



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

INVESTIGACIÓN DE LOS EVENTOS HIPERTERMALES DEL PALEÓGENO EN
REGISTROS GEOLÓGICOS EN EL ÁREA DEL CRÁTER DE IMPACTO
CHICXULUB.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS
GEOLOGÍA MARINA

PRESENTA:
EDGAR MANUEL GARCÍA GARNICA

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. LIGIA LUCINA PÉREZ CRUZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA
COMITÉ TUTOR:
DRA. BLANCA ESTELA BUITRÓN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
DR. JOHN SELVAMONY ARMSTRONG-ALTRIN SAM
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
DR. RICARDO BARRAGÁN MANZO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
DR. AVTANDIL GOGICHAISHVILI
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

MÉXICO, CD. MX., NOVIEMBRE, 2021.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**INVESTIGACIÓN DE LOS EVENTOS HIPERTERMALES DEL
PALEÓGENO EN REGISTROS GEOLÓGICOS EN EL ÁREA DEL
CRÁTER DE IMPACTO CHICXULUB.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS
GEOLOGÍA MARINA

PRESENTA:
EDGAR MANUEL GARCÍA GARNICA

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. LIGIA LUCINA PÉREZ CRUZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

COMITÉ TUTOR:
DRA. BLANCA ESTELA BUITRÓN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
DR. JOHN SELVAMONY ARMSTRONG-ALTRIN SAM
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
DR. RICARDO BARRAGÁN MANZO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
DR. AVTANDIL GOGICHAISHVILI
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

MÉXICO, CD. MX., NOVIEMBRE, 2021.

“You have to know the past to understand the present”

Carl Sagan.

Agradecimientos

A mi Familia por entender mis ausencias y apoyarme en todo momento de forma amorosa y comprensiva.

A la Dra. Ligia por su paciencia, confianza y apoyo desinteresado durante este largo proceso formativo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, de la cual he formado parte orgullosamente. Al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca doctoral otorgada.

A los miembros de mi comité tutorial: Dra. Blanca Buitrón, por su nobleza y sencillez; Dr. Armstrong, por sus valiosas recomendaciones y orientación durante la publicación científica; Dr. Ricardo Barragán, por su sinceridad e interés sobre el tema; Dr. Avto, por sus amables recomendaciones y colaboración.

Al Dr. Jaime Urrutia por su sinceridad y puntuales observaciones en la investigación y publicación científica.

A mis compañeros: Dr. Miguel Ángel Díaz e Ingeniero Rafael Venegas, por su valioso tiempo, apoyo y sencillez durante este proceso, sinceramente me complace su amistad.

A la M. en C. Mariana Marca por su valioso tiempo y enseñanza en operación de equipo.

Al Dr. Francisco Romero, por permitirme operar brevemente su equipo portátil de DRX para el análisis de algunas muestras geológicas.

A Marysol, Isabel, Gloria, Alejandro y Mauricio, por su apoyo en distintas circunstancias.

Contenido

Introducción	1
Motivación y objetivos	3
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Eventos hipertermales en el Paleógeno.....	4
1.1.1 PETM.....	5
1.1.2 ETM2 y ETM3.....	10
1.2 El ciclo del carbono.....	12
1.2.1 Sumidero de carbono antropogénico.....	15
1.2.2 Química oceánica amortiguadora.....	16
1.3 Elementos proxy.....	18
1.4 Relaciones de elementos y propiedades físicas.....	21
Capítulo 2. Área de estudio	
2.1 Península de Yucatán.....	24
2.2 El cráter Chicxulub y programas de perforación.....	27
Capítulo 3. Material y Métodos	
3.1 Pozo Santa Elena (UNAM 5).....	29
3.2 Caracterización geoquímica de la roca carbonatada.....	31
3.2.1 Análisis de elementos mayores, menores y traza.....	31
3.2.2 Principio de la fluorescencia de rayos X.....	32
3.2.3 Etapa 1: FRX con resolución cada 10 cm.....	35
3.2.4 Etapa 2: FRX con resolución cada 5 cm.....	36
3.2.5 Corrección por regresión lineal con valores de FRX convencional.....	37
3.3 Estado de los carbonatos en la fase mineral (calcita-dolomita).....	37
3.3.1 Principio de la difracción de rayos X.....	39
Capítulo 4. Resultados e interpretación	
4.1 Corrección con método convencional de FRX	40
4.2 Caracterización geoquímica por FRX.....	41
4.2.1 Resolución 10 cm.....	42
4.2.2 Resolución 5 cm.....	45
4.3 Prueba de normalidad y análisis de correlación.....	47
4.4 Marco litoestratigráfico y susceptibilidad magnética.....	50
4.5 Relaciones de elementos.....	53
4.5.1 Intervalo 1: (248-233.3 m).....	57
4.5.2 Intervalo 2: (181-174.8 m).....	59
4.6 Correlación con registros geológicos regionales: Yaxcopoil-1 y M0077A.....	61
4.7 Análisis de la fase mineral de los carbonatos por DRX.....	64

Capítulo 5. Síntesis

5.1 Intervalo 1 (248-233.3 m de profundidad).....	66
5.2 Intervalo 2 (181-174.8 m de profundidad).....	66

Capítulo 6. Discusión

6.1 Marco Cronoestratigráfico.....	67
6.2 PETM (intervalo 1).....	67
6.3 ETM2 (Intervalo 2).....	69

Capítulo 7. Conclusiones..... 70

Anexo 1

A1.1 Propuesta de muestreo para análisis de isótopos estables.....	72
A1.2 Principio del método analítico de isótopos estables.....	73
A1.3 Preprocesamiento para análisis de isótopos estables.....	76

Referencias..... 78

Índice de figuras

Figura 1. Eventos hipertermales del Paleoceno/Eoceno.....	4
Figura 2. Sitios de perforación más significativos donde se determinó la TSM en el PETM	9
Figura 3. Intercambio de carbono entre los cuatro reservorios terrestres.....	16
Figura 4. Península de Yucatán y secuencia calcárea del Cenozoico en su superficie....	24
Figura 5. Paleogeografía del Golfo de México y la península de Yucatán durante el Paleoceno-Eoceno.....	25
Figura 6. Principales perforaciones científicas en la península de Yucatán.....	28
Figura 7. Columna litológica del pozo Santa Elena (UNAM 5).....	30
Figura 8. Registro geológico del pozo Santa Elena (UNAM 5).....	31
Figura 9. Principio de la FRX.....	34
Figura 10. Etapa 1: FRX, resolución cada 10 cm.....	35
Figura 11. Etapa 2: FRX, resolución cada 5 cm.....	36
Figura 12. Análisis de DRX.....	38
Figura 13. Regresión lineal para corrección de FRX-ED.....	41
Figura 14. Representación en sentido estratigráfico de la concentración geoquímica en el registro estudiado del pozo Santa Elena.....	43
Figura 15. Geoquímica con resolución de 5 cm en el intervalo 1 (248-233.3 m).....	45
Figura 16. Geoquímica con resolución de 5 cm en el intervalo 2 (181-174.8 m).....	47
Figura 17. Análisis gráfico de normalidad de las señales geoquímicas.....	48
Figura 18. Conexión litológica con la geoquímica de FRX en el pozo Santa Elena.....	50
Figura 19. Litología del intervalo 1 (248-233.3 m).....	51
Figura 20. Análisis y observación de glauconita a través de DRX, EDS y SEM.....	52
Figura 21. Litología del intervalo 2 (181-174.8 m).....	53

Figura 22. Correlación grafica para estimar origen sedimentario.....	54
Figura 23. Estimación de procedencia sedimentaria con base en proxies geoquímicos, relaciones elementales y susceptibilidad magnética.....	55
Figura 24. Estimación de procedencia sedimentaria con base en proxies geoquímicos, relaciones elementales y susceptibilidad magnética en el intervalo 1 (248-233.3 m)....	58
Figura 25. Estimación de procedencia sedimentaria con base en proxies geoquímicos, relaciones elementales y susceptibilidad magnética en el intervalo 2 (181-174.8 m)....	60
Figura 26. Correspondencia litológica del PETM en tres registros geológicos regionales del cráter de impacto Chicxulub.....	62
Figura 27. Correlación entre señales geoquímicas, magnéticas e isotópicas del PETM en tres registros geológicos en la región del cráter de impacto Chicxulub.....	63
Figura 28. Estimación del estado de los carbonatos en la fase mineral en el registro geológico del pozo Santa Elena.....	65
Figura 29. Propuesta de muestreo para análisis de isótopos estables	72
Figura 30. Preprocesamiento de muestras para análisis de isótopos estables.....	76

Índice de tablas

Tabla 1. Estimación de la TSM antes y después del PETM en ocho sitios de perforación distribuidos globalmente.....	10
Tabla 2. Muestras para análisis de DRX.....	38
Tabla 3. Transformación de valores convencionales de FRX (óxidos) a valores elementales.....	40
Tabla 4. Concentración geoquímica total con error promedio $\leq 10\%$	42
Tabla 5. Coeficientes de correlación de Spearman de las señales geoquímicas.....	49
Tabla 6. Promedios, máximos, mínimos y n de valores elementales y magnéticos por segmento de interés en el pozo Santa Elena.....	56
Tabla 7. Promedios, máximos, mínimos y n de valores elementales y magnéticos por episodio en el intervalo 1 (248-233.3 m).....	59
Tabla 8. Promedios, máximos, mínimos y n de valores elementales y magnéticos por episodio en el intervalo 2 (181-174.8 m).....	61
Tabla 9. Estado de los carbonatos en la fase mineral del registro geológico del pozo Santa Elena.....	64
Tabla 10. Preprocesamiento de muestras para análisis de isótopos estables.....	77

Resumen

En esta investigación se estudiaron ~200 m de núcleos de rocas carbonatadas del Paleógeno del Pozo Santa Elena, en la Plataforma de Yucatán, entre 335.05 y 132.95 m de profundidad. A través del análisis de los registros de alta resolución de geoquímica (elementos mayores y traza) y de susceptibilidad magnética se reconocen las señales climáticas de los eventos de máximo calentamiento del Paleógeno: 1) el Máximo Termal del Paleoceno-Eoceno (PETM por sus siglas en inglés), entre 248 y 233.3 m de profundidad, que ocurrió hace ~56 Ma, y 2) el Máximo Termal del Eoceno 2 (ETM2, por sus siglas en inglés), en el intervalo entre 181 y 174.8 m de profundidad, hace ~54 Ma. Las señales climáticas de estos hipertermales se registraron en un ambiente de plataforma continental influenciado por el continente.

Estos eventos hipertermales se caracterizaron por la dilución y/o disolución de carbonatos biogénicos, como lo sugieren los valores de Ca y la relación Ca/Fe, y por eventos de precipitación extrema, comunes durante estos eventos de calentamiento abrupto, evidenciados por la entrada significativa de materiales terrígenos, como Fe, Ti, Si, Al, K, y los valores altos en la susceptibilidad magnética.

Durante el PETM se distinguen diferentes episodios que representan su evolución, desde su inicio hasta la recuperación del sistema. Con base en la litología se reconoce una superficie de máxima inundación con evidente transgresión marina, en un ambiente de baja productividad, sugerido por los valores bajos de la relación de Ba/Al, lo que podría estar relacionado con la dinámica físico-biológica particular en el ecosistema marino somero, en donde la estratificación de la columna de agua, debido a la entrada de agua dulce, y una termoclina más profunda, inhibió la mezcla y la remoción de nutrientes a las aguas superficiales; o bien, más que responder a la disponibilidad de nutrientes, fue el resultado de los patrones de distribución de los nutrientes, como ocurre en la actualidad.

Durante el ETM2, las evaporitas indican eventos de aridez y condiciones posteriores de entrada de terrígenos, sugiriendo eventos de precipitación; sin embargo, de menor intensidad en comparación con el PETM. Respecto a la productividad, las fluctuaciones y valores bajos de los registros de Ba/Al sugieren una disminución en la productividad.

En conjunto, los registros en el Pozo Santa Elena documentan los cambios abruptos del calentamiento global durante los eventos hipertermales más importantes del Paleógeno, y las retroalimentaciones asociadas como la intensificación del régimen pluvial, en un ambiente de aguas someras en latitudes bajas.

Introducción

Durante el periodo Paleógeno se han documentado una serie de eventos de calentamiento global extremo, los hipertermales, que se superponen con las tendencias climáticas de largo plazo del Óptimo Climático del Eoceno.

Por su magnitud y alcance global, destacan: 1) el Máximo Termal del Paleoceno-Eoceno (PETM, por sus siglas en inglés) que ocurrió hace ~55.6 Ma (Giusberti *et al.*, 2016), conocido también como Máximo Termal del Paleoceno Tardío (LPTM, por sus siglas en inglés) o Máximo Termal del Eoceno 1 (ETM1, por sus siglas en inglés) (Dickens *et al.*, 1995; De Conto *et al.*, 2012; Westerhold *et al.*, 2015); 2) el Máximo Termal del Eoceno 2 (ETM2), que aconteció hace ~53.7-54 Ma (Westerhold *et al.*, 2015), también conocido como H-1 o ELMO (Lourens *et al.*, 2005; Agnini *et al.*, 2009); y, 3) el Máximo Termal del Eoceno 3 (ETM3) o evento “X”, que ocurrió hace ~52.4-52.8 Ma (Zachos *et al.*, 2010; De Conto *et al.*, 2012; Westerhold *et al.*, 2015).

El PETM ha sido reconocido como uno de los eventos abruptos de mayor perturbación climática de la Era Cenozoica (Kennett & Stott, 1991; Zachos *et al.*, 2001; McInerney & Wing, 2011; Littler *et al.*, 2014) que se caracterizó por un aumento promedio de la temperatura en el planeta ~5°C, incluyendo la temperatura superficial del mar (TSM) y las aguas profundas (McInerney & Wing, 2011; Dunkley *et al.*, 2013; Zeebe *et al.*, 2014; Meissner *et al.*, 2014). Estimaciones locales han propuesto que la elevación de la TSM fue de hasta 9°C (Zeebe & Zachos, 2013; Carmichael *et al.*, 2017). Se cree que el aumento de la temperatura fue provocado por la liberación masiva de entre ~3000 a ~7,000 Gigatoneladas (Gton=10⁹ toneladas) de carbono isotópicamente ligero a la atmósfera y océano (Zachos *et al.*, 2005; Panchuk *et al.*, 2008; Zeebe *et al.*, 2009; Sluijs & Dickens, 2012), junto con otros gases de efecto invernadero incluido el metano, provenientes de diferentes reservorios de carbono sedimentario (Sexton *et al.*, 2011), incluidas fuentes externas al sistema Tierra (Schaller & Fung, 2018).

La señal climática del PETM se ha identificado por una excursión negativa del isótopo de carbono (CIE, por sus siglas en inglés) con valores que varían entre ~2 a 4.5‰ en carbonatos marinos de aguas profundas (Zachos *et al.*, 1993; Thomas & Shackleton, 1996; Bains *et al.*, 1999; Thomas *et al.*, 2002; Handley *et al.*, 2008; McCarren *et al.*, 2008) y de 4 a 7‰ en carbono orgánico terrestre, (Kennett & Stott, 1991; Kaiho *et al.*, 1996; Smith *et al.*, 2007; McInerney & Wing, 2011; Chen *et al.*, 2016).

La alteración del ciclo global del carbono, además de provocar la rápida elevación de la temperatura, generó cambios en el ciclo hidrológico (Pagani *et al.*, 2006), la acidificación del agua oceánica superficial (Penman *et al.*, 2014) en por lo menos 0.7 unidades de pH (Zeebe & Zachos, 2013), y una drástica elevación de la profundidad de compensación de calcita (CCD, Calcite Compensation Depth) (Zachos *et al.*, 2005; Pagani *et al.*, 2006; Sluijs

et al., 2007a). Los cambios en las corrientes oceánicas ejercieron importantes perturbaciones en la productividad marina (Secord *et al.*, 2010; Hansen *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2014), la cual, por lo general, aumentó en algunos márgenes continentales (Pierrehumbert, 2002) y disminuyó en mar abierto (Stoll *et al.*, 2007; Speijer *et al.*, 2012; Giusberti *et al.*, 2016).

Registros de varios indicadores del PETM han revelado cambios hidrológicos en latitudes altas y la ocurrencia de eventos de precipitación extrema (Carmichael *et al.*, 2018), y recientemente, los modelos de simulación soportan el aumento de la precipitación extrema durante el PETM dentro de las regiones tropicales y subtropicales (Handley *et al.*, 2012; Carmichael *et al.*, 2017, 2018). Además, los escenarios PETM invocan la meteorización química de las rocas de silicato terrestres (Penman, 2016), y el aumento de la entrada de material terrestre como resultado de la intensificación del ciclo hidrológico intensificado (Handley *et al.*, 2012). Aunque el clima en el PETM está relativamente bien restringido, existen discrepancias en los efectos sobre los ambientes marinos, el ciclo de nutrientes, la productividad y las concentraciones de oxígeno que siguen sin estar claras (Sluijs *et al.*, 2014).

Los hipertermales posteriores al PETM, el ETM2 y el ETM3, coincidieron con un incremento de las concentraciones de CO₂ atmosférico (Sexton *et al.*, 2011; Hansen *et al.*, 2013; Westerhold *et al.*, 2015). En particular durante el ETM2, se observa una CIE de ~1‰ a 1.5‰ (Harper *et al.*, 2018) y se estima una elevación de la temperatura global promedio de ~3-5°C (Stap *et al.*, 2010; Lauretano *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2021); y durante el ETM3 una CIE de ~0.8‰ y una elevación de temperatura global promedio de ~2.7°C (Thomas *et al.*, 2018).

Las señales climáticas de estos hipertermales se han reconocido en registros continentales (p.ej., Gingerich, 2006; Wing & Curran, 2013) y marinos, principalmente en registros de aguas profundas en latitudes medias y altas (p. ej., Thomas, 1989; Kennett & Stott, 1991; Thomas & Shackleton, 1996; Kelly *et al.*, 1998; Thomas *et al.*, 1999, 2002; Zachos *et al.*, 2003; Tripathi & Elderfield, 2004; Sluijs *et al.*, 2006, 2007a, 2007b, 2011; John *et al.*, 2008) (Fig. 2) (Tabla 1), mientras que los registros en ambientes marinos someros, son escasos (Orue-Etxebarria *et al.*, 2001; Scheibner *et al.*, 2005; Scheibner & Speijer, 2008a, b; Afzal *et al.*, 2011; Zamagni *et al.*, 2012).

Motivación y Objetivos

El estudiar registros geológicos marinos someros ofrece la oportunidad de investigar la señal de los eventos hipertermales, en ambientes que tienen mayor influencia continental, en donde el papel de la topografía y los cambios del nivel del mar, juegan un papel importante en la circulación y en los procesos fisicoquímicos.

Los archivos sedimentarios marinos marginales registran cambios hidrológicos, escorrentía continental y meteorización química (Carmichael *et al.*, 2017), que proporcionan información sobre la respuesta ambiental continental. Sin embargo, hay un número escaso de estudios en plataformas continentales (p. ej., John *et al.*, 2008) y secciones de baja latitud (Handley *et al.*, 2012; Carmichael *et al.*, 2017), y se necesitan más evidencias. En este contexto, las secciones de carbonato marino de la Península de Yucatán ofrecen una oportunidad excepcional para evaluar los cambios climáticos abruptos en ambientes marinos poco profundos, donde los sistemas son sensibles a los procesos continentales, particularmente en latitudes bajas (trópicos) dentro del antiguo Mar de Tetis occidental en el área que actualmente ocupa el Golfo de México.

Así, el objetivo de esta investigación es dilucidar la señal de estos eventos hipertermales con base en registros geoquímicos y de susceptibilidad magnética de alta resolución en el Pozo Santa Elena (UNAM 5) en la Península de Yucatán, y documentar su relación con cambios en el ciclo hidrológico, y cómo este sistema poco profundo responde y registra estos eventos. El Pozo Santa Elena ofrece un registro continuo y ha sido perforado como parte del programa de perforación científica del cráter Chicxulub, cuyo objetivo es investigar la estructura y estratigrafía del cráter (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011). Además, con base en el reconocimiento de estos eventos, los resultados proporcionan datos para la caracterización del Pozo Santa Elena.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Eventos hipertermales en el Paleógeno

Entre los eventos hipertermales del Paleógeno sobresalen el PETM, ETM2 y ETM3 (Fig. 1).

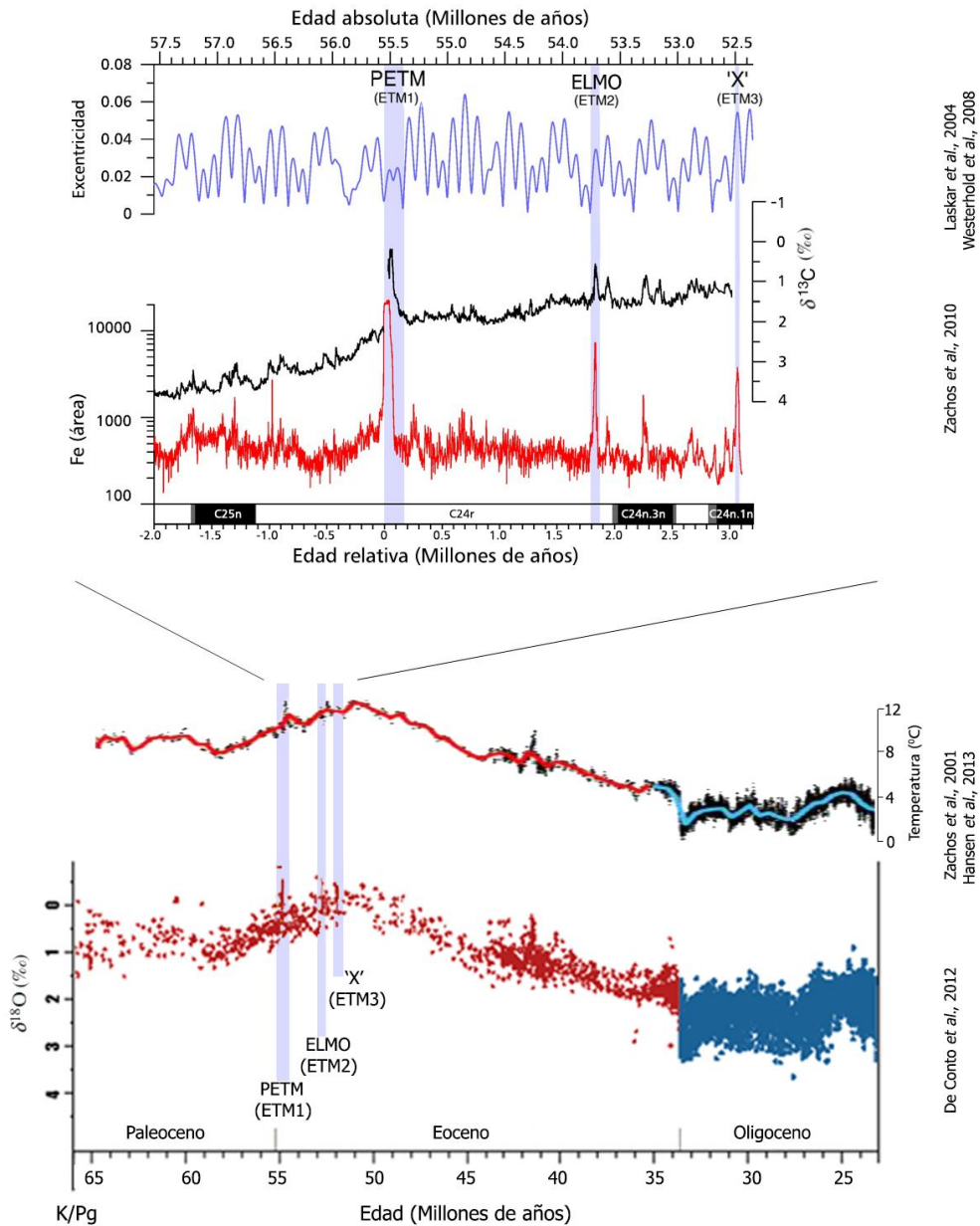


Figura 1. Eventos hipertermales del Paleoceno/Eoceno, identificados por la disminución abrupta en los valores del $\delta^{18}\text{O}$, utilizado como paleotermómetro, a partir de la recopilación de más de 40 registros de aguas

profundas (Zachos *et al.*, 2001; De Conto *et al.*, 2012; Hansen *et al.*, 2013) y su comparación con la intensidad de Fe como representante terrígeno (Zachos *et al.*, 2010) y la CIE negativa en el $\delta^{13}\text{C}$ en un perfil estratigráfico con edades relativas obtenidas a partir de la polaridad magnética del registro del sitio 1262 del ODP (Ocean Discovery Program), en comparación con las edades absolutas obtenidas a través de calibración astronómica (Laskar *et al.*, 2004; Westerhold *et al.*, 2008). Figura compuesta y modificada de la propuesta de Zachos *et al.*, 2001; De Conto *et al.*, 2012 y Hansen *et al.*, 2013; a partir de Zachos *et al.*, 2010, Laskar *et al.*, 2004 y Westerhold *et al.*, 2008.

Entre estos, resalta por su magnitud y alcance global, el evento ocurrido a finales del Paleoceno y principios del Eoceno (Nunes & Norris, 2006; Pagani *et al.*, 2006; Secord *et al.*, 2010; Sexton *et al.*, 2011; De Conto *et al.*, 2012; Hansen *et al.*, 2013; Meissner *et al.*, 2014; Westerhold *et al.*, 2015; Turner, 2018).

1.1.1 PETM

El drástico aumento de temperatura durante el PETM, que en su fase inicial duró de ~20,000 a ~30,000 años (Chen *et al.*, 2016; Giusberti *et al.*, 2016) y que perduró un total de 100,000 a ~200,000 años (Giusberti *et al.*, 2007; Murphy *et al.*, 2010; Charles *et al.*, 2011; Frieling *et al.*, 2016), tuvo efectos que desencadenaron una reorganización y dispersión de la biota terrestre; los mamíferos; por ejemplo, experimentaron en general una reducción de tamaño, producto de una vegetación menos nutritiva (Gingerich, 2006) y aparecieron por primera vez diferentes grupos pertenecientes a los órdenes Artiodactyla, Perissodactyla y Primates (Koch *et al.*, 1992; Bowen *et al.*, 2002, 2004, 2015). Las plantas, disminuyeron su diversidad en un 38% y presentaron una reorganización importante pero temporal con la extinción del ~20% de la palinoflora como consecuencia del cambio en el clima y en las precipitaciones (Harrington & Jaramillo, 2007; Zeebe & Zachos, 2013).

La evidencia geoquímica y sedimentológica, documentada mayormente en registros de aguas profundas sugiere que las condiciones de efecto invernadero durante el PETM no fueron estables, sino transitorias en escala de tiempo geológico (Zachos *et al.*, 2005; Pagani *et al.*, 2006; Panchuk *et al.*, 2008; Zeebe *et al.*, 2009; Zeebe & Zachos, 2013); sin embargo, esas condiciones iniciaron alteraciones abruptas en la circulación oceánica por el cambio en la ubicación de la formación de aguas profundas y el aporte de masas de agua relativamente cálidas hacia el mar profundo en un tiempo menor de unos miles de años, lo cual tuvo efectos duraderos de entre 40,000-100,000 años antes de volver a las condiciones de circulación originales (Nunes & Norris, 2006). La región circundante del Océano Antártico se había convertido en el principal sitio de la formación de agua profunda a nivel global antes del final de Paleoceno; pero la transición entre el Paleoceno y Eoceno marcada por la CIE negativa (Thomas & Shackleton, 1996; Zachos *et al.*, 2008) provocó un cambio termohalino que comenzó en latitudes bajas y propició un modo de circulación oceánica halotermal respecto a la producción de masas de agua profunda (Berggren *et al.*, 1998),

cambiando el gradiente salino y térmico en el océano, alterando la circulación debido al cambio latitudinal en la formación de agua profunda, que pasó de formarse en latitudes altas a latitudes bajas. La drástica modificación en los patrones de circulación oceánica desencadenó diferentes respuestas en la biota marina, reflejadas en cambios evolutivos, diversificaciones y migraciones, así como en extinciones en ambientes marinos, identificadas a través de microfósiles calcáreos bentónicos y planctónicos, tanto de ambientes someros como profundos (Aubry *et al.*, 2003; McInerney & Wing, 2011).

El evento extinción de foraminíferos bentónicos (BEE, benthic extinction event) (Thomas, 1989; Kennet & Stott, 1991; Alegret *et al.*, 2010; Giusberti *et al.*, 2016) fue uno de los más notables sucesos de pérdida de biota calcárea de la era Cenozoica en más de 40 millones de años desde el Cretácico medio (Thomas, 1998, 2007), ya que sus representantes de aguas profundas, tanto de zona batial, como abisal experimentaron la mayor extinción taxonómica a nivel global, con pérdida de más del 50% de géneros (Aubry *et al.*, 2003; Alegret *et al.*, 2009; McInerney & Wing, 2011). Antes del evento hipertermal esta fauna cosmopolita y taxonómicamente diversa se caracterizaba por el taxón *Stensioina beccariiiformis*, cuya estructura muy calcificada, fue reemplazada por faunas variadas dominadas por *Nuttallides truempyi* y varios taxones de foraminíferos bulimínidos, todos de baja diversidad y con individuos pequeños de paredes delgadas (Berggren *et al.*, 1998; Aubry *et al.*, 2003), cuya diferencia en composición aparentemente no fue independiente de la profundidad, porque se ha documentado en profundidades más someras que corresponden a la zona entre el nerítico y batial, que los efectos de pérdida de fauna fueron menores (Kaiho *et al.*, 1996), o quizá no tan drásticos como en aguas más profundas (Alegret *et al.*, 2009). Por otro lado, los foraminíferos planctónicos morozovélidos (*Morozovella allisonensis*) y acarininidos (*Acarinina africana* y *A. sibiyaensis*), indicadores de oligotrofia y mesotrofia; respectivamente, y ambos adaptados a clima tropical y subtropical, elevaron su abundancia, dominaron las latitudes bajas (en el caso de los morozovélidos) y se expandieron a latitudes altas en ambos hemisferios; por lo cual, ambos géneros son conocidos como la “fauna de excursión” (Aubry *et al.*, 2003), cuya presencia es un indicio de la permanencia generalizada de aguas superficiales cálidas bajas en nutrientes durante el PETM (Berggren *et al.*, 1998).

Asociado a la CIE negativa durante el PETM se encuentra el primer aumento global de dinoflagelados heterótrofos del género *Apectodinium* (Bujak & Brinkhuis, 1998; Crouch *et al.*, 2001; Sluijs *et al.*, 2006), cuya amplia diversidad y poca presencia antes del evento hipertermal se restringía a latitudes bajas (McInerney *et al.*, 2011); sin embargo, durante la CIE, su presencia se convirtió en poco diversa pero dominada por este género. Respecto al nanoplancton calcáreo, los taxones de cocolitóforos que desaparecieron tras el PETM fueron aquellos que dominaron desde inicio del Paleoceno y que evolucionaron a medida que aumentaba la oligotrofia después de haber sobrevivido al evento del límite K/Pg (Berggren *et al.*, 1998); mientras que el inicio de la CIE estuvo marcado por la aparición

repentina de especies como *Discoaster anartios*, *D. araneus*, y *Rhomboaster* spp., las cuales presentaron una morfología y estructura inusual que durante el tiempo del PETM/CIE abundaron en latitudes bajas y medias, ya que aparentemente la biomineralización fue el factor que afectó sus estructuras (Cramer *et al.*, 1999; Aubry *et al.*, 2000).

En cuanto a los invertebrados marinos, se registró un cambio en ostrácodos de aguas profundas al mismo tiempo que el evento de extinción de foraminíferos (Steineck & Thomas, 1996), sobre todo en los sitios de perforación del Océano Austral; en los cuales, una fauna persistente, estratigráfica y taxonómicamente estable de formas fuertemente calcificadas, caracterizadas por el género *Krithe* y un grupo de taxones predominantemente epifaunales fue repentinamente reemplazado por un conjunto taxonómico de formas oportunistas y generalistas, con paredes delgadas pobres en calcio, llamada "fauna de Propontocypris" o "fauna-desastre" asociada con sitios efímeros de disponibilidad de nutrientes, como las chimeneas hidrotermales (McInerney & Wing, 2011). Los cambios en la biota coinciden con cambios en la circulación oceánica, empezando por la extinción de los foraminíferos bentónicos y de distintos taxones de coccolitofóridos; ya que se atribuye su declive al calentamiento de las aguas profundas e intermedias del océano, a consecuencia de la alteración latitudinal en la formación de las masas de agua profunda altamente salinas (Kennet & Stott, 1991). El aumento de la temperatura de entre ~4 a 5°C en las aguas profundas (McInerney & Wing, 2011), además de comprometer la producción de nutrientes (Berggren *et al.*, 1998; Thomas, 1998) sería capaz de provocar la disociación y posterior oxidación de los hidratos de metano isotópicamente ligeros (Dickens *et al.*, 1995), ocasionando una disminución en el oxígeno que agravaría las condiciones iniciales de bajo oxígeno causadas por el calentamiento y la lenta circulación oceánica, propiciando la disolución generalizada de carbonato por las condiciones de acidez desencadenadas y, además, comprometiendo la producción de nutrientes. No obstante, otros taxones evolucionaron hacia varios grupos estructurales modernos que enfrentaron las condiciones ácidas del agua marina; mientras que en ambientes someros los cambios en las condiciones quizá no fueron tan abruptos a la par de cómo sucedieron en aguas profundas, debido a que las masas de agua superficial no se vieron tan rápida y directamente modificadas por el cambio de circulación; la respuesta a esta interrogante sigue en investigación.

Las condiciones oceánicas reflejadas por los foraminíferos planctónicos describen un ambiente antes del PETM que estuvo caracterizado por un océano cálido, moderadamente bien mezclado, con un gradiente térmico entre el agua superficial y el agua profunda que mantenía un ciclo de nutrientes en toda la columna de agua y con productividad relativamente alta. En contraste, durante el PETM las condiciones cambiaron por un océano poco mezclado a la par de una circulación atmosférica débil, un bajo gradiente térmico entre el agua superficial y profunda, tanto vertical, como horizontal; así como una reducida productividad debido a que la concentración de nutrientes se encontraba en la base de la

termoclina, la cual seguramente se profundizó aún más. Por lo tanto, el cambio biogeográfico de la “fauna de excursión” de foraminíferos planctónicos, así como la expansión latitudinal del género de dinoflagelados *Apectodinium* pueden estar totalmente relacionados con el aumento de temperatura, tanto en aguas intermedias de latitudes bajas (Bralower *et al.*, 1995), como con la elevación de temperatura en aguas superficiales de latitudes altas (Kennett & Stott, 1991; Crouch *et al.*, 2001) y a la generalización de condiciones oligotróficas, junto con la posible disponibilidad de nutrientes a inicios del PETM en el agua superficial de mares marginales (Crouch *et al.*, 2001; Sluijs *et al.*, 2007b); sin olvidar la posterior acidificación oceánica global de aguas superficiales y profundas.

En resumen, la transición del Paleoceno-Eoceno durante el PETM estuvo marcada por grandes cambios en faunas acuáticas, donde los taxones tropicales marcadamente oligotróficos pudieron sobrevivir a la escasa disponibilidad de nutrientes y elevada temperatura; por el contrario, los taxones con afinidades ecológicas de aguas templadas y alto contenido de nutrientes resultaron diezmadas, durante la duración del PETM. A pesar de las características globales del evento hipertermal, los datos disponibles sugieren que la biota de ambientes neríticos más someros cercanos a la costa, aparentemente se vieron menos afectados, o quizá los efectos no fueron paralelos con su contraparte de aguas profundas; lo cual de ser cierto, quizá pueda estar relacionado con una mayor resistencia ante condiciones de evaporación y elevación de temperatura por parte de los organismos de aguas someras, por el hecho de vivir sobre una columna de agua más susceptible a los cambios de temperatura.

Actualmente, sigue siendo difícil encontrar un modelo satisfactorio que explique la fuente, la magnitud y el momento de liberación de carbono isotópicamente ligero durante el PETM y los sucesivos hipertermales (De Conto *et al.*, 2012; Schaller & Fung, 2018). Al respecto, de acuerdo con los datos basados en isótopos estables como el ^{18}O , tanto en registros marinos, como en restos óseos de mamíferos, un calentamiento previo de origen desconocido antecedió a la CIE atmosférica y también al PETM (Secord *et al.*, 2010; Frieling *et al.*, 2019). Por otra parte, los modelos climáticos proponen que quizá el calentamiento previo se alcanzó debido a una configuración orbital en donde la excentricidad y oblicuidad fueron conspicuas de tal modo, que pudo originarse la descomposición del carbono orgánico en el suelo del círculo polar Ártico y del permafrost terrestre del Antártico; ya que el enorme depósito de carbono sólido ahí almacenado pudo tener el potencial de liberar repetidamente decenas de Gton de carbono al sistema océano-atmósfera una vez alcanzado un umbral de calentamiento a largo plazo justo antes del PETM (De Conto *et al.*, 2012). En la actualidad, conocer las causas del origen y liberación precisa del carbono isotópicamente ligero es objeto de debate y se han propuesto diferentes fuentes, sea por disociación de hidratos de metano (Dickens *et al.*, 1995; Katz *et al.*, 1999), erupción de la provincia ígnea del Atlántico Norte (NAIP, por sus siglas en inglés) (Storey

et al., 2007), por oxidación de los reservorios de hidrocarburos (Svensen *et al.*, 2004), o por impacto extraterrestre (Kent *et al.*, 2003; Cramer & Kent, 2005; Schaller *et al.*, 2016, 2018); no obstante, los hipertermales del Paleógeno y en particular el PETM, son considerados como una analogía excepcional para el estudio de las causas y consecuencias del calentamiento global, importante para la comprensión del tiempo de recuperación del ciclo del carbono, el cual está estrechamente ligado con el sistema climático terrestre; además, estos eventos son potencialmente capaces de revelar el efecto de sobrepasar un umbral con gran amplitud de retroalimentación en respuesta al calentamiento climático. En otras palabras, existe un paralelismo entre el PETM y el Antropoceno en términos de aporte de carbono y cambio climático y ambiental, moderno y futuro, no sólo en el acelerado aumento de dióxido de carbono atmosférico, sino también al aumento de temperatura; si las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero continúan su curso actual (Ridgwell & Schmidt, 2010; Zeebe & Zachos, 2013; Meissner *et al.*, 2014).

A pesar de esta importancia, siguen siendo poco comprendidos; y por ello se han estudiado con interés desde su descubrimiento (Thomas, 1989; Kennett & Stott, 1991) en diferentes localidades alrededor del mundo; destacando ocho sitios con información significativa sobre la temperatura superficial del mar (Dunkley *et al.*, 2013) (Fig. 2) (Tabla 1).

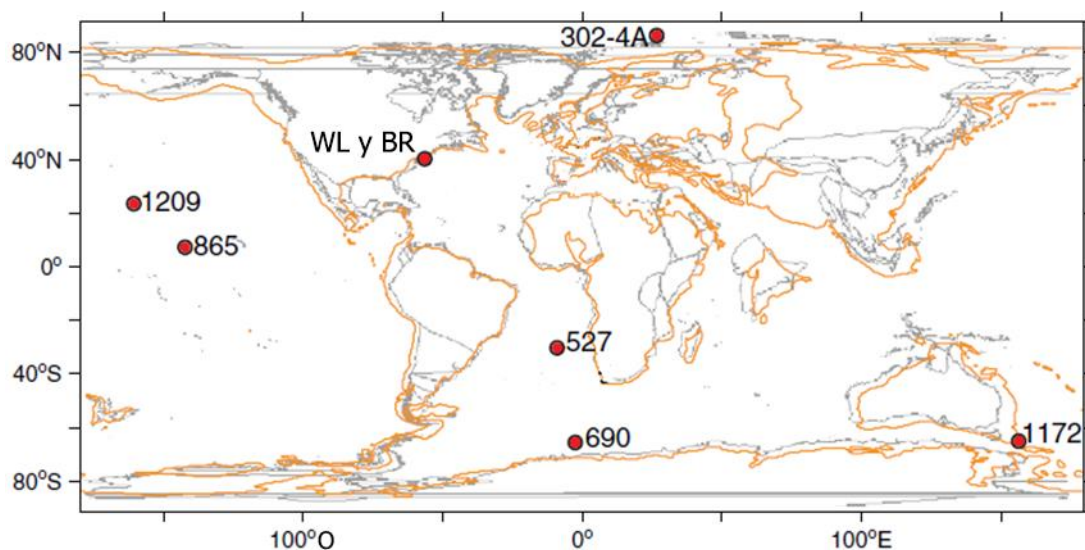


Figura 2. Representación paleogeográfica del Paleoceno-Eoceno hace 56 Ma. Localización de los 8 sitios donde se ha determinado la temperatura superficial del mar (TSM) durante el PETM. En naranja la línea de costa, en gris la plataforma continental. Sitio WL: Wilson Lake. Sitio BR: Bass River. Sitio DSDP (Deep Sea Drilling Project): 527. Sitios ODP (Ocean Drilling Program): 690, 865, 1172, 1209. Sitio 302-4A: IODP M0004A-ACEX (International Ocean Discovery Program; Arctic Coring Expedition). Dunkley *et al.*, 2013.

Tabla 1. Estimación de la TSM antes y después del PETM en ocho diferentes sitios de perforación. (Kennett & Stott, 1991; Kelly *et al.*, 1998; Thomas *et al.*, 1999; Thomas *et al.*, 2002; Zachos *et al.*, 2003; Tripathi & Elderfield, 2004; Sluijs *et al.*, 2006; Zachos *et al.*, 2006; Sluijs *et al.*, 2007a, 2007b; John *et al.*, 2008; Sluijs *et al.*, 2011; Dunkley *et al.*, 2013).

