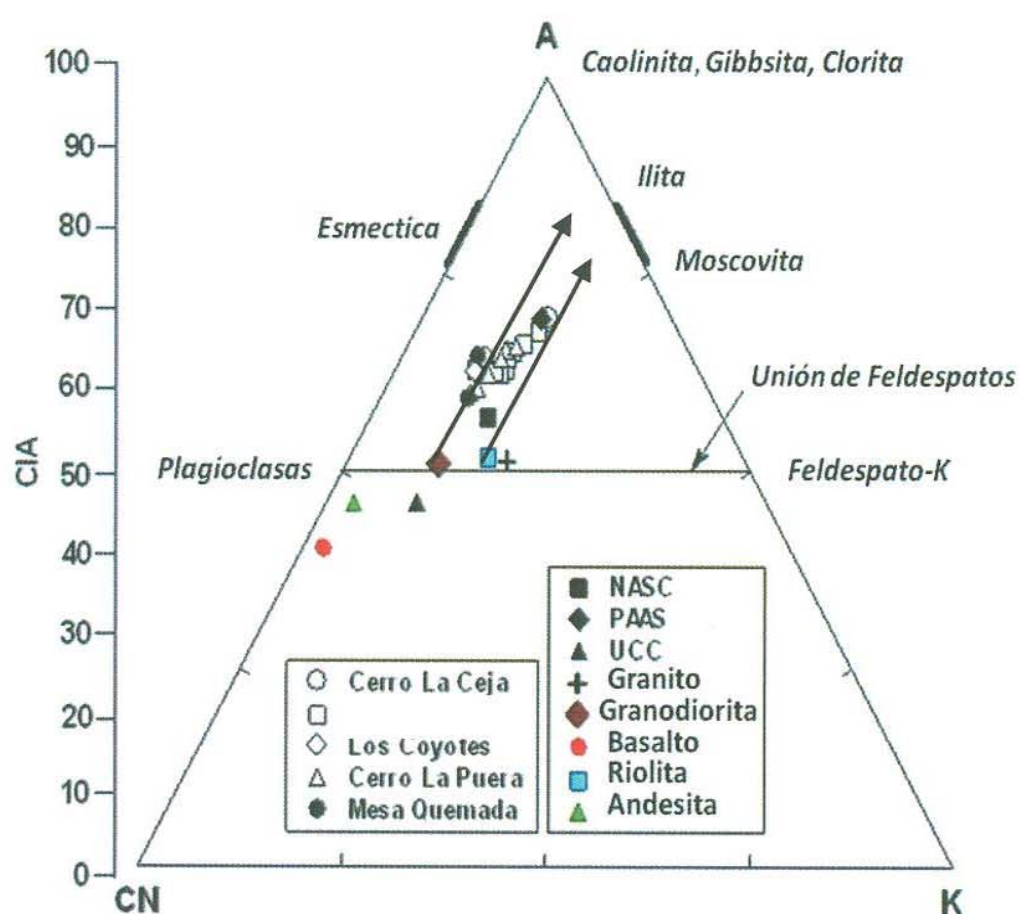
Los valores de CIA de las muestras de lutita están dados en la Tabla 4. Las muestras de los miembros CLC, LT, LC, CLP y MQ muestran pequeñas variaciones en los valores de CIA (CIA: 69-70; 62-68; 63-64; 60-65; 59-65; respectivamente). Los valores de CIA del presente estudio son mas altos que los valores promedio del NASC (57; Gromet et al., 1984) y ligeramente inferiores que los valores típicos de las lutitas (PAAS: 70 – 75; Taylor y McLennan, 1985).

Otro parámetro para medir el intemperismo químico de sedimentos y rocas sedimentarias es el Índice de Alteración de Plagioclasas (por sus siglas en ingles PIA: Fedo et al., 1995), el PIA se puede calcular de la siguiente manera:  $PIA = [(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO^* - K_2O)] \times 100$  (proporción molecular). Los valores de PIA de los miembros CLC, LT, LC, CLP y MQ (PIA: 77 – 79; 66 - 76; 66 – 68; 63 – 72; 62 – 68; respectivamente) son consistentes con los valores de CIA (Tabla 4).

Adicionalmente, el diagrama  $Al_2O_3 - (CaO^* + Na_2O) - K_2O$  (A-CN-K) (proporción molecular; Fedo et al., 1996; Figura 13) el cual categoriza la diferenciación de las variaciones composicionales con el intemperismo químico y/o la composición de la roca fuente (Deepthi et al., 2012; Ghosh et al., 2012). El diagrama A-CN-K (Figura 13) muestra una pérdida de Ca, Na y K en las muestras de lutita, ya que tiende a trazarse una línea entre el feldespatos y unirse con el ápice A. El grado de intemperismo en el área fuente es mayor que el de NASC y esto se muestra por el empobrecimiento moderado no solamente en los elementos lixiviados selectivamente de los perfiles de intemperismo, tales como Na, Ca y Se (Nesbitt et al., 1980; Wronkiewicz y Condie, 1987), sino también en los cationes relativamente grandes, tales como K, Rb y Ba. Estos elementos están fijos principalmente a arcillas como la illita. En particular, los valores de CIA de las muestras recolectadas del perfil de intemperismo son más o menos paralelas a la línea A-CN de la traza de A-CN-K (Nesbitt y Young, 1984; Fedo et al., 1995).

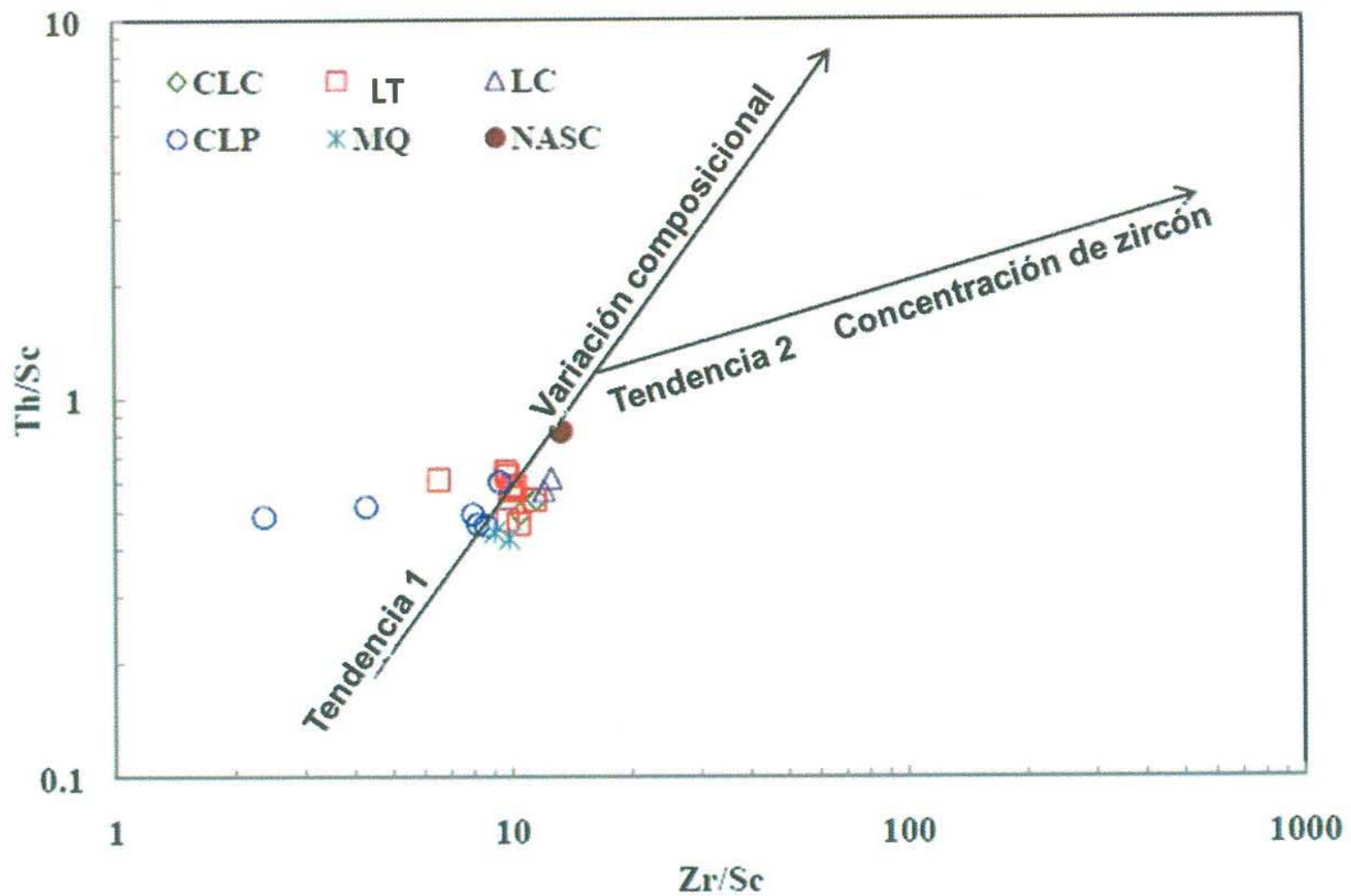
El ordenamiento granulométrico puede dar lugar a variaciones significativas en contenidos de  $\Sigma REE$  en los sedimentos debido a diversas fracciones granulométricas y contenidos minerales (Cullers et al., 1975, 1979; Gromet et al., 1984; McLennan, 1989). El proceso de clasificación de los granos detríticos puede alterar la composición química de los sedimentos significativamente y también el control de la ocurrencia de ciertos elementos como REE, Th, U, Zr, y Nb. Por lo tanto, es muy difícil evaluar las características de la proveniencia usando estos elementos, donde los sedimentos o rocas sedimentarias contienen cantidades significantes de minerales pesados (Morton y Hallsworth, 1999; Hughes et al., 2000; Campos-Álvarez y Roser, 2007; Ohta, 2008).

Numerosos estudios han mostrado que los sedimentos que contienen minerales como circón, ilmenita y magnetita, pueden producir enriquecimientos en los contenidos de  $\Sigma$ REE (López et al., 2005; Pe-Piper et al., 2008; Armstrong-Altrin et al., 2012). McLennan et al. (1993) propuso los diagramas Zr/Sc vs Th/Sc para diferenciar las variaciones composicionales de las de las rocas fuente y los procesos sedimentarios en las rocas sedimentarias clásticas. Las variaciones en la composición ocurren debido al enriquecimiento de minerales pesados durante los procesos sedimentarios, donde el enriquecimiento de zircón es indicado por el aumento de la relación Zr/Sc (Long et al., 2012; Yan et al., 2012). En el diagrama Zr/Sc-Th/Sc (Figura 14), todas las lutitas fueron graficadas a lo largo de la tendencia composicional 1 con la mayoría de las muestras reunidas cerca de la composición NASC (tendencia 1). La relación Zr/Sc para las lutitas de CLC (10.47 – 11.51), LC (12.08 – 12.57) y MQ (9.04 – 9.85) muestran variaciones menores que para las lutitas de LT (6.52-11.40) y CLP (2.37-9.32). Además, variaciones similares se encuentran también en la relación Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CLC: 11.26 -12.24; LT: 6.81 - 11.45; LC: 10.23 – 10.64; CLP: 2.60 – 10.46; MQ: 8.42 – 11.07; respectivamente). El empobrecimiento de contenido de Zr, particularmente en algunas muestras (T13, T19 y T21) podría ser debido a una menor concentración de circón mineral.



**Figura 13.** Diagrama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (CaO\*+Na<sub>2</sub>O) - K<sub>2</sub>O (A-CN-K) para la diferenciación de las variaciones composicionales con el intemperismo químico.





**Figura 14.** Diagrama Zr/Sc-Th/Sc para diferenciar las variaciones composicionales de las de las rocas fuente y los procesos sedimentarios en las rocas sedimentarias clásticas.

## Proveniencia

Las composiciones de elementos traza podrían ser potencialmente una fuente de información para determinar la proveniencia. Los elementos De alto campo de fuerza, Zr, Hf, Y y Nb son relativamente inmóviles en los ambientes sedimentarios (como el Al y Ti), por lo cual reflejan la composición de proveniencia (Taylor y McLennan, 1985). Debido a que los HFSE son particionados preferentemente en la fase fundida durante la cristalización y anatexis (Feng y Kerrich, 1990), las rocas félsicas muestran enriquecimiento en HFSE en comparación a las rocas máficas. Las REE han sido analizadas en una variedad de rocas sedimentarias terrígenas con el fin de determinar su proveniencia (McLennan et al., 1983; Mongelli et al., 1996; Vital et al., 1999; Singh y Rajamani, 2001). Entre los elementos HFSE, las REE así como Th, Sc y en menor medida Cr y Co, son las más útiles para la caracterización de proveniencia, ya que se encuentran entre los elementos traza menos solubles y por lo general se transportan exclusivamente en el componente terrígeno de un sedimento y, por lo tanto, refleja la química de su fuente (McLennan et al., 1980; Rollinson, 1993; Cullers, 1995;

Armstrong-Altrin et al., 2004; Nagarajan et al., 2007a, b; Jafarzadeh y Hosseini-Barzi, 2008; Baioumy y Ismael, 2010; Madhavaraju y Lee, 2010).

Las relaciones  $Al_2O_3/TiO_2$  en sedimentos clásticos son consideradas como una importante herramienta para el entendimiento de los tipos de rocas fuente (García et al., 1994; Girty et al., 1996; Anderson et al., 2004), ya que la relación  $<14$  en sedimentos es el indicativo de que las rocas generadoras fueron máficas, mientras que las proporciones en el rango de 19 a 28 revela que la roca fuente era félsica. Las relaciones  $Al_2O_3/TiO_2$  en las muestras de la Caliza Mural, se encuentran en el rango de 16 a 22, sugiriendo que estos sedimentos derivan predominantemente de una roca félsica. Además, las altas concentraciones de Cr ( $>150$ ) y Ni ( $>100$ ) y una baja relación Cr/Ni (entre 1.3 y 1.5) son indicadores de algún componente ultramáfico en las regiones de origen (Garver et al., 1996). Las lutitas de CLC, LT, LC, CLP y MQ tienen un bajo promedio de Cr (108, 107, 53, 144 y 42 ppm, respectivamente), Ni (16, 29, 25, 31 y 13 ppm, respectivamente), y alta relación Cr/Ni (6.4-7.1, 2.2-5.2, 1.9-2.3, 3.4-5.7, y 2.9-3.6, respectivamente).

La concentración de Zr en sedimentos clásticos puede ser usada para entender la naturaleza y composición de la roca madre (Run-sheng et al., 2012). El promedio de concentración de Zr en las lutitas de CLP es más alto que aquellas de los miembros CLC, LT, LC y MQ (Tabla 5). Las lutitas de CLC, LT, LC, CLP y MQ muestran una correlación positiva entre Zr y HREE ( $r = 1.00$ ,  $r=0.59$ ,  $r=1.00$ ,  $r=0.45$ ,  $r=1.00$ , respectivamente).

Los patrones de REE y el tamaño de la anomalía de Eu en las rocas sedimentarias puede ser consideradas como una importante pista para identificar la firma de las rocas fuentes (Taylor y McLennan, 1985; Madhavaraju y Lee, 2010; Fu et al., 2011; Armstrong-Altrin et al., 2013). En general, las rocas félsicas exhiben principalmente mayores relaciones LREE/HREE y anomalía negativa de Eu, mientras que las rocas máficas muestran menor relación de LREE/HREE poca o ninguna anomalía de Eu (Cullers et al., 1987; Cullers, 1994). Todas las rocas analizadas en este estudio tienen patrones fraccionados de REE condrita-normalizada, anomalías negativas de Eu, LREE fraccionada, y patrones planos de HREE de condrita-normalizada (LREE/HREE: 5.14 a 6.75).

Las rocas graníticas formadas durante el Fanerozoico tienen más granitos ricos en feldespato-K y por lo tanto reflejan un menor empobrecimiento de Eu, y una alta disminución de HREE con relación  $(Gd/Yb)_{cn} < 2$  (Taylor y McLennan, 1985). La grafica  $Eu/Eu^*$  vs  $Gd_{cn}/Yb_{cn}$  provee importantes guías sobre la fuente de los sedimentos (Taylor y McLennan, 1985). Los sedimentos derivados de las rocas de la corteza superior tienen principalmente proporciones de  $Gd_{cn}/Yb_{cn}$  entre 1.0 y 2.0, aunque estas relaciones pueden variar debido a la composición de minerales pesados

(McLennan, 1989; McLennan et al., 1993). En la grafica Eu/Eu\* y Gdcn/Ybcn (Figura 15), las muestras de lutita caen en el campo de post-Arqueano.

Roser y Korsh (1998) propusieron un diagrama de proveniencia utilizando puntuaciones de la función discriminante de datos de elementos mayores y dividieron su procedencia en 4 grupos: ígnea máfica; ígnea intermedia; ígnea félsica; y sedimentaria cuarcítica. En el diagrama de la Figura 16 las lutitas graficadas caen dentro del campo de proveniencia ígnea intermedia. Esta observación indica claramente una menor posibilidad de rocas máficas como las rocas de origen de las muestras estudiadas de la Caliza Mural.

Las rocas fuente máficas y félsicas difieren significativamente en las relaciones tales como Eu/Eu\*, (La/Lu)<sub>cn</sub>, La/Sc, Th/Sc, La/Co, Th/Co, y Cr/Th y por lo tanto aporta información útil acerca de la proveniencia de las rocas sedimentarias por ejemplo que la abundancia de REE, Th y La son mas altos en rocas félsicas que en rocas básicas, mientras que, los contenidos de Co, Sc y Cr son mas altos en rocas máficas que en rocas félsicas (e.g., Cullers et al., 1988; Cullers, 1994, 2000; Cullers Y Podkovyrov, 2000; Armstrong-Altrin et al. 2004, 2013; Madhavaraju y Lee, 2010; Madhavaraju et al., 2010; Tijani et al., 2010; Konstantopoulos y Zelilidis, 2012). Estas relaciones son comparadas con los sedimentos derivados de rocas félsicas y máficas, Corteza Continental Superior (UCC) Compuesto de Lutita de Norte América (NASC) y Lutita Australiana post-Arqueana (PAAS) para entender la posible composición de las rocas generadoras de estos sedimentos. En este estudio, los valores de Eu/Eu\*, (La/Lu) <sub>cn</sub>, La/Sc, Th/Sc, La/Co, Th/Co, y Cr/Th de los miembros CLC, LT, LC, CLP y MQ (Tabla 8) están entre los valores para sedimentos derivados de composición félsica e intermedia.

**Tabla 8.** Rangos de relaciones elementales de las lutitas de este estudio comparadas a rocas félsicas, rocas máficas, Corteza Continental Superior (UCC), Compuesto de Lutita de Norte América (NASC) y Lutita Australiana post-Arqueana (PAAS).

