

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Ciencias de la Tierra
con orientación en Geociencias Ambientales**

**Interacción fluido-roca, isotopía y modelación geoquímica de
zonas geotérmicas del margen este de la Península de Baja
California y el norte del Golfo de California**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Ramón Yosvanis Batista Cruz

Ensenada, Baja California, México
2019

Tesis defendida por

Ramón Yosvanis Batista Cruz

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Director de tesis

Miembros del comité

Dr. Arturo Martín Barajas

Dr. Bodo Weber

Dr. Antonio González Fernández

Dra. Rosa María Barragán Reyes



Dr. Jonás De Dios De Basabe Delgado
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Ramón Yosvanis Batista Cruz © 2019

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Ramón Yosvanis Batista Cruz** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

Interacción fluido-roca, isotopía y modelación geoquímica de zonas geotérmicas del margen este de la Península de Baja California y el norte del Golfo de California

Resumen aprobado por:

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Director de tesis

En este estudio fueron investigados 7 emisiones de gas (4 hidrotermales y 3 magmáticos) y 18 núcleos de sedimentos muestreados en el margen este de la Península de Baja California (PBC) y la Cuenca Wagner (CW) respectivamente. En la parte continental, dos posibles escenarios son propuestos para explicar la composición isotópica de los gases magmáticos e hidrotermales: **1)** Los gases que ascienden desde el manto debajo de la PBC a través de fallas litosféricas y sistemas magmáticos se mezclan y contaminan en la corteza con dos distintos términos corticales (TC1 y TC2). El TC1 produce gases magmáticos con valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ más negativos que MORB (~ -11 vs. -6.5 ‰) y valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ ligeramente inferiores MORB (4-7 vs. 8 Ra). El TC2 produce gases hidrotermales con valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ que son comparables a MORB (-5 vs. -6.5 ‰) pero valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ inferiores al rango de MORB (<1.6 vs. 8 Ra), **2)** El manto debajo de PBC fue contaminado por el reciclado de sedimentos presentes en la Placa Farallón, que contienen una fracción limitada de carbono orgánico, lo que provocó valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ inferiores a 7.3 Ra y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ más negativos (~ -11 ‰; gases de Agua Agria, Isla San Luis y Fumarola) e incrementó los valores $\text{CO}_2/^3\text{He}$ hasta ($>2 \cdot 10^{10}$), más elevados que un gas tipo MORB ($\text{CO}_2/^3\text{He} \sim 1.5 \cdot 10^9$). En cualquier escenario, durante su ascenso a través de la corteza, los gases de origen mantélico se mezclan con fluidos ricos en CO_2 y ^4He , formando los gases hidrotermales de tipo CO_2 dominantes. Dichos gases experimentan disolución parcial de CO_2 y posible precipitación de carbonatos en aguas someras a una temperatura de 57 °C bajo diferentes condiciones de pH (5.76-6.73), lo que modifica su composición. En la PBC el metano es principalmente termogénico, aunque fuentes abiogénicas están presentes en los gases magmáticos, mientras procesos secundarios de oxidación parecen ser adecuados para explicar los valores positivos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} +38$ ‰, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} + 333$ ‰) de algunos gases hidrotermales. Este estudio también indica que en toda la PBC la firma radiogénica pura ($^3\text{He}/^4\text{He}$, 0.01-0.05 Ra) está ausente, lo que soporta la contribución inequívoca de fluidos del manto y la presencia de fallas litosféricas que permiten su ascenso aún en zonas no volcánicas o donde el volcanismo está extinto. Esta contribución mantélica fue calculada arrojando valores entre 1 al 82% en toda la PBC, donde los valores más altos son reportados en las emisiones submarinas localizadas en el Rift del Golfo de California (> 91 %). En la parte marina, las aguas de poros muestreadas en los núcleos de temperatura baja (NTB) y los núcleos de temperatura alta (NTA) aportaron información relevante acerca del origen de los fluidos hidrotermales descargados en la cuenca Wagner. El origen de los NTB es marino mientras que las muestras de los NTA evidencian un empobrecimiento anómalo en δD (hasta -30 ‰) que puede ser explicado a través de dos procesos de mezcla: **1)** Mezcla entre el agua de mar evaporada 4 veces y agua del Río Colorado con una proporción 1:1, **2)** Mezcla entre estas aguas ya mezcladas y el agua de mar moderno. Sin embargo, no se descarta que algún tipo de fraccionamiento pueda ser causado por procesos de separación de fases e interacción fluido-roca, como lo indican las firmas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ radiogénicas (0.70929-0.70997). Estos procesos podrían estar ocurriendo a temperaturas entre 180 - 220 °C de acuerdo con cálculos geotermométricos. Finalmente los valores positivos del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($+10.52$ ‰) sugieren la retención de un carbón residual producto de la desgasificación del metano en el fondo de la Cuenca Wagner.

Palabras clave: Península, Wagner, isótopos, gases nobles, metano, aguas de poros, geotermia

Abstract of the thesis presented by Ramón Yosvanis Batista Cruz as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Earth Science with orientation in Environmental Geosciences.

Fluid-rock interaction, isotopy and geochemical modelling of geothermal zones on the eastern margin of the Peninsula of Baja California and the north of the Gulf of California

Abstract approved by:

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Thesis Director

In this study, we investigated 7 gas emissions (4 hydrothermal and 3 magmatic) and 18 sediment cores sampled on the eastern margin of the Peninsula of the Baja California (BCP) and from the Wagner Basin (WB) respectively. In the continental part, two possible scenarios are proposed to explain the isotopic composition of magmatic and hydrothermal gases: **1)** Gases rising from the mantle beneath the BCP through lithospheric faults or magmatic plumbing systems mix and contaminate within the crust with two distinct crustal terms (CT1 and CT2). The (CT1) produces magmatic gases with $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values that are more negative than typical MORB ($\sim -11\text{‰}$ vs. -6.5‰) and $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios that are slightly lower than the MORB range (4-7 vs. 8 Ra). The second (CT2) produces hydrothermal gases with $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values that are comparable to those of MORB (-5‰ vs. -6.5‰) and $^3\text{He}/^4\text{He}$ values that are well below the MORB range (<1.6 vs. 8 Ra), **2)** The mantle beneath the BCP was contaminated by the recycling of sediments above the Farallon plate, containing a very limited fraction of organic carbon that lowered $^3\text{He}/^4\text{He}$ down to 7.3 Ra, shifted the $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ($\sim -11\text{‰}$; gases from Agua Agria, San Luis Island and Fumarole) and increased the $\text{CO}_2/^3\text{He}$ towards values ($>2 \cdot 10^{10}$), higher than that typical of MORB-type gas ($\text{CO}_2/^3\text{He} \sim 1.5 \cdot 10^9$). In either scenario, during their ascent, through the crust, mantle gases mix with CO_2 - and ^4He -rich fluids, thus forming CO_2 -rich hydrothermal gases. These gases undergo partial dissolution of CO_2 and possible precipitation of carbonates in shallow waters at a temperature of 57 °C under different pH conditions (5.76-6.73), which modifies their composition. In PBC, methane is mainly thermogenic, although abiogenic sources are present in magmatic gases while secondary processes of methane oxidation seem to be adequate to explain the positive values ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} +38\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} +333\text{‰}$) of some hydrothermal gases. The study also indicates that in all the Peninsula to date, the pure radiogenic signature ($^3\text{He}/^4\text{He}$; 0.01 - 0.05 Ra) is absent, which indicates unequivocal contribution of mantle fluids and the presence of lithospheric faults that allow its rise even in nonvolcanic zones or where the volcanism is extinct. This contribution was calculated yielding values between 1 to 82% in all the BCP where the highest values are reported for submarine emissions located in the dispersion zones in the rift ($> 91\%$). In the marine part, pore water samples extracted from low (NTB) and high (NTA) temperature cores, provided relevant information about the origin of the hydrothermal fluids discharged in the Wagner basin. The origin of NTBs is mainly marine while NTA samples show an anomalous depletion in δD (up to -30‰) that can be explained through two mixing processes: **1)** Mixing between sea water evaporated 4 times and waters of the Colorado River in a ratio 1:1, **2)** Mix between these mixed waters and the modern sea water. However, we do not rule out that certain fractionations can also be caused by phase separation and water-rock interaction processes as is supported by the radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures (0.70929-0.70997). These processes could be occurring at temperature between 180-220 °C according to geothermometric calculations. Finally, positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values up to $+10.52\text{‰}$ suggest the retention of the residual carbon product to degassing of methane from the Wagner ocean floor toward the surface.

Keywords: Baja California, Wagner, isotopes, noble gases, methane, pore waters, geothermal

Dedicatoria

A mis queridos padres Walber y Elisa Mireya

A Yali: por su apoyo y amor incondicional

A mis Abuelos del alma (Tero, Aidee, Dora y Firo)

A Luisi con todo el cariño del mundo

A la inolvidable Ciudad de Ensenada y su gente

Agradecimientos

Al gobierno mexicano, quien a través de CONACYT y el CICESE me otorgó la beca doctoral #308695 posibilitando terminar este trabajo.

Al Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica “CeMIE-Geo” por su apoyo financiero mediante el proyecto 644-294 “Campaña Intensiva de Exploración Geotérmica de las Cuencas Wagner, Consag, Delfín, Guaymas y Alarcón del Sistema de Rifts del Golfo de California”.

Al proyecto CONACYT PN-2016-1998 “Exploración de sistemas geotérmicos mediante estudios geoquímicos y modelación numérica”.

Quiero agradecer de forma especial al Dr. Andrea Luca Rizzo quien más que un colaborador se convirtió en profesor y guía de mi trabajo en la isotopía de gases nobles y geoquímica en general. De igual manera al Dr. Fausto Grassa quien apoyó mi preparación en la isotopía del carbono y el metano así como en la atención a dudas.

A mi asesor Dr. Thomas Kretzschmar por haber confiado en mí para el desarrollo de este proyecto de tesis. Su paciencia y apoyo.

Al Dr. Antonio González Fernández por tenerme en cuenta en su proyecto, por su buen ánimo y siempre buenos consejos.

Al Dr Bodo Weber por sus críticas constructivas y acertadas aportaciones. También por compartir conmigo sus conocimientos así como su instrumental de alto nivel en los estudios isotópicos de estroncio. De igual manera a su técnico Sergio Padilla por su buen trabajo.

A la Dra Rosa María Barragán por su tiempo y oportunos comentarios. Por su dedicación y amabilidad.

A los profesores Arturo Martín Barajas y Juan Carlos Herguera por su gran carácter, personalidad y vastos conocimientos.

Mil gracias al Dr. Salvatore Inguaggiato por su amistad, sus consejos y sus conocimientos. De igual forma un agradecimiento especial al grupo de investigadores del Instituto Nacional de Geofísica y Vulcanología de Palermo, Italia. En especial a los doctores Marcello Liotta, Giorgio Capasso, Mauro Martelli, Antonio Carcausi y Fabio Vita.

A ese grupo invaluable de profesores jóvenes con mucho talento y probada amistad; Loic Peiffer; Rubén Bernard, Claudio Inguaggiato, Efraín Arias, Enrique Iñiguez y Rene González Guzmán.

A mi amigo Humberto Benítez (men eres especial).

A esas excelentes personas que laboran en posgrado y la biblioteca; Dolores Sarracino, Elizabeth, Nadua, Alma, Citlaly, Denyse Robles, Ivonne, Enid, Gissel.

A los miembros del comité que evaluó mi aceptación al programa de posgrado, profesores Arturo Martín Barajas, Carlos Flores y Zaire González.

Al equipo de técnicos y secretarías de la División de Ciencias de la Tierra y del CeMIE-Geo con especial agradecimientos a Célica Cuevas, Karina, Aimé Sosa, Luis, Pablo, Sergio, Disraelí González.

A los profesores Marco Pérez, Luis Delgado Argote, Raúl Castro y Mario González quienes amablemente atendieron algunas de mis dudas en este recorrido.

A las excelentes personas que perdimos en este camino, cuya presencia continúa con nosotros. Profesores Francisco Suárez y Vicente Ferreira, así como a ese gran ser humano Ernesto Reynoso. A los tres que en Paz descansan.

A Ladis, Juancho y toda mi familia por el apoyo en todo momento.

No por ser los últimos, son menos importantes, al contrario, han sido el combustible necesario para que este sueño haya sido cumplido, LOS AMIGOS. Muchos nombres, mucha valía. A Manuel, Laura, Fani, Pedri, Taty, Nesty, Diego, Pamela, Ema, Sofy, Mariam, Yandy, Maia, Sura, Idalmis, Marlem, Isabel Ramírez, David, Ridel, Wiliam, Señora Ana, Maby, Edy, Cynthia, Noemí, César Colombia y su esposa, Janet Tolentino, Rene, Sury, Griselda, Arango, Lupita, Gennis, Angel, Zaldaña, Edilma, Susy, Tania, Pita, Julito, Rigel, Juan Carlos, Yannier, Kike, Pedro, Kety, Robertico, Misleidis, Harold, Adonis, Danner, Napo, Felipe, Lita, Equipo de Voli, Team de pesca (Victor), Jose Batista, Felipe de Jesús, Alejandra. A mis amigos de Cuba. A todos aquellos que no haya mencionado y que también lo merecen.

Al pueblo de México, mi segunda Patria.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xvii
	Página
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	3
1.2 Objetivos	7
1.2.1 Objetivo General 1	7
1.2.1.1 Objetivos específicos	7
1.2.2 Objetivo General 2	8
1.2.2.1 Objetivos específicos	8
1.3 Áreas de estudio.....	8
1.3.1 Zona Continental.....	9
1.3.1.1 Manantiales intermareales.....	9
1.3.1.2 Manantiales submarinos	9
1.3.1.3 Manantiales subaéreos y fumarolas	10
1.3.2 Zona Marina	10
1.4 Marco geológico regional.....	11
1.4.1 Volcanismo	13
Capítulo 2. Marco teórico	14
2.1 Composición química de los gases	14
2.1.1 Solubilidad de los gases en la fase líquida y en el magma	16
2.1.2 Procesos de separación de vapor.....	18
2.1.2.1 Fraccionamiento de destilación Rayleigh.....	19
2.1.3 Geotermometría	20
2.2 Isótopos estables.....	22
2.2.1 Fraccionamiento isotópico.....	23

2.2.1.1 Factor de fraccionamiento (α).....	23
2.2.1.2 Factores internos y externos de fraccionamiento.	24
2.2.2 Estándares isotópicos.....	26
2.2.3 Isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrógeno (δD).....	27
2.2.4 Isótopos de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	29
2.2.4.1 Evolución del Sr en la Tierra y en el océano	30
2.2.5 Isótopos de carbono.....	31
2.2.5.1 Isotopía del $\delta^{13}\text{C}$ en el Carbono Inorgánico Disuelto “CID” y el Carbono Orgánico Particulado “COP”	32
2.2.5.2 Isotopía del $\delta^{13}\text{C}$ en gases (CO_2 y CH_4).....	33
2.2.6 Isótopos de gases nobles (He, Ne, Ar).....	35
2.3 Composición química de fluidos hidrotermales marinos.....	40
Capítulo 3. Metodología	42
3.1 Introducción	42
3.2 Metodologías empleadas en el muestreo de gases.....	42
3.2.1 Muestreo de manantiales intermareales, subaéreos y submarinos.....	42
3.2.2 Muestreo de fumarolas.....	44
3.2.3 Sitios con abundante presencia de CO_2 “ CO_2 dominantes”	45
3.2.4 Sitios con poca presencia de gases	46
3.2.5 Almacenamiento de muestras	47
3.3 Muestreo de agua intersticial en núcleos de sedimentos	48
3.4 Trabajo geoquímico de laboratorio.....	50
3.4.1 Análisis de agua.....	50
3.4.1.1 Aniones	50
3.4.1.2 Cationes y elementos trazas.....	51
3.4.1.3 Análisis isotópico de δD y $\delta^{18}\text{O}$	52
3.4.2 Análisis de Sr en aguas	53
3.5 Análisis químicos de gases	54
3.6 Análisis isotópicos de gases nobles.....	56
3.7 Análisis isotópicos de carbono	59
3.7.1 Análisis de $\delta^{13}\text{C}$ en el Carbono Inorgánico Disuelto (CID) y Carbono Orgánico Particulado (COP)	59
3.7.2 Análisis isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 y el CH_4	59
Capítulo 4. Resultados	61
4.1 Parte continental.....	61

4.1.1 Composición físico-química de los manantiales costeros y subaéreos	61
4.1.2 Composición química de los gases.....	62
4.1.3 Composición isotópica de los gases	64
4.2 Parte marina.....	67
4.2.1 Composición química de las aguas de poros	67
4.2.2 Composición isotópica	68
Capítulo 5. Desgasificación del manto en la Península de Baja California	72
5.1 Composición química de los gases	72
5.2 Origen de los gases emitidos en la Península de Baja California	75
5.2.1 Firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$	75
5.2.2 Procesos que modifican la composición química e isotópica pristina de los gases.....	78
5.2.2.1 Modelos de mezcla y modelación geoquímica	79
5.2.3 Sistema isotópico carbono-helio.....	83
5.2.4 Origen del metano	88
5.2.5 Relaciones corteza-manto.....	92
5.2.5.1 Contribución de los fluidos del manto	94
5.3 Modelo geoquímico conceptual	96
Capítulo 6. Características geoquímicas e isotópicas del agua intersticial en sedimentos de la Cuenca Wagner: Posible origen y evolución.....	101
6.1 Origen de la salinidad en zonas de alto flujo de calor de la Cuenca Wagner	101
6.2 Isótopos de oxígeno e hidrógeno en el estudio del origen de los fluidos.....	104
6.3 Firmas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y modelos de mezcla	109
6.4 Interacción agua-roca y geotermometría	112
6.5 El “carbono pesado” de las aguas de poros de Wagner	115
Capítulo 7. Conclusiones	118
Recomendaciones	122
Literatura citada.....	123
Anexos.....	142

Lista de figuras

Figura	Página	
1	<p>Mapa de localización de las emisiones de gas presentes en la Península de Baja California y el Golfo de California. Los símbolos coloreados representan las emisiones de gases investigadas en este estudio. Los símbolos sin color representan las emisiones de gas estudiadas por diversos autores (Compilados en la tabla 13 de los anexos). En el mapa también se incluyeron localidades donde se estudiaron isótopos de gases nobles en inclusiones fluidas y lavas submarinas. El asterisco en las emisiones de CGLTV, AA y FUM indica que todos pertenecen a la Zona Volcánica Las Tres Vírgenes (ZVLTV). En el mapa: CAF-California, AZ-Arizona, NM-Nuevo México, SON-Sonora y SIN-Sinaloa. FSA y EPR representan la Falla San Andrés y la Dorsal del Pacífico Oriental por sus siglas en inglés East Pacific Rise. Los números: 1-Roca Consag, 2-Cuenca Wagner, 3-Cuenca Consag y 4-Cuenca Delfín. El límite PA-NA representa el límite de placas entre la Placa Norteamericana y la Placa Pacífico y fue definido a partir de Lonsdale (1989) y Stock y Hodges (1989) respectivamente. Las dos flechas representan el movimiento relativo entre ambas placas.....</p>	2
2	<p>a) Localización de la Cuenca Wagner en el Golfo de California. En el mapa el límite PA-NA fue definido a partir de los trabajos de Lonsdale (1989) y Stock y Hodges (1989) respectivamente, mientras que las dos flechas grises muestran el movimiento relativo entre ambas placas. En el mapa: CAF-California, AZ-Arizona, NM-New México, SON-Sonora, SIN-Sinaloa. CGSS-Campo Geotérmico Salton Sea, CGCP-Campo Geotérmico Cerro Prieto, SO-Salina Ometepepec, DRC- Delta del Río Colorado, GSC-Golfo de Santa Clara, RC-Roca Consag, CG-Cuenca Guaymas. FSA y EPR representan la Falla San Andrés y la Dorsal del Pacífico Oriental “East Pacific Rise” respectivamente. b) Mapa de ubicación de los puntos de extracción de núcleos de sedimentos en la Cuenca Wagner. Los números en rojo y azul indican valores de flujo de calor reportados por los autores referidos en la leyenda y c) Acercamiento de la zona con mayor flujo de calor localizada en la parte este de la cuenca.....</p>	11
3	<p>Mapa geológico simplificado de la Península de Baja California. En el mapa: EPR-East Pacific Rise, FSA-Falla de San Andrés, CAF-California, AZ-Arizona, SON-Sonora, SIN-Sinaloa, PBC-Península de Baja California. En la Leyenda: Q-Cuaternario, T-Terciario, Mz-Mesozoico y Ptz-Pz-Mz-Proterozoico-Paleozoico y Mesozoico. Las fallas representadas en la figura fueron tomadas de las bases cartográficas del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), disponibles en https://www.inegi.org.mx y de US Geological Survey (2006) disponibles en http://terremotos.usgs.gov/regional/qfaults.....</p>	12

4	Constante de Henry (Kh) en función de la temperatura de los gases existentes en sistemas volcánicos en hidrotermales. Tomado de Capasso e Inguaggiato (1998).....	17
5	Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs δD representando los principales procesos de fraccionamiento isotópico. En el gráfico: SMOW-Standard Mean Ocean Water, GMWL-Línea Mundial de Aguas Meteóricas. La dimensión de las fechas indica la magnitud del proceso. Modificado de Skuce (2014).....	28
6	Principales procesos de fraccionamiento de los isótopos de carbono " $\delta^{13}\text{C}$ ". En la figura: 1-Reducción bacteriana de CO_2 a CH_4 , 2- CO_2 atmosférico, 3-Carbono Inorgánico Disuelto (CID), 4-Metano termogénico, 5-Metano Biogénico, 6-Carbonatos marinos, 7- CO_2 proveniente de sitios MORB, 8-Petróleo, 9-Carbón natural, 10-Plantas C3 y 11-Plantas C4. La línea discontinua representa el valor del estándar VPDB ($\sim 0\text{‰}$). Los rangos de $\delta^{13}\text{C}$ mostrados en esta figura han sido tomados de Schoell (1988), Welhan (1988), Clark y Fritz (1997), Whiticar (1999) y Mook (2001).....	32
7	Fuentes biogénicas y abiogénicas del metano. En la figura: MRB-Metano microbiano por reducción bacteriana, MAF-Metano microbiano por procesos de acetato-fermentación, MIX-Mezcla entre metano microbiano y termogénico. Figura modificada de Etiope y Sherwood-Lollar (2013).....	34
8	Reservorios del helio y su relación con la teoría de la tectónica de placas.....	36
9	Compilación de isótopos de helio en algunos ambientes geodinámicos. Modificado de Porcelli y Vallentine (2002).....	37
10	a) Muestreo de gas burbujeante. b) Muestreo de Fumarolas.....	43
11	a) y b) Método de muestreo en piscinas de lodo. c) Muestreo de manantiales submarinos mediante buceo autónomo y uso de embudo y botella de acero inoxidable de doble válvula. d) Introducción de los viales excetainer dentro de botella de agua para evitar contaminación.....	43
12	Muestreo de fumarolas. a) Fumarola cercana al Campo Volcánico Las Tres Vírgenes. b) Muestreo de gases fumarólicos con tubo de acero inoxidable. c) Partes del tubo de acero.....	44
13	Muestreo de sitios " CO_2 dominantes" mediante el uso de la Botella de Giggenbach de doble brazo con solución de NaOH al 4N.....	45
14	a) Muestreo de gas seco en manantiales burbujeantes con poca presión de gas. b) Colocación de embudo y acondicionamiento de la manguera en cubeta. c)	

	Acoplado de jeringa. d) Extracción de gas con jeringa. e) Llenado del tubo excetainer con gas. f) Tubo excetainer lleno de gas.....	46
15	Método de muestreo por desplazamiento del agua por gases. a) y b) Llenado de tubo excetainer con agua del manantial. c) Desplazamiento del agua por la entrada de gases. d) Tubo excetainer completamente lleno de gas seco.....	47
16	Botellas empleadas en el muestreo de gases. a) Botella de acero inoxidable de doble válvula y botella de cristal de Giggenbach de 300 ml. b) Botella de Giggenbach de doble brazo con solución de sosa (NaOH) para retención de gases ácidos durante el muestreo de sitios CO ₂ dominantes. c) Botella de cristal de doble brazo para muestreo de gas seco. d) Tubo de laboratorio excetainer para muestreo en manantiales con bajo flujo de gas.....	48
17	Toma de muestras de núcleos de sedimentos marinos. En la foto se observa: a) nucleador tipo Kasten, b) manipulación de nucleador en cubierta y c) muestreo del sedimento.....	49
18	a), b) y c) Muestreo de agua intersticial en núcleos de sedimentos marinos mediante el uso de filtros tipo Rhizon. d) Características generales de un Rhizon.....	49
19	Cromatógrafo de intercambio iónico Dionex ICS-5000 y descripción de sus partes elementales.....	51
20	Analizador isotópico de alta precisión Picarro L2130-I, para isótopos de oxígeno y deuterio. Laboratorio CeMIE-Geo, CICESE, Ensenada.....	52
21	a) Uso de las resinas Sr-Spec [®] para la separación del Sr en muestras de agua. b) Montaje de las muestras en filamentos de renio y c) uso de un equipo TIMS para el análisis isotópico de Sr (Laboratorio isotópico, Departamento de Geología, CICESE).....	54
22	a) Esquema general de un cromatógrafo de gases. b) Cromatógrafo de gases Agilent 7890a. c) Sistema de introducción de una muestra de gas seco.....	56
23	Espectrómetro de masas multicolector de gases nobles VG5400 para análisis simultáneo de los gases nobles He-Ne-Ar.....	57
24	Partes esenciales del espectrómetro de masas de gases nobles. a) Líneas de extracción del gas. b) Líneas de calibración. c) Líneas de purificación. d) Uso del nitrógeno líquido para evitar la inserción del Ar en la línea del Ne. Laboratorio de gases nobles INGV, Palermo, Italia.....	58
25	Composición química de los gases hidrotermales y magmáticos estudiados en la Península de Baja California.....	63

26	Diagrama Schoeller-Berkaloff. a) Composición química de los núcleos de temperatura baja (NTB) y b) composición química de los núcleos de temperatura alta (NTA).....	68
27	Composición química de los gases en estudio sin corregir por la contaminación atmosférica. ASW-Agua Saturada en Aire.....	72
28	Diagrama ternario N ₂ -Ar-He indicando el origen de los gases con un enfoque geodinámico (Giggenbach, 1992).....	74
29	Gráfico R/Ra versus ⁴ He/ ²⁰ Ne según Sano y Wakita (1985). En el gráfico son incluidos tres end-member unidos por modelos de mezclas cuyas composiciones son: Aire (⁴ He/ ²⁰ Ne=0.288, R/Ra=1), Corteza (⁴ He/ ²⁰ Ne=1000, R/Ra=0.01) y MORB (⁴ He/ ²⁰ Ne=1000, R/Ra=7-9), todos definidos por Sano y Wakita (1985). En el gráfico también se incluyó el térmico hidrotermal local de Puertecitos (PU) (⁴ He/ ²⁰ Ne=1000 y R/Ra=1.6). En el gráfico CG y AL indican la composición isotópica ³ He/ ⁴ He de gases submarinos de la Cuenca Guaymas y datos de inclusiones fluidas de las lavas de la Cuenca Alarcón. Estos datos fueron tomados de Lupton (1979) y Castillo et al. (2002) respectivamente. En ambos sitios no hay datos reportados de la composición ⁴ He/ ²⁰ Ne. Los datos no pertenecientes a este estudio están disponibles en la tabla 13 de los anexos.....	76
30	Gráfico binario CH ₄ /CO ₂ versus ³ He/ ⁴ He con datos isotópicos corregidos por la contaminación atmosférica (Rc/Ra). Los campos MORB y Corteza fueron definidos basado en los trabajos de Graham (2002) y Morrison y Pine (1955) respectivamente.....	79
31	Gráficos binarios δ ¹³ C _{CO2} vs He/CO ₂ (a) y δ ¹³ C _{CO2} vs CH ₄ /CO ₂ (b). Los gráficos A1 y B1 se refieren al escenario interpretativo 1, mientras que los gráficos A2 y B2 al escenario 2. Las mezclas Mix 1 (curva negra sólida) y Mix 2 (Curva negra punteada) representan dos mezclas binarias entre un término magmático tipo MORB y dos posibles términos corticales (TC1 y TC2) con una composición δ ¹³ C _{CO2} de -11 y -5 ‰ respectivamente. D1, D2, D3 y D4 representan líneas modeladas por fraccionamiento Rayleigh debido a la disolución parcial de CO ₂ en agua a diferentes condiciones de pH (indicadas en la leyenda). Las ecuaciones y parámetros de entrada de estos cálculos están disponibles en las tablas 17 y 18 de los anexos. Los diamantes blancos son datos de gases de sedimentos del pozo 477 DSDP localizado en la Cuenca Guaymas y reportados por Galimov y Simoneit (1982) y Welhan y Lupton (1987).....	81
32	Gráfico Rc/Ra vs δ ¹³ C _{CO2} y CO ₂ / ³ He vs. δ ¹³ C _{CO2} de dos posibles escenarios. Estas fuentes son: MORB, definido a partir de Sano y Marty (1995) y Graham (2002) respectivamente y los Sedimentos Orgánicos y las calizas, todos definidos a partir	

- de Sano y Marty (1995). Estas dos fuentes forman parte de la corteza continental cuya composición isotópica de $^3\text{He}/^4\text{He}$ fue definida por Morrison y Pine (1955). Los términos corticales TC1 y TC2 consisten en ~46 y ~20% de sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas. Las mezclas Mix 1 y Mix 2 así como las líneas coloreadas (D1, D2, D3 y D4) indican procesos de disolución de CO_2 en agua. Las ecuaciones y parámetros de entrada de estos cálculos están disponibles en las tablas 17 y 18 de los anexos. El campo de Volcanismo de arco fue tomado de Hilton et al. (2002). Los datos no pertenecientes a este estudio están disponibles en la tabla 13 de los anexos..... 85
- 33 Origen del metano de las emisiones de gases de la Península de Baja California. a) Diagrama de Bernard (Bernard et al, 1978). En el gráfico: M-metano Microbial, tomado de Schoell (1988) y Whiticar (1999) respectivamente; T-metano Termogénico, tomado de Whiticar (1999). V-G-metano proveniente de zonas volcánicas-geotérmicas, definido por McCollom y Seewald (2007). b) Diagramas CD o de Schoell (Schoell, 1983). En la figura fueron graficados los campos de reducción bacteriana del CO_2 , fermentación bacteriana y metano termogénico, basado en los trabajos de Schoell (1988). El manto y los datos isotópicos de los fluidos hidrotermales de Baogutu se tomaron a partir de Cao et al. (2014). Los campos grises poligonales y el pequeño triángulo negro (i.e. Pantelería) se editaron de Etiope y Sherwood-Lollar (2013). Otros polígonos grises se describen a continuación: Salton Sea tomados de Welhan y Lupton (1987), Welhan (1988) y Mazzini et al. (2011), Cerro Prieto tomado de Des Marais et al. (1988) y Welhan y Lupton (1987) respectivamente, mientras el campo circular de Guaymas fue tomado de Welhan (1988). En ambos diagramas, el campo definido por el EPR (i.e. East Pacific Rise) se definió a partir de los trabajos de Welhan y Craig (1983). Los ejes X y Y fueron quebrados para graficar los valores positivos. La flecha negra muestra cambios en la composición isotópica del carbono debido a la oxidación del metano (ver el texto para más detalles)..... 89
- 34 Relación $\text{CH}_4/^3\text{He}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ mostrando el origen del metano y las posibles mezclas entre estos orígenes. En el gráfico los siguientes end-members fueron considerados: Metano abiogénico tipo EPR "East Pacific Rise" (Welhan y Craig, 1983; Welhan y Lupton, 1987), Metano microbial (Schoell, 1988 y Whiticar, 1999), Metano termogénico (Whiticar, 1999) y metano pesado (Wen et al, 2016). La composición química e isotópica de los gases hidrotermales y magmáticos de la Península de Baja California fue comparada con datos de la Cuenca Guaymas (Welhan y Craig, 1982; Welhan y Lupton, 1987) y datos de zonas hidrotermales de Japón (Sano et al, 2017)..... 91
- 35 Relaciones corteza-manto y contribución del manto en la Península de Baja California y el Golfo de California. a) Rc/Ra versus longitud de las emisiones de gas localizadas a lo largo del perfil WSW-ENE. b) Rc/Ra versus latitud de las emisiones

de gas localizadas a lo largo de un perfil NW-SE. c) Mapa de la contribución del manto de las emisiones de la Península de Baja California y el Golfo de California. Los campos MORB y Corteza fueron definidos a partir de Graham (2002) y Morrison y Pine (1955) respectivamente. El espesor de la corteza (disponible en la tabla 15 de los anexos) fue tomado de datos de perfiles de funciones receptoras y de refracción de las siguientes estaciones: A-Valle de Mexicali, B-Laguna Salada, C-Agua Blanca, D-El Chinero, F-Bahía de los Ángeles, J-La Paz, E-San Felipe, G-Bahía Concepción, H-Loreto, K-Los Cabos. I y L pertenece a datos de perfiles de refracción reportados por Lizarralde et al. (2007). En ambos perfiles, la profundidad del Moho (línea roja discontinua) está interpolada debido a la ausencia de datos en algunos transectos. Las fallas representadas en la figura se tomaron de las bases cartográficas del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), disponibles en <https://www.inegi.org.mx> y de US Geological Survey (2006) disponibles en <http://terremotos.usgs.gov/regional/qfaults>.....