Sitio	Paleo-latitud	Paleo-longitud	Referencia	Proxy	Especies de Foraminíferos planctónicos	Temperatura Promedio Pre-PETM °C	Temperatura Promedio PETM °C	Anomalía de temperatura ΔT °C
Acex	83.2	28.9	Sluijs <i>et al.</i> , (2006)	TEX86		18.6	22.4	3.9
Wilson Lake	38.2	-56.7	Zachos <i>et al.</i> , (2006)	δ ¹⁸ O	<i>Acarinina soldadoensis</i>	19.7	28.3	8.6
				δ ¹⁸ O	<i>Morozovella velascoensis</i>	-	29.9	-
				δ ¹⁸ O	<i>Subbotina</i> spp.	21.4	27.7	6.3
				TEX_H		28.2	35.7	7.5
Bass River	38.0	-56.1	John <i>et al.</i> , (2008)	Sluijs <i>et al.</i> , (2007a,2007b)	1/TEX	27.4	33.5	6.0
				TEX_L		21.5	30.5	9.0
				δ ¹⁸ O	<i>Acarinina</i> spp.	23.2	26.2	3.0
				δ ¹⁸ O	<i>Morozovella</i> spp.	-	30.4	-
ODP 1209	22.0	-162.0	Zachos <i>et al.</i> , (2003)	δ ¹⁸ O	<i>Subbotina</i> spp.	22.2	26.0	3.7
				Sluijs <i>et al.</i> , (2007a,2007b)	TEX_H	30.0	35.5	5.4
				1/TEX		29.0	33.3	4.3
				TEX_L		23.4	29.0	5.7
ODP 865	5.5	-143.9	Kelly <i>et al.</i> , (1998)	δ ¹⁸ O	<i>Acarinina soldadoensis</i>	20.4	21.2	0.8
				δ ¹⁸ O	<i>Morozovella velascoensis</i>	20.6	22.5	1.9
				Mg/Ca	<i>Acarinina soldadoensis</i>	29.4	33.2	3.9
				Mg/Ca	<i>Morozovella velascoensis</i>	29.6	33.6	3.9
DSDP 527	-31.1	-7.4	Tripathi & Elderfield, (2004)	δ ¹⁸ O	<i>Acarinina soldadoensis</i>	23.3	22.8	-0.6
				δ ¹⁸ O	<i>Acarinina sibaiaensis</i>	-	21.6	-
				δ ¹⁸ O	<i>Morozovella velascoensis</i>	22.2	22.2	0.0
				δ ¹⁸ O	<i>Morozovella allisonensis</i>	-	20.5	-
ODP 690	-65.4	0.5	Kennett & Stott, (1991)	Mg/Ca	<i>Acarinina soldadoensis</i>	30.8	32.4	1.6
				Mg/Ca	<i>Morozovella velascoensis</i>	30.6	31.9	1.3
				Mg/Ca	<i>Subbotina</i> spp.	29.5	31.8	2.4
				δ ¹⁸ O	<i>Acarinina</i> spp.	16.6	19.8	3.1
ODP 1172	-64.6	159.3	Sluijs <i>et al.</i> , (2011)	Mg/Ca	<i>Acarinina soldadoensis</i>	28.7	31.1	2.4
				Mg/Ca	<i>Morozovella subbotinae</i>	28.9	32.0	3.1
				Mg/Ca	<i>Subbotina</i> spp.	28.0	30.4	2.3
				δ ¹⁸ O	<i>Acarinina praepentacamerata</i>	11.6	16.6	5.0
ODP 1172	-64.6	159.3	Thomas <i>et al.</i> , (2002)	δ ¹⁸ O	<i>Subbotina patagonica</i>	9.0	14.4	5.4
				δ ¹⁸ O	<i>Acarinina</i> spp.	11.1	16.0	5.0
				δ ¹⁸ O	-top PETM-	11.1	20.0	9.0
				δ ¹⁸ O	<i>Subbotina</i> spp.	8.8	14.6	5.8
ODP 1172	-64.6	159.3	Sluijs <i>et al.</i> , (2011)	δ ¹⁸ O	-top PETM-	8.8	14.0	5.2
				TEX_H		25.9	31.8	5.9
				1/TEX		25.2	30.5	5.3
				TEX_L		22.4	25.9	3.5

Posterior al PETM le siguieron al menos dos máximos termales de características similares pero de menor duración, que sucedieron sucesivamente en un lapso de entre 1 y 2 Ma; conocidos como: ETM2 (Lourens *et al.*, 2005; Agnini *et al.*, 2009) y ETM3 (Zachos *et al.*, 2010; De Conto *et al.*, 2012).

1.1.2 ETM2 y ETM3

Los subsecuentes hipertermales ETM2 y ETM3 (Fig. 1), coincidieron con perturbaciones en el ciclo del carbono, aunque menores en magnitud y extensión que el PETM (D'haenens

et al., 2014), y representaron una perturbación importante a la sensibilidad climática; no obstante, los efectos globales del calentamiento sobre la productividad oceánica no es clara, pero se ha reconocido, tanto una reducción en la circulación oceánica profunda, como una reducción en los vientos alisios; por ende, una limitada productividad general en el océano abierto debido a una menor afluencia de nutrientes (Winguth *et al.*, 2012) no disponibles desde la profundidad por falta de surgencias. Su tiempo y evolución se ha documentado en registros marinos y escasamente en registros continentales (Abels *et al.*, 2012, 2016; Agnini *et al.*, 2016); en ambos casos en latitudes altas (Jiang *et al.*, 2021), y aunque sus efectos bióticos han sido poco estudiados (Gibbs *et al.*, 2012) se ha sugerido que durante el ETM2 no ocurrió una extinción de foraminíferos bentónicos (Thomas *et al.*, 2018; Alegret *et al.*, 2021).

El ETM2 representa el segundo hipertermal máximo después del PETM y también se caracterizó por un calentamiento superficial y de aguas profundas (Sluijs *et al.*, 2009; Stap *et al.*, 2009) de aproximadamente la mitad del PETM, lo que en consecuencia significó una perturbación del mismo orden en comparación al máximo hipertermal. Adicionalmente al calentamiento, se presentó un aumento en la intensificación del ciclo hidrológico, aunque menos intenso que durante el PETM y con una aparente aridez subtropical, de los 15° a los 40° de Latitud Norte (Harper *et al.*, 2018), ya que la precipitación extrema no fue general, porque aparentemente disminuyó en los subtropicos y aumentó en las latitudes altas, tal como lo sugieren los cambios de salinidad superficial por presencia de rastros evaporíticos (Sluijs *et al.*, 2009; Abels *et al.*, 2012) que reflejan un mayor transporte de vapor de agua hacia los polos (Harper *et al.*, 2018).

El ETM3, representa el tercer hipertermal máximo después del PETM y ETM2, que ocurrió al final de la tendencia general de calentamiento dentro del Óptimo climático del Eoceno Temprano (EECO, por sus siglas en inglés), en un planeta Tierra mucho más cálido que en la actualidad y con la ausencia de capas polares (Thomas *et al.*, 2018). Durante este hipertermal la biota fitoplanctónica (p. ej. coccolitóforos) tuvo menos afectaciones que la biota de foraminíferos bentónicos, aparentemente porque la productividad primaria en superficie, aunque menor, continuó operando y los procesos de oxidación de la materia orgánica en la columna de agua fueron los que afectaron el aporte de materia al fondo marino (Thomas *et al.*, 2018).

Estos y otros hipertermales comparativamente menores ocurridos después del PETM parecen haber sido mucho más numerosos (Sexton *et al.*, 2011) y coincidir en su mayoría con los ciclos de máxima excentricidad orbital de ~400,000 años (Littler *et al.*, 2014; Westerhold *et al.*, 2017; Frieling *et al.*, 2019), así como con fases de recuperación aparentemente más rápidas que la del PETM; por lo que el funcionamiento y operación de los mecanismos forzadores y de retroalimentación para los máximos termales de menor intensidad pudieron haber sido diferentes a los que operaron para el PETM (Sexton *et al.*

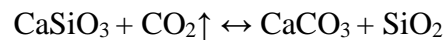
2011), el cual muestra un desfase con los periodos de excentricidad; no obstante, es difícil excluir factores orbitales en su causa (Frieling *et al.*, 2019)

1.2 El ciclo del Carbono

La Tierra es un planeta dinámico y desde un enfoque biogeoquímico está conformada de forma general por cuatro componentes: la llamada “tierra sólida”, los océanos, el suelo donde se desarrolla la biosfera, y la atmósfera.

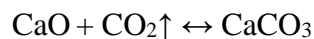
Particularmente, la ruta natural que el carbono toma para reciclarse en el planeta es a través del ciclo del carbono, y éste a su vez utiliza la litosfera, la hidrosfera y la biosfera como grandes reservorios de carbono, los cuales intercambian CO₂ con la atmósfera, el reservorio más pequeño; la atmósfera es la estación central donde el carbono va de un reservorio a otro.

El intercambio de carbono entre la litosfera y la atmósfera es gobernado por una reacción química llamada reacción de Urey (Urey, 1952):



Alta temperatura ↔ Baja temperatura

La cual involucra individualmente al Ca, Si, O y CO₂. El CaSiO₃ representa la forma más simple de una roca ígnea y el CaCO₃+ SiO₂ a los dos principales componentes de las rocas sedimentarias (Berner *et al.*, 1983). La reacción tiene una fuerte dependencia de la temperatura porque involucra al CO₂↑ en estado gaseoso, lo que significa que a altas temperaturas se favorece el lado izquierdo de la reacción y se libera carbono en forma de CO₂↑ y seguramente más vapor de agua. A temperatura más baja como ocurre en la superficie de la tierra, la reacción hacia la derecha se ve más favorecida y el carbono está en forma de carbonato CaCO₃ en la roca caliza. Por lo tanto, este equilibrio se presenta desde la litosfera hacia la superficie y comienza cuando en la litosfera emerge una degasificación de CO₂ de origen volcánico y de aguas termales en el fondo del océano que contienen gran cantidad de carbono disuelto, luego el CO₂ reacciona con las rocas ígneas de esta forma simplificada:



La reacción tiende a formar carbonato CaCO₃ en lo que se conoce como intemperismo (Archer, 2010). El CaCO₃ es depositado en el fondo del océano donde eventualmente la corteza oceánica por subducción lo integrará dentro de la Tierra a temperaturas extremas; finalmente el CO₂ vuelve a formar otras rocas ígneas y a liberarse de vuelta a la atmósfera por vulcanismo o aguas termales; estableciéndose un ciclo del carbono de ida y vuelta. La

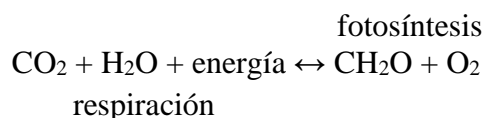
tasa de intemperismo para la formación de carbonato depende de la lluvia y escorrentía, porque se requiere de agua para disolver la roca; por lo tanto, a mayor cantidad de agua la reacción de intemperismo sucede más rápidamente con el lavado de los suelos, y la tasa de escorrentía está en función de la temperatura. La temperatura de la Tierra depende del CO₂, de forma que cuanto más CO₂ se tiene, más caliente es el sistema y más rápido se efectúa la reacción de desgaste de la roca (Berner *et al.*, 1983; Archer, 2010). Todo termina por convertirse en un sistema de retroalimentación negativa, que inicia con el impulso al sistema que da la degasificación volcánica; ya que la tasa de intemperismo depende del nivel de CO₂ en la atmósfera, porque de forma natural, cierta cantidad de CO₂ sale cada año de la litosfera, y si la tasa de desgaste es mayor que el CO₂ atmosférico, eso significa que se está tomando CO₂ de la atmósfera más rápido de lo que el vulcanismo está suministrándolo; es decir, el CO₂ se va más rápido de lo que llega. Así que el CO₂ debería tender a bajar hasta que se acerque y finalmente se iguale a la tasa de degasificación volcánica (Fig. 3); lo cual termodinámicamente es posible, ya que el ciclo del carbono de la litosfera-atmósfera funciona como una retroalimentación negativa y controla el CO₂ atmosférico, pero en escalas de tiempo geológico, es decir, de millones de años.

El océano es otro reservorio que intercambia carbono con la atmósfera, pero a una escala de tiempo muy diferente a la litosfera; ya que básicamente existe una mayor cantidad de carbono disuelto en el océano de lo que hay en la atmósfera. Además, existen regiones del océano que liberan CO₂ a la atmósfera y otras partes que lo absorben como en las regiones polares donde por solubilidad es más fácil de integrarse; por lo tanto, los flujos de carbono de ida y vuelta entre el océano son enormes, aproximadamente mil veces más altos que los flujos de ida y vuelta en la tierra sólida (Archer, 2010), haciendo necesario el uso de Gton para describir los flujos (Fig. 3). En consecuencia, se cree que los océanos son responsables de los cambios en el CO₂ atmosférico a través de los ciclos glaciario-interglaciario que a su vez se correlacionan con las fluctuaciones en la órbita terrestre alrededor del Sol y la intensidad de la luz solar durante el verano del hemisferio Norte que pudiera derretir o mantener la nieve del invierno de un año anterior y seguir acumulando más hielo. Entonces, el hemisferio Norte cobra relevancia porque es el lugar en donde las capas de hielo tienen espacio para formarse por la diferencia en tierra firme con respecto al hemisferio Sur. Se ha observado que la cantidad de CO₂ baja o sube de forma paralela a las capas de hielo; por lo tanto, el ciclo del carbono entre la litosfera-atmósfera es una retroalimentación positiva al forzamiento climático, porque la órbita terrestre genera inicialmente la formación de las capas de hielo; cuando esto sucede, el ciclo del carbono entre el océano y la atmósfera disminuye la cantidad de CO₂ y amplifica el enfriamiento que comenzó en un hemisferio hasta una escala global con duración de miles de años (Archer, 2010). No obstante, respecto a la liberación de CO₂ de origen antropogénico, el océano funciona como un sumidero y en una escala temporal de décadas actúa como una retroalimentación negativa al forzamiento climático, ya que amortigua y estabiliza el clima terrestre (Archer *et al.*, 2009).

La biosfera generada en el suelo es el tercer reservorio de carbono en la Tierra y a diferencia de la litosfera, el carbono expuesto puede responder más rápido que el carbono enterrado por miles de años. El ciclo del carbono del suelo se rige principalmente por las plantas que crecen estacionalmente, las cuales por un lado consumen CO₂ en primavera/verano, y por otro, dejan caer sus hojas que se descomponen o se vuelven a convertir en CO₂ que se libera de nuevo a la atmósfera en otoño/invierno. Por lo tanto, la concentración de CO₂ atmosférica impulsada por el suelo se refleja estacionalmente (Archer, 2010); ya que sube en invierno y baja en verano, con mayor notoriedad en el hemisferio Norte que en el Sur, porque hay menos suelo en este último. Pero, desde el punto de vista antropogénico, además de los ciclos estacionales de ambas latitudes, existe una tendencia secular en la concentración de CO₂ a través del tiempo debido a la quema de combustibles fósiles (Archer, 2009).

En consecuencia, la biosfera puede afectar la concentración de CO₂; ya que si existe pérdida de suelo boscoso (p. ej. deforestación), se reduce la cantidad de carbono por m² de superficie, lo cual no es tanto en comparación con el carbono fósil, pero es una cantidad significativa de carbono liberado a la atmósfera. En contraste, donde no hay pérdida de suelo boscoso existe un tipo de fertilización con CO₂, porque las plantas crecen mejor si hay más CO₂, como en un invernadero y funcionan como sumidero con cantidades no cuantificadas de CO₂ asimilado por plantas. Entonces, los bosques absorben el carbono liberado a la atmósfera y estabilizan el clima, actuando como una retroalimentación negativa. Sin embargo, contrario a lo que la lógica podría hacer pensar, la distribución del carbono del suelo es más alta en las latitudes altas que en las latitudes bajas; así que los bosques lluviosos y selvas tropicales parecen lugares ricos en carbono, pero no sus suelos (Archer, 2010). Esto sucede porque en los trópicos las hojas que caen al suelo se descomponen tan rápido que el carbono no se acumula en el suelo; mientras que en climas más fríos hay una mayor acumulación de carbono en el suelo, como en las regiones del suelo congelado del permafrost donde el carbono y la materia orgánica se conservan muy bien. Si el permafrost se derritiera en escala temporal de siglos y las latitudes altas cambiaran a condiciones tropicales, resultaría en la liberación neta de una cantidad considerable de carbono. Entonces, la biosfera y el océano pueden actuar como una retroalimentación negativa estabilizadora del clima, pero tienen el potencial de cambiar por una retroalimentación positiva amplificada en una mayor escala de tiempo (Archer, 2010; 2016).

A través de estos tres subsistemas o reservorios, el ciclo del carbono absorbe y libera CO₂ hacia la atmósfera; pero, existe otro mecanismo del ciclo del carbono que involucra de forma particular a los seres vivos y la producción de carbono orgánico a través de la fórmula:



Donde, el CH_2O representa la forma más simple de carbono orgánico, que solo puede ser producido por la materia viva en la Tierra; y para su producción se requiere de energía, la cual proviene de la luz solar para que las plantas lleven a cabo la fotosíntesis, produzcan materia orgánica y O_2 atmosférico. Cuando el carbono orgánico es enterrado, el O_2 producido se queda en la atmósfera; no obstante, la mayor parte del carbono orgánico producido por fotosíntesis es respirado nuevamente y convertido a CO_2 por los consumidores que efectúan la respiración. En casos más particulares, el carbono orgánico puede ser protegido de ser consumido si se entierra en un pantano o en el fondo oceánico; en cualquier circunstancia, el O_2 queda en la atmósfera; ya que si bien, los árboles en crecimiento bombean O_2 a la atmósfera, el entierro de carbono orgánico mantiene al O_2 en la atmósfera (Archer, 2016).

Los organismos realizan fotosíntesis, tanto para almacenar energía en forma de carbono orgánico, como para convertir el carbono en una fase química que tiene gran versatilidad para el funcionamiento metabólico de los organismos, y la producción de oxígeno a mantenido su concentración atmosférica de forma regular (Archer, 2010). Ahora bien, el carbono orgánico ahorra y almacena energía gracias a la oxidación y reducción del carbono; lo que permite a este último tener distintas formas que dependiendo de su estado de oxidación en la fotosíntesis será el grado de almacenamiento de energía. La forma más oxidada del carbono es el CO_2 con número de oxidación en el carbono de +4, le sigue la materia orgánica CH_2O donde el carbono tiene número de oxidación de 0 y finalmente la forma más reducida de carbono, el CH_4 con número de oxidación -4. La forma oxidada del carbono, el CO_2 , es la forma mínima de energía del carbono; en contraste, el metano es la máxima forma energética de carbono, ya que cuanto más reducido está el carbono, más energía esta almacenada.

1.2.1 Sumidero de carbono antropogénico

El impacto humano en el ciclo del carbono del planeta tiene dos vertientes; la primera comienza con la extracción del carbono encerrado dentro de la litosfera y su acomodo en la atmósfera a razón de unas 8 Gt/año, y la segunda es la pérdida de árboles del suelo; ambas generan un flujo adicional de CO_2 por año a la atmósfera, porque la fuente de degasificación natural proveniente de la litosfera que se debe a gases volcánicos se ve superada por las fuentes antropogénicas en aproximadamente un factor de 100 (Archer, 2016) (Fig. 3).

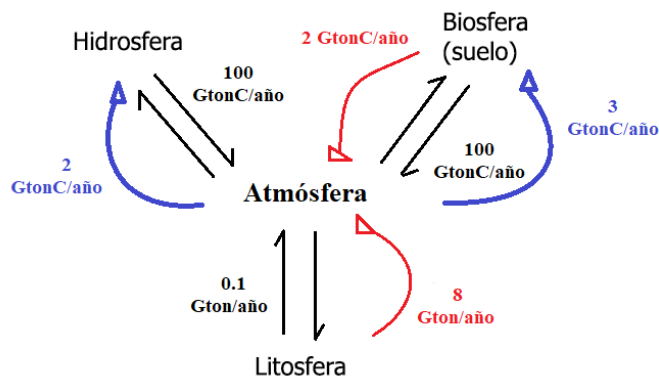


Figura 3. Tasa de intercambio de carbono entre los cuatro reservorios naturales de la Tierra. En color negro destacan las Gigatoneladas de carbono por año (GtonC/año) que ingresan por vía natural al sistema atmosférico. En color rojo destaca el intercambio de origen antropogénico: 2 GtonC/año debido a la tala y cambio de suelo y 8 GtonC/año producto de la quema de combustibles fósiles; en total 5GtonC/año producto antropogénico. En azul las Gton de carbono anuales que ingresan en los océanos y biosfera; ambos actuando como sumideros de CO₂.

La concentración de CO₂ atmosférico puede elevarse, pero no como debería, ya que crece entre 4-5 Gton/año, lo que significa que una gran cantidad de carbono arrojado a la atmósfera no se está mostrando en ella porque se está absorbiendo en alguna combinación del suelo y océano (Archer, 2010; 2016); lo único seguro es que la escala de tiempo para que la litosfera tome el carbono de nuevo es muy larga. Por un lado, es difícil conocer cuanto CO₂ se está absorbiendo en el suelo, porque este es muy heterogéneo; pero, por otra parte, la absorción del carbono en el océano es menos complicado y más preciso: el océano cubre un 70% de la superficie terrestre y toma alrededor de 40 veces más carbono que la atmósfera, lo cual es muy significativo. No obstante, el océano no puede absorber inmediatamente todo el CO₂ extra debido a la circulación oceánica, ya que en las latitudes altas por la baja temperatura el agua superficial se enfría tanto que puede hundirse de forma convectiva desde la superficie hacia la profundidad, lo cual debe balancearse con un flujo inverso en otras partes del océano. La escala de tiempo para la circulación del océano es de unos 1000 años, lo cual limita la forma en que el CO₂ puede equilibrarse entre la atmósfera y el océano (Archer, 2010).

1.2.2 Química oceánica amortiguadora

Cuando el CO₂ se disuelve en el agua oceánica se lleva a cabo una complicada reacción, idéntica a la falta de oxigenación celular que se describe de forma simplificada así:



De izquierda a derecha, el CO_2 no cambia su número de oxidación para formar el ácido carbónico H_2CO_3 , por lo tanto, la reacción no necesita energía y termodinámicamente sucede por sí misma. Y el H_2CO_3 es un ácido diprotico porque puede liberar protones H^+ en el agua en dos etapas. Al liberar el primer H^+ , queda como ion bicarbonato o carbonato ácido HCO_3^- ; al liberar el segundo H^+ , queda como ion carbonato CO_3^{2-} . La mejor aproximación a la realidad para entender esta reacción en estado de equilibrio es escribir las reacciones así:



A partir de la cual, por principio de Le Chatelier: si se perturba el equilibrio por la adición de algún componente en algún lado de la reacción, entonces la naturaleza empujara a la reacción en la otra dirección para tratar de minimizar el desequilibrio creado (Archer *et al.*, 1997). De tal modo, que si se agrega más CO_2 al lado izquierdo se consumirá el ion carbonato CO_3^{2-} y la reacción se desplaza más hacia el bicarbonato 2HCO_3^- ; es como si el ion carbonato CO_3^{2-} compartiera una de sus dos cargas negativas con el CO_2 ; porque, al prestar una de sus cargas negativas al CO_2 para hacer un bicarbonato, el carbonato está ocultando ese CO_2 de la atmósfera. Por lo tanto, la entidad química que explica la capacidad del agua para amortiguar el CO_2 es el ion carbonato CO_3^{2-} . Así que la existencia de esta reacción química permite que el agua marina absorba más CO_2 que si no existiera tal evento químico, ya que resulta que hay 10 veces más ion carbonato CO_3^{2-} que CO_2 disuelto en el agua, lo que significa que la capacidad del agua para absorber CO_2 es 10 veces más fuerte de lo que sería si esta reacción química no existiera (Berner *et al.*, 1983; Archer, 2010).

Por ende, la disminución del ion carbonato CO_3^{2-} por la química tampón es lo que se conoce como acidificación oceánica, porque cuando se acidifica el agua se tiene menos ion carbonato CO_3^{2-} , esta es la parte de la acidificación que tiene mayor impacto en la biota oceánica, especialmente en los organismos que fabrican conchas de carbonato de calcio CaCO_3 como foraminíferos, cocolitóforos y corales:



Establecido un equilibrio y por principio de Le Chatelier, si se agota el ion carbonato CO_3^{2-} del lado derecho, el equilibrio tendrá la tendencia a que el carbonato de calcio CaCO_3 se disuelva para reponer ese ion. Este proceso indica que el CO_2 retroalimenta de forma negativa a los organismos formadores de testas calcáreas, lo cual resulta en una paradoja en cierto sentido, porque un organismo calcificador sea coral o foraminífero está formado por carbono y podría pensarse que al agregar más carbono (CO_2) el sistema haría que esa testa o estructura se hiciera más robusta, pero en realidad debido a esta reacción química de acidez se provoca que los organismos calcificadores se disuelvan.

Por tal motivo, la búsqueda de señales de acidificación oceánica a través de la concentración de calcio, como especie química relacionada con el carbonato de origen biogénico puede mostrar la disminución de carbonatos marinos por una exacerbada absorción de CO₂ atmosférico. Más aun, los elementos que no son de origen biogénico y que más bien provienen de fuentes inorgánicas de la corteza continental también pueden indicar condiciones de meteorización hídrica y una dilución de carbonatos relacionada con el calentamiento generalizado producto de un evento hipertermal.

1.3 Elementos Proxy

El conocimiento de la composición de los sedimentos a través de *proxies* geoquímicos puede proporcionar información sobre la fuente (sea biogénica o terrígena), tipo de roca madre, transporte, condiciones de depósito y/o diagénesis; por lo tanto, es indispensable, en la interpretación paleoclimática, sobre todo por la precisión y continuidad de los datos (Eynatten *et al.*, 2003). Dentro del rango típico de medición por FRX con $12 \geq Z \leq 92$, solo algunos elementos se encuentran comúnmente en los sedimentos marinos; y en orden de mayor a menor abundancia los siguientes son los que se toman en cuenta en este trabajo:

Calcio (Ca)

El Ca elemental es un proxy de productividad marina y generalmente refleja variaciones estratigráficas en el CaCO₃ en registros sedimentarios de aguas profundas. Puede ser de origen biogénico, perteneciendo a restos de organismos calcificadores; o ser terrígeno, derivado de la meteorización de plagioclasas; no obstante, las fuentes biogénicas son comparativamente mayores. Cuando se correlaciona Ca con otro elemento de origen terrígeno, se convierte generalmente en un eficaz indicador de productividad (Cheshire *et al.*, 2005) e indicador climático (Arz *et al.*, 2001), muy útil para establecer marcos estratigráficos (Kwiecien *et al.*, 2008; Jorry *et al.*, 2011; Rothwell & Croudace, 2015). Valores de concentración bajos pueden correlacionarse con disolución de carbonatos por acidez, especialmente si paralelamente hubo disolución de restos biogénicos calcáreos como testas de foraminíferos (Gebhardt *et al.*, 2008); por otro lado, las bajas concentraciones también pueden correlacionarse con dilución por material terrígeno (Rothwell & Croudace, 2015), sobre todo en ambientes marginales durante periodos de alta intensidad pluvial (Revel *et al.*, 2010; Rothwell & Croudace, 2015). Para dilucidar el origen del Ca, ya sea, biogénico o terrígeno, resulta útil correlacionarlo con un elemento marcadamente de origen terrígeno (Ca/terrígeno) y dependiendo de la pendiente su origen será mayormente terrígeno o biogénico (Röhl *et al.*, 2004; Roy., com. Pers.); por otro lado, el Sr al ser fijado por organismos calcificadores al mismo tiempo que el Ca, puede ser un marcador de carbonatos de origen biogénico, lo cual se refuerza cuando ambos presentan una covariación (Carlson *et al.*, 2008). Por otro lado, las variaciones de calcio en ambientes marginales pueden reflejar dilución por material terrígeno más que cambios en la productividad (Rothwell & Croudace, 2015).

Azufre (S)

El S está relacionado estrechamente con la materia orgánica de la biomasa de plantas marinas y S mineralizado de sus restos; en el sedimento el S orgánico puede oxidarse a sulfato (SO_4^{-2}) e integrarse al agua marina o permanecer enterrado como S orgánico, como sulfato o sulfuro ($\text{R}^1\text{-S-R}^2$) por reducción bacteriana (Ivanov, 1981). De este modo puede utilizarse como proxy de disminución de oxígeno en la columna de agua, porque se han observado fases reducidas de sulfuro de hierro intercalarse con secuencias de lutitas laminadas ricas en sedimentos orgánicos, incluido el azufre orgánico (Harff *et al.*, 2011). Alto contenido de S junto con otros indicadores de bajo oxígeno como por ejemplo elevados valores en la relación Fe/S, pueden indicar condiciones reductoras (Sluijs *et al.*, 2008; Rothwell & Croudace, 2015).

Magnesio (Mg)

Los procesos que controlan la captación de Mg en las estructuras de calcita de foraminíferos pueden ser tema de debate; sin embargo, se ha sugerido que, bajo condiciones naturales, la temperatura es el mecanismo principal que controla la relación Mg/Ca, es decir, la temperatura y el Mg están relacionados proporcionalmente. Un aumento de temperatura de $\sim 10^\circ\text{C}$ da lugar a un aumento en la concentración de magnesio de $\sim 130\%$; no obstante, los cambios drásticos en salinidad pueden dominar los efectos de la temperatura (Nürnberg *et al.*, 1996), ya que aparentemente, los foraminíferos son capaces de regular su concentración en Mg, de acuerdo con la salinidad. Por lo tanto, el magnesio puede servir como un paleo-proxy de temperatura de las aguas superficiales, siempre que los cambios pos-depositación y las variaciones de salinidad sean de importancia secundaria o puedan excluirse (Nürnberg *et al.*, 1996).

Silicio (Si)

La corteza terrestre se compone en $\sim 28\%$ por Si. En su mayoría se encuentra formando rocas compuestas de minerales de silicato y en menor frecuencia como cuarzo (SiO_2) o componentes de meteorización de la corteza, sean limos o arenas. El Si puede ser de origen terrígeno cuando proviene de la meteorización de rocas, o de origen biogénico cuando proviene del fitoplancton silíceo como silicoflagelados, diatomeas, radiolarios y espículas de esponja (Rothwell & Croudace, 2015). Del mismo modo que el Ca, puede conocerse su origen (biogénico o terrígeno) cuando se compara con un elemento marcadamente de origen terrígeno. Suele utilizarse como un proxy de sedimentos de origen terrígeno (Blanchet *et al.*, 2007) y de procedencia sedimentaria (Frenz *et al.*, 2009). Además, brinda información sobre el tamaño de grano, porque puede ayudar a distinguir entre grano fino o arenas gruesas (Rothwell *et al.*, 2006).

Aluminio (Al)

El Al elemental compone el $\sim 15\%$ de la corteza terrestre y como metal es el más abundante, no obstante, por su alta reactividad se encuentra formando óxidos y silicatos. Formando aluminosilicatos es un componente mayoritario de minerales arcillosos; por lo tanto, la meteorización de rocas con bajo contenido de Fe y SiO_2 en climas tropicales da como resultado arcillas con alto contenido de aluminio (Rothwell & Croudace, 2015). Junto con el Fe funciona como un proxy de actividad fluvial (Nizou *et al.*, 2011). El Al suele estar muy próximo a los límites de detección de algunos equipos de FRX y su señal se ve rápidamente atenuada en el aire, así como a través de cualquier capa o película; por ello

depende del tipo de tubo en el ánodo emisor de FRX; sin embargo, los modelos más actuales suelen detectarlo con eficiencia. Debido a que las diatomeas integran y acumulan Al activamente, este elemento no puede utilizarse para normalizar Ti en un cociente de comparación, sobre todo en sedimentos de diatomeas (Moran & More, 1992).

Potasio (K)

El K está relacionado con materiales arcillosos siliciclasticos de grano fino como la illita, la cual como mica potásica es el principal portador mineralógico de K; y también feldespatos de potasio como la ortoclasa y sanidina (Rothwell & Croudace, 2015). Por tal motivo, el K es un importante indicador de aporte de sedimentos terrígenos y como proxy de precipitación (Pluvial) y escorrentías (Fluvial) para inferir condiciones de humedad/aridez (Holzwarth *et al.*, 2010).

Hierro (Fe)

La abundancia de Fe es de ~5% en la corteza terrestre, y se encuentra en su mayoría formando óxidos como la hematita o magnetita. En los sedimentos marinos refleja cambios en las proporciones carbonato/arcilla; y se utiliza como proxy de procesos ambientales, ya que generalmente las variaciones de Fe están relacionadas con la fracción terrígena del sedimento y/o con la dilución de CaCO₃ (Rothwell & Croudace, 2015). Comúnmente esta correlacionado con otros indicadores de terrígenos como el Ti para documentar variaciones en el aporte de terrígenos, cambios en la humedad/aridez y cambios en precipitación/escorrentía, o flujo de polvo vía eólica/fuerza de los vientos; es decir, condiciones y procesos relacionados con el cambio climático (Vidal *et al.*, 2002; Rothwell & Croudace, 2015) como cambios en corrientes y masas de agua o cambios en la productividad de carbonatos/disolución (Zachos *et al.*, 2001); sin embargo, su sensibilidad redox lo hace menos confiable que el Ti; pero, por esta condición puede ayudar a identificar características diagenéticas secundarias o la formación de nuevos minerales (Seeberg-Elverfeldt *et al.*, 2005). No obstante, como el Ti es inerte, si hay una buena correlación de Fe con Ti se sugiere entonces poca influencia diagenética (Rothwell & Croudace, 2015). Como el Fe y Ti se encuentran en su mayoría en una fracción litogénica más densa que covaría con la densidad, ambos funcionan como índices negativos de productividad primaria superficial (Agnihotri *et al.*, 2008). Su coloración rojiza en el sedimento puede reflejar en gran medida de forma empírica la concentración de Fe en forma de óxidos que contienen los minerales (Westerhold *et al.*, 2007; Rothwell & Croudace, 2015). Los niveles altos de Fe y S pueden indicar condiciones reductoras (Sluijs *et al.*, 2009).

Titanio (Ti)

El Ti por definición es un elemento conservativo que varía directamente con los terrígenos de la fracción de grano grueso, es un componente común de esquistos e indica un origen continental terrígeno; porque esta enriquecido en suelos tropicales y no se ve afectado por la diagénesis ni se involucra en procesos biológicos (Rothwell & Croudace, 2015), por lo que su origen se encuentra fuera de las cuencas sedimentarias; es decir, su fuente es alóctona. Es un elemento pesado que se presenta generalmente como óxido, formando distintos minerales asociados con la fracción de arena y limos. Por lo tanto, es un proxy de aporte de sedimentos terrígenos por escorrentía que evalúa el clima en tierra firme a través de las lluvias (Haug *et al.*, 2001, 2003; Cheshire *et al.*, 2005); también ha sido utilizado junto con el Fe como proxy de aporte de sedimentos por vía eólica en regiones tropicales de

Europa (Ivanochko *et al.*, 2005) y norte de África, ya que ambos pueden ser transportados por el viento y formar una gruesa capa de arcilla (Nizou *et al.*, 2011). Su abundancia varía de forma paralela al Fe y como se mencionó anteriormente es insensible a las reacciones redox.

Estroncio (Sr)

El Sr es un metal alcalino que se fija a los organismos calcificadores al mismo tiempo que el Ca; por lo tanto, funciona como marcador biogénico; pero como el Ca puede provenir de una fuente terrígena a partir de feldespatos y/o arcillas, una variación paralela de Sr y Ca puede sugerir que el Ca es de origen biogénico a partir de CaCO_3 (Rothwell & Croudace, 2015). El Sr ayuda a distinguir entre calcita producida por foraminíferos o aragonita coralina, ya que se incorpora preferentemente a la aragonita (Richter *et al.*, 2006).

Bario (Ba)

El Ba es un proxy de paleoproduktividad asociado con agregados biogénicos que proceden de partículas silíceas y pequeños cristales de barita que se forman durante la desintegración fitoplanctónica (Jaccard *et al.*, 2009), ambos constituyen la mayor parte del Ba suspendido en la columna de agua (Rothwell & Croudace, 2015) ya que posee un alto grado de conservación sedimentaria por su naturaleza insoluble. En altas concentraciones sugiere zonas de alta productividad (Cardinal *et al.*, 2005). Aunque poco frecuente, el Ba puede provenir del intemperismo de las rocas de feldespato de K y micas, porque puede sustituir al K. Los valores de Ba pueden verse afectados por la pérdida post-depositación en sedimentos subóxicos o anóxicos donde haya existido pérdida de sulfatos (McManus *et al.*, 1998; Os *et al.*, 1991), incluso en ambientes óxicos, por lo que la evaluación de la productividad necesita un enfoque multi-proxy (Rothwell & Croudace, 2015).

Circonio (Zr)

El Zr proviene en su mayoría del circón (ZrSiO_4), el cual como mineral denso y resistente está presente en rocas ígneas por cristalización primaria, o en sedimentos como partículas detríticas de grano grueso, ya que los circones mantienen su morfología original durante el intemperismo y erosión (Rothwell & Croudace, 2015). Por lo tanto, las cenizas pueden tener un alto contenido de Zr y considerarse alcalinas si estas contienen un bajo contenido de Ti en contraste con el contenido de Zr (Westerhold *et al.*, 2009; Rothwell & Croudace, 2015).

1.4 Relaciones de elementos y propiedades físicas

Ca/Fe

La relación Ca/Fe refleja la productividad marina/aporte terrígeno; es decir, funciona como proxy de entrada de sedimentos arcillosos continentales (Fe) en comparación con los carbonatos marinos (Rothwell *et al.*, 2006; Itambi *et al.*, 2009; Nizou *et al.*, 2010) y es ampliamente utilizado para determinar estratigrafía carbonatada y productividad en núcleos de aguas profundas (Rothwell & Croudace, 2015). Como se mencionó anteriormente, el Fe es sensible a las reacciones redox, por lo que la covarianza de este último con otros indicadores terrígenos como el Ti y K mostrará que tan importantes fueron los efectos diagenéticos. La correlación entre la señal de Ca/Fe con la susceptibilidad magnética

representa una herramienta de procedencia muy útil (Peck *et al.*, 2007; Rothwell & Croudace, 2015).

Ba/Al

La relación Ba/Al se utiliza como un indicador de la productividad en aguas oceánicas, ya que la productividad primaria está fuertemente ligada con el clima (Averyt & Paytan, 2004; Jaccard *et al.*, 2005; Lowery *et al.* 2018; Thomson *et al.*, 2006).

Si/Al

La relación Si/Al se interpreta como proxy de dos maneras; por un lado, estimando la fuerza de los vientos (Itambi *et al.*, 2009), donde valores altos indican un flujo eólico elevado, e incluso una mayor meteorización (Sluijs *et al.*, 2008) que produce cambios en la composición de aluminosilicatos (Tisserand *et al.*, 2009); y por otro, como indicador de productividad biogénica (Dickson *et al.*, 2010).

Susceptibilidad Magnética

La susceptibilidad magnética es una de las propiedades físicas que expresa el grado de magnetización en respuesta a un campo magnético aplicado y está correlacionada con la abundancia o concentración de minerales que contengan elementos como el Fe y Ti, con énfasis en las fases ferromagnéticas (Kent, 1982; Doh *et al.*, 1988), con valores que se expresan en unidades adimensionales (Rothwell & Croudace, 2015). De acuerdo con las tres categorías de magnetización, los valores negativos de la susceptibilidad magnética corresponden con minerales diamagnéticos (no magnéticos) como el cuarzo, calcita, plagioclasas y apatita; los cuales son ligeramente repelidos por el campo magnético inducido; además, no retienen la magnetización. Por otro lado, los minerales paramagnéticos como los piroxenos, anfíboles, la biotita o el granate, formados por materiales que contienen Fe, Ti, Mn, Cr, V, Co, Ni y Cu, pueden magnetizarse bajo un campo magnético inducido de forma transitoria, lo que significa que se magnetizan y atraen débilmente por los campos magnéticos, pero cuando se elimina el campo no retienen la magnetización. Finalmente, los valores más positivos de susceptibilidad magnética corresponden con el ferromagnetismo o magnetismo permanente en minerales ferromagnéticos fuertemente atraídos por un campo magnético, como los óxidos de Fe-Ti representados generalmente por ilmenita, magnetita y hematita, entre otros. Los minerales de Fe oxidado o Fe en estado férrico (Fe^{+3}) como la magnetita, presentan una disolución gradual debido al carácter diagenético reductor; por lo que después de este proceso, el Fe reducido o ferroso (Fe^{+2}) precipita en forma de oxihidróxidos paramagnéticos o como magnetita biogénica (Smirnov & Tarduno, 2000); entonces, la variación en los valores de susceptibilidad magnética puede reflejar la entrada de material ferromagnético o alteración diagenética. Por tal motivo, los valores de Fe a través de FRX y de susceptibilidad magnética pueden ayudar a identificar los intervalos en los que ocurre la conversión de especies ferromagnéticas a paramagnéticas debido a la reducción de Fe (Funk *et al.*, 2004). Es común una buena correlación entre la susceptibilidad magnética y los valores de Fe, aun

cuando la FRX no discrimina el estado Redox del Fe y muestra el contenido total (Westerhold *et al.*, 2007). No solo la concentración de minerales ferromagnéticos controla los valores de susceptibilidad magnética, sino también la concentración de carbonato y otros componentes no magnéticos, ya que estos últimos pueden reducir sus valores; por lo tanto, los valores de Fe y susceptibilidad magnética son inversos a los valores de Ca u otros componentes diamagnéticos (Helmke *et al.*, 2005).

Capítulo 2. Área de estudio

2.1 Península de Yucatán

La península de Yucatán al sureste de México está formada por una plataforma de origen calcáreo, con una extensión aproximada de 300,000 km², ausente de alteraciones volcánicas, tectónicas o deformaciones estructurales significativas y tanto en la secuencia cretácica del subsuelo, como en la secuencia cenozoica calcárea que la cubre casi completamente (Villasuso & Méndez-Ramos, 2000) posee capas que conservan una tendencia horizontal que se extienden hasta Chiapas y el sur de Veracruz, en colindancia con Tabasco y la plataforma marina de Campeche (Viniegra, 1981). Durante gran parte del Paleógeno, la península estuvo sumergida en un mar poco profundo, con paleo-latitud de ~21°N (Van Hinsbergen *et al.*, 2015); por lo que, con respecto a su ubicación actual no existe un cambio significativo (Fig. 4).

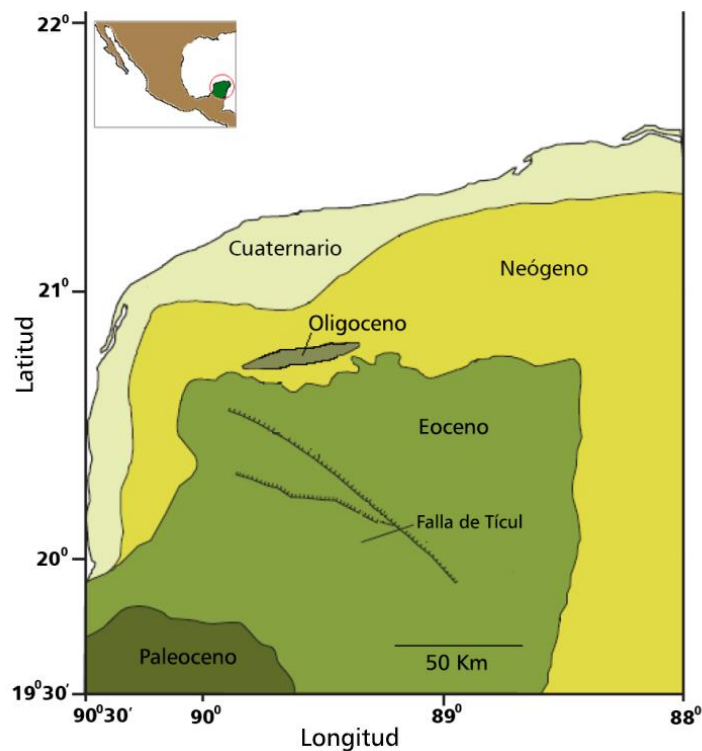


Figura 4. Península de Yucatán y la secuencia calcárea del Cenozoico que la cubre superficialmente. Se observa en tonos verdes: Período Paleógeno (Paleoceno, Eoceno y Oligoceno), en tono mostaza: Período Neógeno, y en tono crema: Período Cuaternario. (Modificada de Mayr *et al.*, 2008).