	Rango de Miembros del Formacion Mural					Formacion Mural	Rango de Sedimentos <sup>b</sup>		UCC	NASC	PAAS
	CLC	LT	LC	CLP	MQ		Rocas Félsicas	Rocas Máficas			
Eu/Eu*	0.61-0.62	0.56-0.72	0.67-0.69	0.61-0.76	0.56-0.68	0.56-0.76	0.40-0.94	0.71-0.95	0.63	0.70	0.65
La/Sc	1.59-1.76	1.20-1.64	2.06-2.14	1.05-1.6	1.29-1.40	1.05-2.14	2.50-16.3	0.43-0.86	2.21	2.13	2.4
La/Co	5.32-5.38	1.73-5.67	4.05-4.50	2.1-3.38	2.34-3.56	1.73-5.67	1.80-13.8	0.14-0.38	1.76	1.23	1.65
Th/Sc	0.50-0.54	0.47-0.64	0.57-0.62	0.46-0.60	0.43-0.44	0.43-0.64	0.84-20.5	0.05-0.22	0.79	0.82	0.9
Th/Co	1.66-1.66	0.67-2.14	1.17-1.25	0.84-1.31	0.72-1.22	0.67-2.14	0.67-19.4	0.04-1.40	0.63	0.47	0.63
Cr/Th	12.99-14.03	6.28-22.64	6.96-7.26	15.75-22.78	6.12-6.82	6.12-22.78	4.00-15.0	25-500	7.76	10.16	7.53

<sup>a</sup> Estudio Presente

<sup>b</sup> Cullers (1994,2000); Cullers and Podkovyrov (2000); Cullers et al. (1988).

<sup>c</sup> Tylor and McLennan (1985).

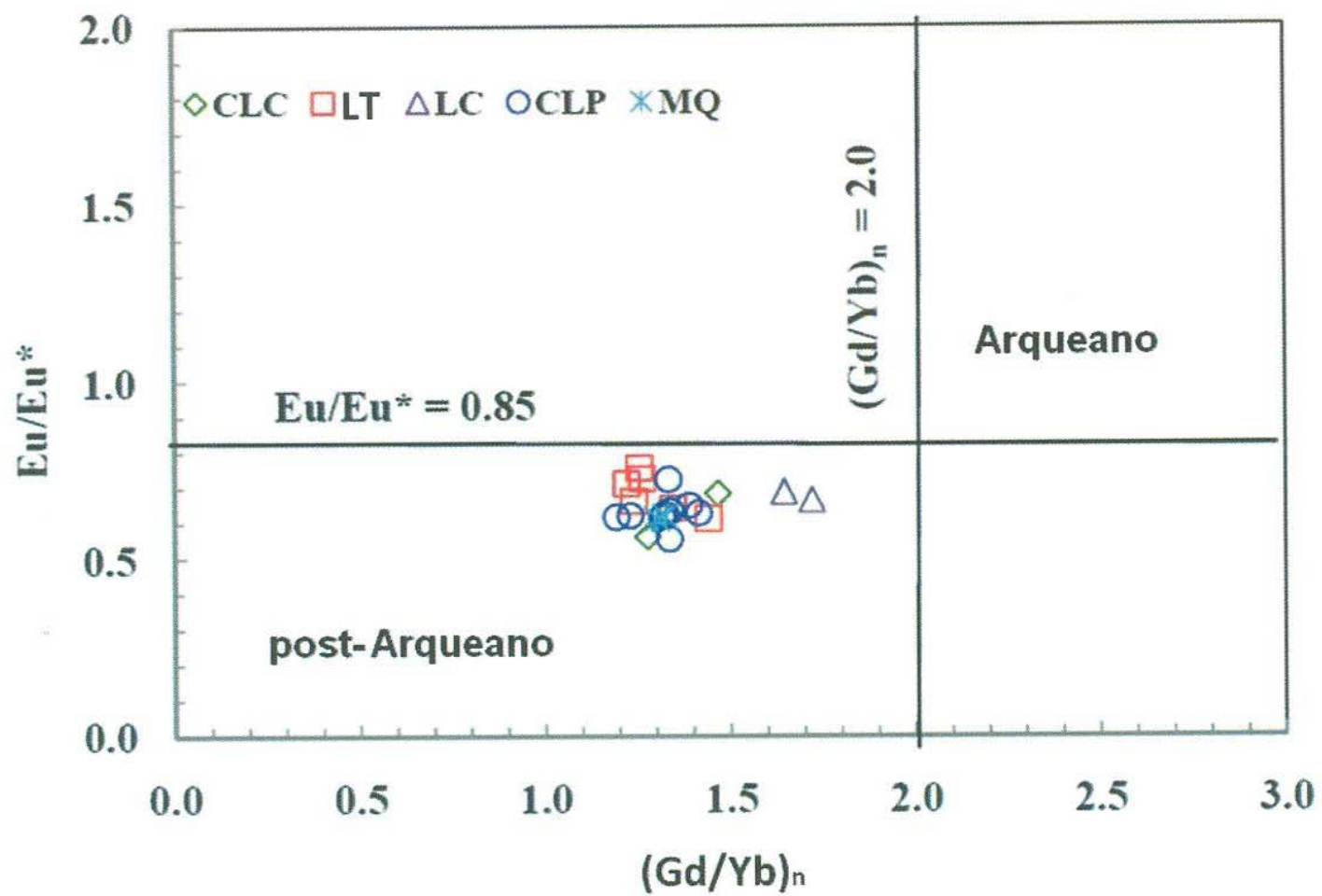


Figura 15. Grafica  $Eu/Eu^*$  vs  $(Gd/Yb)_n$  para determinar la proveniencia de los sedimentos.

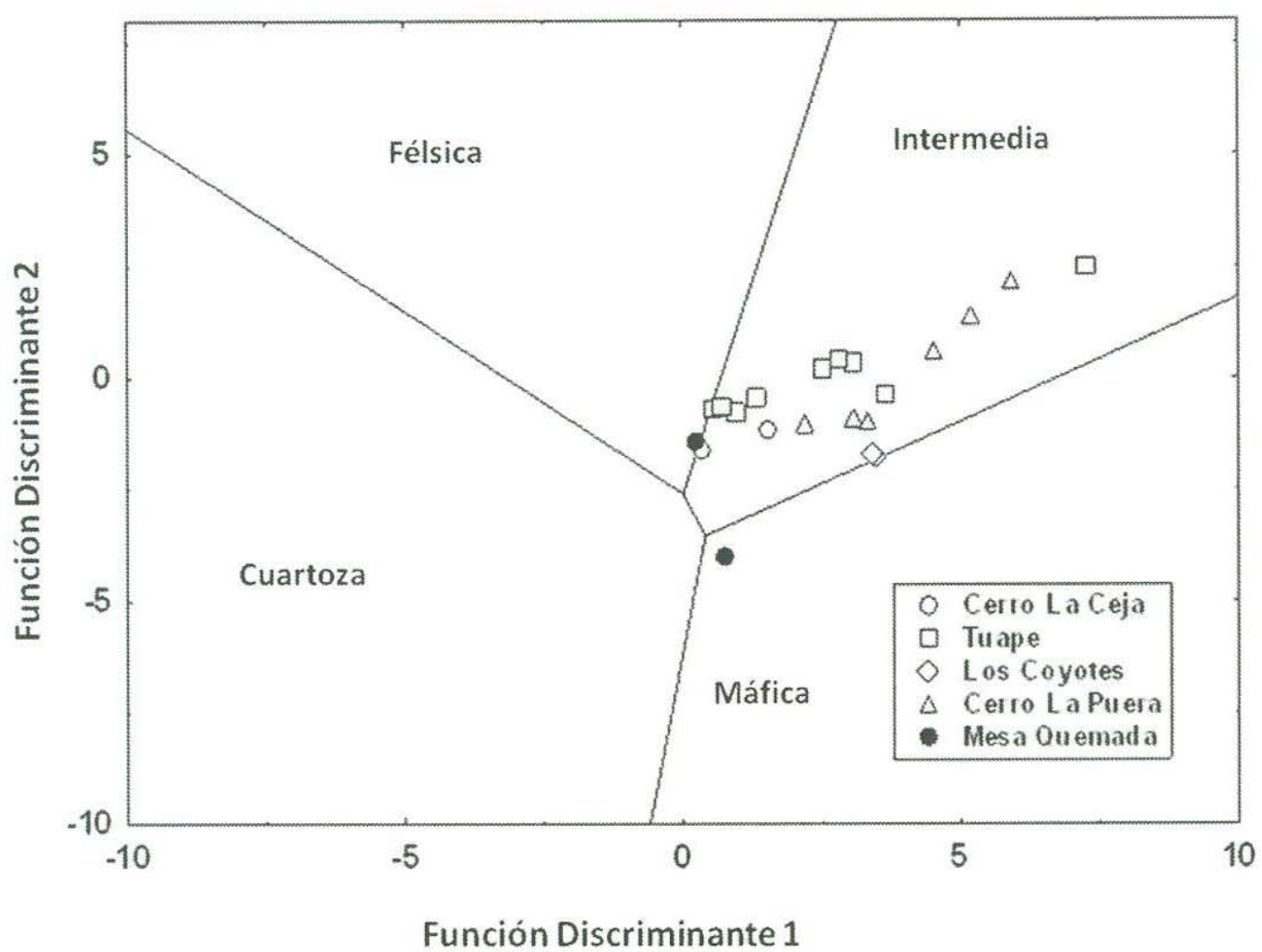


Figura 16. Grafica para determinar la composición de las muestras de lutita de la sección Tuape.

## **Distribuciones de carbono orgánico total y concentraciones de nitrógeno.**

En este estudio fueron encontrados distintos valores en contenidos de TOC, los cuales abarcan un rango entre 0.33% y 3.08%. Un incremento relativo en contenido de éste puede ser debido a la disminución de entrada de detritos, es decir, una baja velocidad de sedimentación eventualmente contrarrestaría el "efecto de dilución" (Sageman *et al.*, 2003; Sageman y Lyons, 2004). Las bajas variaciones en contenido de TOC fueron observadas en el miembro Cerro La Ceja (0.85 a 0.91%; Tabla 9). El rango de contenidos en el miembro LT es muy variado (1.18 a 3.08%). El repentino aumento de contenido de TOC es observado en la base del miembro LT, y luego el contenido de TOC disminuye gradualmente (1.18%) para después tener de nuevo un aumento en los valores (1.91%). De nuevo, bajos valores de TOC son observados en el miembro Los Coyotes, para posteriormente, tener un incremento gradual en contenido (1.9%) que es observado en la base de el miembro Cerro La Puerta, además, en la parte media de este miembro son notados valores altos de TOC (T18: 2.82%; T21: 2.42%). El miembro Mesa Quemada tiene bajos valores de contenido (0.33 a 0.45 %). La distribución normalizada de Al de contenidos de TOC en la sección Tuape es mostrada en la Figura 17.

Las concentraciones de nitrógeno total son mayores para los miembros LT y CLP (0.04 a 0.08%; 0.04 a 0.06%; respectivamente) que para los miembros CLC, LC y MQ (0.04%; 0.04%; 0.03 a 0.04%; respectivamente). Bajos valores TOC/TN son observados en los miembros LC y MQ (17 a 18; 9 a 14; respectivamente). Un ligero incremento en los valores de TOC/TN se observa en el miembro CLC (23). Valores altamente variados son mostrados por los miembros LC y MQ (17 a 72; 31 a 56; respectivamente).

### ***Importancia de valores altos de TOC/TN en la secuencia de lutitas negras***

La materia orgánica marina, usualmente tiene valores TOC/TN entre 5 y 8 (Emerson y Hedges, 1988; Meyers, 1994), sin embargo, valores altos (entre 20 y 40) son comunes en lutitas negras del Cretácico medio depositados alrededor del mundo (e.g., Rau *et al.*, 1987; Meyers, 1989; Dumitrescu y Brassell, 2006). Los altos valores también son encontrados en sedimentos modernos depositados bajo áreas de alta productividad. Verardo y MacIntyre (1994) mencionan que los valores altos indican una pérdida más rápida de nitrógeno que de carbono durante el hundimiento de materia orgánica marina de la zona fótica. En el presente estudio, la mayoría de las lutitas negras de los miembros LT y CLP muestran valores TOC/TN entre 20 y 40 (excepto una muestra cuyo valor fue de 17). De acuerdo a Van Mooy *et al.* (2002) esto sugiere que la degradación de la materia orgánica marina difiere significativamente en condiciones subóxicas y óxicas. Las zonas con deficiencia de oxígeno comúnmente están bien

desarrolladas bajo áreas de alta productividad por que los grandes flujos de materia orgánica agotan el oxígeno disuelto.

Un menor porcentaje de muestras de lutita negra de los miembros LT y CLP (T4, T18, T22; Tabla 9) muestran valores extremadamente altos de TOC/TN, lo que indica que estas muestras contienen importantes proporciones de materia orgánica de plantas terrestres. El valor TOC/TN de 81 en madera carbonizada en la muestra del Cenomaniano inferior podría indicar la presencia de tejidos de plantas terrestres (e.g., Meyers, 1994). Además, tales valores altos (entre 40 y 60) también son observados en las muestras del Cenomaniano inferior y Albiano de la secuencia del Alto Demerara localizado al norte de la Guayana Francesa, en el norte de Sudamérica (Demerara Rise) (Meyers *et al.*, 2006).

### ***Elementos traza sensibles a procesos de oxidación-reducción***

Ciertos elementos participan activamente en varios procesos geoquímicos que tienen lugar en ambientes marinos y que pueden llegar a ser enriquecidos o empobrecidos autigenicamente en sedimentos, dependiendo de la disponibilidad de oxígeno libre durante la depositación; como resultado, los patrones de distribución de tales elementos son ampliamente usados para comprender las variaciones en las condiciones paleo-redox tanto en sedimentos marinos modernos como en rocas antiguas (e.g. Calvert y Pedersen, 1993; Canet *et al.*, 2004; Algeo y Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006).

El enriquecimiento de elementos sensibles a procesos de oxidación-reducción en sedimentos ricos en carbono orgánico se relaciona principalmente a aguas anóxicas del fondo marino. Estos elementos traza pueden ser precipitados junto a sulfuros, co-precipitar con sulfuros de hierro, o ligados a la materia orgánica bajo condiciones reductoras (Brumsack, 1980, 1989; Jacobs *et al.*, 1985, 1987; Breit y Wanty, 1991; Hatch y Leventhal, 1992; Calvert y Pedersen, 1993; Piper, 1994; Nijenhuis *et al.*, 1998). Recientemente, Brumsack (2006) y Tribovillard *et al.* (2006) investigaron los parámetros ambientales confiables que controlan el enriquecimiento de elementos traza en ambientes modernos comparables (e.g. cuencas semirestringidas, regiones upwelling). El enriquecimiento de los elementos traza Mo, U y V y relaciones elementales tales como U/Th y Ni/Co tienen una importancia significativa en la investigación sedimentológica y por lo tanto se considera que son un trazador de eventos anóxicos a través del tiempo geológico. El enriquecimiento de U, V y Mo se interpreta como una firma de condiciones anóxicas y euxínicas (Algeo y Maynard, 2004).

Para el presente estudio, las concentraciones de elementos traza sensibles a los procesos de oxidación-reducción (Mo, U y V) se utilizan como parte de un enfoque multi elemental para entender los cambios paleo-redox en la sección Tuape de la Caliza Mural. Las concentraciones de elementos traza en sedimentos marinos son

generalmente normalizados para un elemento no afectado por procesos biológicos o diagenéticos (Van der Weijden, 2002; Tribovillard et al., 2006; Brumsack, 2006). El Al es usualmente considerado como un opción confiable para la normalización por lo tanto el Al fue utilizado para este estudio. Además, otros proxy redox han sido utilizados tradicionalmente, entre ellos las relaciones U/Th y Ni/Co, los cuales también son utilizados en este estudio.

### **Molibdeno**

El molibdeno (Mo) sedimentario ha sido utilizado ampliamente en estudios paleo oceanográficos como un proxy redox (Emerson y Husted, 1991; Jones y Manning, 1994; Crusius et al., 1999; Morford et al., 2001; Piper y Dean, 2002; Algeo et al., 2004), y es una practica basada en el enriquecimiento de elementos traza en ambientes marinos anóxicos tanto modernos como antiguos (Calvert y Price, 1970; Hirst, 1974; Holland, 1984). El molibdeno (VI) es un estado de oxidación estable en agua de mar óxica y es encontrado como  $MnO_4^{2-}$ . El molibdeno se puede considerar como el mejor de los elementos diagnósticos en la depositación de sedimentos en aguas marinas bajo condiciones sulfato-reductoras (Dean et al., 1997). El molibdeno es transferido fácilmente a los sedimentos por adsorción sobre sustancias húmicas y oxihidróxidos de Mn o mediante captación en solución solida con sulfuros de Fe bajo condiciones anóxicas (Berrang y Grill, 1974; Magyar et al., 1993; Morse y Luther, 1999; Adelson et al., 2001), posiblemente facilitado por la formación de las partículas reactivas tiomolibdatos (Helz et al., 1996; Erickson y Helz, 2000; Vorlicek y Helz, 2002). Bajo condiciones de reducción, los sedimentos marinos modernos están enriquecidos con Mo donde el  $H_2S$  esta presente, en el Mar Negro los sedimentos en reducción contienen 2-40 ppm y en sedimentos de "Saenich Inlet" de la Columbia Británica en Canadá, contienen entre 50-125 ppm (Crusius et al., 1996), los cuales son notablemente mayores que en concentraciones medias en lutitas normales (1 ppm) (Wedepohl, 1971, 1991) y en lutitas negras (10 ppm) (Vine y Tourtelot, 1970). Esta estrecha asociación con TOC ha sido reportada (Vine y Tourtelot, 1970), posiblemente con materia organica húmica (terrestre) (Coveney et al., 1991), y con sulfuros, especialmente pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1992).

Bajos contenidos de Mo son observados en los miembros CLC, LC y MQ (0.62 a 0.69 ppm; 0.60 a 0.65 ppm; 0.67 a 0.68 ppm; Tabla 8). Las altas concentraciones de este elemento se observaron en el miembro LT así como también las mas altas variaciones en su contenido (0.65 a 3.09 ppm). El miembro CLP muestra una ligera variación en sus contenidos de Mo (0.67 a 1.05 ppm).