93

Modelos geoquímicos conceptuales de la desgasificación del manto en la Península de Baja California y el Golfo de California, teniendo en cuenta dos escenarios principales. Este modelo no está a escala, es solo esquemático. El escenario 1 (Figura 36a) representa el proceso de contaminación con dos términos corticales (TC1 y TC2) que afectan la composición de los gases hidrotermales y magmáticos (ver texto para más detalles). El escenario 2 (Figura 36b) representa un manto local contaminado por los procesos sedimentarios asociados a la subducción de la placa de Farallón por debajo de la Península (Lonsdale, 1989, Stock y Hodges, 1989). El ángulo de la placa subducida no está a escala. En ambas figuras, la ubicación de las emisiones en el margen este no sigue un patrón geográfico; esta disposición es solo esquemática. El espesor de la corteza debajo de la Península de Baja California y el Golfo de California se basa en los criterios de Ichinose et al. (1996), Lewis et al. (2000) y Lewis et al. (2001) respectivamente. Los superíndices de las etiquetas dentro de las cajas representan datos de autores compilados en la tabla 13 de los anexos. Un asterisco indica los datos de este estudio. Las flechas azul y roja indican la recarga y circulación meteórica de fluidos respectivamente. Las flechas negras indican el desplazamiento de las fallas (líneas negras), principalmente de tipo normales y lístricas.....

99

Trayectoria de evaporación del agua de mar (SET; Carpenter, 1978). Los rombos pequeños indican: a precipitación de calcita, b precipitación del yeso, c precipitación de halita, d y e precipitación de sales magnésicas y potásicas. Los datos de la salmuera de Salton Sea son de Muffler y White (1969), Mckibben et al. (1987) y Lippman et al. (1999) respectivamente. La composición del agua es de Turekian (1968). Los contenidos de Cl y Br para el agua de mar del Golfo de California se tomaron de este estudio y de Hover et al. (1999), respectivamente.....

102

Valores Cl/Br de importantes end-members cercanos al área de estudio. La línea discontinua negra indica la composición Cl/Br del agua de mar. En la figura, los

38

- datos representados son de los siguientes autores: Salmuera de Salton Sea tomada de Muffler y White (1969) y Mckibben et al. (1987). Salmuera de Cerro Prieto tomada de Truesdell et al. (1981) y Lippman et al. (1999). Río Colorado tomado de Truesdell et al. (1981) y Davis et al. (1998). Fluidos submarinos de la Cuenca Guaymas tomados de Von Damm et al. (1985) y Von Damm (1990). Fluidos submarinos de los sitios MORB fueron tomados de Campbell y Edmond (1989) y de Von Damm (1990). La composición del agua marina del Golfo de California fue representada con datos este estudio para el caso de los cloruros y de Hover et al. (1999) para el caso de los bromuros. Los datos de los núcleos de temperatura alta y baja pertenecen a este estudio..... 103
- 39 Diagrama isotópico $\delta^{18}\text{O}$ vs δD reflejando la composición de las aguas de poros muestreadas en la Cuenca Wagner y b) Análogos isotópicos de aguas estudiadas en la región. En ambas figuras, la composición del océano (SMOW) y la Línea Mundial de Aguas Meteoricas se definieron a partir de Craig (1961). La composición isotópica del Río Colorado moderno se tomó de Payne (1979). En la gráfica, la trayectoria de evaporación del agua de mar (SET) fue tomada de Holser (1979) y Knauth y Beeunas (1986) respectivamente. Las cruces negras representan datos isotópicos de aguas colectadas en el área del Delta del Río Colorado por Dettman et al. (2004). En el gráfico las líneas discontinuas representan posibles mezclas entre el Río Colorado moderno y el agua de mar evaporada 4 veces (4x) (Mezcla 1) y entre estas aguas mezcladas y el agua de mar moderna "SMOW" (Mezcla 2). Los datos de representados en el gráfico B son tomados de los siguientes autores: Salmuera de Salton Sea tomados de Williams y Mckibben (1989), Salmuera de Cerro Prieto tomados de Truesdell et al. (1981). Los datos de la Salina Ometepec fueron tomados de Kreitler et al. (1984). La línea de evaporación del Río Colorado se definió a partir de Coplen y Kolesar (1974)..... 106
- 40 Esquematzación de la incursión marina en el Golfo de California entre los 8 a 6 Ma (Modificada de Umhoefer et al. 2018). En la figura: SMO-Sierra Madre Oriental, BCM-Microplaca Baja California, SD-San Diego, YU-Yuma, CSL-Cabo San Lucas, PV-Puerto Vallarta, SAF-Falla San Andrés..... 108
- 41 a) Gráfico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/\text{Sr}$. Las líneas de mezcla fueron elaboradas basados en los cálculos de Faure y Mensing (2005). En el gráfico, la composición del agua de mar moderna fue tomada de dichos autores. La composición del agua de mar de edad Mioceno superior fue tomada de McArthur et al. (2012). Los datos isotópicos de las aguas del Río Colorado fueron tomados de Goldstein y Jacobsen (1978) y de Chun Li et al. (2008). La concentración de estroncio del Río Colorado fue tomada de Palmer y Edmond (1989) y Chun Li et al. (2008). Estos datos no están representados en la escala actual de la figura por lo que se adoptó el término "promedio de rocas continentales lixiviadas". Los datos de la salmuera de Salton Sea fueron tomados de Doe et al. (1966) y Mufer y White (1969). La composición isotópica de los fluidos de la Cuenca Guaymas fue tomada de Piegras y Wasserburg (1985) y Palmer y Edmond (1989). GCS es una muestra de agua de

	poros (no incluida en la tabla 8) localizada fuera del área de estudio en el Golfo de California, cuya composición es similar al agua de mar moderno. b) Temperatura de los núcleos versus Cl/Sr. En la figura, la línea discontinua azul representa la composición del agua de mar con una composición en Sr (8.4 mgL^{-1} ; Gross et al., 2001) y Cl ($20,284 \text{ mgL}^{-1}$; este estudio).....	111
42	Diagrama triangular Na-K-Mg propuesto por Giggenbach (1988) para estimar temperaturas de reservorio. En el diagrama los datos del agua de mar (Golfo de California) fueron tomados de Hover et al. (1999). DR-Disolución de la roca.....	114
43	Composición isotópica del Carbono Inorgánico Disuelto ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) y del Carbono Orgánico Particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$) en función de la temperatura de los núcleos muestreados. El rango isotópico del CID en el océano fue tomado de Clark y Fritz (1997). El rango isotópico del carbono orgánico fue definido a partir de Meyers (1994) y Hofmann et al. (2000) respectivamente.....	116

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Composición química de los gases presentes en la atmósfera terrestre.....	14
2	Ecuaciones matemáticas empleadas en los cálculos geotermométricos de este estudio.....	21
3	Isótopos ambientales y sus estándares de referencia.....	26
4	Tiempo de registro de los gases en el gas-cromatógrafo.....	55
5	Composición química de los manantiales costeros y subaéreos localizados en el margen este de la Península de Baja California. La composición química de los manantiales de Agua Agria fueron tomados de Tolentino (2017) mientras que la composición química del agua de mar fue tomada de Barragán et al. (2001). EEN es el error de electroneutralidad o error de análisis.....	62
6	Composición química de los gases muestreados en la Península de Baja California....	65
7	Composición isotópica de los gases muestreados en la Península de Baja California..	66
8	Composición química e isotópica de muestras de agua intersticial extraídas de núcleos de sedimentos. Cuenca Wagner, Golfo de California.....	70
9	Composición química e isotópica de muestras de agua de mar colectadas en la Cuenca Wagner.....	71
10	Composición química del Aire y el Agua Saturada en Aire (ASW) usados como end-member en el diagrama N ₂ -He-Ar.....	74
11	Empobrecimiento en las concentraciones de Mg y SO ₄ por procesos de interacción agua-roca en zonas hidrotermales.....	112
12	Estimación de la temperatura basada en geotermómetros catiónicos. Los superíndices encima de cada geotermómetro indica el autor de cada expresión, estos son: 1-Fournier (1979), 2-Truesdell (1976), 3-Nieva y Nieva (1987), 4-Arnórsson (1983), 5 y 6 Giggenbach (1988).....	113
13	Compilación de datos isotópicos de las emisiones de gases estudiadas en la Península de Baja California y el Golfo de California. Las relaciones ³ He/ ⁴ He son expresados como R/Ra, donde "R" es la relación ³ He/ ⁴ He en la muestra normalizada a la misma relación en la atmósfera (Ra=1.39·10 ⁻⁶ ; Mamyrin et al, 1970; Clarke et al, 1976; Mabry et al, 2013; Sano et al, 2008). La relación Rc/Ra representan los valores ³ He/ ⁴ He corregido por la contaminación del aire. Los valores δ ¹³ C _{CO2} y δ ¹³ C _{CH4} son reportados en ‰, relativo al estándar VPDB. Los valores δD _{CH4} son reportados en ‰ relativo al estándar VSMOW. Los datos fueron tomados de los siguientes autores: 1-Castillo et al. (2002); 2-Spelz et al. (2015); 3-Lupton (1979); 4-Welhan y Lupton (1987); 5-Galimov y Simoneit (1982); 6-Schmitt et al. (2010); 7-	

	Birkle et al. (2016); 8-Richard et al. (2019); 9-Forrest et al. (2005); 10-Vidal et al. (1981); 11-Polyak et al. (1991); 12-Negrete-Aranda et al. (2015); 13-Welhan et al. (1978); 14-Truesdell et al. (1978); 15-Polyak et al. (1982); 16-Des Marais et al. (1988); 17-Birkle et al. (2016); 18-Pinti et al. (2018); 19-Richard et al. (2019); 20-Mazzini et al. (2011).....	142
14	Composición química de los gases corregidos por la contaminación del aire, asumiendo que el ^{36}Ar es exclusivamente atmosférico (Aire o ASW). Los contenidos no atmosféricos de i-gas fueron obtenidos por la ecuación de balance de masas (Ecuación 20).....	147
15	Datos de espesor de la corteza debajo de algunas zonas de la Península de Baja California.....	150
16	Metodología para separar el Sr en muestras de agua con el uso de las resinas Sr-Spec.....	151
17	Datos de entrada y ecuaciones para el cálculo de los modelos de mezcla de los escenarios 1 y 2.....	152
18	Datos de entrada y ecuaciones para el cálculo de los modelos de mezcla de los escenarios 1 y 2.....	153

Capítulo 1. Introducción

La Península de Baja California (PBC) y el Golfo de California son dos de las regiones que sobresalen por su alto potencial geotérmico en la región mexicana (Arango-Galván et al, 2015). Aparte de los campos geotérmicos Cerro Prieto y Las Tres Vírgenes que actualmente están en explotación, son reportadas alrededor de 50 manifestaciones hidrotermales, principalmente en el margen este de la PBC y en el área de la Laguna Salada (Arango-Galván et al, 2015). En dicho margen, son comunes los manantiales costeros, mayormente intermareales, los manantiales submarinos poco profundos y en menor medida fumarolas y piscinas de lodo “Mud pools”. Estas manifestaciones generalmente no superan los 100 °C de temperatura y están localizados tanto en zonas con actividad volcánica reciente como en zonas carentes de la misma, donde el tectonismo local está presente (Figura 1).

En la costa oeste de la PBC la actividad hidrotermal es mucho menor y está localizada principalmente en el área de Ensenada (e.g. Punta Banda (PB), Uruapan (UR), Valle de Guadalupe (VG), San Carlos (SC), Agua Caliente (AC) y San Valente (SV). Con la excepción de los manantiales submarinos de Punta Banda, el resto de las manifestaciones son continentales, con temperaturas inferiores a los 50°C. Todos estos sitios están localizados en zonas de tectonismo local activo (e.g. fallas Agua Blanca, San Miguel, Tres Hermanas) (Vidal et al, 1981).

En la parte marina, el mayor potencial geotérmico está localizado en las cuencas Guaymas (CG), Pescadero (CPe) y Alarcón (CA) donde la presencia de ventilas hidrotermales de alta temperatura (Von Damm et al, 1985b; MBARI, 2012; Spelz et al, 2015) y la emisión de fluidos basálticos tipo Mid Ocean Ridge “MORB” son emitidos desde estos centros de dispersión (Castillo et al, 2002; Spelz et al, 2015). Para el caso especial de la Cuenca Guaymas, la presencia de sills magmáticos intruyendo sedimentos y generando metamorfismo ha sido reportado por varios autores (e.g. Einsele, 1982; Saunders et al, 1982; Lizarralde et al, 2007).

Hacia el norte del Golfo de California, a diferencia de la Cuenca Alarcón, no hay registro de anomalías magnéticas y la generación o no de nueva corteza oceánica es un tema ampliamente debatido (e.g. Persaud et al, 2003; Prol-Ledesma et al, 2013; González-Escobar et al, 2014). En esta área, estudios geofísicos han develado la presencia de intrusivos así como zonas de fusión parcial del manto principalmente en las Cuencas Delfín Inferior y Superior (Persaud et al, 2003; Fernández y Pérez-Campos, 2017). Más al NE en las cuencas Wagner y Consag, lo más relevante es la presencia de estructuras hidrotermales en el fondo marino, a través de las cuales la emisión de gases como el CO₂ y el CH₄ y la

precipitación de minerales autigénicos han sido reportados (e.g. Canet et al, 2010; Canet et al, 2013). En estas zonas también resultan interesante los datos anómalos de flujo de calor reportados por Prolledesma et al. (2013) y Neumann et al. (2017).

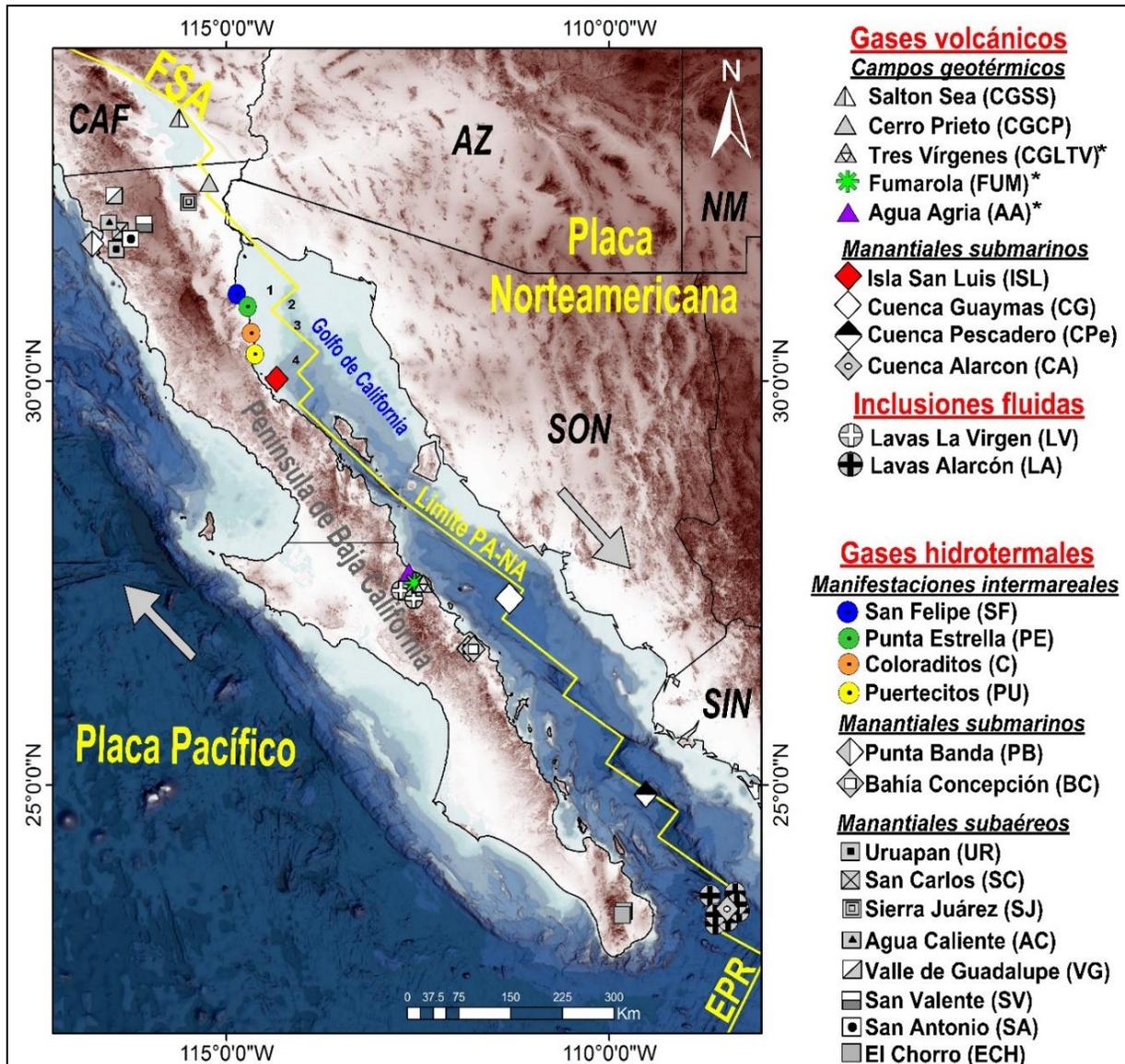


Figura 1. Mapa de localización de las emisiones de gas presentes en la Península de Baja California y el Golfo de California. Los símbolos coloreados representan las emisiones de gases investigadas en este estudio. Los símbolos sin color representan las emisiones de gas estudiadas por diversos autores (Compilados en la tabla 13 de los anexos). En el mapa también se incluyeron localidades donde se estudiaron isótopos de gases nobles en inclusiones fluidas y lavas submarinas. El asterisco en las emisiones de CGLTV, AA y FUM indica que todos pertenecen a la Zona Volcánica Las Tres Vírgenes (ZVLTV). En el mapa: CAF-California, AZ-Arizona, NM-Nuevo México, SON-Sonora y SIN-Sinaloa. FSA y EPR representan la Falla San Andrés y la Dorsal del Pacífico Oriental por sus siglas en inglés East Pacific Rise. Los números: 1-Roca Consag, 2-Cuenca Wagner, 3-Cuenca Consag y 4-Cuenca Delfín. El límite PA-NA representa el límite de placas entre la Placa Norteamericana y la Placa Pacífico y fue definido a partir de Lonsdale (1989) y Stock y Hodges (1989) respectivamente. Las dos flechas representan el movimiento relativo entre ambas placas.

Esta investigación pretende llenar algunos vacíos de información referente a la geoquímica de fluidos en numerosas emisiones hidrotermales y magmáticas localizadas en áreas continentales y submarinas de la PBC y el norte del Golfo de California. En la parte continental el estudio aporta una nueva base de datos geoquímicos e isotópicos así como una profunda recopilación bibliográfica de los datos ya existentes. Esto permitió diseñar un modelo geoquímico conceptual que pudo dar respuesta a las siguientes temáticas: 1) el origen de los fluidos emitidos, 2) los procesos geoquímicos que los afectan y 3) su relación con los procesos geológicos que ocurren en la región. En la parte marina, el estudio de las aguas de poros de núcleos de sedimentos fortalecerá aún más los conocimientos que se tienen de las zonas de alto flujo de calor localizadas en la Cuenca Wagner.

1.1 Antecedentes

En los últimos 40 años se han desarrollado múltiples campañas geoquímicas, tanto en la PBC como en el Golfo de California, cuyo principal objetivo ha sido el estudio del hidrotermalismo presente en estas áreas, así como su potencial geotérmico. Desde el punto de vista de geoquímica de fluidos, los estudios han abarcado campos geotérmicos, manifestaciones hidrotermales, pozos con temperaturas anómalas y sistemas hidrotermales submarinos (Figura 1). En este aspecto, los trabajos más relevantes se discuten a continuación:

Barragán et al. (2001) realizaron un estudio geoquímico y de reconocimiento en pozos y manantiales termales de baja entalpía de algunos sitios hidrotermales (e.g. San Felipe, Punta Estrella, Coloraditos, Puertecitos, Vallecitos, Cerritos), localizados en el margen este de la PBC así como Riito en Sonora, donde estimaron la temperatura de estos reservorios y realizaron mediciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y δD . Los autores concluyen que el termalismo de estas zonas está asociado a importantes fallas, como la falla Imperial, Cerro Prieto y la falla San Miguel a través de las cuales los fluidos de origen marino mezclados con componentes meteóricos son transportados y calentados. Específicamente en la zona hidrotermal de Puertecitos, Martín-Barajas y Fletcher (1996) plantean que las manifestaciones actuales están controladas por fallas y fracturas con rumbos NNE. También refieren que la circulación hidrotermal moderna está restringida a la zona intermareal mientras que en la porción sur de dicha área el termalismo ya ha cesado, debido probablemente a periodos de aumento de recarga del acuífero o del aumento del nivel del mar.

Otros estudios se han enfocado en la costa oeste de la PBC, específicamente en Ensenada (e.g. Vidal et al, 1981; Arango-Galván et al, 2011), donde la actividad hidrotermal ha sido estudiada de forma detallada en los manantiales submarinos de Punta Banda, los manantiales intermareales de La Joya y en 6 manifestaciones continentales, en su mayoría asociadas a sistemas de fallas como Agua Blanca y San Miguel. De estos trabajos se conoce la composición química de las aguas así como las temperaturas de reservorios, alcanzando los 140°C en los manantiales de Agua Caliente.

Recientemente, con un enfoque regional Arango-Galván et al. (2015) presentaron el potencial geotérmico de la PBC, basándose en la recopilación de varios trabajos geofísicos, geoquímicos y geológicos. La información brindada muestra el alto potencial geotérmico del margen este de la PBC en comparación con el margen oeste, la mayoría sin investigar.

En relación a los estudios de volátiles (ver Figura 1), las áreas mejor estudiadas son los campos geotérmicos Salton Sea (CGSS), Cerro Prieto (CGCP) y Las Tres Vírgenes (CGLTV) respectivamente. Muchos de estos estudios se han enfocado en el estudio de los isótopos de gases nobles y carbono (e.g. Truesdell et al, 1978; Welhan et al, 1979; Welhan, 1981; Galimov y Simoneit, 1982; Polyak et al, 1982; Mazor y Truesdell, 1984; Des Marais et al, 1988; Mazzini et al, 2011; Birkle et al, 2016) con el objetivo de dilucidar el origen de los fluidos. En Cerro Prieto, Welhan et al. (1979) realizaron análisis isotópicos de gases nobles en pozos de producción y manantiales hidrotermales obteniendo valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ cercanos a 7 Ra que evidencian la fuerte firma mantélica de dichos fluidos. Años más tarde, estudios desarrollados por Polyak et al. (1982) confirmaron los valores aportados por Welhan et al. (1979). En el mismo sitio, Mazor y Truesdell (1984) indicaron que el componente gaseoso profundo es modificado durante su ascenso por adición de helio más radiogénico (rico en ^4He) y componentes meteóricos. Relacionado con este tema, estudios isotópicos recientes (e.g. $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^3\text{He}/^4\text{He}$, U-Th/ ^4He) desarrollados por Pinti et al. (2018) demostraron la existencia de dos tipos de fluidos magmáticos, uno con firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ cercanas a 7.3 Ra y otro más radiogénico con valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ inferiores a 3.5 Ra. De acuerdo con los autores este último fluido se mezcla con aguas connatas provenientes del paleo-delta del Río Colorado, cuyas edades oscilarían entre 1.5 a 1.8 Ma, basados en estimaciones del método U-Th/ ^4He (Marine, 1979; Torgersen y Clarke, 1985). Estos datos soportan aún más las ideas propuestas anteriormente por varios autores (e.g. Stallard et al, 1987; Portugal et al, 2005; Arellano et al, 2011) que sugieren que la recarga del acuífero es limitada. De acuerdo con cálculos de Birkle et al. (2016) basado en el método U-Th/ ^4He , el tiempo de residencia de estos fluidos en el acuífero es de ~700 ka. Todas estas evidencias sugieren que la explotación del campo geotérmico Cerro Prieto se verá afectada en el futuro por falta del recurso agua,

lo cual abre la discusión para un uso racional de este recurso o la explotación geotérmica del campo decrecerá de forma considerable.

En el complejo volcánico de Las Tres Vírgenes, donde se localiza el Volcán La Virgen, Schmitt et al. (2010) a partir de estudios de gases nobles en inclusiones fluidas en lavas, presentó las firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ de dichas rocas. El estudio reveló firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ cercanas a 7.3 ± 0.65 Ra, siendo dentro de los errores los valores más elevados reportadas hasta la fecha para toda la PBC. Valores mucho más bajos (3.1 a 4.94 Ra) son reportados por Birkle et al. (2016) en el mismo campo volcánico, específicamente en pozos de explotación, sugiriendo una contaminación del fluido magmático profundo con fluidos corticales ricos en componentes radiogénicos y orgánicos. El componente orgánico ha sido recientemente sugerido por Richard et al. (2019) quienes reportaron valores $\delta^{13}\text{C}$ negativos (~ -10 ‰), que son consistentes con estas fuentes y que podrían provenir de sedimentos marinos.

Fuera de los campos geotérmicos, las zonas investigadas hasta la fecha son Punta Banda, Uruapan, Agua Caliente, San Carlos, San Valente, Valle de Guadalupe y San Antonio, todas pertenecientes al municipio de Ensenada (Vidal et al, 1981, 1982; Polyak et al, 1991). Sierra Juárez (SJ) y Puertecitos (PU) (Negrete-Aranda et al, 2015), Bahía Concepción (Forrest et al, 2005) y El Chorro por Polyak et al. (1991). La mayoría de esos estudios han estado enfocados en la caracterización química e isotópica de los gases. En estas áreas, firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ inferiores a 1.7 Ra han sido reportadas, siendo mucho menores en la costa oeste de la PBC (0.31 a 0.59 Ra; Polyak et al, 1991).

Quizás el mayor vacío de información se concentra en los datos isotópicos de hidrocarburos (i.e. etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8)) e isótopos de gases nobles en inclusiones fluidas. Hasta la fecha los únicos datos existentes se reportan en Salton Sea (Mazzini et al, 2011), Cerro Prieto (Welhan, 1981; Des Marais et al, 1988) y Bahía Concepción (Forrest et al, 2005), así como en la zona marina de Guaymas (Galimov y Simoneit, 1982; Welhan y Lupton, 1987) (compilados en la Tabla 13 de los anexos). Por su parte, los únicos datos isotópicos de gases nobles en inclusiones fluidas han sido reportados por Schmitt et al. (2010) en lavas del Volcán La Virgen y por Castillo et al. (2002) en lavas submarinas colectadas en la Cuenca Alarcón, indicando en ambos casos una fuerte contribución mantélica, con valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ cercanos a 8.4 Ra.

En ambientes marinos las investigaciones se han enfocado principalmente en el estudio de los centros de dispersión, localizados a lo largo del rift del Golfo de California (e.g. Cuenca Guaymas, Cuenca Pescadero y Cuenca Alarcón). Estos trabajos incluyen el estudio de fluidos hidrotermales con temperaturas

cercanas a los 240 °C, descargados desde ventilas hidrotermales en la Cuenca Guaymas (e.g. Von Damm et al, 1985, Paul et al, 2007), fluidos intersticiales (e.g. Galimov y Simoneit, 1982; Piegras y Wasserburg, 1985) y gases submarinos (e.g. Lupton, 1979; Spelz et al, 2015).

Con un menor grado de detalle desde el punto de vista geoquímico, se han estudiado las cuencas del centro y norte del Golfo de California. En las cuencas Wagner y Consag, el desarrollo hidrotermal submarino ha suscitado el desarrollo de varios cruceros oceanográficos y múltiples trabajos científicos por ejemplo:

Canet et al. (2010) realizaron trabajos batimétricos, geofísicos, biológicos y geoquímicos en 250 ventilas de gas localizadas en las Cuencas Wagner y Consag. Mediante la interpretación de perfiles de ecosonda fueron identificadas estructuras morfológicas (e.g. montículos y domos de lodo) en el fondo marino, fundamentalmente sobre el trazo de la falla Wagner. Según los autores, la presencia de gases y el hidrotermalismo están relacionados con la migración vertical de fluidos a través de las fallas tal y como ocurre en la zona de Salton Sea de acuerdo con trabajos de Svensen et al. (2007).

Lomtatidze-Jiménez (2013) realizó estudios de proveniencia de sedimentos a partir de registros de pozos perforados por PEMEX en el norte del Golfo de California. Con el uso de las relaciones isotópicas Sm-Nd y los análisis de petrofacies logró concluir que los sedimentos del Río Colorado rellenan las cuencas Wagner y Delfín Superior y no existe otra fuente de aporte en las mismas. Además concluyó que las firmas detríticas e isotópicas (Sm-Nd) en dichas cuencas son similares al Río Colorado, respaldando la propuesta de una edad Mioceno Tardío a Plioceno para el inicio de la sedimentación marina en las cuencas del Golfo de California.

En la Cuenca Wagner, mediciones directas de flujo de calor desarrollados por Prol-Ledesma et al. (2013) revelan gradientes termales anómalos ($\sim 15,436 \text{ mWm}^{-2}$) asociados con estructuras permeables activas y de advección de fluidos. Los autores atribuyen estas anomalías térmicas a la generación incipiente de una nueva corteza oceánica asociada con la transición de un rift continental en una etapa de expansión de piso oceánico. Sin embargo, estos flujos anómalos no fueron confirmados por Neumann et al. (2017) quien reevaluó la distribución del flujo de calor en dicha cuenca y realizó correcciones de los datos teniendo en cuenta las tasas de sedimentación. Los autores reportan valores medios de 220 mWm^{-2} , 99 mWm^{-2} y 889 mWm^{-2} para la parte oeste, centro y este de la misma (Figura 2).

Hacia el norte de Wagner, en áreas ocupadas por el Río Colorado, el Valle de Mexicali y Salton Trough respectivamente, se han desarrollado estudios geoquímicos con el objetivo de investigar el origen de la salinidad de los cuerpos de aguas allí localizados, así como el origen de las salmueras “Brines” localizadas en los campos geotérmicos Cerro Prieto y Salton Sea. En estas dos áreas, múltiples autores (e.g. Payne et al, 1979; Truesdell et al, 1981; Rex, 1983; Stallard et al, 1987; Portugal et al, 2005) han propuesto la ocurrencia de disímiles procesos como la evaporación continental, disolución de rocas evaporíticas y la evaporación de aguas marinos. El modelo geoquímico considera que las aguas evaporadas y mezcladas luego de infiltradas son calentadas por el alto régimen termal existente en la región, lo que origina importantes cambios químicos e isotópicos producto de la interacción fluido-roca (Truesdell et al, 1981). Para el caso de Cerro Prieto la existencia de un acuífero con presencia de aguas glaciales con un limitado volumen de agua, constituye parte de la recarga de este sistema geotérmico (e.g. Birkle et al, 2016; Pinti et al, 2018).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General 1

Determinar el origen de los fluidos, la contribución del manto y los procesos de interacción agua-gas en zonas geotérmicas del margen este de la Península de Baja California, a partir de la composición química e isotópica de gases hidrotermales y magmáticos.