La Era Cenozoica abarca del Periodo Paleógeno al Periodo Cuaternario y está representada por secuencias calcáreas y dolomíticas con intercalaciones de evaporitas, incluyendo en orden ascendente las formaciones Icaiché y Chichén Itzá-Pisté del Paleoceno-Eoceno (López-Ramos, 1975; Miranda, 2005); las formaciones Bacalar, Estero Franco y Carrillo Puerto del Mioceno Superior, Plioceno y las calizas con moluscos del Pleistoceno-

Holoceno, pudiendo alcanzar un espesor máximo de aproximadamente 1000 m (Viniegra, 1981; Villasuso & Méndez-Ramos, 2000).

En el Cretácico, la zona de la península de Yucatán permaneció como área estable pero sumergida y con una sedimentación de aguas someras, conformando un gran banco calcáreo (Iturralde-Vinent, 2004; Rosenfeld & Pindell, 2003) (Fig. 5), el cual se cree pudo inclinarse durante su evolución hacia el suroeste ya que el basamento se encuentra en profundidades que aumentan de Este a Oeste hasta la plataforma marina de Campeche, en donde alcanza profundidades superiores de 6500 m y el espesor de las secuencias del Mesozoico y del Paleógeno-Neógeno es aún mayor (Viniegra, 1981).

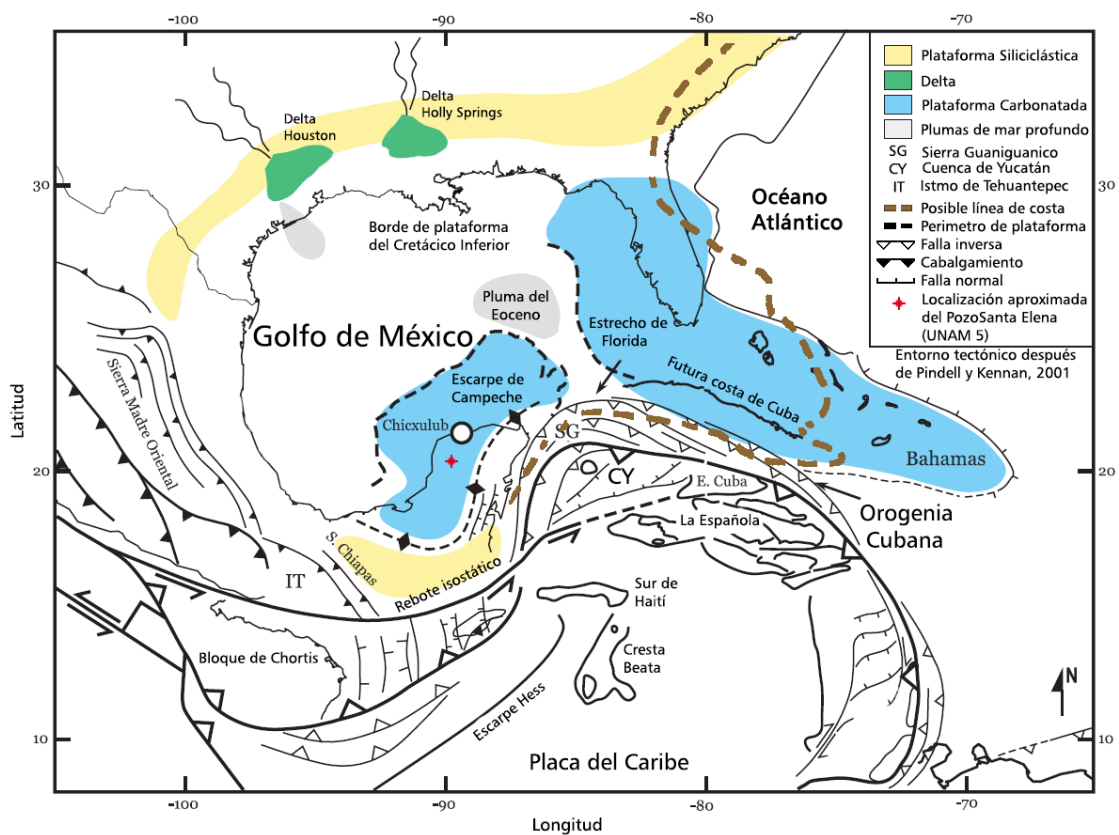


Figura 5. Modelo paleogeográfico del GM con la península de Yucatán sumergida en un mar somero durante el Paleoceno-Eoceno. Se señalan las zonas de aporte terrígeno vía fluvial en la cuenca, por medio de los deltas y abanicos deltaicos. La propuesta de Rosenfeld & Pindell (2003) propone que las plataformas de Yucatán y Florida junto con la orogenia cubana formaron una línea de costa que pudo aislar al GM. En rojo la ubicación aproximada del registro geológico del pozo Santa Elena (UNAM 5). Figura modificada de la propuesta de Cossey *et al.* (2016; 2019) y Rosenfeld (2014); a partir del mapa base de Pindell & Kennan (2001) y Rosenfeld & Pindell (2003).

En el Cretácico tardío, Paleoceno y Eoceno la secuencia mesozoica fue afectada por las deformaciones de la orogenia Laramide al tiempo que se desarrollaba una cuenca marina alargada y con depósito de sedimentos de la formación Ocozcuatla. Los depósitos salinos de la base del Mesozoico, al parecer desempeñaron un papel muy importante en las deformaciones, ya que sirvieron de material plástico en el desarrollo del plegamiento de las secuencias mesozoicas y cenozoicas (Viniegra, 1981).

Respecto al nivel del mar en la región del GM, algunos autores sugieren fluctuaciones relativas del nivel del mar con distintos efectos al de las aguas oceánicas abiertas; producto de un potencial aislamiento de la cuenca del GM por efecto de la orogenia del arco cubano y la migración hacia el norte de la placa del Caribe durante el Paleoceno-Eoceno (Rosenfeld & Pindell, 2003; Cossey *et al.*, 2016). Estas características pudieron mantener aislado al GM al menos de manera intermitente durante la actividad tectónica local (Pindell, 1993; Johnson & Barros, 1993; Ziegler y Rowley, 1998; Galloway *et al.*, 2000); lo cual pudo provocar un bloqueo entre la mayor conexión del GM con el océano, entre el bloque de Florida, Bahamas y Yucatán manteniendo relativamente aislada a la cuenca del GM del océano global (Fig. 5). De acuerdo con Rosenfeld & Pindell (2003), una restricción de esa naturaleza pudo ocasionar que el nivel del mar disminuyera por debajo del nivel de los océanos debido a condiciones de intensa evaporación, superiores a la entrada de agua por aporte fluvial o pluvial. Por el contrario, si las condiciones de precipitación fueron más intensas que la evaporación, tal como reflejaría un alto aporte de sedimentos terrígenos, indicaría que un aislamiento de las corrientes oceánicas no sería suficiente para preservar la estabilidad de los carbonatos debido a la dilución por terrígenos y la entrada de agua dulce a la cuenca. Principalmente porque el GM se ha mantenido dentro de la banda latitudinal de entre 15°N y 25°N desde el Paleoceno, por lo que su ubicación tropical y las condiciones hipertermales lo sitúan bajo la influencia de un alto potencial de precipitación, sobre el cual se desconoce la influencia de la altura de la Sierra Madre Oriental respecto al efecto de sombra (*rain-shadow*) a lo largo del margen oeste del GM.

De presentarse un aporte vía fluvial en condiciones de precipitación extrema a la cuenca del GM debió ser desde la formación Laramide (Galloway *et al.*, 2000; Rosenfeld & Pindell, 2003) y los deltas de la parte norte del Gofu; sin embargo, se desconoce en qué medida el aporte de agua dulce reemplazó la pérdida por evaporación, pero es posible que un aislamiento intermitente del GM causara diferentes etapas transgresivo-regresivas a las fluctuaciones eustáticas globales. En el mismo orden de ideas, se desconoce aún más la duración o el número de veces que el GM pudo estar aparentemente aislado del océano, pero al finalizar el Eoceno el arco cubano se había reducido a una profundidad suficiente para que la conexión marina no se interrumpiera de nuevo (Rosenfeld & Pindell, 2003; Rosenfeld, 2016).

De forma general, la estructura geológica y distribución de las formaciones sedimentarias del cenozoico sugieren que sobre la plataforma que constituye la península actual, el nivel

del mar comenzó a retroceder de forma gradual hacia la línea de costa actual en el Oligoceno y Mioceno, finalizando hasta el Cuaternario (Lugo-Hubp *et al.*, 1992) ya que es solo en el Eoceno cuando los mares transgreden de forma general, inundando y cubriendo casi por completo la península de Yucatán (Viniegra, 1981). A pesar de que la península se encuentra sobre una plataforma tectónicamente estable, las placas y fallas que durante el cenozoico se presentaron ayudaron a la configuración del paisaje topográfico actual de la península (Villasuso & Méndez-Ramos, 2000). La mayoría de las fallas se originaron por movimientos de la placa del Caribe durante el Eoceno y por la relajación de la corteza posterior al impacto de Chicxulub. La actividad tectónica durante el Neógeno-Cuaternario causante de un levantamiento de mayor intensidad en el sur y las oscilaciones del nivel del mar por glaciaciones del Cuaternario son elementos que ayudan a explicar el origen y evolución de las formas cársticas superficiales de la península (Lugo-Hubp *et al.*, 1992).

2.2 El Cráter Chicxulub y programas de perforación

El cráter Chicxulub fue resultado del impacto de un asteroide que ocurrió hace ~66 Ma en la península de Yucatán al sureste de México (Hildebrand *et al.*, 1991; Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2014; Claeys *et al.*, 2017), correlacionado con la quinta extinción masiva. El cráter tiene un diámetro de entre 190 y 210 Km (Claeys *et al.*, 2017) y se encuentra enterrado bajo cientos de metros de sedimentos del Cenozoico tanto en el continente como en mar (Hildebrand *et al.*, 1991; Escobar-Sánchez & Urrutia-Fucugauchi, 2010). “Los resultados climáticos y ambientales de escala global producto del impacto del asteroide marcaron el límite entre el Cretácico y el Paleógeno (K/Pg) que es distinguible por la capa de eyecta que funciona como un marcador estratigráfico global en el registro geológico; permitiendo la correlación de este evento en todo el mundo” (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2011).

La estructura del cráter fue identificada inicialmente por estudios geofísicos exploratorios de Petróleos Mexicanos (PEMEX) en la década de 1970 (Claeys *et al.*, 2017). A partir de su descubrimiento, el cráter Chicxulub ha sido de gran interés y en 1992 iniciaron las perforaciones con objetivos científicos en la península de Yucatán, dentro del marco del Proyecto de Perforaciones Científicas del cráter Chicxulub en el Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México (CSDP-UNAM, Chicxulub Scientific Drilling Project-UNAM). Por lo que en la década de los 90's se perforaron 8 pozos (UNAM 1-8) bajo el auspicio de Grupo Carso a través de minera Frisco; entre los que destaca el Pozo Santa Elena (UNAM 5) por ser el objeto de estudio de este trabajo y por su recuperación superior al 90 % (Fig. 7). En 2001 los trabajos de investigación continuaron con el CSDP y el Programa Internacional de Descubrimiento en los Océanos (IODP, International Ocean Discovery Program) (Rebolledo-Vieyra *et al.*, 2000; Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2004; Escobar-Sánchez & Urrutia-Fucugauchi, 2010; Claeys *et al.*, 2017), con la perforación del Pozo Yaxcopoil-1, muy cerca de la ciudad de Mérida. Finalmente, en 2016, se llevó a cabo

la primera perforación en la región marina del cráter por parte del Programa Internacional de Perforación Científica Continental (ICDP, International Continental Scientific Drilling Program) en la expedición 364 (Claeys *et al.*, 2017) (Fig. 6).

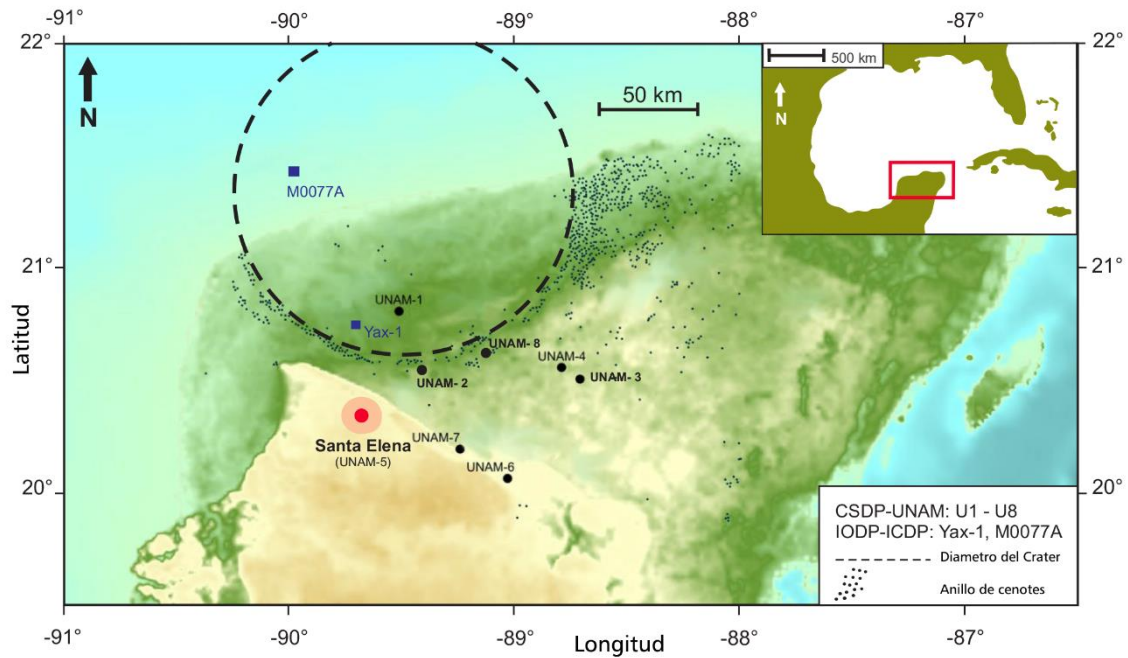


Figura 6. Principales perforaciones científicas en la península de Yucatán. Pozos UNAM 1-8 del CSDP-UNAM. En rojo se señala la ubicación del Pozo Santa Elena (UNAM-5). El Pozo Yaxcopoil-1 del CSDP-IODP. El Pozo M0077A de la campaña del ICDP en la región marina del cráter en 2016. (Transformada de la imagen original del Dr. Miguel Ángel Díaz Flores)

Capítulo 3. Material y Métodos

3.1. Pozo Santa Elena (UNAM 5)

El material geológico del pozo Santa Elena fue perforado y recolectado en 1994, a ~110 km de distancia radial al centro del cráter Chicxulub (20.3385° N, 89.6615° O) (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2014) y al sur de la Sierra de Ticul (Fig. 6). La prospección se realizó con un equipo de perforación rotativa de dos anillos de perforación JKS Boyles BBS-45 y BBS-37, con dos tuberías estándar (NQ y BQ) de 6.69 cm y 5.55 cm de diámetro externo que produjeron núcleos de 4.8 cm y 3.7 cm; respectivamente (Rebolledo-Vieyra *et al.*, 2000).

El Pozo tuvo una recuperación del 91%, con una longitud de 459.15 m. Litológicamente presenta dos unidades, la primera formada por ~127 m de brecha polimíctica con clastos de carbón, vidrios de impacto y clastos basamentales de granito, cuya parte superior marca el límite entre el Cretácico y el Paleógeno (K/Pg); y la segunda formada por 332 m de rocas calcáreas post-impacto que a su vez presenta 5 subunidades (Rebolledo-Vieyra *et al.*, 2000; Escobar-Sánchez & Urrutia-Fucugauchi, 2010) que pertenecen a calizas del Paleógeno (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2014.), particularmente al Paleoceno en su base y una parte del Eoceno en la parte superior de la unidad (Mayr *et al.*, 2008) (Fig. 7).

Este estudio se enfocó en el análisis del material basal e intermedio de la unidad 2, formado principalmente por calizas arcillosas color blanco-crema, materiales evaporíticos y capas de lutitas carbonatadas de color verde-gris.

La descripción litológica de la unidad post-impacto fue realizada por Rebolledo-Vieyra *et al.* (2000). La sección basal de esta unidad (332-286.5 m) corresponde a la subunidad I, formada por 45.5 m de calizas arcillosas y lutitas con evaporitas y lentes de yeso. La subunidad II (286.5-172.5 m) está formada por ~114 m de calizas arcillosas color blanco-crema con intercalaciones de lutitas carbonatadas de color verde-gris. La sub-unidad III (172.5-57.5 m) comprende 115 m de caliza arcillosa dolomitizada alternada con capas de lutita y presencia de estructuras cristalinas. La sub-unidad IV (57.5 - 1 m) se compone de 56.5 m de caliza cristalina. Finalmente, la sub-unidad V (1 - 0 m) está formada por 1 m de suelo calcáreo (Urrutia-Fucugauchi *et al.*, 2014) (Fig. 7).

Pozo Santa Elena (UNAM-5)

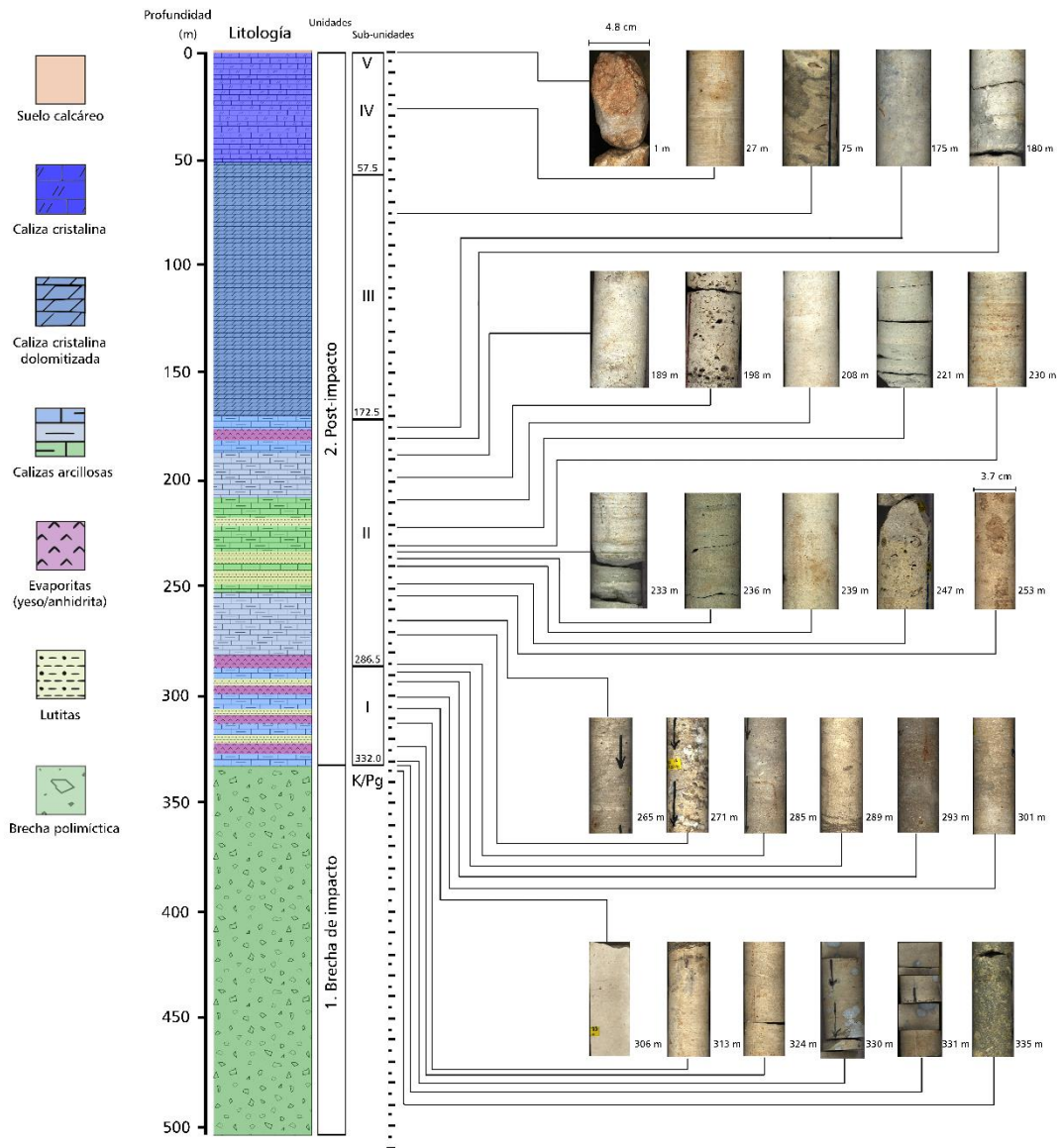


Figura 7. Columna litológica del pozo Santa Elena (UNAM 5). Las fotografías muestran las principales características litológicas en la profundidad señalada a la derecha de cada imagen. Las barras de 4.8 cm y 3.7 cm sobre dos de las imágenes indican el diámetro del núcleo a partir de esa profundidad. La unidad 1, conformada por brecha polimíctica. La unidad 2, conformada de rocas calcáreas del Paleógeno. Subunidad I: calizas arcillosas y lutitas con evaporitas y lentes de yeso. Subunidad II: calizas arcillosas color blanco-crema con intercalaciones de lutitas carbonatadas de color verde-gris. Subunidad III: caliza arcillosa dolomitizada alternada con capas de lutita con presencia de estructuras cristalinas. Subunidad IV: calizas cristalinas. Subunidad V: suelo calcáreo. A partir del marco estratigráfico de Rebolledo-Vieyra *et al.* (2000), y Urrutia-Fucugauchi *et al.*, (2014).

3.2 Caracterización geoquímica de la roca carbonatada

Con base en la descripción litológica del Pozo Santa Elena, se seleccionaron 202.1 m de rocas a partir del núcleo 99 (335.05 m de profundidad) al 34 (132.95 m de profundidad); en total 64 núcleos (Fig. 8). Con la finalidad de contar con un control temporal, el primer núcleo se seleccionó en la última sección de la brecha de impacto del límite K/Pg.



Figura 8. Registro geológico del pozo Santa Elena (UNAM 5). a) resguardo de núcleos geológicos del pozo Santa Elena, dentro del repositorio de la nucleoteca II del Instituto de Geofísica de la UNAM. b) aproximadamente 200 m del registro, en total 64 núcleos. c y d) marcaje de los puntos de muestreo con una resolución inicial de 10 cm.

3.2.1 Análisis de elementos mayores, menores y traza

Las rocas del pozo Santa Elena se analizaron geoquímicamente por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), para estimar las concentraciones de los elementos, con el propósito de conocer su abundancia, tendencias y fluctuaciones en relación con la profundidad. Los puntos de muestreo a lo largo de ~200 m se distribuyeron con una resolución de 10 cm en todo el registro geológico de roca carbonatada durante la etapa 1; y cada 5 cm en dos intervalos de interés durante la etapa 2 (intervalo 1: 248.0-233.3 m; intervalo 2: 181.0-174.8 m); obteniendo un total de 2103 puntos de muestreo. Las concentraciones de Ca, Al, Ba, Fe, K, Mg, S, Si, Sr, Ti y Zr del registro geológico del pozo Santa Elena se midieron con un analizador de energía dispersiva de FRX Thermo Scientific Niton XL3t Gold; el cual tiene un tubo emisor de rayos X de ánodo de Ag de 50 kV con un detector de gran área geométricamente optimizado (GOLDD, Geometrically Optimized Large Area Drift Detector). Posee un rango analítico estándar mayor a 25 elementos, desde

Z:16 correspondiente al S, al Z:92 del U; y un rango analítico para elementos ligeros $12 < Z < 15$; es decir, del Mg y al P, incluyendo el Al y Si. Las muestras fueron analizadas en dos diferentes modos de operación, uno diseñado para suelos (Soils mode) o modo “soils” y otro para enriquecimiento en metales (Mining mode) o “mining”. La diferencia entre los modos de operación se debe a la sensibilidad ante diferentes rangos de elementos; ya que el modo mining detecta toda la gama de elementos, incluidos los ligeros: Mg, Al, Si y P; mientras que el modo soils es menos sensible para estos últimos. Ambos modos de operación cuentan con diferentes filtros. El modo soils con 3 filtros: main range, high range y low range; los tres con 60 segundos (s) de ejecución, para un total de 180 s por medición. El modo mining con 4 filtros: main range, low range, high range y light range; los tres primeros con 30 s de ejecución y el último con 180 s, para un total de 270 s por medición.

Para la evaluación analítica de las mediciones se utilizaron los materiales estándar de referencia (SRM, Standard Reference Material) en modo soils: TILL-4 y NIST-2780 y en modo mining: HISS-1, MESS-3 y NIST-2780; en tres repeticiones cada uno; antes, durante (cada 10 muestras) y al finalizar de medir las concentraciones elementales en las muestras geológicas. El material NIST-2780 fue creado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, National Institute of Standards and Technology) para evaluar la composición elemental de 12 elementos, incluidos el Al, Ca, Fe, Mg, K y S. El material HISS-1, creado por el Consejo Nacional de Investigaciones de Canadá (NRC-CNRC, National Research Council of Canada) es un material de referencia para sedimentos marinos inorgánicos para evaluar 29 elementos, incluidos el Al, Ca, Fe, Mg, K, Si y Ti. El MESS-3, creado por el Consejo Nacional de Investigaciones de Canadá es un material de referencia de sedimentos marinos inorgánicos para evaluar 32 elementos, incluidos el Al, Ca, Fe, Mg, K, Si, Sr, S y Ti. El TILL-4 fue creado por la División de Recursos Minerales, la Subdivisión de Minerales y Geociencias Continentales y el Servicio Geológico de Canadá (GSC-Canada) para evaluar óxidos de 10 elementos, incluidos el Si, Al, Fe, Mg, Ca, K y Ti; y 42 elementos, incluidos el Ba, S, Sr, Ti y Zr.

En el análisis geoquímico se tomaron en cuenta las concentraciones elementales cuyos valores presentaran un error promedio $\leq 10\%$, con la finalidad agrupar los valores elementales con mayor presencia en el registro geológico; es decir, los más abundantes y con menor error promedio, ya que de lo contrario la incertidumbre en los valores registrados aumentaría al cuantificar concentraciones cercanas a los límites de detección del equipo de FRX.

3.2.2 Principio de la fluorescencia de rayos X

La técnica de espectrometría por fluorescencia de rayos X o comúnmente conocida como FRX es un método utilizado para determinar la presencia de la mayoría de los elementos

mayores (>1%), menores (0.1%-1%) y traza (< 0.1% o 1000 ppm) (Taggart *et al.*, 1987), con respecto a su cantidad o concentración en el registro sedimentario analizado. Los rayos X, descubiertos en 1895 por Wilhelm Roentgen (Jenkins, 2000) son una forma de radiación electromagnética con longitud de onda que va desde los 10 nanómetros (10×10^{-9} m, 100Å), hasta los 0.01 nanómetros (10×10^{-12} m, 0.1Å), los cuales pueden ser generados a partir de una fuente radiactiva o a través de un tubo generador de rayos X (Kalnicky & Singhvi, 2001; Lemièrre, 2018), donde por efecto de la desaceleración de un haz de electrones de alta energía (proveniente comúnmente de un filamento calentado de Tungsteno) que incide sobre los electrones atómicos de un material metálico puro que funciona como ánodo, se logra producir una emisión continua, llamada radiación blanca o *bremsstrahlung* (Jenkins, 2000). De manera que, cuando un material es bombardeado con fotones de rayos X, ocurren básicamente tres fenómenos: absorción, dispersión o fluorescencia; siendo este último la base para la espectrometría de FRX; cuyo principio se fundamenta en que los átomos emiten fluorescencia o radiación característica en energías específicas cuando son excitados por rayos X; esta fluorescencia surge por efecto fotoeléctrico, ya que se genera a partir del choque de un fotón de rayos X sobre un átomo de algún material en el cual surgen espacios vacíos o vacantes por la eliminación de los electrones de orbitales internos y la subsecuente transición de electrones en los orbitales del átomo para ocupar la vacante y pasar de un estado de alta a baja energía, con el fin de que el átomo recupere la estabilidad mediante la transferencia de electrones desde las capas externas hacia las capas internas (Piorek, 1994; Jenkins, 2000; Kalnicky & Singhvi, 2001). Cada una de estas transiciones es acompañada por la emisión de un fotón de rayos X o fluorescencia con energía en la región de rayos X del espectro electromagnético, equivalente a la diferencia de energía entre los niveles inicial y final durante la transición electrónica (Kalnicky & Singhvi, 2001); en esencia, la fluorescencia es la energía restante necesaria para regresar al átomo perturbado hacia condiciones estables. Las energías son registradas por un detector de fotones que separa el haz policromático proveniente de la muestra en longitudes de onda individuales (Jenkins, 2000). En una muestra formada por diferentes tipos de átomos, cada átomo producirá una serie de longitudes de onda, cuyas contribuciones sumadas se convertirán en la emisión total de rayos X; donde el número de fotones de una energía dada puede ser, a su vez, representativa del número de átomos o concentración de ese elemento en una muestra; por esta razón, la espectrometría de FRX es una técnica analítica en principio cualitativa cuyos valores de intensidades al ser comparados con los de estándares adecuados pueden proporcionar la base para un análisis cuantitativo elemental (Piorek, 1994; Kalnicky & Singhvi, 2001).

Por lo tanto, en la práctica esta técnica se divide básicamente en dos fases de emisión de rayos X; por un lado, la radiación proyectada por la fuente emisora de rayos X de alta energía producidos y controlados a través de un tubo hacia la muestra; y por el otro, la excitación de átomos individuales de la muestra (Fig. 9); ocasionando que un electrón de los orbitales interiores sea desalojado; esto es, el átomo recupera estabilidad llenando la

vacante que dejó el electrón en el orbital interno con un electrón de un orbital de mayor energía; entonces, el electrón regresa al estado de baja energía y libera fluorescencia de rayos X. La detección de esta energía hace posible la identificación y cuantificación de los componentes elementales presentes en la muestra, gracias a que cada elemento genera una señal de fluorescencia de rayos X única, tal como una huella digital.

El análisis de energía dispersiva de FRX (EDXRF, Energy Dispersive XRF) que en este trabajo se llevó a cabo es un método analítico semicuantitativo no destructivo, altamente preciso y reproducible, con disponibilidad rápida de datos y utilizado para determinar la composición química de un material que se encuentre en forma sólida, líquida o polvo, por medio de un instrumental de operación relativamente simple y de requerimientos mínimos en la preparación de muestras, ya que éstas últimas requieren únicamente estar libres de polvo y humedad, porque el agua puede absorber, tanto la radiación primaria de la fuente emisora, como la radiación secundaria de los elementos. Además, experimentalmente el analizador ofrece consistencia en la precisión y exactitud, tanto si se mide en una muestra molida, como si se mide directamente sobre un núcleo de roca (Bourke & Ross, 2016). La medición por FRX generalmente involucra un área de pocos mm^2 , y un grosor de μm a fracciones de mm ; por lo tanto, el análisis es superficial y depende de las condiciones de esta última (Liangquan, 2008).

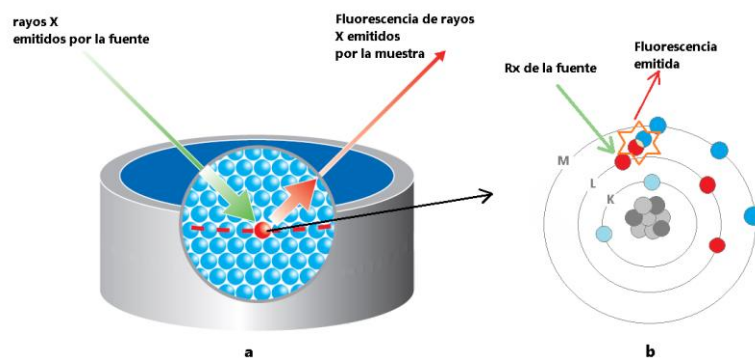


Figura 9. Principio de la FRX. a) la muestra es irradiada con rayos X de alta energía, controlados por un tubo emisor, ocasionando una emisión de FRX. b) la radiación proveniente de la fuente emisora en interacción con electrones de los orbitales, excitándolos y provocando ionización intra-capas (Tomada y modificada de Brouwer, 2003). En la radiación emitida, el electrón que cambia de orbital regresa a la estabilidad, volviendo a su orbital de origen y emitiendo una señal única para cada elemento, en forma de FRX.

Si bien la característica principal del equipo portátil de FRX es que puede proporcionar datos sobre la mayoría de materiales geológicos en casi cualquier situación, el tipo de información producida por el conteo directo llamado de “punto y disparo” (*Point-and-shoot*, por sus siglas en inglés) sobre la superficie del núcleo sedimentario proporciona

información semicuantitativa (Lemière, 2018), porque provee una clasificación de abundancia/presencia/ausencia para la mayoría de los elementos; lo cual en particular resulta apropiado, ya que otorga un análisis de tendencias muy útil, dada la escala temporal de millones de años sobre la cual se investiga la señal climática de los eventos de interés en este proyecto. Los datos geoquímicos por punto de muestreo cuentan con una desviación estándar con el 95% de nivel de confianza (2σ), y la calibración del equipo se llevó a cabo mediante curvas de calibración a partir de materiales certificados y bajo el constante monitoreo antes, durante y al finalizar cada muestreo, con la finalidad de mantener la precisión de los valores obtenidos.

3.2.3 Etapa 1: FRX con resolución cada 10 cm

Durante la primera etapa, la resolución de los puntos de muestreo fue de 10 cm; con la finalidad de localizar las fluctuaciones geoquímicas que indicaran un incremento de elementos de origen terrígeno y/o una disminución en la concentración de Ca (Fig. 10).



Figura 10. a) marcaje y b, c, d) medición por FRX de 1903 puntos (3806 mediciones) en la etapa 1, con resolución de 10 cm en 202.1 m del registro geológico del Pozo Santa Elena (UNAM-5). La ventana del emisor/detector de FRX se colocó de forma plana en los puntos de muestreo sobre el núcleo. La medición por duplicado se efectuó en el tiempo de máxima eficiencia; siendo en modo “soils” de 180 segundos y en modo

“mining” de 270 segundos, previa calibración con materiales de referencia antes, durante y al finalizar los análisis, tal como se describe en el apartado 3.2.1.

La medición comenzó a partir de 335.05 m de profundidad, correspondiente con el núcleo 99, hasta 132.95 m de profundidad, correspondiente al núcleo 34. Se analizaron 1903 puntos por duplicado (3806 mediciones), debido a que una medición correspondió al modo soils y otra al modo mining en el mismo punto de muestreo, cada uno en una superficie de $\sim 1\text{cm}^2$. Se siguió el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1., midiendo directamente sobre la superficie de los núcleos de roca, con la superficie libre de polvo y en la región más plana posible (Fig. 10).

Se identificaron las principales variaciones en los registros geoquímicos, presumiblemente relacionadas con cambios climáticos, a partir de las cuales se seleccionaron intervalos específicos para realizar mediciones con mayor resolución.

3.2.4 ETAPA 2: FRX con resolución cada 5 cm

Durante la segunda etapa la resolución de los puntos de muestreo fue de 5 cm; con la finalidad de alcanzar mayor detalle en los intervalos cuyas fluctuaciones geoquímicas indicaron un incremento de elementos de origen terrígeno y/o una disminución en la concentración de Ca. El análisis se realizó en dos intervalos localizados en la etapa 1: el intervalo 1, de 248.0-233.3 m y el intervalo 2, de 181.0-174.8 m de profundidad (Fig. 11).

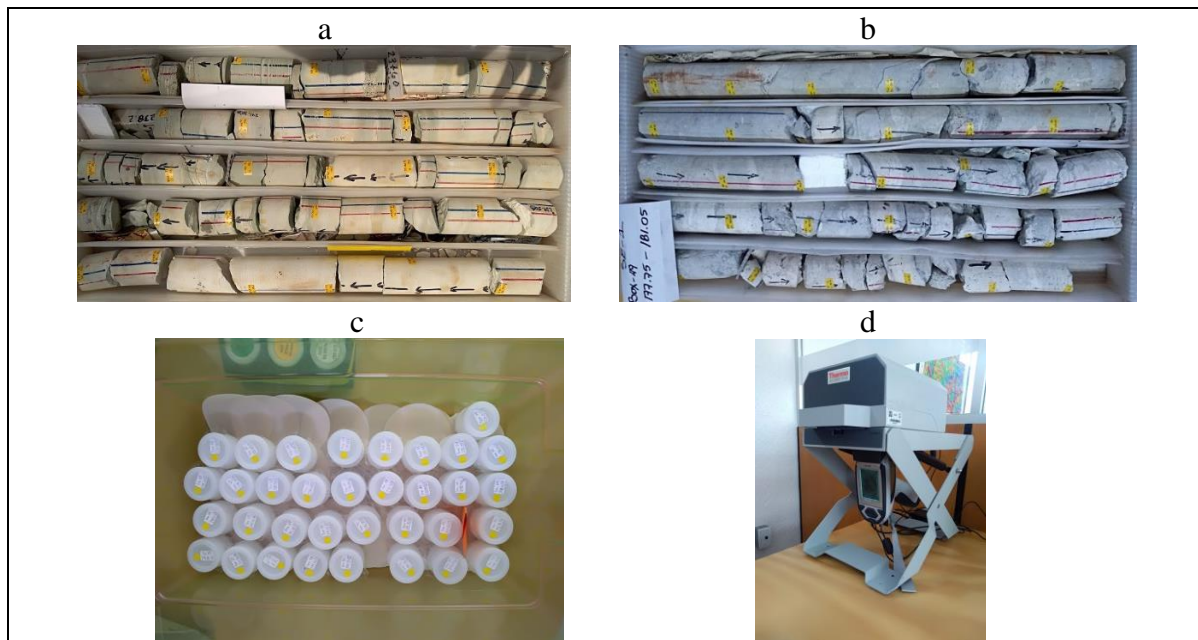


Figura 11. Análisis de FRX en el registro geológico del pozo Santa Elena (UNAM-5) en 200 puntos de muestreo (400 mediciones) en la etapa 2 con resolución de 5 cm, sobre los intervalos 1 y 2, de 248.0-233.3 m y de 181.0-174.8 m de profundidad; respectivamente. a) Corresponde al núcleo 69 que se encuentra dentro del intervalo 1. b) Corresponde al núcleo 49 que se encuentra dentro del intervalo 2. c) Corresponde a muestras pulverizadas con mortero del intervalo 1, las cuales se analizaron en la carcasa de plomo del equipo de FRX.

Se analizaron 200 puntos de muestreo por duplicado (400 mediciones), debido a que una medición correspondió al modo soils y otra al modo mining en el mismo punto de muestreo. Se siguió el procedimiento descrito en la etapa 1 y en el apartado 3.2.1, midiendo directamente sobre la superficie en los núcleos de roca, libre de polvo y en la región más plana posible de $\sim 1\text{cm}^2$. En algunos puntos de muestreo existió material deleznable y con superficie irregular, por lo tanto, se pulverizó ~ 1 gr de material, el cual fue analizado dentro en contenedores especiales para tal finalidad (Fig. 11).

3.2.5 Corrección por regresión lineal con valores de FRX convencional

Las diferencias en la matriz sedimentaria no influyen significativamente en la precisión de las concentraciones elementales en muestras medidas entre un espectrómetro de FRX de energía dispersiva (FRX-ED) y un espectrómetro convencional de FRX de onda dispersiva (FRX-OD) (Quiroz-Jiménez & Roy, 2017); no obstante, se decidió corregir la exactitud para evitar subestimaciones o sobreestimaciones en los valores obtenidos, por medio de muestras de control tomadas del mismo núcleo en ubicaciones que corresponden exactamente a algunos puntos de muestreo. La composición cuantificada de abundancia elemental por el método convencional (FRX-OD); si bien, destruye la muestra en el proceso de preparación e imposibilita la reutilización de muestras, contribuye al análisis semicuantitativo (Weltje y Tjallingii, 2008). La corrección se realizó por regresión lineal con valores de muestras anteriormente evaluadas por Escobar-Sánchez & Urrutia-Fucugauchi (2010) a través de un espectrómetro convencional de FRX-OD Siemens SRS 3000. Las concentraciones elementales obtenidas convencionalmente por FRX-OD se transformaron con factor de corrección en concentraciones elementales: [concentración elemental]= [concentración óxido] (peso atómico elemento/peso atómico del óxido); debido a que los valores se encontraban disponibles en forma de óxidos (Tabla 3).

3.3. Estado de los carbonatos en la fase mineral (calcita-dolomita)

Con la finalidad de obtener una aproximación a la composición mineralógica de las muestras litológicas y reconocer el estado de los carbonatos en la fase mineral para realizar a posteriori la selección y procesamiento de muestras para análisis de isótopos estables, se analizaron por Difracción de rayos X (DRX) un total de 23 muestras a lo largo del registro geológico, con base en las fluctuaciones más representativas del registro geológico. Se estudiaron 6 muestras de los intervalos de interés (Tabla 2). Todas las muestras de ~ 1 a ~ 2 g coinciden con puntos de muestreo de FRX (Fig. 12).

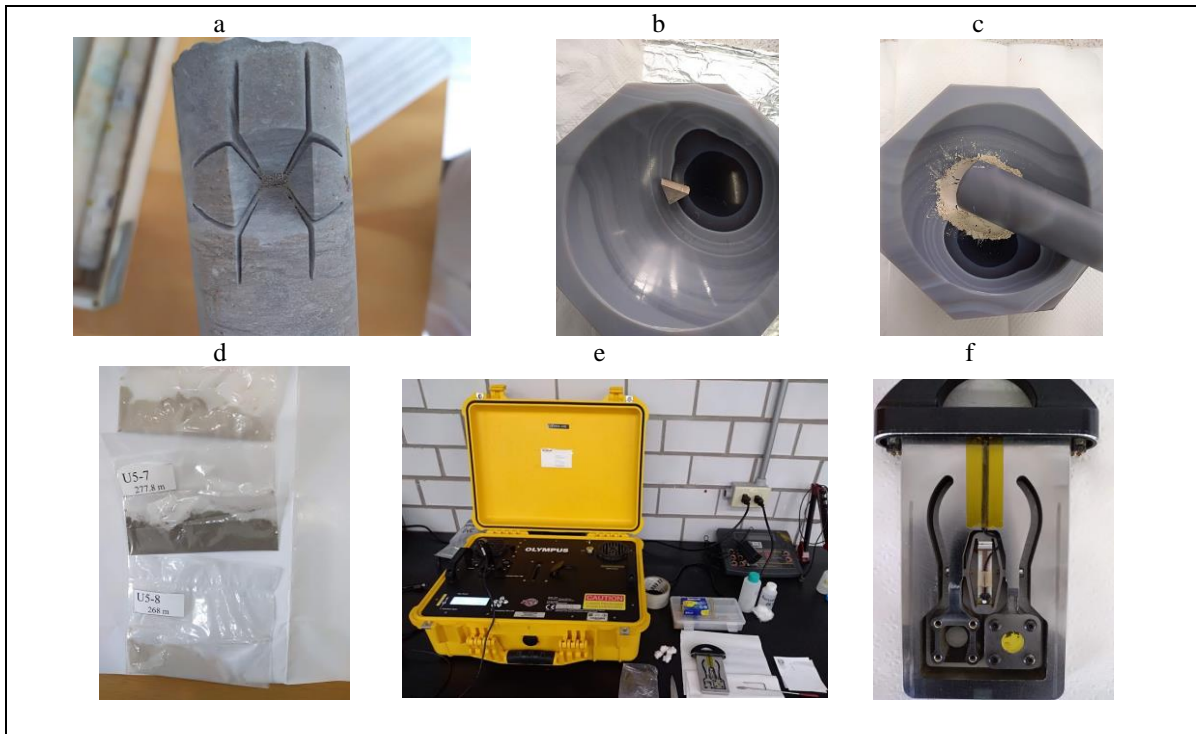


Figura 12. Análisis de DRX realizado en 23 muestras con un analizador Olympus Terra 476. a) Extracción de $\sim 1 \text{ cm}^3$ de roca carbonatada con sierra rotatoria manual, en coincidencia con los puntos de muestreo de FRX. b) y c) pulverización en mortero de ágata. d) Muestras molidas y etiquetadas. e) Analizador portátil Olympus Terra-476. f) Cámara porta muestra.