## **Uranio**

La oxidación del uranio ejerce un fuerte control sobre la geoquímica marina (Barnes y Cochran, 1990). En condiciones óxicas, está presente principalmente como tricarbonato de uranio i.e. U (VI), mientras que la reducción de U (VI) a U (IV) ocurre en condiciones similares a las de Fe (III) a Fe (II) para la reducción de los rangos de valores característicos del agua marina (Klinkhammer y Palmer, 1991; Crusius et al., 1996; Zheng et al., 2000; Morford et al., 2001; Chaillou et al., 2002; McManus et al., 2005). El proceso de enriquecimiento de U es  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  difusión a partir de la columna de agua, la reacción de reducción y adsorción o precipitación como  $UO_2$  (uraninita),  $U_3O_7$  ó  $U_3O_8$  (e.g. Klinkhammer y Palmer, 1991; Crusius et al., 1996; Zheng et al., 2000; Morford et al., 2001; Chaillou et al., 2002; McManus et al., 2005). Como el proceso de enriquecimiento tiene lugar dentro de los sedimentos y no en la columna de agua, la velocidad de sedimentación y la profundidad de penetración del oxígeno pueden desempeñar un papel importante, donde las tasas de sedimentación más lentas permiten más tiempo para la difusión de iones de uranio de la columna de agua en el sedimento (Crusius y Thomson, 2000). En condiciones reductoras, la remoción de uranio de la columna de agua a los sedimentos puede acelerarse por la formación de ligandos organometálicos en ácidos húmicos (Klinkhammer y Palmer, 1991; McManus et al., 2005).

Los miembros LT y CLP muestran contenidos de U de bajos a moderados (2.12 a 5.36 ppm; 2.44 a 5.54 ppm; respectivamente). El enriquecimiento de uranio se encuentra en la parte baja del miembro LT y en la parte baja y media de el miembro CLP. Sin embargo, los miembros CLC, LC y MQ muestran bajos contenidos de U (2.30 a 2.55 ppm; 2.27 a 2.42 ppm; 1.92 a 2.51 ppm; respectivamente). Los bajos contenidos de este elemento son encontrados en sedimentos depositados condiciones oxigenadas en ambientes marinos (Somayajulu et al., 1994), mientras que sedimentos depositados en zonas de mínima oxigenación muestran altos contenidos de U (Barnes y Cochran, 1990; Klinkhammer y Palmer, 1991; Sarkar et al., 1993; Somayajulu et al., 1994; Nath et al., 1997).

Wignall y Myers (1988) propusieron el contenido de uranio autigénico como un índice de las condiciones del agua profunda en rocas sedimentarias antiguas. El contenido de uranio autigénico es calculado de la siguiente manera:  $(U \text{ autigénico}) = (U \text{ total}) - Th/3$ . Los valores de U autigénico por debajo de 2 se cree que representa condiciones depositacionales óxicas, mientras que valores por encima de 2 son indicadores de condiciones subóxicas y anóxicas (Nath et al., 1997).

En este estudio, los contenidos de U autigénico son mayores en las partes inferiores de el miembro LT (T4: 3.32 ppm) y en la parte inferior y superior de el miembro CLP (T18: 3.23 ppm T21: 3.00 ppm). Si los altos contenidos observados de U en ciertos intervalos de la sección estudiada fueron el resultado de movilización de uranio (removido del



agua marina y precipitado en partículas superficiales), entonces también debería reflejarse en la relación U/Th y contenidos de uranio autigénico.

### **Vanadio**

El vanadio está presente como V(5) en forma casi-conservativa de oxianiones de vanadato en condiciones marinas óxicas. La solubilidad del vanadio en aguas naturales, su extracción de aguas marinas y absorción sobre sedimentos son controlados principalmente por condiciones redox (Bellanca et al., 1996). El vanadio disuelto es fácilmente ligado a complejos moleculares organometálicos (Lewan y Maynard, 1982) o absorbido en materiales biogénicos (Prange y Kremling, 1985). Bajo ligeras condiciones de reducción, el V (5) es reducido a V (4) y forma iones de vanadilo  $\text{VO}_2^-$ , relacionado a especies de hidroxilos  $\text{VO}(\text{OH})_3^-$  e hidróxidos insolubles  $\text{VO}(\text{OH})_2$  que son favorecidas por la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos. Bajo condiciones altamente reducidas, la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  libre producido por la reducción de sulfato bacteriano provoca que el V se reduzca aún más a V (3), que puede ser absorbido por geoporfirinas o ser precipitado como sólido óxido  $\text{V}_2\text{O}_3$  o la fase hidróxido  $\text{V}(\text{OH})_3$  o  $\text{H}_2\text{S}$ , que compiten por inhibir iones tales como el Ni de la unión con el complejo orgánico (Breit y Wanty, 1991; Wanty y Goldhaber, 1992).

En la sección de Tuape se observan variaciones significantes en contenido de vanadio (Tabla 9). Los miembros LT, CLP y MQ muestran mayores variaciones en contenidos (88.84 a 126.04 ppm; 82.63 a 130.75 ppm; 68.03 a 90.43 ppm; respectivamente) que los miembros CLC y LC (107.01 a 125.22 ppm; 78.90 a 82.38 ppm; respectivamente).

### ***Proxys de patrones múltiples de elementos trazas***

Las lutitas negras ricas en material orgánico de edad Fanerozoica están enriquecidas en contenidos de Mo, U y V (Brumsack y Gieskes, 1983; Brumsack, 1989, 2006; Coveney et al., 1991; Sun y Puttmann, 1997; Nijenhuis et al., 1999; Warning y Brumsack, 2000; Yarincik et al., 2000; Mangini et al., 2001; Tribovillard et al., 2004; Wilde et al., 2004). Los enriquecimientos de uranio y vanadio están principalmente asociados a condiciones anóxicas a euxícas del fondo marino durante el tiempo de depositación (Hastings et al., 1996; Morford y Emerson, 1999; Mangini et al., 2001). La adsorción de Mo en sustancias húmicas es un posible mecanismo para transferir este elemento de la columna de agua en el sedimento, y bajo condiciones euxínicas, para una rápida absorción de sulfuros autigénicos/singénicos (Algeo y Maynard, 2004).

Las aproximaciones (proxys) multielementales son más confiables para el análisis de condiciones paleo-redox en lugar de un único elemento proxy (Tribovillard et al., 2006).

En este sentido, los elementos traza tales como Mo, U y V son utilizados por que son menos vulnerables a complicaciones primarias y secundarias (Tribovillard et al., 2006). La distribución de Al normalizado de contenidos de Mo, U y V de la sección Tuape se muestra en la Figura 17. En esta sección, Mo y U presentan dos cambios positivos en la parte baja de el miembro LT. Sin embargo, tales cambios positivos no se observan en la curva de vanadio. Así mismo, las curvas Mo, U y V muestran pequeños cambios positivos en la parte superior de el miembro LT (Figura 17). Para el miembro CLP, la curva del Mo muestra un pequeño cambio positivo, mientras que la curva de U muestra dos cambios positivos en la parte inferior de este miembro. En este miembro, también son notables dos cambios positivos de U; sin embargo, no muestra tales cambios positivos en la curva del V (Figura 17).

Las relaciones U/Th y Ni/Co de sedimentos marinos son considerados como índices confiables para deducir las condiciones de oxigenación del ambiente de depósito en el fondo marino (Dypvik, 1984; Wignall y Myers, 1988; Hatch y Leventhal, 1992; Jones y Manning, 1994; Rimmer, 2004; Nagarajan et al., 2007; Madhavaraju y Lee, 2009; Madhavaraju y Gonzalez-Leon, 2012). Una baja relación U/Th ( $< 0.75$ ) sugiere condiciones óxicas, mientras que altas relaciones U/Th ( $> 1.25$ ) indican condiciones anóxicas (Jones y Manning, 1994). Los miembros CLC, LC y MQ muestran menores variaciones en la relación U/Th (0.28 a 0.32; 0.31 a 0.32; 0.31 a 37; respectivamente; Figura 18), mientras que, las muestras de lutita de los miembros LT y CLP muestran grandes variaciones en esta relación (0.30 a 0.88; 0.28 a 0.80; respectivamente; Figura 18). La parte inferior del miembro LT y las partes inferior y media del miembro CLP tienen valores más altos de la relación U/Th ( $> 0.75$ ).

Las relaciones Ni/Co han sido consideradas como un indicador redox por diversos investigadores (Dypvik, 1984; Dill, 1986; Jones y Manning, 1994). Relaciones Ni/Co inferiores a 5 sugieren ambientes óxicos, mientras que relaciones por encima de 5 sugieren ambientes subóxicos y anóxicos (Jones y Manning, 1994). Variaciones significativas en contenido de níquel y cobalto son observados en las muestras de lutita de diferentes miembros de la Caliza Mural (Tabla 9). Los miembros CLC, LC y MQ muestran bajos valores de Ni/Co (3.06 a 3.64; 3.90 a 4.23; 1.60 a 2.08; respectivamente; Figura 18) mientras que los miembros LT y CLP muestran contenidos bajos a altos de Ni/Co (2.90 a 9.94; 2.97 a 6.17; respectivamente, Figura 18). La parte inferior de el miembro LT (7.13 a 9.94) y las partes inferior y media de el miembro CLP (6.12 a 6.17) contienen valores mayores de la relación Ni/Co ( $> 5$ ).

Las muestras de lutita de la sección Tuape muestran grandes variaciones en contenidos de Mo, U y V así como las relaciones Ni/Co y U/Th. El uso combinado de elementos traza y sus relaciones puede permitir distinguir los diferentes ambientes depositacionales, es decir, óxicos-anóxicos-euxínicos. Los miembros CLC, LC y MQ muestran relativamente bajos contenidos de TOC, TN, Mo, U y V y bajos valores en las relaciones Ni/Co y U/Th.

Tabla 9. Contenido de elementos y relaciones elementales para determinar condiciones REDOX.

Miembro/ Muestra No	TOC %	TN %	TOC/TN	U	V	Mo	Autigenico U	U/Th	Ni/Co	V/Cr
<b>Mesa Quemada</b>										
T24	0.33	0.04	9	1.92	68.03	0.67		0.31	2.08	1.80
T23	0.45	0.03	14	2.51	90.43	0.68	0.25	0.37	1.70	1.96
<b>Cerro La Puerta</b>										
T22	1.8	0.06	31	2.76	126.52	0.92	0.23	0.36	4.43	0.86
T21	2.42	0.05	45	5.30	82.63	0.69	3.00	0.77	6.12	0.53
T20	1.78	0.06	32	2.62	130.74	0.70		0.28	3.59	0.88
T19	1.78	0.05	34	2.64	127.54	0.67		0.31	2.97	0.86
T18	2.82	0.05	56	5.54	111.39	1.05	3.24	0.80	6.17	0.82
T17	1.9	0.06	34	2.44	115.92	0.72		0.31	2.98	0.92
<b>Los Coyotes</b>										
T15	0.73	0.04	17	2.42	78.9	0.6		0.32	3.90	1.43
T14	0.7	0.04	18	2.27	82.38	0.65		0.31	4.23	1.64
<b>Lutita Tuape</b>										
T13	1.91	0.06	30	3.90	124.99	1.30	0.89	0.43	4.78	1.04
T12	1.55	0.06	24	3.11	99.28	0.65	0.06	0.34	4.63	1.56
T11	1.73	0.06	31	2.53	88.84	0.68	0.17	0.36	3.02	0.81
T10	1.94	0.06	35	2.12	98.36	0.66	0.28	0.38	2.90	0.79
T8	1.85	0.08	24	3.08	126.04	1.00		0.30	3.51	0.88
T7	1.18	0.07	17	4.65	124.91	3.08	1.35	0.47	7.13	0.94
T6	1.28	0.07	19	4.00	106.70	2.43	0.84	0.42	4.50	1.34
T5	1.42	0.07	21	4.02	100.40	1.86	0.85	0.42	4.21	1.68
T4	3.08	0.04	72	5.36	89.06	3.09	3.32	0.88	9.94	0.69
<b>Cerro La Ceja</b>										
T2	0.85	0.04	23	2.55	125.22	0.62		0.32	3.64	1.14
T1	0.91	0.04	23	2.30	107.01	0.69		0.28	3.06	1.01

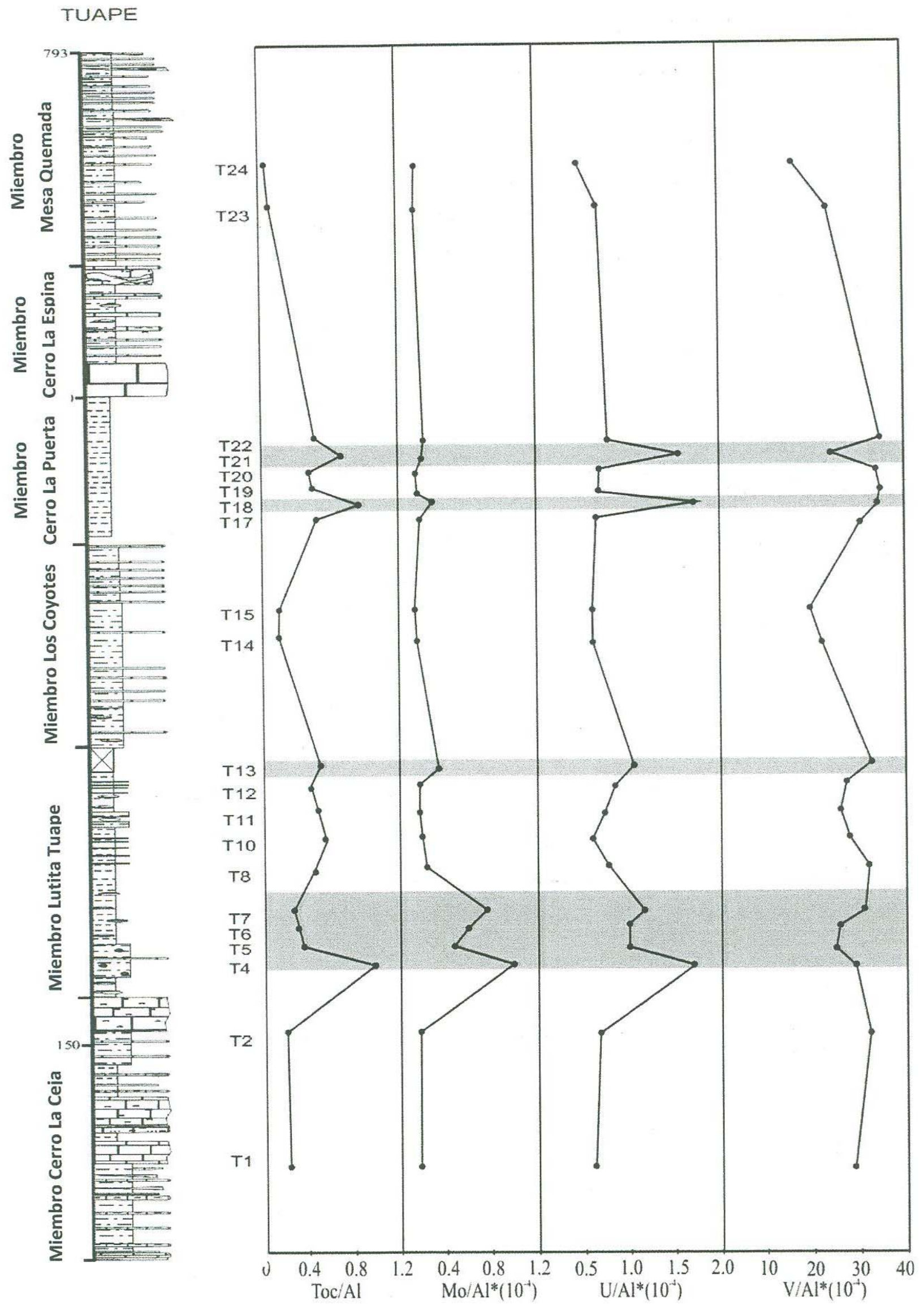


Figura 17. Relaciones TOC/Al, Mo/Al, U/Al y V/Al para determinar condiciones de oxigenación en las muestras de lutita sección Tuape.

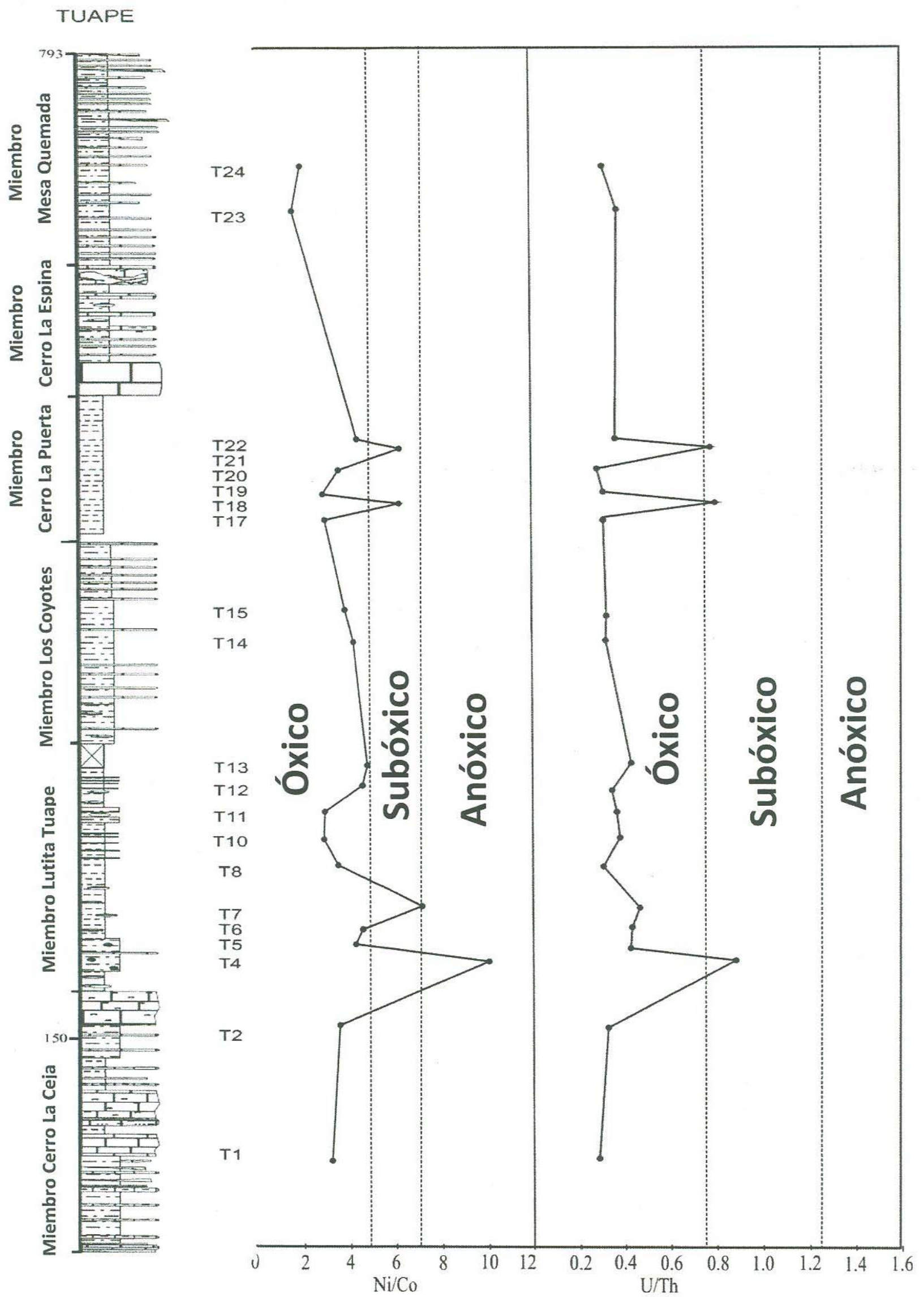


Figura 18. Relaciones Ni/Co y U/Th para determinar las condiciones de oxigenación del ambiente de depósito en el fondo marino.