1.2.1.1 Objetivos específicos

1. Identificar los procesos que modifican la composición química e isotópica pristina de los gases hidrotermales y magmáticos en estudio.
2. Identificar el origen del helio, el carbono y el metano en las emisiones de gas de la Península de Baja California.
3. Realizar la modelación termoquímica bajo condiciones de fraccionamiento de Destilación Rayleigh.

4. Calcular la contribución del manto en la Península de Baja California así como posibles relaciones latitud/longitud y/o espesor de la corteza en esta región.
5. Proponer un modelo geoquímico conceptual de la desgasificación del manto en la Península de Baja California y el Golfo de California

1.2.2 Objetivo General 2

Determinar el origen y los procesos geoquímicos que ocurren en las áreas de flujo de calor anómalo de la Cuenca Wagner, a partir de la composición química e isotópica de aguas de poros extraídas de núcleos de sedimentos marinos.

1.2.2.1 Objetivos específicos

1. Investigar el origen de los fluidos a partir del estudio de su composición química e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y δD).
2. Identificar los procesos que modifican la composición química e isotópica de las aguas intersticiales.
3. Evaluar los posibles modelos de mezcla mediante los isótopos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

1.3 Áreas de estudio

Este trabajo comprende el estudio de 7 emisiones de gas localizadas en el margen este de la Península de Baja California, sobre corteza continental (Figura 1) y de fluidos intersticiales en núcleos marinos en la Cuenca Wagner (CW), con posible piso oceánico en el norte del Golfo de California (Figura 2).

1.3.1 Zona Continental

1.3.1.1 Manantiales intermareales

Los manantiales intermareales están localizados en las zonas de San Felipe (SF), Punta Estrella (PE), Coloraditos (C) y Puertecitos (PU), siendo solo accesibles para el muestreo en periodos de marea baja. En el área de San Felipe más de 200 manantiales se encuentran localizados en un área de 200 m de largo x 30 m de ancho. Los manantiales emergen en arena litificada, en arena no consolidada así como en rocas de basamento que forman cavidades rocosas (Linn, 1978), alcanzando temperaturas de hasta 49 °C. Los manantiales de Punta Estrella se encuentran a ~15 km al sur de San Felipe, emanando en arenas no consolidadas a ~30 metros de la línea de costa. Estos manantiales tienen temperaturas promedio 32 °C (Barragán et al, 2001).

En la localidad El Coloradito, las aguas termales están ubicadas sobre una capa de litoarenita volcánica fosilífera, cementada con calcita, que forma una amplia terraza marina. Los pequeños manantiales, probablemente asociados a las fallas normales con tendencia NNW-SSE (Álvarez, 1995) se caracterizan por poca exhalación de gases (Barragán et al, 2001), cuyas temperaturas pueden alcanzar los 60 °C. A 26 km al sur de El Coloradito se encuentra la zona hidrotermal de Puertecitos la cual está conformada por piscinas artificiales construidas en tobos de flujo de ceniza soldada del Plioceno tardío (Martín-Barajas et al, 1995). El sitio presenta burbujeo ocasional principalmente en la piscina más grande, con temperaturas cercanas a los 65 °C (Barragán et al, 2001) y un fuerte olor de azufre, debido a la presencia del gas H₂S, aspecto corroborado en este trabajo (Tabla 6).

1.3.1.2 Manantiales submarinos

La región de San Luis Gonzaga incluye seis islas cercanas a la costa (Figura 1). Las islas son El Huerfanito, El Muerto, El Coloradito, El Cholludo, Pómez y San Luis. Isla San Luis (ISL), es más grande con una extensión de ~16 km² y está formada por una serie de volcanismo explosivo y efusivo de edad Holoceno (Hausback et al, 2003). Se caracteriza por dos cúpulas de riolita, con su pico más alto a 220 metros sobre el nivel del mar (Rossetter, 1970; Paz-Moreno y Demant, 2000). La actividad hidrotermal se manifiesta por varios manantiales submarinos localizados a profundidades menores a 15 mbnm. Las burbujas se elevan hacia la superficie del mar en el lado NNE de la isla, cercana a la isla Pómez.

1.3.1.3 Manantiales subaéreos y fumarolas

La zona hidrotermal de Agua Agria (AA) y una fumarola (FUM) pertenecen a la zona volcánica Las Tres Vírgenes (ZVLTV) (Figura 1). La zona de Agua Agria, se localiza al norte de la caldera El Aguajito y las manifestaciones son en su mayoría manantiales burbujeantes y piscinas de lodo con temperaturas cercanas a los 99 °C. A 5 km SSE de Agua Agria, una prominente fumarola con abundante descarga de vapor de agua alcanza temperaturas de ~97 °C.

1.3.2 Zona Marina

La cuenca Wagner (CW), localizada en el norte del Golfo de California (NGC) forma parte del sistema de cuencas oceánicas del rift (Figura 2), en su transición a las cuencas Cerro Prieto y Salton que se ubican bajo el delta del Río Colorado. Debido a su cercanía con el delta, la cuenca es la más somera en el Golfo de California con una profundidad máxima de ~225 m. Se piensa que esta gruesa columna sedimentaria podría funcionar como barrera térmica que impide el ascenso de material magmático y la formación de corteza oceánica, aspecto sugerido por múltiples autores (e.g. Persaud et al, 2003; González-Fernández et al, 2005; Dorsey y Umhoefer, 2012; Martín-Barajas et al, 2013). Sin embargo, este tema es aún controversial.

Esta cuenca es considerada tectónicamente activa (Persaud, 2003; Aragón-Arreola y Martín-Barajas, 2007) estando limitada por las fallas Wagner y Consag. La falla Wagner con una longitud de ~38 km marca el límite este e intercepta a la falla Cerro Prieto en un ángulo 130° (González-Escobar et al, 2009). Por su parte, la falla Consag con una longitud de 90 km, está localizada al oeste de la falla Wagner, limitando la cuenca en ese sector (González-Escobar et al, 2009). Aragón-Arreola y Martín-Barajas (2007) plantean que probablemente la falla Consag es responsable del control de la subsidencia y de los depocentros modernos de ambas cuencas. En el NGC la única evidencia de actividad volcánica reciente es Roca Consag, localizada en el límite oeste de la cuenca y que consiste en un domo dacítico con una edad de erupción de 43 ± 6 Ka (Schmitt et al, 2013). Sin embargo, hay varios reportes de actividad hidrotermal, principalmente hacia la parte este de la cuenca (Canet et al, 2010, 2013; Prol-Ledesma et al, 2013).

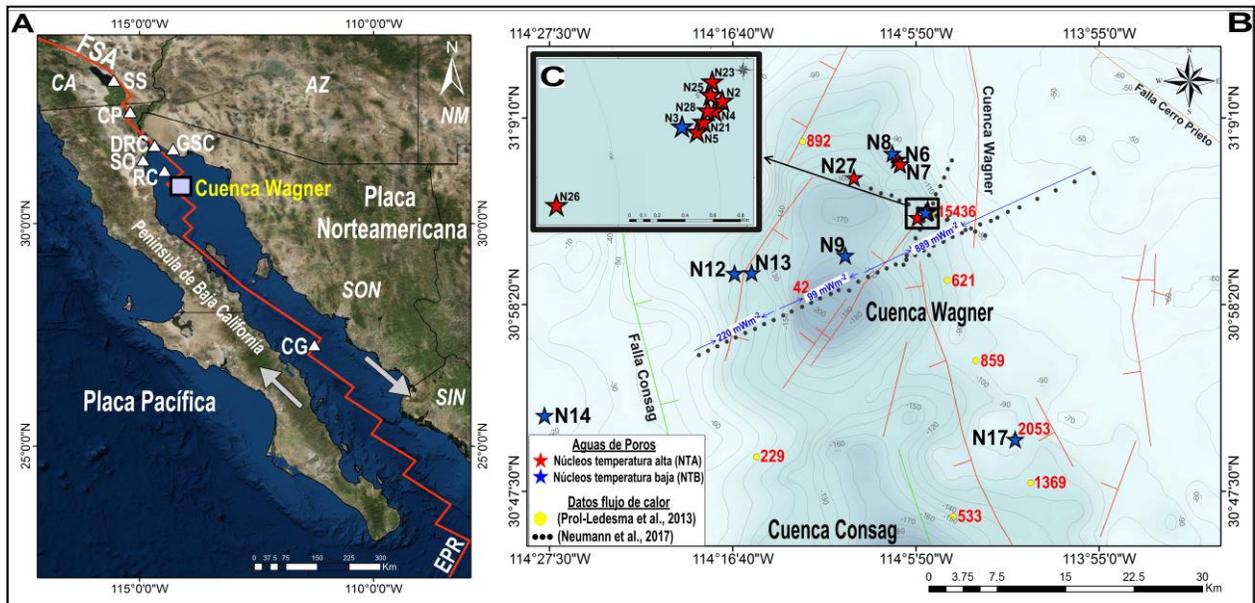


Figura 2. a) Localización de la Cuenca Wagner en el Golfo de California. En el mapa el límite PA-NA fue definido a partir de los trabajos de Lonsdale (1989) y Stock y Hodges (1989) respectivamente, mientras que las dos flechas grises muestran el movimiento relativo entre ambas placas. En el mapa: CAF-California, AZ-Arizona, NM-New México, SON-Sonora, SIN-Sinaloa. CGSS-Campo Geotérmico Salton Sea, CGCP-Campo Geotérmico Cerro Prieto, SO-Salina Ometepe, DRC- Delta del Río Colorado, GSC-Golfo de Santa Clara, RC-Roca Consag, CG-Cuenca Guaymas. FSA y EPR representan la Falla San Andrés y la Dorsal del Pacífico Oriental “East Pacific Rise” respectivamente. **b)** Mapa de ubicación de los puntos de extracción de núcleos de sedimentos en la Cuenca Wagner. Los números en rojo y azul indican valores de flujo de calor reportados por los autores referidos en la leyenda y **c)** Acercamiento de la zona con mayor flujo de calor localizada en la parte este de la cuenca.

1.4 Marco geológico regional

La ruptura continental en el Golfo de California comenzó hace ~ 5 Ma, cuando la dorsal del Pacífico Oriental (EPR) se propagó hacia el norte a lo largo del límite oeste de la Provincia Extensional de Golfo, uniéndose con el sistema de falla San Andrés en la cuenca Salton (Gastil et al, 1979). Este nuevo límite de placas transtensivo está formado por dominios extensionales estrechos, conectados por fallas transformantes (Figura 3).

La naturaleza de la corteza en cada uno de los segmentos del rift tiene características particulares. La generación de piso oceánico y creación de anomalías magnéticas inició desde los 3.5 Ma en la cuenca Alarcón (Lonsdale, 1989). En la Cuenca Guaymas, los perfiles de sísmica de refracción han develado cerca de 280 km de nueva corteza oceánica debajo de la gruesa secuencia sedimentaria allí existente (Lizarralde et al, 2007). Hacia el norte, en las cuencas Delfín, Consag y Wagner al parecer se han creado depresiones estrechas con posible formación de corteza oceánica bajo >6 km de sedimentos en su

mayoría transportados por el Río Colorado (Persaud et al, 2003; González-Fernández et al, 2005; Martín-Barajas et al, 2013; González-Escobar et al, 2014). Aunque en las cuencas del norte ya ocurrió la ruptura continental, no se han identificado lineamientos magnéticos simétricos (González-Fernández et al, 2005). En la depresión de Salton (Salton Trough) un perfil de refracción sísmica indica que ese segmento del rift tiene ~100 km de nueva corteza que separa la corteza continental. En esa fosa los sedimentos profundos están metamorfozados y cubren la posible corteza oceánica (Han et al, 2016).

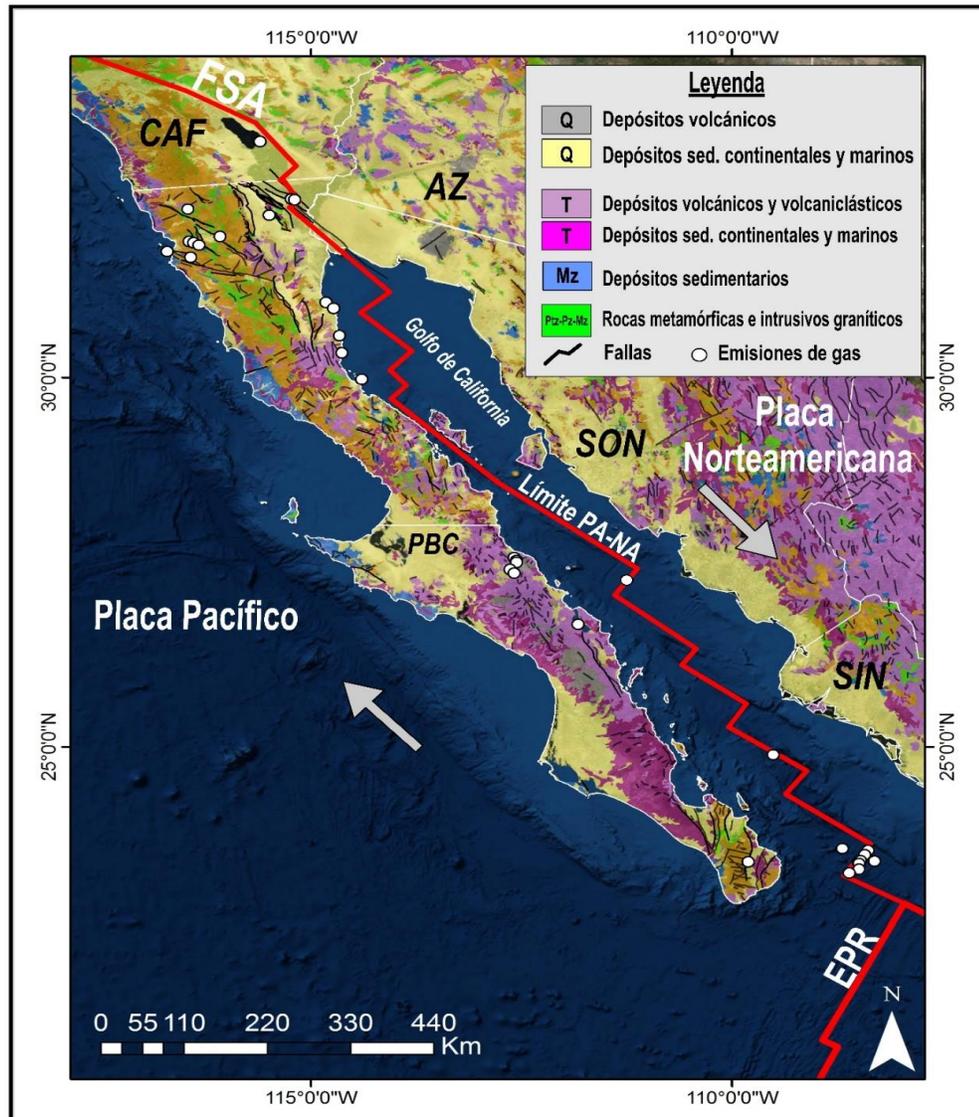


Figura 3. Mapa geológico simplificado de la Península de Baja California. En el mapa: EPR-East Pacific Rise, FSA-Falla de San Andrés, CAF-California, AZ-Arizona, SON-Sonora, SIN-Sinaloa, PBC-Península de Baja California. En la Leyenda: Q-Cuaternario, T-Terciario, Mz-Mesozoico y Ptz-Pz-Mz-Proterozoico-Paleozoico y Mesozoico. Las fallas representadas en la figura fueron tomadas de las bases cartográficas del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), disponibles en <https://www.inegi.org.mx> y de US Geological Survey (2006) disponibles en <http://terremotos.usgs.gov/regional/qfaults>.

1.4.1 Volcanismo

La actividad volcánica del Plioceno Tardío al Cuaternario ocurre en la intersección de los dominios de falla transtensional y las fallas de transformación de deslizamiento dextral interpuestas (Lonsdale, 1989; Martín-Barajas et al, 2013; Persaud et al, 2003). El volcanismo félsico está reportado en la cuenca Delfín (Martín-Barajas et al, 2008), Roca Consag (Schmitt et al, 2013), Cerro Prieto (Schmitt et al, 2013; García-Sánchez et al, 2017) y Salton Buttes (Robinson et al, 1976; Schmitt et al, 2013; Wright et al, 2015). En Cerro Prieto y Salton han sido encontrados intrusivos máficos y xenolitos basálticos indicando un magma parental de naturaleza basáltica (Herzig, 1990; Herzig y Elders, 1998; Schmitt et al, 2013). En la región de San Luis Gonzaga, la Isla San Luis es el centro volcánico más joven conocido en el norte del Golfo de California, cuya última erupción ocurrió hace menos de 3.5 Ka (Hausback et al, 2003). Los productos magmáticos desde la andesita basáltica hasta la riolita indican una tendencia de evolución magmática completa, ocurrida en un corto intervalo de tiempo (Paz-Moreno y Demant, 1999).

Hacia el sur, la Zona Volcánica Las Tres Vírgenes (ZVLTV) está compuesta por las calderas de La Reforma y El Aguajito, ambas con evidencias de volcanismo diacrónico desde los ~1.6 Ma (Garduño-Monroy et al, 1993). En la ZVTV los volcanes La Virgen, El Azufre y El Viejo reflejan la actividad volcánica más reciente de esa zona. Para el caso del volcán La Virgen la edad de erupción es aún controversial y se han reportado edades de 6515 ± 75 Ka por el método radiométrico de ^{14}C (Capra et al, 1998) y 30 ± 1.8 Ka por el método $(\text{U-Th})/^{3}\text{He}$ (Schmitt et al, 2010) respectivamente (Figura 3)

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Composición química de los gases

Debido a que varios gases se presentan en concentraciones significativas en la atmósfera terrestre (tabla 1) y el objetivo de la geoquímica gaseosa es estudiar el origen profundo de los mismos (i.e. manto, corteza), un muestreo adecuado va a determinar la calidad de los datos para su correcta interpretación.

Tabla 1. Composición química de los gases presentes en la atmósfera terrestre.

Constituyentes mayoritarios	Símbolo químico	en %	en ppmV
Nitrógeno	N ₂	78.084	780 840
Oxígeno	O ₂	20.94	209 400
Argón	Ar	0.934	9340
Dióxido de Carbono	CO ₂	0.0413	413.5
Neón	Ne	0.001818	18.18
Helio	He	0.000524	5.24
Metano	CH ₄	0.00017	1.7
Kriptón	Kr	0.000114	1.14
Hidrógeno	H ₂	0.000053	0.53
Xenón	Xe	0.0000087	0.087
Monóxido de Carbono	CO	0.000025	0.25

*Datos tomados de Wayne (1991)

En ambientes hidrotermales, los principales volátiles encontrados son CO₂, H₂S, H₂, CH₄, N₂, NH₃, CO y los gases nobles, fundamentalmente He, Ar y Ne. Otros gases fuertemente ácidos (e.g. SO₂, HCl y HF) son más comunes en fluidos que se desgasifican de cuerpos magmáticos (Giggenbach, 1987; Chiodini et al, 1993) y en fumarolas de alta temperatura (>300 °C), pero están prácticamente ausentes en fluidos geotérmicos de baja y media temperatura (Giggenbach, 1980). Los gases mayoritarios tienen las siguientes características:

El dióxido de carbono (**CO₂**) es un gas incoloro, inodoro, ligeramente ácido y químicamente reactivo. La abundancia de este gas en el aire es de aproximadamente 413 ppmV, según datos recientes del observatorio de Mauna Loa en Hawaii disponibles en www.co2.earth. Este valor actual es el resultado

del aumento de las emisiones antropogénicas hacia la atmósfera (Lemonnier y Ainsworth, 2018). En el agua pura saturada con el aire es de 3,900 ppmV (Capasso e Inguaggiato, 1998). El CO₂ es la principal especie volátil de los sistemas volcánicos-hidrotermales junto con el vapor de agua. Su reducida solubilidad en fundidos silicatados hace que sea de los primeros volátiles en escapar del magma a presiones moderadas. Además, su alta solubilidad en el agua permite que una fracción considerable del CO₂ de origen magmático quede retenido en los acuíferos. Debido a su elevada reactividad, la concentración del CO₂ disuelto en las aguas subterráneas está controlada por la temperatura y por el pH de las mismas. El principal proceso responsable de la presencia de CO₂ disuelto en los acuíferos volcánicos es el aporte de origen magmático-mantélico, aunque la descomposición de la materia orgánica, el metamorfismo térmico de rocas carbonatadas, la oxidación de CO y CH₄ y la aportación atmosférica también pueden ser fuentes importantes.

El ácido sulfhídrico (**H₂S**) comúnmente disminuye su concentración a medida que el vapor asciende a la superficie debido a la interacción con las rocas encajonantes y a la disociación de azufre u oxidación. Truesdell y Nehring (1978) sugirieron que el hidrógeno también se puede producir por reacciones de agua a alta temperatura con óxidos ferrosos y silicatos contenidos en las rocas como ocurre en el campo geotérmico de Lardarello en Italia.

El metano (**CH₄**) es un gas incoloro, inodoro, inflamable, no tóxico, estable a diferentes rangos de temperaturas y su concentración en la atmósfera es de 1.7 ppmV. El metano es considerado un componente mayor en sistemas hidrotermales a diferencia de sistemas volcánicos cuya cantidad es mucho menor (Giggenbach, 1996). Comúnmente el metano es diferenciable de acuerdo a su origen en: 1) biogénico y 2) abiogénico (Welhan, 1979; Schoell, 1988; Etiope y Sherwood-Lollar, 2013) (más detalles en sección 5.2.4.).

El hidrógeno (**H₂**) está presente en la mayoría de las emisiones volcánicas y se utiliza en la vigilancia de las mismas (Sato y McGee, 1982). Debido a su pequeña masa atómica, el H₂ escapa rápidamente hacia el exterior, encontrándose en concentraciones bajas tanto en la atmósfera como en el agua pura saturada en aire (aproximadamente de 0.5 ppmV). Este gas se forma en el subsuelo por las reacciones inducidas por la interacción agua-roca aunque también puede formarse por la reacción entre el agua y óxidos de hierro presentes en el magma y las rocas (Neal y Stanger, 1983):



El nitrógeno (**N₂**) es un componente traza en gases volcánicos y proviene de tres fuentes principales: 1) la atmósfera, 2) sedimentos subducidos y 3) el manto o la corteza (Giggenbach, 1996). Cada uno de estos reservorios tiene una firma isotópica $\delta^{15}\text{N}$ distintiva, que también ayuda a estudiar el origen de este gas (Sano et al, 2001; Snyder et al, 2003). No obstante, debido a su alta concentración en la atmósfera (~78 %) se deben extremar las medidas en el muestreo para evitar la contaminación de las muestras.

Los **gases nobles** como el helio (He) son excelentes trazadores de la contribución endógena ya que los fluidos profundos suelen estar relativamente enriquecidos en ellos (Graham, 2002). La concentración de He en la atmósfera es baja (~5,2 ppmV) debido a que es un elemento muy ligero que tiende a escapar hacia la capa externa de la misma. Ambas, la concentración química e isotópica del He en la atmósfera resultan del balance que existe entre la desgasificación del manto (i.e. helio primoridal) y la corteza (i.e. helio radiogénico) y el escape hacia el espacio (Torgersen, 1989). La solubilidad del He, en comparación con el resto de gases nobles más pesados, es también baja en los fluidos. Como consecuencia de esto, no es probable que el He procedente de la atmósfera afecte las concentraciones y composiciones isotópicas de los fluidos corticales (Marty et al, 1989). Por lo tanto, el He en soluciones mineralizadoras sólo se puede obtener del manto o de la corteza. Más detalles sobre los gases nobles en la sección 2.2.6.

2.1.1 Solubilidad de los gases en la fase líquida y en el magma

La solubilidad de un gas ideal puede ser expresada en términos de los coeficientes de la Ley de Henry (K_H), los cuales aumentan cuando decrece la solubilidad (Figura 4). Esta ley postula que *"a una temperatura constante, la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido"*. Matemáticamente puede ser expresado a partir de la siguiente expresión:

$$K_H = P_i / X_i \quad (2)$$

Donde:

K_H = Constante de Henry

P_i = Presión parcial del gas en la fase vapor

X_i = Concentración molar en la fase líquida

La constante de Henry (Kh) es una relación entre la presión del gas y la fracción molar de mismo gas disuelto en agua. Si sube la presión sube también la fracción molar, sin embargo (Kh) no va a cambiar. Esta constante depende significativamente de la temperatura (Figura 4) y la salinidad.

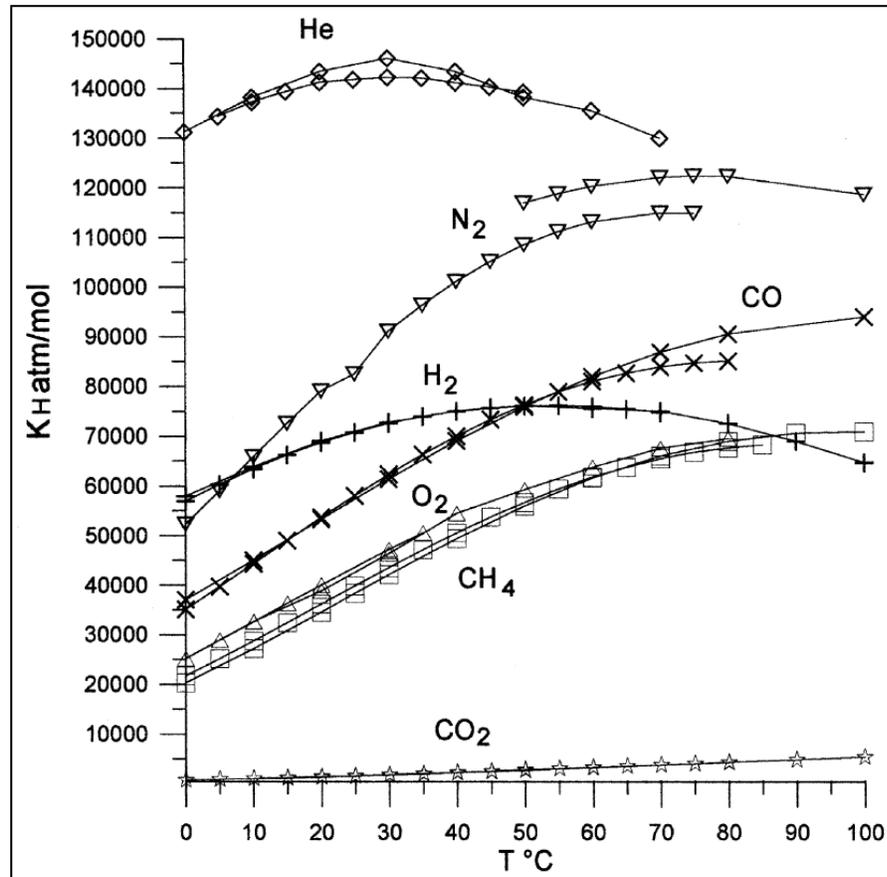
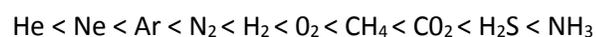


Figura 4. Constante de Henry (Kh) en función de la temperatura de los gases existentes en sistemas volcánicos en hidrotermales. Tomado de Capasso e Inguaggiato (1998).

De acuerdo con Nicholson (1993) la solubilidad de un gas en la fase líquida de un fluido geotérmico gobierna el grado en el cual este se fracciona en la fase vapor. En los gases más comunes, el orden de solubilidad, de menos a más soluble (izquierda a derecha), tiene el siguiente orden:



Para el CO_2 y el H_2S la solubilidad decrece con el aumento en la salinidad de la fase líquida, efecto que es incrementado a mayores temperaturas. Para el caso de los gases nobles (i.e. gases inertes, no

reaccionan) se particionan preferentemente en la fase gaseosa en lugar de la fase líquida, debido a su baja solubilidad (Ozima y Podosek, 1983). Esta se incrementa con el aumento de la temperatura (Figura 4).

A diferencia del helio, la solubilidad del resto de los gases nobles parece ser directamente proporcional al peso molecular del gas que se disuelve en el agua. A 25 °C el helio es el menos soluble de los gases, como se podría predecir a partir de su bajo peso molecular; sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, se vuelve más soluble que Ne y eventualmente Ar y Kr. Sus radios covalentes son mayores que Ne y N₂, lo que explica la mayor solubilidad a una temperatura más alta (hasta 373 °C) (Potter y Clyne, 1978). La solubilidad de los gases nobles en fundidos silicatos decrece con el radio iónico, lo que resulta opuesto a la solubilidad de los gases nobles en agua (Jambon et al, 1986). Por su condición de inertes, los gases nobles desarrollan interacciones de tipo Van der Waals con dichos fundidos y parecen mostrar una "solubilidad física" preferencial (i.e. el átomo de gas noble es similar a una esfera de volumen fijo que ingresa a una red rígida). Por este motivo los átomos de un gas noble se disuelven en "espacios libres" de la estructura del fundido silicatado (Doremus, 1966). De acuerdo con varios autores (e.g. Paonita, 2005; Iacono-Marziano et al, 2010) los factores que más afectan la solubilidad de los gases nobles en fundidos silicatados son: 1) presión, 2) temperatura, 3) composición de las fases coexistentes de líquido y vapor y 4) composición del fundido.

A mayor presión, la solubilidad (definida como la relación entre la concentración de gas en masa fundida y la fugacidad del gas) disminuye y experimentos recientes indican que se alcanza una concentración umbral, al menos para Ar y Xe, en presiones muy altas entre 4 y 5 GPa. Por su parte la relación entre la composición del solvente y el radio atómico del gas noble está dada por el hecho de que en general, la solubilidad aumenta con la concentración de SiO₂ en la masa fundida, mientras que los gases nobles de radio iónico más pequeños, muestran solubilidades más altas. De hecho, con base en los estudios experimentales realizados hasta la fecha, los fundidos riolíticos muestran una mayor solubilidad de los gases nobles que los basálticos (Iacono-Marziano et al, 2010).

2.1.2 Procesos de separación de vapor

La separación de vapor de un fluido en ebullición puede ocurrir mediante dos procesos fundamentales: 1) separación de vapor de una etapa "single step" y 2) separación de vapor continua (i.e. tipo Raleigh). La

separación de vapor en etapas múltiples representa una condición intermedia. En un proceso de una sola etapa, se mantiene el equilibrio en las reacciones mientras que en la separación de tipo Rayleigh, los productos de una reacción se eliminan continuamente y el proceso se lleva a cabo hasta el final, es decir, los gases se eliminan cuantitativamente del líquido residual (Nicholson, 1993).

2.1.2.1 Fraccionamiento de destilación Rayleigh

Para el caso especial de los gases nobles, la partición del gas desde una fase líquida a una fase gaseosa (desgasificación) puede seguir la ley de fraccionamiento de Rayleigh, siempre que la fase de gas se elimine continuamente. Igualmente, también se puede considerar la situación opuesta, en la cual los gases nobles en la fase gaseosa se vuelven a disolver en el agua subterránea que previamente ha sido despojada de gases nobles, como podría ocurrir durante el contacto con una fase de CO₂ (Holland y Gilfillan, 2013). En la presente investigación se considera un sistema abierto asumiendo que el gas que se está disolviendo en el agua no está más en contacto con el gas residual.