Tabla 2. Muestras para análisis de DRX a partir de 23 puntos de muestreo por FRX. Las muestras en negritas se encuentran dentro de los intervalos de interés localizados por FRX.

Núcleo/# muestra FRX	Profundidad (m)	Peso de muestra (g)	Núcleo/# muestra FRX	Profundidad (m)	Peso de muestra (g)
97/20	326.65	1.85	68/14	237.6	1.5705
93/13	316	2.1541	67/3	236.05	2.0512
91/28	308.5	2.544	64/13	225.7	2.9523
88/7	301.85	2.0903	61/21	215.8	1.8272
85/31	290.5	1.8353	58/26	206	2.2162
83/3	287.3	2.0917	49/3	180.85	2.0682
80/7	277.8	2.0452	49/13	179.85	2.0698
77/7	268	2.1347	48/14	176.45	2.495
72/27	248.5	2.47	47/2	174.65	2.36
70/8	244.45	1.5724	44/28	163.2	2.8076
70/11	244.15	1.3336	41/22	154.4	2.5332
60/25.5	239.6	1.7059			

3.3.1 Principio de la difracción de rayos X

En 1912, Max von Laue descubrió que las sustancias cristalinas se comportan como rejillas de difracción tridimensionales para longitudes de onda de rayos X similares al espacio entre los planos en una red cristalina (Bunaciu *et al.*, 2015). Cuando un haz de rayos X monocromático incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en múltiples direcciones debido a los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayectoria, el haz restante da lugar a la difracción de rayos X (DRX). La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva y un rayo difractado (Chauhan & Chauhan, 2014); es decir, la DRX se produce por el arreglo a corta distancia de los átomos cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg que involucra la longitud de onda de los rayos X incidentes con el ángulo de difracción y el espaciado de la red o distancia interatómica (Bunaciu *et al.*, 2015); lo que significa que la difracción es la consecuencia de la disposición periódica de los átomos en los arreglos cristalinos.

De la ecuación de Bragg: $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta_{hkl}$, donde n : número de reflexiones producidas por los planos de cada átomo, d : distancia interplanar, Θ : ángulo de difracción, λ : longitud de onda de los rayos incidentes; puede calcularse la distancia interplanar; es decir, la estructura cristalina y el espaciado atómico “ d ”, $d = n \lambda / 2 \sin \Theta$; ya que la λ proviene del tubo de rayos X del equipo de medición, propiamente del material del ánodo y concentrada en un colimador para ser dirigida a la muestra. Entonces λ es conocida y está dada en Å (1 Å: 10×10^{-10} m) (Bunaciu *et al.*, 2015).

Por lo tanto, la formación cristalina que se distribuye de forma regular se traduce en un difractograma como picos máximos que mediante la comparación de espaciados “ d ” con patrones de referencia estándar permiten la identificación cualitativa de un material cristalino porque cada mineral tiene un conjunto de espaciamientos “ d ” únicos; pero, como la intensidad de los picos máximos es proporcional al número de planos que difractan, es decir, a la concentración de un material, se hace posible una evaluación cuantitativa. Los materiales amorfos como el vidrio no tienen un arreglo a larga distancia; es decir, carecen de un arreglo periódico; por lo tanto, no producirán ningún pico significativo en un patrón de difracción (Chauhan & Chauhan, 2014).

Capítulo 4. Resultados e interpretación

4.1 Corrección con método convencional de FRX

Si bien las diferencias en la matriz sedimentaria no influyen significativamente en la precisión de las concentraciones elementales entre un espectrómetro portátil Niton de FRX de energía dispersiva (FRX-ED) y un espectrómetro convencional de FRX de onda dispersiva (FRX-OD) (Quiroz-Jiménez & Roy, 2017), los valores geoquímicos a lo largo de 202.1 m del registro geológico del Paleógeno en el Pozo Santa Elena desde 335.05 a 132.95 m de profundidad fueron corregidos a través de regresión lineal con valores de FRX-OD medidos previamente de forma convencional por Escobar-Sánchez & Urrutia-Fucugauchi, (2010) en puntos de muestreo paralelos al análisis de FRX-ED (Fig. 13), con la finalidad de evitar sobrestimaciones o subestimaciones de las concentraciones, tal como se explica en el apartado de material y métodos en la sección 3.2.5.

Tabla 3. Transformación de valores de FRX convencional (óxidos) a concentración elemental; a través de factor de corrección descrito en material y métodos, sección 3.2.5.

Profundidad	CaO	[Ca]%	SiO ₂	[Si]%	K ₂ O	[K]%	FE ₂ O ₃	[Fe]%
306.05	52.860	37.779	1.940	0.907	0.270	0.112	0.230	0.080
319.62	51.570	36.857	2.500	1.169	0.340	0.141	0.310	0.108
322.41	52.800	37.736	1.570	0.734	0.360	0.149	0.080	0.028
325.03	47.300	33.805	5.290	2.473	0.710	0.295	0.570	0.199
327.26	43.870	31.354	5.500	2.571	0.730	0.303	0.630	0.220
329.29	39.730	28.395	6.890	3.221	0.930	0.386	0.720	0.252
329.76	39.200	28.016	7.200	3.366	1.000	0.415	0.830	0.290
330.9	36.600	26.158	7.730	3.614	1.160	0.481	1.130	0.395
331.23	37.370	26.708	7.070	3.305	1.110	0.461	1.210	0.423

Profundidad	AL ₂ O ₃	[Al]%	TiO ₂	[Ti]%	MgO	[Mg]%	Sr ppm	Zr ppm
306.05	0.470	0.124	0.010	0.006	1.670	1.007	306.000	1.000
319.62	0.540	0.143	0.020	0.012	2.710	1.634	277.000	2.000
322.41	0.340	0.090	0.030	0.018	1.400	0.844	259.000	2.000
325.03	1.150	0.304	0.050	0.030	4.660	2.810	274.000	5.000
327.26	1.250	0.331	0.050	0.030	7.250	4.372	235.000	5.000
329.29	1.600	0.423	0.070	0.042	9.780	5.898	205.000	9.000
329.76	1.680	0.445	0.070	0.042	9.840	5.934	203.000	10.000
330.9	1.820	0.482	0.090	0.054	11.080	6.682	205.000	11.000
331.23	1.780	0.471	0.090	0.054	11.410	6.881	135.000	12.000

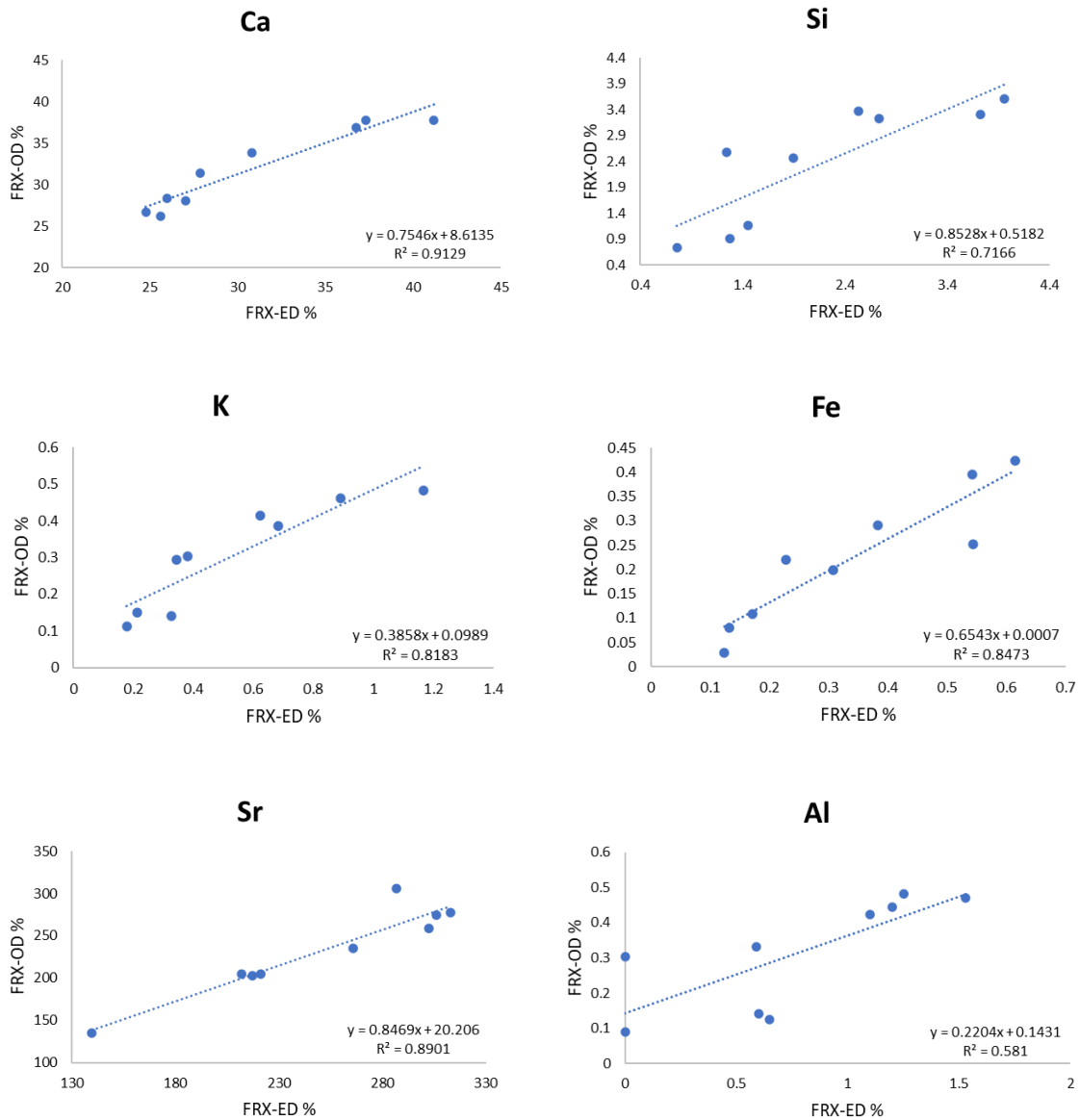


Figura 13. Regresión lineal para la corrección de valores de FRX de energía dispersiva (FRX-ED). Se tomaron en cuenta las regresiones cuyos coeficientes de determinación fueran mayores a 0.6.

4.2 Caracterización geoquímica por FRX

Para la evaluación geoquímica en 202.1 m de la unidad geológica del Paleógeno en el Pozo Santa Elena se tomaron en cuenta los valores con error promedio $\leq 10\%$, con la finalidad de documentar los valores elementales con mayor presencia en el registro geológico, ya que por encima del 10% la incertidumbre aumenta debido a una menor concentración elemental y a los límites de detección del equipo de FRX. La distribución de los elementos mayores

Ca, S, Mg, Si y Al, menores K, Fe Ti, y traza Sr, Ba y Zr en el registro geológico del Pozo Santa Elena se muestran en sentido estratigráfico en la figura 14 y sus valores generales en la tabla 4.

Tabla 4. Concentración geoquímica: mínima, máxima, promedio, mediana, desviación estándar, coeficiente de variación y puntos de muestreo, con error promedio \leq al 10%. Los elementos mayores (Ca, S, Mg, Si y Al), menores (K, Fe y Ti) y traza (Sr, Ba y Zr) se señalan en diferente tonalidad en la fila de promedio.

	Ca%	S%	Mg%	Si%	Al%	K%	Fe%	Ti%	Sr(ppm)	Ba(ppm)	Zr(ppm)
Mínimo	8.74	0.05	0.73	0.50	0.08	0.10	9×10^{-3}	0.02	42.34	55.34	2.33
Máximo	42.64	38.29	8.52	24.035	7.25	1.57	2.95	0.46	183835.48	4119.63	724.78
Promedio	25.30	7.44	5.50	3.43	1.49	0.28	0.25	0.11	768.05	310.54	51.54
Mediana	25.09	4.59	5.83	1.83	0.97	0.20	0.11	0.08	125.37	310.23	34.32
D. Std.	5.46	7.44	1.74	4.34	1.39	0.20	0.38	0.07	6637.79	120.72	64.24
Coef.Var.	0.21	1.0	0.31	1.26	0.93	0.73	1.50	0.66	8.64	0.39	1.24
n	2103	2103	969	2103	1181	1424	2016	961	2103	2100	319

4.2.1 Resolución 10 cm

A partir de las fluctuaciones de la concentración elemental de Ca como elemento mayoritario en el registro, y de los demás elementos: S, Mg, Si, Al, K, Fe, Ti, Sr, Ba y Zr, fue posible distinguir algunas fluctuaciones cuya tendencia coincide con los cambios litológicos del registro geológico.

De la parte más profunda a la más superficial, destaca la primera zona que inicia con la transición entre la última parte de la brecha de impacto del límite K/Pg y las primeras rocas post-impacto del Paleógeno (335.05-331.25 m), donde se observan cambios abruptos en las concentraciones de la mayoría de los elementos identificados (Ca, S, Si, Fe, K y Ti) (Fig. 14).

Posterior a este cambio, le sigue una tendencia de aumento en los valores de Ca desde 331.25 hasta 287.50 m, con valores superiores al promedio (25%) que comienzan después del límite K/Pg. Este incremento se presenta en un espesor de ~44 m, con valores que alcanzan la magnitud máxima de 42.64% (305.6 m). En la segunda zona, desde 287.50 - 171.85 m, el Ca presenta una tendencia general de disminución en sus valores por debajo del promedio a lo largo de 116 m. Además de la tendencia por debajo del promedio, se presentan dos intervalos donde la concentración de Ca disminuye al máximo: intervalo 1, entre 248 a 233.3 m de profundidad con valor mínimo en la concentración de Ca de 8.74% (241.9 m) y máximo de 26.08% (247.2 m); intervalo 2, entre 181.05–174.8 m de profundidad con valor mínimo de 9.70% (180.3 m) y valor máximo de 26.09% (178.55 m). Finalmente, en la tercera zona que abarca de 171.85–132.95 m, los valores en la concentración de Ca tienden a mantenerse ligeramente cercanos al promedio y sin presentar una elevación abrupta. Esta zona muestra un espesor de ~39 m.

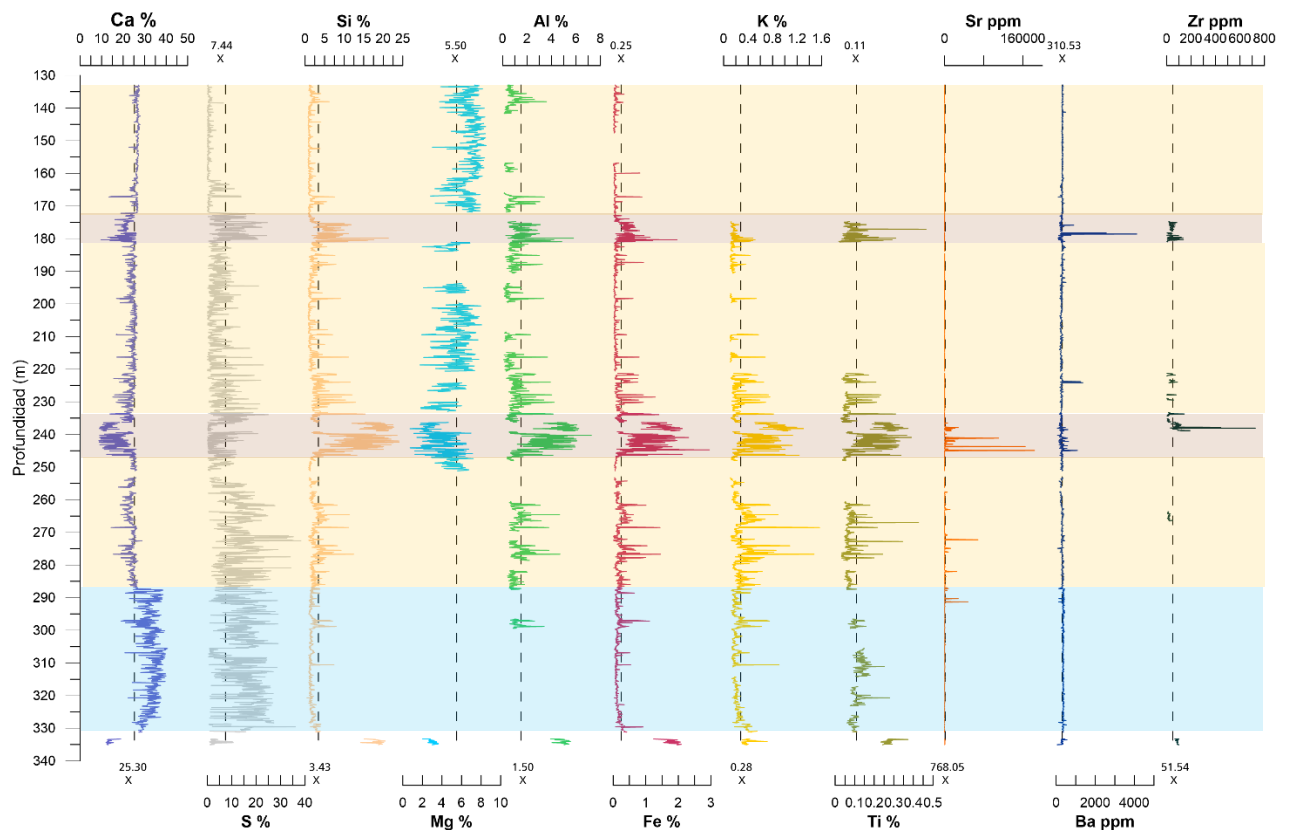


Figura 14. Representación en sentido estratigráfico de la concentración de elementos químicos mayores (Ca, S, Si, Fe, Mg, Al y K), menores (Ti) y traza (Ba, Sr y Zr). A los 332.05 finaliza la brecha de impacto, marcando el límite K/Pg hace 66 Ma. El rectángulo azul abarca la tendencia de aumento en la concentración de Ca. El rectángulo amarillo que abarca desde ~286-134 m de profundidad, muestra la tendencia general de disminución de Ca. Los rectángulos rojizos muestran dos disminuciones abruptas en la concentración de Ca. La línea punteada representa el promedio para cada una de las señales geoquímicas.

De la parte basal a la superficial, el S presenta fluctuaciones con valores por arriba del promedio (7%) de forma general desde ~331.25 m hasta ~257.5 m, con un máximo de 38.28% (272.6 m); posteriormente, los valores tienden a disminuir por debajo del promedio de forma generalizada hasta 132.95 m, con aumentos intermitentes por encima del promedio. Destaca un aumento entre 181–174 m de profundidad en coincidencia al intervalo 2 de disminución abrupta de Ca, los valores máximo y mínimo de concentración son 24.57% (175.1 m) y 0.54% (180.75 m); respectivamente.

El Si muestra dos notables aumentos superiores al promedio (~3%); el primero de 248 a 233 m con un máximo de 24.03% (242.4 m) y el segundo de 181 a 174 m con un máximo de 21.27% (179.85 m), ambos en coincidencia con los intervalos 1 y 2 de disminución abrupta de Ca.

El Mg presenta valores de forma más o menos regular a partir de 251.1 m de profundidad, debido a su baja concentración en la parte basal del registro. Su concentración tiende a

disminuir en coincidencia con el intervalo 1 de disminución de Ca, entre 248 a 233 m con valor mínimo de 0.72% (238.25 m).

El Al muestra dos notables aumentos superiores al promedio (~1%), el primero de 248 a 233 m con un máximo de 7.24% (240.25 m) y el segundo de 181 a 174 m con un máximo de 5.78% (179.85 m); ambos coinciden con los intervalos 1 y 2 de disminución de Ca. De forma intermitente se presentan algunos pulsos de elevación entre ~300 a ~260 m con valores de 3.4% (298.85 m), 4.69% (276.7 m) y 4.67% (264.65 m), que coinciden con pulsos de disminución de calcio en la misma profundidad.

El Fe al igual que el Al, presenta dos notorios aumentos superiores al promedio (~0.2%), el primero de 248 a 233 m con un máximo de 2.95% (244.7m) y el segundo de 181 a 174 m con un máximo de 1.96% (180.3 m); ambos coinciden con los intervalos 1 y 2 de disminución de Ca. Presenta cuatro pulsos de aumento entre ~300 a ~260 m con valores de 1.11% (297.15 m), 1.45% (276.7 m), 1.44% (268.5 m) y 1.0% (261.7 m), que coinciden con pulsos de disminución de calcio en la misma profundidad.

El K muestra un notorio aumento de 248 a 233 m con un máximo de 1.30% (238.2m), que coincide con el intervalo 1 de disminución de Ca. Presenta dos pulsos máximos entre ~280 a ~270 m con valores de 1.47% (276.7 m) y 1.57% (268.5 m) que coinciden con pulsos de disminución de Ca.

El Ti de forma similar al Fe presenta dos notorios aumentos superiores al promedio (0.11%), el primero de 248 a 233 m con un máximo de 0.39% (240.9 m) y el segundo de 181 a 174 m con un máximo de 0.46% (177.1 m); ambos coinciden con los intervalos 1 y 2 de disminución de Ca. Aparecen dos pulsos máximos entre ~275 a ~268 m con valores de 0.34% (272.8 m) y 0.42% (267 m).

El Sr muestra una tendencia de aumento entre 245-238 m con un máximo de $\sim 1.8 \times 10^5$ ppm (244.9 m). Exhibe cuatro pulsos máximos entre ~291 a ~270 m con valores de 4.7×10^4 ppm (291.3 m), 2.7×10^4 ppm (290.3 m), 2.6×10^3 ppm (283.6 m) y 6.7×10^4 ppm (272.25 m).

El Ba presenta aumentos superiores al promedio (~300 ppm) entre 248 a 233 m y 181 a 174 m con valores máximos de 1083.68 ppm (244.9 m) y 4119.63 ppm (178.6 m); respectivamente, ambos aumentos coinciden con los intervalos 1 y 2 donde el Ca disminuye su concentración. Exhibe dos pulsos de aumento con valores de 1363.24 ppm (224.1 m) y 1031.94 ppm (223.9 m).

El Zr muestra poca presencia en el registro con pulsos de aumento entre 248 a 233 m y 181 a 174 m con valores máximos de 724.78ppm (238.05 m) y 137.37ppm (180.3 m); respectivamente, ambos aumentos coinciden con los intervalos 1 y 2 donde el Ca disminuye su concentración.

4.2.2 Resolución 5 cm

El análisis de FRX con el doble de resolución se llevó a cabo en el intervalo 1 (248-233.3 m) e intervalo 2 (181-174.8 m) donde la concentración de Ca disminuye al máximo y elementos terrígenos aumentan su concentración.

En el intervalo 1 (248-233.3 m) (Fig. 15) (Tabla 7), la disminución de los valores de Ca alcanza la menor magnitud (8.74% en 241.9 m) a la par de un aumento generalizado en la concentración de elementos como Si, Al, Fe, K, Ti, Sr, Ba y Zr. Los valores vistos de cerca parecen agruparse en cuatro episodios. El episodio 1, de 248-245.5 m, presenta una disminución gradual en los valores de Ca que van de 12.36% (246.1 m) a 26% (247.2 m). En el episodio 2, de 245.45 hasta 239.20 m, los valores de Ca fluctúan entre 8.75% (241.9 m) y 26.03% (244.5 m); es decir, desde los valores mínimos hasta valores muy cercanos al promedio. En contraste, el episodio 3 de 238.9 hasta 236.35 m, los valores de Ca se mantienen en un rango entre 9% (238.2 m) y 18.35% (236.35 m). En el episodio 4 de 236.25-233.3 m, el Ca tiende a aumentar con valores de 13.87% (233.7 m) a 25.27% (234.8 m).

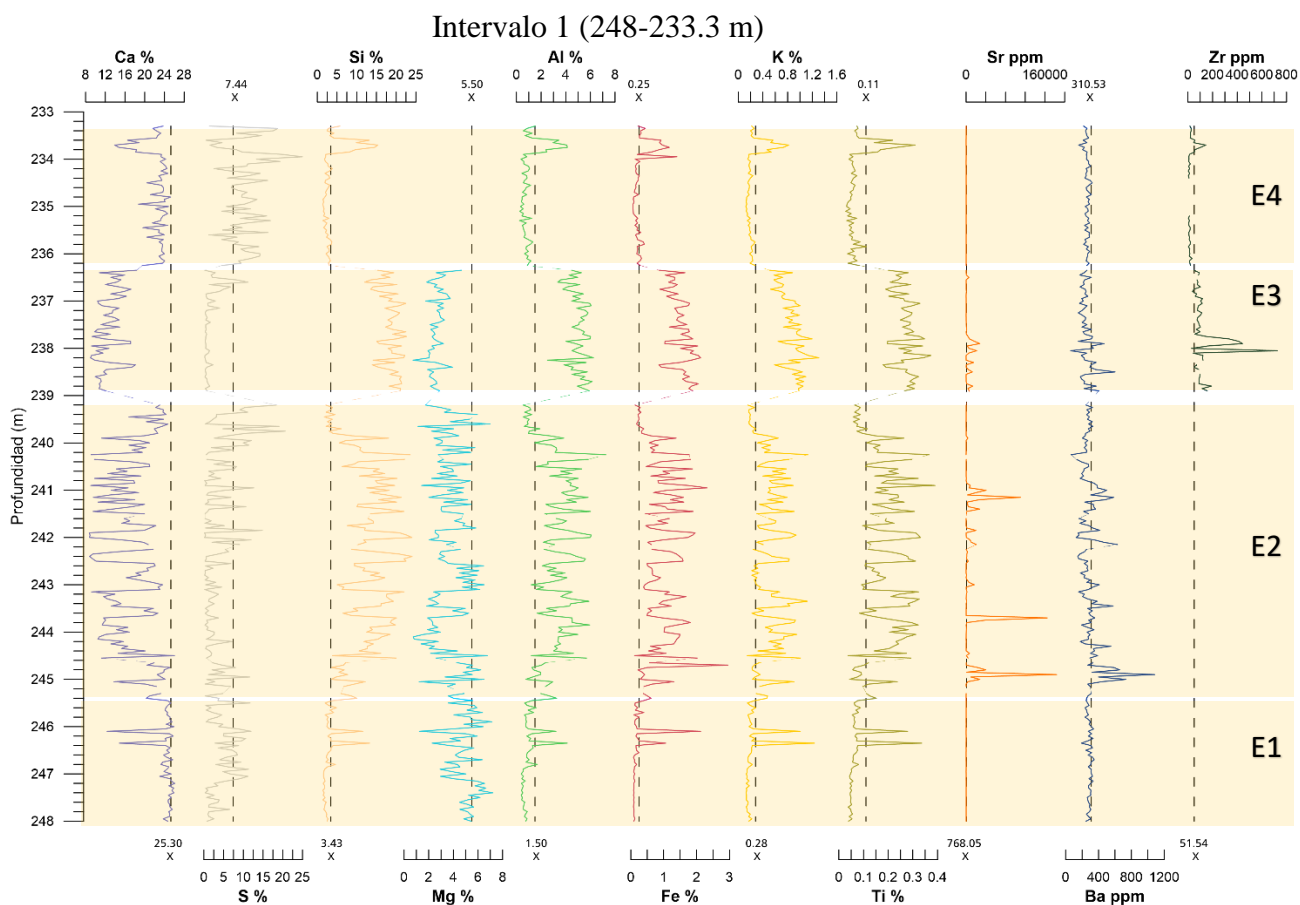


Figura 15. Geoquímica con resolución de 5 cm en el intervalo 1 de 248-233.3 m. Se señalan cuatro episodios: E1: episodio 1 (248-245.5 m), E2: episodio 2 (245.45-239.20 m), E3: episodio 3 (238.9-236.35 m) y E4:

episodio 4 (236.25-233.3 m). La línea punteada representa el promedio en cada una de las señales geoquímicas.

El Si, Al, Fe, K y Ti muestran la misma tendencia en sus fluctuaciones en los cuatro episodios, particularmente, en los episodios 2 (246.35-239.45 m) y 3 (238.9 hasta 236.35 m) donde, por un lado, el rango de valores fluctúa desde el máximo hasta cercano a sus respectivos promedios, y por el otro, los valores mantienen un rango menos amplio y se alejan de su promedio. En el caso del S y Mg, ambos reflejan una tendencia similar y en el episodio 2 (245.45-239.20 m) los valores máximos de ambos tienden a acercarse al promedio o incluso a sobrepasarlo ligeramente. El Sr presenta tres máximos desde 246.35 hasta 239.45 con valores de 1.8×10^5 ppm (244.9 m), 1.6×10^5 ppm (243.7 m) y 1.1×10^5 ppm (241.15 m); mientras que desde 238.8 hasta 236.35 m muestra cinco ligeros pulsos que alcanzan un valor máximo de 1.6×10^4 ppm (237.9 m). El Ba muestra una tendencia de valores muy cercanos al promedio; sin embargo, presenta seis pulsos por arriba del promedio entre 246.35 hasta 239.45 m con un valor máximo de 1083.68 ppm (244.9 m) y tres pulsos entre 238.8 hasta 236.35 m con valor máximo de 630.9 ppm (242.15 m). El Zr presenta dos máximos entre 238.8 hasta 236.35 m con valores de 724.78 ppm (238.05 m) y 410.12 ppm (237.85 m).

En el intervalo 2 (181-174.8 m) (Fig. 16) (Tabla 8), el Ca presenta dos episodios, el primero de 181-178.15 m, donde sus valores fluctúan desde su menor magnitud de 9.7% (180.3 m) hasta valores cercanos al promedio de 26% (178.55 m). El segundo episodio entre 177.75-174.8 m, donde los valores fluctúan en un rango menor de 16% (175.75 m) hasta 22.36% (176.8 m). El Si, Al, Fe, K y Zr muestran una tendencia similar en el episodio 1, ya que el rango de valores va del máximo a cercanos a sus respectivos promedios; mientras que en el episodio 2, los valores mantienen un rango de menor amplitud y cercano a su respectivo promedio. El S presenta una tendencia general de aumento en la fluctuación de sus valores con un máximo de 24.28% (179.05 m) hasta 0.96% (175.4 m) a lo largo del intervalo 2. El Ti en el primer episodio (181-178.15) muestra 4 máximos con valores de 0.24% (180.5 m), 0.29% (180.3 m), 0.31% (179.85 m) y 0.22% (179.6 m), mientras que en el segundo episodio (177.75-174.8 m) mantiene una tendencia de menor fluctuación con excepción de un máximo de 0.46% (177.1 m). El Sr y Ba tienen una tendencia similar, con la presencia de tres a cuatro máximos que coinciden con pequeños pulsos de aumento de Ca. El Sr con 128.85 ppm (178.95 m), 288.35 ppm (178.6 m), 182.47 ppm (178.3 m) y 182.64 ppm (175.9 m); mientras que el Ba con 757.11 ppm (178.95 m), 4119.63 ppm (178.6 m), 2558.71 ppm (178.3 m) y 900.98 ppm (175.9 m). El Mg no está presente en este intervalo posiblemente porque sus bajos valores rebasan los límites de detección del equipo.

Intervalo 2 (181.05-174.8 m)

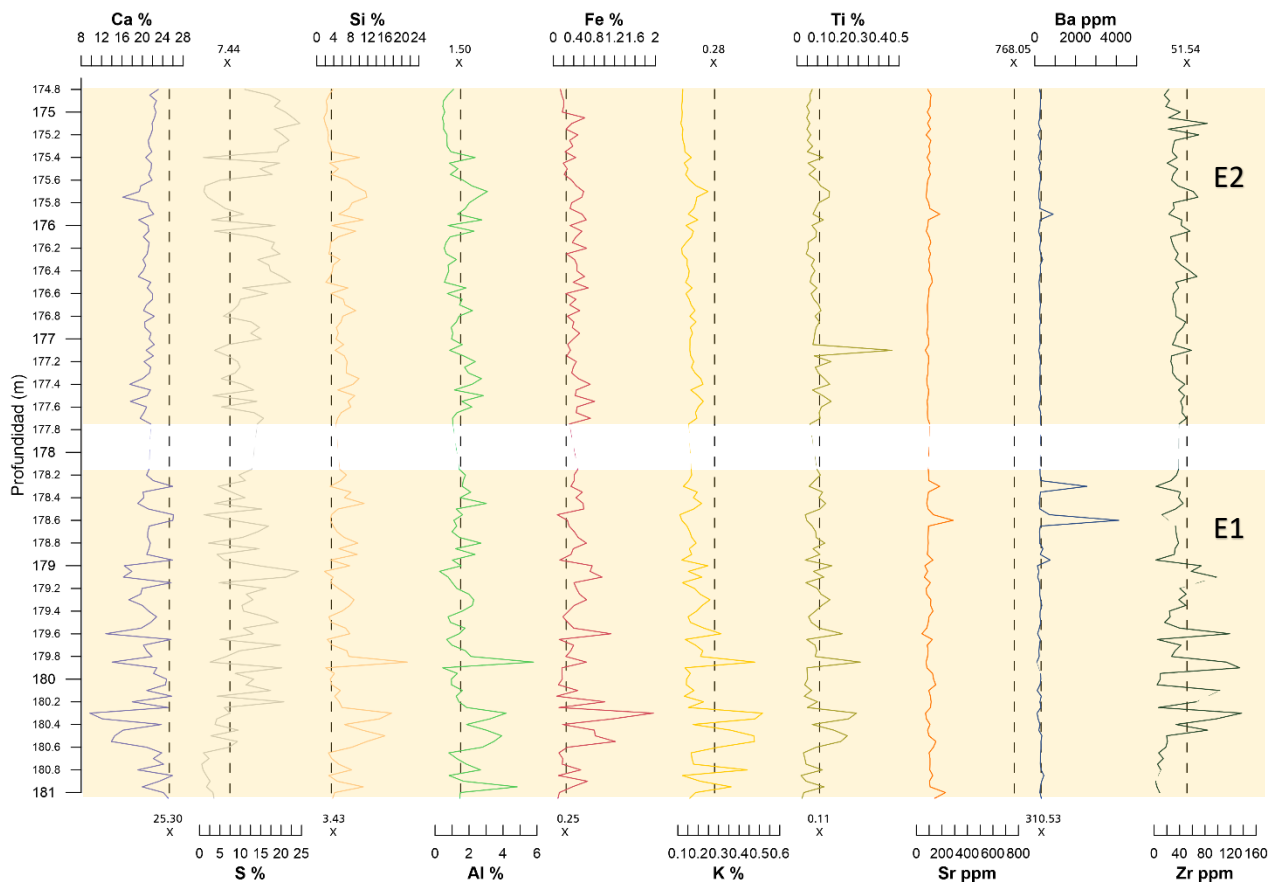


Figura 16. Geoquímica con resolución de 5 cm en el intervalo 2 de 181-174.8 m. Se señalan dos episodios, E1: episodio 1(181-178.15 m) y E2: episodio 2 (177.75-174.8 m). El Sr y Ba presentan una tendencia similar que coincide con pulsos de aumento de Ca. La línea punteada representa el promedio en cada una de las señales geoquímicas.

4.3 Prueba de normalidad y análisis de correlación

Se comprobó la ausencia de normalidad en la distribución de los datos mediante un análisis gráfico de normalidad (Atkinson, 1985; Fox, 2016) y por la prueba de normalidad Shapiro-Wilk (Royston, 1982, 1995; de Lima *et al.*, 2010) (Fig. 17). En el análisis gráfico de normalidad se compara la distribución de cada categoría de datos (concentraciones elementales) con la distribución normal de una distribución del mismo tamaño con el mismo promedio y desviación estándar; por lo tanto, entre más alejada este la distribución objetivo de la distribución normal teórica, poco seguro será que exista una distribución normal. La prueba de normalidad de Shapiro-Wilk funciona para contrastar un conjunto de datos con la finalidad de comprobar si su distribución es normal o no.

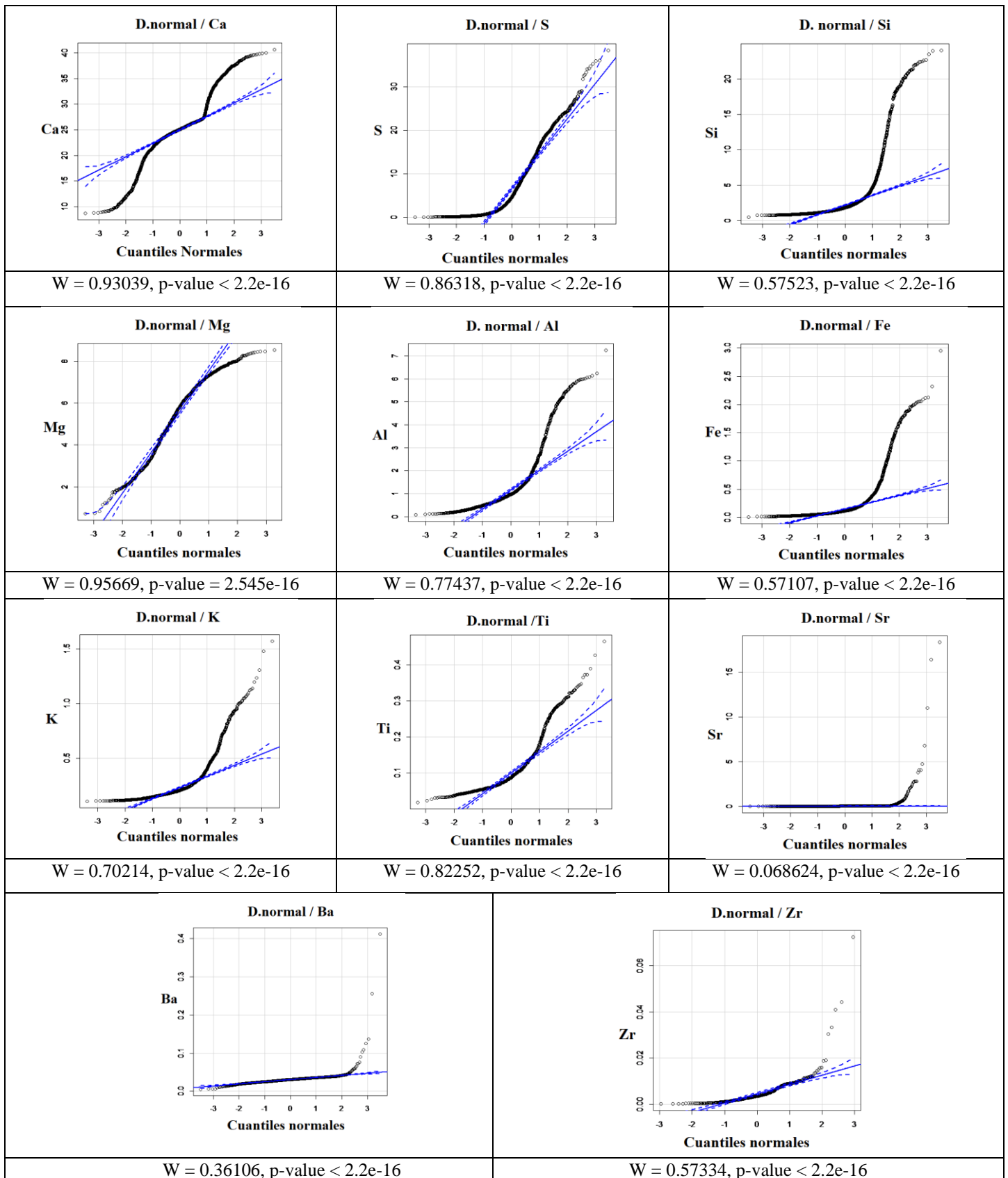


Figura 17. Comparación de cuantiles de la distribución observada con los cuantiles teóricos de una distribución normal con la misma media y desviación estándar que los datos de las señales geoquímicas; cuanto más se aproximen los datos a una normal, más alineados están los puntos en torno a la recta y viceversa. Los círculos negros indican la distribución de los datos por cada señal geoquímica. En color azul la distribución que se esperaría suponiendo una distribución normal de los datos. Las líneas punteadas azules indican el intervalo de confianza. El resultado de la prueba de Shapiro-Wilk indicado por el “p-value” establece el rechazo de una distribución normal.

La prueba se basa en un número teórico “w” que corresponde a un tamaño muestral n con un nivel de intervalo de confianza de 0.05 (α). El “p-value” en todos los casos es menor al valor α ; por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula “H₀” y no existe normalidad en la distribución de los datos (Fig. 17). Dado que los datos geoquímicos no se distribuyen de forma normal, se realizó un análisis de correlación de Spearman (Hollander *et al.*, 2014; Shevlyakov & Oja, 2016) como método estadístico no paramétrico con la finalidad de conocer la validez de interdependencia de las relaciones geoquímicas elementales (Tabla 5).

Tabla 5. Correlación de Spearman de las concentraciones elementales. a) Coeficientes de correlación de Spearman de las señales geoquímicas de elementos mayores, menores y traza del registro geológico del pozo Santa Elena (UNAM-5). b) Número de observaciones por pares completos en la correlación de Spearman.

a

	Ba	Ca	Mg	Al	Si	Fe	Zr	K	Ti	S	Sr
Ba	1	0.55	0.29	-0.13	-0.21	-0.09	-0.35	-0.04	-0.01	0.2	0.33
Ca		1	0.9	-0.65	-0.62	-0.52	-0.87	-0.39	-0.33	-0.02	0.21
Mg			1	-0.68	-0.69	-0.69	-0.38	-0.72	-0.69	-0.61	-0.43
Al				1	0.96	0.81	0.67	0.8	0.85	0.05	0.25
Si					1	0.83	0.77	0.66	0.49	0.16	0.1
Fe						1	0.83	0.78	0.55	0.33	0.23
Zr							1	0.55	0.79	-0.43	0.14
K								1	0.62	-0.05	0.23
Ti									1	-0.3	0.31
S										1	0.35
Sr											1

b

	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	S	Si	Sr	Ti	Zr
Al	1181	1179	1181	1181	947	613	1181	1181	1181	746	319
Ba	1179	2100	2100	2013	1421	969	2100	2100	2100	958	318
Ca	1181	2100	2103	2016	1424	969	2103	2103	2103	961	319
Fe	1181	2013	2016	2016	1424	882	2016	2016	2016	961	319
K	947	1421	1424	1424	1424	383	1424	1424	1424	931	319
Mg	613	969	969	882	383	969	969	969	969	271	95
S	1181	2100	2103	2016	1424	969	2103	2103	2103	961	319
Si	1181	2100	2103	2016	1424	969	2103	2103	2103	961	319
Sr	1181	2100	2103	2016	1424	969	2103	2103	2103	961	319
Ti	746	958	961	961	931	271	961	961	961	961	319
Zr	319	318	319	319	319	95	319	319	319	319	319

4.4 Marco litoestratigráfico y susceptibilidad magnética

Los intervalos de interés 1 y 2 se desarrollaron en condiciones de depósito sedimentario distintas, tal como lo indica la señal geoquímica de disminución abrupta en la concentración de Ca y las señales de aumento de elementos terrígenos (Si, Al, Fe, K, Ti, y Zr), junto con la susceptibilidad magnética (Figs. 18,19 y 20).