## Minerales de arcilla

El estudio de minerales de arcilla es considerado como una de las herramientas más importantes para análisis de proveniencia y también proporciona información sobre la historia de sepultura de los depósitos sedimentarios (Hardy y Tucker, 1988). Los análisis de minerales de arcilla han sido utilizados por más de cuatro décadas como una ayuda para el estudio del ambiente (Keller, 1956; Griffin and Parrot, 1964; Lonnie, 1982; Hardy y Tucker, 1988). Los minerales de arcilla son por varias razones, materiales potencialmente prometedores para la documentación y resolución de la amplia gama de diferentes ambientes y reacciones genéticas. Los minerales de arcilla tienen la ventaja de estar casi obligadamente presente en secuencias sedimentarias de una amplia gama de facies. Por lo tanto, permite un monitoreo mucho mas completo de los cambios a través del tiempo y espacio (Hallam *et al.*, 1991).

Las asociaciones de los minerales de arcilla actúan como un útil indicador paleoclimático porque éstas se depositan en ambientes marinos pasados o modernos, y son heredados principalmente de masas de tierra después de la erosión de rocas primarias y pedogénesis (Chamley, 1989). La naturaleza de la asociación de arcillas en sedimentos modernos es estrechamente relacionada al contexto geodinámico, a la composición de las rocas primarias erosionadas y a la intensidad de hidrólisis la cual varía con las condiciones climáticas (Biscaye, 1965; Singer, 1984; Chamley, 1989). Las series sedimentarias antiguas, tienen que ser tomadas con especial cuidado porque el retrabajamiento de sedimentos, la diagenesis, o la autigénesis pueden transformar la composición primaria y alterar las señales paleoclimáticas (Thiry, 2000). Sin embargo, una vez que estos efectos son estimados y discriminados, los minerales de arcilla tales como la caolinita y/o la esméctica pueden ser exitosamente usados como indicadores de condiciones de humedad contra aridez para el periodo Mesozoico (Ruffell *et al.*, 2002; Pellenard y Deconinck, 2006; Schnyder *et al.*, 2006; Raucsik y Varga, 2008).

Los minerales de arcilla pueden proporcionar información valiosa sobre la proveniencia de los sedimentos, tales como las contribuciones relativas del rio y entradas eólicas, pero también puede limitar el transporte de sedimentos y procesos de depositación, así como proporcionar información sobre los regímenes de intemperismo dentro del continente (Biscaye, 1965; Petschick *et al.*, 1996; Thiry, 2000). La reconstrucción de evolución en la asociación de minerales de arcilla en la fracción de sedimentos terrestres dentro de una secuencia de margen continental puede ayudar a comprender mejor las interacciones entre el suministro de sedimentos detríticos, cambios paleoceanográficos y la variabilidad paleoclimática en las áreas de origen.

La composición mineralógica de los sedimentos de arcillas puede reflejar los efectos de diversas condiciones paleoambientales (clima, fluctuaciones en el nivel del mar, actividad tectónica así como morfología continental y de la cuenca). El estudio de estos minerales es considerado una poderosa herramienta para la interpretación de

condiciones de intemperismo y paleoclimáticas en el área de origen (Chamley, 1989; Ruffell *et al.*, 2002; Madhavaraju *et al.*, 2002; Ahlberg *et al.*, 2003; Deconinck *et al.*, 2005; Dera *et al.*, 2009;).

Varios estudios han sido dedicados a entender la relación entre arcilla marina y arcilla de suelos y han sido usados en reconstrucciones paleoclimáticas y de paleoambientes continentales (Hallam, 1984; Chamley, 1989; Hallam *et al.*, 1991; Chamley, 1997; Ruffell *et al.*, 2002). Además, otros estudios se han centrado en las arcillas minerales que revelan las fluctuaciones climáticas globales, por lo tanto, la mineralogía de arcilla ha sido usada exitosamente en las interpretaciones paleoclimáticas, particularmente de rocas del Mesozoico (Deconinck y Bernoulli, 1991; Duarte, 1998; Madhavaraju y Ramasamy, 2001; Madhavaraju *et al.*, 2002; Ruffell *et al.*, 2002; Ahlberg *et al.*, 2003; Deconinck *et al.*, 2003; Fürsich *et al.*, 2005).

En el área de estudio no se encuentran disponibles estudios detallados sobre los minerales de arcilla. Sin embargo, este estudio se llevó a cabo para entender la génesis de las arcillas y otra información relacionada. Los principales objetivos de esta parte del estudio son estimar cuantitativamente las contribuciones relativas de minerales de arcilla de la Caliza Mural en la sección Tuape, así como también explorar la relación entre las asociaciones de minerales de arcilla y las condiciones paleoclimáticas que prevalecen en los alrededores de las áreas continentales durante la depositación de esos sedimentos.

### ***Minerales de arcillas como indicadores ambientales***

Los minerales de arcilla comunes que requieren una breve discusión aquí son: caolinita, esmectita e illita. La caolinita se forma más fácilmente en condiciones intensas de lixiviación en suelos ácidos bajo una combinación climática de precipitaciones y altas temperaturas. La esmectita es formada bajo condiciones climáticas cálidas combinadas con fuertes contrastes temporales de humedad (Paquet, 1970). Aunque la formación de la esmectita hoy se lleva a cabo bajo una variedad de climas, el más importante parece ser una alternancia entre temporadas secas con una menos pronunciada (o más corta) temporada húmeda (Singer, 1984). La formación de illita probablemente no tiene importancia climática particular, sin embargo, Singer (1984) mencionó que la illita exhibiendo alta cristalinidad significa una formación ya sea en condiciones frías o secas con mínima hidrolización. Una abundancia de clorita significa un intemperismo mínimo. Entre los minerales de arcillas menores, la palygorskita parece formarse solamente bajo condiciones áridas o semi-áridas.

El transporte diferencial juega un rol importante determinando la distribución de los minerales de arcilla en los depósitos marinos, con la caolinita e illita que tienden a

depositarse relativamente cerca de la costa en aguas poco profundas, y la esmectita que tiende a establecerse como partículas más finas, en aguas más profundas, en configuraciones de altamar. Como consecuencia de esto, la proporción relativa de illita/caolinita a esmectita en depósitos cretácicos marinos de Francia y el Atlántico Norte ha sido utilizada para inferir episodios someros/regresivos y profundos/transgresivos, respectivamente (Charnley *et al.*, 1983; Deconinck *et al.*, 1985). La proporción relativa de illita y caolinita en depósitos libres de esmectita del Jurásico Europeo puede ser usada de manera similar, con altas proporciones de caolinita marcando aguas menos profundas, en condiciones más cercanas a la línea de costa (Hallam, 1975; Ruffell, 1989). Se puede observar, por lo tanto, que este factor paleogeográfico debe ser correctamente analizado al intentar la interpretación paleoclimática.

Otra posible complicación concierne a la diagénesis. Bajo condiciones de incremento de temperatura debido al entierro la esmectita tiende a convertirse en illita a través de una fase intermedia de minerales en capas mixtas (Hower *et al.*, 1976; Nadeau *et al.*, 1985). La misma conversión puede tener lugar en temperaturas de superficie bajo condiciones de repetida humectación y secado (Singer, 1988). Robinson y Wright (1987) han sugerido que algunas capas mixtas de illita/esmectita podrían producirse a partir de esmectita durante la pedogénesis. Para los depósitos cretácicos de la zona subalpina en el sureste de Francia, Deconinck y Debrabant (1985) afirmaron que la esmectita se ha transformado a illita en margas y a clorita en calizas. Finalmente hay que señalar que la esmectita puede ser enteramente de origen volcanogénico, que se deriva directamente de la meteorización de lava o ceniza, y por lo tanto no tener nada que ver con el clima. En depósitos Jurásicos y cretácicos del noroeste de Europa existen una serie de depósitos delgados de esmectita que parecen ser verdadera bentonita. Se distinguen por una serie de características: bandas de esmectita pura en medio de arcillas compuestas exclusivamente de illita y caolinita, minerales accesorios distintivos, tales como biotita, esfena y cristobalita, química rica en Mg y, raramente, fragmentos de vidrio relicto (Hallam y Sellwood, 1968; Jeans *et al.*, 1977, 1982; Pacey, 1984).

### **Metodología**

Doce muestras fueron seleccionadas de la sección de Tuape para el estudio de minerales de arcilla. Las muestras fueron preparadas siguiendo el procedimiento estándar XRD (Brindley y Brown, 1980; Moore y Reynolds, 1989). Para toda la mineralogía de las rocas las muestras fueron molidas con una maza y un mortero de ágata a  $<75\mu\text{m}$  y montados en soportes de aluminio para el análisis de difracción de rayos X. Para el análisis de estos, es utilizado el método menos agresivo de separación. Los carbonatos y materias orgánicas no fueron removidos. Cada muestra es dividida en pequeños chips o esquirlas (20mm) usando una trituradora de mandíbulas y dispersados en agua desionizada usando una sonda ultrasónica. Las



fracciones  $<2\mu\text{m}$  fueron separadas mediante asentamiento por gravedad, lavadas y concentradas por centrifugación y preparadas para difracción de rayos X (XRD) por sedimentación en portaobjetos redondos de vidrio. La concentración de la suspensión fue controlada para asegurar que el peso de la arcilla en el portaobjetos seco exceda los  $2.5\text{mg}$  por  $\text{cm}^2$ .

Las mediciones se realizaron usando un difractómetro Shimadzu XRD-6000 operando con un voltaje de  $40\text{kV}$  y una corriente de filamento de  $30\text{mA}$ , usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  y monocromador de grafito. Las muestras de arcilla fueron examinadas por XRD de la forma secada al aire, saturadas con etilenglicol (EG siglas en inglés) y después calentadas a ( $550^\circ\text{C}$ ). Comparamos los patrones producidos a partir del secado al aire con las preparaciones EG solvatadas. Todos los preparativos se midieron sobre un ángulo  $2\theta$  en un rango de  $2\text{-}70^\circ$  (secado al aire) y  $2\text{-}40^\circ$  (glicolada y calentada) en intervalos de  $0.02^\circ$  y 2 segundos de tiempo de integración. Los perfiles fueron analizados usando el software Shimadzu. Las posiciones de los picos (esparcimientos  $d$ ) se estandarizaron contra 100 picos de cuarzo tomados de  $4.26 \text{ \AA}$ . Para obtener valores estadísticamente representativos, todas las muestras fueron analizadas por duplicado. Todas las mediciones se analizaron en las mismas condiciones analíticas y calibradas usando materiales de referencia internacional (NIST 675 and NIST 640d). Todos los valores aquí obtenidos son de abundancia relativa de minerales de arcilla, es decir, la abundancia relativa particularmente de minerales de arcilla a la asociación total de minerales de arcilla de la muestra.

### **Análisis semi-cuantitativo de minerales de arcilla**

Recientemente, varios métodos han sido propuestos por diversos investigadores con el fin de encontrar la cantidad relativa de minerales de arcilla en sedimentos o rocas sedimentarias. Las especies de arcillas fueron estimadas en forma semi cuantitativa, a partir de preparaciones orientadas usando como factores, simples picos de ponderación y normalización del contenido total de arcillas siguiendo un procedimiento modificado de Pierce y Siegel (1969). Para la estimación de la zona usamos Fityk un programa para el procesamiento de datos y la curva de ajuste no lineal, sustracción simple del fondo y fácil colocación de picos y cambios de parámetros de picos.

La traza de Glicolada de XRD fue separada de la illita y esmectita en las áreas de los picos mediante el cálculo de la proporción porcentual de estas áreas. La cantidad relativa de esmectita fue calculada con la intensidad integrada del pico de glicolada  $17 \text{ \AA}$ . La cantidad relativa de illita es estimada con el área del pico  $10 \text{ \AA}$ . Multiplicado por 4. La cantidad relativa de clorita y caolinita fue calculada con la intensidad integrada del pico de glicolada  $7 \text{ \AA}$ . Multiplicado por 2. Finalmente, al calentar  $550^\circ\text{C}$  traza XRD la cantidad relativa de clorita y caolinita fue estimada.

## **Análisis de datos**

El contenido mineralógico de las muestras recolectadas de la sección Tuape se muestra en las Tablas 10 y 11. Las muestras de lutita del miembro CLC señalan los siguientes resultados de minerales de arcilla: Ilita (54%) y esmectita (37%) como los más importantes, mientras que la caolinita (9%) está presente en menores cantidades (Figura 19). La asociación de minerales no arcillosos observada en este miembro es cuarzo, feldespato y calcita. El miembro LT está compuesto en su mayoría por el ilita (40-70%). Grandes fluctuaciones se observan en los contenidos de clorita (4-40) y caolinita (14-42); el contenido de clorita disminuye hacia la parte superior de este miembro, la caolinita muestra una tendencia de incremento hacia la parte superior del mismo (Figura 19). El miembro LC muestra altos contenidos de clorita (48%) e ilita (39%), mientras que la caolinita está presente en menores cantidades (13%). El miembro CLP muestra grandes variaciones en clorita (14-67%), ilita (17-50%) y caolinita (16-46%). El miembro MQ está dominado entre ilita (30-46%) y clorita (31-40%) seguidos por caolinita (23-30%).

### **Ilita**

La respuesta de difracción de Rayos X para la ilita a menudo indica la historia diagenética y bajo grado de metamorfismo de las rocas sedimentarias (Weaver, 1960; Kubler, 1968; Dunoyer de Segonzac, 1970; Frey, 1970; Gill *et al.*, 1977; Stalder, 1979). La caolinita puede ser cambiada a ilita por diagenesis después del sepultamiento. El principal requerimiento para la alteración diagenética de caolinita a ilita es la disponibilidad de potasio adecuada (Keller, 1970).

La ilita ha sido formada principalmente por tres procesos importantes, a) degradación por lixiviación de materiales de ilita a la formación de capas expandibles (apertura de ilita), b) cristalización de ilita en la parte inferior de la zona de intemperismo, y c) mediante humedad y secado transformando de esmectita a capas de ilita. (Sarodon y Eberl, 1985).

Durante el intemperismo las rocas graníticas tienden a producir más caolinita que otros tipos de arcillas. Debido a la subsecuente diagénesis la caolinita puede ser alterada a ilita alcalina, especialmente la rica en K, por intemperismo químico en ambientes tropicales (Boles y Franks, 1979; Hower, 1981; Khoshroo y Devaraju, 1990). Además, las rocas primarias graníticas también producen menores cantidades de arcillas ilíticas (Barshad, 1966; Barnhisel y Rich, 1967; Chesworth, 1979; Fritz, 1988; Cox y Lowe, 1995).

La Ilita es uno de los primeros productos del intemperismo de rocas feldespáticas y micáceas y es estable bajo condiciones paleoclimáticas moderadas (Chaudhari y Kalita,

1985). La cantidad suficiente de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  y ambientes alcalinos son los factores favorables para la formación de illita en condiciones marinas. Los altos contenidos de  $\text{K}_2\text{O}$  y elementos ferromagnesianos en las charnockitas y la aparente retención de las altas concentraciones de álcali durante el intemperismo proporcionando las condiciones ideales para la formación de illita de las rocas madres. Además, son minerales de arcilla típicos de altas latitudes de hoy en día, indicando la predominancia de intemperismo físico durante la hidrólisis continental (Weaver, 1989).

La sección Tuape muestra altos contenidos totales de illita (Tabla 11). La parte inferior y superior de el miembro Cerro La Puerta muestran bajos contenidos de illita (32% y 17%; respectivamente).

### **Esmectita**

La ocurrencia de esmectita generalmente muestra su origen a partir de una proveniencia donde el esquema de silicatos, especialmente los minerales ferromagnesianos, domina la roca. Los minerales que contribuyen pueden ser biotita, hornblenda y piroxeno. Generalmente la esmectita es considerada como un producto de alteración de ceniza volcánica y su distribución en el piso marino refleja el volcanismo oceánico así como la composición de lodo derivado de ríos (Hardy y Tucker, 1988). La abundancia de esmectita puede variar dependiendo de las condiciones hidráulicas de los ambientes estuarios y también debido a la presencia y condiciones de intemperismo de rocas volcánicas (Grim 1968; Chamley, 1989). La condición estuarina favorece la depositación de caolinita y mantiene a la esmectita en suspensión transportándola directamente al ambiente marino.

La esmectita se encuentra presente solamente en el miembro Cerro La Ceja y la parte baja del miembro Lutita Tuape. El contenido de esmectita es más alto en el miembro CLC (37%) que en el miembro LT (6%). Este mineral de arcilla se origina principalmente de actividad volcánica o se forma durante la pedogénesis (Chamley, 1989). Además, aunque los contenidos de esmectita son altos en este miembro, hay otros minerales de arcillas presentes. La esmectita es formada bajo temporadas húmedas y climas secos e indica masas de tierra con relieves bajos y mal drenados (Ruffell *et al.*, 2002; Madhavaraju *et al.*, 2002; Fürsich *et al.*, 2005).

### **Clorita**

La clorita es comúnmente encontrada en rocas ígneas como una alteración producto de minerales máficos tales como piroxeno, anfíboles y biotita. En este ambiente la clorita puede ser una alteración retrograda metamórfica mineral de ferromagnesianos

existentes, o puede estar presente como un producto metasomático mediante la adición de Fe, Mg u otros compuestos de la masa de roca. La clorita es un mineral común asociado con depósitos minerales hidrotermales y ocurre comúnmente con epidota, sericita, adularia y minerales de sulfuro. También es un mineral metamórfico común, usualmente indicativo de un bajo grado de metamorfismo.

Los miembros LT, LC, CLP y MQ muestran cantidades considerables clorita (4-40%; 48%; 14-67%; 31-40%; respectivamente) mientras en el miembro CLC esta completamente ausente. La abundancia de clorita varía considerablemente en los miembros LT y CLP. En el miembro LT de la sección Tuape, el contenido de clorita disminuye hacia la cima de este miembro, mientras que hay un incremento de contenido de illita muy notorio. Similarmente, el miembro CLP muestra un incremento de clorita hacia la parte superior y correspondientemente el contenido de illita disminuye.