Los procesos de fraccionamiento por disolución parcial de CO₂ en agua, pueden ser evaluados y modelados asumiendo un proceso de condensación en condiciones de equilibrio como lo expresa la ecuación de Rayleigh (1896):

$$\frac{Rv}{Rv_0} = f^{\alpha-1} \quad (3)$$

Donde: Rv_0 es la relación inicial de la composición total (por ejemplo, He/CO₂), Rv es la misma relación instantánea en la fase gaseosa residual (v), f es la fracción de la fase gaseosa residual y α es el factor de fraccionamiento determinado por la relación de solubilidad de las especies en consideración (por ejemplo, k_{He}/k_{CO_2}). La constante k_H de la Ley de Henry para las especies de gas consideradas, se calculó con base en el enfoque termodinámico propuesto por Fernández-Prini et al. (2003) así como a la “*Guía sobre las Constantes de Henry y las Constantes de distribución Vapor-Líquido para gases en H₂O y D₂O a altas temperaturas*” publicada por la Asociación Internacional de las propiedades del Agua y el Vapor (IAPWS, 2004).

De manera similar a la química de los gases, la composición isotópica del CO₂ gaseoso ($\delta^{13}C_{CO_2}$) cambia como resultado de su disolución en agua y el fraccionamiento isotópico entre el CO₂ inorgánico (CO₂(aq))

(e.g. Vogel J.C. 1970). El CO_2 (aq) se conoce como carbono inorgánico disuelto (DIC) y es igual a la suma de las especies acuosas H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} . La fracción molar de cada especie de carbono depende de la temperatura del agua y el pH. El proceso de fraccionamiento se puede modelar utilizando la ecuación de Rayleigh de la siguiente manera (Clark y Fritz, 1997):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2})_0 + \epsilon \ln(f) \quad (4)$$

Donde, $(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2})_0$ es la composición inicial de isótopos de CO_2 , f es la fracción de la fase gaseosa residual, y ϵ es el factor de fraccionamiento entre DIC y CO_2 gaseoso (CO_2 (g)). Este factor de fraccionamiento se obtiene sumando los factores de fraccionamiento de especies de carbono disueltas y CO_2 (g) teniendo en cuenta su fracción molar con respecto a DIC (Zhang et al, 1995).

2.1.3 Geotermometría

Los geotermómetros químicos constituyen la herramienta geoquímica más importante para la exploración y el desarrollo de recursos geotérmicos. Durante la fase de exploración, los geotermómetros se utilizan para estimar las temperaturas sub-superficiales (debajo de la zona de enfriamiento) que se esperan encontrar mediante la perforación, utilizando la composición química de las descargas de aguas termales y fumarolas.

Cuando se aplican estos geotermómetros, se supone invariablemente que no se producen cambios en la composición del agua junto con el enfriamiento conductivo, por lo que la ebullición se considera adiabática (D'Amore y Arnórsson, 2000).

Los supuestos necesarios para la utilización de estos geotermómetros de acuerdo con Fournier (1977) son:

1. Existe equilibrio químico fluido-mineral en profundidad.
2. La reacción de equilibrio es dependiente solo de la temperatura.
3. Los minerales y especies fluidas involucradas en las reacciones de equilibrio se encuentran presentes en cantidades adecuadas.
4. El re-equilibrio de los fluidos hidrotermales en su ascenso es despreciable o nula.

5. El efecto de procesos secundarios como dilución, mezcla o ebullición son despreciables o cuantificables y por ende corregibles.

Sin embargo, debido a las incertidumbres y posibles errores en la aplicación de estas ecuaciones, sus resultados deben usarse de forma cuidadosa (Verma y Santoyo, 1997).

Los geotermómetros acuosos pueden ser clasificados en dos grupos:

1. Geotermómetros que se basan en la variación de la solubilidad de un mineral individual dependiente de la temperatura.
2. Geotermómetros que se basan en la dependencia de la temperatura del intercambio catiónico que fija las razones de ciertos componentes disueltos.

Dentro del primer grupo, los polimorfos de sílice son ideales, ya que los otros minerales comunes requieren la evaluación de coeficientes de actividad de dos o más especies disueltas para calcular la temperatura de equilibrio entre el fluido y la roca (Fournier, 1991). A continuación se presentan las ecuaciones geotermométricas (Tabla 2) empleadas en este trabajo y discutidas más en detalle en la sección 6.4.

Tabla 2. Ecuaciones matemáticas empleadas en los cálculos geotermométricos de este estudio.

Ecuaciones	Referencia
$t^{\circ}C = \frac{1217}{\log(Na/K) + 1.483} - 273.15$	Fournier (1979)
$t^{\circ}C = \frac{855.6}{\log(Na/K) + 0.8573} - 273.15$	Truesdell (1976)
$t^{\circ}C = \left[\frac{2330}{7.35 - \log\left(\frac{K^2}{KMg}\right)} \right] - 273.15$	Nieva y Nieva (1987)
$t^{\circ}C = \frac{1112}{4.91 - \log(SiO_2)} - 273.15$	Arnórsson (1983)
$t^{\circ}C = \frac{1390}{1.75 + \log(Na/K)} - 273.15$	Giggenbach (1988)
$t^{\circ}C = \frac{4410}{14.0 + \log(K^2/Mg)} - 273.15$	Giggenbach (1988)

2.2 Isótopos estables

Cada elemento químico se caracteriza por poseer un número determinado de protones, que se denomina *número atómico* y se representa por la letra “Z”. Como los átomos son entidades eléctricamente neutras, el número atómico también indica el número de electrones. El *número másico* “A” es la suma de protones y neutrones del núcleo del átomo. Para cualquier átomo neutro, la masa de los protones más la masa de los neutrones corresponde a más del 99.94 % de la masa total del átomo expresada en unidades de masa atómica [uma]. Para representar esquemáticamente un núcleo, se escribe el símbolo del elemento y se añaden dos índices en el lado izquierdo, uno en la parte superior (A) y otro en la parte inferior (Z). La representación sería:



Sin embargo, existen átomos de un mismo elemento químico que se diferencian por la cantidad de neutrones que poseen en su núcleo, o sea sus masas. Estos átomos se denominan “*isótopos*” y dado que las propiedades químicas de un elemento dependen básicamente de la configuración electrónica, todos los isótopos tendrán un comportamiento químico similar, sin embargo las propiedades físicas, que dependen de la estructura y masa del núcleo, sí variarán, y por supuesto lo mismo ocurrirá con los compuestos en los que se encuentran dichos isótopos. El agua por ejemplo tendrá constantes físicas que serán diferentes dependiendo de los isótopos de que esté formada.

De acuerdo con su periodo de vida, los isótopos pueden ser *estables* (en los que no se observa decaimiento radiactivo) e inestables o *radiactivos*, en los que el tiempo de vida media varía desde segundos hasta miles de millones de años y donde un (isótopo padre o radioactivo) puede convertirse a otros elementos (isótopo hijo o radiogénico) mediante diferentes mecanismos de decaimiento radiactivo (e.g. α , β^- , β^+ , captura de electrones y fisión espontánea).

Los isótopos estables más estudiados en la rama de las geociencias son: $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{87}\text{Sr}$, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{35}\text{Cl}$ y $^3\text{He}/^4\text{He}$, por su gran abundancia en la atmósfera, agua y minerales formadores de roca así como por su participación en procesos geológicos en el interior y sobre la superficie de la Tierra (Craig y Fritz, 1997). Sus principales aplicaciones se encuentran en la caracterización isotópica de agua de lluvia, oceánica, magmática, glaciares, nieve, salmueras, campos geotérmicos, yacimientos minerales así como

en la evaluación de cambios climáticos, intemperismo, diagénesis, contaminación cortical y actividad orgánica entre otras (Hoefs, 2009).

2.2.1 Fraccionamiento isotópico

La partición de los isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia con razones isotópicas diferentes, se denomina fraccionamiento isotópico (Hoefs, 2015). Los dos procesos fundamentales que generan fraccionamiento son:

1. Reacciones de intercambio isotópico.
2. Procesos cinéticos.

Las reacciones de intercambio isotópico incluyen procesos con mecanismos fisicoquímicos muy diferentes. Aquí, el término intercambio isotópico se usa para todas las situaciones en las que no hay una reacción neta, pero en la que la distribución de isótopos cambia entre diferentes sustancias químicas, entre diferentes fases o entre moléculas individuales.

Por su parte, los procesos cinéticos dependen principalmente de las diferencias en las velocidades de reacción de las moléculas isotópicas y se asocian con procesos incompletos y unidireccionales como evaporación, reacciones de disociación, difusión y reacciones mediadas biológicamente (e.g. fotosíntesis, procesos bacterianos).

La magnitud del fraccionamiento isotópico depende de una serie de factores internos y externos. Los factores internos son relativos al propio isótopo o a la molécula o fase en la que va a entrar (e.g. energía vibratoria, valencia, tipo de enlace) mientras los factores externos controlan el fraccionamiento. Entre ellos podemos mencionar la temperatura que tiene un control muy importante y la presión, de importancia menor (Hoefs, 2015).

2.2.1.1 Factor de fraccionamiento (α)

El factor de fraccionamiento isotópico α , es la razón entre razones isotópicas de diferentes especies o fases de un sistema. En el equilibrio, α está relacionado a la constante de equilibrio K para el intercambio isotópico entre 2 sustancias (Bigeleisen, 1965), mediante la siguiente relación general:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (5)$$

Donde: R es la relación entre el isótopo pesado y el ligero y A y B indican la fase a la cual se refiere R. Los valores de α son muy próximos a la unidad y generalmente están comprendidos entre 1,0000 y 1,0090 y se suelen expresar dando únicamente el valor que ocupa la tercera cifra decimal. Si el fraccionamiento se repite n veces, al cabo de esa n veces el factor de fraccionamiento es α^n . Si los isótopos están distribuidos al azar en todas las posibles posiciones atómicas en los compuestos medidos entonces α se relaciona con la constante de equilibrio k según la expresión $\alpha^n = k$, siendo n el número de átomos intercambiados.

El grado de fraccionamiento isotópico puede ser expresado a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (6)$$

2.2.1.2 Factores internos y externos de fraccionamiento.

Factores Internos:

Masa del propio isótopo y energía vibratoria de la molécula en la que entra: Dos moléculas idénticas tienen distinta energía vibratoria y por tanto se comportan de manera distinta. La energía interna de una molécula en un gas puede describirse en términos de:

- energía electrónica (energía de los electrones respecto a los otros electrones y al núcleo).
- energía traslacional (debida al movimiento lineal de los átomos de las moléculas).
- energía rotacional.
- energía vibratoria.

La energía interna de una molécula en un sólido o en un líquido se relaciona con la frecuencia vibratoria de los enlaces entre el átomo y los "ligandos" adyacentes.

Factores externos

Factor temperatura: El fraccionamiento que ocurre en las reacciones depende de la temperatura puesto que las diferencias de energía vibratoria entre dos moléculas con distintos isótopos del mismo elemento también dependen de la temperatura. La energía de una molécula aumenta con la temperatura, de

modo que a temperaturas altas las diferencias de energía entre las dos moléculas son más pequeñas y el fraccionamiento es también menor.

Factor presión: Como los cambios relativos al volumen en las reacciones de intercambio isotópico son muy pequeños (excepto en el caso del hidrógeno) la presión tiene un efecto muy pequeño. Esto es importante porque las reacciones de intercambio isotópico pueden investigarse a altas presiones donde los ritmos de reacción son más rápidos y así se pueden extrapolar los resultados a presiones más bajas.

Para el caso de los isótopos estables el fraccionamiento isotópico se puede estudiar por las siguientes causas:

1. Porque son elementos ligeros ($Z < 16$ y $A < 40$). Por eso el fraccionamiento isotópico que tiene un elemento es mayor cuanto menor es su número atómico, ya que cuanto mayor sea la diferencia relativa de las masas tanto mayor va a ser la diferencia entre las propiedades termodinámicas. Por ejemplo entre el $\delta^1\text{H}$ y el $\delta^2\text{H}$ hay mayor diferencia en su comportamiento que entre el $\delta^{16}\text{O}$ y el $\delta^{18}\text{O}$. Las fracciones de isótopos son especialmente grandes para los elementos ligeros (hasta un número de masa de aproximadamente 40). El desarrollo reciente de las técnicas analíticas han abierto la posibilidad de detectar pequeñas variaciones en los elementos con números de masa mucho más altos. De hecho, el elemento más pesado para el cual se han reportado variaciones naturales es el talio con isótopos de masas 203 y 205 (Rehkamper y Halliday, 1999).
2. Porque tienen isótopos. Otros elementos ligeros (e.g. F, Na, y P) no pueden sufrir fraccionamiento isotópico porque solo tienen un isótopo estable. En este caso se habla de elementos monoisotópicos.
3. Son abundantes en la naturaleza y constituyen una porción importante de los materiales terrestres más comunes. El oxígeno, en particular, constituye el 47 % de la corteza (en peso) y cerca del 92 % en volumen.
4. Participan en la mayoría de los procesos geoquímicos que tienen lugar en la superficie de la Tierra, hidrósfera y atmósfera.
5. Los elementos C, N y S existen en más de un estado de oxidación, por lo que pueden participar en procesos que ocurran en variadas condiciones redox.

2.2.2 Estándares isotópicos

En la isotopía, se usan estándares isotópicos de referencia, cuya composición es conocida (Tabla 3), lo que permite realizar una comparación entre la muestra en estudio y dicho estándar. No obstante, debido a los costos de los estándares internacionales, la mayoría de los laboratorios preparan sus propios estándares internos.

Tabla 3. Isótopos ambientales y sus estándares de referencia.

Isótopos	Estándar de Referencia	Siglas	Abundancia	Notación
¹ H	Vienna Standard Mean Ocean Water	VSMOW	99.985	δD
² H			0.015	
¹⁶ O	Vienna Standard Mean Ocean Water Pee Dee Belemnita formation	VSMOW PDB	99.759	δ ¹⁸ O
¹⁷ O			0.037	
¹⁸ O			0.204	
¹² C	Pee Dee Belemnita formation	PDB	98.892	δ ¹³ C
¹³ C			1.108	
³ He	Aire	Ra	0.0001	³ He/ ⁴ He
⁴ He			99.999	

*Tomado de Craig y Fritz (1997)

En la isotopía de oxígeno y deuterio el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) desarrolló el estándar de referencia SMOW “*Standard Mean Ocean Water*”. Dicho patrón considera isotópicamente el agua de mar con valores de δD y δ¹⁸O igual a cero (Epstein y Mayeda, 1953; Craig, 1961). Debido al agotamiento del estándar, Craig (1961) creó el estándar VSMOW “*Vienna Standard Mean Ocean Water*” que se usa en la actualidad.

Para los isótopos analizados en este trabajo (i.e. oxígeno, deuterio y carbono) se usa la notación delta (δ) que representa la desviación isotópica de una muestra desconocida con respecto a un estándar de referencia (e.g. VSMOW, PDB) reportadas en partes por mil (‰). Esta notación se expresa de la siguiente forma:

$$\delta = \frac{R_{(muestra)} - R_{(estándar)}}{R_{(estándar)}} * 1000 \quad (7)$$

De modo que si la muestra tiene:

- Un valor δ positivo implica que en la muestra hay mayor concentración del isótopo pesado correspondiente (e.g. δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) con respecto al estándar empleado. De aquí en lo adelante referido como enriquecido o pesado.
- Un valor δ negativo implica que en la muestra hay mayor concentración del isótopo pesado con respecto al estándar empleado. De aquí en lo adelante referido como empobrecido o ligero.

2.2.3 Isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}O$) e hidrógeno (δD)

El estudio de la composición isotópica de δD y $\delta^{18}O$ de las aguas de precipitación, superficiales, subterráneas y geotérmicas así como de las causas de sus cambios espaciales y temporales, ha facilitado en las últimas décadas el conocimiento del funcionamiento general del ciclo hidrológico (Dansgaard, 1964; Rozanski et al, 1993; Mook, 2001). A partir a los trabajos de Craig, (1961) se definió la tendencia que rige la procedencia meteórica de las aguas en todo el mundo (Figura 5), lo que ha permitido comprobar el proceso de fraccionamiento isotópico que ocurre durante la evaporación y la precipitación. La variación en la composición de $\delta^{18}O$ y δD de dichas aguas, fue definida por dicho autor como la Línea Mundial de Aguas Meteóricas y responde a la siguiente ecuación:

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10 \quad (8)$$

La pendiente de esta recta está controlada por la relación entre los factores de fraccionamiento isotópico del $\delta^{18}O$ y el δD durante la condensación, dependientes principalmente de la temperatura (Dansgaard, 1964). El punto de corte de la ordenada al origen de esta recta (δD), está controlado principalmente por la humedad relativa del aire durante el proceso de fraccionamiento cinético desde la superficie oceánica. El valor de 10 ‰ se corresponde con una humedad relativa algo superior al 85 %, representativa de la formación de vapor de agua a escala global en las franjas subtropicales. Por esto la Línea Meteórica Mundial tiene un exceso de deuterio ($d = \delta D - 8 * \delta^{18}O$) del 10 ‰ (Gat y Dansgaard, 1972). La composición isotópica de estas aguas meteóricas está afectada por factores climáticos y geográficos (e.g. latitud, continentalidad, altitud y temperatura) (Craig, 1961).

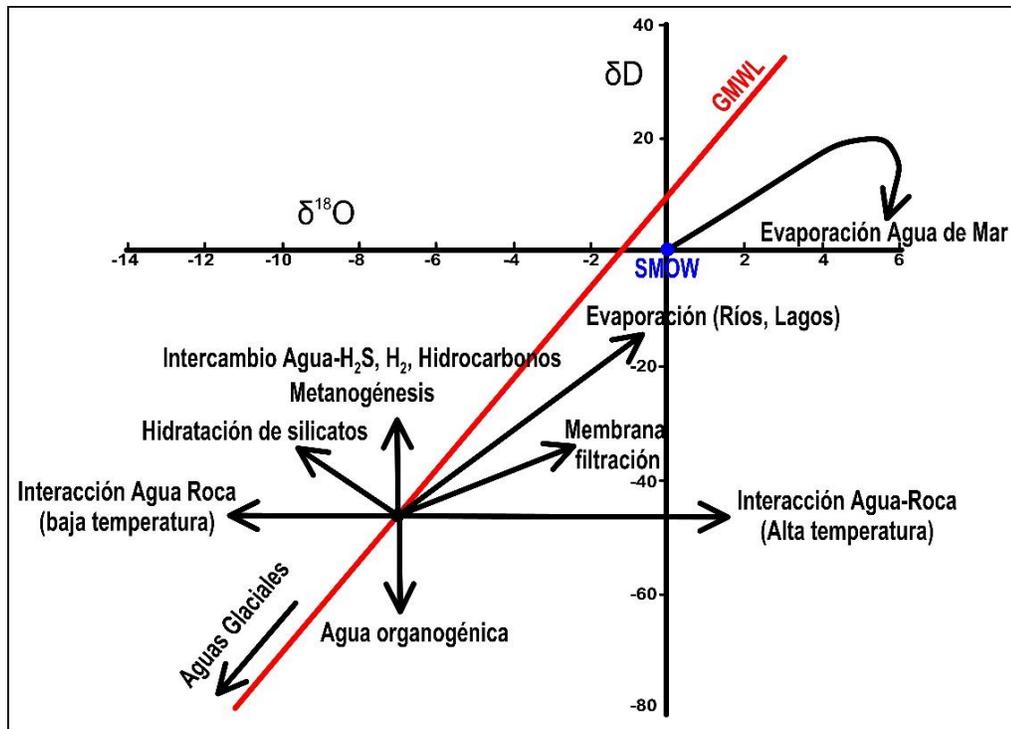


Figura 5. Gráfico $\delta^{18}\text{O}$ vs δD representando los principales procesos de fraccionamiento isotópico. En el gráfico: SMOW-Standard Mean Ocean Water, GMWL-Línea Mundial de Aguas Meteoricas. La dimensión de las flechas indica la magnitud del proceso. Modificado de Skuce (2014).

En la Figura 5 se pueden observar los principales procesos que ocasionan el fraccionamiento isotópico en el sistema $\delta^{18}\text{O}$ - δD . La magnitud de estos fraccionamientos son controlados mayormente por factores como la temperatura, relación agua-roca, intercambio isotópico y cinético entre otros. Procesos secundarios no representados en la figura también pueden modificar la composición isotópica de una muestra determinada. Estos incluyen la mezcla de diferentes masas de agua, procesos diagenéticos, procesos de disolución-precipitación y condiciones redox entre otros (Horita, 2005).

En ambientes geotermales el proceso más importante es la interacción agua-roca, identificado a través del “desplazamiento geotermal de $\delta^{18}\text{O}$ ” (Figura 5). Este proceso experimenta una tendencia paralela al eje de las abscisas lo que comúnmente es atribuido al intercambio isotópico a altas temperaturas (mayores a 150 °C) entre aguas meteoricas y las rocas que están enriquecidas en $\delta^{18}\text{O}$. Sin embargo, tales cambios no se ven reflejados en el deuterio según Giggenbach (1991) por las siguientes causas: a) los minerales de la roca contienen poco hidrógeno y b) la razón agua/roca usualmente es relativamente alta y consecuentemente, el hidrógeno de los minerales de la roca no representa una fracción significativa del hidrógeno total del sistema agua-roca, el cual es dominado por el vapor. Solamente en casos aislados con elevados contenidos de metano u otros hidrocarburos, puede

observarse intercambio isotópico del hidrógeno, en cuyo caso, los puntos se desplazan en sentido perpendicular al indicado para el oxígeno (Figura 5). Se considera que grandes desplazamientos del isótopo de oxígeno serán indicativos de bajas proporciones de agua reaccionando con rocas a altas temperaturas, por lo que el equilibrio es fácilmente alcanzable. Los pequeños desplazamientos son interpretados como grandes proporciones de agua meteórica circulando por el sistema reaccionando con la roca (Stewart, 1978).

Además del proceso antes descrito, otros dos procesos comunes en ambientes geotermales, muestran una tendencia hacia la parte derecha de la Línea Global de las Aguas Meteóricas (Giggenbach, 1991b). El primero es la mezcla con aguas de diferente origen (e.g. marina, connata, andesítica, metamórfica y magmáticas o juveniles) que hasta la fecha han sido sugeridas por múltiples autores (e.g. Craig, 1961; Sheppard et al, 1969; Taylor, 1979; Giggenbach et al, 1992). El segundo es la ebullición y posterior separación de la fase vapor (Giggenbach y Stewart, 1982; Truesdell et al, 1977).

2.2.4 Isótopos de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

El estroncio posee cuatro isótopos que existen naturalmente: ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr y ^{84}Sr , todos estables, con abundancias isotópicas de aproximadamente 82.53%; 7.04%; 9.86% y 0.56%, respectivamente. La abundancia de los isótopos de estroncio es variable en función de la formación de ^{87}Sr radiogénico por decaimiento natural del ^{87}Rb . Por esta razón, la composición isotópica del estroncio en una roca o mineral que contiene rubidio depende de la edad y de la razón Rb/Sr de la roca o mineral. El ^{87}Rb es radioactivo y decae a ^{87}Sr estable por la emisión de una partícula beta negativa como lo muestra la siguiente ecuación:



donde β^- representa la emisión de un electrón, U un antineutrino y Q la energía de decaimiento (0.275 MeV). La vida media del ^{87}Rb es igual a $T_{1/2} = 49.76 \cdot 10^9$ años (Nebel et al, 2011). Con el objetivo de corregir el fraccionamiento isotópico y así obtener exclusivamente las variaciones en la componente radiogénica las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{88}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ se normalizan a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$.

2.2.4.1 Evolución del Sr en la Tierra y en el océano

El modelo de evolución isotópica de Sr considera que inicialmente la Tierra tuvo una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ homogénea (valor primordial). Esta relación se conoce por estudios en meteoritos, siendo los basaltos acondríticos (diferenciados) conocidos como BABI (Basaltic Achondrite Best Initial) los más adecuados para definir la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ primordial de la Tierra debido a que tienen más Rb que los meteoritos condríticos. Dicha composición se obtuvo a partir de una isócrona, cuyo valor inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.69908 es BABI (Faure y Mensing, 2005). La pendiente de esta isócrona da una edad ligeramente más joven que el sistema solar ya que representan un evento de diferenciación posterior.

Debido a la diferenciación de la Tierra, formando rocas con gran variedad en Rb/Sr, los valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se volvieron cada vez más diversos (e.g. núcleo-manto-corteza, fusión-cristalización, procesos orogénicos), debido a que el incremento del isótopo radiogénico es más lento o más rápido dependiendo de la razón entre Rb y Sr en la fuente. La evidencia de este fenómeno está conservada en la razón inicial de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de cada roca ígnea, proporcionando así información acerca de su historia geológica y su origen en la Tierra.

En los océanos, el volumen de estroncio que entra es derivado de rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas que sufrieron intemperismo químico en los continentes. Sin embargo, también entran aportes de Sr procedentes del volcanismo existente en las dorsales y el hidrotermalismo de los pisos oceánicos (Davis et al, 2003). Los océanos, con una salinidad promedio de 35 ‰, contienen alrededor de ~8 ppm de Sr (Faure y Mensing, 2005), siendo este uno de los elementos traza más abundantes. La composición química del agua es controlada por el balance de entradas y salidas de cada elemento.

De acuerdo con Brass y Turekian (1972), la concentración de Sr se relaciona con la salinidad del agua de mar a más de 1,500 m de profundidad de la siguiente manera: $\text{Sr}_{(\text{ppm})} = 0.221 \pm 0.001 \times \text{salinidad } (\text{‰})$ para el Océano Atlántico y $\text{Sr}_{(\text{ppm})} = 0.220 \pm 0.002 \times \text{salinidad } (\text{‰})$ para el Océano Pacífico. El tiempo que permanece el estroncio en los océanos es de aproximadamente 5 Ma, de acuerdo con Goldberg (1965) y Taylor y McLennan (1985), un tiempo considerable, si se compara con la tasa de mezclas de las aguas oceánicas (aproximadamente 10^3 años). Sin embargo, es preciso aclarar que han existido variaciones ligeras durante ese lapso de tiempo, lo cual ha permitido determinar la edad de sedimentos marinos químicos con precisión de hasta 0.1 Ma (McArthur et al, 2012).

El estroncio es removido de los océanos por la co-precipitación de iones de Sr^{2+} con carbonato de calcio. La concentración de estroncio en el carbonato de calcio depende de la composición química de la fase en precipitación, de la razón molar del Sr^{2+} para Ca^{2+} en el agua, de la temperatura y de otros factores tales como la concentración de sales disueltas y efectos biológicos. La razón molar de Sr^{2+} para Ca^{2+} en la fase sólida está relacionada con la de la fase líquida por el coeficiente de distribución. Isotópicamente, la presente razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua oceánica es constante en todo el mundo (0.70918 ± 0.00003 ; Faure y Mensing, 2005), valor obtenido a través de una compilación de las razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ promedio en muestras de agua de mar y carbonatos marinos (biogénicos e inorgánicos) modernos reportados en numerosos estudios.

2.2.5 Isótopos de carbono

El carbono es el cuarto elemento más abundante del sistema solar. Está presente en la materia orgánica, los carbonatos, el grafito, los diamantes en su forma de CO_2 , CO y en gases de hidrocarburos como el metano (Faure y Mansing, 2005). El carbono tiene 3 isótopos: carbono 12 (^{12}C), carbono 13 (^{13}C) y carbono 14 (^{14}C). Tanto el ^{12}C como el ^{13}C son estables y el ^{14}C es radioactivo y cosmogénico. De todo el carbono que hay en el planeta el 98.89 % es ^{12}C y solo el 1.107 % es ^{13}C , mientras que la abundancia de ^{14}C en la naturaleza es inferior al 0.01% (Craig, 1953).

Por convención se define la composición de los isótopos estables de carbono de un compuesto como la proporción entre el isótopo pesado sobre el isótopo ligero (i.e. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) de dicho compuesto (Fry, 2007). Por razones prácticas la composición isotópica de carbono de un compuesto se reporta como valores δ , que representan las desviaciones relativas en la composición isotópica de la muestra respecto a la composición isotópica del estándar Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) (Coplen, 1995), reportadas en partes por mil (‰):

$$\delta = \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{Muestra}) - ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{PDB})}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}(\text{PDB})} * 1000 \quad (10)$$

Debido a sus diferentes masas atómicas, el ^{12}C y el ^{13}C tienen diferentes propiedades termodinámicas y cinéticas, lo cual provoca que el valor $\delta^{13}\text{C}$ de un compuesto cambie en la transición de este compuesto de un estado físico a otro o como consecuencia de reacciones químicas en la formación de compuestos. Debido a esto, la isotopía del carbono involucra un amplio rango de fraccionamientos en dependencia de las diferentes fuentes y procesos donde este elemento está involucrado (Clark y Fritz, 1997) (Figura 6). De ahí que el valor $\delta^{13}\text{C}$ para los carbonatos marinos esté cercano a $0 \pm 1 \text{‰}$ muy diferente al rango de valores reportados para la materia orgánica (-20 a -25 ‰; Meyers, 1994), la atmósfera (-7.7 ‰; Clark y Fritz, 1997) o los carbonos provenientes del manto superior muestreados a partir de sitios MORB (-4 a -9 ‰; Javoy et al, 1986; Sano y Marty, 1995). Otros reservorios importantes de carbono involucran el metano ($-90 < \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} < -30 \text{‰}$; Schoell, 1980), las plantas C3 y C4 (difieren en sus mecanismos de respiración), el carbono inorgánico disuelto "CID", el petróleo y el carbón mineral (Figura 6).

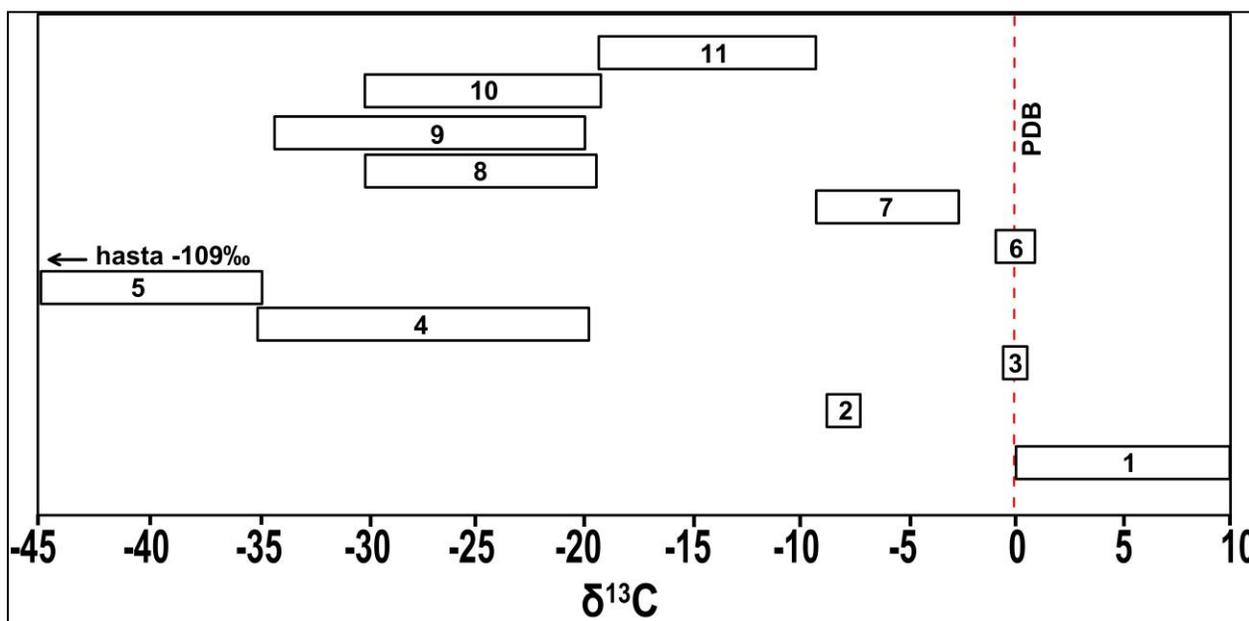


Figura 6. Principales procesos de fraccionamiento de los isótopos de carbono " $\delta^{13}\text{C}$ ". En la figura: 1-Reducción bacteriana de CO_2 a CH_4 , 2- CO_2 atmosférico, 3-Carbono Inorgánico Disuelto (CID), 4-Metano termogénico, 5-Metano Biogénico, 6-Carbonatos marinos, 7- CO_2 proveniente de sitios MORB, 8-Petróleo, 9-Carbón natural, 10-Plantas C3 y 11-Plantas C4. La línea discontinua representa el valor del estándar VPDB ($\sim 0 \text{‰}$). Los rangos de $\delta^{13}\text{C}$ mostrados en esta figura han sido tomados de Schoell (1988), Welhan (1988), Clark y Fritz (1997), Whiticar (1999) y Mook (2001).