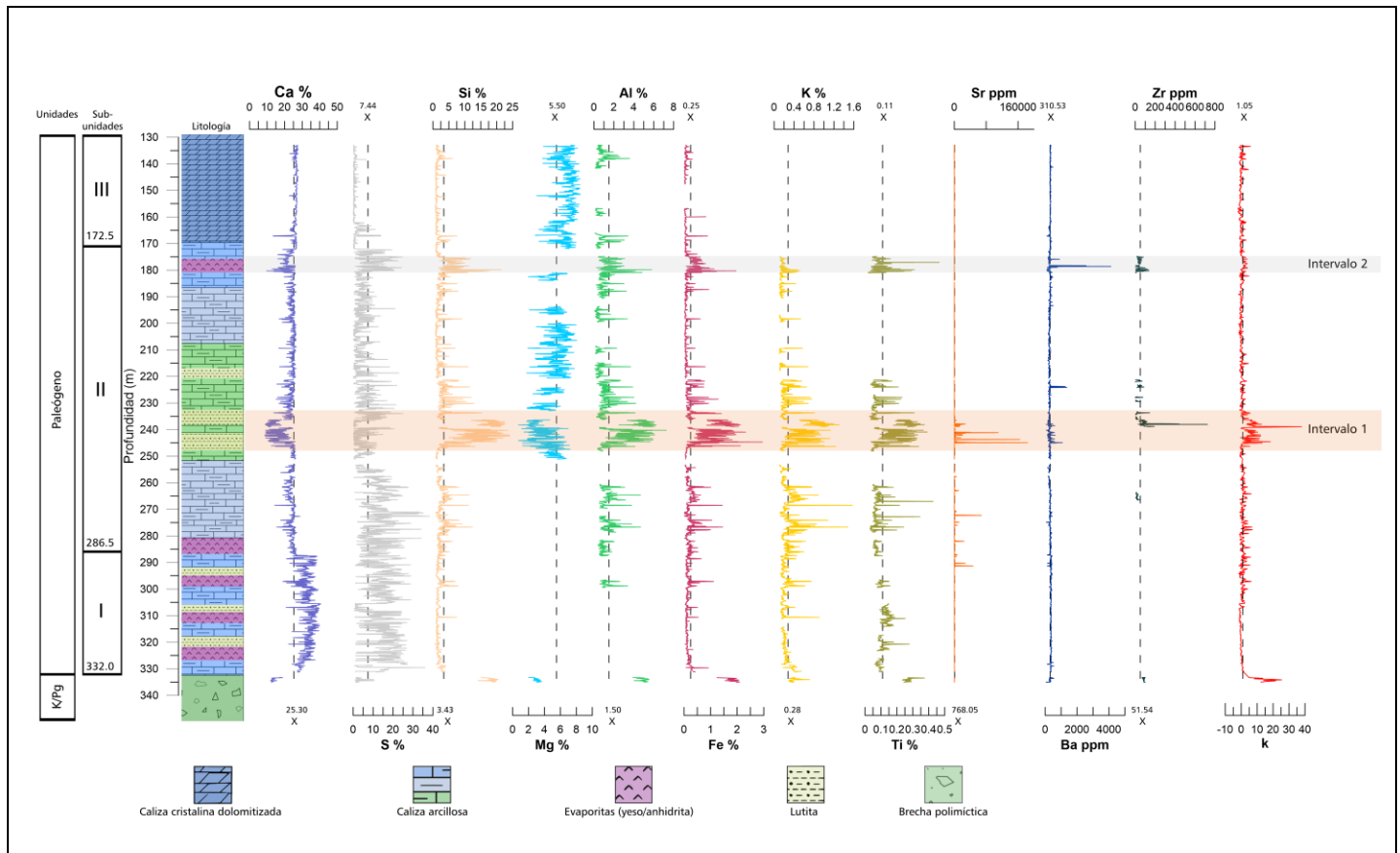


Figura 18. Conexión litológica con las señales geoquímicas de FRX en el Pozo Santa Elena (UNAM 5). El intervalo 1 (248-233.3 m) se encuentra sobre calizas arcillosas con horizontes de lutitas. El intervalo 2 (181-174.8 m) se encuentra en calizas arcillosas con evaporitas. La línea punteada representa el promedio para cada señal geoquímica.

En el intervalo 1 (248–233.3 m), la disminución en los valores de Ca se presenta litológicamente dentro de la subunidad II en una secuencia de carbonatos arcillosos con horizontes de lutitas (Fig. 19). Estas lutitas carbonatadas de color verde-gris representan depósitos característicos de plataforma marina somera que corresponden con glauconita, como lo reveló, tanto el análisis puntual de DRX en una muestra de roca seleccionada a 244.35 m de profundidad, como el análisis de espectrometría de Rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) del sensor Bruker X flash SVE III acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido en el mismo punto de muestreo (SEM, por sus siglas en inglés) (Fig. 20); coincidiendo con lo documentado por Sluijs *et al.* (2014), para sedimentos marinos someros de hace 56 Ma, característicos del Paleoceno-Eoceno. La

glaucionita se refiere conjuntamente a una gama de minerales que se encuentran dentro de lo que se conoce como facies verdosas glaucónicas características de áreas tropicales donde existe contacto entre agua continental y agua marina, en ambientes con bajas tasas de sedimentación, y reducidas cantidades de materia orgánica, presente en profundidades de 50 m (Chafetz & Reid, 2000) a ~100 m (Morad *et al.*, 2010); por lo que, los minerales que las conforman permanecen en la interfaz agua-sedimento por un prolongado tiempo (Chafetz & Reid, 2000). Las glaucionitas son formadas autigénicamente (*in situ*) sobre una gran variedad de sustratos como pellets fecales, bioclastos, feldespatos, micas y cuarzos (Banerjee *et al.*, 2016), a temperaturas superiores a 20°C, en ambientes con disponibilidad de Fe (Odin, 1990) y bajo condiciones reductoras, cercanas a la interfaz sedimento-agua (Fernández-Bastero *et al.*, 2000); es decir, su origen se restringe a microambientes cercanos al sustrato (Odin, 1990).

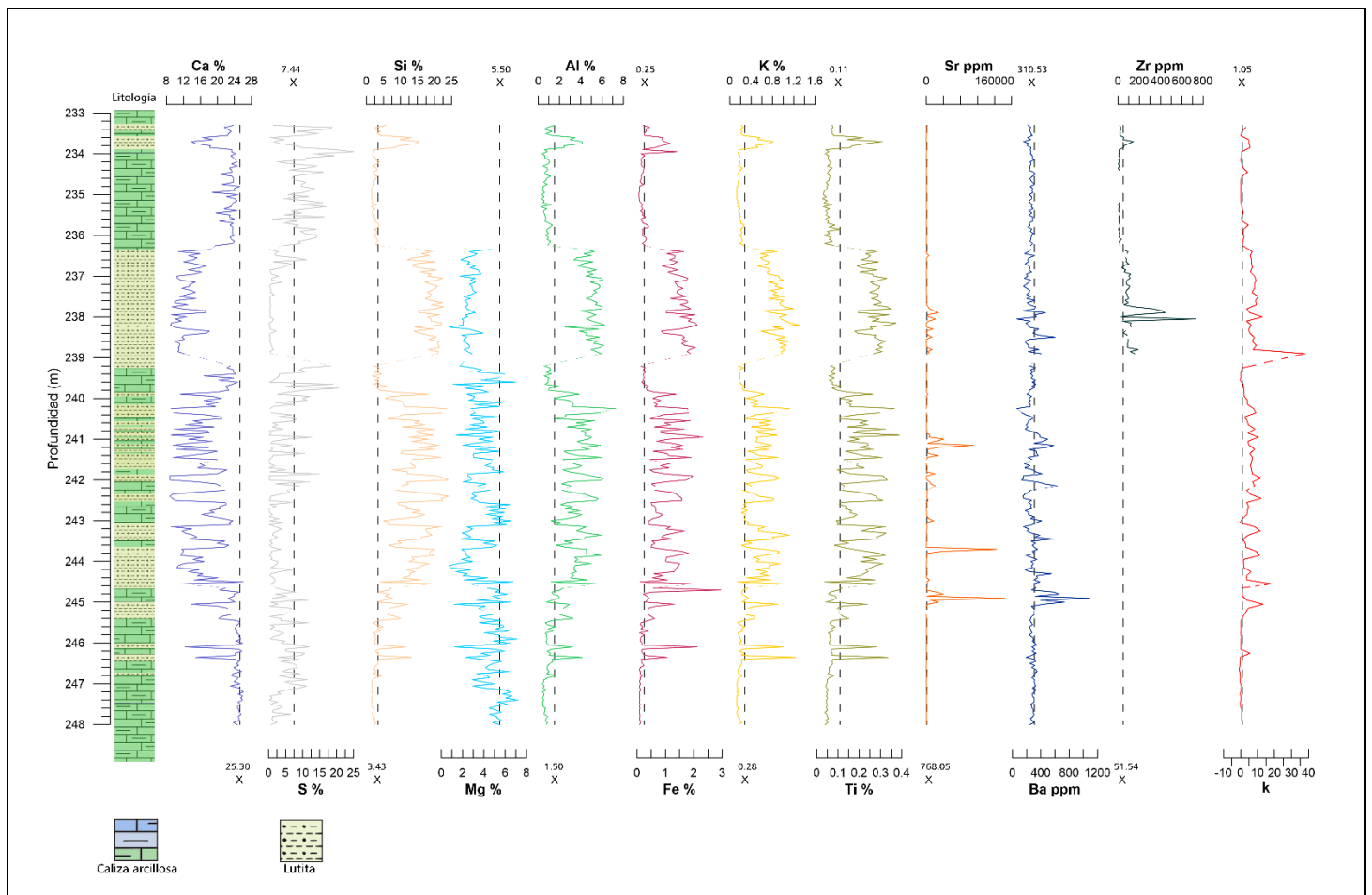


Figura 19. Litología del intervalo 1 (248-233.3 m). Conformado por calizas arcillosas con horizontes de lutitas. Los valores de Ca disminuyen específicamente donde se presentan las formaciones de lutita. La línea punteada representa la falta de material.

Las formaciones de glaucionitas suelen presentarse como intervalos condensados cuando están asociadas con eventos de inundación marina y con *Transgressive Systems Tract*

(TST); lo que significa que su presencia está ligada a variaciones del nivel del mar (Haq *et al.*, 1987) y a condiciones climáticas de efecto invernadero (Banerjee *et al.*, 2016) por el elevado aporte de material terrígeno.

El contenido mineralógico de las glauconitas varía a través del tiempo geológico; no obstante, como aluminosilicato (filosilicato) se compone mayormente por Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O y MgO (Banerjee *et al.*, 2016).

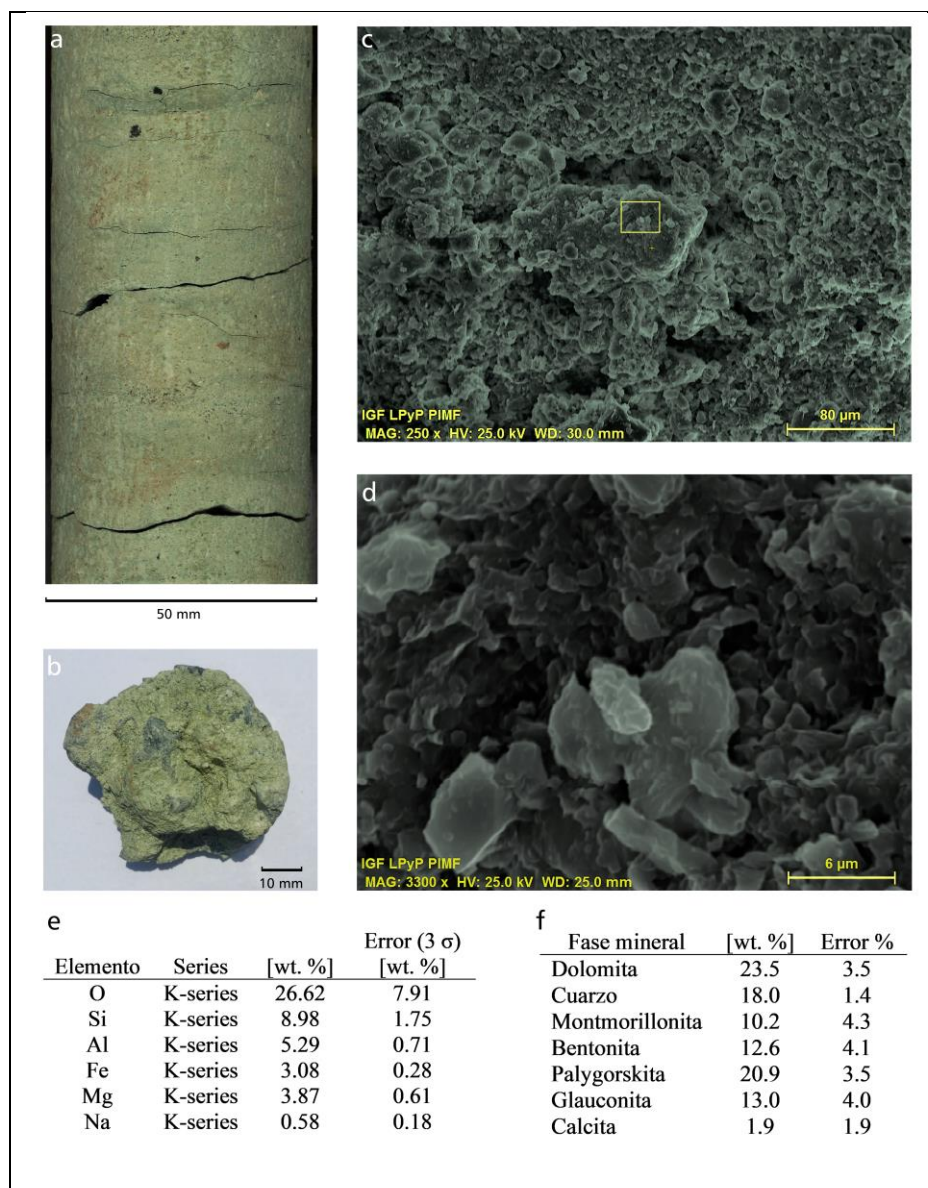


Figura 20. Glauconita en el PETM. a) Fotografía del núcleo (segmento del intervalo 1: 248-233,3 m de profundidad). b) Muestra seleccionada para análisis (244,35 m de profundidad). c) y d) Granos de glauconita en imagen de Microscopio Electrónico de Barrido. El rectángulo amarillo en c muestra la ubicación de d. e) Análisis EDS de componentes glaucónicos. f) Análisis de la fase mineral con presencia de glauconita, dolomita, calcita y otros silicatos.

Por otro lado, el intervalo 2 (181.05–174.8 m) presenta una disminución en los valores de Ca menos intensa y litológicamente se encuentra dentro de una secuencia de calizas arcillosas con evaporitas (Fig. 21), la cual representa depósitos formados por una alta evaporación y/o un descenso del nivel del mar.

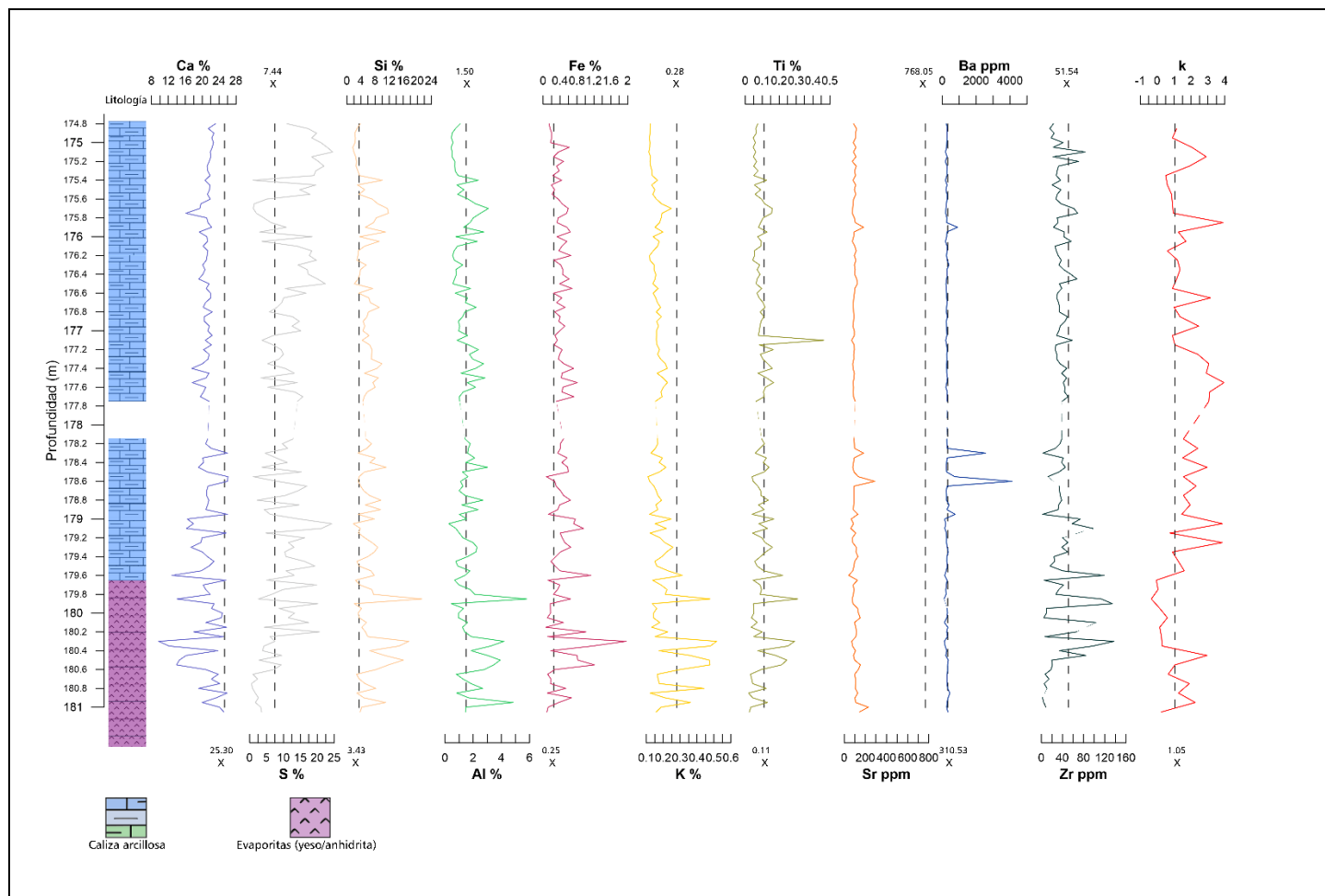


Figura 21. Litología del intervalo 2 (181 – 174.8 m). Conformado por calizas arcillosas con evaporitas. La línea punteada representa la falta de material.

4.5 Relaciones de elementos

Las señales geoquímicas de cada elemento brindan información sobre el posible ambiente de depósito, no obstante, las relaciones elementales pueden afinar la interpretación (Tabla 6). Si bien, el Ca puede considerarse mayormente de origen biogénico, también puede ser de origen terrígeno generado por la erosión de rocas calcáreas; por lo que resulta

fundamental comparar su señal contra la de elementos marcadamente terrígenos, con la finalidad de establecer si el Ca analizado es mayormente de origen biológico (autóctono) o proveniente de fuera de la cuenca sedimentaria (alóctono) (Fig. 22 a, b y c).

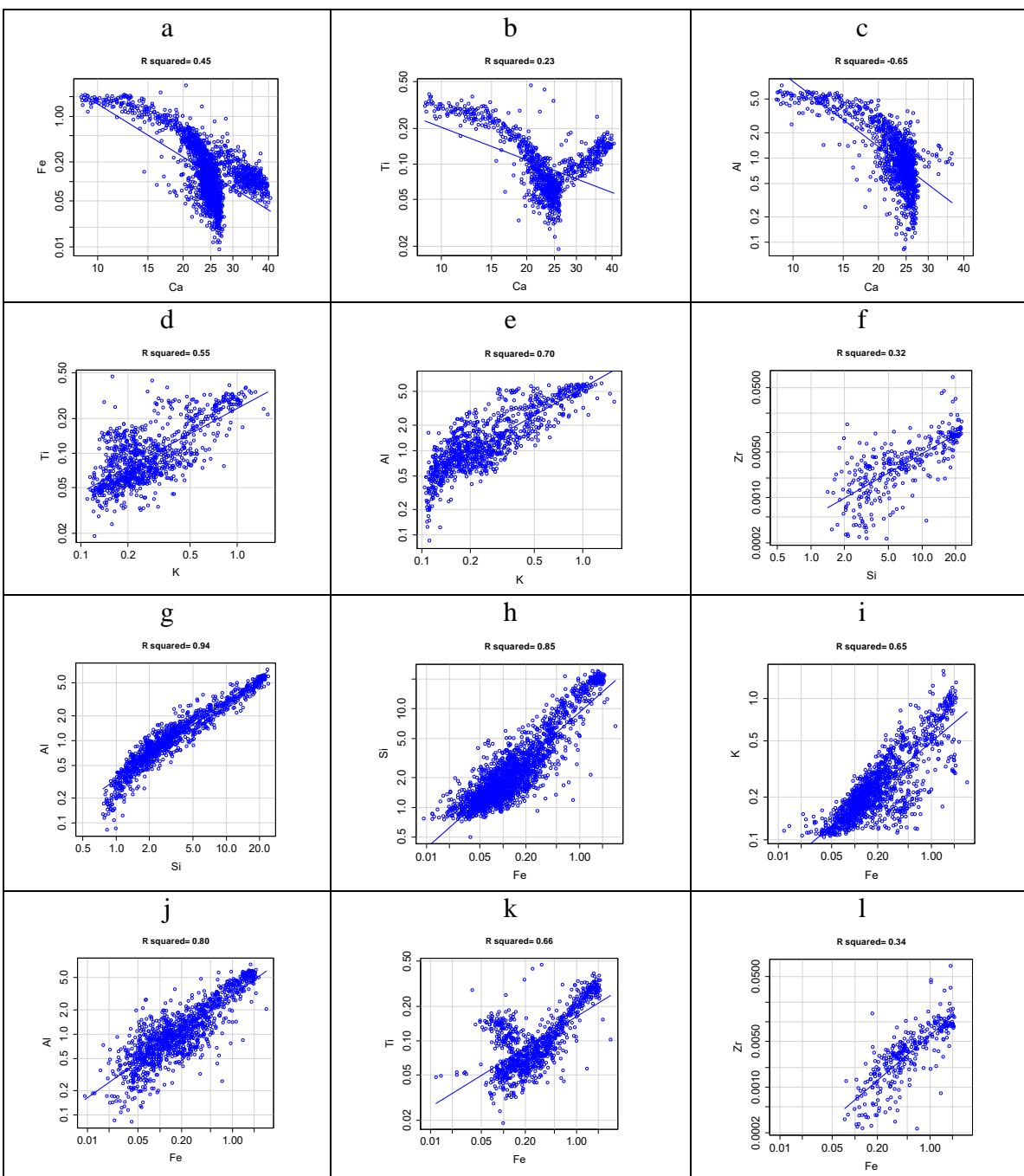


Figura 22. Correlación gráfica entre diferentes elementos. Una pendiente positiva en ambas variables sugiere un mismo origen; en contraste, una pendiente negativa indica origen distinto (las concentraciones fueron normalizadas con logaritmo, debido al amplio rango de valores de las señales geoquímicas y para obtener un rango comparativo gráficamente manejable).

El Ca, como componente geoquímico mayoritario y elemento en estrecha relación con los carbonatos de origen biogénico, puede representar una señal de disolución de carbonatos en los dos intervalos donde su concentración disminuye de forma abrupta con valores inferiores al 25% y fluctuaciones aún más reducidas. Se calcularon diferentes relaciones de elementos para evaluar cambios en la procedencia sedimentaria (Fig.23).

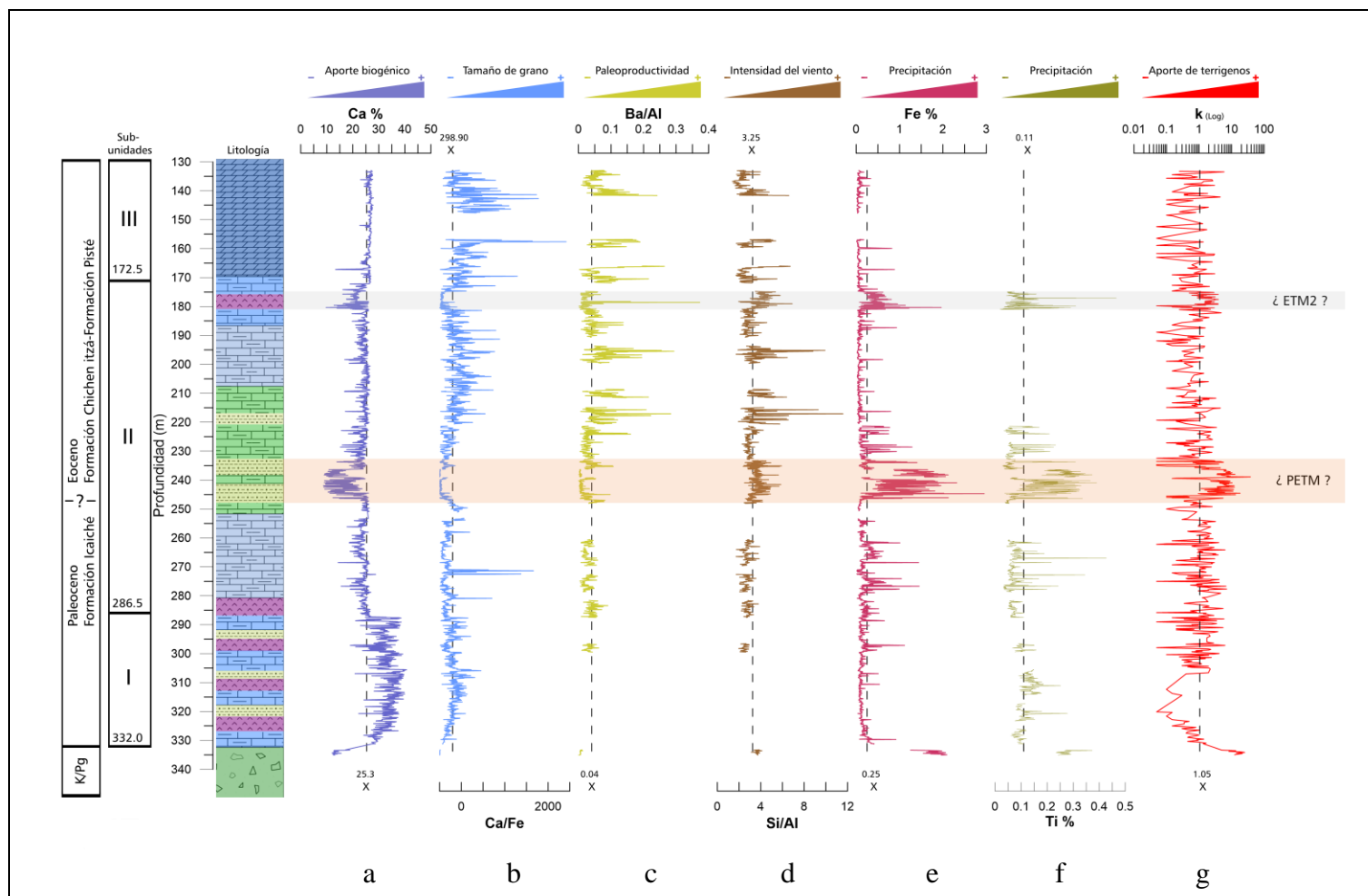


Figura 23. Geoquímica elemental, relaciones de elementos y susceptibilidad magnética para evaluar cambios en la procedencia sedimentaria. Ca y Ca/Fe para evaluar el aporte biogénico (Rothwell *et al.*, 2006; Itambi *et al.*, 2009), Ba/Si para evaluar la paleoproductividad y Si/Al para evaluar el aporte terrígeno vía eólica (Adkins *et al.*, 2006). La susceptibilidad magnética en escala Log hace énfasis en la fase ferromagnética como reflejo de la concentración de minerales de Fe y Ti (Kent, 1982; Doh *et al.*, 1988).

La relación Ca/Fe para evaluar el incremento de carbonatos biogénicos-arcillas terrígenas (Rothwell *et al.*, 2006; Itambi *et al.*, 2009) (Fig. 23b), Ba/Si para evaluar la paleoproductividad (Fig. 23c) y Si/Al para evaluar la fuerza de los vientos y /o el aporte eólico (Fig. 23d) (Adkins *et al.*, 2006). La susceptibilidad magnética es un reflejo de la

concentración de minerales de Fe y Ti que hace énfasis en la fase ferromagnética (Fig. 23 e, f, g) (Kent, 1982; Doh *et al.*, 1988).

Tabla 6. Promedio, máximo y mínimo de valores geoquímicos, relaciones elementales y susceptibilidad magnética en el registro geológico del Pozo Santa Elena en el intervalo donde se propone el PETM, ETM2, el registro sin los eventos hipertermales y todo el registro.

	Promedio PETM (248-233.3 m)	mínimo	máximo	n	Promedio ETM2 (181-174.8 m)	mínimo	máximo	n
Ca%	18.93	8.75	26.08	283	20.95	9.71	26.09	119
S%	4.80	0.16	24.98	283	11.01	0.54	24.57	119
Mg%	3.75	0.73	7.20	222	NA	NA	NA	NA
Si%	9.86	1.40	24.04	283	5.98	1.69	21.28	119
Al%	2.65	0.25	7.25	283	1.56	0.26	5.79	119
K%	0.46	0.12	1.31	283	0.19	0.11	0.52	119
Fe%	0.76	0.07	2.95	283	0.43	0.06	1.96	119
Ti%	0.15	0.03	0.39	283	0.10	0.02	0.47	119
Sr ppm	3733.91	60.98	183835.48	283	101.64	42.34	288.35	119
Ba ppm	282.29	61.09	1083.68	283	322.10	97.71	4119.63	118
Zr ppm	71.43	2.69	724.78	124	38.65	2.33	137.37	114
Ca/Fe	81.29	4.25	357.67	283	75.77	4.95	397.16	119
Ba/Al	0.02	1x10 ⁻³	0.11	283	0.03	0.002	0.37	118
Si/Al	3.64	2.37	5.92	283	3.97	1.96	6.91	119
k	4.05	-0.70	37.90	141	1.57	-0.35	3.95	60

	Promedio sin PETM y ETM2 (335.05-248.05 m) (232.95-181.1 m) (174.75-132.95 m)	mínimo	máximo	n	Promedio Total (335.05-132.95 m)	mínimo	máximo	n
Ca%	26.66	12.02	40.64	1701	25.30	8745.00	4.64	2103
S%	7.63	0.05	38.29	1701	7.44	0.05	38.29	2103
Mg%	6.03	1.76	8.52	747	5.50	0.73	8.52	969
Si%	2.18	0.50	20.44	1701	3.43	0.50	24.04	2103
Al%	1.07	0.08	5.54	779	1.50	0.08	7.25	1181
K%	0.24	0.10	1.57	1022	0.28	0.10	1.57	1424
Fe%	0.15	0.01	2.09	1614	0.26	0.01	2.95	2016
Ti%	0.10	0.03	0.43	559	0.11	0.02	0.47	961
Sr ppm	321.24	74.98	67989.89	1701	768.05	42.34	183835.48	2103
Ba ppm	314.44	55.34	1363.24	1699	310.54	55.34	4119.63	2100
Zr ppm	39.23	2.48	100.39	81	51.54	2.33	724.78	319
Ca/Fe	353.51	5.97	2915.12	1614	298.90	4.25	2915.12	2016
Ba/Al	0.05	1x10 ⁻³	0.29	778	0.04	1x10 ⁻³	0.37	1179
Si/Al	3.00	1.39	11.58	779	3.25	1.39	11.58	1181
k	0.52	-2.20	25.35	841	1.05	-2.20	37.90	1042

El Al y el Ti son considerados como indicadores de aporte de terrígenos (Rowe *et al.*, 2004) y su relación en este estudio es muy alta ($r=0.85$, $p(a)<0.05$, $n=746$) (Tabla 5 a, b). Por un lado, el Al es teóricamente insoluble en pH 5-9 y el Ti es totalmente insoluble a cualquier pH y/o condición oxidante o reductora. Por lo que ambos pueden ser transportados como partícula e indicar procedencia alóctona. Ligado a esto, el Fe puede ser transportado como partícula cuando es insoluble y con estado de oxidación 3+, o transportarse en solución al

ser soluble con estado de oxidación 2+ formándose en la columna de agua. La correlación de Fe-Al ($r=0.81$, $p(a)<0.05$, $n=1181$) y Fe-Ti ($r=0.55$, $p(a)<0.05$, $n=961$) es importante en este estudio (Tabla 5 a, b) y puede indicar si el Fe es alóctono o autóctono (proveniente de fuera de la cuenca, o formado en la columna de agua; respectivamente) (Fig. 22 j, k). Una correlación positiva en ambos casos indica que el Fe es alóctono, por lo que se transportó como Fe 3+ en condición insoluble. El Zr tiende a mantener su morfología original durante la meteorización (erosión) y transporte, por lo que generalmente se encuentra asociado a sedimentos gruesos (Rothwell & Croudace, 2015) y con el Fe presenta también una asociación positiva importante ($r=0.83$, $p(a)<0.05$, $n=319$) (Tabla 5 a, b) (Fig. 22 l). El Si puede ser terrígeno, derivado de la erosión mecánica de las rocas de la corteza o biogénico, derivado del fitoplancton silíceo de diatomeas y silicoflagelados, u otros protistas (radiolarios y ebridinios) (Rothwell & Croudace, 2015); por ello si se compara contra un elemento totalmente alóctono podemos establecer si proviene o no fuera de la cuenca sedimentaria (Fig. 22 f, g). Estas comparaciones indican que el Fe y el Si son de origen terrígeno; esto es, al comparar la señal de Fe o Si contra otra señal de algún elemento de procedencia alóctona se elimina el efecto que pudiera enmascarar el hecho de que existiera Fe o Si de origen biogénico. La relación entre el Fe y los elementos de origen terrígeno es lineal (Fig. 22 h, i, j, k, l), al igual que en el caso del Si-Zr y Si-Al (Fig. 22 f, g); por lo que, tanto el Fe como el Si pueden ser considerados en este estudio como indicadores de transporte terrígeno.

Por otra parte, el Ca refleja la productividad marina y el Fe la entrada de terrígenos; por lo tanto, uno de los usos más comunes de la relación de Ca/Fe (Fig. 23 b) es como un proxy de entrada de sedimentos terrígenos (p. ej. Fe) comparada con los sedimentos biogénicos (Ca) (Nizou *et al.*, 2010), tomando en cuenta que el Fe es sensible a las condiciones redox; no obstante, la covarianza de Fe y otros indicadores terrígenos como el Ti y K (Fig. 22 d, e), pueden indicar su origen terrígeno (Pérez-Cruz, 2013). La variación de Ti está relacionada con una mayor descarga de terrígenos hacia la cuenca, ya sea a través de una mayor precipitación y escorrentía o por una mayor erosión costera por tormentas o corrientes (Fig. 22 d). Los valores más bajos de Ti se atribuyen a la disminución relativa de la entrada de terrígenos.

4.5.1 Intervalo 1: (248-233.3 m)

En el intervalo 1 (Fig. 24) se observa que la disminución en la concentración de Ca presenta valores mínimos versus la concentración de elementos terrígenos (Si, Al, Fe, K, Ti, Sr y Zr) (Tabla 7); también presenta una reducción en el valor de la relación Ca/Fe que sugiere una dilución química de los carbonatos respecto al aporte de terrígenos (Fig. 24 b). La razón Ba/Al disminuye en el registro arcilloso y refleja una caída en la productividad (Fig. 24 c). El incremento en la razón Si/Al refleja el aporte de sedimentos ricos en cuarzo (Fig. 24 d) (Schnetger *et al.*, 2000) junto con el aumento de condiciones hídricas (Pluviales)

en el breve espacio donde aumentan su señal. El aumento de elementos ferromagnéticos reflejado por la susceptibilidad magnética y las señales de Fe y Ti sugieren un aumento máximo en el aporte de terrígenos vía pluvial (Fig. 24 e, f, g).

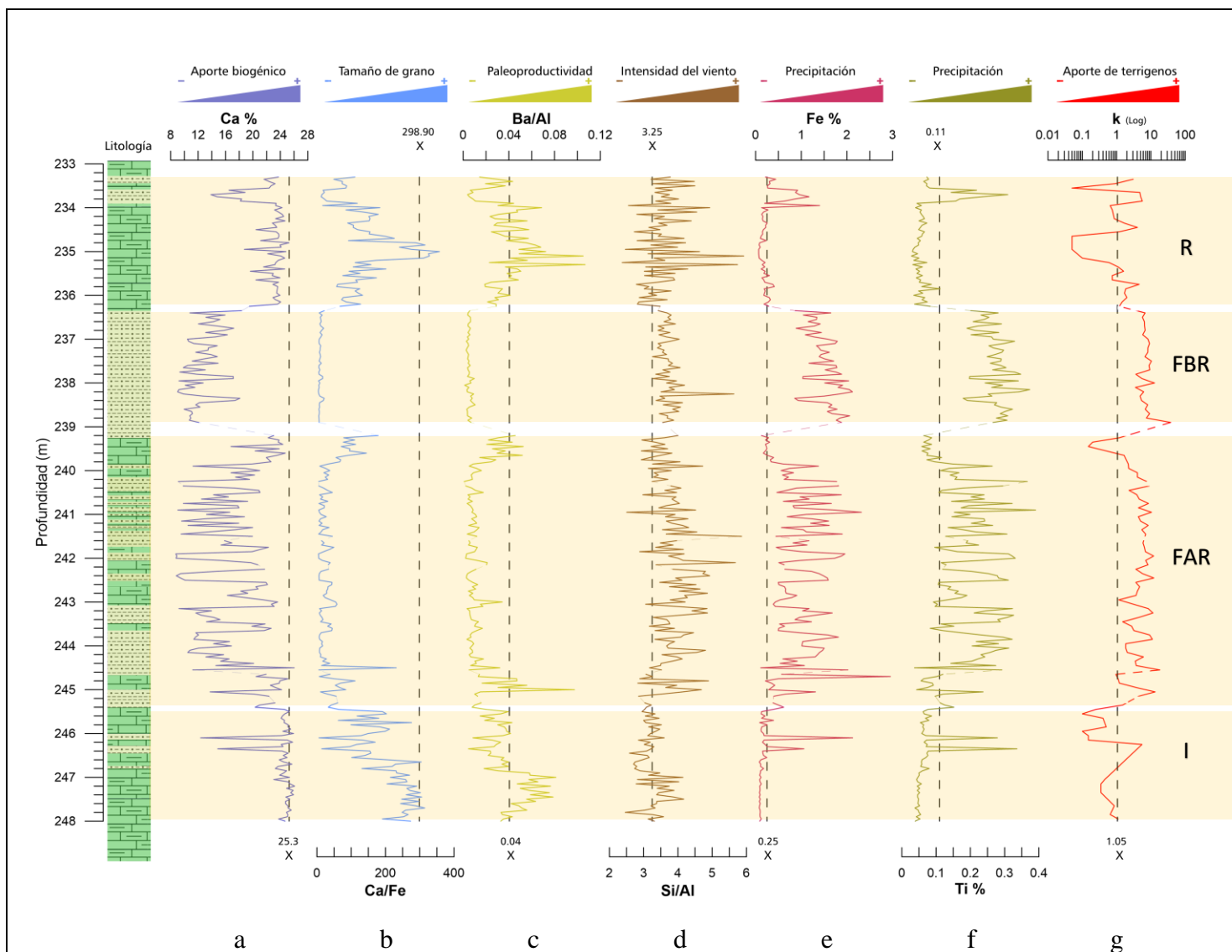


Figura 24. Intervalo 1 (248-233.3 m). Se señalan 4 episodios de acuerdo con las fluctuaciones geoquímicas y magnéticas. I: inicio, FAR: Fluctuación de Amplio Rango, FBR: Fluctuación de Bajo Rango y R: recuperación. El Ca presenta valores mínimos con fluctuaciones entre 20 y 8 %. Entre 246.40-239.20 m, los valores de Ca fluctúan entre 8.74% y 23.60%, pero entre 238.90-236.2 m, los valores fluctúan menos, entre 8.9% y 18%. Las razones Ca/Fe y Ba/Al, presentan sus valores mínimos a la par de la disminución abrupta de Ca. La razón Si/Al presenta fluctuaciones máximas con valores superiores a 3.25 y picos cercanos a 6. La susceptibilidad magnética fluctúa en valores máximos superiores a la media y un máximo donde la concentración de Ca alcanza valores mínimos menos fluctuantes. Las líneas punteadas significan falta de datos por ausencia de roca.

Tabla 7. Promedio, máximo y mínimo de valores geoquímicos, relaciones elementales y susceptibilidad magnética en cuatro episodios del intervalo 1 donde se propone el PETM. Los acrónimos FAR y FBR se refieren a fluctuación de alto rango y fluctuación de bajo rango; respectivamente.