### **Caolinita**

La presencia de caolinita indica una región de origen que experimentó un intenso intemperismo en condiciones posiblemente tropicales (Biscaye, 1965) donde la precipitación abundante favorece la transferencia iónica y el desarrollo pedogénico (Leung y Lai, 1965; Millot, 1970; Wang y Chen, 1988). Las aguas de baja salinidad favorecen el asentamiento de caolinita (comparado a la esmectita) y por lo tanto las sucesiones no-marinas son comúnmente enriquecidas en caolinita (Narayana y Suresh Kumar, 1994). La abundancia de caolinita es particularmente un buen indicador del intemperismo de las masas de tierra con pendientes pronunciadas y un buen drenaje en un clima húmedo y caliente (subtropical a tropical) (Chamley, 1989; Fürsich *et al.*, 2005; Ruffell *et al.*, 2002).

Amplias variaciones de caolinita se identificaron en las muestras de lutita de la sección Tuape (9-46%; Tabla 11). El porcentaje de caolinita varía significativamente en los miembros LT y CLP (14-42%; 16-46%; respectivamente). Las variaciones mineralógicas son principalmente controladas por variaciones paleoclimáticas que influyen en el tipo de intemperismo y la intensidad de la pedogénesis (Chamley, 1989).

**Tabla 10. Tabla de contenidos porcentuales de las minerales en las muestras de lutita de la sección Tuape.**

Muestra	Cuarzo	Feldespatos (Pl+FK)	Filosilicatos	Carbonato	Óxidos	Apatito	TOTAL
T1	32.7	20.9	31.9	9.7	4.9	0.0	100
T4	31.2	23.2	30.1	9.2	5.7	0.3	100
T6	26	25.3	24	20.4	4.3	0	100
T8	25.9	26.0	22.0	20.1	3.4	0.2	100
T11	25.8	29.0	30.3	10.4	4.4	0.2	100
T13	28.0	31.4	24.4	10.4	5.1	0.1	100
T14	28.2	32.3	24.3	10.0	5.3	0.0	100
T17	27.2	27.0	24.9	15.8	5.1	0.0	100
T19	30.8	25.1	20.6	18.6	4.8	0.0	100
T21	30.6	28.1	20.2	15.3	4.9	0.2	100
T23	29.4	29.3	21.5	14.8	4.9	0.1	100
T24	27.6	27.3	22.8	17.2	5.0	0.1	100

**Tabla 11. Contenidos porcentuales de minerales de arcilla en las muestra de lutita de la sección Tuape.**

Muestra	Ilita	Clorita	Esmectita	Caolinita	Total
T1	54		37	9	100
T4	40	40	6	14	100
T6	70	10	-	20	100
T8	62	9	-	29	100
T11	54	4	-	42	100
T13	57	4	-	39	100
T14	39	48	-	13	100
T17	32	22	-	46	100
T19	50	14	-	36	100
T21	17	67	-	16	101
T23	30	40	-	30	100
T24	46	31	-	23	100

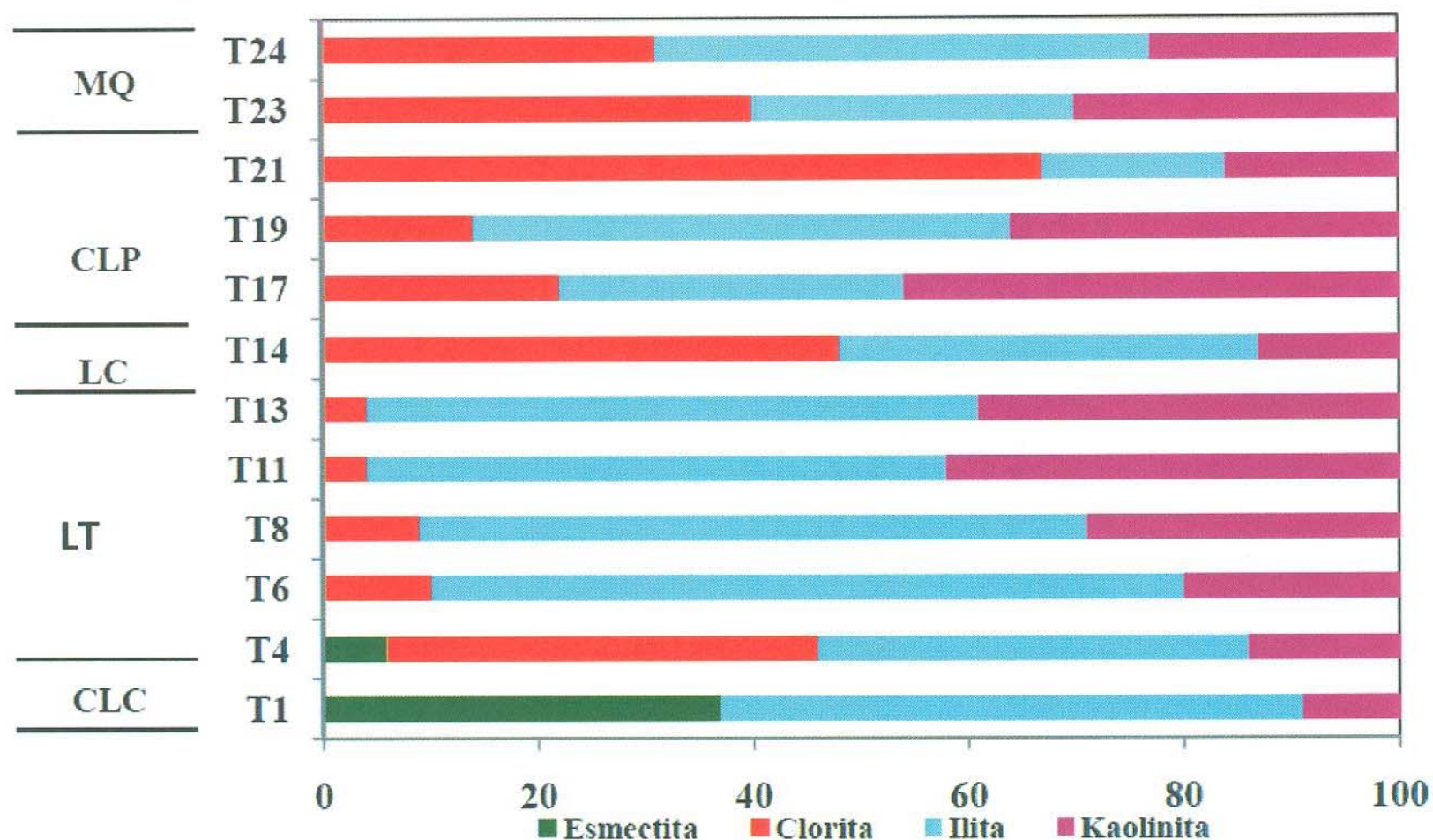


Figura 19. Variaciones mineralógicas de arcillas en las muestras de lutita de la sección Tuape.

## Minerales de arcilla como indicador paleoambiental

### Huella diagenética

En un entorno marino, los cambios en la mineralogía de la masa de roca y la fracción de arcilla pueden registrar los cambios paleoambientales y/o la sobreimpresión diagenética. Por lo tanto antes de cualquier interpretación paleoambiental, es importante estimar el impacto diagénético en la composición mineralógica de cada sección, especialmente en la asociación de fracción de arcilla. La mayoría de las formaciones de minerales de arcilla autigénica (recristalización y la formación de nuevos minerales) ocurren durante la diagénesis de entierro. Se ha demostrado que la diagénesis de entierro puede resultar en el reemplazamiento de esmeclita por clorita e ilita en las capas calcáreas e intercalaciones margosas, respectivamente, y un aumento de la proporción de la mezcla regularmente interestratificada ilita-esmeclita (I/E) con la profundidad de entierro (Chamley, 1989; Deconinck, 1993; Kübler y Jaboyedoff, 2000; Godet *et al.*, 2008). Por otra parte, la diversidad de los minerales de arcilla y la presencia de variaciones significantes (>5%) en la composición mineralógica y la ausencia de tendencias verticales continuas dentro de la sección estudiada sugieren un impacto relativamente bajo en la señal de ambiente primario por diagénesis de entierro (Duchamp-Alphonse *et al.*, 2011). Por lo tanto, las tendencias en las asociaciones de minerales de arcillas pueden ser usadas como indicadores paleoambientales.

## ***Clima vs variaciones del nivel del mar***

La formación de minerales de arcilla en suelos terrestres depende del tipo de roca y de las condiciones climáticas. La Caolinita (K) se forma preferentemente en condiciones tropicales o subtropicales (es decir, en condiciones de clima cálido y húmedo), mientras que la illita y clorita se forman en condiciones frescas a templadas y secas, con bajas condiciones de hidrólisis (Chamley, 1989). La esmectita se origina ya sea desde suelos tropicales bajo condiciones climáticas semi áridas y temporalmente contrastadas, o como producto del intemperismo de basalto con un fuerte contraste entre temporadas secas y húmedas (Chamley, 1989). La presencia o ausencia de esmectita, por lo tanto, darán ideas detalladas sobre la estacionalidad del clima.

Además del cambio climático en el continente adyacente, la composición mineralógica de la fracción detrítica en sedimentos marinos esta influenciada por variaciones en el nivel del mar (Chamley, 1989; Adatte *et al.*, 2002) y el asentamiento diferencial de los minerales de arcilla (Thiry, 2000; Godet *et al.*, 2008). Los minerales densos y gruesos como caolinita, illita y clorita se asientan preferencialmente en los ambientes marinos superficiales o poco profundos, mientras que minerales de grano fino tales como la esmectita son principalmente llevados a las cuencas afuera de la costa. Si las variaciones en el nivel del mar pudieron haber influido en la distribución de minerales de arcilla a lo largo de la sección estudiada, entonces el contenido relativamente alto de caolinita observado en los miembros LT y CLP puede estar relacionado a un gran descenso en el nivel del mar. Sin embargo, las altas cantidades de caolinita en la sección Tuape no favorecen la fase regresiva de la curva del nivel del mar de la Caliza Mural (González-León *et al.*, 2008). Por lo tanto, las variaciones observadas en las asociaciones de minerales de arcilla han sido influenciadas por cambios climáticos en lugar de cambios del nivel marino.

Los estudios en las asociaciones mineralógicas de arcilla de la sección Tuape han proporcionado información sobre los ambientes de depósito y las condiciones climáticas que prevalecieron durante el Aptiano tardío-Albiano temprano. Los minerales de arcilla derivados de rocas (illita y clorita) son dominantes en la parte inferior de los miembros LT, LC, y la parte superior de los miembros CLP y MQ. La clorita e illita se forman durante las fases iniciales de los procesos de intemperismo (Nesbitt y Young 1984, 1989; Weaver 1989; Fürsich *et al.*, 2005). Este patrón es típico de un cambio de paleoclima de caliente y húmedo (temporada) a árido o semiárido (Ruffell y Batten, 1990; Madhavaraju *et al.*, 2002). Además, la superioridad de clorita detrítica puede ser un indicio de un incremento en la influencia de la masa continental en la depositación, reflejando ambientes mas proximales (Duarte, 1998)

Se ha interpretado que la caolinita es el producto final de la degradación de la roca en el interior del continente y en los perfiles de intemperismo *in situ*. El incremento en la

concentración de caolinita indica la alta relación agua-caolinita en el área de origen, junto con un clima húmedo subtropical a tropical (Raucsik y Varga, 2008).

## Conclusiones

En la Figura 10 los miembros CLC, LT y CLP muestran una disminución de  $P_2O_5$ . La disminución de fósforo comparada con NASC puede ser explicada por poca cantidad de fases accesorio tales como apatito y monacita.

La disminución de  $Na_2O$  en las muestras de lutita del miembro CLC puede deberse a la presencia de una menor cantidad de plagioclasas, que en los otros miembros de la Caliza Mural, la mayoría de las muestras tienen una composición similar al NASC.

En el diagrama de Herron (1988), las muestras de lutita de la sección Tuape caen en el campo de wacka. Además, usando los valores de  $(SiO_2)_{adj}$  se calcula la clasificación de composición del protolito de las muestras de lutita en máfica, intermedia y félsica. La mayoría de las muestras del miembro CLC y pocas muestras del miembro LT caen en el campo composicional intermedio mientras los miembros CLP, LC, MQ y la mayoría de las muestras de LT caen entre los campos composicionales félsicos e intermedios.

Dentro de los Elementos litófilos de radio iónico grande se alcanza a observar una correlación positiva entre Rb y  $K_2O$  ( $r=0.81$ ) lo que sugiere que sus distribuciones son principalmente controladas por las arcillas minerales. Sin embargo, la ausencia de dicha correlación observada entre el Ba y  $K_2O$  ( $r=0.32$ ) indica al contrario que su distribución no fue controlada por las arcillas minerales.

En los Elementos de Alto Campo de Fuerza los miembros LT y CLP el  $Al_2O_3$  muestra una correlación positiva con Nb e Y ( $r=0.58$ ;  $r=0.54$ ; respectivamente), reflejando que estos elementos son probablemente alojados por minerales de arcillas. Además el Th muestra una fuerte correlación con  $Al_2O_3$  ( $r=0.65$ ) lo que implica que puede ser controlado por minerales de arcilla. Por último el contenido de U no muestra correlación con el contenido de  $Al_2O_3$  ( $r=-0.37$ ), indicando que este elemento no fue controlado por los minerales de arcilla, pero podría estar asociado con otras fases.

Los Elementos traza de transición V, Cr, Co y Ni en las muestras de la Caliza Mural no tienen correlación con  $Al_2O_3$  ( $r=0.13$ ,  $r=-0.43$ ,  $r=0.07$ ,  $r=-0.30$ ; respectivamente) lo cual sugiere que estos elementos no estuvieron controlados por los minerales de arcilla.

Los patrones de REE de las lutitas normalizadas con condrita están caracterizados por el enriquecimiento en LREE ( $(La/Sm)_{cn}$ : 2.46 a 7.12,  $4.81 \pm 1.22$ ,  $n=21$ ,  $_{cn}$  referencia a los valores de condrita normalizados), una relativamente plana HREE ( $(Gd/Yb)_{cn}$ : 1.23 – 1.72,  $1.35 \pm 0.13$ ,  $n=21$ ) y una anomalía negativa significativa de Eu ( $Eu/Eu^*$ : 0.56 a 0.73,  $0.65 \pm 0.05$ ,  $n=21$ ).



Las concentraciones de los elementos tierras raras y sus relaciones mostradas en las Tablas 6 y 7 los miembros LT y CLP muestran amplias variaciones en contenidos de  $\Sigma$ REE, lo cual sugiere que las amplias variaciones observadas en los contenidos de  $\Sigma$ REE entre los dos diferentes miembros de la Caliza Mural podrían ser debido a una variación composicional. En este estudio, los contenidos de  $\Sigma$ REE son positivamente correlacionados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sugiriendo que los contenidos de  $\Sigma$ REE en las muestras están controlados principalmente por las arcillas minerales.

El Europio no es fraccionado ya sea durante el intemperismo o la diagénesis en relación con otros elementos vecinos (McLennan, 1989) y el incremento de la anomalía de Eu en estas muestras de lutita revela el aporte de las rocas fuentes con una pronunciada anomalía negativa de Eu.

En la Tabla 4 los valores de CIA del presente estudio son mas altos que los valores promedio del NASC Por lo tanto, los valores observados de CIA en las muestras indican una intensidad moderada de intemperismo químico en las rocas madre. Los valores de PIA son consistentes con los valores de CIA indicando que estos sedimentos han sido sometidos a una intensidad moderada de intemperismo químico.

Las posiciones de las muestras en la Figura 13, así como sus valores de CIA y PIA mostrados en la Tabla 4, indican que estos sedimentos han sido generados de una roca madre de la corteza continental superior (e.g., granodiorita y granito) afectados por una intensidad moderada del intemperismo químico.

En el diagrama Zr/Sc-Th/Sc, todas las lutitas fueron graficadas a lo largo de la tendencia composicional 1 con la mayoría de las muestras reunidas cerca de la composición NASC sugiriendo la mínima o la menor influencia de clasificación mineral. La relación Zr/Sc en los miembros CLC, LC y MQ muestra variaciones menores que para las lutitas de LT y CLP lo que sugiere ligeras variaciones en las concentraciones de zircón en los diferentes miembros de la Caliza Mural.

Además, variaciones similares se encuentran también en la relación  $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sugiriendo que el empobrecimiento de contenido de Zr, particularmente en algunas muestras (T13, T19 y T21) podría ser debido a una menor concentración de circón mineral.

Las relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  en las muestras de la Caliza Mural, se encuentran en el rango de 16 a 22, sugiriendo que estos sedimentos derivan predominantemente de una roca félsica.

Dado que las altas concentraciones de Cr (>150) y Ni (>100) y una baja relación Cr/Ni (entre 1.3 y 1.5) son indicadores de algún componente ultramáfico en las regiones de origen, los bajos valores de Cr y Ni y las altas relaciones Cr/Ni en las muestras estudiadas de la sección Tuape indican una ausencia de materiales ultramáficos en la región de origen.

La correlación positiva entre Zr y HREE en los miembros estudiados de la Caliza Mural, lo que sugiere que la concentración de circón tiene alguna influencia en las HREE en las muestras de la Caliza Mural.

Las rocas analizadas en este estudio tienen patrones fraccionados de REE condrita-normalizada, anomalías negativas de Eu, LREE fraccionada, y patrones planos de HREE de condrita-normalizada, dichos patrones de REE sugieren que el área fuente original fue de composición intermedia.

En la grafica  $Eu/Eu^*$  y  $Gd_{cn}/Yb_{cn}$ , las muestras de lutita caen en el campo de post-Arqueano, lo cual indica que estas rocas sedimentarias fueron en gran parte contribuidas por rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas de edad post-Arqueana expuestas en áreas circundantes.

En este estudio, los valores de las relaciones mostradas en la Tabla 8 para los miembros CLC, LT, LC, CLP y MQ, están entre los valores para sedimentos derivados de composición félsica e intermedia.

La variabilidad de TOC mostrada en la Tabla 9 es probablemente el registro de variaciones de acumulación de materia orgánica en relativamente corto plazo en estos miembros. Altos valores de TOC/TN ocurren en la base de los miembros LT y CLP (T4: 72; T18: 56; respectivamente). Por lo tanto, los altos valores observados de TOC/TN en los miembros LT y CLP sugieren que fueron depositados en asociación con el empobrecimiento de oxígeno que se había desarrollado en condiciones de alta productividad. Un menor porcentaje de muestras de lutita negra de los miembros LT y CLP (T4, T18, T22; Tabla 9) muestran valores extremadamente altos de TOC/TN, lo que indica que estas muestras contienen importantes proporciones de materia orgánica de plantas terrestres.