2.2.5.1 Isotopía del $\delta^{13}\text{C}$ en el Carbono Inorgánico Disuelto "CID" y el Carbono Orgánico Particulado "COP"

El CID o ΣCO_2 representa el grupo más grande del ciclo del carbono en los océanos y se produce como resultado de la difusión del CO_2 (g) del agua de mar formando cuatro especies principales (i.e CO_2 (aq),

H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) (Clark y Fritz, 1997). Este conjunto es en gran parte HCO_3^- (95%), CO_3^{2-} (5% de carbono) y CO_2 disuelto (<1% de carbono) (Anderson y Arthur, 1983; Galimov, 1985; Zhang et al, 1995). Isotópicamente, el CID en el océano tiene un valor de $\delta^{13}\text{C}$ cercano a 0 ‰ (Clarke y Fritz, 1997), sin embargo, disímiles procesos de fraccionamiento que ocurren durante el intercambio de CO_2 entre la atmósfera y el océano así como durante la producción de materia orgánica generan variaciones espaciales y temporales de dichos valores (Turner y Fritz, 1983; Kroopnick, 1985; Schmittner et al, 2013).

Por su parte, el Carbono Orgánico Particulado (COP) está compuesto por material vivo (e.g. phytoplankton, zooplankton, bacterias) y detritus. El COP es importante en el ciclo del carbono y es la vía principal por la cual el carbono orgánico formado a través de la fotosíntesis en las capas superficiales de los océanos se transfiere a capas oceánicas más profundas donde puede ser secuestrado. Valores cercanos a -20 ‰ caracterizan el COP en los océanos hacia las bajas y medias latitudes (e.g. 40°N y 40°S), siendo más ligero hacia las altas latitudes (Hofmann et al, 2000).

2.2.5.2 Isotopía del $\delta^{13}\text{C}$ en gases (CO_2 y CH_4)

Como se mencionó anteriormente en la sección 2.1 el CO_2 es después del vapor de agua la especie principal de los sistemas geotermales fundamentalmente de alta temperatura y junto con el CH_4 ambos gases son útiles en el estudio del manto, la corteza y la atmósfera. En los ambientes geotermales los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del dióxido de carbono están usualmente en el rango de valores entre -8 a -3 ‰, muy similares a los reportados para el CO_2 proveniente del manto superior (-4 a -9 ‰; Javoy et al, 1986). Generalmente se usa el valor medio de -6.5 ‰ para dicha fuente (Sano y Marty, 1995) (Figura 6).

Otra fuente importante del carbono es el metano, muy común también en sistemas geotermales. Isotópicamente se han identificado dos orígenes principales para el metano, uno *Biogénico* y otro *Abiogénico* (Figura 7). El metano biogénico es a su vez subclasificado en Microbial (i.e. producido a partir de procesos bacterianos a baja temperatura) y Termogénico (i.e. producido a partir de la degradación térmica de la materia orgánica) (Schoell, 1988; Horita y Berndt, 1999). El metano biogénico "Microbial" es producido por la reducción del CO_2 mediante la reacción ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) y mediante la acetato fermentación por la reacción ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$). La reducción por CO_2 depende estrechamente del suministro de H_2 mientras el proceso de acetato fermentación está limitado por la cantidad de acetato disponible (Whiticar, 1986). Ambas reacciones ocurren principalmente en sistemas marinos y lacustres

(Fenchel y Blackburn, 1979). Aparte de estos dos tipos de metano, en las últimas décadas se ha reconocido la existencia de un metano de tipo abiogénico con una composición isotópica más pesada que los anteriores (Welhan y Craig, 1983).

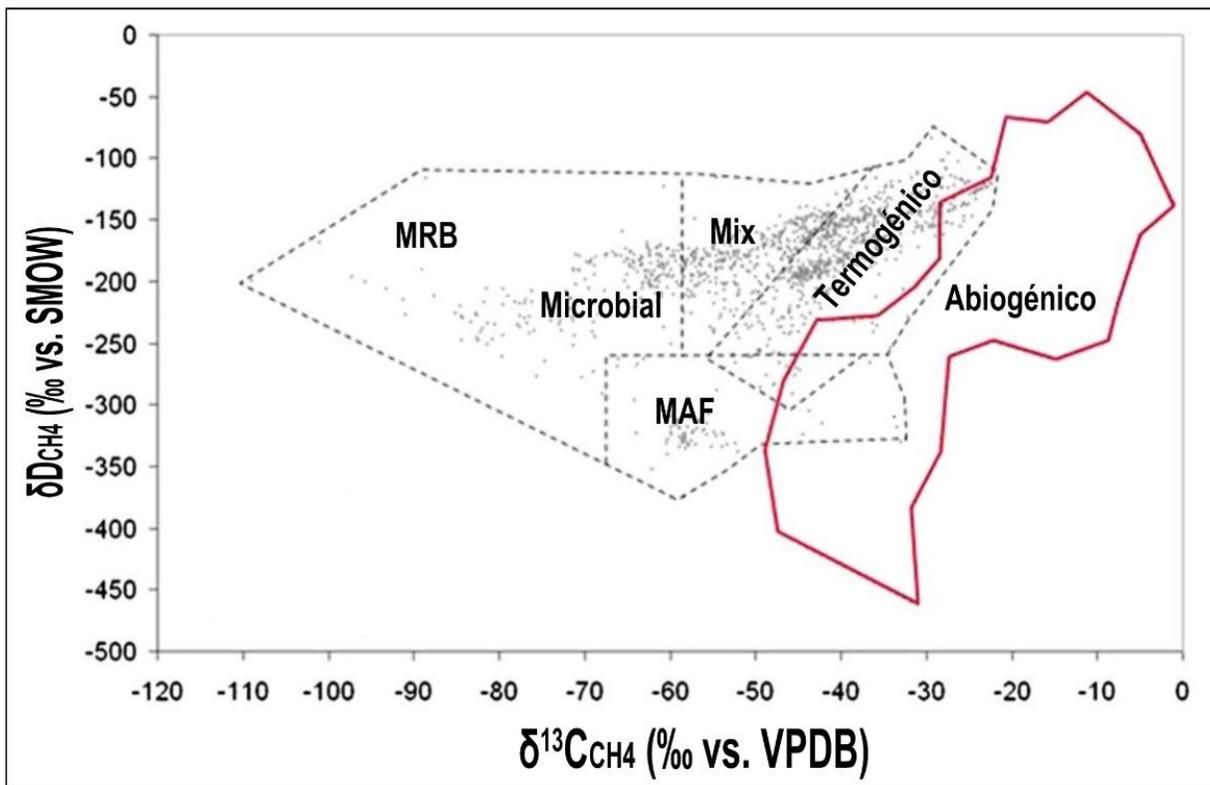


Figura 7. Fuentes biogénicas y abiogénicas del metano. En la figura: MRB-Metano microbioal por reducción bacterial, MAF-Metano microbioal por procesos de acetato-fermentación, MIX-Mezcla entre metano microbioal y termogénico. Figura modificada de Etiope y Sherwood-Lollar (2013).

El metano abiogénico es producido a partir de varias reacciones químicas que involucran especies gaseosas (principalmente H_2 y CO) bajo diferentes rangos de temperatura con ausencia de compuestos orgánicos (Etiope y Sherwood-Lollar, 2013) (Figura 7). En la identificación de los diversos tipos de metano, aparte de las firmas isotópicas $\delta^{13}C_{CH_4}$ y δD_{CH_4} también se usa el “Parámetro Bernard” (Bernard et al, 1978), expresado a partir de la relación $C1/(C2+C3)$ donde; C1 representa la composición química del metano mientras C2 y C3 representan la composición química del etano y propano respectivamente. Más detalles sobre este tema en la sección 5.2.4.

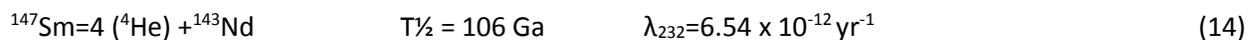
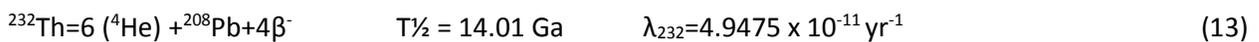
2.2.6 Isótopos de gases nobles (He, Ne, Ar)

Los isótopos de gases nobles representan excelentes trazadores del origen y migración de volátiles en la corteza terrestre, el manto y la atmo-hidrosfera (e.g. Kurz y Jenkins, 1982; Moreira y Alegre, 1998; Graham, 2002; Rizzo et al, 2015, 2016). La utilidad de los gases nobles como trazadores geoquímicos radica en los siguientes aspectos:

1. Son químicamente inertes, por lo que son insensibles a procesos de fraccionamiento químico.
2. Cubren un ancho rango de masas.
3. Grandes contrastes isotópicos entre los diferentes reservorios terrestres (e.g. manto, corteza y atmósfera; Hilton y Porcelli, 2003).
4. Como el helio sufre un escape gravitacional de la termósfera y tiene un tiempo de residencia atmosférica de 1 a 10 millones de años, no es reciclado hacia el interior de la Tierra mediante los procesos de la tectónica de placas, lo que hace que altas relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ sean trazadores inequívocos del manto (Lupton, 1983).

Mientras el ^3He es considerado primordial, el ^4He es mayormente radiogénico y es producido por el decaimiento de U, Th y Sm. La producción de ^3He y ^4He también se produce por reacciones nucleares de Li ($^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He}$), con neutrones producidos por reacciones α con Mg, O y Si (White, 2015).

El ^4He producido por la desintegración radiactiva tipo alfa (partícula sinónima de ^4He) de uranio, torio y samario en la que se producen núcleos de helio mediante las siguientes series de decaimiento:



De acuerdo con las series de decaimiento de ^{238}U produce 8 partículas ^4He , ^{235}U produce 7 y ^{232}Th produce 6. Esta descomposición representa ~80 % de la producción de calor en la Tierra, con el restante ~20 % producido a partir del decaimiento del ^{40}K .

La fuente terrestre más importante de ^3He es la desgasificación del interior de la Tierra. La presencia de este ^3He en los materiales derivados del manto tiene profundas implicaciones; significa que la Tierra todavía está desgasificando los volátiles que quedaron atrapados en el momento de su acreción hace más de 4500 Ma (Graham, 2002). La relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ es comúnmente normalizada a esta misma relación en la atmósfera, la cual es igual a $1.39 \cdot 10^{-6}$ (Mamyrin et al, 1970; Clarke et al, 1976; Sano et al, 2008; Mabry et al, 2013). Este valor es denominado “Ra” y es el estándar de referencia para comparar las diversas fuentes de helio. El cálculo se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\frac{R}{Ra} = \frac{^3\text{He}/^4\text{He} (\text{muestra})}{^3\text{He}/^4\text{He} (\text{aire})} \quad (15)$$

La isotopía del helio está estrechamente relacionada con varios reservorios (e.g. atmósfera, corteza y manto; Figura 8). Geoquímicamente, la corteza continental está caracterizada por valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 0.01 a 0.05 Ra (Morrison y Pine, 1955). Valores más altos que la corteza típica indican una contribución mantélica (Ozima y Podosek, 1983). Se plantea que las dos fuentes principales de helio derivado del manto son los Basaltos de Dorsal Centro Oceánica (MORB) y los Basaltos de Islas Oceánicas (OIB). La fuente de los MORB proviene del manto superior mientras la fuente de los OIB del manto superior.

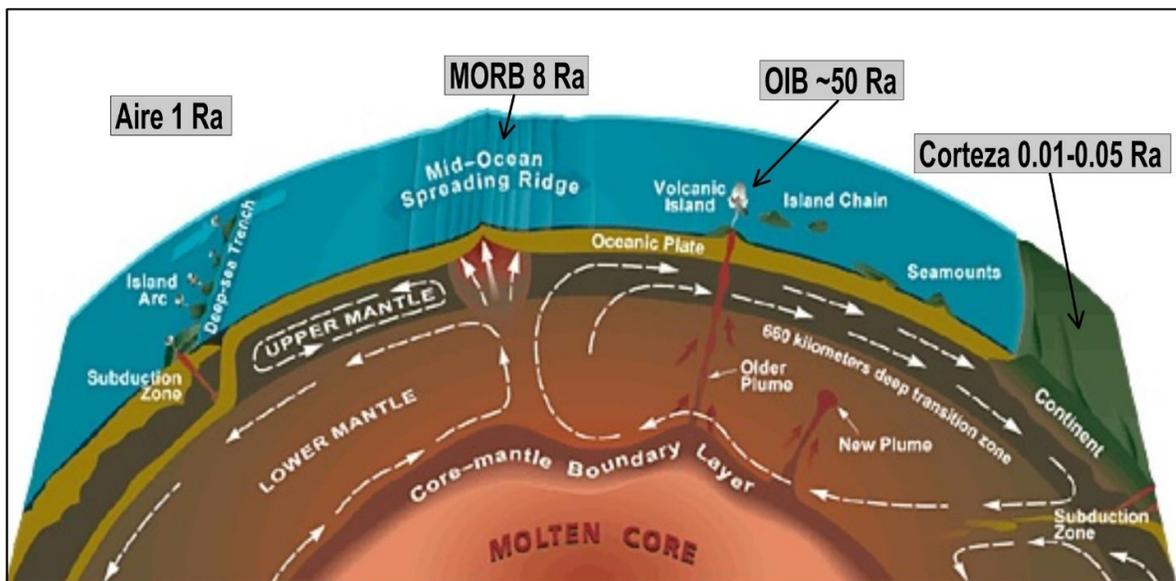


Figura 8. Reservorios del Helio y su relación con la teoría de la tectónica de placas.

Los MORB y los OIB tienen diferentes razones isotópicas de gases nobles. Estudios previos (e.g. Kurz y Jenkins, 1981; Kurz et al, 1982b) demostraron que los basaltos tipo MORB son bastantes homogéneos en cuanto a la relación isotópica de helio (i.e. R/Ra) con valores de 8 ± 1 Ra (Farley y Neroda, 1998; Graham, 2002, Figura 9). Este reservorio es llamado generalmente “depleted mantle” ó manto empobrecido debido a que posee bajas concentraciones de elementos incompatibles como U y Th que se eliminan mediante fundidos o fluidos y bajos índices isotópicos como el $^{86}Sr/^{86}Sr$. Sin embargo, esta homogeneidad no es observada en los basaltos OIB, cuyos valores $^3He/^4He$ superponen parcialmente los rangos de MORB hasta valores cercanos a los 50 Ra (Allegre et al, 1995; Stuart et al, 2003; Jackson et al, 2017) (Figura 9). A este fenómeno se le ha llamado en el mundo científico como la “Paradoja del Helio” (Anderson, 1998), que parte de la hipótesis de un manto superior desgasificado y un manto inferior menos desgasificado, considerado más primitivo (Allégre et al, 1983; Zhang y Zindler, 1989; Farley y Neroda, 1998; Graham, 2002).

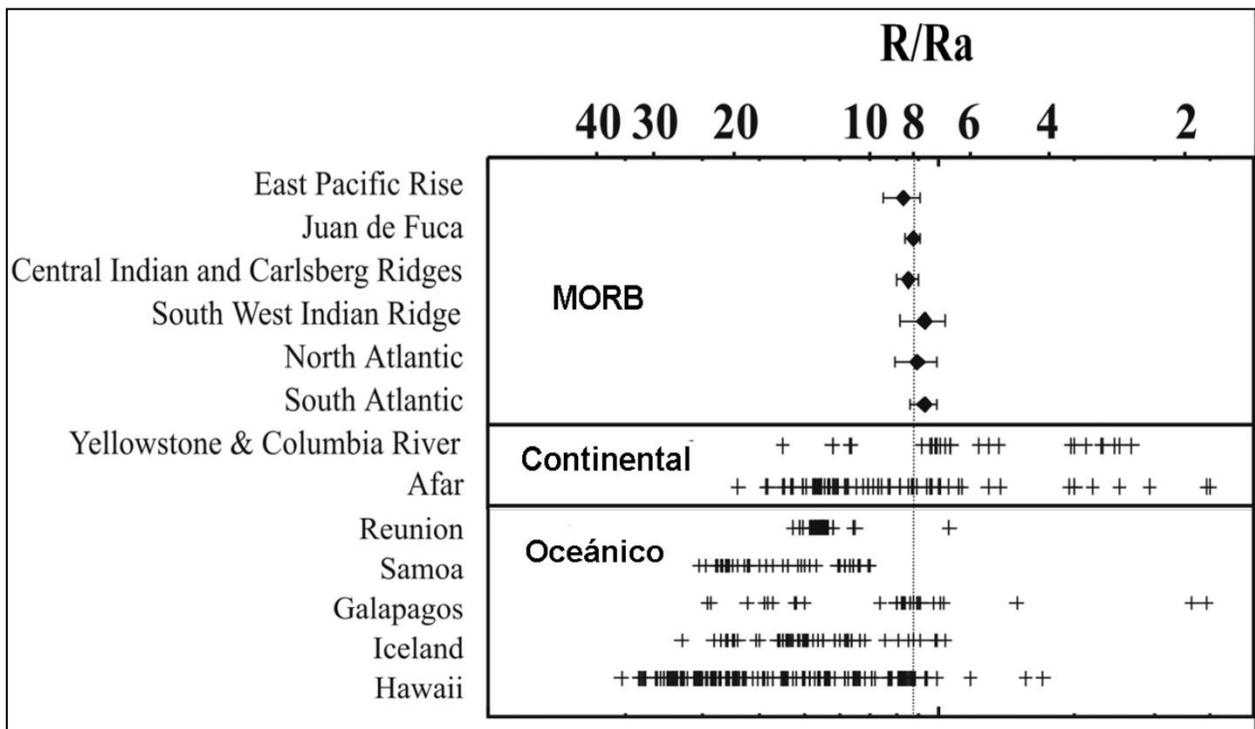


Figura 9. Compilación de isótopos de helio en algunos ambientes geodinámicos. Modificado de Porcelli y Vallentine (2002).

La interpretación clásica de esta dicotomía (i.e. variabilidad de valores $^3He/^4He$ en OIB) es que dicho reservorio contiene una cantidad variable de material reciclado con una alta relación $U+Th/^3He$, que podría producir bajos valores $^3He/^4He$. Por el contrario, bajas tasas $U+Th/^3He$, típicas del manto inferior, generaría altos valores $^3He/^4He$ en comparación con MORB (Moreira y Kurz, 2013).

Otra controversia en torno a la llamada paradoja del helio, está relacionada con el hecho de que en OIB se esperarían altas concentraciones absolutas de isótopos primordiales en comparación con MORB, sin embargo este detalle no es observado (Moreira y Sarda, 2000). Esta variabilidad química en ambas fuentes se puede explicar mediante diferentes controles de desgasificación que permiten la preservación de un componente del manto primordial dentro de la fuente de OIB. La desgasificación en desequilibrio en un sistema abierto puede variar la relación He/Ne y He/Ar al alterar la solubilidad de los gases nobles en la masa fundida mediante la adición de H₂O y CO₂. Por lo tanto, la mayor concentración de H₂O y CO₂ en las muestras de OIB puede provocar un mayor grado de desgasificación de gases nobles pero mantienen inalterada la firma ³He/⁴He primordial (Gonnermann y Mukhopadhyay, 2009).

Otro gas noble de relevancia en el estudio isotópico del manto, la corteza y la atmósfera es el neón. El neón tiene tres isótopos estables (²⁰Ne, ²¹Ne y el ²²Ne) con abundancias de 90.5 %, 0.268% y 9.23 % respectivamente (Nier, 1950). Todos estos isótopos son producidos de forma nucleogénica a partir de la nucleogénesis del sistema solar mediante las reacciones ¹⁸O (α,n) ²¹Ne y ²⁴Mg (α,n) (Ozima y Podosek 2002). La producción de ²⁰Ne y ²²Ne es prácticamente despreciable en el manto terrestre (Yatsevich y Honda, 1997), con valores muy similares para el manto superior (~12.5; Farley y Poreda, 1993) y el manto inferior (~13; Honda et al, 1991, Yokochi y Marty, 2004). Estas firma sugieren la composición de neón primitiva; un valor cercano a la composición isotópica del sistema solar (Ballentine et al, 2005; Moreira et al, 1998; Sarda et al, 1988), obtenida en la misión espacial Génesis (13.78 ± 0.03 (1σ); Heber et al, 2009). Este hecho presupone que el origen del neón en el manto proviene del viento solar (e.g. Moreira, 2013). Por su parte la relación ²⁰Ne/²²Ne de la atmósfera es 9.78 ± 0.03 (Sano et al, 2013).

Otra relación isotópica importante es ²¹Ne/²²Ne que es en parte una función de la relación U-Th/Ne en el manto. Altos valores U-Th/Ne conducen a una mayor producción de ²¹Ne/²²Ne a través de la producción nucleogénica, de esta manera el manto superior que es más nucleogénico posee valores ²¹Ne/²²Ne=0.056 (Sarda et al, 1988) en comparación con el manto inferior (²¹Ne/²²Ne <0.04; Graham, 2005) y la atmósfera (0.029 ± 0.0003; Sarda et al, 1988).

Los isótopos de helio y neón a partir de la relación ⁴He/²⁰Ne son particularmente útiles debido a su capacidad de diferenciar las fuentes del manto, la atmósfera y los procesos corticales (Sano y Wakita, 1985; Wakita et al, 1987). El valor de la relación ⁴He/²⁰Ne en el aire y en el agua tanto superficial como subterránea es 0.288 y 0.274 respectivamente (Ozima y Podosek, 2002). En los fluidos corticales y mantélicos esta relación alcanza valores de 1000 lo que indica que la contaminación atmosférica es muy baja ya que en ambos reservorios geoquímicos la presencia de ²⁰Ne es baja (Yatsevich y Honda, 1997).

Sin embargo, estudios de Allégre et al. (1993) plantean que una fracción del ^{20}Ne puede ser incorporado en el manto superior a partir del reciclaje de polvo cósmico y sedimentos durante la subducción. En la sistemática He-Ne el gráfico R/Ra versus $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ayuda en el esclarecimiento del origen de los gases y la contaminación atmosférica (Sano y Wakita, 1985), un aspecto discutido en detalle en la sección 5.2.1.

Los isótopos de argón también proveen información relevante acerca de la evolución isotópica de los reservorios del manto y de la historia de la desgasificación en la Tierra (Matsuda y Marty, 1995; Graham, 2002). El argón tiene tres isótopos estables: ^{36}Ar , ^{38}Ar y ^{40}Ar . Los dos primeros son considerados primordiales porque fueron atrapados por uno o varios reservorios cosmoquímicos cuando la Tierra se formó. En ese momento no había prácticamente ^{40}Ar por lo que este isótopo se produjo en la Tierra silicatada (manto o corteza) por el decaimiento radiactivo del ^{40}K (Burnard, 2013). A diferencia del ^3He , el ^{40}Ar es retenido en la atmósfera debido a su elevada masa atómica. La cantidad de ^{40}Ar acumulado en la atmósfera representa el 77 % de la producción terrestre por el decaimiento radiactivo del potasio a lo largo de la edad de la Tierra. Esto implica que el 23 % del ^{40}Ar se encuentra en la Tierra aún sin desgasificar es decir, que hay un retraso entre la producción de ^{40}Ar y su liberación a la atmósfera.

En la sistemática de los isótopos de Ar, la relación $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ es usada frecuentemente debido a su potencial en el estudio de la atmósfera. En la atmósfera, esta relación originalmente tuvo un valor $< 10^{-3}$ pero se ha ido incrementando hasta el presente, hasta tener un valor de 295.5 debido a la producción radiogénica de ^{40}Ar (Sarda et al, 1985). Estudios recientes (e.g. Lee et al, 2006) indican que este valor es $\sim 298.6 \pm 0.3$ (1σ). Renne et al. (2009) recomienda este valor debido a que tiene mayor precisión y exactitud que el valor anteriormente usado (i.e. 295.5), que proviene de los trabajos pioneros de Nier (1950). La relación $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ es especialmente útil en la hidrogeología, debido a que las aguas superficiales conservan esta tasa, ya que contienen argón atmosférico disuelto (Zhang y Zindler, 1989; Farley y Poreda, 1993). Debido a esto es común que la mayoría de las muestras de gases provenientes de sistemas hidrotermales y volcánicos tengan una relación $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ cercana al valor típico del aire (Sano y Fisher, 2013), debido a que sus recargas provienen generalmente de fuentes meteóricas. Múltiples ejemplos de zonas geotérmicas han sido referidas en la literatura validando esta afirmación por ejemplo: pozos geotérmicos de Centroamérica (283-308; Snyder et al, 2004), sistemas volcánicos de las Antillas Menores (~ 301 ; Pedroni et al, 1999), Sistema Yellowstone (299; Hearn et al, 1990), Islas Kuriles (300; Sano et al, 2001), todos referidos en Sano y Fischer (2013). Otro proceso que puede arrojar valores $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ cercanos a la composición del aire, está relacionado a la reinyección de pozos geotérmicos con aguas que están en contacto con el aire (e.g. Los Azufres 293-366; Pinti et al, 2013).

Valores $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ extremadamente altos son reportados para la corteza oceánica (28,000) y el manto superior (35,000) (Matsuda y Marty, 1995; Burnard et al, 1997) debido a la pérdida de casi la totalidad del ^{36}Ar primordial a la atmósfera y la producción radiogénica de ^{40}Ar a partir de la descomposición de ^{40}K (Burnard et al, 1997; Moreira et al, 1998).

De forma general, los gases nobles derivados del manto pueden ser encontrados en emisiones volcánicas (e.g. fumarolas), pozos profundos, basaltos submarinos, xenolitos ultramáficos, fenocristales provenientes de lavas basálticas y diamantes (Moreira y Kurz, 2013).

2.3 Composición química de fluidos hidrotermales marinos

El fluido de partida de un sistema hidrotermal submarino es predominantemente agua de mar, la cual ha sido modificada por procesos que ocurren en el fondo marino. En este ambiente han sido identificados cuatro procesos fundamentales que pueden modificar sustancialmente la química de los fluidos: 1) procesos de separación de fases, 2) interacción agua-roca, 3) procesos biológicos y 4) desgasificación magmática (German y Von Damm, 2006). Los primeros dos procesos son considerados como los más importantes y están estrechamente relacionados entre sí. Bajo el efecto de los mismos, los principales cambios químicos que pueden ser observados en un fluido hidrotermal son los siguientes:

1. La temperatura juega un papel fundamental en las cantidades de elementos que son lixiviados de las rocas.
2. Los fluidos van a estar dominados por las especies Cl y Na, mientras casi todos los cationes presentes en el fluido hidrotermal estarán en forma de “sales de cloruros”. Por esta razón los niveles de cloruros en un fluido determinan de forma efectiva la concentración total de las especies catiónicas presentes.
3. El potasio y otros álcalis son involucrados en varias reacciones que causan acidez al fluido.
4. El SO_4 y el Mg son prácticamente removidos del fluido debido fundamentalmente a procesos de interacción fluido-roca.
5. La solubilidad inversa del Ca y Mg también generan empobrecimientos en sus concentraciones por los efectos de las altas temperaturas.

6. Fluidos generalmente muy reductores, algo evidente por la presencia de H_2S en lugar de SO_4 así como cantidades apreciables de cationes como Fe y Mn y gases como H_2 , CH_4 por la influencia de aportes hidrotermales y magmáticos.
7. Grandes cantidades de Si (hasta 624 mgL^{-1}), Fe ($0.39\text{-}1,396 \text{ mgL}^{-1}$) y Mn ($0.54\text{-}390 \text{ mgL}^{-1}$) que han sido adicionados al fluido, son suficientes para considerarlas elementos mayores a diferencia de su condición de trazas en un típico fluido marino (German y Von Damm, 2006).
8. Los gases disueltos (e.g. CO_2 , CH_4 , He, H_2 , H_2S) son preferentemente retenidos en la fase vapor que está agotada en cloruros, debido a la separación de fases.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Introducción

Los trabajos de campo se desarrollaron en varias campañas geoquímicas entre los años 2015 a 2017, donde fueron muestreadas 4 manifestaciones hidrotermales y 3 emisiones volcánicas, todas localizadas en el margen este de PBC. En total fueron colectadas 32 muestras de gases provenientes de estos sitios (Figura 1, Tablas 6 y 7). Por su parte, los trabajos de nucleado de sedimentos marinos se realizaron en la cuenca Wagner localizada en el norte del Golfo de California entre las latitudes 31.2°N a 30.8°N. En esta área fueron extraídos 29 núcleos de sedimentos de zonas de alto flujo de calor, de los cuales se colectaron 18 muestras de agua intersticial que se analizaron química e isotópicamente (Tabla 8).

3.2 Metodologías empleadas en el muestreo de gases

3.2.1 Muestreo de manantiales intermareales, subaéreos y submarinos

El muestreo de gas burbujeante se realizó en manantiales intermareales, subaéreos y submarinos, empleando diferentes metodologías (Figuras 10 a 15) y localizando siempre aquellos sitios con abundante presencia de gases. En cada sitio fueron colectadas 9 muestras, dos para cromatografía gaseosa, dos para isótopos de helio, una para isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2 y CH_4) y duplicados. Como se muestra en la Figura 10, el muestreo parte de la colocación de un embudo de acero inoxidable sobre el manantial. Al embudo se conecta una manguera de silicón curado con platino de tipo Masterflex y una válvula de cristal de triple paso que a su vez estará conectada a una jeringa y a una botella de muestreo de cristal o metal. La jeringa se emplea para extraer el aire existente dentro del embudo y evacuar el sistema. Una vez asegurado este paso, el gas es inyectado hacia dentro de la botella (Giggenbach, 1975, Giggenbach y Goguel 1989). Este esquema es válido para manantiales burbujeantes, piscinas de lodos y fumarolas. En fumarolas el embudo es sustituido por un tubo de metal de acero inoxidable (Figuras 12b y 12c). Para el caso especial de manantiales submarinos (e.g. Isla San Luis), el muestreo se realizó mediante buceo autónomo como lo muestra la Figura 11 c y d.

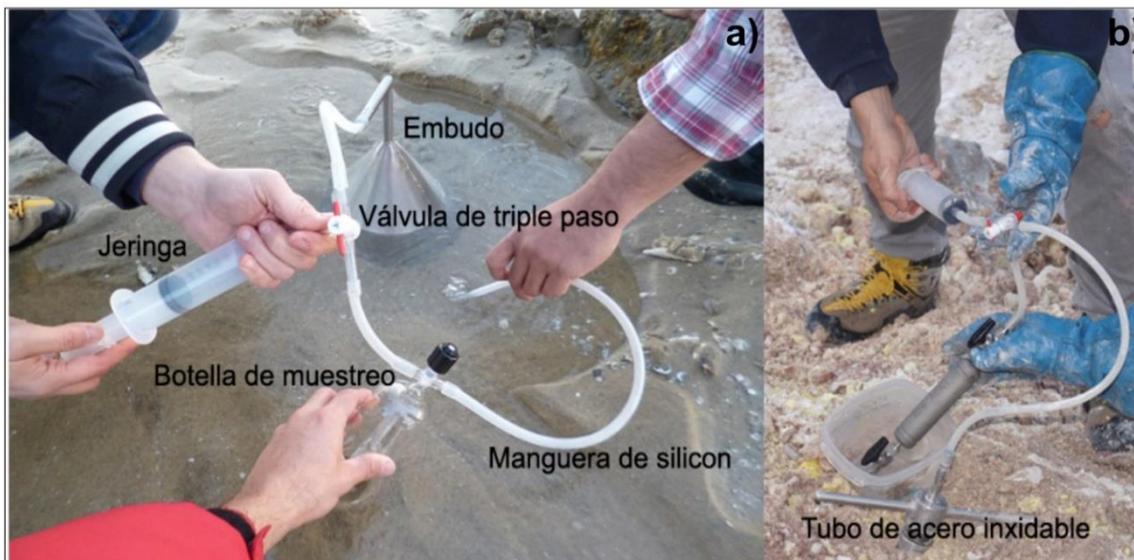


Figura 10. a) Muestreo de gas burbujeante. **b)** Muestreo de Fumarolas.