	Promedio inicio (248-245.5 m)	mínimo	máximo	n	Promedio FAR (245.45-239.20 m)	mínimo	máximo	n
Ca%	24.38	12.36	26.08	51	17.48	8.75	26.03	120
S%	4.64	0.29	11.95	51	3.65	0.16	20.62	120
Mg%	4.94	1.24	7.20	51	3.71	0.74	6.97	119
Si%	2.88	1.40	13.25	51	12.25	1.77	24.04	120
Al%	0.91	0.39	4.12	51	3.19	0.54	7.25	120
K%	0.22	0.13	1.23	51	0.49	0.15	1.13	120
Fe%	0.19	0.08	2.12	51	0.91	0.11	2.95	120
Ti%	0.07	0.04	0.34	51	0.18	0.04	0.39	120
Sr ppm	111.31	89.94	207.78	51	7337.00	61.02	183835.48	120
Ba ppm	289.44	192.40	348.10	51	302.44	66.05	1083.68	120
Zr ppm	NA	NA	NA	NA	68.42	5.92	303.27	27
Ca/Fe	204.46	5.82	314.64	51	34.55	4.47	231.22	120
Ba/Al	0.04	0.00	0.08	51	0.01	1x10 ⁻³	0.10	120
Si/Al	3.24	2.46	4.17	51	3.81	2.51	5.86	120
k	0.34	-0.70	5.50	25	4.95	-0.50	18.30	60

	Promedio FBR (238.9-236.35 m)	mínimo	máximo	n	Promedio recuperación (236.25-233.3 m)	mínimo	máximo	n
Ca%	12.82	9.00	18.35	52	22.48	13.87	25.27	60
S%	1.49	0.22	11.16	52	10.11	0.57	24.98	60
Mg%	2.64	0.73	4.66	52	NA	NA	NA	NA
Si%	18.56	12.00	22.64	52	3.49	1.42	15.36	60
Al%	5.03	2.52	6.24	52	1.00	0.25	4.13	60
K%	0.87	0.51	1.31	52	0.23	0.12	0.82	60
Fe%	1.51	0.86	2.12	52	0.29	0.07	1.40	60
Ti%	0.27	0.18	0.37	52	0.07	0.03	0.31	60
Sr ppm	3130.84	60.98	27700.29	52	129.61	79.31	222.06	60
Ba ppm	254.15	61.09	601.33	52	260.29	158.40	323.10	60
Zr ppm	122.73	29.26	724.78	49	20.77	2.69	144.53	48
Ca/Fe	9.37	4.25	21.20	52	132.42	12.63	357.67	60
Ba/Al	0.01	1x10 ⁻³	0.01	52	0.04	0.004	0.11	60
Si/Al	3.72	3.26	5.63	52	3.57	2.37	5.92	60
k	8.40	3.55	37.90	26	1.55	-0.05	5.65	30

4.5.2 Intervalo 2: (181-174.8 m)

En el intervalo 2 (Fig. 25) se observan dos episodios de mayor y menor fluctuación, tanto en la reducción de valores de Ca como en el aumento de la señal de elementos terrígenos (Tabla 8). La etapa de fluctuación de alto rango (FAR) (180-178.15 m) de 1.85 m de espesor presenta valores de Ca que fluctúan desde 9.7% (180.3 m) hasta ~25% (180.15 m). El S, Si, Al y Fe presentaron una tendencia de aumento a la par de las fluctuaciones de Ca (Fig. 18, 21). En la etapa de fluctuación de bajo rango (FBR) (177.75-174.8 m) (2.95 m), la fluctuación de Ca se presentó desde 16.1% (175.75 m) hasta 22.3% (176.8 m) (Fig. 25 a). El Al, K, Ti y Zr mostraron una tendencia de disminución cada vez mayor hacia la parte superior (Fig. 21). La reducción en los valores de la razón Ca/Fe, al igual que en el

intervalo 1 indica una dilución química de los carbonatos en comparación al aporte de terrígenos (Fig. 25 b), considerando que el Fe y Ti son indicadores terrígenos y el Ca un indicador biogénico de productividad (Hepp *et al.*, 2006; Møller *et al.*, 2006).

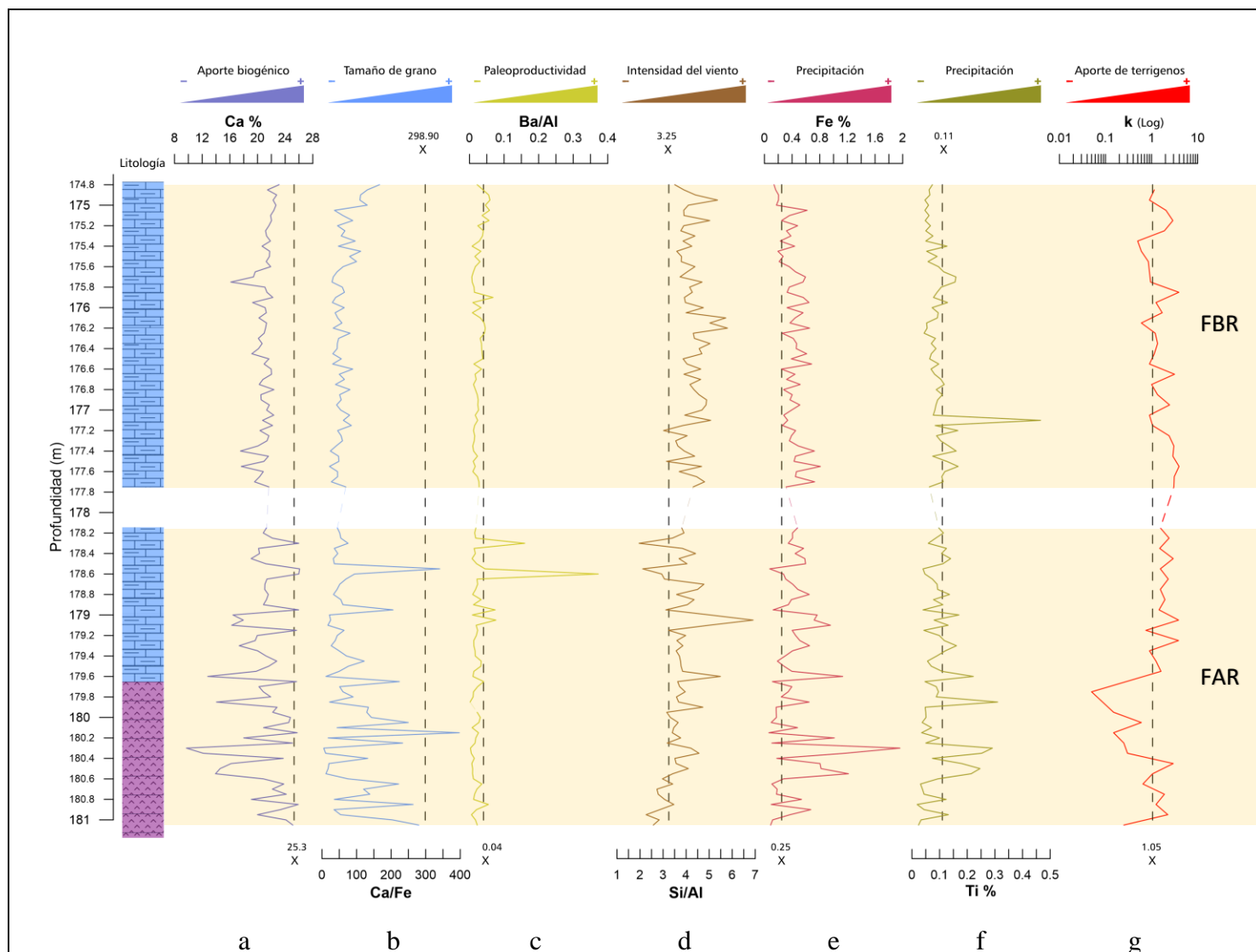


Figura 25. Intervalo 2 (181-174.8 m). Se señalan 2 episodios de acuerdo con las fluctuaciones geoquímicas y magnéticas. FAR: Fluctuación de Amplio Rango y FBR: Fluctuación de Bajo Rango. La concentración de Ca presenta valores mínimos menos intensos en comparación con el intervalo 1, con fluctuaciones entre 24 y 8 %. Entre 180-178.15 m, los valores de Ca fluctúan entre 9.7% y ~25%, pero entre 177.75-174.8 m, los valores fluctúan menos, entre 16.1% y 22.3%. La razón Ca/Fe presenta valores mínimos a la par del Ca, pero con dos máximos que superan su media. La razón Ba/Al, presenta mayormente una disminución, y dos máximos que superan la media. La razón Si/Al presenta fluctuaciones máximas superiores a la media, pero dos mínimos justo donde la razón Ba/Al aumenta puntualmente. La susceptibilidad magnética presenta valores máximos que fluctúan por encima de la media. Las líneas punteadas significan falta de datos por ausencia de roca.

El aumento puntual de la razón Ba/Al (Fig. 25 c) al final de la FAR indica un ligero aumento en la productividad. Los incrementos puntuales de la razón Si/Al indican un aporte de sedimentos resistentes al intemperismo químico y un aumento de condiciones hídricas

(pluviales) (Fig. 25 d) y eólicas. La disminución en los valores de susceptibilidad magnética en la base de la FAR coincide con un pico máximo de aporte biogénico reflejado por la relación Ca/Fe (Fig. 25 b, g). El aporte de Fe y Ti es de una magnitud menor al intervalo 1; no obstante, ambas señales sugieren un incremento en el aporte de terrígenos vía pluvial (Fig. 25 e, f).

Tabla 8. Promedio, máximo y mínimo de valores geoquímicos, relaciones elementales y susceptibilidad magnética en los dos episodios del intervalo 2 donde se propone el ETM2. Los acrónimos FAR y FBR se refieren a fluctuación de alto rango y Fluctuación de bajo rango; respectivamente.

	Promedio	mínimo	máximo	n	Promedio	mínimo	máximo	n
	FAR-ETM2 (181-178.15 m)				FBR-ETM2 (177.75-174.8 m)			
Ca%	20.90	9.71	26.09	59	21.00	16.14	23.12	60
S%	9.30	0.54	24.29	59	12.68	0.97	24.57	60
Mg%	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Si%	6.46	1.80	21.28	59	5.50	1.69	11.80	60
Al%	1.80	0.26	5.79	59	1.33	0.43	3.08	60
K%	0.21	0.11	0.52	59	0.16	0.12	0.25	60
Fe%	0.45	0.06	1.96	59	0.41	0.14	0.81	60
Ti%	0.10	0.02	0.31	59	0.10	0.04	0.47	60
Sr ppm	107.01	42.34	288.35	59	96.36	69.88	182.65	60
Ba ppm	380.56	97.71	4119.63	58	265.58	169.30	901.00	60
Zr ppm	39.61	2.33	137.37	54	37.79	15.98	83.22	60
Ca/Fe	90.90	4.95	397.16	59	60.90	21.78	166.62	60
Ba/Al	0.03	2x10 ⁻³	0.37	58	0.03	7x10 ⁻³	0.07	60
Si/Al	3.68	1.96	6.91	59	4.27	3.02	5.79	60
k	1.36	-0.35	3.85	30	1.77	0.50	3.95	30

4.6 Correlación con registros geológicos regionales, Yaxcopoil-1 y M0077A

Además del Pozo Santa Elena, el PETM se ha ubicado en el sitio M0077A de la expedición 364 del IODP y en el Pozo Yaxcopoil-1 del ICDP, ubicados a ~45.6 km (Morgan *et al.*, 2016) y ~60 km del centro del cráter (Mayr *et al.*, 2008); respectivamente (Figs. 4 y 26).

Las características litológicas generales donde se localiza el PETM en los tres registros geológicos coincide con calizas arcillosas y lutitas carbonatadas; no obstante, entre más lejos del centro del cráter la tendencia es de un mayor espesor en el PETM, siendo de 0.79 m en el sitio M0077A, de 10 m en el Pozo Yaxcopoil-1 y de 14.7 m en el Pozo Santa Elena (Fig. 26). Las señales de susceptibilidad magnética de los tres registros, las señales isotópicas de ¹³C del sitio M0077A y Yaxcopoil-1, así como las señales geoquímicas de Fe y Ti del Pozo Santa Elena durante el PETM se corresponden con el PETM de forma regional en el área del cráter de impacto Chicxulub en la Península de Yucatán (Fig. 27).

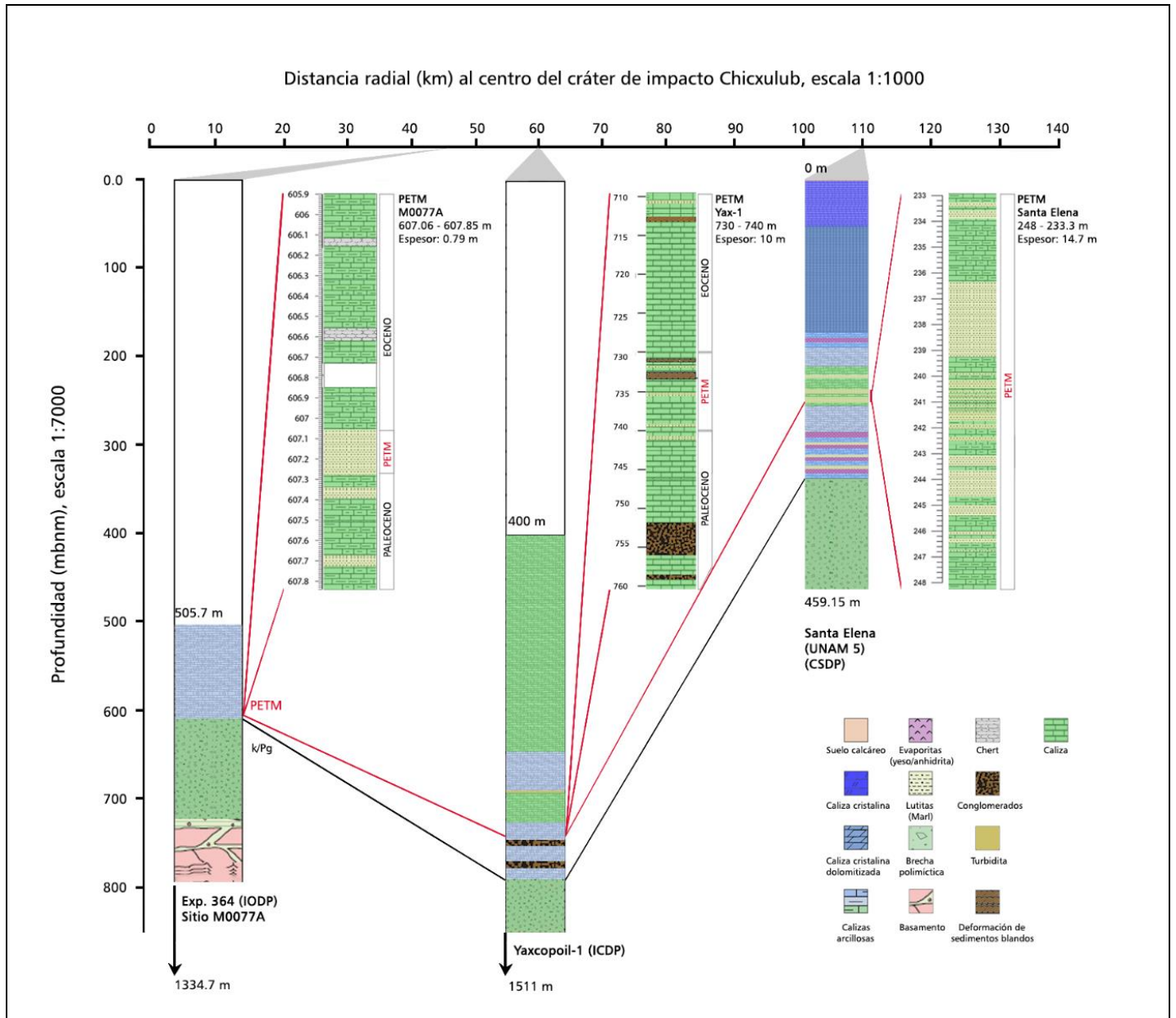


Figura 26. Ubicación radial con respecto al centro del cráter de impacto Chicxulub de las columnas litológicas de los pozos Santa Elena (UNAM 5) a ~110 km (Rebolledo-Vieyra *et al.*, 2000), Yaxcopoil-1 a ~60 km (Mayr *et al.*, 2008) y sitio M0077A a ~45.6 km (Morgan *et al.*, 2016). El límite K/Pg se encuentra en 616.57 m en el sitio M0077A (Morgan *et al.*, 2016; Schulte *et al.*, 2021), a 795 m en el Pozo Yaxcopoil-1 (Mayr *et al.*, 2008) y a 332 m en el Pozo Santa Elena (Rebolledo-Vieyra *et al.*, 2000). El PETM en el sitio M0077A se ubica entre 607.06 – 607.85 m por debajo del suelo oceánico (Smith *et al.*, 2020); en el Pozo Yaxcopoil-1 entre 730 – 740 m de profundidad (Whalen *et al.*, 2013; Marca, 2017) y en el Pozo Santa Elena entre 248 – 233.3 m de profundidad (García-Garnica & Pérez-Cruz, 2021).

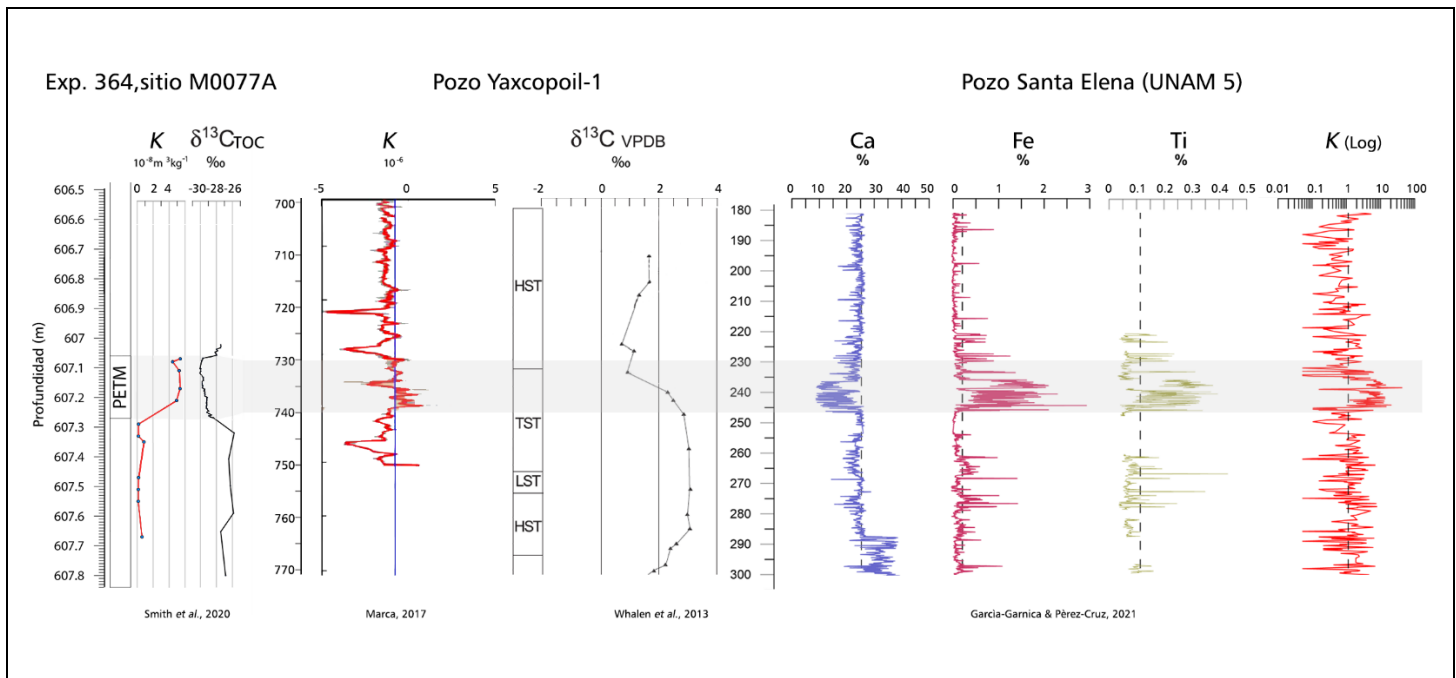


Figura 27. Correlación entre señales geoquímicas, magnéticas e isotópicas del PETM en tres registros geológicos en la región del cráter de impacto Chicxulub. En el sitio M0077A el PETM está localizado mediante susceptibilidad magnética e isotopía de ^{13}C , entre 607.06-607.85 m de profundidad en el suelo oceánico y un espesor de 0.79 m (Smith *et al.*, 2020). En el Pozo Yaxcopoil-1 el PETM está localizado, tanto por señales geoquímicas y susceptibilidad magnética (k) (Marca, 2017), como por isotopía de ^{13}C (Whalen *et al.*, 2013), entre 730-740 m de profundidad y un espesor de 10 m. En el Pozo Santa Elena el PETM se señala, tanto por k, como por señales geoquímicas de aporte de terrígenos (Fe y Ti) y la disminución abrupta en los valores de Ca; marcando una dilución de carbonatos por intensificación del ciclo hidrológico, entre 248-233.3 m de profundidad y un espesor de 14.7 m (García-Garnica & Pérez-Cruz, 2021).

4.7 Análisis de la fase mineral de los carbonatos por DRX

A partir de las mediciones de DRX, se reconoció el estado de los carbonatos en la fase mineral (Tabla 9) (Fig. 28).

Tabla 9. Reconocimiento del estado de los carbonatos en el registro geológico del pozo Santa Elena (UNAM-5). El acrónimo LOD (*limit of detection*, por sus siglas en inglés), se refiere a que se ha sobrepasado el límite de detección en el análisis de FRX. D: dolomita y C: calcita.

profundidad (m)	[Ca] %	[Al] %	[Fe] %	[K] %	[Mg] %	[S] %	[Si] %	[Ti] %	[Ba] ppm	[Sr] ppm	[Zr] Ppm	Dominio en la fase mineral (%)	
# muestra	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	DRX	
1	326.65	38.20	LOD	0.21	0.32	LOD	9.73	1.63	0.12	374.68	264.41	LOD	D = 45.4 C = 51.7 calcita
2	316	20.70	LOD	0.09	0.14	LOD	13.82	0.54	LOD	369.99	312.45	LOD	D= 15.8 C= 81.2 calcita
3	308.5	40.58	LOD	0.11	0.19	LOD	2.81	1.02	0.16	342.90	296.58	LOD	D= 22.4 C= 71.8 calcita
4	301.85	22.55	LOD	0.34	0.52	LOD	19.42	1.38	LOD	384.73	253.06	LOD	D= 60.2 C= 33.9 dolomita
5	290.5	38.94	LOD	0.09	0.14	LOD	5.96	0.91	LOD	411.79	210.48	LOD	D= 28.1 C= 68.9 calcita
6	287.3	23.21	0.63	0.24	0.32	LOD	11.06	1.43	0.06	302.74	130.99	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
7	277.8	13.71	1.42	1.37	1.37	LOD	23.25	4.39	0.20	283.95	89.71	LOD	D= 33.0 C= 4.1 dolomita
8	268	22.95	0.84	0.14	0.28	LOD	4.28	2.13	0.07	321.46	81.12	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
10	248.5	23.00	LOD	0.11	LOD	5.31	5.5	1.14	LOD	319.39	93.48	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
13	244.45	7.92	4.61	1.63	1.74	2.15	1.97	18.24	0.27	304.17	8220.47	63.84	D= 99 C > 1 dolomita
14	244.35	8.83	3.32	1.39	1.65	2.05	0.44	14.28	0.20	338.53	169.86	57.2	D= 24.3 C > 1 dolomita
35	238.3	5.44	5.66	2.29	2.35	2.57	0.54	22.41	0.26	370.22	17866.43	LOD	D= 96.9 C > 1 dolomita
42	237.6	2.44	5.12	2.69	2.37	2.17	0.56	21.69	0.29	314.22	1882.53	68.05	D= 23.5 C= 1.9 dolomita
46	236.05	18.98	0.95	0.45	0.32	LOD	14.15	2.62	0.07	265.36	148.09	10.42	D= 99 C > 1 dolomita
47	225.7	22.27	0.70	0.11	0.12	6.37	2.11	1.86	LOD	238.23	109.82	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
48	215.8	20.22	1.11	0.22	0.34	5.30	1.13	3.45	LOD	249.76	142.13	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
49	206	23.72	LOD	0.06	LOD	7.34	0.40	0.59	LOD	233.09	111.76	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
51	180.85	22.90	0.82	0.15	0.06	LOD	1.67	2.73	0.02	447.34	127.28	LOD	D= 64.0 C > 1 dolomita
55	179.85	7.22	5.79	0.99	0.98	LOD	2.60	24.28	0.31	97.71	65.33	113.44	D= 68.2 C > 1 dolomita
64	176.45	14.00	0.68	0.93	0.14	LOD	20.10	3.13	0.07	248.22	115.83	67.43	D= 85.7 C > 1 dolomita
67	174.65	21.62	LOD	0.06	LOD	LOD	2.88	0.88	LOD	265.88	91.22	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
68	163.2	23.27	LOD	0.05	LOD	6.44	2.81	0.65	LOD	266.29	119.87	LOD	D= 99 C > 1 dolomita
69	154.4	24.57	LOD	0.04	LOD	7.41	0.42	0.45	LOD	330.13	112.9	LOD	D= 99 C > 1 dolomita

Pozo Santa Elena (UNAM-5)

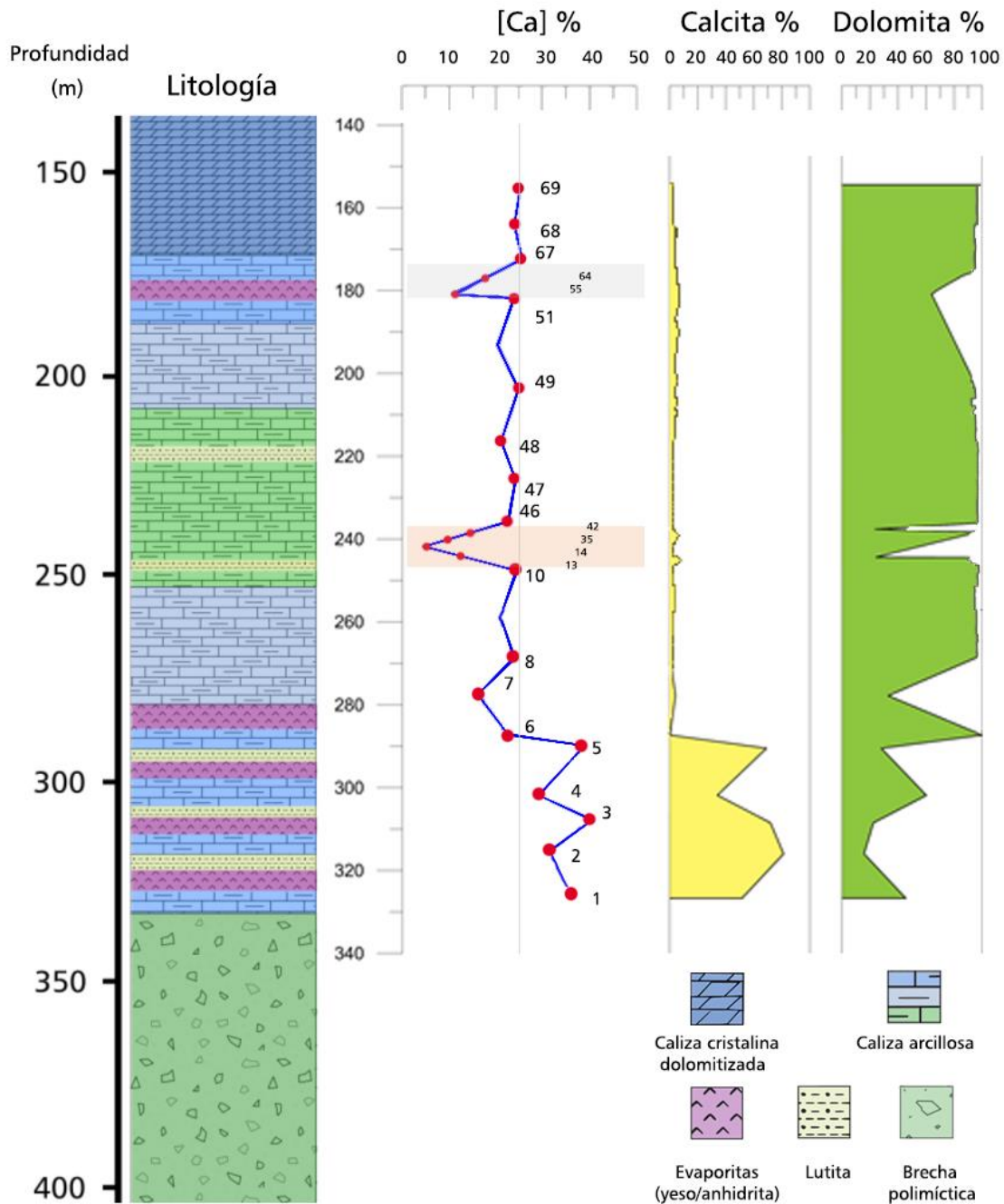


Figura 28. Identificación del estado mineral de los carbonatos en el registro geológico del Pozo Santa Elena (UNAM-5). La dolomita como estado predominante en el registro geológico del Pozo Santa Elena (UNAM-5) En la subunidad II del registro geológico donde se encuentran los intervalos 1 (248-233.3 m) y 2 (181-174.8 m) (en calizas arcillosas con horizontes de lutitas, y calizas arcillosas con evaporitas, respectivamente) el estado dominante de los carbonatos es la dolomita. En la base de la subunidad I el estado predominante de los carbonatos es calcita.

Capítulo 5. Síntesis

5.1 Intervalo 1 (248-233.3 m de profundidad)

Durante este intervalo, desde el punto de vista geoquímico y magnético, los elementos indicadores de terrígenos como el Si, Al, Fe, K, Ti y k (Figs. 19 y 24 d, g), presentan los valores máximos en todo el registro geológico del Pozo Santa Elena. Las señales son más conspicuas en las etapas de FAR y FBR desde ~245.45 hasta 236.35 m de profundidad (Figs. 19 y 24 e, f, g) (Tabla 7); en contraste, el Ca y la relación Ca/Fe muestra los valores mínimos (Figs. 23 y 24 a, b) (Tabla 7). Los *proxies* sugieren un aumento sustancial en el aporte de terrígenos debido a la intensificación del ciclo hidrológico, lo cual podría provocar la dilución de carbonatos como se aprecia en los valores mínimos de Ca (Figs. 18, 19 y 24 a). Además, la relación Ba/Al disminuye abruptamente con valores cercanos a cero (Fig. 24 c) (Tabla 7), lo que indica una muy baja productividad en las etapas FAR y FBR; no obstante, entre 247.75 a 246.8 m, durante la etapa inicial; y entre 235.3 a 234 m, durante la etapa de recuperación, los valores aumentan, lo que indica mayor productividad marina (Fig. 24 c); incluso en el inicio y final de la etapa FAR existen dos pulsos de alta productividad en ~245 m y entre 239.65 a 239.45 m (Fig. 24 c).

5.2 Intervalo 2 (181-174.8 m de profundidad)

Durante este intervalo, geoquímica y magnéticamente, los elementos indicadores de terrígenos como el Si, Al, Fe, K, Ti, la relación Si/Al y k, presentan valores relativamente altos a lo largo del registro geológico del Pozo Santa Elena (Figs. 21 y 25 d, e, f, g) (Tabla 8). Los valores de Ca disminuyen a la par de la relación Ca/Fe, la cual presenta fluctuaciones similares con valores cercanos a cero; no obstante, se presentan dos picos en 180.2 m y 178.6 m de profundidad dentro de la etapa de FAR (Fig. 25 a, b). De forma general, los patrones de las señales son similares al intervalo del PETM, pero menos intensos y sin las etapas de inicio y recuperación (Figs. 23, 24 y 25) (Tabla 8). La relación Ba/Al muestra valores bajos, pero con dos picos por arriba de la media en 178.6 m y 178.3 m de profundidad, lo que indica pulsos efímeros de mejora en la productividad (Fig. 25 c). Las señales proxy en ambos intervalos sugieren períodos húmedos y reflejan potencialmente precipitaciones más intensas durante condiciones más cálidas.

Capítulo 6. Discusión

Evidentemente, los intervalos de 248 a 233.3 m y de 181 a 174.8 m de profundidad en el Pozo Santa Elena presentan señales geoquímicas y magnéticas como un reflejo de cambios abruptos, los cuales potencialmente corresponden con los eventos hipertermales PETM y ETM2.

6.1 Marco Cronoestratigráfico

En dos intervalos del Pozo Santa Elena es posible reconocer cambios abruptos caracterizados por un acentuado aumento en el aporte de sedimentos detríticos pluviales e indicadores de baja productividad. Se propone que estos cambios abruptos están relacionados con los cambios climáticos en el sistema, particularmente con los eventos hipertermales de hace ~56 Ma que corresponde al PETM y hace ~54 Ma que corresponde al ETM2. Por ende, se considera que las rocas post-impacto estudiadas en el Pozo Santa Elena son parte de la Formación Icaiché del Paleoceno y las formaciones Chichen-Itzá y Piste del Eoceno (López-Ramos, 1975; Miranda, 2005; Viniegra, 1981; Villasuso & Méndez-Ramos, 2000); la primera compuesta de forma general por carbonatos con evaporitas y depositada sobre rocas del Cretácico Superior hasta el comienzo del PETM; y las formaciones Chichen-Itzá y Piste, compuestas de forma general por calizas masivas de aguas someras pertenecientes al Eoceno y depositadas a partir del PETM (Fig. 23).

6.2 PETM (Intervalo 1)

Este intervalo está compuesto de calizas arcillosas con horizontes de lutitas carbonatadas de color gris-verdoso que caracterizan un ambiente de depósito propio de plataforma marina carbonatada poco profunda (Escobar-Sánchez & Urrutia-Fucugauchi, 2010) (Fig. 24), con algunos lentes verdosos indicativos de glauconita, un producto de autigénesis marina formado en condiciones de agua marina cálida y superficial en conjunto con un alto aporte de material terrígeno; y particularmente muy abundante en el talud superior-plataforma externa, entre los 200 y 300 m de profundidad (Odin, 1990; Banerjee *et al.*, 2016). En la planicie costera del Golfo, la glauconita está asociada con el PETM, indicando condensación sedimentaria (Sluijs *et al.*, 2014).

La concentración de indicadores de aporte de terrígenos aumentó notablemente, en contraste, las concentraciones de proxies biogénicos (Ca y Ca/Fe) disminuyeron abruptamente (Fig. 24 a, b). Si bien el Ca proviene principalmente de carbonato biogénico (Rothwell & Croudace, 2015) (Fig. 22 a, b, c), el Fe y el Ca se utilizan a menudo para

inferir la disolución de carbonato en núcleos de aguas profundas, particularmente durante el Paleógeno, que se caracterizó por episodios discretos de liberación de CO₂, calentamiento, y acidificación de los océanos (Bralower, 2002; Edgar *et al.*, 2007; Quillévére *et al.*, 2008; Kump *et al.*, 2009; Coccioni *et al.*, 2010). Sin embargo, el área de estudio, donde las condiciones de depósito son de un sistema marino poco profundo con ~300 m de profundidad de columna de agua durante el Paleógeno (Escobar-Sánchez & Urrutia Fucugauchi, 2010), sugieren según las variaciones de Ca/Fe, cambios en la dilución del material biogénico debido al aumento del aporte de sedimentos terrígenos, asociados con alta humedad (lluvia), en lugar de disolución de carbonatos.

El PETM en el registro geológico del Pozo Santa Elena se caracteriza por una alta entrada de terrígenos, probablemente como resultado de la meteorización debido a un aumento en las descargas pluviales (mayor humedad) y las condiciones hipertermales consistentes con el drástico cambio hidrológico durante el PETM inferido de una variedad de factores sedimentológicos, geoquímicos y de proxies biológicos en otras regiones (Carmichael *et al.*, 2017). Sumado a lo anterior, los registros marinos marginales documentan un aumento de las tasas de sedimentación al inicio del PETM, atribuido a una significativa erosión y escorrentía continental (John *et al.*, 2008; Giusberti *et al.*, 2007). En el registro del Pozo Santa Elena, la evolución del PETM consiste en cuatro episodios (Fig. 24) (Tabla 7). De 248-245.5 m de profundidad, muestra inicialmente un aumento gradual de los materiales terrígenos y una disminución gradual de la productividad (Fig. 24 d, e, f, g, y c); en el segundo y tercer episodio (FAR y FBR) de 245.45-239.20 y 238.9-236.35 m de profundidad; respectivamente, los *proxies* terrígenos alcanzan los valores más altos, lo que sugiere la ocurrencia de eventos de precipitación extrema, que alcanzaron una estabilidad sostenida sobre todo en el episodio tres (FBR) (Fig. 24 d, e, f, g); en comparación, los indicadores biogénicos sugieren baja productividad (Fig. 24 a, b, c); y en el episodio cuatro (recuperación) de 236.25-233.3 m de profundidad, los indicadores biogénicos presentan valores relativamente altos, en contraste con los indicadores terrígenos (Fig. 24 a, b, c, d, e, f, g), sugiriendo la recuperación del sistema en esta última etapa.

Existen algunos registros de eventos hipertermales en el sur del Golfo de México. En el pozo Yaxcopoil-1, en la Península de Yucatán (dentro del cráter Chicxulub), los estudios muestran la CIE negativa que identifica el PETM durante un evento de transgresión marina y/o máxima inundación (Whalen *et al.*, 2013) (Figs. 26 y 27). En el sitio M0077, ubicado en el anillo de picos del cráter Chicxulub, en la plataforma marina continental de Yucatán (Fig. 4) (Morgan *et al.*, 2016), los proxies indican aumento de temperatura, meteorización terrestre, descarga fluvial debido a la humedad y alta productividad superficial (Smith *et al.*, 2020) (Figs. 26 y 27). En contraste, en el Pozo Santa Elena, los proxies indican condiciones de baja productividad y un gran aporte de terrígenos (Figs. 23, 24 a, b, c, d, e, f, g y 27). Esta diferencia puede explicarse por un gradiente de productividad (Gibbs *et al.*, 2006) debido a las diferentes concentraciones de nutrientes resultantes de la topografía

escarpada en la plataforma y fuera de la plataforma (Simpson & Sharples, 2012; Carmichael *et al.*, 2017), y también considerando que las áreas de plataforma son sistemas complejos con notables gradientes en la dinámica física y biológica en distancias cortas, tanto en superficie, como en profundidad (Simpson & Sharples, 2012). Existe un debate sobre si el PETM estuvo marcado por una mayor o menor productividad del agua superficial (Bralower, 2002; Bown & Pearson, 2009), y algunos autores han sugerido que la productividad disminuyó en la zona ecuatorial como resultado del debilitamiento de los vientos alisios y, en consecuencia, también las surgencias (Winguth *et al.*, 2012).

6.3 ETM2 (Intervalo 2)

Este intervalo está compuesto en su base por calizas arcillosas con evaporitas que evocan un ambiente de depósito sedimentario con alta evaporación (Fig. 25).

Los *proxies* biogénicos (Ca, Ca/Fe) indican dilución de calcio biogénico (Fig. 25 a, b) debido a la contribución de sedimentos terrígenos y baja productividad (Fig. 25 d, e, f, g, y c). El pico de Ba/Al a 178.6 m de profundidad, sugiere un breve pulso de mayor productividad (Fig. 25 c). En general, los registros proxy exhiben cambios menos pronunciados que el Intervalo 1; no obstante, revelan un alto contenido de terrígenos, lo que sugiere un aumento de las condiciones hídricas y cálidas. Estos resultados concuerdan con la magnitud reportada para este evento hipertermal, con una CIE negativa y un calentamiento superficial del mar de aproximadamente la mitad de lo reportado para el PETM.

Al igual que en el intervalo 1, los *proxies* Ca, Ca/Fe y Ba/Al, indican una disminución en la productividad y la dilución de carbonatos debido a la entrega de material terrígeno relacionado con los eventos de precipitación. La baja productividad sugiere una estratificación termohalina menos pronunciada de la columna de agua y una termoclina más profunda, principalmente por el clima cálido y húmedo.

Capítulo 7. Conclusiones

El estudio de las rocas carbonatadas del Paleógeno en el Pozo Santa Elena, en la península de Yucatán, brinda información sobre los cambios climáticos ocurridos durante este periodo.

Los registros de elementos químicos y sus relaciones, así como la susceptibilidad magnética, se utilizan como proxies de: aporte biogénico (Ca y Ca/Fe), aporte de terrígenos vía fluvial, es decir, precipitación (Ti, Si, Al, Fe y k), y de productividad biológica (Ba/Al).

La secuencia de rocas del Paleógeno del Pozo Santa Elena está conformada principalmente por carbonatos de origen biogénico, como lo indican los registros de Ca y la relación Ca/Fe; sin embargo, estos registros muestran cambios abruptos en dos intervalos conspicuos que presentan patrones de sedimentación moldeados por cambios climáticos abruptos que revelan la señales de los eventos hipertermales de mayor magnitud durante el Paleógeno: el Máximo Termal del Paleoceno-Eoceno (PETM) y el Máximo Termal del Eoceno 2 (ETM2).

El PETM (entre 248 y 233.3 m de profundidad), se caracterizó por condiciones de máxima inundación y transgresión marina, indicado por la presencia de glauconita. Se observa un decremento drástico en los carbonatos biogénicos, lo que sugiere que durante este intervalo éstos fueron afectados por procesos de disolución y/o dilución, debido a la presencia de gases de efecto invernadero (como ha sido documentado globalmente), así como por la entrada de terrígenos debido a eventos de precipitación extrema. El PETM se caracterizó por una baja productividad, en respuesta a la dinámica físico-biológica particular en el ecosistema marino somero, en donde la estratificación de la columna de agua, debido a la entrada de agua dulce, y una termoclina más profunda, inhibió la mezcla y la remoción de nutrientes a las aguas superficiales que; o bien, más que responder a la disponibilidad de nutrientes, puede estar relacionada con los gradientes de nutrientes, resultado de la dinámica oceánica de la plataforma continental.

La alta resolución de los registros permitió distinguir la evolución del PETM desde su comienzo hasta una etapa de recuperación.

El ETM2 (de 181 a 174.8 m de profundidad), se distinguió por la disolución/dilución de carbonatos biogénicos, y por la entrada significativa de terrígenos, que a diferencia del PETM fueron en menor proporción. La presencia de evaporitas en algunos estratos indica la ocurrencia de eventos de evaporación importantes. Estos indicadores sugieren que eventos de aridez pudieron alternarse con los eventos de precipitación preponderantes durante este intervalo, y una productividad marina baja, relacionada con la dinámica de la plataforma.

El reconocimiento de estos eventos en el Pozo Santa Elena también permite tener un marco de referencia cronoestratigráfico de la secuencia del Paleógeno: ~56 Ma para el PETM y ~54 Ma para el ETM2, siendo las rocas post-impacto estudiadas, parte de la Formación Icaiché del Paleoceno, y de las formaciones Chichen-Itzá y Pisté del Eoceno.

Las señales de los hipertermales del Pozo Santa Elena son consistentes con otros registros de aguas profundas de latitudes medias y altas, con los modelos globales, y con los otros registros de las rocas post-impacto del Cráter Chicxulub. Sin embargo, cabe destacar que en los registros del Pozo Santa Elena los cambios en el ciclo hidrológico son más evidentes y revelan eventos de precipitación extrema durante los hipertermales, particularmente durante el PETM.

Como complemento a este estudio, para mejorar y ampliar esta interpretación, se sugiere realizar análisis de isótopos estables y modelos climáticos regionales, con la finalidad de identificar la excursión isotópica negativa de Carbono (CIE) que caracteriza a los hipertermales, y compararla con nuestros registros e integrar un modelo regional al modelo global.

Anexo 1

A1.1 Propuesta de muestreo para análisis de isótopos estables

Se propone a posteriori un análisis de ^{18}O y ^{13}C a realizarse sobre 70 muestras, cuya ubicación está basada en los cambios abruptos de la señal de concentración de Ca obtenida a partir del análisis de FRX (Fig. 29).