Las altas relaciones U/Th observadas y los contenidos de uranio autigénico en los miembros LT y CLP (Tabla 9) indican las fluctuaciones en las condiciones en las condiciones redox (óxicas a subóxicas/anóxicas) durante la depositación de esas rocas sedimentarias.

Los miembros LT, CLP y MQ muestran mayores variaciones en contenidos que los miembros CLC y LC (Tabla 9). La fluctuación en valores de V en la sección Tuape puede ser debido a variaciones de las condiciones ambientales.

Dado que los miembros CLC, LC y MQ muestran menores variaciones en la relación U/Th mientras que, las muestras de lutita de los miembros LT y CLP muestran grandes variaciones en esta relación se puede suponer que las fluctuaciones en la relación U/Th se deben principalmente a variaciones en el nivel de oxigenación de condiciones óxicas a anóxicas.

Los miembros CLC, LC y MQ muestran bajos valores de Ni/Co mientras que los miembros LT y CLP muestran contenidos bajos a altos de Ni/Co (Tabla 9), al igual que la relación U/Th las variaciones observadas en la relación Ni/Co sugieren que la fluctuación de esta relación son principalmente debido a variaciones en el nivel de oxigenación de condiciones óxicas a anóxicas.

Los miembros CLC, LC y MQ muestran relativamente bajos contenidos de TOC, TN, Mo, U y V y bajos valores en las relaciones Ni/Co y U/Th lo cual sugiere que estas lutitas fueron depositadas bajo condiciones óxicas. Los miembros LT y CLP muestran contenidos relativos de bajos a moderados de TOC, TN, Mo, U y V y las relaciones elementales sugieren que la cuenca depositacional experimentó grandes fluctuaciones en niveles de oxígeno durante la depositación estos miembros, lo que resultó en las variaciones en las condiciones depositacionales (óxica-disóxica-anóxicas).

La abundancia de arcilla ilita (mostrada en la Tabla 11) en las muestras estudiadas sugiere que el intemperismo físico fue dominante sobre el intemperismo químico donde las arcillas minerales derivadas de las rocas son más abundantes que las arcillas minerales derivadas de los suelos.

La esmectita se encuentra presente solamente en el miembro Cerro La Ceja y la parte baja del miembro Lutita Tuape. Además, aunque los contenidos de esmectita son altos en este miembro, hay otros minerales de arcillas presentes, lo que sugiere que o bien se retrabajo de arcillas volcánicas o de esmectita pedogénica. La esmectita es formada bajo temporadas húmedas y climas secos e indica masas de tierra con relieves bajos y mal drenados (Ruffell *et al.*, 2002; Madhavaraju *et al.*, 2002; Fürsich *et al.*, 2005).

Las asociaciones mineralógicas de arcillas (ilita-clorita-caolinita-esmectita) han proporcionado información sobre los ambientes de depositación y condiciones climáticas que prevalecieron durante el Aptiano tardío- Albiano temprano. Durante el Aptiano tardío, el área de origen experimentó un clima caliente con alternancia de temporadas húmedas y secas, mostrados por la dominancia de esmectita e ilita en el miembro CLC de la Caliza Mural.

Los minerales de arcilla derivados de rocas (ilita y clorita) son dominantes en la parte inferior de los miembros LT y LC y en la parte superior de los miembros CLP y MQ, lo cual sugiere la predominancia de intemperismo físico sobre intemperismo químico y por lo tanto la región de origen experimentó condiciones climáticas áridas o semiáridas. La dominancia de ilita y clorita en las rocas sedimentarias indica una relativamente rápida erosión del área de proveniencia (Fürsich *et al.*, 2005). Este patrón es típico de un cambio de paleoclima de caliente y húmedo (temporada) a árido o semiárido (Ruffell y Batten, 1990; Madhavaraju *et al.*, 2002).

El incremento repentino en contenido de caolinita en la parte superior del miembro LT y la parte inferior del miembro CLP es notorio en la sección Tuape. , sugiere un cambio en el intemperismo del área de origen de climas estacionales al intemperismo químico. La presencia de caolinita indica una región de origen que experimenta un intemperismo intenso posiblemente bajo condiciones tropicales (Biscaye, 1965) donde un aumento en las precipitaciones favorece la transferencia iónica y el desarrollo pedogénico de la caolinita (Leung y Lai, 1965; Millot, 1970; Wang y Chen, 1988).

La aparición de ambas arcillas minerales (derivada de las rocas y del suelo) en la parte superior del miembro LT y la parte inferior del miembro CLP sugiere un clima subtropical caliente y húmedo (temporal).

Amplias variaciones de caolinita se identificaron en las muestras de lutita de la sección Tuape. Las variaciones mineralógicas son principalmente controladas por variaciones paleoclimáticas que influyen en el tipo de intemperismo y la intensidad de la pedogénesis (Chamley, 1989).

En la sección estudiada, la mezcla regular I/E está completamente ausente lo que indica una huella diagenética significativamente inferior (Godet *et al.*, 2008). ). Por otra parte, la diversidad de los minerales de arcilla y la presencia de variaciones significantes en la composición mineralógica y la ausencia de tendencias verticales continuas dentro de la sección estudiada sugieren un impacto relativamente bajo en la señal de ambiente primario por diagénesis de entierro (Duchamp-Alphonse *et al.*, 2011). La dominancia de illita y clorita en las rocas sedimentarias indica una relativamente rápida erosión del área de proveniencia (Fürsich *et al.*, 2005). Este patrón es típico de un cambio de paleoclima de caliente y húmedo (temporada) a árido o semiárido (Ruffell y Batten, 1990; Madhavaraju *et al.*, 2002).

## Referencias Citadas

- Adatte, T., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002, Late Cretaceous to early Paleocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 178, 165–196.
- Adelson, J. M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001, Reconstructing the rise of recent coastal anoxia: Molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 237–252.
- Ahlberg, A., Olsson, I., Šimkevičius, P., 2003, Triassic–Jurassic weathering and clay mineral dispersal in basement areas and sedimentary basins of southern Sweden. *Sediment. Geol.* 161, 15–29.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004, Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* 206, 289–318.
- Algeo, T. J., Schwark, L., Hower, J.C., 2004, High-resolution geochemistry and sequence stratigraphy of the Hushpuckney Shale (Swope Formation, eastern Kansas): Implications for climato-environmental dynamics of the Late Pennsylvanian Midcontinent Seaway. *Chem. Geol.*, 206, 259–288

- Anderson, T. H., Shmidt, V. A., 1983, The evolution of Middle America and the Gulf of Mexico Caribbean Sea region during Mesozoic time. *Geol. Soc. America Bull.*, 94, 941-966.
- Andersson, P.O.D., Worden, R.H., Hodgson, D.M., Flint, S., 2004, Provenance evolution and chemostratigraphy of a Palaeozoic submarine fan-complex: Tanqua Karoo Basin, South Africa. *Mar. Petrol. Geol.* 21, 555-577.
- Armstrong-Altrin, J. S., 2009, Provenance of sands from Cazones, Acapulco, and Bahía Kino beaches, México. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 26, 764-782.
- Armstrong-Altrin, J. S., Lee, Y. I., Verma, S. P., Ramasamy, S., 2004, Geochemistry of sandstone from the upper Miocene Kudankulam formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Jour. Sed. Res.*, 74, 285-297.
- Armstrong-Altrin, J.S., Verma, S.P., 2005, Critical evaluation of six tectonic setting discrimination diagrams using geochemical data of Neogene sediments from known tectonic settings. *Sediment. Geol.* 177, 115-129.
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Kasper-Zubillaga, J.J., Carranza-Edwards, A., Garcia, D., Eby, N., Balaram, V., Cruz-Ortiz, N.L., 2012. Geochemistry of beach sands along the western Gulf of Mexico, Mexico: implication for provenance. *Chem. Erde/Geochem.* 72, 345-362.
- Armstrong-Altrin, J.S., Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Rosalez-Hoz, L., Lee, Y.I., Balaram, V., Adriana Cruz-Martínez, A., Avila-Ramírez, G., 2013, Geochemistry of the Jurassic and Upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, eastern Mexico: Implications for source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *Comp. Rendus Geosci.* 345, 185-202.
- Baioumy, H.M., Ismael, I.S., 2010, Factors controlling the compositional variations among the marine and non-marine black shales from Egypt. *Int. Jour. Coal Geol.*, 83, 35-45.
- Bakkiaraj, D., Nagendra, R., Nagarajan, R., Armstrong-Altrin, J.S., 2010, Geochemistry of sandstones from the Upper Cretaceous Sillakkudi Formation, Cauvery Basin, southern India: implication for provenance. *Jour. Geol. Soc. India*, 76, 453-467.
- Barnes, U.C., Cochran, J.R., 1990, Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance: *Earth Planet. Sci. Letters*, 97, 94-101.
- Bau, M., 1991, Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, 93, 219-230.
- Bau, M., 1996, Control on fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Miner. Petrol.*, 123, 323-333.
- Bellanca, A., Msetti, D., Neri, R., 1997, Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian-Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy); assessing REE sensitive to environmental changes. *Chem. Geol.*, 141, 141-152.
- Berrang, P. G., Grill, E.V., 1974, The effect of manganese oxide scavenging on molybdenum in Saanich Inlet, British Columbia, *Mar. Chem.*, 2, 125-148.
- Bilodeau, W. L., 1982, Tectonic models for Early Cretaceous rifting in southeastern Arizona. *Geology* 10, 466-470.
- Bilodeau, W. L., 1986, The Mesozoic Mogollon highlands, Arizona: an Early Cretaceous rift shoulder. *Jour. Geol.*, 94, 724-735.
- Biscaye, B.E., 1965, Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.* 76, 803-832.
- Bodin, S., Godet, A., Matera, V., Steinmann, P., Vermeulen, J., Gardin, S., Adatte, T., Coccioni, R., Föllmi, K. B., 2007, Enrichment of redox-sensitive trace metal (U, V, Mo, As) associated with the late Hauterivian Faraoni oceanic anoxic event. *Int. Jour. Earth Sci.*, 96, 327-341.
- Bout-Roumzeilles, V., Combourieu Nebout, N., Peyron, O., Cortijo, E., Landais, A., Masson-Delmotte, A., 2007, Connection between South Mediterranean climate and North African

- atmospheric circulation during the last 50,000 yr BP North Atlantic cold events. *Quat. Sci. Rev.*, 26, 25–28.
- Breit, G.N., Wanty, R.B., 1991, Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis: *Chemical Geology*, 91, 83-97.
- Brumsack, H. J. (1989), Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea, *Geol. Rundsch.*, 78, 851–882.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, London. 495 p.
- Brumsack, H-J, 2006, The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 232, 344–361
- Brumsack H-J, Gieskes JM ,1983, Interstitial water trace-element chemistry of laminated sediments of the Gulf of California (Mexico). *Mar. Chem.*, 14, 89–106
- Burst, J.F.J., 1959, Postdiagenetic clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocene. *Proc. 6th Natl. Clay Conf.*, 327– 341.
- Campos-Alvarez, N.O., Roser, B.P., 2007, Geochemistry of black shales from the Lower Cretaceous Paja Formation, Eastern Cordillera, Colombia: Source weathering, provenance, and tectonic setting. *Jour. South Amer. Earth Sci.*, 23, 271-289.
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Belyatsky, B.V., 2004, Geochemical evidences of sedimentary-exhalative origin of the shale-hosted PGE-Ag-Au-Zn-Cu occurrences of the Prades Mountains (Catalonia, Spain): Trace-element abundances and Sm-Nd isotopes. *Jour. Geochem. Exp.*, 82, 17–33.
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993, Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: implications for the geological record. *Mar. Geol.*, 113, 67–88.
- Calvert, S.E., Price, N.B., 1972, Diffusion and reaction profiles of dissolved manganese in the pore waters of marine sediments: *Earth Planet. Sci. Letters*, 16, 245-259.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J., Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.*, 80, 41–59.
- Chamley, H., 1989, *Clay Sedimentology*. Springer Verlag, Berlin
- Chamley, H., 1997, Clay mineral sedimentation in the ocean. In: Paquet, H., Clauer, N. (Eds.), *Soils and Sediments. Mineralogy and Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, pp. 269–302. New York.
- Chaudhri, S., Kalitha, C. K., 1985, X-ray study of clay mineralogy of the Krol Formation of the Mussoorie Hills, Kumaon Himalaya. *Ind. Jour. Earth Sci.*, 12, 239–248.
- Condie, K.C., Lee, D, Farmer, G.L., 2001, Tectonic setting and provenance of the eoproterozoic Uinta Mountain and Big Cottonwood Groups northern Utah: constraints from geochemistry, Nd isotopes, and detrital modes. *Sed. Geol.*, 141-142, 443-464.
- Condie, K.C., Wronkiewicz, D.J., 1990, A new look at the Archean-Proterozoic boundary: Sediments and the tectonic setting constraint, *in* Naqvi, S.M. (ed.), *Precambrian Continental Crust and its Economic Resources*: Elsevier, Amsterdam, 61-84.
- Coney, P. Y., 1979, Mesozoic-Cenozoic Cordilleran plate tectonics. In: Smith, R. B., Eaton, G. P., ed. *Cenozoic tectonic and regional geophysics of the western Cordillera*. *Geol. Soc. America Memoir*, 152, 33-50.
- Coveney, J.R.M., Lynn Watney, W., Maples, C.G., 1991, Contrasting depositional models for Pennsylvanian black shale discerned from molybdenum abundances. *Geology* 19,147–150
- Cox, R., Lowe, D. R., 1995, Controls on sediment composition on a regional scale: a conceptual review. *Jour. Sed. Res.*, A65, 1-12.
- Cox, R., Low, D.R., Cullers, R.L., 1995, The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2919-2940.

- Crusius, J., Thomson, J., 2000, Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2233–2242.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996, Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 145, 65–78.
- Crusius, J., Pedersen, T.F., Calvert, S.E., Cowie, G.L., Oba, T., 1999, A 35 kyr geochemical record from the Sea of Japan of organic matter flux variations and changes in intermediate water oxygen concentrations, *Paleoceanography*, 14, 248–259.
- Cullers, R.L., 1994, The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4955–4972.
- Cullers, R.L., 1995, The controls on the major and trace element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountain region, Colorado, USA. *Chem. Geol.*, 123, 107–131.
- Cullers, R.L., 2000, The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian – Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51, 181–203.
- Cullers, R.L., 2002, Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chem. Geol.*, 191, 305–327.
- Cullers, R.L., Podkovyrov, V.N., 2000, Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Res.* 104, 77–93.
- Culler, R.L., Stone, J., 1991, Chemical and mineralogical comparison of the Pennsylvanian Mountain, Colorado, U.S.A. (an uplifted continental block) to sedimentary rocks from other tectonic environments. *Lithos*, 27, 115–131.
- Cullers, R.L., Barrett, T., Carlson, R., Robinson, B., 1987, Rare earth element and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA: *Chem. Geol.*, 63, 275–297.
- Cullers, R.L., Basu, A., Suttner, L., 1988, Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA: *Chem. Geol.*, 70, 335–348.
- Cullers R. L., Chaudhuri S., Kilbane N., Koch R., 1979, Rare earths in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the USA. *Geochim Cosmochim Acta*, 43, 1285–1302.
- DaPeng, L., YueLong, C., Zhong, W., Yu, L., Jian, Z., 2012, Paleozoic sedimentary record of the Xing-Meng Orogenic Belt, Inner Mongolia: implications for the provenances and tectonic evolution of the Central Asian Orogenic Belt. *Chinese Sci. Bull.* 57 (7) 776–785.
- Dean, W.E., Gardner, J.V., Piper, D.Z., 1997, Inorganic geochemical indicators of glacial–interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4507–4518.
- Deconinck, J.F., Beaudoin, B., Chamley, H., Joseph, P., Raoult, J.F., 1985, Contrôles tectonique, eustatique et climatique de la sédimentation argileuse du domaine subalpin français au Malm-Crétacé. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique*, 26, 311 – 320.
- Deconinck, J.-F., Bernoulli, D., 1991, Clay mineral assemblages of Mesozoic pelagic and flysch sediments of the Lombardian Basin (Southern Alps): implications for palaeotectonics, palaeoclimate and diagenesis. *Geol. Rundsch.*, 80, 1–17.

- Deconinck, J.-F., Hesselbo, S.P., Debuisser, N., Averbuch, O., Baudin, F., Bessa, J., 2003, Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). *Geol. Rundsch.*, 92, 255–266.
- Deconinck, J.F., Amedro, F., Baudin, F., Godet, A., Pellenard, P., Robaszynski, F., Zimmerlin, I., 2005, Late Cretaceous palaeoenvironments expressed by the clay mineralogy of Cenomanian - Campanian chalks from the east of the Paris Basin. *Cre. Res.*, 26, 171–179.
- Deepthi, K., Natesan, U., Muthulakshmi, A.L., Ferrer, V.A., Venugopalan, V.P., Narasimhan, S.V., 2012, Geochemical characteristics and depositional environment of Kalpakkam, Southeast coast of India. *Environ. Earth Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-012-2065-5>.
- Dera, G., Pellenard, P., Neige, P., Deconinck, J.F., Pucéat, E., Dommergues, J.L., 2009, Distribution of clay minerals in Early Jurassic Peritethyan seas: palaeoclimatic significance inferred from multiproxy comparisons. *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 271, 39–51.
- Dickinson, W. R., 1989, Cretaceous strata of southeastern Arizona. In Jenney, J. P., Reynolds, S.J., Ed, *Geological Evolution of Arizona*. Arizona Geol. Soc. Digest, 17, 447-462.
- Dickinson, W. R., Klute, M. A., Swift, P. N., 1986, The Bisbee basin and its bearing on late Mesozoic paleogeographic and paleotectonic relations between the cordilleran and Caribbean regions, *in* Abbott, P. L., ed., *Cretaceous Stratigraphy of Western North America*. SEPM, Field-Trip Guidebook Pacific Section, 51-62.
- Dill, H., 1986, Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (northern Bavaria-Federal Republic of Germany): *Eco. Geol.*, 81, 889-903.
- Dou, Y., Yang, S., Liu, Z., Clift, P.D., Yu, H., Berne, S., Shi, X., 2010, Clay mineral evolution in the central Okinawa Trough since 28 ka: Implications for sediment provenance and paleoenvironmental change. *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 288, 108–117.
- Duarte, L.V., 1998, Clay minerals and geochemical evolution in the Toarcian–Lower Aalenian of the Lusitanian Basin (Portugal). *Cuad. Geol. Ibér.* 24, 69–98.
- Duchamp-Alphonse, S., Fiet, N., Adatte, T., Pagel, M., 2011, Climate and sea-level variations long the northwestern Tethyan margin during the Valanginian C-isotope excursion: mineralogical evidence from the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 302, 243–254
- Dumble, E. T., 1902, Notes of geology of southeastern Arizona. *Amer. Ins. Min. Engineer Transaction*, 31, 696-715.
- Dunoyer de Segonzac, G., 1970, The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentol.*, 15, 281–346.
- Dypvik, H., 1984, Geochemical compositions and depositional conditions of Upper Jurassic and Lower Cretaceous Yorkshire clays, England: *Geol. Mag.*, 121, 489-504.
- Eggins, S.M., Woodhead, J.D., Kinsley, L.P.J., Mortimer, G.E., Sylvester, P., McCulloch, M.T., Hergt, J.M., Handler, M.R., 1997, A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardization: *Chem. Geol.*, 134, 311-326.
- Elderfield, H., 1988, The oceanic chemistry of the rare Earth elements. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, p. 105-126.
- Elderfield, H., Graves, M. J., 1982, The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214-219.
- Emerson, S., Hedges, J.I., 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography*, 3, 621–634.
- Emerson, S.R., Husted, S.S., 1991, Ocean anoxia and the concentration of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.*, 34, 177–196.
- Erickson, B.E., Helz, G.R., 2000, Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1149–1158.