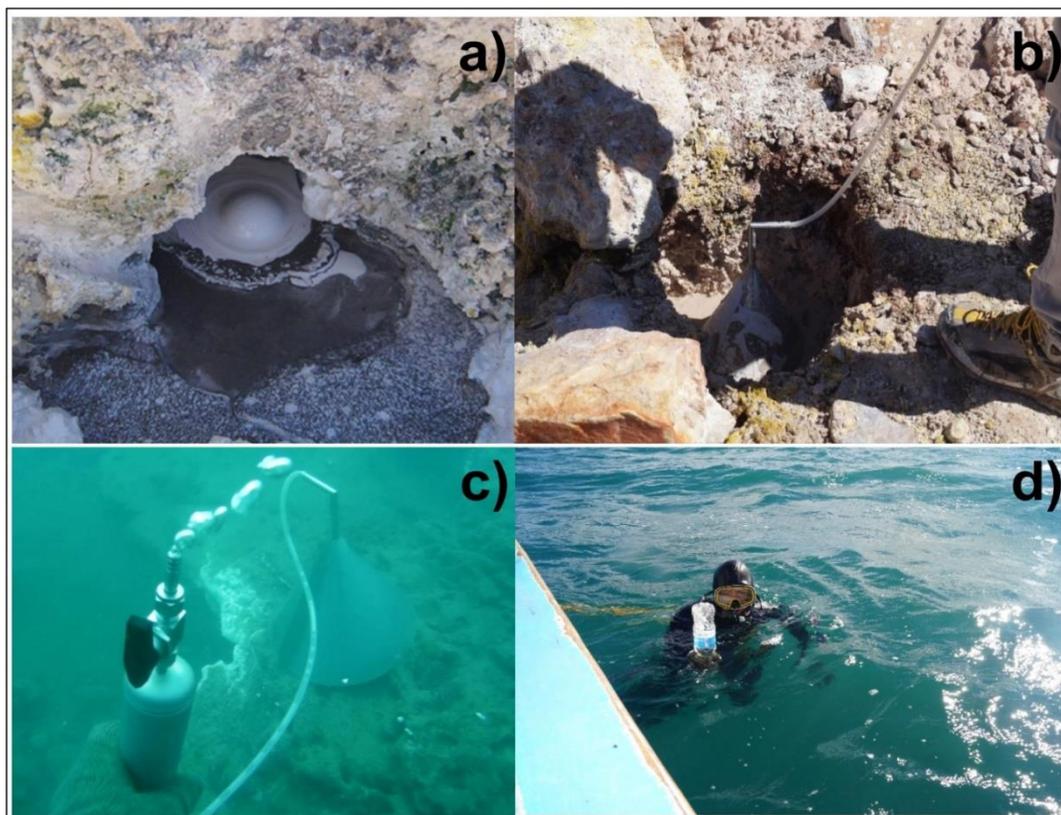


Figura 11. a) y b) Método de muestreo en piscinas de lodo. **c)** Muestreo de manantiales submarinos mediante buceo autónomo y uso de embudo y botella de acero inoxidable de doble válvula. **d)** Introducción de los viales excetainer dentro de botella de agua par para evitar contaminación.

3.2.2 Muestreo de fumarolas

El muestreo de fumarolas es complejo por diversas razones, una de ellas es por las altas temperaturas de los sitios así como la presencia de altos contenidos de gases nocivos para la salud como el H_2S y el CO_2 . En este caso el muestreo consta de un tubo de acero inoxidable con orificios, el cual es enterrado en el suelo por los que se conducirá el gas (D'Amore y Panichi, 1980; Rizzo et al, 2015; Figura 12). En muchas ocasiones los suelos son permeables por lo que fácilmente se pueden poner en contacto gases de origen profundo con gases atmosféricos, obteniendo una muestra contaminada y arrojando un resultado erróneo. La importancia del muestreo radica en que las fumarolas generalmente son excelentes sitios para estudiar campos volcánicos indicando generalmente una firma casi inequívoca de fuentes mantélicas.



Figura 12. Muestreo de fumarolas. **a)** Fumarola cercana al Campo Volcánico Las Tres Vírgenes. **b)** Muestreo de gases fumarólicos con tubo de acero inoxidable. **c)** Partes del tubo de acero.

3.2.3 Sitios con abundante presencia de CO₂ “CO₂ dominantes”

Para el caso de aquellos sitios con abundante burbujeo por la presión de gas, se empleó la metodología propuesta por Giggenbach y Goguel (1989) (Figura 13). En esta metodología, un embudo es acoplado a la Botella de Giggenbach de 300 ml mediante manguera de silicón. Las botellas tienen doble brazo y válvula Rotaflo que permite abrir y cerrar el sistema para la entrada de los gases. Las botellas son preparadas con anterioridad en el laboratorio y rellenas con 40 ml de una solución de sosa (i.e. NaOH) al 4N. Esta solución se usa para que los gases ácidos (e.g. CO₂, HCl, H₂S y HF) queden atrapados en ella para su posterior análisis por titulación, mientras en el espacio vacío de la botella quedarán atrapados los gases nobles y otros gases no ácidos (e.g. N₂, O₂, H₂, He, H₂, Ar, CH₄ y CO) que serán analizados por cromatografía gaseosa. La ventaja de esta metodología es el análisis de todos los gases presentes permitiendo además conocer el volumen total de los gases muestreados debido a que las botellas son pesadas vacías, rellenas con sosa y con la muestra. En el mismo sitio también se usaron botellas de cristal de doble brazo para coleccionar gas seco para isótopos de gases nobles e isótopos de carbono.



Figura 13. Muestreo de sitios “CO₂ dominantes” mediante el uso de la Botella de Giggenbach de doble brazo con solución de NaOH al 4N.

3.2.4 Sitios con poca presencia de gases

En zonas de escasa presencia de gases (e.g. Coloraditos y Puertecitos), el muestreo se realizó con viales excetainer de 5 ml acoplados a un embudo colocado sobre el manantial o en la mayoría de los casos el vial directamente sobre el manantial, manteniéndolo siempre bajo el agua para evitar la contaminación atmosférica. El principio empleado se basa en la técnica de desplazamiento del agua por la entrada de gases (Bernard-Romero, 2008; Figuras 14 y 15).

Para el muestreo se necesitan los siguientes materiales:

Embudos de diferentes tamaños y formas.

- Manguera masterflex (de diferentes diámetros para uniones).
- Tubos excetainer de 5 a 10 ml, con tapa de rosca.
- Jeringa de 50 ml.
- Tijera o Pinza sujetadora.
- Cubeta de 20 litros.

Una vez tomada la muestra, el vial es introducido dentro de botella con agua, siempre bajo el agua. En el caso de sitios entre rocas o donde no hay suficiente agua, hay que emplear la cubeta y el resto de los materiales listados anteriormente. La experiencia en campo y la comparación de los datos de laboratorio en ambas variantes de la misma técnica, indicó su aplicabilidad, sin embargo, en la segunda (Figura 15) se reduce aún más la contaminación atmosférica.

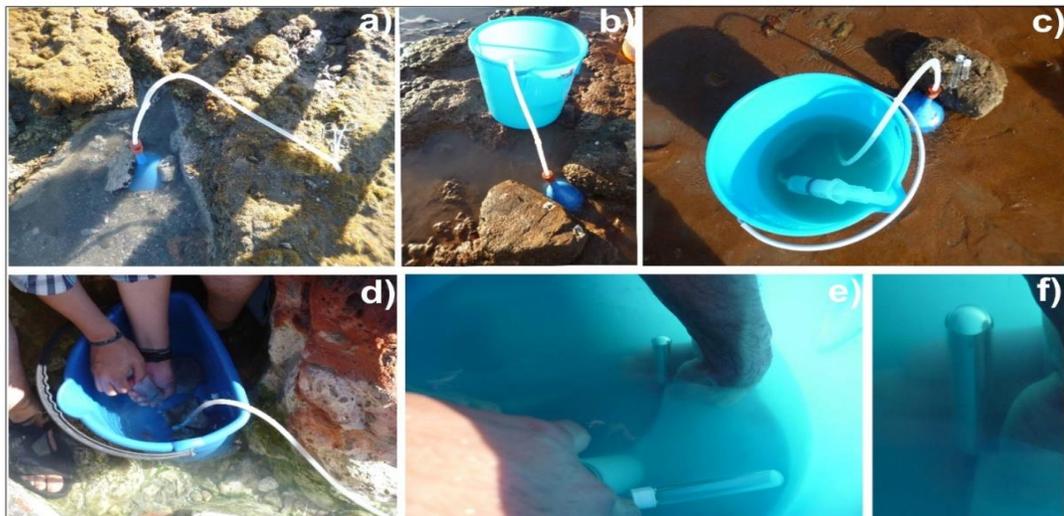


Figura 14. a) Muestreo de gas seco en manantiales burbujeantes con poca presión de gas. b) Colocación de embudo y acondicionamiento de la manguera en cubeta. c) Acoplado de jeringa. d) Extracción de gas con jeringa. e) Llenado del tubo excetainer con gas. f) Tubo excetainer lleno de gas.

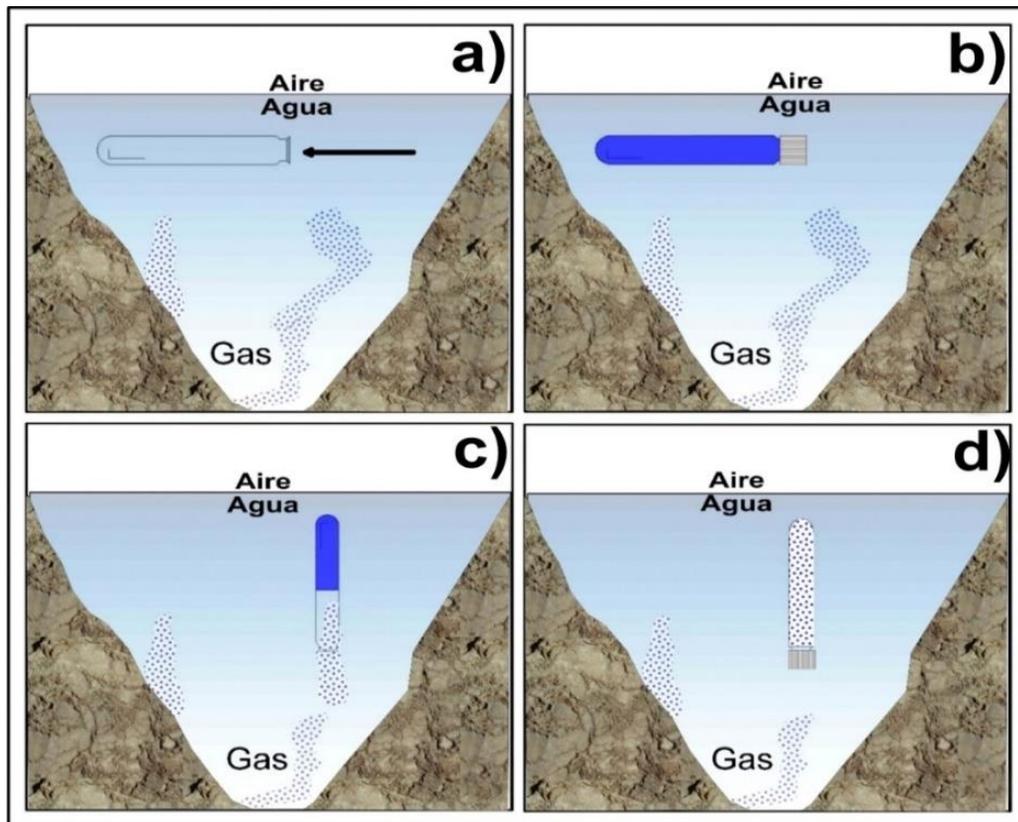


Figura 15. Método de muestreo por desplazamiento del agua por gases. **a)** y **b)** Llenado de tubo excetainer con agua del manantial. **c)** Desplazamiento del agua por la entrada de gases. **d)** Tubo excetainer completamente lleno de gas seco.

3.2.5 Almacenamiento de muestras

En los muestreos fueron usadas tres tipos de botellas: 1) botella de acero inoxidable de doble válvula 2) botellas de cristal de Giggenbach de doble válvula y 3) viales de laboratorio tipo excetainer (Figura 16). Una vez obtenida la muestra, los análisis químicos e isotópicos fueron realizados con la mayor brevedad, debido a que algunos gases como el helio pueden permear y escapar a través del cristal (Sano y Fischer, 2013). Por esta razón las botellas de acero inoxidable (izquierda en Figura 16a) minimizan tales riesgos de contaminación.

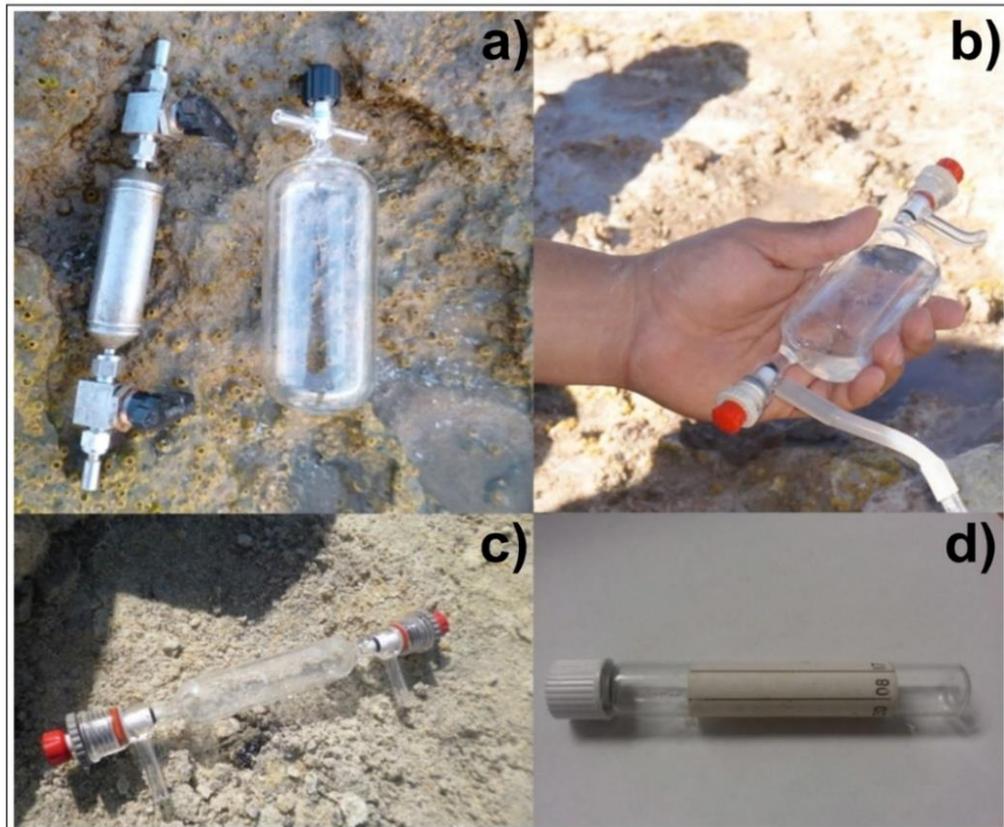


Figura 16. Botellas empleadas en el muestreo de gases. **a)** Botella de acero inoxidable de doble válvula y botella de cristal de Giggenbach de 300 ml. **b)** Botella de Giggenbach de doble brazo con solución de sosa (NaOH) para retención de gases ácidos durante el muestreo de sitios CO₂ dominantes. **c)** Botella de cristal de doble brazo para muestreo de gas seco. **d)** Tubo de laboratorio excetainer para muestreo en manantiales con bajo flujo de gas.

3.3 Muestreo de agua intersticial en núcleos de sedimentos

A bordo del B/O Alpha Helix del CICESE y como parte del Crucero oceanográfico “Sísmica 2015” se llevó a cabo la extracción y muestreo de núcleos en sedimentos marinos en la cuenca Wagner y áreas cercanas a la cuenca Consag del norte del Golfo de California. En la extracción de núcleos se empleó un nucleador de gravedad tipo Kasten (Figura 17), con un peso cónico de 500 kg en la parte superior y un largo de 3 metros. Mediante caída libre, el nucleador penetra en la capa de sedimentos recuperando el núcleo.



Figura 17. Toma de muestras de núcleos de sedimentos marinos. En la foto se observa: **a)** nucleador tipo Kasten, **b)** manipulación de nucleador en cubierta y **c)** muestreo del sedimento.

Una vez recuperado el núcleo, se procedió a la extracción del agua intersticial, objetivo principal de este trabajo. Para ello, se utilizaron filtros especiales tipo “Rhizons” (Figura 18). Los Rhizons son filtros compuestos por tubos de polímeros hidrofílicos porosos con un diámetro de $0.1 \mu\text{m}$, ampliado con un tubo de cloruro de polivinilo. El diámetro exterior de un Rhizon es de 2.4 mm y la sección de filtro tiene una longitud de 5 o 10 cm. Para apoyar el polímero, un cable muy fino de acero inoxidable, fibra de carbono o nylon está fijado a él. El fluido extraído del sedimento fluye en el pequeño espacio entre el tubo poroso y el alambre de soporte (Knight et al, 1998).

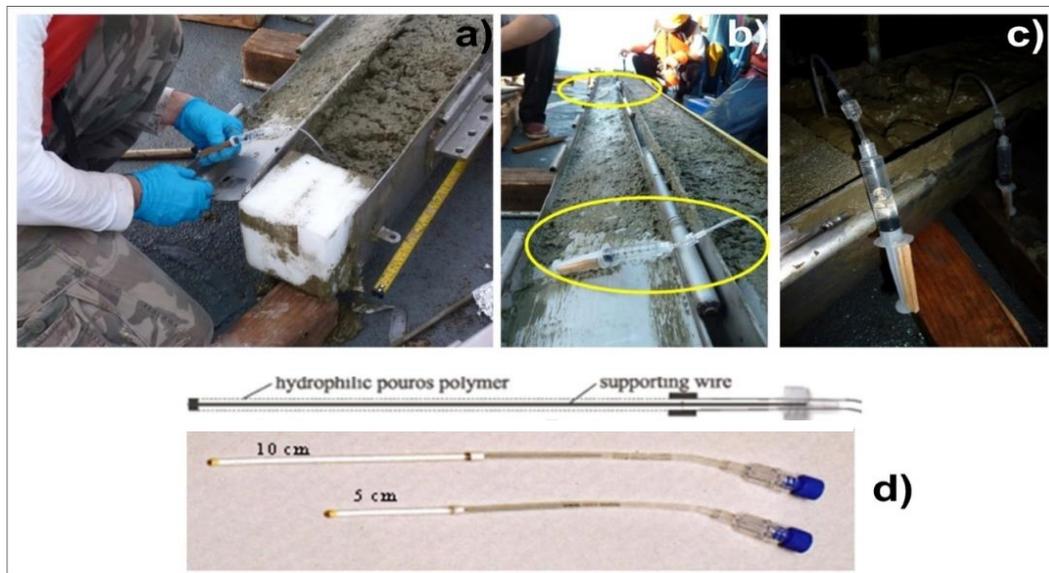


Figura 18. **a), b)** y **c)** Muestreo de agua intersticial en núcleos de sedimentos marinos mediante el uso de filtros tipo Rhizon. **d)** Características generales de un Rhizon.

Los Rhizons tienen varias ventajas en comparación con otros muestreadores (e.g. prensa hidráulica), debido a la baja perturbación mecánica que estos provocan en los sedimentos así como su pequeño tamaño de poro (máx 0,2 μm) lo que garantiza la extracción de fluidos de forma efectiva (Knight et al, 1998). En total se muestrearon 18 núcleos de sedimentos (Tabla 8) cuyas temperaturas fueron medidas en la cubierta del barco.

3.4 Trabajo geoquímico de laboratorio

3.4.1 Análisis de agua

3.4.1.1 Aniones

Los análisis de aniones de las muestras de aguas fueron realizados mediante la técnica de cromatografía de intercambio iónico (Pfaff, 1993). Esta técnica permite la separación de iones y moléculas eléctricamente cargadas, basado en la retención de los analitos moleculares mediante interacciones químicas. De esta forma se pueden obtener los grupos iónicos que interactúan con los iones analitos de carga opuesta.

Todas las muestras fueron debidamente filtradas con membranas de celulosa marca Millipore de 0.45 μm y posteriormente analizadas con un cromatógrafo Thermo-Scientific Dionex ICS-5000 con auto-muestreador y una columna IonPac™ AS19 (Figura 19). La inyección de 100 μL fue realizada de forma automática. Los análisis fueron realizados con una velocidad de flujo de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y a una temperatura de columna fijada a 35 °C (Pfaff, 1993).

Los cromatogramas fueron adquiridos y procesados en el programa Chromeleon. Los datos obtenidos arrojaron un error de electro-neutralidad o error de balance inferior al 10 % (tablas 5 y 8) lo que es considerado aceptable para análisis de agua (Appelo y Postma, 2005).

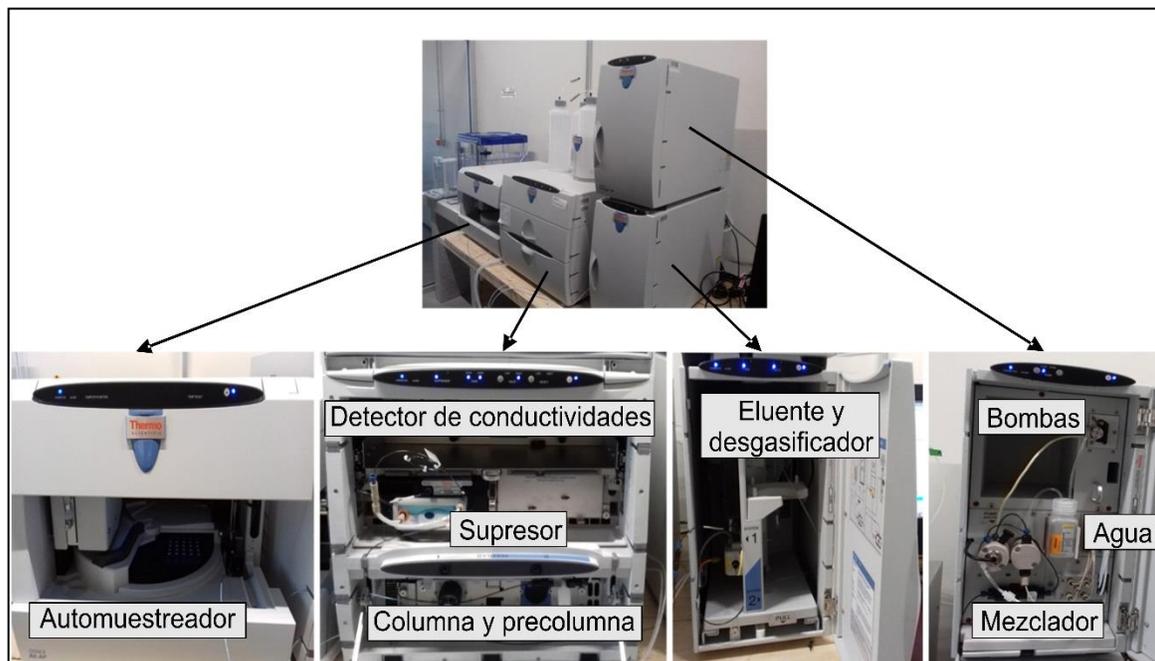


Figura 19. Cromatógrafo de intercambio iónico Dionex ICS-5000 y descripción de sus partes elementales.

3.4.1.2 Cationes y elementos trazas

Las concentraciones de cationes (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Li^+ y Si) se analizaron mediante un espectrómetro de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES), tipo Agilent® 4100. En el análisis, la calibración de los lentes y las masas fueron ajustadas previamente para obtener una máxima sensibilidad y precisión. Las curvas de calibración fueron preparadas a partir de estándares certificados (e.g. AccuStandard, Inc.) mono-elementales de 1000 mgL^{-1} haciendo diluciones consecutivas para obtener las concentraciones deseadas. Se empleó ^6Li e ^{113}In como estándares internos a una concentración de 0.1 ppm (Agilent Inc, 2013).

Los elementos trazas se midieron mediante espectrometría de masas de plasma por acoplamiento inductivo triple cuadrupolo (ICP–QQQ-MS; Agilent® 8800) en el laboratorio CeMIE-Geo/CICESE en Ensenada, México. Para calibrar el ICP se usó una solución estándar multi-elemento (preparada diariamente y diluida varias veces) hasta obtener un rango de calibración entre 0.01 y 500 ngL^{-1} . Luego, se midió un blanco cada 4 muestras para corroborar los posibles efectos de memoria. Todas las determinaciones se realizaron con el método de calibración del estándar externo, utilizando renio “Re” como estándar interno (Agilent Inc, 2015). Los datos obtenidos arrojaron un error de electro-neutralidad

o error de balance inferior al 10 % (tablas 5 y 8) lo que es considerado aceptable para análisis de agua (Appelo y Postma, 2005).

3.4.1.3 Análisis isotópico de δD y $\delta^{18}O$

El analizador isotópico de agua Picarro L2130-I (Figura 20) es un instrumento capaz de medir la razón de isótopos estables de la molécula de agua (δD , $\delta^{18}O$) de forma rápida y con una alta precisión (errores bajos inferiores a 0.1‰). Estos analizadores usan la tecnología “Cavity Ring-Down Spectroscopy” (CRDS), que consiste en un láser que cuantifica en tiempo real las características espectrales de moléculas, asociadas a $H_2^{16}O$, $H_2^{18}O$, y $HD^{16}O$ en una cavidad óptica (Picarro Inc, 2008). La versatilidad del equipo resulta del principio de medición basada en las propiedades ópticas de los isótopos, la cual no requiere de instalaciones a fuentes de gases, muy común en los sistemas más utilizados de espectrometría de masas. Para los líquidos, las muestras contenidas en viales son automáticamente inyectadas dentro de la unidad de evaporador flash y la alta temperatura existente en este sitio convierte la muestra en gas, que es enviado posteriormente al analizador. Componentes tales como alcoholes, compuestos volátiles orgánicos u otras interferencias son destruidas en el módulo de micro-combustión lo cual mejora la precisión del dato.

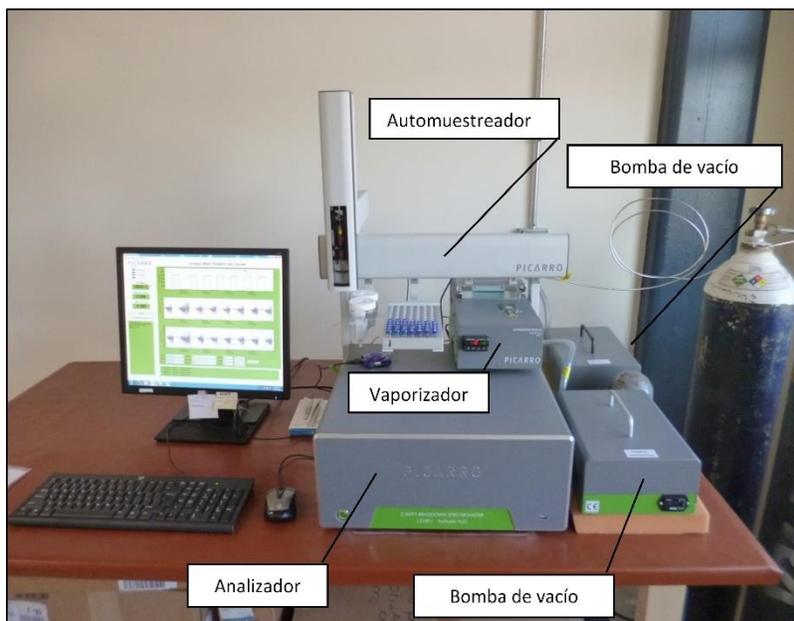


Figura 20. Analizador isotópico de alta precisión Picarro L2130-I, para isótopos de oxígeno y deuterio. Laboratorio CeMIE-Geo, CICESE, Ensenada.

En este análisis, 100-200 μl de muestra fueron almacenados en viales pequeños que se colocaron en el auto-muestreador del equipo. El análisis de cada muestra (incluido los estándares) incluye el lavado previo de la jeringa con agua desionizada y tres enjuagues con muestra (Picarro Inc, 2008). La secuencia de análisis es la siguiente.

- 3 estándares internacionales: VSMOW2 ($^{18}\text{O}=0\text{‰}$; $\delta\text{D}=0\text{‰}$), GISP ($^{18}\text{O}=-24.7\text{‰}$; $\delta\text{D}=-189.9\text{‰}$) y SLAP ($^{18}\text{O}=-55.5\text{‰}$; $\delta\text{D}=-428.0\text{‰}$).
- 10 muestras
- 3 estándares internos: Pi-Z ($^{18}\text{O}=0.3\text{‰}$; $\delta\text{D}=1.8\text{‰}$), Pi-M ($^{18}\text{O}=-20.6\text{‰}$; $\delta\text{D}=-159.0\text{‰}$) y Pi-D ($^{18}\text{O}=-29.6\text{‰}$; $\delta\text{D}=-235.0\text{‰}$)

En cada análisis se obtienen 10 mediciones, donde las primeras 5 son ignoradas (para eliminar el efecto memoria) y las últimas 5 se consideran para la corrección de los datos sin procesar. La corrección de los datos se realiza en base a los estándares internacionales e internos por el método de regresión lineal. La reproducibilidad de los análisis para $\delta^{18}\text{O}$ y δD fue de alrededor de $\pm 0.1\text{‰}$ y $\pm 0.4\text{‰}$ respectivamente. Esos datos son reportados en comparación con el estándar Vienna Standard Mean Ocean Water 2 (VSMOW2) mientras que los resultados se informaron en notación δ , como desviaciones de las relaciones isotópicas en partes por mil (‰) de acuerdo a los criterios de Craig (1961).

3.4.2 Análisis de Sr en aguas

En el Laboratorio Ultralimpio del CICESE se desarrollaron los trabajos de separación del Sr por dilución isotópica (DI). Las muestras de agua se pesaron en vasos de precipitados Savillex[®], adicionando unas tres gotas de trazador isotópico tipo “spike” (99.89 % ^{84}Sr) y posteriormente evaporadas en una plancha térmica. Luego, las muestras se disolvieron en HNO_3 doble destilado al 8N y se cargaron en columnas de intercambio iónico empaquetadas con $\sim 300\text{ }\mu\text{l}$ de resina Sr-Spec[®] (Figura 21a). Los elementos principales e interferentes se eluyeron con HNO_3 primero al 8M, luego 3M y finalmente al 0.3M. El Sr final fue colectado con agua ultrapura que posteriormente se evaporó en la plancha térmica (Lara y Weber, 2010) (detalles de la metodología en tabla 15 de los anexos).

El estroncio se cargó junto con el activador Ta_2O_5 en filamentos de Re individuales (Figura 21b). Las relaciones de isótopos se midieron con un espectrómetro de masas de ionización térmica Nu-

Instruments (Nu-TIMS) (Figura 21c). El TIMS está equipado con doce colectores Faraday fijos con resistencias de 1011 ohmios resistencias de los preamplificadores, un detector Daly y un detector multiplicador de electrones secundario (SEM). Con la óptica de zoom Nu-Instruments es capaz de lograr una alineación perfecta de todas las masas de interés en las copas de Faraday. Seis bloques de diez integraciones de 16 se midieron en modo estático. Las firmas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se corrigieron por fraccionamiento másico, normalizando a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. Durante las sesiones analíticas, el estándar NIST987 arrojó $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.710245 ± 0.000007 ($n=6$). El error estándar analítico absoluto (2 σ min) de las muestras analizadas varió entre 0.000007 y 0.000013 (Tabla 8) que está muy por debajo de la reproducibilidad externa promedio de 0.003%.