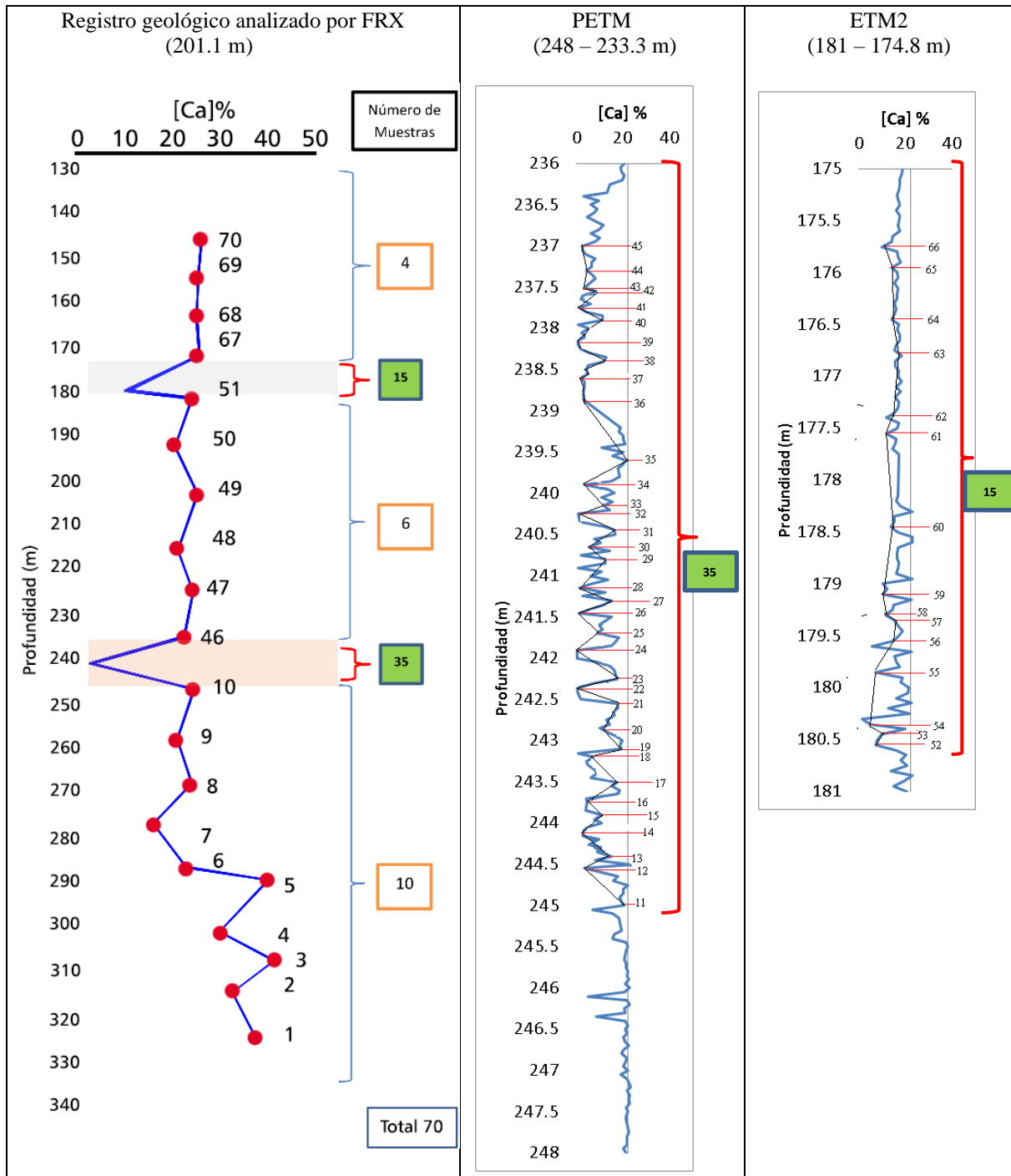


Figura 29. Selección de 70 muestras para el análisis de isótopos estables de ^{18}O y ^{13}C basada en la concentración de Ca obtenida por FRX.

Previo al análisis isotópico se propone, además, un análisis de espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en las 70 muestras; ya que si bien, es un análisis destructivo, solamente se requiere de ~ 1 gr de muestra. La finalidad es establecer de forma indirecta y con mayor precisión la cantidad de calcita y dolomita, condición necesaria para el preprocesamiento de muestras para análisis isotópico, ya que la calcita al ser minoritaria en la mayor parte de las muestras, tal como lo sugieren los datos de DRX por contener entre ~ 1 a ~ 5 %, esta debe cuantificarse en los miligramos adecuados de acuerdo con cada muestra, ya sea calcita o dolomita sobre la cual se determinará la prueba isotópica.

A1.2 Principio del método analítico de isótopos estables

De forma general, los isótopos de un elemento tienen el mismo comportamiento químico porque el número de electrones no cambia; sin embargo, la diferencia de masas entre los isótopos de un mismo elemento provocan un fraccionamiento isotópico, en especial en los elementos ligeros; es decir, se propicia una repartición de isótopos de un elemento entre dos sustancias coexistentes, produciendo diferentes relaciones isotópicas en ambas sustancias, durante determinados procesos físicos o químicos (Arias, 2017). El fraccionamiento es proporcional a la diferencia de las masas de los isótopos; por lo que, los enlaces atómicos en moléculas que contienen más isótopos ligeros son menos estables (Hoefs, 2015; Arias, 2017). El fraccionamiento isotópico ocurre para minimizar la energía del sistema mediante la redistribución de isótopos por la diferencia de sus masas, ya sea por efecto de equilibrio o por efecto cinético (White, 2011). Por efecto de equilibrio, se parte del hecho de que la energía de vibración de un isótopo es inversa a su masa, ocasionando que las moléculas de los isótopos ligeros vibren más que las de los isótopos pesados; por lo tanto, la energía de vibración es el principio por el cual se da el fraccionamiento isotópico, en el que los sistemas sufren un proceso de ajuste hasta minimizar su energía vibratoria. Entonces, los isótopos pesados tienden a permanecer en una molécula en la que pueden formar un enlace más fuerte y con menor vibración; por el contrario, los enlaces formados por los isótopos ligeros se relacionan con altas frecuencias de vibración (Hoefs, 2015; Arias, 2017). Entonces, se establece un intercambio isotópico por el cambio en la distribución de los isótopos entre dos sustancias o fases de forma continua hasta que el sistema alcanza su equilibrio. Sumado a lo anterior, dado que la energía cinética depende directamente de la masa y velocidad, las moléculas isotópicamente ligeras tienden a moverse más deprisa y a reaccionar más rápidamente que las moléculas isotópicamente pesadas (White, 2011); por ello, el fraccionamiento cinético depende de factores que alteran la velocidad de reacción como la temperatura, principalmente (White, 2011; Hoefs, 2015; Arias, 2017) y está

asociado con procesos de cambio de estado como la evaporación y condensación, donde las moléculas isotópicamente ligeras tienden a escapar de un estado debido a su mayor velocidad, dejando un estado residual enriquecido en el isótopo pesado (White, 2011). En general, los isótopos ligeros tienden a fraccionarse más en la fase gaseosa que en la líquida y mayormente en la fase líquida que en la sólida (Arias, 2017). Las composiciones isotópicas son fraccionadas por varios procesos metabólicos y fisicoquímicos, los cuales afectan la proporción relativa del ^{12}C y el ^{13}C , o del ^{16}O y ^{18}O .

El carbono y el oxígeno son elementos químicos básicos en la materia viva. El carbono es encontrado en dos formas isotópicas estables de diferente peso atómico, el más común es el ^{12}C (representa el 98.9% de todo el carbono) y el menos común es el ^{13}C (1.1%). La forma radioactiva del ^{14}C es mucho más rara. El oxígeno presenta tres formas isotópicas: ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O , con abundancia de 99.76%, 0.04% y 0.20% respectivamente; no obstante, solo el ^{16}O y el ^{18}O son considerados para fines prácticos como el isótopo ligero y pesado del átomo de oxígeno. Una forma para entender la historia del carbono, el oxígeno y el ambiente es cuantificar y comparar las diferencias en proporciones isotópicas relativas a un estándar. Esto involucra el uso de la notación delta (δ), y se escribe como una ecuación. Por ejemplo, para caracterizar el ^{13}C relativo al ^{12}C :

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \frac{1000 \times \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{estándar}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{estándar}}}$$

El fundamento para interpretar paleoclimáticamente las variaciones en el contenido de isótopos estables de las moléculas de agua es que la presión de vapor del H_2^{16}O es mayor que la del H_2^{18}O ; por lo que, la evaporación desde un cuerpo de agua resulta en un vapor con menos contenido de ^{18}O que el agua remanente, la cual queda enriquecida en ^{18}O . En la condensación, la presión de vapor más baja de H_2^{18}O garantiza que pase más rápidamente al estado líquido que el vapor de agua compuesto por el isótopo más ligero. En consecuencia, durante el transporte de vapor de agua hacia latitudes mayores continúa la remoción del isótopo más pesado, dejando al vapor de agua crecientemente reducido en H_2^{18}O . Además, cuanto más descienda la temperatura menor será la concentración del isótopo pesado, ya que la condensación resulta del enfriamiento. Entonces, la concentración isotópica en el líquido condensado está en función de la temperatura a la cual ocurre la condensación; por lo tanto, el agua que forma la nieve en los polos es muy reducida en H_2^{18}O ; en otras palabras, cuando el agua se evapora, el vapor está enriquecido en isótopo ligero, mientras que el agua se encuentra enriquecida en isótopo pesado; ahora bien, cuando el vapor de agua se condensa, el agua estará enriquecida en el isótopo pesado que el vapor pudo acarrear; al volverse a evaporar el vapor se hará más ligero. Este proceso se conoce como la destilación o fraccionamiento de Rayleigh (White, 2011), en el cual la distribución isotópica opera gradualmente con la latitud debido a que en la Tierra la mayor evaporación

sucede en los trópicos y generalmente este vapor tiende a moverse hacia los polos (White, 2011).

La diferencia de masa entre ^{16}O y ^{18}O hace posible su fraccionamiento en la atmósfera e hidrosfera de la Tierra ya que su relación dentro del agua cambia con el clima (Hoefs, 2015). En la década de 1950 con los descubrimientos de H.C. Urey se desarrolló la teoría para evaluar paleotemperaturas a través del isotopo de oxígeno, debido a que Urey observó que a distintas temperaturas el ^{18}O estaba ligeramente más concentrado en el carbonato de calcio que en el agua (Vértes *et al.*, 1998); lo que significa que el ^{18}O se divide diferencialmente entre el líquido y sólido debido a las diferencias en la estabilidad de los enlaces que forma con la calcita y el agua, siendo más fuertes los que forma en la fase sólida, provocando un enriquecimiento en la calcita en relación con el agua donde se forma. El grado de ese fraccionamiento es tan pequeño que el peso atómico del oxígeno en el carbonato de calcio cambia en solo 7×10^{-7} unidades de peso atómico a medida que la temperatura cambia en 1°C ; gracias a eso, Urey calculó que un cambio en la temperatura de 0°C a 25°C implicaría un cambio en el peso atómico del oxígeno de tan solo 2×10^{-5} unidades de peso atómico (Vértes *et al.*, 1998). De esa forma Urey *et al.*, (1951) encontraron un geotermómetro a través del cual desarrollaron el estándar para carbonatos marinos que corresponde a una calcita de belemnites fósiles de la formación cretácica Pee Dee, de Carolina del Sur en Estados Unidos (V-PDB, Vienna-Pee Dee Belemnite) que junto con el estándar V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water) se utiliza para medir el $\delta^{18}\text{O}$ (Vértes *et al.*, 1998), y que se relacionan de la siguiente forma (White, 2011; Devriendt *et al.*, 2017)

$$\delta^{18}\text{O SMOW} = 1.0309 \delta^{18}\text{O PDB} + 30.91$$

De modo que la composición isotópica de oxígeno en la calcita formada por organismos calcificadores se vincula a las condiciones ambientales a través de una ecuación simplificada de paleotemperatura que representa una aproximación del factor de fraccionamiento termo-dependiente entre la calcita y el agua en estado de equilibrio isotópico ($1/3\text{CaC}^{16}\text{O}_3 + \text{H}_2^{18}\text{O} \rightarrow 1/3\text{CaC}^{18}\text{O}_3 + \text{H}_2^{16}\text{O}$) (Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007), inicialmente determinada por McCrea (1950):

$$t = 16.9 - 4.38 (\delta_c - A) + 0.10 (\delta_c - A)^2, A = \delta_w - 0.27\text{‰}$$

Donde t es la temperatura en $^\circ\text{C}$, δ_c y δ_w la composición isotópica (en ‰ de la relación $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ vs estándar) de la calcita medida en PDB y el agua ambiental medida en SMOW (Hoefs, 2015). Mientras que, en A el valor de compensación de -0.27‰ permite la conversión a la escala PDB. El estándar isotópico PDB en esta composición isotópica corresponde a la temperatura de 16.9°C para un organismo viviente en agua, el cual tiene una composición isotópica de $+0.2\text{‰}$ en la escala SMOW (Shackleton, 1974). Por lo tanto, de acuerdo con esta ecuación, un incremento de ^{18}O de $\sim 0.26\text{‰}$ en el carbonato, representa

la disminución de 1 °C (Hoefs, 2015), o bien, un aumento de 4 °C por la disminución de 1‰ de ^{18}O . La ecuación es válida para la precipitación de calcita, tanto en agua de mar, como en agua dulce; sin embargo, puede requerir ajustes en ambientes de alta salinidad donde el contenido de oxígeno no se puede considerar despreciable con respecto al del agua ambiental (Ravelo & Hillaire-Marcel; 2007). No obstante, cualquiera que sea su expresión matemática por el hecho de presentar ligeras modificaciones o compensaciones, la ecuación de paleotemperatura vincula la composición isotópica de la calcita a la temperatura durante su precipitación y la composición isotópica del agua ambiental; la cual, a su vez depende de una gran cantidad de variables, siendo indirectamente una de ellas la salinidad (Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007). Cuando los océanos están libres de hielo, como lo estuvieron durante el Paleoceno y el Eoceno temprano, un aumento del $\delta^{18}\text{O}$ de 1‰ corresponde a un calentamiento de ~ 4 °C. El aumento observado de 1-2 ‰ al comienzo del PETM es la base para pensar que los océanos profundos se calentaron entre 5–7 °C en ese tiempo (Kennet & Stott, 1991; Zachos *et al.*, 2001).

A1.3 Preprocesamiento para análisis de isótopos estables

Se propone la selección de 70 muestras con un peso promedio de ~ 2 g para efecto de análisis ICP-MS y análisis isotópico de ^{18}O y ^{13}C (Tabla 10). El análisis de isótopos puede potencialmente indicar fluctuaciones en el ciclo del carbono y la temperatura (Fig. 30)

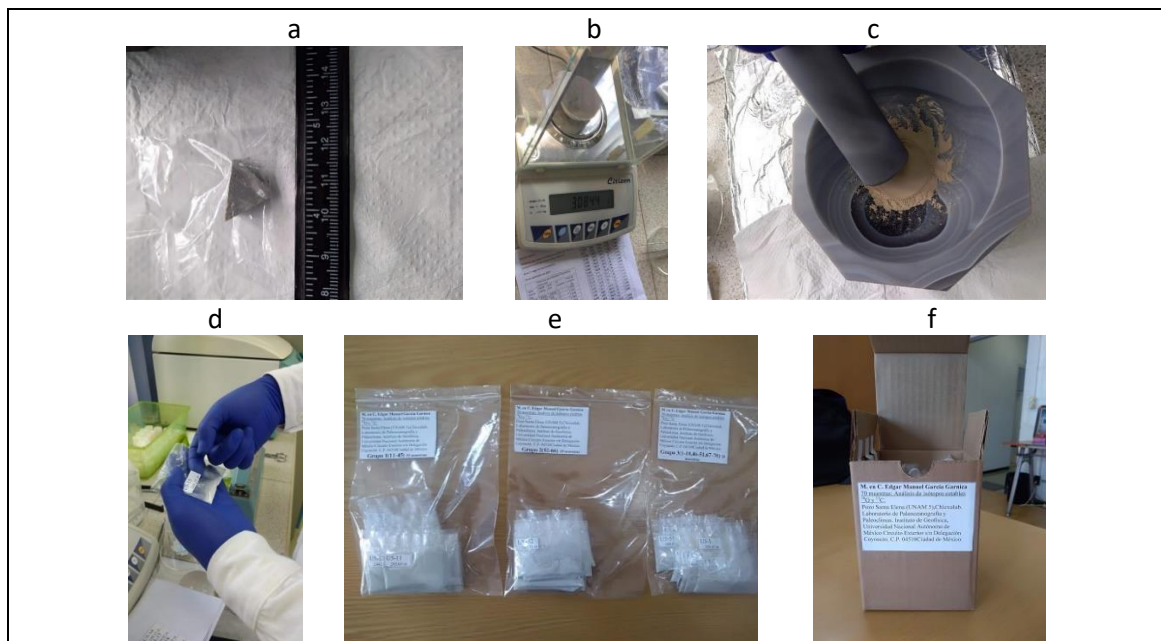


Figura 30. a) extracción, b) peso, c) pulverización y d,e,f) etiquetado de 70 muestras a partir de los puntos de muestreo de FRX para análisis isotópicos de ^{13}C y ^{18}O .

Tabla 10. Preprocesamiento de 70 muestras para análisis de isótopos estables de ^{13}C y ^{18}O . Los valores en negritas indican las muestras que se encuentran en los intervalos de interés donde se encuentran el PETM y el ETM2, derivados de los análisis de FRX.

Núcleo/# muestra FRX	profundidad (m)	# muestra	Peso de muestra (g)	Núcleo/# muestra FRX	profundidad (m)	# muestra	Peso de muestra (g)
97/20	326.65	1	1.85	68/1	238.9	36	1.49
93/13	316	2	2.15	68/3	238.7	37	1.39
91/28	308.5	3	2.54	68/6	238.4	38	1.98
88/7	301.85	4	2.09	68/8	238.2	39	1.79
85/31	290.5	5	1.84	68/11	237.9	40	1.69
83/3	287.3	6	2.09	68/12	237.8	41	1.72
80/7	277.8	7	2.05	68/14	237.6	42	1.57
77/7	268	8	2.13	68/15	237.5	43	1.98
74/23	258.2	9	1.70	68/17	237.3	44	1.51
72/27	248.5	10	2.47	68/20	237	45	1.68
70/2	245.05	11	1.58	67/3	236.05	46	2.05
70/7	244.55	12	1.65	64/13	225.7	47	2.95
70/8	244.45	13	1.57	61/21	215.8	48	1.83
70/11	244.15	14	1.33	58/26	206	49	2.22
70/13	243.95	15	1.59	54/17	195	50	2.65
70/15	243.75	16	1.83	49/3	180.85	51	2.07
70/18	243.45	17	1.60	49/6	180.55	52	2.33
70/20	243.25	18	1.62	49/7	180.45	53	2.32
70/21	243.15	19	1.49	49/8	180.35	54	2.08
70/24	242.85	20	1.90	49/13	179.85	55	2.07
70/27	242.55	21	2.25	49/16	179.55	56	2.59
70/29	242.35	22	1.61	49/18	179.35	57	2.29
70/30	242.25	23	2.20	49/19	179.25	58	2.25
69/3.5	241.9	24	1.98	49/21	179.05	59	2.10
69/6	241.65	25	1.82	49/27	178.45	60	3.00
69/7	241.45	26	1.87	48/3	177.55	61	2.63
69/8.5	241.3	27	1.70	48/5	177.35	62	1.92
69/10	241.15	28	1.74	48/11	176.75	63	2.37
69/13.5	240.8	29	1.55	48/14	176.45	64	2.50
69/15	240.65	30	1.76	48/19	175.95	65	2.44
69/17	240.45	31	2.03	48/21	175.75	66	2.19
69/19	240.25	32	1.49	47/2	174.65	67	2.36
69/20	240.15	33	1.56	44/28	163.2	68	2.81
69/22.5	239.9	34	1.97	41/22	154.4	69	2.53
60/25.5	239.6	35	1.71	38/29	144.8	70	2.59

Referencias

- Abels, H.A., Clyde, W.C., Gingerich, P.D., Hilgen, F.J., Fricke, H.C., Bowen, G.J., & Lourens, L.J. (2012). Terrestrial carbon isotope excursions and biotic change during Palaeogene hyperthermals. *Nature geoscience*, 5, 326-329. <https://doi: 10.1038/NGEO1427>
- Abels, H.A., Lauretano, V., van Yperen, A.E., Hopman, T., Zachos, J.C., Lourens, L.J., Gingerich, P.D., & Bowen, G.J. (2016). Environmental impact and magnitude of paleosol carbonate carbon isotope excursions marking five early Eocene hyperthermals in the Bighorn Basin, Wyoming. *Climate of the Past*, 12, 1151-1163. <https://doi:10.5194/cp-12-1151-2016>
- Adkins, J., de Menocal, P., & Eshel, G. (2006). The “African humid period” and the record of marine upwelling from excess ^{230}Th in Ocean Drilling Program Hole 658C. *Paleoceanography*, 21:PA4203. <https://doi:10.1029/2005PA001200>
- Afzal, J., Williams, M., Leng, M.J., & Aldridge, J. (2011). Dynamic response of the shallow marine benthic ecosystem to regional and pan-Tethyan environmental change at the Paleocene-Eocene boundary, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 309(3-4), 141-160. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.04.005>
- Agnihotri, R., Altabet, M.A., Herbert, T.D., & Tierney, J.E. (2008). Subdecadally resolved paleoceanography of the Peru margin during the last two millennia. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9:Q05013. <https://doi:10.1029/2007GC001744>
- Agnini, C., Macrì, P., Backman, J., Brinkhuis, H., Fornaciari, E., Giusberti, G., Luciani, V., Rio, D., Sluijs, A., & Speranza, F. (2009). An early Eocene carbon cycle perturbation at ~52.5 Ma in the Southern Alps: chronology and biotic response. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 24, PA2209. <https://doi:10.1029/2008PA001649>.
- Agnini, C., Spofforth, D.J.A., Dickens, G.R., Rio, D., Palike, H., Backman, J., Muttoni, G., & Dallanave, E. (2016). Stable isotope and calcareous nannofossil assemblage record of the late Paleocene and early Eocene (Cicogna section). *Climate of the Past*, 12, 883–909. <https://doi.org/10.5194/cp-12-883-2016>
- Alegret, L., Ortiz, S., & Molina, E. (2009). Extinction and recovery of benthic foraminifera across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum at the Alamedilla section (Southern Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 279.186-200.
- Alegret, L., Ortiz, S., Arenillas, I., & Molina, E. (2010). What happens when the ocean is overheated? The foraminiferal response across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum at the Alamedilla section (Spain), *Geological Society of America Bulletin*, 122, 1616–1624. <https://doi: 10.1130/B30055.1>

Alegret, L., Arreguin-Rodriguez, G. J., Trasvina-Moreno, C.A., & Thomas, E. (2021). Turnover and stability in the deep sea: Benthic foraminifera as tracers of Paleogene global change. *Global and Planetary Change*, 196, 103372. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103372>

Archer, D., Kheshgi, H., & Maier-Reimer, E. (1997). Multiple timescales for neutralization of fossil fuel CO₂. *Geophysical Research Letters*, 24(4), 405-408.

Archer, D., Eby, M., Brovkin, V., Ridgwell, A., Cao, L., Mikolajewicz, U., Caldeira, K., Matsumoto, K., Munhoven, G., Montenegro, A., & Tokos, K. (2009). Atmospheric Lifetime of Fossil Fuel Carbon Dioxide. *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37: 117-34. <https://doi: 10.1146/annurev.earth.031208.100206>

Archer, D. (2010). The Global Carbon Cycle. *Princeton Primers in Climate*, Princeton University Press. 216 p.

Archer, D. (2016). Near miss: the importance of the natural atmospheric CO₂ concentration to human historical evolution. *Climatic Change*, 138, 1-11. <https://doi: 10.1007/s10584-016-1725-y>

Arias, A.L. (2017). Apuntes de geoquímica isotópica para el curso de geoquímica de la Facultad de Ingeniería. *Universidad Nacional Autónoma de México*. 84 p.

Arz, H.W., Pätzold, J., Moammar, M.O., & Röhl, U. (2001). Late Quaternary climate records from the Northern Red Sea: results on gravity cores retrieved during the R/V METEOR Cruise M44/3. *Faculty of Marine Science, King Abdulaziz University*, 12:101–113.

Atkinson, A.C. (1985). Plots, Transformations, and Regression. An Introduction to Graphical Methods of Diagnostic Regression Analysis. *Oxford Statistical Science series*, 282 pp.

Aubry, M.-P., Cramer, B., Miller, K.G., Wright, J., Kent, D.V., & Olsson, R.D. (2000). Late Paleocene event chronology: Unconformities not diachrony: *Bulletin de la Société Géologique de France*. 171. 367-378. <https://doi.org/10.2113/171.3.367>

Aubry, M.P., Berggren, W., Van Couvering, J.A., Ali, J., Brinkhuis, H., Cramer, B., Kent, D.V., Swicher III, C.C., Dupuis, C., Gingerich, P.D., Heilmann-Clausen, C., King, C., Ward, D.J., Knox, R.W.O'B., Ouda, K., Stott, L. D., & Thiry, M. (2003). "Chronostratigraphic terminology at the Paleocene/Eocene boundary", *Special Paper of the Geological Society of America*, 369:551-566. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2369-8.551>

- Averyt, K.B., & Paytan, A. (2004). A comparison of multiple proxies for export production in the equatorial Pacific. *Paleoceanography*, 19, PA4003. <https://doi:10.1029/2004PA001005>
- Bains, S., Corfield, R.M., & Norris, R.D. (1999). Mechanisms of climate warming at the end of the Paleocene. *Science*, 285, 724–727. <https://doi:10.1126/science.285.5428.724>
- Banerjee, S., Bansal, U. & Vilas Thorat, A. (2016). A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of palaeogeography*, 5. 43-71.
- Berggren, W.A., Lucas, S., & Aubry, M.-P. (1998). Late Paleocene-Early Eocene Climatic and Biotic Evolution: An Overview. In: Late Paleocene-Early Eocene Climatic and Biotic Events in the Marine and Terrestrial Records. (Eds): Aubry, M-P., Lucas, S., & Berggren, W.A. *Columbia University Press*. New York. 1-17.
- Berner, B.A., Lasaga, A.C., & Garrels, R.M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*, 283, 641-683.
- Blanchet, C.L., Thouveny, N., Vidal, L., Leduc, G., Tachikawa, K., Bard, E., & Beaufort, L. (2007). Terrigenous input response to glacial/interglacial climatic variations over southern Baja California: a rock magnetic approach. *Quaternary Science Reviews*, 26, 3118-3133. <https://doi:10.1016/j.quascirev.2007.07.008>
- Bourke, A., & Ross, P-S. (2016). Portable X-ray fluorescence measurements on exploration drill cores: comparing performance on unprepared cores and powders for “whole-rock” analysis. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 16:147-157. <https://doi:10.1144/geochem2014-326>
- Bowen, G.J., Clyde, W.C., Koch, P.L., Ting, S., Alroy, J., Tsubamoto, T., Wang, Y., & Wang, Y. (2002). Mammalian dispersal at the Paleocene/Eocene boundary. *Science*, 295(5562), 2062-5. <https://doi:10.1126/science.1068700>. PMID: 11896275.
- Bowen, G.J., Beerling, D.J., Koch, P.L., Zachos, J.C., & Quattlebaum, T. (2004). A humid climate state during the Palaeocene/Eocene thermal maximum, *Nature*, 432, 495-499. <https://doi:10.1038/nature03115>
- Bowen, G.J., Maibauer, B. J., Kraus, M. J., Röhl, U., Westerhold. T., Steike, A., Gingerich, P. D., Wing, S. L., & Clyde, W.J. (2015). Two massive, rapid release of carbon during the onset of the Palaeocene-Eocene thermal maximum, *Nature Geoscience*, 8, 44-47. <https://doi.org/10.1038/ngeo2316>

Bown, P., & Pearson, P. (2009). Calcareous plankton evolution and the Paleocene/Eocene thermal maximum event: New evidence from Tanzania. *Marine Micropaleontology*, 71(1-2), 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2009.01.005>

Bralower, T.J., Zachos, J.C., Thomas, E., Parrow, M., Paull, C.K., Kelley, D.C., Premoli Silva, I., Sliter, W.V., & Lohmann, K.C. (1995). Late Paleocene to Eocene paleoceanography of the equatorial Pacific Ocean: Stable isotopes recorded at Ocean Drilling Program site 865, Allison Guyot. *Paleoceanography*. 10. 841-865. [https://doi: 10.1029/95PA01143](https://doi.org/10.1029/95PA01143)

Bralower, T.J. (2002). Evidence of surface water oligotrophy during the Paleocene-Eocene thermal maximum: Nannofossil assemblage data from Ocean Drilling Program Site 690, Maud Rise, Weddell Sea. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 17(2), 13-1 – 13-12. <https://doi.org/10.1029/2001PA000662>

Brouwer, P. (2003). Theory of XRF: getting acquainted with the principles. *Almelo, PANalytical*. 71 p.

Bujak, J.P., & Brinkhuis, H. (1998). Global warming and dinocyst changes across the Paleocene/Eocene boundary, in Aubry, M.-P., *et al.*, eds., Late Paleocene–early Eocene climatic and biotic events in the marine and terrestrial records: *New York, Columbia University Press*. 277-295.

Bunaciu, A.A., Udristioiu, E.G., & Aboul-Enein, H.Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, 289–299. [https://doi: 10.1080/10408347.2014.949616](https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616)

Cardinal, D., Savoye, N., Trull, T.W., Andre, L., Kopczynska, E.E., & Dehairs, F. (2005). Variations of carbon remineralisation in the Southern Ocean illustrated by the Baxs proxy. *Deep Sea Research*, 52, 1355–370.

Carlson, A.E., Stoner, J.S., Donnelly, J.P., & Hillaire-Marcel, C. (2008). Response of the southern Greenland Ice Sheet during the last two deglaciations. *Geology* 36:359–362. [https://doi: 10.1130/G24519A.1](https://doi.org/10.1130/G24519A.1)

Carmichael, M.J., Inglis, G.N., Badger, M.P.S., Naafs, B.D.A., Behrooz, L., Remmelzwaal, S., Monteiro, F.M., Rohrsen, M., Farnsworth, A., Buss, H. L., Dickson, A. J., Valdes, P. J., Lunt, D.J., & Pancost, R.D. (2017). Hydrological and associated biogeochemical consequences of rapid global warming during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Global and Planetary Change*, 157, 114-138. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.07.014>

Carmichael, M.J., Pancost, R.D., & Lunt, D.J. (2018). Changes in the occurrence of extreme precipitation events at the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Earth and Planetary Science Letters*, 501,24-36. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.08.005>

Chafetz, H.S., & Reid, A. (2000). Syndepositional shallow-water precipitation of glauconitic minerals. *Sedimentary Geology*, 136, 29-42.

Charles, A.J., Condon, D.J., Harding, I.C., Pälike, H., Marshall, J.E.A., Cui, Y., Kump, L., & Croudace, I.W. (2011). Constraints on the numerical age of the Paleocene-Eocene boundary, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12, Q0AA17. <https://doi:10.1029/2010GC003426>.

Chauhan, A., & Chauhan, P. (2014). Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5, 5. <https://doi: 10.4172/2155-9872.1000212>

Chen, Z., Ding, Z., Yang, S., Zhang, C., & Wang, X. (2016). Increased precipitation and weathering across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in central China, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17, 2286–2297. <https://doi:10.1002/2016GC006333>.

Cheshire, H., Thurow, J., & Nederbragt, A.J. (2005). Late Quaternary climate change record from two long sediment cores from Guaymas Basin, Gulf of California. *Journal of Quaternary Science*, 20:457-469. <https://doi:10.1002/ jqs.944>

Claeys, P., Goderis, S., De Winter, N.J., Sinnesael, M., Kaskes, P., De Graaff, S., Smit, J. & The Scientists of the IODP-ICDP Expedition 364. (2017). Chicxulub: old and recent results to document the best peak-ring crater on Earth. 23-24.

Coccioni, R., Frontalini, F., Bancalà, G., Fornaciari, E., Jovane, L., & Sprovieri, M. (2010). The Dan-C2 hyperthermal event at Gubbio (Italy): Global implications, environmental effects, and cause(s). *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1-2), 298-305. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.031>

Cossey, S.P.J., Van Nieuwenhuise, D., Davis, J., Rosenfeld, J. & Pindell, J. (2016). Compelling evidence from eastern Mexico for a late Paleocene/early Eocene isolation, drawdown, and refill of the Gulf of Mexico: *Interpretation*, v. 4, p. SC63–SC80. <https://doi.org/10.1190/INT–2015–0107.1>

Cossey, S.P.J., Bitter, M., Dickens, G., van Nieuwenhuise, D., Pindell, J., Rosenfeld, J., Beltrán-Triviño, A., Cornick, P., & Agnini, C. (2019). Paleo-Canyon Formation and Contemporaneous Oil Seepage near the Paleocene/Eocene Boundary, Tampico-Misantla Basin, Eastern Mexico. *GeoGulf Transactions*, 69. 27-53.

- Cramer, B.S., Aubry, M-P., Miller, K.G., Olsson, R.K., Wright, J.D., & Kent, D.V. (1999). An exceptional chronologic, isotopic, and clay mineralogic record of the latest Paleocene thermal maximum, Bass River, NJ, ODP 174AX: *Bulletin de la Société Géologique de France*. 170. 883–897.
- Cramer, B.S., & Kent, D.V. (2005). Bolide summer: the Paleocene/Eocene thermal maximum as a response to an extraterrestrial trigger. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 224, 144–166. <https://doi:10.1016/j.palaeo.2005.03.040>
- Crouch, E., Heilmann-Clausen, C., Brinkhuis, H., Morgans, H.E.G., Rogers, K.M., Egger, H., & Schmitz, B. (2001). Global dinoflagellate event associated with the late Paleocene thermal maximum: *Geology*. 29. 315-318.
- De Lima, M.I.P., Carvalho, S.C.P., & de Lima, J.L.M. (2010). Investigating annual and monthly trends in precipitation structure: an overview across Portugal. *Natural Hazards and Earth Systems Sciences*, 10, 2429-2440. doi:10.5194/nhess-10-2429-2010
- De Conto, R.M., Galeotti, S., Pagani, M., Tracy, D., Schaefer, K., Zhang, T., Pollard, D., & Beerling, D.J. (2012). Past extreme warming events linked to massive carbon release from thawing permafrost. *Nature*, 484, 87-92. <https://doi: 10.1038/nature10929>.
- Devriendt, L.S., Watkins, J.M., & McGregor, H.V. (2017). Oxygen isotope fractionation in the CaCO₃-DIC-H₂O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 214. 115-142.
- D'haenens, S., Bornemann, A., Claeys, P., Röhl, U., Steurbaut, E., & Speijer, R.P. (2014). A transient deep-sea circulation switch during Eocene Thermal Maximum 2. *Paleoceanography*, 29. <https://doi:10.1002/2013PA002567>.
- Dickens, G.R., O'Neil, J.R., Rea, D.K. & Owen, R.M. (1995). Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 10, 965–971. <https://doi.org/10.1029/95PA02087>
- Dickson, A.J., Leng, M.J., Maslin, M.A., & Röhl, U. (2010). Oceanic, atmospheric and ice-sheet forcing of South East Atlantic Ocean productivity and South African monsoon intensity during MIS-12 to 10. *Quaternary Science Reviews*, 29, 3936-3947. <https://doi:10.1016/j.quascirev.2010.09.014>
- Doh, S., King, J.W., & Leinen, M. (1988). A rock-magnetic study of giant piston core LL44-GPC3 from the central north Pacific and its paleoceanographic implications. *Paleoceanography* 3, 89-111.
- Dunkley, J. T., Lunt, J. L., Schmidt, D. N., Ridgwell, A., Sluijs, A., Valdes, P. J. & Maslin, M. (2013). Climate model and proxy data constraints on ocean warming across the

Paleocene-Eocene Thermal Maximum, *Earth Science Reviews*, 125, 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.07.004>

Edgar, K.M., Wilson, P.A., Sexton, P.F., & Sugauma, Y. (2007). No extreme bipolar glaciation during the main Eocene calcite compensation shift. *Nature*, 448(7156), 908-911. <https://doi:10.1038/nature06053>

Escobar-Sanchez, J.E. & Urrutia-Fucugauchi, J. (2010). Chicxulub cráter post-impact hydrothermal activity – evidence from Paleocene carbonates in the Santa Elena Borehole. *Geofísica Internacional*, 49 (2), 97-106.

Eynatten, H.V., Barceló-Vidal, C., & Pawlowsky-Glahn, V. (2003). Sandstone composition and discrimination: a statistical evaluation of different analytical methods. *Journal of Sedimentary Research*, 73: 47-57.

Fernández-Bastero, S., Velo, A., García, T., Gago-Duport, L., Santos, A., García-Gil, S., & Vilas, F. (2000). The glaucony from the Galician continental shelf (N.W. of Spain): Geochemical markers of the maturity degree. *Journal of Iberian Geology*, 26, 233-247.

Fox, J. (2016). Applied Regression Analysis and Generalized Linear Models, Third Edition. *Sage Publications*, 816 pp.

Frenz, M., Wynn, R.B., Georgiopoulou, A., Bender, V.B., Hough, G., Masson, D.G., Talling, P.J., & Cronin, B.T. (2009). Provenance and pathways of late Quaternary turbidites in the deep-sea Agadir Basin, northwest African margin. *International Journal of Earth Sciences*, 98(4), 721-733. <https://doi:10.1007/s00531-008-0313-4>

Frieling, J., Svensen, H. H., Planke, S., Cramwinckel, M. J., Selnes, H., & Sluijs, A. (2016). Thermogenic methane release as a cause for the long duration of the PETM. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*, 113(43), 12059-12064. <https://doi.org/10.1073/pnas.1603348113>

Frieling, J., Peterse, F., Lunt, D.J., Bohaty, S. M., Sinninghe Damsté, J.S., Reichart, G.J., & Sluijs, A. (2019). Widespread warming before and elevated barium burial during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: Evidence for methane hydrate release?. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34, 546–566. <https://doi.org/10.1029/2018PA003425>

Funk, J.A., von Dobeneck, T., & Reitz, A. (2004). Integrated rock magnetic and geochemical quantification of redoxmorphic iron mineral diagenesis in Late Quaternary sediments from the equatorial Atlantic. In: Wefer G, Mulitza S, Ratmeyer V (eds) *The South Atlantic in the Late Quaternary*, Springer, 237–260.

Galloway, W.E., Ganey-Curry, P., Li, X., & Buffler, R.T. (2000). Cenozoic depositional History of the Gulf of Mexico Basin: *AAPG Bulletin*, v. 84, p. 1743–1774. <https://doi.org/10.1306/8626C37F-173B-11D7-8645000102C1865D>

García-Garnica, E.M., & Pérez-Cruz, L. (2021). Hyperthermal events recorded in the Paleogene carbonate sequence of Southern Gulf of Mexico - Santa Elena Borehole, Yucatan Peninsula. *Geological Journal*, in process. DOI: 10.1002/gj.4285

Gebhardt, H., Sarnthein, M., Grootes, P.M., Kiefer, T., Kühn, H., Schmieder, F., & Röhl, U. (2008). Paleonutrient and productivity records from the subarctic North Pacific for Pleistocene glacial terminations I to V. *Paleoceanography*, 23:PA4212. <https://doi:10.1029/2007PA001513>

Gibbs, S.J., Bown, P.R., Sessa, J.A., Bralower, T.J., & Wilson, P.A. (2006). Nannoplankton Extinction and Origination Across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*. 314(5806), 1770-1773. <https://doi: 10.1126/science.1133902>

Gibbs, S.J., Bown, P.R., Murphy, B.H., Sluijs, A., Edgar, K.M., Paelike, H., Bolton, C.T. & Zachos, J.C. (2012). Scaled biotic disruption during early Eocene global warming events. *Biogeosciences*, 9, 4679–4688. <https://doi:10.5194/bg-9-4679-2012>.

Gingerich, P.D. (2006). Environment and evolution through the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Trends Ecology & Evolution*, 21, 246–253. <https://doi:10.1016/j.tree.2006.03.006>

Giusberti, L., Rio, D., Agnini, C., Backman, J., Fornaciari, E., Tateo, F., & Oddone, M. (2007). Mode and tempo of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum from the Venetian pre-Alps, *Geological Society of America Bulletin*, 119, 391–412, 2007. <https://doi.org/10.1130/B25994.1>

Giusberti, L., Boscolo-Galazzo, F. & Thomas, E. (2016). Variability in climate and productivity during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum in the western Tethys (Forada section). *Climate of the Past*. 12, 213-240. <https://doi:10.5194/cp-12-213-2016>.

Handley, L., Pearson, P.N., McMillan, I. K., & Pancost, R.D. (2008). Large terrestrial and marine carbon and hydrogen isotope excursions in a new Paleocene/Eocene boundary section from Tanzania, *Earth and Planetary Science Letters*, 275, 17–25. <https://doi:10.1016/j.epsl.2008.07.030>

Handley, L., O'Halloran, A., Pearson, P.N., Hawkins, E., Nicholas, C.J., Schouten, S., McMillan, I.K., & Pancost, R.D. (2012). Changes in the hydrological cycle in tropical East Africa during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 329-330, 10-21. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.02.002>

Hansen, J., Sato, M., Russell, G., & Kharecha, P. (2013). Climate sensitivity, sea level and atmospheric carbon dioxide. *Royal Society Publishing*, 1-31. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0294>

Haq, B.U., Hardenbol, J., & Vail, P.R. (1987). Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic (250 million years ago to present). *Science*, 235: 1156-1167.

Harff, J., Endler, R., Emelyanov, E., Kotov, S., Leipe, T., Moros, M., Olea, R., Tomczak, M., & Witkowski, A. (2011). Late Quaternary climate variations reflected in Baltic Sea sediments. In: Harff J, Björck S, Hoth P (eds) The Baltic Sea Basin. (*Central and Eastern European Development Studies (CEEDES)*), 3, 99-132. https://doi:10.1007/978-3-642-17220-5_5

Harper, D.T., Zeebe, R., Hönisch, B., Schrader, C.D., Lourens, L.J., & Zachos, J.C. (2018). Subtropical sea-surface warming and increased salinity during Eocene Thermal Maximum 2. *Geology*, 46(2), 187-190. <https://doi.org/10.1130/G39658.1>

Harrington, G.J. & Jaramillo, C.A. (2007). Paratropical floral extinction in the Late Palaeocene–Early Eocene. *Journal of the Geological Society*, 164(2), 323-332. <https://doi.org/10.1144/0016-76492006-027>

Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C., & Röhl, U. (2001). Southward migration of the intertropical convergence zone through the Holocene. *Science* 293:1304–1308.

Haug, G.H., Günther, D., Peterson, L.C., Sigman, D.M., Hughen, K.A., & Aeschlimann, B. (2003). Climate and the collapse of Mayan civilisation. *Science*, 299, 1731–1735. <https://doi:10.1126/science.1080444>

Helmke, J.P., Bauch, H.A., Röhl, U., & Mazaud, A. (2005). Changes in sedimentation patterns of the Nordic Seas region across the mid-Pleistocene. *Marine Geology*, 215:107–122. doi:10.1016/j.margeo.2004.12.006

Hepp, D.A., Mörz, T., & Grützner, J. (2006). Pliocene glacial cyclicity in deep-sea sediment drifts (Antarctic Peninsula Pacific Margin). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 231, 181–198. <https://doi:10.1016/j.palaeo.2005.07.030>

Hildebrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo, A., Jacobsen, S.B. & Boynton, W.V. (1991). Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geology*, 19, 867-871. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0867:CCAPCT>2.3.CO;2)

Hoefs, J. (2015). Stable Isotope Geochemistry. *Springer*. Seventh Edition. 389 pp.