- Etemad-Saeed, N., Hosseini-Barzi, M., Armstrong-Altrin, J.S., 2011, Petrography and geochemistry of clastic sedimentary rocks as evidence for provenance of the Lower Cambrian Lalun Formation, Posht-ebadam block, Central Iran. *Jour. Afr. Earth Sci.*, 61, 142–159.
- Fadipe, O.A., Carey, P.F., Akinlua, A., Adekola, S.A., 2011, Provenance, diagenesis and reservoir quality of the Lower Cretaceous sandstone of the Orange Basin, South Africa. *South. Afr. Jour. Geol.*, 114, 433–448.
- Fatima, S., Khan, M.S., 2012, Petrographic and geochemical characteristics of Mesoproterozoic Kumbalgarh clastic rocks, NW Indian shield: implications for provenance, tectonic setting, and crustal evolution. *Int. Geol. Rev.*, 54, 1113–1144.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995, Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921–924.
- Fedo, C.M., Eriksson, K., Krogstad, E.J., 1996, Geochemistry of shales from the Archean (~3.0 Ga) Buhwa Greenstone Belt, Zimbabwe: Implications for provenance and source-area weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1751–1763.
- Feng, R., Kerrich, R., 1990, Geochemistry of fine-grained clastic sediments in the Archean Abitibi greenstone belt, Canada: implications for provenance and tectonic setting. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1061–1081.
- Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Tan, F., Feng, X., 2010, REE geochemistry of marine oil shale from the Changshe Mountain area, northern Tibet, China. *Int. Jour. Coal Geol.*, 81, 191–199.
- Fürsich, F.T., Singh, I.B., Joachimski, M., Krumm, S., Schlirf, M., Schlirf, S., 2005, Palaeoclimate reconstructions of the Middle Jurassic of Kachchh (western India): an integrated approach based on palaeoecological, oxygen isotopic, and clay mineralogical data. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 217, 289–309.
- Gallet, S., Jahn, B., Van Vliet Lanoë, B., Dia, A., Rossello, E., 1998, Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth Planet. Sci. Letters*, 156, 157–172.
- Garcia, D., Fontelles, M., Moutte, J., 1994, Sedimentary fractionations between Al, Ti, and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites: The *Jour. Geol.*, 102, 411–422.
- García y Barragán, J.C., Jacques-Ayala, C., 2011, Estratigrafía del Cretácico de Sonora, México, *in* Calmus, Thierry, ed., *Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 118, cap. 5, 113–199.*
- Garver, J.I., Royce, P.R., Smick, T.A., 1996, Chromium and nickel in shale of the Taconic Foreland: a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Jour. Sed. Res.*, 66, 100–106.
- Ghosh, S., Sarkar, S., Ghosh, P., 2012, Petrography and major element geochemistry of the Permo-Triassic sandstones, central India: implications for provenance in an intracratonic pull-apart basin. *Jour. Asian Earth Sci.*, 43, 207–240.
- Gibbs, A.K., Montgomery, D.W., O'Day, P.A., Ersler, E.A., 1986, The Archean-Proterozoic transition: evidence from geochemistry of metasedimentary rocks of Guyana and Montana. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2125–2141.
- Girty, G.H., Hanson, A.D., Knaack, C., Johnson, D., 1994, Provenance determined by REE, Th, Sc analyses of metasedimentary rocks, Boyden Cave Roof Pendant, Central Sierra Nevada, California. *Jour. Sed. Res.*, B64, 68–73.
- Godet, A., Bodin, S., Adatte, T., Föllmi, K., 2008, Platform-induced clay-mineral fractionation along northern Tethyan basin-platform transect: implications for the interpretation of Early Cretaceous climate change (Late Hauterivian-Early Aptian). *Cre. Res.*, 29, 830–847.
- González-León, C. M., 1978, *Geología del área de Arizpe, Sonora centroseptentrional*. BS thesis, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 71p.

- González-León, C. M., 1994, Early Cretaceous tectono- sedimentary evolution of the southwestern margin of the Bisbee basin. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 11, 139-146.
- González-León, C. M., Jacques-Ayala, C., 1990, Paleogeografía del Cretácico Inferior en Sonora. In: Meinburg, P. (Ed.), *Contribuciones al Cretácico de México y América Central*; Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias de la Tierra, Actas 4, 125-152.
- González-León, C. M., Róldan-Quintana, J., 1991, Studies on the Mesozoic of Sonora and Adjacent Areas. *Geol. Soc. America, Sp.l Pap.*, 301, 49-57.
- González-León, C. M., Lucas, S. G., 1995, Stratigraphy and paleontology of the Early Cretaceous Cerro de Oro Formation, central Sonora. In: Jacques-Ayala, C., González-León, M. C., Róldan-Quintana, J. (Ed). *Studies on the Mesozoic of Sonora and Adjacent Areas. Geol. Soc. America, Spl. Pap.*, 301, 41-47.
- González-León, C. M., Scott, R. W., Löser, H., Lawton, T. F., Robert, E., Valencia, V. A., 2008, Upper Aptian- Lower Albian Mural Formation: Stratigraphy, biostratigraphy and depositional cycles on the Sonoran shelf, northern México. *Cre. Res.*, 29, 249-266.
- Govindaraju, K., 1994, Compilation of working values and descriptions for 383 Geostandards. *Geostand, Newsletter*, 18, 1-158.
- Grijalva-Noriega, J., 1991, Sobre el Cretácico Temprano en Sonora y áreas adyacentes: *Boletín del Departamento de Geología, Universidad de Sonora*, 8, 1-18.
- Grijalva-Noriega, J., 1994, *Estratigrafía y sedimentología de la Formación Cintura del área de San Marcos, noreste de Sonora México*: Hermosillo, Sonora, Universidad de Sonora, tesis de maestría, 89 p.
- Grijalva-Noriega, J., 1996, Cintura Formation – an Early Cretaceous deltaic system in Northeastern Sonora, Mexico. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 13, 129-139.
- Grim, R. E. 1968. *Clay mineralogy*, 600 p. (McGraw-Hill, New York).
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A., Korotev, R. L., 1984, The "North American shale composite": Its compilation, major and trace elements characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2469-2482.
- Gupta, S., Banerjee, R., Babu, P.V.R., Parihar, P.S., Maithani, P.B., 2012. Geochemistry of Uraniferous Banganapalle Sediments in the western part of Palnad Sub-basin, Andhra Pradesh: implications on Provenance and Paleo-weathering. *Gondwana Geol. Mag. Spec.*, 13, 1-14.
- Hallam, A., 1975, *Jurassic Environments*. Cambridge University Press, Cambridge. 269 p.
- Hallam, A., 1984, Continental humid and arid zones during the Jurassic and Cretaceous. *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 47, 195-223.
- Hallam, A., Grose, J.A., Ruffell, A.H., 1991, Palaeoclimatic significance of changes in clay mineralogy across the Jurassic-Cretaceous boundary in England and France. *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 81, 173-187
- Hardy, R. & Tucker, M. 1988, X-ray powder diffraction of sediments. In *Techniques in sedimentology* (ed. Tucker, M.), 191-228 (Blackwell Scientific Publications, Oxford).
- Harnois, L., 1988, The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sed. Geol.*, 55, 319-322.
- Hatch, J.R., Leventhal, J.S., 1992, Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA: *Chem. Geol.*, 99, 65-82.
- Hayashi, K-I., Fujisawa, H., Holland, H.D., Ohmoto, H., 1997, Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 16, 4115-4137.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.L.W., Patrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughan, D.J., 1996, Mechanisms of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3631-3642.

- Herron, M.M., 1988, Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Jour. Sed. Petrol.*, 58, 820–829.
- Hirst, D. M. (1974), Geochemistry of sediments from eleven Black Sea cores, in *The Black Sea—Geology, Chemistry, and Biology*, edited by E. T. Degens, and D. A. Ross, AAPG Mem., 20, 430–455.
- Holser, W. T., Evaluation of the application of rare earth elements to paleoceanography. *Palaeogeog. Palaeocli. Palaeoeco.*, 132, 309-323.
- Holland, H. D., 1984, *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*, 582 pp., Princeton Univ. Press, Princeton, N. J.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E., Perry, E.A., 1976, Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 725–737.
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992, Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments: *Geochim. Cosmochim Acta*, 56, 2681-2702.
- Hughes, M.G., Keene, J.B., Joseph, R.C., 2000, Hydraulic sorting of heavy-mineral grains by swash on a medium-sand beach: *Jour. Sed. Res.*, 70, 994-1004
- Jacobs, L., S. Emerson, and J. Skei, 1985, Partitioning and transport of metals across the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1433–1444.
- Jacobs, L., S. Emerson, and S. S. Husted (1987), Trace metal geochemistry in the Cariaco Trench, *Deep Sea Res., Part A*, 34, 965–981.
- Jacques-Ayala, C., 1989, Arroyo Sásabe Formation (Aptian-Albian), northwestern Sonora, Mexico, marginal marine sedimentation in the Sonora back-arc basin. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 8, 171-178.
- Jacques-Ayala, C., 1992, The Lower Cretaceous Glance Conglomerate and Morita Formation of the Sierra el Chanate, Northwestern Sonora. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 10, 37-43.
- Jacques-Ayala, C. 1995, Paleogeography and provenance of the Lower Cretaceous Bisbee Group in the Caborca-Santa Ana area, northwestern Sonora. In: Jacques-Ayala, C., González-León, M. C., Róldan-Quintana, J. (Ed.), *Studies on the Mesozoic of Sonora and Adjacent Areas*. *Geol. Soc. Amer., Spl. Pap.*, 301, 79-98.
- Jafarzadeh, M., Hosseini-Barzi, M., 2008. Petrography and geochemistry of Ahwaz sandstone member of Asmari Formation, Zagros, Iran: implications on provenance and tectonic setting. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 25, 247–260.
- Jeans, C. V., Merriman, R. J., Mitchell, J. G., 1977, Origin of Middle Jurassic and Lower Cretaceous fuller's earths in England. *Clay Miner.*, 12, 11-44.
- Jones, B., Manning, D.C., 1994, Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleo-redox conditions in Ancient mudstones: *Chem. Geol.*, 111, 111-129.
- Keller, W. D. 1970, Environmental aspects of clay minerals. *Jour. Sed. Petrol.*, 40, 788–813.
- Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., 1991, Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1799–1806.
- Kluth, C., F., Butler, R. F., Harding, L. E., Shafiqullah, M., Damon, P. E., 1982, Paleomagnetism of Late Jurassic rocks in the northern Canelo Hills, southeastern Arizona. *Jour. Geophys. Res.*, 87, 7079-7086.
- Konstantopoulos, P.A., Zeligidis, A., 2012. Provenance analysis of Eocene- Oligocene turbidite deposits in Pindos Foreland Basin, fold and thrust belt of SW Greece: constraints from framework petrography and bulk-rock geochemistry. *Arab. J. Geosci.*, <http://dx.doi.org/10.1007/s12517-012-0766-4>.
- Kübler, B., 1968, Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau – SNPA* 2, 385–397 (in French, with English Abstr.).
- Kübler, B., Jaboyedoff, M., 2000, Illite Cristallinity. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 331 75–89.

- Lachance, G.R., Traill, R.J., 1966, A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis, I. *Method. Can. Spectroscopy*, 11, 43-48.
- LaMaskin, T.A., Dorsey, R., Vervoort, J.D., 2008, Tectonic controls on mudrock geochemistry, Mesozoic rocks of eastern Oregon and western Idaho, USA: implications for Cordilleran tectonics. *Jour. Sed. Res.*, 78, 765–783.
- Lawton, T. F., McMillan, N. J., 1999, Arc abandonment as a cause for passive continental rifting: comparison of the Jurassic Mexican Borderland rift and the Cenozoic Rio Grande rift. *Geology*, 27, 779-782.
- Lawton, T. F., González-León, C. M., Lucas, S. G., Scott, R. W., 2004, Stratigraphy and sedimentology of the upper Aptian- upper Albian Mural Limestone (Bisbee Group) in northern Sonora, México. *Cre. Res.*, 25, 43-60.
- Lee, Y. I., 2001, Provenance derived from the geochemistry of late Paleozoic- early Mesozoic mudrocks of the Pyeongan Super group, Korea. *Sed. Geol.*, 149, 219-235.
- Leung, K. W., Lai, C. Y., 1965, A synthesis of the genesis of reddish brown latosols in Taiwan. *Jour. Agri. Assoc. China, New Series*, 52, 81–102.
- Lewan, M. D., Maynard, J.B., 1982, Factors controlling the enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2547–2560.
- Liu, S., Lin, G., Liu, Y., Zhou, Y., Gong, F., Yan, Y., 2007, Geochemistry of Middle Oligocene-Pliocene sandstones from the Nanpu Sag, Bohai Bay Basin (Eastern China): Implications for provenance, weathering, and tectonic setting: *Geochem. Jour.*, 41, 359-378.
- Long, X., Yuan, C., Sun, M., Xiao, W., Wang, Y., Cai, K., Jiang, Y., 2012, Geochemistry and Nd isotopic composition of the Early Paleozoic flysch sequence in the Chinese Altai, central Asia: Evidence for a northward-derived mafic source and insight into Nd model ages in accretionary orogen. *Gond. Res.*, 22, 554–566.
- López, J.M.G., Bauluz, B., Fernández-Nieto, C., Oliete, A.Y., 2005, Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian Kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain): *Chem. Geol.*, 214, 1-19.
- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., 2001, Clay mineral assemblages and rare earth element distribution in the sediments of Ariyalur Group, Tiruchirapalli District, Tamil Nadu - Implication for Paleoclimate. *Jour. Geol. Soc. India*, 58, 69-77.
- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., 2002, Petrography and geochemistry of Late Maastrichtian – Early Paleocene sediments of Tiruchirapalli Cretaceous, Tamil Nadu - Paleoweathering and provenance implications: *Jour. Geol. Soc. India*, 59, 133-142
- Madhavaraju, J., Ramasamy, S., Alastair Ruffell and Mohan, S.P., 2002. Clay mineralogy of the Late Cretaceous and Early Tertiary successions of the Cauvery Basin (southeastern India): Implication for sediment source and Palaeoclimates at the K/T boundary. *Cre. Res.*, 23, 53-163.
- Madhavaraju, J., Lee, Y. I., 2009, Geochemistry of the Dalmiapuram Formation of the Uttatur Group (Early Cretaceous), Cauvery basin, southeastern India: Implications on provenance and paleo-redox conditions. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 26, 380- 394.
- Madhavaraju, J., Lee, Y. I., 2010, Influence of Deccan volcanism in the sedimentary rocks of Late Maastrichtian- Danian age of Cauvery basin Southeastern India: constraints from geochemistry. *Curr. Sci.*, 98, 528-537.
- Madhavaraju, J., González-León, C. M., Lee, Y. I., Armstrong-Altrin, J. S., Reyes-Campero, L. M., 2010, Geochemistry of the Mural Formation (Aptian-Albian) of the Bisbee Group, Northern Sonora, México. *Cre. Res.*, 31, 400-414.
- Madhavaraju, J., González-León, C. M., 2012, Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 29, 478-491.
- Madhavaraju, J., Lee, Y. I., González-León, C. M., 2013, Diagenetic significance of carbon, oxygen and strontium isotopic compositions in the Aptian-Albian Mural Formation in Cerro Pimas area, northern Sonora, Mexico. *Jour. Iber. Geol.*, 39, 73-88.

- Madhavaraju, J., Sial, A. N., González-León, C. M., Nagarajan, R., 2013, Carbon and oxygen isotopic variations in early Albian limestone facies of the Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 30, 526-539.
- Magyar, B., Moor, H.C., Sigg, L., 1993, Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonally anoxic hypolimnion, *Limnol. Oceanogr.*, 38, 521– 531.
- Mangini, A., Jung, M., Laukenmann, S., 2001, What do we learn from peaks of uranium and of manganese in deep sea sediments? *Mar. Geol.*, 177, 63–78
- McKay, J. L., Longstaffe, F. J., Plink, A. G., 1995, Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea level fluctuations (Upper Cretaceous Marshybank Formation, Alberta and British Columbia).
- McKee, M. B., Anderson, T. H., 1998, Mass-gravity deposits and structures in the Lower Cretaceous of Sonora, Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 110, 1516-1529.
- McLennan, S. M., 1989, Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and Mineralogy of Rare earth elements*, Lipinand, B. R., McKay, G.A., (Eds.), *Min. Soc. America, Rev. Miner.*, 2, 169-200.
- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993, Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. In: *Johnsson, M.J., Basu, A. (Eds.), Processes controlling the composition of clastic sediments. Geol. Soc. Amer., Spl. Pap.*, 284, 21–40.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R., McCulloch, M.T., Maynard, J.B., 1990, Geochemical and Nd–Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2015–2050.
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Hammond, D.E., Holm, C., 2005, Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 95–108.
- Meyers, P.A., 1989, Sources and deposition of organic matter in Cretaceous passive margin deep-sea sediments: a synthesis of organic geochemical studies from Deep Sea Drilling Project Site 603, outer Hatteras Rise. *Mar. Petrol. Geol.*, 6, 182–189.
- Meyers, P.A., 1994, Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, 114, 289–302.
- Meyers, P., Bernasconi, S.M., Forster, A., 2006, Origins and accumulation of organic matter in expanded Albian to Santonian black shale sequences on the Demerara Rise, South American margin, *Org. Geochem.*, 37, 1816–1830.
- Millot, G. 1970, *Geology of clays*, 499 pp. (Springer-Verlag, Berlin).
- Mondal, M.E.A., Wani, H., Mondal, B., 2012, Geochemical signature of provenance, tectonics and chemical weathering in the Quaternary flood plain sediments of the Hindon River, Gangetic plain, India. *Tectonophy.*, 566–7, 87–94.
- Mongelli, G., Cullers, R.L., Muelheisen, S., 1996, Geochemistry of Late Cretaceous-Oligocene shales from the Varicolori Formation, Southern Apennines Italy: implications for mineralogical, grain-size control and provenance. *Euro. Jour. Mineral.*, 8, 733-754.
- Monreal, R., 1995, Las facies marinas (Aptiano-Albiano) del Grupo Bisbee y cronocorrelativas en Sonora: *Boletín del Departamento de Geología, UNISON*, 12. 65-78
- Monreal, R., Valenzuela, M., González-León, C. M., 1994, A revision of the stratigraphic nomenclature for the Cretaceous of northern Sonora, and some paleogeographic implications. *Boletín del Departamento de Geología, UNISON*, 11, 171-190.
- Monreal, R., Cano-Corona, I., Grijalva-Noriega, F. J., Montijo-González, A., Almazán-Vázquez, E., 2011, Caracterización del Grupo Bisbee (Cretácico Inferior) en el área al sur de la sierra Basómari, Noreste de Sonora, México. *Boletín Soc. Geol. Mex.*, 63, 365-378.
- Monreal, R., Longoria, J. F., 2000, Lower Cretaceous rocks of Sierra Los Chinos, east-central Sonora, Mexico. *Geofís. Int.*, 39, 309-322.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1989, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Mineral*. Oxford University Press, Oxford. 378 p.