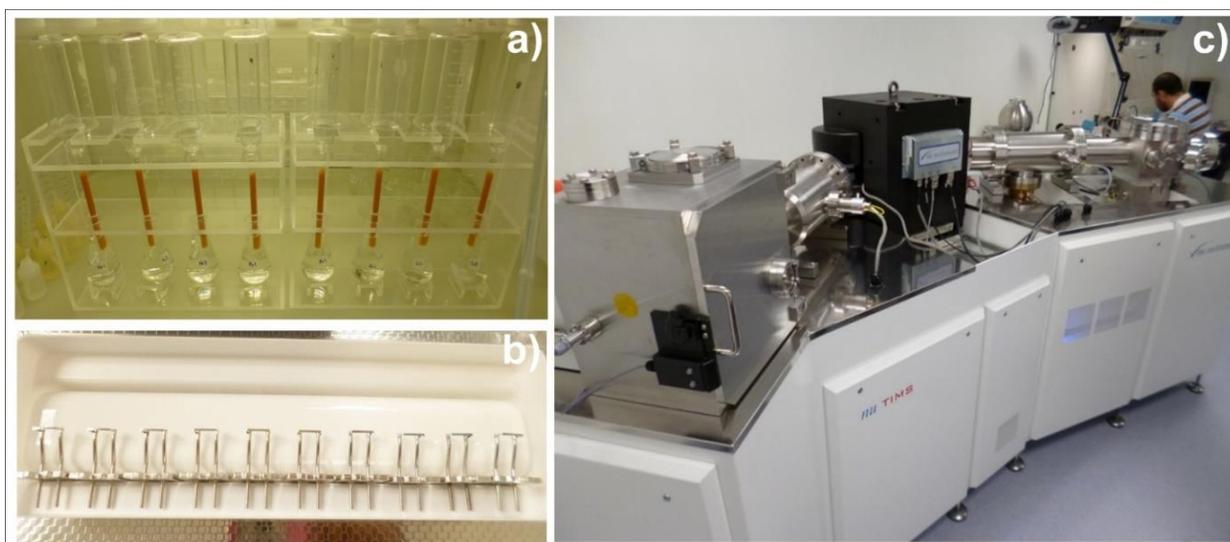


Figura 21. a) Uso de las resinas Sr-Spec® para la separación del Sr en muestras de agua. b) Montaje de las muestras en filamentos de renio y c) uso de un equipo TIMS para el análisis isotópico de Sr (Laboratorio isotópico, Departamento de Geología, CICESE).

3.5 Análisis químicos de gases

El propósito de los procedimientos de la cromatografía de gases consiste en separar los diferentes componentes de una mezcla. Para obtener este resultado, se explota las distintas afinidades que los diversos componentes de la mezcla tienen en relación con dos fases diferentes:

- 1) Una fase estacionaria
- 2) Una fase móvil, que fluye de manera continua en la fase estacionaria.

En la cromatografía de gas (Figura 22a), la fase móvil es un gas portador (Ar, He) que fluye a través de una columna en la que se coloca la fase estacionaria. Obviamente, cuando se utiliza He como gas portador no se puede investigar la concentración de He por lo que se utiliza Ar como gas portador.

A la salida de la columna, uno o más detectores de señal registran de la llegada de los diversos componentes en un sistema de procesamiento de señales. El producto final del sistema es un cromatograma de gases, en el que la mezcla analizada se representa como una función del tiempo requerido para los diversos componentes que pasan a través de la columna. En dicho cromatograma los picos indican el tiempo en el que aparece reflejada la composición de los gases analizados (Tabla 4).

Tabla 4. Tiempo de registro de los gases en el gas-cromatógrafo.

He	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
3.6 min	3.75 min	4.51 min	5.73 min	7.32 min	11.9 min

Para el caso del H₂O, CO₂ y los hidrocarburos, la composición es analizada mediante un microgas-cromatógrafo acoplado al cromatógrafo principal y sus picos en el cromatograma son observados a partir de los 37 segundos.

Mediante esta técnica fueron analizadas las concentraciones de los gases (He, H₂, O₂, N₂, CH₄, H₂S, C₂H₆ y C₃H₈) siguiendo la metodología reportada por Rizzo et al. (2016). Los análisis fueron desarrollados en el laboratorio de fluidos del Instituto Nacional de Geofísica y Vulcanología sección Palermo en Italia, con el uso de un cromatógrafo de gases Agilent 7890 (Figura 22b y c).

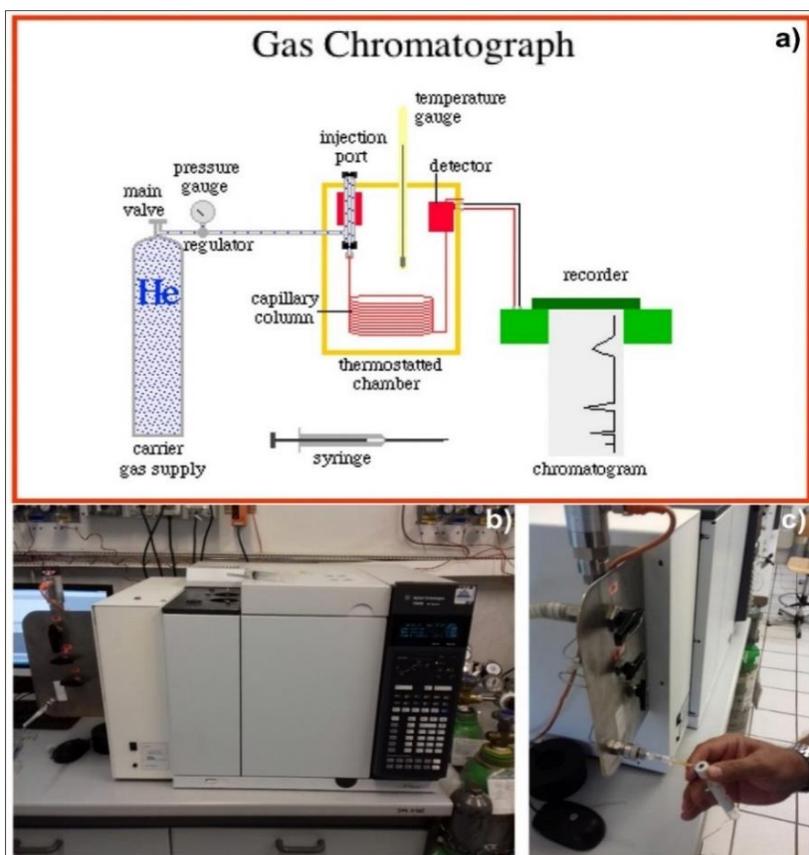


Figura 22. a) Esquema general de un cromatógrafo de gases. b) Cromatógrafo de gases Agilent 7890a. c) Sistema de introducción de una muestra de gas seco.

3.6 Análisis isotópicos de gases nobles

Los análisis isotópicos de gases nobles se realizaron en un espectrómetro de masas multicolector de gases nobles tipo VG 5400 (Figura 23), localizado en Laboratorio de Fluidos del Instituto de Geofísica y Vulcanología, sección Palermo, Italia. Este espectrómetro de alta precisión permite el análisis simultáneo de los gases nobles He-Ar-Ne y sus respectivos isótopos estables (Rizzo et al, 2015; 2016).

En el análisis las muestras de gas seco son colocadas en la línea de extracción (Figura 24a) donde no más de 0.1 ml será extraído del envase o botella por una bomba de alto vacío. La muestra es enviada posteriormente hacia las líneas de calibración (Figura 24b). El equipo por ser multicolector tiene 3 líneas de calibración, una para helio, otra para argón y otra para neón. Por medio de control automático se hace circular el gas mediante la apertura y cerrado de diferentes válvulas.

La calibración se realiza para estabilizar los contenidos de estos gases a una presión determinada. Una vez calibrado, el gas es dirigido hacia las líneas de purificación (Figura 24c). Inicialmente solo se abren las

líneas de purificación del helio y el neón, esperado 20 minutos para abrir la del argón. Para el argón se debe abrir una válvula de dilución debido a que el argón generalmente viene en mucha concentración y puede saturar la línea. Igual puede ocurrir con el helio en caso de que los análisis de composición química hayan dado altas concentraciones. Se espera 2 min hasta que se establezca el sistema y se abren válvulas.

Ya en las líneas de purificación es necesario el uso de nitrógeno líquido (Figura 24d) para las líneas del helio y el neón, debido a que el argón tiene más o menos la misma temperatura de condensación que el neón y el helio y dicho gas puede irse a estas líneas. Además, es posible que algunos átomos de otros gases no sean retenidos entonces es necesario enfriarlos. También se pone nitrógeno líquido en líneas secundarias para estar más seguro que ninguna cantidad de argón se transfiera a otras líneas. Cada línea tiene en su interior un filtro de tungsteno y aluminio que retiene los gases ácidos. Los gases nobles por su condición de inertes siguen su camino. La línea del neón necesita una trampa fría especial para evitar que el ^{40}Ar con doble carga, que tiene la misma masa efectiva en el espectrómetro de masas que el ^{20}Ne entre a la línea del Ne. Una vez analizada la muestra se debe esperar 20 min y revisar que el sistema esté totalmente limpio y con el vacío adecuado. La precisión analítica externa (1σ) fue $<1.5\%$ para el helio y el neón y $<0.5\%$ para el argón, calculadas en 10 análisis repetidos de la misma muestra.



Figura 23. Espectrómetro de masas multicolector de gases nobles VG5400 para análisis simultáneo de los gases nobles He-Ne-Ar



Figura 24. Partes esenciales del espectrómetro de masas de gases nobles. **a)** Líneas de extracción del gas. **b)** Líneas de calibración. **c)** Líneas de purificación. **d)** Uso del nitrógeno líquido para evitar la inserción del Ar en la línea del Ne. Laboratorio de gases nobles INGV, Palermo, Italia.

De forma sistemática se van obteniendo los datos en un sistema computarizado reportados en unidades R/R_a , siendo R la relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ de la muestra analizada y R_a la relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ en el aire que es $1.39 \cdot 10^{-6}$ (Mamyrin et al, 1970; Clarke et al, 1976; Sano et al, 2008; Mabry et al, 2013). Posteriormente la relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ es corregida por los efectos de contaminación del aire usando la relación ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ y siguiendo la expresión de Sano et al. (2006):

$$\frac{R}{R_a} = \frac{\left(\left[\frac{R_M}{R_a} \right]_A * \left[\frac{He}{Ne} \right]_M \right) - \left[\frac{He}{Ne} \right]_A}{\left[\frac{He}{Ne} \right]_M - \left[\frac{He}{Ne} \right]_A} \quad (16)$$

Donde M y A se refiere a los datos medidos y atmosféricos respectivamente. En la corrección se considera $\text{He}/\text{Ne}_{\text{Aire}}=0.288$, resultado de la división de los contenidos de He (5.24 ppm) y Ne (18.18 ppm) en el aire. A partir de este punto la relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ corregida será reportada como R_c/R_a .

3.7 Análisis isotópicos de carbono

3.7.1 Análisis de $\delta^{13}\text{C}$ en el Carbono Inorgánico Disuelto (CID) y Carbono Orgánico Particulado (COP)

En los análisis se tomaron alícuotas de muestra de agua de 0.5 ml con una jeringa de insulina BD Ultra-Fina (las alícuotas contienen aproximadamente 50 a 100 μg de carbono inorgánico disuelto). Cada alícuota se vertió lentamente en viales recubiertos con silicona, evitando las burbujas. Posteriormente, el vial fue tapado parcialmente con una nueva septa, para permitir un flujo de helio de ~ 80 ml/min. El excetainer fue purgado durante 2 minutos para eliminar el CO_2 atmosférico que podría estar presente en el vial. Después de la purga, el vial se cerró completamente y 5 gotas de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) al 99.95 % se ponen a reaccionar con la muestra durante 12 horas. Estos pasos permiten que todo el DIC presente reaccione con el ácido y produzcan el CO_2 que finalmente se direcciona hacia el espectrómetro de masas (DOE, 1994)

Para determinar la composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$), cada muestra se liofilizó y se acidificó con ácido clorhídrico (HCl) para la eliminación de carbono inorgánico (e.g. carbonatos). Luego, las muestras se lavaron con agua desionizada, para eliminar el agua residual y las sales generadas. Este procedimiento se repitió al menos dos veces dependiendo del contenido de carbonato. Después de este paso, las muestras se encapsularon y analizaron en el analizador elemental (EA), acoplado a un espectrómetro de masas de flujo continuo (Tung y Tanner 2002). Ambos análisis isotópicos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$) se realizaron con un espectrómetro de masas tipo Thermo Quest Finnigan GasBench-II en el Laboratorio de Isótopos Estables de la División de Oceanografía del CICESE. Los errores analíticos fueron de ~ 0.05 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$, calculados a partir de la desviación estándar de 10 análisis repetidos de la misma muestra. La composición isotópica final del carbono fue expresada en notación δ relativa al estándar V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

3.7.2 Análisis isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 y el CH_4

Los análisis isotópicos ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en CO_2 , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en D/H y CH_4) fueron realizados en un espectrómetro de masas tipo Delta Plus XP IRMS equipado con un módulo Thermo GC/C III (para análisis de carbono) y un Thermo GC/TC (para análisis de hidrógeno) en el Laboratorio de Fluidos del Instituto Nacional de Geofísica y Vulcanología, Sección Palermo. El cromatógrafo de gases Thermo está equipado con una

columna Poraplot-Q (30 m X 0.32 mm) y el horno se mantuvo a una temperatura constante (50 °C para el carbono y 40 °C para el hidrógeno). La velocidad de flujo del gas portador (i.e. He) fue de 5.6 grados, manteniéndose a un flujo constante de 0.8 cc min⁻¹. El sistema de inyección, mejor descrito en Grassa et al. (2010), consiste en un inyector split/splitless con una relación de división de 10:1 a 80:1. Para muestras diluidas con CO₂ y/o concentración de CH₄ <0.1 mmol /mol, se realizó una inyección directa en la columna.

El CH₄ se convirtió cuantitativamente en CO₂ al pasar a través de un horno de combustión (T = 940 °C) o al H₂ al pasar a través de un reactor ajustado a una temperatura de 1440 °C. Las relaciones de ¹³C/¹²C son reportadas como valores de δ¹³C contra el estándar VPDB. Por su parte las relaciones de ²H/¹H son reportadas como valores de δD contra el estándar VSMOW. La precisión analítica externa (1σ) fue inferior al 0.1 ‰ para relaciones ¹³C/¹²C (tanto para CO₂ como para CH₄) y al 1 ‰ para relaciones D/H calculadas en 10 análisis repetidos de la misma muestra.

Capítulo 4. Resultados

Los datos químicos e isotópicos de los gases y aguas intersticiales colectados en la zona continental y marina se presentan en las Tablas 5 - 9 del presente capítulo. Dichos datos fueron expresados de la siguiente forma:

1. Las concentraciones de cationes, aniones y elementos traza en agua se expresaron en mgL^{-1}

a) Los errores de electroneutralidad (EEN) en %. Este error se calcula de la siguiente manera:

$\text{Error} = (\sum \text{Aniones} - \sum \text{Cationes} / \sum \text{Aniones} + \sum \text{Cationes}) * 100$, donde todos los datos de entrada están en meq/L .

2. Las firmas isotópicas de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$), deuterio (δD) y carbono ($\delta^{13}\text{C}$) del agua fueron expresados en ‰ relativo al estándar de referencia empleado.

Para el caso de los gases, los datos fueron expresados como se indica a continuación:

a) Concentraciones de He , H_2 , Ar , Ne , H_2S , C_4H_6 y C_3H_8 , ^3He , ^4He , ^{20}Ne en ppmV .

b) Concentraciones de CO_2 , CH_4 , N_2 se expresan en Vol\% de base seca.

c) Los datos isotópicos de helio referidos como R/Ra en unidades Ra .

d) Los datos isotópicos de ^{13}C (e.g. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$) en ‰ relativo al estándar definido para cada caso (VPDB o VSMOW).

4.1 Parte continental

4.1.1 Composición físico-química de los manantiales costeros y subaéreos

Los parámetros físico-químicos y la composición química de los manantiales costeros y subaéreos varían significativamente (Tabla 5). Los manantiales costeros se caracterizan por valores de pH entre 5.7 hasta 8.1. Los manantiales subaéreos de Agua Agria presentan los pH más ácidos, con valores promedio de 3. Estos valores tan bajos de pH podrían ser los responsables de que el error de electroneutralidad (EEN) para tales muestras no sea inferior al 10% (Tikhomirov, 2016), que es considerado aceptable para análisis químicos de muestras de agua (Appelo y Postma, 2005). El resto de las muestras tiene errores inferiores al 10 %. Las conductividades eléctricas suelen ser bajas para el caso de Coloraditos (1.1-9.2 mS/cm) hasta 68 mS/cm para el caso de San Felipe, superando ligeramente la conductividad del agua de mar (~61 mS/cm). Bajos valores inferiores a 2.0 mS/cm son reportados para los manantiales de Agua Agria. En

cuanto a las temperaturas, los mayores rangos se reportan en Agua Agria (~99 °C) mientras que los más fríos se reportan en los manantiales de Punta Estrella (35°C).

Químicamente, se observa un enriquecimiento en cloruros para las muestras de San Felipe con concentraciones superiores al agua de mar (27,600 vs 19,500 mgL⁻¹). En este anión, las concentraciones más bajas son reportadas para los manantiales de Coloraditos. El origen de dichos fluidos fue ampliamente debatido por Barragán et al. (2001) con base en datos químicos e isotópicos de oxígeno y deuterio. Por su parte las aguas de los manantiales de Agua Agria están más empobrecidos en todos los elementos químicos en relación a las aguas de manantiales costeros. Esta variabilidad química presupone la presencia indistinta de diferentes end-members (e.g. aguas meteóricas, aguas marinas y aguas geotérmicas) ó la ocurrencia de procesos de ebullición donde generalmente se forman dos fases, una ligera empobrecida en solutos no volátiles y una residual que está enriquecida en estos (Truesdell et al, 1977).

Tabla 5. Composición química de los manantiales costeros y subaéreos localizados en el margen este de la Península de Baja California. La composición química de los manantiales de Agua Agria fueron tomados de Tolentino (2017) mientras que la composición química del agua de mar fue tomada de Barragán et al. (2001). EEN es el error de electroneutralidad o error de análisis.

Muestra	Sitio	Tipo de manifestación	Latitud	Longitud	pH	Temp. °C	Conductividad eléctrica (mS/cm)	Aniones (mg L ⁻¹)			Cationes (mg L ⁻¹)				EEN
								HCO ₃	Cl	SO ₄	Na	K	Ca	Mg	
SF 1	San Felipe	Manantial costero	31.028	-114.827	6.34	35.8	64.0	565	25,900	1,010	14,280	1,230	2,100	345	3.4
SF 2	San Felipe	Manantial costero	31.028	-114.827	5.77	46.0	19.2	825	27,505	435	14,730	1,200	1,630	325	-2.3
SF 3	San Felipe	Manantial costero	31.027	-114.828	5.78	42.7	68.2	725	27,670	770	14,100	1,215	2,015	250	-5.3
PE-1	Punta Estrella	Manantial costero	30.944	-114.733	5.86	29.2	45.0	575	16,870	795	8,730	805	1,505	60.0	-4.2
PE-2	Punta Estrella	Manantial costero	30.945	-114.733	5.89	35.0	40.9	875	16,135	755	7,290	800	1,535	70.0	-4.3
C-1	Coloraditos	Manantial costero	30.944	-114.733	8.02	61.0	9.2	52.4	2,730	60.0	1,220	350	410	2.00	4.5
C-2	Coloraditos	Manantial costero	30.580	-114.664	8.10	55.2	1.1	49.2	3,100	450	1,140	360	510	220	4.9
PU-1	Puertecitos	Manantial costero	30.346	-114.636	6.83	57.0	44.2	178	17,405	202	9,630	540	845	570	4.8
AASE1-2	Agua Agria	Manantial subaéreo	27.561	-112.586	3.19	45.6	2.0	0.10	1.75	475.0	12.0	10.2	7.00	3.65	-149.6
AASE2-1	Agua Agria	Manantial subaéreo	27.561	-112.586	3.19	84.1	1.4	0.10	1.00	505.0	13.0	13.5	10.0	5.65	-139.6
AASE2-2	Agua Agria	Manantial subaéreo	27.561	-112.586	3.13	92.5	1.1	0.10	0.80	305.0	9.0	14.0	8.00	3.15	-127.6
AASE3-1	Agua Agria	Manantial subaéreo	27.561	-112.586	3.31	65.3	0.7	0.10	2.70	215.0	10.0	13.5	5.80	1.65	-116.3
AASE4-1	Agua Agria	Manantial subaéreo	27.561	-112.586	3.20	81.2	1.0	0.10	8.45	305.0	21.0	20.0	15.0	3.35	-91.6
SW	Puertecitos	Agua de Mar	30.346	-114.636	8.20	28.0	60.5	134	19,540	2,560	11,430	472	395	1,370	5.8

4.1.2 Composición química de los gases

La composición química de los gases corregida por la contaminación atmosférica varía significativamente entre los sitios (Figura 25), permitiendo distinguir tres grupos o tipos de gases:

- 1) **Gases CO₂ dominantes:** Incluyen las emisiones de San Felipe, Punta Estrella, Agua Agria y Fumarola, con concentraciones de CO₂ que oscilan entre 51.5 a casi el 100 %.
- 2) **Gases N₂ dominantes:** Incluye las emisiones de Puertecitos y una muestra de Coloraditos, con un contenido de N₂ entre 47.8 a 89.5%.
- 3) **Gases CH₄ dominantes:** Incluye las dos muestras restantes de Coloraditos con contenidos de metano de hasta un 82%.

Las muestras de Isla San Luis presentan una composición variable con una muestra que cae en el grupo 1 (CO₂ dominantes) y las restantes al grupo 3 (CH₄ dominantes).

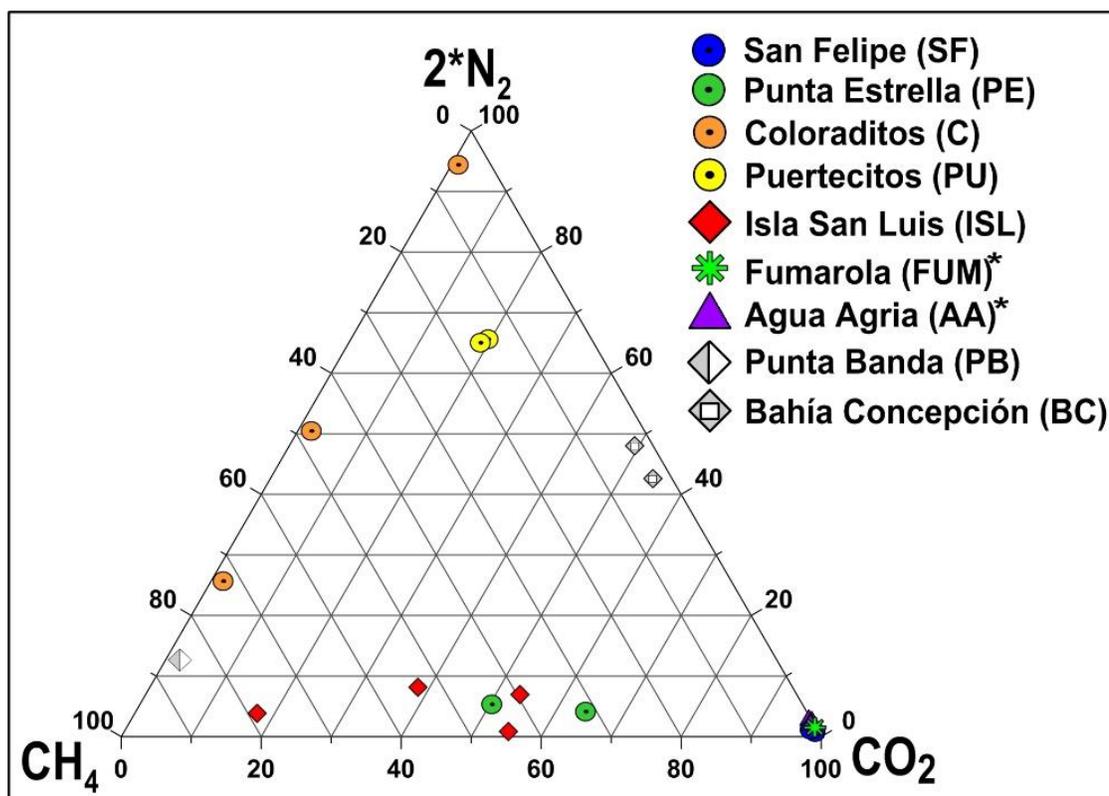


Figura 25. Composición química de los gases hidrotermales y magmáticos estudiados en la Península de Baja California.

Para el caso de los hidrocarburos (i.e. C₂H₆, C₃H₈), por ejemplo el etano está presente en niveles de miles de ppm en Isla San Luis (4,542-9,439 ppmV) y Puertecitos (3,847-3,957 ppmV), cientos de ppm en Coloraditos (278-393 ppmV) y Punta Estrella (120-169 ppmV), y por debajo del límite de detección (1 ppmV) en San Felipe, Agua Agria y Fumarola (Tabla 6). El propano fue detectado solo en los gases de Isla San Luis, cuyas concentraciones oscilaron entre 136 a 300 ppmV. Por su parte el parámetro de Bernard expresado como la relación C₁/(C₂+C₃) (i.e. metano/(etano + propano); Bernard et al, 1978) es

alrededor de 2,300 en Punta Estrella, variando entre los 157 a 204 ppmV en Coloraditos y por debajo de 100 ppmV en Puertecitos e Isla San Luis.

4.1.3 Composición isotópica de los gases

La abundancia de los gases nobles (He, Ne y Ar) y la composición isotópica ($^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ y $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) de los gases colectados se muestran en la Tabla 7. De forma general, los gases presentan contenidos variables de helio desde 1.1 ppmV en San Felipe hasta más de 3,800 ppmV en Coloraditos. Las muestras con concentraciones de $\text{CO}_2 > 90\%$ tiene bajos contenidos de helio (< 15 ppmV), mientras que los gases N_2 y CH_4 dominantes muestran los mayores contenidos de He (hasta 3,800 ppmV). Isotópicamente, los gases en estudio presentan un amplio rango de variación de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$, con valores entre 0.6 a 6.9 Ra. Los manantiales intermareales de San Felipe, Punta Estrella, Coloraditos y Puertecitos tienen valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 1.1-1.7 Ra, siendo los gases de Puertecitos los de más alto valor. En toda la PBC los valores más altos son reportados en los gases submarinos de Isla San Luis ($\sim 6.9 \pm 0.06$ Ra), mientras que las emisiones subaéreas de Agua Agria y Fumarola presentan relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ ligeramente inferiores (4.3-5.6 Ra).

Otra relación isotópica analizada fue la $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, que varía desde 0.7 en la Fumarola hasta 170 en Isla San Luis (Tabla 7, Figura 29), siendo en todas las muestras superior al valor típico del aire (0.288; Sano and Wakita, 1985). Por su parte la relación $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ varía ligeramente entre 295 a 315 en todos los gases analizados, muy cercana a la relación teórica de la atmósfera (298.6 ± 0.3 ; Lee et al, 2006).

Las firmas isotópicas del carbono fueron analizadas para el CO_2 y el CH_4 (Tabla 7 y Figuras 31, 32, 33 y 34). Los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ oscilan entre ~ -5.0 ‰ en San Felipe y Punta Estrella hasta valores más negativos en Puertecitos (-9.9 a -11.7 ‰) y Coloraditos (-18.4 ‰). Para el caso de las manifestaciones submarinas de Isla San Luis y las emisiones subaéreas de Agua Agria y Fumarola, valores similares cercanos a -11 ‰ son allí reportados. Los isótopos de carbono e hidrógeno del CH_4 (i.e. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$) muestran un amplio rango de fraccionamiento desde valores negativos hasta inusualmente positivos (Tabla 7, Figura 33). Los valores más negativos se observan en los gases de Punta Estrella ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} -39.3$ a -43.6 ‰; $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = -168$ ‰) y Agua Agria ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \sim -30$ ‰; $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ de -119 a -105 ‰). Por el contrario, valores extremadamente positivos son reportados para Coloraditos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} +1.1$ - $+3.4$ ‰; $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} +137$ - $+146$ ‰) y San Felipe ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ hasta $+23.4$ ‰; $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ hasta $+333$ ‰).

Tabla 6. Composición química de los gases muestreados en la Península de Baja California.

Muestras	Sitios	Tipo de manifestación	N	E	pH	T (°C)	He (ppmV)	H ₂ (ppmV)	O ₂ (Vol.%)	N ₂ (Vol.%)	CH ₄ (Vol.%)	CO (ppmV)	CO ₂ (Vol.%)	H ₂ S (ppmV)	⁴⁰ Ar (ppmV)	C ₂ H ₆ (ppmV)	C ₃ H ₈ (ppmV)
SF-1	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	6.34	35.8	1.25	b.d.l	0.53	2.0	0.02	3.4	97.5	b.d.l	386.9	b.d.l	b.d.l
SF-2	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	5.81	45.7	1.55	b.d.l	0.32	1.6	0.02	3.0	98.0	b.d.l	389.2	b.d.l	b.d.l
SF-3	San Felipe	Manantiales intermareales	31.027	-114.828	5.77	46.0	1.27	19.0	0.42	2.2	0.01	25.0	97.3	b.d.l	329.3	b.d.l	b.d.l
SF-4	San Felipe	Manantiales intermareales	31.026	-114.828	5.78	42.7	2.6	b.d.l	0.26	1.1	0.02	2.3	98.6	b.d.l	226.0	b.d.l	b.d.l
SF-5	San Felipe	Manantiales intermareales	31.026	-114.828	5.63	40.8	1.8	b.d.l	0.60	2.4	0.02	4.2	97.0	b.d.l	140.6	b.d.l	b.d.l
SF1 (SSB)	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	5.60	42.0	b.d.l	b.d.l	0.04	1.1	0.01	b.d.l	98.9	b.d.l	273.8	b.d.l	b.d.l
SF2 (SSB)	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	6.31	40.2	b.d.l	b.d.l	0.04	0.4	0.01	b.d.l	99.6	b.d.l	95.7	b.d.l	b.d.l
PE-1	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.944	-114.733	5.86	29.2	176.7	4.7	0.72	19.9	37.12	1.7	41.9	b.d.l	3605.1	169.7	b.d.l
PE-2	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.945	-114.733	5.86	30.1	93.1	4.1	0.76	12.2	28.72	3.1	58.1	b.d.l	2154.4	120.1	b.d.l
PE1 (SSB)	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.944	-114.733	5.86	29.2	68.2	4.6	0.06	7.5	22.76	b.d.l	69.5	b.d.l	1851.7	b.d.l	b.d.l
C 1y	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.580	-114.664	8.02	61.0	166.5	7.0	11.89	82.2	4.40	0.9	0.2	b.d.l	9538.5	278.8	b.d.l
C2	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.580	-114.664	8.10	55.2	378.6	7.0	2.69	88.0	8.04	0.6	0.2	b.d.l	10529.4	393.6	b.d.l
C3	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.580	-114.664	8.01	53.5	376.5	5.1	0.00	96.9	1.79	0.2	0.2	b.d.l	9680.9	b.d.l	b.d.l
PU1	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.346	-114.636	6.67	57.2	200.3	8.9	0.08	72.5	11.05	4.9	15.5	1677.3	12215.4	3847.9	b.d.l
PU1 new	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.346	-114.636	6.60	57.0	211.7	b.d.l	0.23	71.6	12.07	b.d.l	15.1	1385.1	11678.5	3957.5	b.d.l
ISL1	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.989	-114.401	"-"	"-"	72.7	1.9	0.16	5.1	39.02	1.5	52.8	22209.7	1650.4	4542.9	129.2
ISL2	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.987	-114.398	"-"	"-"	118.4	1.5	0.05	7.6	39.75	1.7	49.3	24789.4	700.2	6475.6	171.0
ISL1 (SSB)	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.989	-114.401	"-"	"-"	213.2	b.d.l	0.17	19.6	64.33	b.d.l	14.3	b.d.l	3339.1	9439.6	249.7
ISL2 (SSB)	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.987	-114.398	"-"	"-"	103.5	5357.2	0.04	10.9	50.62	6.1	36.0	8706.7	1583.9	5326.5	169.0
AA1	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.19	97.6	14.1	6063.7	0.67	3.7	0.25	10.0	94.2	4720.8	889.2	b.d.l	b.d.l
AA4	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.31	65.3	15.0	6525.1	0.46	3.6	0.25	9.0	94.6	2806.5	650.0	b.d.l	b.d.l
AA5	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.20	96.2	18.1	7393.9	2.47	12.6	0.26	14.1	83.8	b.d.l	420.1	b.d.l	b.d.l
AA7	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.03	79.7	13.2	5979.1	0.11	3.3	0.23	15.2	95.7	b.d.l	537.5	b.d.l	b.d.l
AA4 (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.20	65.0	12.7	5756.1	0.02	2.6	0.21	3.7	96.2	4108.7	346.2	b.d.l	b.d.l
AA5 (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.20	96.2	12.4	23367.5	0.01	2.6	0.22	3.5	94.2	5352.9	346.2	b.d.l	b.d.l
AA5* (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.20	96.2	12.5	22026.0	0.04	2.8	0.21	5.0	94.4	1983.4	338.2	b.d.l	b.d.l
AA7 (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.561	-112.586	3.03	79.7	11.3	5139.2	3.45	20.2	0.18	19.5	74.8	b.d.l	2362.0	b.d.l	b.d.l
FUM (SSB)	Tres Vírgenes	Manantiales subaéreos	27.526	-112.562	"-"	97.0	7.0	3276.7	0.08	46.1	0.08	b.d.l	53.0	1293.9	5464.5	b.d.l	b.d.l

C1/(C2+C3) es el parámetro Bernard, tomado de Bernard et al. (1978), donde C1, C2 y C3 representan la composición química del CH₄, C₂H₆ y el C₃H₈ respectivamente.