- Hollander, M., Wolfe, D.A., & Chicken, E. (2014). *Nonparametric Statistical Methods*, Third Edition. *Wiley Series in Probability and Statistics*, 848 pp.
- Holzwarth, U., Meggers, H., Esper, O., Kuhlmann, H., Freudenthal, T., Hensen, C., & Zonneveld, K.A.F. (2010). NW African climate variations during the last 47,000 years: evidence from organic-walled dinoflagellate cysts. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 291, 443-455. <https://doi:10.1016/j.palaeo.2010.03.013>
- Itambi, A.C., von Dobeneck, T., Mulitza, S., Bickert, T., & Heslop, D. (2009). Millennial-scale northwest African droughts related to Heinrich events and Dansgaard-Oeschger cycles: evidence in marine sediments from offshore Senegal. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 24:PA1205. <https://doi:10.1029/2007PA001570>
- Iturralde-Vinent, M.A. (2004). La Paleogeografía del Caribe y sus implicaciones para la biogeografía histórica. *Revista del Jardín Botánico Nacional*, 25-26, 49-78.
- Ivanochko, T.S., Ganeshram, R.S., Brummer, G.J.A., Ganssen, G., Jung, S.J.A., Moreton, S.G., & Kroon, D. (2005). Variations in tropical convection as an amplifier of global climate change at the millennial scale. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 302–314.
- Ivanov, M.V. (1981). The global biogeochemical sulphur Cycle. In: Likens GE (ed) Some perspectives of the major biogeochemical cycles. *SCOPE*, 61–78 pp.
- Jaccard, S.L., Haug, G.H., Sigman, D.M., Pedersen, T.F., Thierstein, H.R., & Röhl, U. (2005). Glacial/interglacial changes in Subarctic North Pacific stratification. *Science*, 308, 1003-1006. <https://doi:10.1126/science.1108696>
- Jaccard, S.L., Galbraith, E.D., Sigman, D.M., Haug, G.H., Francois, R., Pedersen, T.F., Dulski, P., & Thierstein, H.R. (2009). Subarctic Pacific evidence for a glacial deepening of the oceanic respired carbon pool. *Earth and Planetary Science Letters*, 277:156-165. <https://doi:10.1016/j.epsl.2008.10.017>
- Jenkins, R. (2000). X-ray Techniques: Overview. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R.A. Meyers (Ed.). *John Wiley & Sons Ltd, Chichester*. 13269-13288.
- Jiang, S., Cui, Y., & Wang, Y. (2021). Carbon cycle variability in tropical Atlantic across Early Eocene hyperthermals. *Geoscience Frontiers*, 12, 521-530. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.07.014>
- John, C.M., Bohaty, S.M., Zachos, J.C., Sluijs, A., Gibbs, S., Brinkhuis, H., & Bralower, T.J. (2008). North American continental margin records of the Paleocene–Eocene thermal maximum: implications for global carbon and hydrological cycling. *Paleoceanography*, 23:PA2217. <https://doi.org/10.1029/2007PA001465>.

Johnson, C. A., & Barros, J.A. (1993). Tertiary tectonics 102 / Rosenfeld and Pindell and margin truncation in southern Mexico, in J. L. Pindell & R. F. Perkins, eds., Mesozoic and Early Cenozoic development of the Gulf of Mexico and Caribbean region: A context for hydrocarbon exploration: *Gulf Coast Section of Society for Sedimentary Geology (SEPM) Foundation*, 181–191.

Jorry SJ, Jégou I, Emmanuel L, Jacinto RS, & Savoye. B. (2011). Turbiditic levee deposition in response to climate changes: the Var Sedimentary Ridge (Ligurian Sea). *Marine Geology*, 279,148-161. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2010.10.021>

Kaiho, K., Arinobu, T., Ishiwatari, R., Morgans, H.E.G., Okada, H., Takeda, N., Tazaki, K., Zhou, G.P., Kajiwara, Y., Matsumoto, R., Hirai, A., Niitsuma, N., & Wada, H. (1996). Latest Paleocene benthic foraminiferal extinction and environmental changes at Tawanui, New Zealand, *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 11, 447–465. <https://doi.org/10.1029/96PA01021>.

Kalnicky, D.J., & Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 83, 93-122. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00330-7)

Katz, M.E., Pak, D.K., Dickens, G.R., & Miller, K.G. (1999). The source and fate of massive carbon input during the latest Paleocene thermal maximum. *Science*, 286, 1531–1533. <https://doi.org/10.1126/science.286.5444.1531>

Kelly, D., Bralower, T., & Zachos, J., (1998). Evolutionary consequences of the latest Paleocene thermal maximum for tropical planktonic foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 141 (1), 139–161.

Kennett, J. P. & Stott, L. D. (1991). Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Paleocene. *Nature*, 353(6341), 225-229. <https://doi.org/10.1038/353225a0>

Kent, D.V. (1982). Apparent correlation of paleomagnetic intensity and climatic records in deep-sea sediments. *Nature*, 299:538–539.

Kent, D.V., Cramer, B.S., Lanci, L., Wang, D., Wright, J.D., & Van Der Voo, R. (2003). A case for a comet impact trigger for the Paleocene/Eocene thermal maximum and carbon isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 211, 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00188-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00188-2)

Koch, P.L., Zachos, J.C., & Gingerich, P.D. (1992). Correlation Between Isotope Records. In: Marine and Continental Carbon Reservoirs Near The Paleocene Eocene Boundary. *Nature*, 358, 319-322. <http://dx.doi.org/10.1038/358319a0>

- Kump, L.R., Bralower, T.J., & Ridgwell, A. (2009). Ocean Acidification in Deep Time. *Oceanography*, 22(4), 94-107. <https://doi: 10.5670/oceanog.2009.100>
- Kwiecien, O., Arz, H.W., Lamy, F., Wulf, S., Bahr, A., Röhl, U., & Haug, G.H. (2008). Estimated reservoir ages of the Black Sea since the last Glacial. *Radiocarbon*, 50, 99–118.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., & Levrard, B. (2004). A long-term numerical solution for the insolation quantities of the earth. *Astronomy and Astrophysics*, 428:261–285.
- Lauretano, V., Hilgen, F., Zachos, J., & Lourens, L. (2016). Astronomically tuned age model for the early Eocene carbon isotope events: a new high-resolution $\delta^{13}\text{C}$ benthic record of ODP Site 1263 between ~49 and ~54 Ma. *Newsletters on Stratigraphy*, 49(2), 383-400. <https://doi: 10.1127/nos/2016/0077>
- Lemière, B. (2018). A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 188, 350-363. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006>
- Liangquan, G. (2008). Geochemical Prospecting. In: Potts P.J., & West M. 2008. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis. Chapter 7. *The Royal Society of Chemistry*. 141-173.
- Little, K., Röhl, U., Westerhold, T., & Zachos, J.C. (2014). A high resolution benthic stable-isotope record for the South Atlantic: Implications for orbital-scale changes in Late Paleocene–Early Eocene climate and carbon cycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 401, 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.054>
- López-Ramos, E. (1975). Geological summary of the Yucatan Peninsula, In: Naim, A.E.M. (ed.), *The Gulf of Mexico and the Caribbean: New York, Plenum Press*, 257-282.
- Lourens, L. J., Sluijs, A., Kroon, D., Zachos, J.C., Thomas, E., Röhl, U., Bowles, J., & Raffi, I. (2005). Astronomical pacing of late Palaeocene to early Eocene global warming events. *Nature*, 435(7045), 1083–1087. <https://doi.org/10.1038/nature03814>
- Lowery, C., Bralower, T., Owens, J., Rodríguez-Tovar, F., Jones, H., Smit, J., Whalen, M., Claeys, P., Farley, K., Gulick, S., Morgan, J., Green, S., CHENOT, E., Christeson, G., Cockell, C., Coolen, M., Ferrière, L., Gebhardt, C., Goto, K., & Zylberman, W. (2018). Rapid Recovery of Life at Ground Zero of the End Cretaceous Mass Extinction. *Nature*, 558. [10.1038/s41586-018-0163-6](https://doi.org/10.1038/s41586-018-0163-6).
- Lugo-Hubp, H.J., Aceves-Quesada, J.F., & Espinosa-Pereña, R. (1992). Rasgos geomorfológicos mayores de la Península de Yucatán: Universidad Nacional Autónoma de México, *Instituto de Geología, Revista*, 10 (2), 143-150.

- Ma, Z., Gray, E., Thomas, E., Murphy, B., Zachos, J.C., & Paytan, A. (2014). Carbon sequestration during the Paleocene-Eocene Thermal maximum by an efficient biological pump. *Nature Geoscience*, 7, 382–388. [https://doi: 10.1038/NGEO2139](https://doi.org/10.1038/NGEO2139)
- Marca, C.M. (2017). “Registros magnéticos y geoquímicos en el pozo Yaxcopoil-1 en el cráter de impacto Chicxulub: evaluación paleoclimática de las fronteras K/Pg y P/E”. Tesis de Maestría. *Universidad Nacional Autónoma de México*. Ciudad de México. 75 pp.
- Mayr, S. I., Wittmann, A., Burkhardt, H., Popov, Y., Romushkevich, R., Bayuk, I., Heidinger, P. & Wilhelm, H. (2008). Integrated interpretation of physical properties of rocks of the borehole Yaxcopoil-1 (Chicxulub impact structure), *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113, B07201. 1-21. [https://doi:10.1029/2007JB005420](https://doi.org/10.1029/2007JB005420), 2008
- McCarren, H., Thomas, E., Hasegawa, T., Röhl, U., & Zachos, J.C. (2008). Depth dependency of the Paleocene-Eocene carbon isotope excursion: Paired benthic and terrestrial biomarker records (ODP Leg 208, Walvis Ridge), *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9, Q10008, [https://doi:10.1029/2008GC002116](https://doi.org/10.1029/2008GC002116).
- McCrea, J.M. (1950). On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *Journal Chemistry Physics*, 18, 8849-857.
- McInerney, F.A. & Wing, S.L. (2011). The Paleocene-Eocene thermal maximum: A perturbation of carbon cycle, climate, and biosphere with implications for the future, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 489–516. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133431>
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Johnson, K.S., Coale, K.H., Anderson, R.F., Kumar, N., Burdige, D.J., Hammond, D.E., Brumsack, H.J., McCorkle, D.C., & Rushdi, A. (1998). Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3453–3473.
- Meissner, K.J., Bralower, T.J., Alexander, K., Dunkley Jones, T., Sijp, W., & Ward, M. (2014). The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: How much carbon is enough?, *Paleoceanography*, 29, 946–963. [https://doi:10.1002/2014PA002650](https://doi.org/10.1002/2014PA002650).
- Miranda, H.A. (2005). Carta Geológico-Minera, Tizimín F16-7 Escala 1:250,000, Estado de Yucatán. *Servicio Geológico Mexicano*, 42 pp.
- Møller, H.S., Jensen, K.G., Kuijpers, A., Aagaard-Sørensen, S., Seidenkrantz, M-S., Prins, M., Endler, R., & Mikkelsen, N. (2006). Late-Holocene environment and climatic changes in Ameralik Fjord, southwest Greenland: evidence from the sedimentary record. *The Holocene*, 16(5), 685–695. doi.org/10.1191/0959683606hl963rp

Morad, S., Al-Ramadan, K., Ketzer, J.M. & De Ros, L.F. (2010). The impact of diagenesis on the heterogeneity of sandstone reservoirs: A review of the role of depositional facies and sequence stratigraphy. *The American Association of Petroleum Geologists*, 94, 1267-1309.

Moran, S.B., & Moore, R.M. (1992). Kinetics of the removal of dissolved aluminium by diatoms in seawater: a comparison with thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9), 3365-3374. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90384-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90384-U)

Morgan, J.V., Gulick, S.P.S., Bralower, T., Chenot, E., Christeson, G., Claeys, P., Cockell, C., Collins, G.S., Coolen, M.J.L., Ferrière, L., Gebhardt, C., Goto, K., Jones, H., Kring, D.A., Le Ber, E., Lofi, J., Long, X., Lowery, C., Mellett, C., Ocampo-Torres, R., Osinski, G.R., Perez-Cruz, L., Pickersgill, A., Poelchau, M., Rae, A., Rasmussen, C., Rebolledo-Vieyra, M., Riller, U., Sato, H., Schmitt, D.R., Smit, J., Tikoo, S., Tomioka, N., Urrutia-Fucugauchi, J., Whalen, M., Wittmann, A., Yamaguchi, K.E., & Zylberman, W. (2016). The formation of peak rings in large impact craters. *Science*, 354(6314), 878-882. <https://doi:10.1126/science.aah6561>

Murphy, B.H., Farley, K.A., & Zachos, J.C. (2010). An extraterrestrial ³He-based timescale for the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM) from Walvis Ridge, IODP Site 1266, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17), 5098-5108. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.039>

Nizou, J., Hanebuth, T.J.J., Heslop, D., Schwenk, T., Palamenghi, L., Stuut, J-B., & Henrich, R. (2010). The Senegal River mud belt: A high-resolution archive of paleoclimatic change and coastal evolution. *Marine Geology*, 278(1-4), 150-164. <https://doi:10.1016/j.margeo.2010.10.002>

Nizou, J., Hanebuth, T.J.J., & Vogt, C. (2011). Deciphering signals of late Holocene fluvial and aeolian supply from a shelf sediment depocentre off Senegal (north-west Africa). *Journal of Quaternary Science*, 26, 411- 421. <https://doi:10.1002/jqs.1467>

Nunes, F. & Norris, R.D. (2006). Abrupt reversal in ocean overturning during the Palaeocene/Eocene warm period. *Nature*, 439, 60-63. <https://doi:10.1038/nature04386>.

Nürnberg, D., Bijma, J., & Hemleben, C. (1996). Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(5), 803-814. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00446-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00446-7)

Odin, G.S. (1990). Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: The Verdine Facies. *Clay Minerals*, 25, 477-483.

Orue-Etxebarria, X., Pujalte, V., Bernaola, G., Apellaniz, E., Baceta, J.L., Payros, A., Nuñez-Betelu, K., Serra-Kiel, J., & Tosquella, J. (2001). Did the Late Paleocene thermal maximum affect the evolution of larger foraminifers? Evidence from calcareous plankton

of the Campo Section (Pyrenees, Spain). *Marine Micropaleontology*, 41(1-2), 45-71. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(00\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(00)00052-9)

Os, van B.J.H., Middelburg, J.J., & De Lange, G.J. (1991). Possible diagenetic mobilisation of barium in sapropelic sediment from the eastern Mediterranean. *Marine Geology*, 100,125–136.

Pagani, M., Pedentchouk, N., Huber, M., Sluijs, A., Schouten, S., Brinkhuis, H., Sinninghe Damsté, J.S., Dickens, G.R., & the Expedition 302 Scientists. (2006). Arctic hydrology during global warming at the Palaeocene/Eocene thermal maximum. *Nature*, 442, 671-675. <https://doi: 10.1038/nature05043>.

Panchuk, K., Ridgwell, A. J., & Kump, L. R. (2008). Sedimentary response to Paleocene-Eocene thermal maximum carbon release: A model data comparison. *Geology*, 36(4), 315-318. <https://doi.org/10.1130/G24474A.1>

Peck, V.L., Hall, I.R., Zahn, R., Grousset, F., Hemming, S.R., & Scourse, J.D. (2007). The relationship of Heinrich events and their European precursors over the past 60 ka BP: a multi-proxy ice-rafted debris provenance study in the North East Atlantic. *Quaternary Science Reviews*, 26, 862-875. <https://doi:10.1016/j.quascirev.2006.12.002>

Penman, D.E., Hönisch, B., Zeebe, R.E, Thomas, E., & Zachos, J.C. (2014). Rapid and sustained surface ocean acidification during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum, *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 29, 357-369. <https://doi.org/10.1002/2014PA002621>

Penman, D.E. (2016). Silicate weathering and North Atlantic silica burial during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *The Geological Society of America*, 44(9), 731-734. [doi:10.1130/G37704.1](https://doi.org/10.1130/G37704.1)

Pérez-Cruz, L. (2013). Hydrological changes and paleoproductivity in the Gulf of California during middle and late Holocene and their relationship with ITCZ and North American Monsoon variability. *Quaternary Research*, 79(2):138-151. <https://doi: 10.1016/j.yqres.2012.11.007>. ISSN: 00335894.

Pierrehumbert, R.T. (2002). The hydrologic cycle in deep-time climate problems. *Nature*, 419, 191-198. <https://doi: 10.1038/nature01088>

Pindell, J. (1993). Regional synopsis of Gulf of Mexico and Caribbean Evolution, in J. Pindell & R. Perkins, eds., Mesozoic and Early Cenozoic Development of the Gulf of Mexico and Caribbean Region: A Context for Hydrocarbon Exploration: *Transactions, 13th Annual Gulf Coast Section of Society for Sedimentary Geology (GCSSEPM) Research Conference*, 251–274.

Pindell, J., & Kennan, L. (2001). Kinematic Evolution of the Gulf of Mexico and Caribbean. In: Petroleum Systems of Deep-Water Basins—Global and Gulf of Mexico Experience, Fillon, R.H., Rosen, N.C., Weimer, P., Lowrie, A., Pettingill, H., Phair, R.L., Roberts, H.H., van Hooft, H.H, *SEPM Society for Sedimentary Geology*, 21. <https://doi.org/10.5724/gcs.01.21.0193>

Piorek, S. (1994). Principles and applications of man-portable X-ray fluorescence spectrometry. In: *Trends in analytical chemistry*, 13 (7), 281-286. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(94\)87065-9](https://doi.org/10.1016/0165-9936(94)87065-9)

Quillévéré, F., Norris, R.D., Kroon, D., & Wilson, P.A. (2008). Transient ocean warming and shifts in carbon reservoirs during the early Danian. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3-4), 600-615. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.040>

Quiroz-Jiménez, J.D., & Roy, P.D. (2017). Evaluation of geochemical data by two different XRF spectrometers in sediments from the Santiaguillo Basin (state of Durango, Mexico). *Geofísica Internacional*, 56 (3), 305-315.

Ravelo, A.C., & Hillaire-Marcel, C. (2007). The Use of Oxygen and Carbon Isotopes of Foraminifera in Paleoceanography. In: Developments in Marine Geology. *Elsevier*. 1, 735-764.

Rebolledo-Vieyra, M., Urrutia-Fucugauchi, J., Marín, L.E., Trejo-García, A., Sharpton, V.L., & Arechalde, A.M. (2000). UNAM Scientific Shallow-Drilling Program of the Chicxulub Impact Crater. *International Geology Review*, 42, 928-940.

Revel, M., Ducassou, E., Grousset, F.E., Bernasconi, S.M., Migeon, S., Revillon, S., Mascle, J., Murat, A., Zaragosi, S., & Bosch, D. (2010). 100,000 years of African monsoon variability recorded in sediments of the Nile margin. *Quaternary Sciences Review*, 29,1342-1362. <https://doi:10.1016/j.quascirev.2010.02.006>

Richter, T.O., Van der Gaast, S.J., Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., De Stigter, H.C., de Haas, H., & van Weering, T.C.E. (2006). The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments, in: Rothwell, R.G. (Ed.) New techniques in sediment core analysis. *Geological Society Special Publication*. 267, 39-50. <https://doi:10.1144/ GSL.SP.2006.267.01.03>

Ridgwell, A., & Schmidt, D.N. (2010). Past constraints on the vulnerability of marine calcifiers to massive carbon dioxide release, *Nature Geosciences*, 3, 196–200. <https://doi:10.1038/ngeo755>

Röhl, U., Brinkhuis, H., & Fuller, M. (2004). On the search for the Paleocene/Eocene boundary in the Southern Ocean: exploring ODP Leg 189 Holes 1171D and 1172D, Tasman Sea. In: Exxon, N.F., Kennett, J.P., and Malone, M.J. (eds) *The Cenozoic Southern*

Ocean: Tectonics, Sedimentation and Climate Change between Australia and Antarctica. *American Geophysical Union, Geophysical Monography*, 151, 113–126.

Royston, P. (1982). An extension of Shapiro and Wilk's W test for normality to large samples, *Applied Statistics*, 31, 115–124.

Royston, P. (1995). Remark AS R94: A remark on Algorithm AS 181: The W test for normality. *Applied Statistics*, 44, 547-551. doi: 10.2307/2986146.

Rosenfeld, J. (2014). Paleocene-Eocene Drawdown and Refill of the Gulf of Mexico-Concept History and Status. 10.5724/gcs.14.33.0330.

Rosenfeld, J. (2016). Paleocene-Eocene Drawdown and Refill of the Gulf of Mexico. *Search and Discovery*, Article #30455

Rosenfeld, J., & Pindell, J. (2003). Early Paleogene isolation of the Gulf of Mexico from the world's oceans? Implications for hydrocarbon exploration and eustasy, in C. Bartolini, R. T. Buffler, & J. Blickwede, eds., The circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics: *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, Tulsa, Oklahoma, 79, 89–103.

Rothwell, R.G., Hoogakker, B., Thomson, J., Croudace, I.W., & Frenz, M. (2006). Turbidite emplacement on the southern Balearic Abyssal Plain (western Mediterranean Sea) during Marine Isotope Stages 1–3: an application of ITRAX XRF scanning of sediment cores to lithostratigraphic analysis. In: Rothwell RG (ed) *New Techniques in Sediment Core Analysis. Geological Society of London*, 267, 79–98. [https:// doi:10.1144/GSL.SP.2006.267.01.06](https://doi:10.1144/GSL.SP.2006.267.01.06)

Rothwell, R.G., & Croudace, I.W. (2015). Twenty years of XRF core scanning marine sediments: what do geochemical proxies tell us? In: Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (eds) *Micro-XRF studies of sediment cores: a non-destructive tool for the environmental sciences. Developments in Paleoenvironmental Research, Springer, The Netherlands*. doi: 10.1007/978-94-017-9849-5_1

Rowe, A.J., Wilkinson, J., Coles, B., & Morgan, J.V. (2004). Chicxulub: Testing for post-impact hydrothermal input into the Tertiary ocean. *Meteoritics & planetary science*, 39, 1223-1231.

Schaller, M.F., Fung, M.K., Wright, J.D., Katz, M.E., & Kent, D.V. (2016). Impact ejecta at the Paleocene- Eocene boundary. *Science*, 354, 225–229. <https://doi:10.1126/science.aaf5466>

Schaller, M.F., & Fung, M.K. (2018). The extraterrestrial impact evidence at the Palaeocene–Eocene boundary and sequence of environmental change on the continental

shelf. *Philosophical Transactions Royal Society*, A376, 20170081. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0081>

Scheibner, C., Speijer, R.P., & Marzouk, A.M. (2005). Turnover of larger foraminifera during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum and paleoclimatic control on the evolution of platform ecosystems. *Geological Society of America*. 33(6), 493-496. <https://doi.org/10.1130/G21237.1>

Scheibner, C., & Speijer, R.P. (2008a). Late Paleocene–early Eocene Tethyan carbonate platform evolution - A response to long- and short-term paleoclimatic change. *Earth-Science Reviews*, 90, 71-102. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.07.002>

Scheibner, C., & Speijer, R.P. (2008b). Decline of coral reefs during late Paleocene to early Eocene global warming. *Electronic-Earth*, 3, 19-26. <https://doi.org/10.5194/ee-3-19-2008>

Schnetger, B., Brumsack, H.J., Schale, H., Hinrichs, J., & Dittert, L. (2000). Geochemical characteristics of deep-sea sediments from the Arabian Sea: A high-resolution study. *Deep-Sea Research II*, 47: 2735–2768.

Schulte, F.M., Wittmann, A., Jung, S., Morgan, J.V., Gulick, S.P.S., Kring, D.A., Grieve, R.A.F., Osinski, G.R., Riller, U., & IODP-ICDP Expedition 364 Science Party. (2021). Ocean resurge-induced impact melt dynamics on the peak-ring of the Chicxulub impact structure, Mexico. *International Journal of Earth Sciences*. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02008-w>.

Secord, R., Gingerich, P.D., Lohmann, K.C., & MacLeod, K.G. (2010). Continental warming preceding the Palaeocene-Eocene thermal maximum. *Nature*, 467, 955-958. <https://doi.org/10.1038/nature09441>

Seeberg-Elverfeldt, I., Lange, C.B., Pätzold, J., & Kuhn, G. (2005). Laminae type and possible mechanisms for the formation of laminated sediments in the Shaban Deep, northern Red Sea. *Ocean Science, European Geosciences Union*, 1(2), 113–126.

Sexton, P.F., Norris, R.D., Wilson, P.A., Pälike, H., Westerhold, T., Röhl, U., Bolton, C.T., & Gibbs, S. (2011). Eocene global warming events driven by ventilation of oceanic dissolved organic carbon. *Nature*, 471, 349-353. <https://doi.org/10.1038/nature09826>

Shackleton, N. J. (1974). Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial. In: J. Labeyrie (Ed.), *Méthodes quantitatives d'étude des variations du climat au cours du Pléistocène*. France: Editions du C.N.R.S, 203-209.

Shevlyakov, G.L. & Oja, H. (2016). Robust Correlation: Theory and Applications. *Wiley Series in Probability and Statistics*, 352 pp.

Simpson, J.H., & Sharples, J. (2012). Introduction to the Physical and Biological Oceanography of Shelf Seas. *Cambridge University Press*. 424 pp.

Sluijs, A., Schouten, S., Pagani, M., Woltering, M., Brinkhuis, H., Damste, J.S., Dickens, G.R., Huber, B.T., Reichart, G.-J., Stein, R., Matthiessen, J., Lourens, L.J., Pedentchouk, N., Backman, J., Moran, K., & the Expedition 302 Scientists. (2006). Subtropical Arctic Ocean temperatures during the Palaeocene/Eocene thermal maximum. *Nature*, 441, 610–613. <https://doi:10.1038/nature04668>

Sluijs, A., Bowen, G.J., Brinkhuis, H., Lourens, L.J., & Thomas, E. (2007a). The Palaeocene–Eocene thermal maximum super greenhouse: biotic and geochemical signatures, age models and mechanisms of global change. In: M. Williams, A.M. Haywood, J. Gregory, D.N. Schmidt (Eds.), *Deep-time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies. The Micropalaeontological Society Special Publication, London*, 323-350.

Sluijs, A., Brinkhuis, H., Schouten, S., Bohaty, S., John, C., Zachos, J.C., Reichart, G.-J., Sinninghe Damsté, J.S., Crouch, E.M., & Dickens, G.R. (2007b). Environmental precursors to rapid light carbon injection at the Palaeocene/Eocene boundary. *Nature* 450, 1218–1221. <https://doi:10.1038/nature06400>

Sluijs, A., Röhl, U., Schouten, S., Brumsack, H.-J., Sangiorgi, F., Sinninghe, Damsté, J.S., & Brinkhuis, H. (2008). Arctic late Paleocene-early Eocene paleoenvironments with special emphasis on the Paleocene-Eocene thermal maximum (Lomonosov Ridge, Integrated Ocean Drilling Program, Expedition 302). *Paleoceanography* 23:PA1S11. <https://doi:10.1029/2007PA001495>

Sluijs, A., Schouten, S., Donders, T.H., Schoon, P.L., Röhl, U., Reichart, G.-J., Sangiorgi, F., Kim, J.-H., Sinninghe Damsté, J.S., & Brinkhuis, H. (2009). Warm and wet conditions in the Arctic region during Eocene Thermal Maximum 2. *Nature Geoscience*, 2, 777–780. <https://doi:10.1038/ngeo668>

Sluijs, A., Bijl, P.K., Schouten, S., Röhl, U., Reichart, G.-J., & Brinkhuis, H. (2011). Southern Ocean warming, sea level and hydrological change during the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Climate of the Past*, 7, 47–61. <https://doi.org/10.5194/cp-7-47-2011>

Sluijs, A., & Dickens G. (2012). Assessing offsets between the $\delta^{13}\text{C}$ of sedimentary components and the global exogenic carbon pool across early Paleogene carbon cycle perturbations. *Global Biogeochemical Cycles*, 26, GB4005. <https://doi:10.1029/2011GB004224>, 2012

Sluijs, A., van Roij, L., Harrington, G.J., Schouten, S., Sessa, J.A., LeVay, L.J., Reichart, G.J. & Slomp, C.P. (2014). Warming, euxia and sea level rise during the Paleocene-Eocene

Thermal Maximum on the Gulf Coastal Plain: implications for ocean oxygenation and nutrient cycling. *Climate of the Past*, 10, 1421-1439.

Smirnov, A.V., & Tarduno, J.A. (2000). Low-temperature magnetic properties of pelagic sediments (Ocean Drilling Program Site 805 C): tracers of maghemitization and magnetic mineral reduction. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 105, 16457–16471. doi:10.1029/2000JB900140.

Smith, F.A., Wing, S.L., & Freeman, K.H. (2007). Magnitude of the carbon isotope excursion at the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: the role of plant community change, *Earth and Planetary Science Letters*, 262, 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.021>

Smith, V., Warny, S., Grice, K., Schaefer B., Whalen, M.T., Vellekoop, J., Chenot, E., Gulick, S.P.S., Arenillas, I., Arz, J.A., Bauersachs, T., Bralower, T., Demory, F., Gattacceca, J., Jones, H., Lofi, J., Lowery, C.M., Morgan, J., Nuñez Otaño, N.B., O’Keefe, J.M.K., O’Malley, K., Rodríguez-Tovar, F.J., Schwark, L., & the IODP-ICDP Expedition 364 Scientists. (2020). Life and death in the Chicxulub impact crater: A record of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Climate of the Past*, 16, 1889-1899 <https://doi.org/10.5194/cp-16-1889-2020>

Speijer, R.P., Scheibner, C., Stassen, P., & Morsi, A.M. (2012). Response of marine ecosystems to deep-time global warming: a synthesis of biotic patterns across the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM), *Austrian Journal of Earth Sciences*, 105, 6-16.

Stap, L., Sluijs, A., Thomas, E., & Lourens, L. (2009). Patterns and magnitude of deep sea carbonate dissolution during Eocene Thermal Maximum 2 and H2, Walvis Ridge, southeastern Atlantic Ocean. *Paleoceanography*, 24, PA1211. <https://doi.org/10.1029/2008PA001655>

Stap, L., Lourens, L.J., Thomas, E., Sluijs, A., Bohaty, S., & Zachos, J.C. (2010). High-resolution deep-sea carbon and oxygen isotope records of Eocene Thermal Maximum 2 and H2. *Geology*, 38(7), 607-610. <https://doi.org/10.1130/G30777.1>.

Steineck, P.L., & Thomas, E. (1996). The latest Paleocene crisis in the deep sea: Ostracode succession at Maud Rise, Southern Ocean. *Geology*, 24:583-86.

Stoll, H.M., Shimizu, N., Archer, D., & Ziveri, P. (2007). Coccolithophore productivity response to greenhouse event of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum, *Earth and Planetary Science Letters*, 258, 192–206. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.03.037>.

Storey, M., Duncan, R.A., & Swisher, C.C. (2007). Paleocene-Eocene thermal maximum and the opening of the northeast Atlantic. *Science*, 316, 587-589. <https://doi.org/10.1126/science.1135274>

Svensen, H., Planke, S., Malthe-Sørensen, A., Jamtveit, B., Myklebust, R., Eidem, T. R., & Rey, S.S. (2004). Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. *Nature*, 429, 542–545. <https://doi:10.1038/nature02566>

Taggart, J.E., Lindsay, J.R., Scott, B.A., Vivit, D.V., Bartel, A.J., & Stewart, K.C. (1987). Analysis of Geologic Materials by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. Chapter E. In: Methods for Geochemical Analysis. U.S. *Geological Survey Bulletin*, 1770. E1-E19.

Thomas, D., Bralower, T., & Zachos, J.C. (1999). New evidence for subtropical warming during the late Paleocene thermal maximum: stable isotopes from Deep Sea Drilling Project Site 527, Walvis Ridge. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 14(5), 561–570. <https://doi.org/10.1029/1999PA900031>

Thomas, D., Zachos, J.C., Bralower, T., Thomas, E., & Bohaty, S. (2002). Warming the fuel for the fire: evidence for the thermal dissociation of methane hydrate during the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Geology*, 30(12), 1067–1070. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<1067:WTFFTF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<1067:WTFFTF>2.0.CO;2)

Thomas, E. (1989). Development of Cenozoic deep-sea benthic foraminiferal faunas in Antarctic waters. *Geological Society London Special Publication*, 47, 283–296.

Thomas, E. (1998). Biogeography of the Late Paleocene Benthic Foraminiferal Extinction. *Columbia University Press*, 416, 214–235.

Thomas, E. (2007). Cenozoic mass extinctions in the deep sea: What perturbs the largest habitat on Earth?. *The Geological Society of America Special Paper*, 424. [https://doi:10.1130/2007.2424\(01\)](https://doi:10.1130/2007.2424(01))

Thomas, E., & Shackleton, N.J. (1996). The late Paleocene-Eocene benthic foraminiferal extinction and stable isotope anomalies, in Correlation of the Early Paleogene in Northwest Europe, edited by R. W. O’B. Knox, R. Corfield, & R. E. Dunay, *Geological Society Special Publications*, 101, 401–441. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.101.01.20>

Thomas, E., Boscolo-Galazzo, F., Balestra, B., Monechi, S., Donner, B., & Röhl, U. (2018). Early Eocene Thermal Maximum 3: Biotic Response at Walvis Ridge (SE Atlantic Ocean). *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 33, 862–883. <https://doi.org/10.1029/2018PA003375>

Thomson, J., Croudace, I.W., & Rothwell, R.G. (2006). A geochemical application of the ITRAX scanner to a sediment core containing eastern Mediterranean sapropel units. In: Rothwell RG (ed). New Techniques in Sediment Core Analysis. *Geological Society, London, Special Publications*, 267, 65–77. <https://doi:10.1144/GSL.SP.2006.267.01.05>

- Tisserand, A., Malaizé, B., Jullien, E., Zaragosi, S., Charlier, K., & Grousset, F. (2009). African monsoon enhancement during the penultimate glacial period (MIS 6.5–170 ka) and its atmospheric impact. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 24:PA2220. <https://doi:10.1029/2008PA001630>
- Tripati, A.K., & Elderfield, H. (2004). Abrupt hydrographic changes in the equatorial Pacific and subtropical Atlantic from foraminiferal Mg/Ca indicate greenhouse origin for the thermal maximum at the Paleocene–Eocene boundary. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5, Q02006. <https://doi.org/10.1029/2003GC000631>
- Turner, S.K. (2018). Constraints on the onset duration of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Philosophical Transactions a Royal Society*, A376: 20170082. <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0082>
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S., & McKinney, C.R. (1951). Measurement of paleotemperatures and temperatures of the upper cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin*, 62(4), 399-416. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62\[399:MOPATO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62[399:MOPATO]2.0.CO;2)
- Urey, H.C. (1952). The Planets: Their Origin and Development. *Physics Today*, 5(8), 12. <https://doi.org/10.1063/1.3067687>
- Urrutia-Fucugauchi, J., Morgan, J., Stoeffler, D. & Claeys, P. (2004). The Chicxulub Scientific Drilling Project. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(6), 787-790.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Camargo-Zanoguera, A., Pérez-Cruz, L., & Pérez-Cruz, G. (2011). The Chicxulub multi-ring impact crater, Yucatan carbonate platform, Gulf of Mexico. *Geofísica Internacional*, 50(1), 99-127.
- Urrutia-Fucugauchi, J., Pérez-Cruz, L., Campos-Arriola, S.E., Escobar-Sánchez, E. & Velasco-Villarreal, M. (2014). Magnetic susceptibility logging of Chicxulub proximal impact breccias in the Santa Elena borehole: implications for emplacement mode. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 58, 100-120. [doi:10.1007/s11200-013-0803-0](https://doi.org/10.1007/s11200-013-0803-0)
- Van Hinsbergen D.J.J., de Groot L.V., van Schaik S.J., Spakman W., Bijl P.K., Sluijs A., Langereis C.G., & Brinkhuis H. (2015). A Paleolatitude Calculator for Paleoclimate Studies. *PLOS ONE*, 10 (6), 1-21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0126946>
- Vértés, A., Nagy, S., & Süvegh, K. (1998). Nuclear methods in mineralogy and geology. Techniques and Applications. *Springer Science+Business Media New York*. 555 pp.

Vidal, L., Bickert, T., Wefer, G., & Röhl, U. (2002). Late Miocene stable isotope stratigraphy of SE Atlantic ODP Site 1085: relation to Messinian events. *Marine Geology*, 180(1-4), 71-85. [https://doi:10.1016/S0025-3227\(01\)00206-7](https://doi:10.1016/S0025-3227(01)00206-7)

Villasuso, M.J., & Méndez-Ramos, R. (2000). A Conceptual Model of the Aquifer of the Yucatan peninsula. 120-139. In “Population, Development, and Environment on the Yucatán peninsula: From ancient Maya to 2030”. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria, *Lutz W. & Prieto L. Editors*. 267 pp.

Viniegra, O.F. (1981). El gran banco calcáreo yucateco. *Revista Ingeniería*. En: *Geología de la República Mexicana, 1984-1985*, 1, 20-44.

Westerhold, T., Röhl, U., Laskar, J., Raffi, I., Bowles, J., Lourens, L.J. & Zachos, J.C. (2007). On the duration of magnetochrons C24r and C25n and the timing of early Eocene global warming events: Implications from the Ocean Drilling Program Leg 208 Walvis Ridge depth transect. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 22, PA2201. <https://doi.org/10.1029/2006PA001322>

Westerhold, T., Röhl, U., Raffi, I., Fornaciari, E., Monechi, S., Reale, V., Bowles, J., & Evans, H.F. (2008). Astronomical calibration of the Paleocene time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 257(4), 377-403. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.09.016>

Westerhold, T., Röhl, U., McCarren, H.K., & Zachos, J.C. (2009). Latest on the absolute age of the Paleocene-Eocene Thermal Maximum (PETM): new insights from exact stratigraphic position of key ash layers +19 and -17. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 412–419. doi:10.1016/j.epsl.2009.08.027.

Westerhold, T., Röhl, U., Frederichs, T., Bohaty, S.M., & Zachos, J.C. (2015). Astronomical calibration of the geological timescale: closing the middle Eocene gap. *Climate of the Past*, 11, 1181-1195. <https://doi.org/10.5194/cp-11-1181-2015>

Westerhold, T., Röhl, U., Frederichs, T., Agnini, C., Raffi, I., Zachos, J. C., & Wilkens, R. H. (2017). Astronomical calibration of the Ypresian time scale: Implications for seafloor spreading rates and the chaotic behaviour of the solar system?. *Climate of the Past Discussions*, 1–34. <https://doi.org/10.5194/cp-2017-15>

Weltje, G.J. & Tjallingii, R. (2008). Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters*. 274, 423-438. <https://doi:10.1016/j.epsl.2008.07.054>

Whalen, M.T., Gulick, S.S.P., Pearson, Z.F., Norris, R.D., Perez-Cruz, L., & Urrutia-Fucugauchi, J. (2013). Annealing the Chicxulub Impact: Paleogene Yucatán carbonate

slope development in the Chicxulub impact basin, Mexico. *Society for Sedimentary Geology*, 105, 282-304. <https://doi:10.2110/semmsp.105.04>

White, W.M. (2011). *Geochemistry*. Cornell University. *John-Hopkins University Press*, 701 pp.

Wing, S.L. & Currano, E.D. (2013). Plant response to a global greenhouse event 56 million years ago. *American Journal of Botany*, 100(7), 1234-1254. <https://doi:10.3732/ajb.1200554>

Winguth, A.M.E., Thomas, E., & Winguth, C. (2012). Global decline in ocean ventilation, oxygenation, and productivity during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum: Implications for the benthic extinction. *Geology*, 40(3), 263-266. <https://doi:https://doi.org/10.1130/G32529.1>

Zachos, J.C., Lohmann, K.C., Walker, J.C.G., & Wise, S.W. (1993). Abrupt Climate Change and Transient Climates During the Paleogene: A Marine Perspective. *The Journal of Geology*, 101, 191-213. <https://doi:10.1086/648216>.

Zachos, J.C., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., & Billups, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292, 686-693. <https://doi:10.1126/science.1059412>

Zachos, J.C., Wara, M.W., Bohaty, S., Delaney, M.L., Petrizzo, M.R., Brill, A., Bralower, T.J., & Premoli-Silva, I. (2003). A transient rise in tropical sea surface temperature during the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Science*, 302(5650), 1551-1554. <https://doi:10.1126/science.1090110>

Zachos, J.C., Röhl, U., Schellenberg, S. A., Sluijs, A., Hodell, D.A., Kelly, D. C., Thomas, E., Nicolo, M., Raffi, I., Lourens, L.J., McCarren, H., & Kroon, D. (2005). Rapid acidification of the ocean during the Paleocene–Eocene thermal maximum. *Science*, 308(5728), 1611-1615. <https://doi:10.1126/science.1109004>.

Zachos, J.C., Schouten, S., Bohaty, S., Quattlebaum, T., Sluijs, A., Brinkhuis, H., Gibbs, S.J., & Bralower, T.J. (2006). Extreme warming of mid-latitude coastal ocean during the Paleocene–Eocene thermal maximum: inferences from TEX86 and isotope data. *Geology*, 34(9), 737–740. <https://doi:10.1130/G22522.1>

Zachos, J.C., Dickens, G.R. & Zeebe, R.E. (2008). An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451, 279–283. <https://doi.org/10.1038/nature06588>

Zachos, J.C., McCarren, H.K., Murphy, B., Röhl, U., & Westerhold, T. (2010). Tempo and scale of late Paleocene and early Eocene carbon isotope cycles: Implications for the origin

of hyperthermals. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(1/2), 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.004>

Zamagni, J., Mutti, M., Ballato, P., & Kosir, A. (2012). The Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM) in shallow-marine successions of the Adriatic carbonate platform (SW Slovenia), *The Geological Society of America Bulletin*, 124(7/8), 1071–1086. <https://doi.org/10.1130/B30553.1>

Zeebe, R.E., Zachos, J.C., & Dickens, G.R. (2009). Carbon dioxide forcing alone insufficient to explain Palaeocene–Eocene thermal maximum warming. *Nature Geoscience*, 2(8), 576-580. <https://doi:10.1038/ngeo578>

Zeebe, R.E., & Zachos, J.C. (2013). Long-term legacy of massive carbon input to the Earth system: Anthropocene versus Eocene. *The Royal Society Publishing*, A371, 20120006. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0006>

Zeebe, R.E., Dickens, G.R., Ridgwell, A., Sluijs, A., & Thomas, E. (2014). Onset of carbon isotope excursion at the Paleocene–Eocene Thermal Maximum took millennia, not 13 years. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(12), E1062–E1063. <https://doi:10.1073/pnas.1321177111>

Ziegler, A.M., & Rowley, D.B. (1998). The vanishing record of epeiric seas with emphasis on the Late Cretaceous “Hudson Seaway,”. In T. J. Crowley & K. Burke, eds., *Tectonic boundary conditions for climate reconstructions*. *Oxford University Press, Oxford*, 147-165.