- Moosavirad, S.M., Janardhana, M.R., Sethumadhav, M.S., Narasimha, K.N.P., 2012. Geochemistry of Lower Jurassic sandstones of Shemshak Formation, Kerman Basin, Central Iran: provenance, source weathering and tectonic setting. *Jour. Geol. Soc. India*, 79, 483–496.
- Morales-Montaña, M., 1984, Bosquejo Geológico del Cuadrángulo Imuris-Estación Llano, Boletín del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, 1, 25-36.
- Morford, J. L., Russell, A.D., Emerson, S., 2001, Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanlich Inlet, BC, *Mar. Geol.*, 174, 355– 369.
- Morse, J. W., Luther III, G.W., 1999, Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3373– 3378.
- Morton, A.C., Hallsworth, C.R., 1999, Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones: *Sed. Geol.* 124, 3-29.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., McHardy, W. J. and Tait, J. M., 1985, The conversion of smectite to illite during diagenesis: evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. *Mineral. Mag.*, 4, : 393-400.
- Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Nagendra, R., Armstrong-Altrin, J. S., Moutte, J., 2007, Geochemistry of Neoproterozoic shales of the Rabanpalli Formation, Bhima Basin, Northern Karnataka, southern India: implications for provenance and paleoredox conditions. *Rev. Mex. Cien. Geol.*, 24, 150-160.
- Nagarajan, R., Armstrong-Altrin, J.S., Nagendra, R., Madhavaraju, J., Moutte, J., 2007b, Petrography and geochemistry of terrigenous sedimentary rocks in the Neoproterozoic Rabanpalli Formation, Bhima Basin, southern India: implications for paleoweathering condition, provenance, and source rock composition. *Jour. Geol. Soc. India*, 70, 297– 312.
- Nath, B.N., Bau, M., Ramlingeswara Rao, B., Rao, Ch.M., 1997, Trace and rare earth elemental variation in Arabian Sea sediments through a transect across the oxygen minimum zone. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2375-2388.
- Narayana, A. C., Suresh Kumar, K. N., 1994, Sedimentological and clay mineral studies of Kumbala-Shiriyá Estuary, west coast of India. *Jour. Geol. Soc. India*, 44, 185–192.
- Navarro, J. C., 1989, Estratigrafía del Cretácico Inferior en el área de Santa Ana, Sonora, México. Tesis profesional, Ensenada, Universidad Autónoma de Baja California, 90p.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982, Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1984, Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Jour. Geol.*, 48, 1523–1534.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1989, Formation and diagenesis of weathering profiles. *Jour. Geol.*, 97, 129–147.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980, Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1659–1666.
- Nesbitt, H.W., MacRae, N.D., Kronberg, B.I., 1990, Amazon deepsea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 100, 118–123.
- Nijenhuis IA, Bosch H-J, Sinninghe Damste JS, Brumsack H-J, De Lange GJ (1999) Organic matter and trace element rich sapropels and black shales: a geochemical comparison. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 169, 277–290
- Nourse, J. A., 1995, Jurassic- Cretaceous Paleogeography of Magdalena Region, Northern Sonora, and its influence on the positioning of Tertiary Metamorphic Core Complex. *Geol. Soc. Amer., Spl. Pap.*, 301.

- Ohta, T., 2008, Measuring and adjusting the weathering and hydraulic sorting effects for rigorous provenance analysis of sedimentary rocks: a case study from the Jurassic Ashikita Group, south-west Japan. *Sedimentol.*, 55, 1687–1701.
- Pacey, N. R., 1984, Bentonites in the Chalk of central eastern England and their relation to the opening of the northeast Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67, 48-60.
- Palmer, M. R., 1985, Rare earth elements in foraminifera test. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73, 285-304.
- Paquet, H., 1970, Evolution géochimique des mine´raux argileux dans les alte´rations et les sols des climats me´diterrane´ens et tropicaux a`n saisons contraste´es. *Me´moires du Service de la Carte ge´ologique d´ Alsace-Lorraine* 30, 1 –212.
- Pellenard, P., Deconinck, J.-F., 2006, Mineralogical variability of Callovo–Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *C. R. Geosci.* 338, 854–866.
- Pérez-Ramos, O., 1986, Calcomana Ramosa (Boehm), rudista (molusca- bivalva) del Albiano temprano de la región de Santa Ana, Sonora. *Boletín Soc. Geol. Mex.*, 3, 11-17.
- Pérez-Ramos, O., 1988, Estudio brioestratigráfico de algunos rudistas de Sonora. *Boletín Soc. Geol. Mex.*, 5, 41-51.
- Petschick, R., Kuhn, G., Gingele, F., 1996, Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. *Mar. Geol.*, 130, 203–229.
- Pierce, J.W., Siegel, F.R., 1969, Quantification in clay mineral studies of sediments and sedimentary rocks. *Jour. Sed. Petrol.*, 39, 187-195.
- Piper, G., Triantafyllidis, S., Piper, D.J.E., 2008, Geochemical identification of clastic sediment provenance from known sources of similar geology: the Cretaceous Scotian Basin, Canada. *Jour. Sed. Res.*, 78, 595–607.
- Piper, D.Z., 1974, Rare earth elements in the sedimentary cycle, a summary. *Chem. Geol.*, 14, 285-304.
- Piper, D.Z., Dean, W.E., 2002, Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela Shelf, under sulfate-reducing conditions: a history of local hydrography and global climate, 20 ka to the present. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 1670, 1 –41.
- Piper, D.Z., Perkins, R.B., Rowe, H.D., 2007, Rare-earth elements in the Permian Phosphoria Formation: paleo proxies of ocean geochemistry. *Deep Sea Res.*, 54, 1396–1413.
- Rangin, C., 1977, Sobre la presencia del Jurásico Superior con amonitas en Sonora septentrional. *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología Revista*.
- Ransome, F. L., 1904, The geology and ore deposits of the Bisbee quadrangle Arizona. *U.S. Geological Survey, Professional Paper* 21, 167.
- Rau, G.H., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1987, 15N/14N variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences; implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 82, 269–279.
- Raucsik, B., Varga, A., 2008, Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettangian–Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: An evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event. *Palaeogeog. Palaeocli. Palaeoeco.*, 265, 1–13.
- Raza, M., Ahmad, A.H.M., Khan, M.S., Khan, F., 2012, Geochemistry and detrital modes of Proterozoic sedimentary rocks, Bayana Basin, north Delhi fold belt: implications for provenance and source-area weathering. *Int. Geol. Rev.* 54 (1) 111–129.
- Reyes-Campero, L. M., 2008, Petrografía y geoquímica de las rocas carbonatadas de la Caliza Mural, en la sección Cerro Pimas de Grupo Bisbee, al norte de Sonora, México. Tesis, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 104 p.
- Rimmer, S.M., 2004, Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chem. Geol.*, 206, 373– 391.

- Robinson, D. and Wright, V. P., 1987, Ordered illite-smectite and kaolinite-smectite: pedogenic minerals in a Lower Carboniferous paleosol sequence, South Wales. *Clay Miner.*, 22, 109-118.
- Rodríguez-Castañeda, J. L., 1988, Estratigrafía de la Región de Tuape, Sonora. Universidad Nacional Autónoma México, Instituto Geología, Revista, 7, 52-66.
- Rodríguez-Castañeda, J. L., 1990, Relaciones estructurales en la parte centroseptentrional del Estado de Sonora. Universidad Nacional Autónoma México, Instituto Geología, Revista, 9, 51-61.
- Rodríguez-Castañeda, J. L., 1991, Mesozoic Stratigraphy in North-Central Sonora, México. *Boletín del Departamento de Geología, UNISON*, 8, 13-27.
- Rodríguez-Castañeda, J.L., Anderson, T.H., 2011, El arco magmático jurásico en Sonora, México—Distribución, edades y ambiente tectónico, *in* Calmus, Thierry, ed., *Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 118*, cap. 4, 81–111.
- Rollinson, H.R., 1993, *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman, United Kingdom, p. 352.
- Rosales-Domínguez, M. C., Grajales-Nishimura, J. M., Sánchez-Ríos, M. A., Gómez-Luna, M. E., Dueñas, M. A., 1995, Biostratigraphy of the Lower Cretaceous Bisbee Group, Rancho Culantrillo area, northeastern Sonora. Geological Society of America, special paper 301, *Studies on the Mesozoic of Sonora and adjacent areas*, ed. Jacques-Ayala, C., 49-57.
- Roser, B.P., Korsch, R.J., 1986, Determination of tectonic setting of sand-stone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio. *Jour. Geol.*, 94, 635–650.
- Ruffell, A. H., 1989, Facies analysis of the Aptian-Albian Lower Greensand in southern England. Thesis. Birmingham University.
- Ruffell, A. H., Batten, D. J., 1990, The Barremian–Aptian arid phase in western Europe. *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 80, 197–212
- Ruffell, A., McKinley, J.M., Worden, R.H., 2002, Comparison of clay mineral stratigraphy to other proxy palaeoclimate indicators in the Mesozoic of NW Europe. *Phil. T. Roy. Soc. A* 360, 675–693.
- Run-sheng, H., Cong-Qiang, L., Carranza, E.J.M., Baohong, H., Zhi-Long, H., Xue-Kun, W., Yu-Zhao, H., Li, L., 2012, REE geochemistry of altered tectonites in the Huize base-metal district, Yunnan, China. *Geochem. Explor. Env. Anal.*, 12, 127–146.
- Sageman, B.B., Murphy, A.E., Werne, J.P., Ver Straeten, C.A., Hollander, D.J., Lyons, T.W., 2003, A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chem. Geol.*, 195, 229–273.
- Salas, G. A., 1968, Areal Geology and Petrology of the Igneous Rocks of the Santa Ana Quadrangle, Sonora, México. Master Thesis, Oklahoma University.
- Santoyo, E., Verma, S.P., 2003, Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: estimation of method sensitivities and detection limits: *Jour. Chromatography, A* 997, 171-182.
- Sarkar, A., Bhattacharya, S.K., Sarin, M.M., 1993, Geochemical evidence for anoxic deep sea water in the Arabian Sea during the last glaciations: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1009-1016.
- Schnyder, J., Ruffell, A., Deconinck, J.-F., Baudin, F., 2006, Conjunctive use of spectral gamma-ray logs and clay mineralogy in defining late Jurassic–early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 229, 303–320.
- Scott, R. W., 1987, Stratigraphy and correlation of the Cretaceous Mural Limestone, Arizona and Sonora. In: Dickinson, W. R., Klute, M. F., (Ed.), *Mesozoic rocks of Southern Arizona adjacent areas*. Arizona Geological Society Digest, 18, 327-334.



- Scott, R. W., González-León, M. C., 1991, Paleontology and stratigraphy of Cretaceous rocks, Lampazos area, Sonora, México. In: Pérez-Segura, E., Jacques-Ayala, C. (Ed.), *Studies of Sonoran Geology*. Geol. Soc. Amer., Spl. Pap., 254, 51-67.
- Selvaraj, K., Chen, C.-T.A., 2006. Moderate chemical weathering of subtropical Taiwan: Constraints from solid-phase geochemistry of sediments and sedimentary rocks. *Jour. Geol.*, 114, 101–116.
- Singer, A., 1984, The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments—a review. *EarthSci. Rev.*, 21, 251–293.
- Singer, A., 1988, Illite in aridic soils, desert dusts and desert loess. *Sed. Geol.*, 59, 251–259.
- Singh, P., Rajamani, V., 2001. Geochemistry of the floodplain sediments of the Kavery River, Southern India. *Jour. Sed. Res.*, 71, 50-60.
- Somayajulu, B.L.K., Yadav, D.N., Sarin, M.M., 1994, Recent sedimentary records from the Arabian sea: *Proceeding of Indian Academy of Science (Earth and Planetary Science)*, 103, 315-327.
- Spalletti, L.A., Limarino, C.O., Pinol, F.C., 2012, Petrology and geochemistry of Carboniferous siliciclastics from the Argentine Frontal Cordillera: A test of methods for interpreting provenance and tectonic Setting. *Jour. South Amer. Earth Sci.*, 36, 32–54.
- Srivastava, A.K., Randive, K.R., Khare, N., 2013, Mineralogical and geochemical studies of glacial sediments from Schirmacher Oasis, East Antarctica. *Quatern. Int.*, 292, 205–216.
- Sun, L., Gui, H., Chen, S., 2012, Geochemistry of sandstones from the Neoproterozoic Shijia Formation, northern Anhui Province, China: Implications for provenance, weathering and tectonic setting. *Chemie der Erde*, 72, 253– 260
- Sun Y, Puttmann, W., 1997, Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Appl. Geochem.*, 12, 577–592.
- Taliaferro, N. L., 1933, An occurrence of Upper Cretaceous sediment in northern Sonora, Mexico: *Jour. Geol.*, 41, 12-37.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985, *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 349p.
- Thiry, M., 2000, Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. *EarthSci. Rev.*, 49, 201–221.
- Tijani, M.N., Nton, M.E., Kitagawa, R., 2010. Textural and geochemical characteristics of the Ajali Sandstone, Anambra Basin, SE Nigeria: implication for its provenance. *C. R. Geosci.*, 342, 136–150.
- Tribovillard N., Riboulleau A., Lyons T., Baudin, F., 2004, Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chem. Geol.*, 213, 385–401.
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006, Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.*, 232, 12-32.
- Újvári, G., Varga, A., Balogh-Brunstad, Z. S., 2008, Origin, weathering, and geochemical composition of loess in southwestern Hungary. *Quater. Res.*, 69, 421-437.
- Vander Weijden, C.H., 2002. Pitfalls of normalization of marine geochemical data using a common divisor. *Marine Geology* 184 (3–4), 167–187. van Mooy, B.A.S., Keil, R.G., Devol, A.H., 2002. Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 457–465.
- Vanderaveroet, P., Averbuch, O., Deconinck, J.-F., Chamley, H., 1999, A record of glacial/interglacial alternations in Pleistocene sediments of New Jersey expressed by clay mineral, grain-size and magnetic susceptibility data. *Mar. Geol.*, 159, 79–92.
- Verardo, D.J., MacIntyre, A., 1994, Production and preservation: control of biogenous sedimentation in the tropical Atlantic 0-300,000 years B.P. *Paleoceanography*, 9, 63–86.
- Verma, S.P., Santoyo, E., 2005, Is odd-even effect reflected in detection limits?: *Accreditation and Quality Assurance*, 10, 144-148.

- Verma, S.P., Santoyo, E., Velasco-Tapia, F., 2002, Statistical evaluation of analytical methods for the determination of rare-earth elements in geological materials and implications for detection limits. *Int. Geol. Rev.*, 44, 287-335.
- Vine, J.D., Tourtelot, E.B., 1970. Geochemistry of black shale deposits—A summary report. *Econ. Geol.*, 65, 253–272.
- Viveros, M. A., 1965, Estudio Geológico de la Sierra de Cabullona, Municipio de Agua Prieta, Estado de Sonora. Tesis profesional, Universidad Nacional Autónoma de México, 82.
- Vorliceck, T. P., and G. R. Helz , 2002, Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3679– 3692.
- Wang, H. M., Chen, S. H., 1988, Mineralogical and chemical studies of gravel weathering and its relation to lateritic soil formation in the Linkou terrace. *Tih-Chih*, 8, 27–47.
- Wanty, R.B., Goldhaber, M.B., 1992, Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1471– 1483.
- Warning B., Brumsack H.-J. ,2000, Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels. *Palaeogeo. Palaeocli. Palaeoeco.*, 158, 293–309
- Warzeski, E.R., 1987. Revised stratigraphy of the Mural Limestone: a Lower Cretaceous carbonate shelf in Arizona and Sonora. In: Dickinson, W.R., Klute, M.F. (Eds.), *Mesozoic Rocks of Southern Arizona Adjacent Areas*. Arizona Geological Society, Digest 18, 335-363.
- Webb, G. E., Kamber, B. S., 2000, Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1557-1565.
- Yarincik, K.M., Murray, R.W., Lyons, T.W., Peterson, L.C., Haug, G.H., 2000, Oxygenation history of bottom waters in the Cariaco Basin, Venezuela, over the past 578,000 years: results from redox-sensitive metals ((Mo, V, Mn, and Fe). *Paleoceanography*, 15, 593–604
- Weaver, C.E., 1989, *Clays, Muds, and Shales*. Elsevier, Amsterdam, 819 p.
- Wedepohl, K.H., 1971, Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.), *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 8, Pergamon, Oxford, 307– 331.
- Wignall, P.B., Myers, K.J., 1988, Interpreting the benthic oxygen levels in mudrocks, a new approach. *Geology*, 16, 452-455.
- Wilde, P., Lyons, T.W., Quinby-Hunt, M.S., 2004, Organic carbon proxies in black shales: molybdenum. *Chem. Geol.*, 206, 167-176.
- Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., 1987, Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2401–2416.
- Zaid, S.M., 2012, Provenance, diagenesis, tectonic setting and geochemistry of Rudies sandstone (Lower Miocene), Warda Field, Gulf of Suez, Egypt. *Jour. Afr. Earth Sci.*, 66–67, 56–71.
- Zheng, Y., R. F. Anderson, A. van Geen, and J. S. Kuwabara, 2000, Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A linkage to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4165– 4178.
- Zimmermann, U., Spalletti, L.A., 2009, Provenance of the Lower Paleozoic Balcarce Formation (Tandilia System, Buenos Aires Province, Argentina): implications for paleogeographic reconstructions of SW Gondwana. *Sed. Geol.*, 219, 7–23.