* Indica réplica de mediciones de una misma muestra b.d.l. Mediciones por debajo del límite de medición. "-" No determinado.

Tabla 7. Composición isotópica de los gases muestreados en la Península de Baja California.

Muestras	Sitio	Tipo	N	E	pH	T (°C)	R/Ra	He/Ne	³ He (ppmV)	⁴ He (ppmV)	²⁰ Ne (ppmV)	Rc/Ra	Error (+/-)	⁴⁰ Ar (ppmV)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	δ ¹³ C _(CO2) (‰ vs. VPDB)	δ ¹³ C _(CH4) (‰ vs. VPDB)	δD _(CH4) (‰ vs. VSMOW)	Contribución del manto (%)
SF-1	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	6.34	35.8	1.09	2.40	1.93E-06	1.26	0.52	1.11	0.01	386.9	315	-5.0	"_"	"_"	13.2
SF-2	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	5.81	45.7	1.07	2.77	2.17E-06	1.45	0.52	1.08	0.01	389.2	313	-5.3	"_"	"_"	12.8
SF-3	San Felipe	Manantiales intermareales	31.027	-114.828	5.77	46.0	1.09	2.07	1.94E-06	1.27	0.61	1.10	0.01	329.3	295	-5.1	"_"	"_"	13.1
SF-4	San Felipe	Manantiales intermareales	31.026	-114.828	5.78	42.7	1.11	3.36	1.92E-06	1.23	0.37	1.12	0.01	226.0	298	-5.0	"_"	"_"	13.4
SF-5	San Felipe	Manantiales intermareales	31.026	-114.828	5.63	40.8	1.07	13.04	2.11E-06	1.41	0.11	1.08	0.01	140.6	298	-5.0	"_"	"_"	12.8
SF1 (SSB)	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	5.60	42.0	1.12	2.75	9.47E-07	0.60	0.22	1.14	0.01	273.8	295	-5.0	23.1	317	13.6
SF2 (SSB)	San Felipe	Manantiales intermareales	31.028	-114.827	6.31	40.2	1.15	6.86	1.29E-06	0.80	0.12	1.16	0.01	94.7	295	-5.0	23.4	333	13.8
PE-1	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.944	-114.733	5.86	29.2	1.17	115.47	2.78E-04	170.72	1.48	1.17	0.01	3605.1	296	-6.6	-43.6	-168	14.0
PE-2	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.945	-114.733	5.86	30.1	1.08	91.18	1.37E-04	91.69	1.01	1.08	0.01	2154.4	301	-5.2	-40.1	-162	12.8
PE1 (SSB)	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.944	-114.733	5.86	29.2	1.12	78.90	1.06E-04	67.93	0.86	1.12	0.01	1851.7	301	-6.0	-39.3	-157	13.4
C 1y	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.580	-114.664	8.02	61.0	0.81	17.28	1.92E-04	170.45	9.86	0.81	0.01	9538.5	297	-17.7	1.1	146	9.6
C2	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.580	-114.664	8.10	55.2	1.07	35.77	4.75E-04	317.92	8.89	1.08	0.01	10529.4	302	-18.4	3.4	137	12.8
C3	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.580	-114.664	8.01	53.5	0.58	2.03	2.25E-05	32.34	15.94	0.50	0.02	9680.9	298	-18.1	"_"	"_"	6.0
PU	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.346	-114.636	6.67	60.0	1.43	10.85	2.92E-04	145.69	13.42	1.44	0.02	3379.7	298	-11.7	38.1	"_"	17.2
PU1	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.346	-114.636	6.67	57.2	1.59	19.37	4.49E-04	201.67	10.41	1.60	0.02	12215.4	303	-11.0	13.5	"_"	19.1
PU1 new	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.346	-114.636	6.60	57.0	1.55	17.74	4.55E-04	210.21	11.85	1.56	0.02	11678.5	298	-9.9	12.4	"_"	18.5
ISL1	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.989	-114.401	"_"	"_"	6.88	87.00	1.82E-03	189.59	2.18	6.90	0.06	1650.4	297	-10.5	-26.8	-70	82.2
ISL2	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.987	-114.398	"_"	"_"	6.90	103.66	9.94E-04	103.34	1.00	6.92	0.06	700.2	300	-10.9	-27.4	-100	82.4
ISL1 (SSB)	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.989	-114.401	"_"	"_"	6.84	170.82	1.26E-03	132.05	0.77	6.86	0.06	3339.1	298	-9.6	-24.6	-76	81.6
ISL2 (SSB)	Isla San Luis	Manantiales submarinos	29.987	-114.398	"_"	"_"	6.88	125.19	6.97E-04	72.81	0.58	6.89	0.06	1583.9	303	-11.3	-27.2	-97	82.0
AA1	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.19	97.6	5.45	11.69	1.11E-04	14.31	1.22	5.57	0.05	889.2	298	-10.7	"_"	"_"	66.3
AA2	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.31	65.3	5.10	2.97	1.09E-04	14.07	4.73	5.59	0.05	1936.2	304	-11.1	"_"	"_"	66.6
AA3	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.13	99.5	4.71	2.47	9.86E-05	13.50	5.47	5.26	0.04	3579.3	301	-10.6	"_"	"_"	62.6
AA4	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.31	65.3	5.54	19.97	1.24E-04	15.91	0.80	5.62	0.04	650.0	300	-10.3	"_"	"_"	66.9
AA5	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.20	96.2	5.46	24.62	1.07E-04	13.99	0.57	5.52	0.04	420.1	298	-9.8	"_"	"_"	65.7
AA6	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.51	96.2	4.63	2.48	9.04E-05	12.59	5.08	5.17	0.04	3228.8	300	-10.2	"_"	"_"	61.5
AA7	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.03	79.7	5.13	18.48	1.00E-04	13.83	0.75	5.20	0.04	537.5	299	"_"	"_"	"_"	62.0
AA4 (SSB)	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.20	65.0	5.64	21.38	9.67E-05	12.17	0.57	5.71	0.04	346.2	297	"_"	-30.0	-105	68.0
AA5 (SSB)	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.20	96.2	5.41	18.58	9.60E-05	12.58	0.68	5.49	0.05	346.2	297	"_"	"_"	"_"	65.4
AA5* (SSB)	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.20	96.2	5.43	21.64	9.78E-05	12.79	0.59	5.50	0.05	338.2	297	"_"	"_"	"_"	65.5
AA7 (SSB)	Agua Agria	Manifestaciones subaéreas	27.561	-112.586	3.03	79.7	5.06	2.14	9.53E-05	11.88	5.56	5.77	0.04	2361.6	298	"_"	-30.3	-119	68.7
FUM (SSB)	Tres Vírgenes	Manifestaciones subaéreas	27.526	-112.562	"_"	97.0	4.29	0.70	6.94E-05	7.09	10.17	7.04	0.05	5464.5	297	-10.5	"_"	"_"	83.8

Las relaciones ³He/⁴He se expresan como R/Ra, donde (R) es la relación ³He/⁴He en la muestra analizada normalizada por la misma relación del aire (Ra = 1.39 · 10⁻⁶). Los valores de Rc/Ra representan la relación ³He/⁴He corregido para la contaminación atmosférica. Los valores de δ¹³C_{CO2} y δ¹³C_{CH4} son reportados en ‰, en relación con el estándar VPDB. Los valores δD_{CH4} son reportados en ‰ en relación al estándar VSMOW. Los datos isotópicos de CH₄ en los sitios de San Felipe y Agua Agria provienen de muestreos realizados en botellas de Giggenbach. La contribución del manto se calculó basado en un modelo binario, tomando como end-member magmático el valor más elevado de la relación ³He/⁴He medido en lavas de la Cuenca Alarcón (8.40 ± 0.14 Ra, Castillo et al, 2002). En la tabla, algunos datos están expresados en notación científica para facilitar su entendimiento. *Indica réplica de mediciones de una misma muestra. b.d.l. Mediciones por debajo del límite de medición. “_” No determinado

4.2 Parte marina

4.2.1 Composición química de las aguas de poros

La composición química e isotópica del agua intersticial (Tabla 8) se presenta distinguiendo los núcleos de temperatura alta (NTA) y los núcleos de temperatura baja (NTB) según la temperatura del sedimento. Las muestras de los NTA (N2, N4, N5, N6, N7, N21, N23, N25, N26, N27 y N28) se caracterizan por temperaturas que oscilan entre los 32.5 a 99.6 °C. Por el contrario, las muestras de los NTB (N3, N8, N9, N12, N13, N14 y N17) se extrajeron de núcleos con temperatura más baja (16.4 a 25.6 °C). En comparación, la temperatura del fondo oceánico dentro de la Cuenca Wagner varió entre los 14 a 23.1 °C entre 84 y 222 m de profundidad en septiembre y octubre. A esas profundidades, el pH del agua de mar varió en el rango de 7.46 a 8.14, muy similar a los valores reportados por Prol-Ledesma et al. (2013) en la misma cuenca.

La concentración de elementos mayores, menores y trazas en los NTA y NTB, así como los datos químicos del agua de mar fueron comparados usando los diagramas de Schoeller-Berkalof (Figura 26). Las muestras de NTA están enriquecidas en Cl (26,100-37,074 mgL⁻¹) en comparación con las muestras de NTB (19,500 a 21,300 mgL⁻¹) y el agua de mar (~20,311 mgL⁻¹; este estudio). Elementos como Br, Na, K, Ca, Sr y B también están más concentrados en las muestras de los NTA que en las muestras de los NTB y el agua de mar respectivamente. Por ejemplo, la concentración máxima de Sr en la muestra N25 es 69.2 mgL⁻¹, 8.6 veces mayor que el agua de mar (~ 8.4 mgL⁻¹; Milero, 1974), mientras que el B en la misma muestra está enriquecido 10.3 veces, en comparación con el agua de mar (4.45 mgL⁻¹; Turekian, 1968). En este elemento, el valor máximo se observa en la muestra N7 que es ~12 veces mayor que el agua de mar.

Otro detalle importante son los empobrecimientos en las concentraciones de SO₄ y Mg, observados en las muestras de los NTA (6.24-1,640 mgL⁻¹ y 165-430 mgL⁻¹, respectivamente) en comparación con los NTB (1,900-2,918 mgL⁻¹ y 1,000-1,411 mgL⁻¹) y la composición química del agua de mar en el Golfo de California (2,767 y 1,388 mg L⁻¹) de acuerdo con datos de Hover et al. (1999) respectivamente.

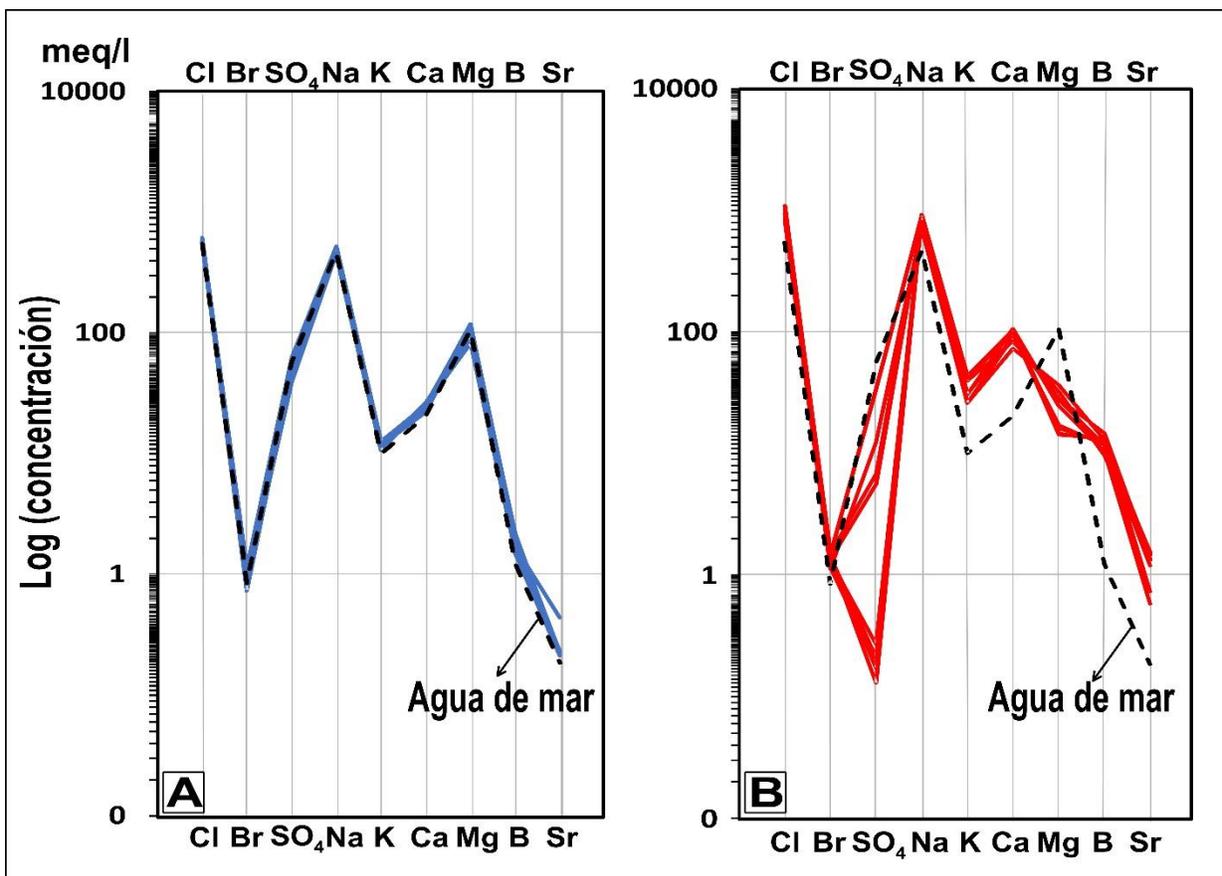


Figura 26. Diagrama Schoeller-Berkaloff. a) Composición química de los núcleos de temperatura baja (NTB) y b) composición química de los núcleos de temperatura alta (NTA).

4.2.2 Composición isotópica

Los análisis de isótopos estables (e.g. $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$) y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ también permiten la distinción entre ambos grupos de muestras.

Las muestras de los NTB se caracterizan por valores $\delta^{18}\text{O}$ entre -0.16 a +0.38 ‰ y δD entre -1.91 a -4.75 ‰, ambos relativos al estándar VSMOW. Sin embargo, valores mucho más negativos para el δD hasta -30.48 ‰ son observados para los NTA, mientras la composición del $\delta^{18}\text{O}$ es muy similar (+0.14 - + 1.39 ‰) a la de los NTB. (Tabla 8). La composición isotópica del agua de mar en esta zona del Golfo de California indican una composición media de +0.31 ‰ para el $\delta^{18}\text{O}$ y +2.1 ‰ para δD , de acuerdo a los datos obtenidos de 11 sitios de medición de nuestra campaña oceanográfica (Tabla 9).

Apreciables variaciones entre los núcleos de temperatura alta y los núcleos de temperatura baja también son observadas en las firmas isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Tabla 8). En este sentido, valores desde 0.70929 a 0.70996 caracterizan a los NTA mientras valores entre 0.70927 a 0.70945 son típicos de los NTB. Las concentraciones de Sr de estos núcleos siguiendo el mismo orden varían de 25.4 a 68.3 mgL^{-1} y de 9.3 a 19.2 mgL^{-1} respectivamente.

Las firmas isotópicas de carbono para $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ se analizaron en las aguas de poros y sedimentos respectivamente. Los NTB muestran un amplio rango de valores para $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, desde -29.1 ‰ en la muestra N9 hasta +2.3 ‰ para la muestra N17. Este carbono positivo también se observa en todos los núcleos NTA, donde valores hasta +10.5 ‰ son reportados (Tabla 8). Por su parte, la composición isotópica del carbono orgánico particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$) en las muestras indica valores entre -22.0 a -23.9 ‰ para los núcleos de temperatura alta con valores, ligeramente más bajos desde -21.5 a -22.1 ‰ para los núcleos de temperatura baja.

Tabla 8. Composición química e isotópica de muestras de agua intersticial extraídas de núcleos de sedimentos. Cuenca Wagner, Golfo de California.

Muestras	Latitud		Longitud		Profundidad columna de agua (m)	Temperatura del sedimento (°C)	Descripción	Aniones (mg L ⁻¹)			Cationes (mg L ⁻¹)				Elementos trazas (mg L ⁻¹)					EEN	Relaciones químicas
	(°N)	(min N)	(°W)	(min W)				Cl	Br	SO ₄	Na	K	Ca	Mg	Al	Li	B	Ba	Sr		
N3	31	03.695	114	05.253	99.4	24.1	Núcleos temperatura baja	20.305	57.0	2.740	11.415	452	495	1.370	0.4	0.7	6.1	0.09	19.2	2.6	356
N8	31	07.130	114	07.222	146	18.4	Núcleos temperatura baja	21.355	87.0	2.920	11.735	480	485	1.410	0.3	0.6	5.4	0.09	9.4	0.1	245
N9	31	01.210	114	10.010	217	16.4	Núcleos temperatura baja	19.930	58.0	2.240	11.040	445	430	1.315	0.2	0.5	5.4	0.09	9.3	2.2	344
N12	31	00.150	114	16.560	99	21.5	Núcleos temperatura baja	19.960	67.0	2.765	11.370	460	455	1.370	0.4	0.9	7.6	0.13	10.0	3.5	298
N13	31	00.202	114	15.550	121	18.4	Núcleos temperatura baja	19.855	76.0	2.700	10.200	417	509	1.000	0.3	0.5	5.6	0.10	10.3	-9.1	261
N14	30	51.909	114	27.800	34.8	25.6	Núcleos temperatura baja	20.100	80.4	2.500	10.700	455	529	1.120	0.3	0.6	6.7	0.07	9.3	-3.7	250
N17	30	50.519	113	59.950	92.6	21.4	Núcleos temperatura baja	19.500	72.0	1.900	10.450	490	505	1.300	0.3	1.4	7.9	0.11	9.3	1.8	271
N2	31	03.793	114	05.097	102.4	99.6	Núcleos temperatura alta	31.845	115	310	17.475	1.470	1.600	374	1.4	20.0	34.8	3.40	58.0	0.5	277
N4	31	03.755	114	05.127	101.1	96.9	Núcleos temperatura alta	34.500	129	215	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	63.0	" "	267
N5	31	03.675	114	05.195	104	46.7	Núcleos temperatura alta	28.440	87.0	570	15.935	980	1.415	430	0.3	16.0	47	19.5	64.1	1.4	327
N6	31	06.730	114	06.958	128	60.2	Núcleos temperatura alta	26.100	98.0	980	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "	45.9	" "	266
N7	31	06.780	114	06.940	128	33.6	Núcleos temperatura alta	31.960	102	256	17.910	1.160	1.730	330	0.3	22.0	53	44.3	60.2	1.8	313
N21	31	03.713	114	05.170	106	42.1	Núcleos temperatura alta	36.240	114	1.640	19.980	1.535	1.995	185	1.2	27.5	45	116.0	66.9	-3.1	318
N23	31	03.866	114	05.136	107	92.1	Núcleos temperatura alta	36.710	103	8.0	20.080	1.595	1.825	199	0.2	25.4	42	14.3	68.3	-1.2	356
N25	31	03.816	114	05.142	94	50.2	Núcleos temperatura alta	36.360	102	6.2	19.915	1.580	1.940	175	0.3	28.4	46	28.4	32.1	-0.6	356
N26	31	03.396	114	05.740	112	32.8	Núcleos temperatura alta	34.530	101	13.0	19.125	965	1.725	321	0.2	23.0	42	215.6	52.3	-0.4	342
N27	31	05.706	114	09.497	110	32.5	Núcleos temperatura alta	36.630	88.0	9.0	20.300	1.135	2.035	284	0.4	21.9	37	57.7	25.4	0.5	416
N28	31	03.756	114	05.153	102	82.1	Núcleos temperatura alta	37.075	108	10.1	20.115	1.615	1.990	165	0.4	28.5	48	18.4	65.3	-1.5	343
SW							Agua de mar (Golfo de California)	20270*	72.2	2,767	11,610	497	449	1,388	0.001	0.17	4.45	0.02	8.40	4.0	281

Muestras	Latitud		Longitud		Profundidad columna de agua (m)	Temperatura del sedimento (°C)	Descripción	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ (V-SMOW))	δD (‰ (V-SMOW))	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	STD Err. (2 σ_{min})	$\delta^{13}\text{C}$ (DIC) (‰ (VPDB))	$\delta^{13}\text{C}$ (POC) (‰ (VPDB))
	(°N)	(min N)	(°W)	(min W)									
N3	31	03.695	114	05.253	99.4	24.1	Núcleos temperatura baja	0.13	-4.75	0.709448	0.000010	-2.22	-22.1
N8	31	07.130	114	07.222	146	18.4	Núcleos temperatura baja	-0.16	-1.91	" "	" "	-9.11	" "
N9	31	01.210	114	10.010	217	16.4	Núcleos temperatura baja	0.26	0.51	" "	" "	-29.16	-21.5
N12	31	00.150	114	16.560	99	21.5	Núcleos temperatura baja	0.41	0.65	" "	" "	-12.08	" "
N13	31	00.202	114	15.550	121	18.4	Núcleos temperatura baja	0.24	0.55	" "	" "	-10.19	" "
N14	30	51.909	114	27.800	34.8	25.6	Núcleos temperatura baja	0.38	1.21	" "	" "	-9.97	" "
N17	30	50.519	113	59.950	92.6	21.4	Núcleos temperatura baja	0.15	0.51	0.709272	0.000008	2.35	" "
N2	31	03.793	114	05.097	102.4	99.6	Núcleos temperatura alta	0.26	-17.9	0.709965	0.000010	7.11	-23.9
N4	31	03.755	114	05.127	101.1	96.9	Núcleos temperatura alta	1.39	-23.99	0.709951	0.000007	9.79	-23.7
N5	31	03.675	114	05.195	104	46.7	Núcleos temperatura alta	0.83	-27.45	0.709839	0.000009	5.0	-23.2
N6	31	06.730	114	06.958	128	60.2	Núcleos temperatura alta	0.46	-7.83	0.709287	0.000009	3.23	" "
N7	31	06.780	114	06.940	128	33.6	Núcleos temperatura alta	1.31	-23.92	0.709498	0.000008	10.52	-23.3
N21	31	03.713	114	05.170	106	42.1	Núcleos temperatura alta	0.39	-4.73	0.709805	0.000012	6.6	-22.5
N23	31	03.866	114	05.136	107	92.1	Núcleos temperatura alta	0.71	-20.84	0.709747	0.000008	2.22	-22.8
N25	31	03.816	114	05.142	94	50.2	Núcleos temperatura alta	0.90	-28.04	0.709853	0.000008	6.63	" "
N26	31	03.396	114	05.740	112	32.8	Núcleos temperatura alta	0.33	-29.82	" "	" "	2.17	-22.0
N27	31	05.706	114	09.497	110	32.5	Núcleos temperatura alta	0.14	-30.48	0.709836	0.000007	4.6	" "
N28	31	03.756	114	05.153	102	82.1	Núcleos temperatura alta	1.31	-26.82	0.709804	0.000013	4.15	" "
SW							Agua de mar (Golfo de California)	0.31*	2.1*	0.709180	" "	0	-20.0

En la tabla, la composición del agua de mar del Golfo de California para los elementos Br, SO₄, Na, K, Ca y Mg fue tomada de Hover et al. (1999). La concentración del resto de los constituyentes fue tomado de Turekian (1968), mientras la concentración de Sr en el agua de mar fue tomada de Millero (1974). Los asteriscos en los datos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD proceden de la misma referencia que los valores de cloruros (ver tabla 9). La composición isotópica del carbono en el agua de mar fue tomada de Clark y Fritz (1997) para el caso del $\delta^{13}\text{C}_{(\text{DIC})}$ y de Hofmann et al. (2000) para el $\delta^{13}\text{C}_{(\text{POC})}$. + Indica que la concentración de Cl es el valor medio de 11 mediciones realizadas en este estudio (compiladas en la Tabla 9). " " No determinado.

Tabla 9. Composición química e isotópica de muestras de agua de mar colectadas en la Cuenca Wagner.

Estaciones CTD	Latitud	Longitud	Profundidad columna de agua (m)	pH	Temperatura del agua (°C)	Cl (en mgL ⁻¹)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs V-SMOW)	δD (‰ vs V-SMOW)
LAN 002	31°03',793	114°05',097	104	7.85	23.1	20,012	0.21	1.88
LAN 003	31°06',730	114°06',958	141	7.6	18.4	19,280	0.22	2.03
LAN 004	31°01',210	114°10',010	222	7.46	16.3	20,389	0.24	2.19
LAN 005	31°00',250	114°16',564	95	7.58	21.5	20,386	0.28	2.45
LAN 006	31°0',260	114°16',565	"_"	"_"	"_"	20,536	0.36	2.89
LAN 007	30°51',909	114°27',800	35	8.14	30.0	20,587	0.38	3.03
LAN 008	30°50',519	113°59',950	84	7.8	20.0	20,456	0.33	2.69
LAN 009	31°03',713	114°05',170	96	7.6	19.8	20,566	0.39	2.51
LAN 010	31°03',684	114°05',155	101	7.74	19.5	20,394	0.46	2.33
LAN 011	31°36',842	114°05',740	99.8	7.8	20.0	20,478	0.44	2.37
LAN 012	31°03',398	113°59',246	164	7.72	14.7	20,341	0.46	2.36

"_" No determinado.

Capítulo 5. Desgasificación del manto en la Península de Baja California

5.1 Composición química de los gases

Los gases colectados muestran una composición química variable, lo que sugiere diversos orígenes genéticos. A pesar del cuidado en el muestreo, la contaminación atmosférica no siempre se puede evitar. La contaminación atmosférica puede ser intrínseca, es decir, ocurrida antes o durante el muestreo o después de este, debido a condiciones inadecuadas de almacenamiento de las muestras. Sin embargo, la contaminación también puede ser de origen natural por ejemplo cuando el aire es arrastrado en la trayectoria ascendente de los fluidos profundos hacia la zona de aireación o el contacto con cuerpos de aguas someros.

La contaminación del aire puede estar indicada por la presencia de O_2 , pero esta no es una regla general, ya que el O_2 puede ser consumido en ocasiones por reacción con especies reductoras, principalmente H_2S , presente inicialmente en gases profundos. A su vez, la contaminación del aire puede conducir a la oxidación parcial o completa de especies de gases reductores. La aparición de este proceso, por lo tanto, invalida las técnicas geotermo-barométricas que implican la reducción de especies de gases o gases atmosféricos (e.g. Ar).

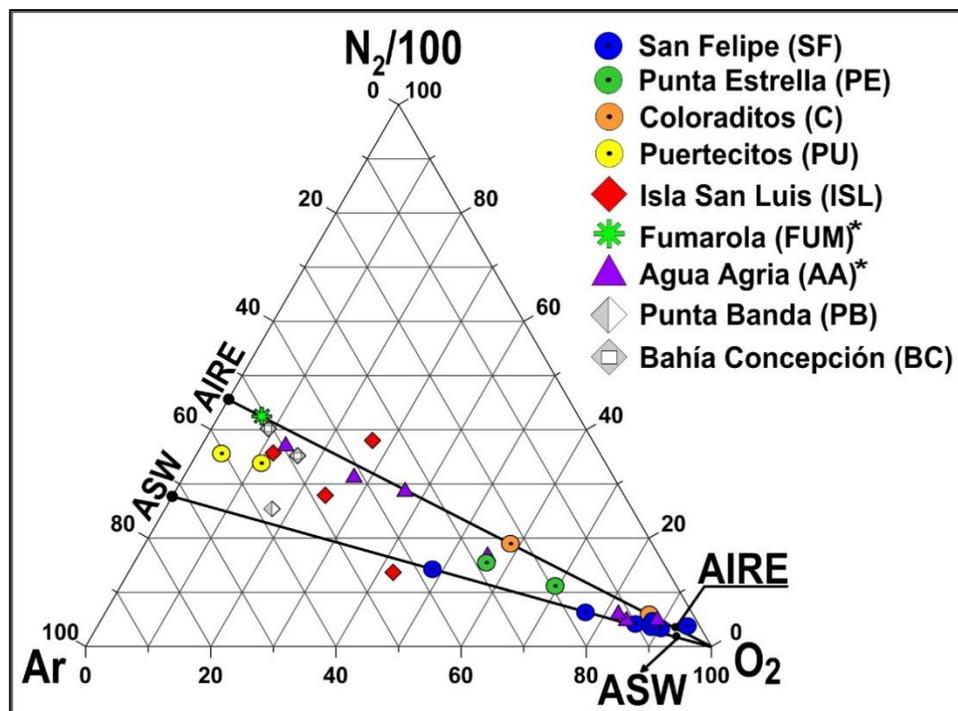


Figura 27. Composición química de los gases en estudio sin corregir por la contaminación atmosférica. ASW-Agua Saturada en Aire.

Como se observa en la Figura 27, casi todas las muestras presentan relaciones N_2/Ar entre el aire y el Agua Saturada em Aire "ASW". El término ASW corresponde a los gases nobles presentes en las aguas subsuperficiales, que se equilibraron previamente con la atmósfera y son recargados en los acuíferos. En las muestras de este estudio esto sugiere que la contribución de N_2 y Ar es principalmente atmosférica en lugar de una fuente profunda. En detalle, todas las muestras se encuentran ubicadas dentro de un triángulo definido por los vértices Aire, ASW y O_2 , lo que indica un grado variable de consumo de oxígeno por la oxidación de especies químicas. Aparte de los contenidos de O_2 otra herramienta útil en la identificación de la contaminación es la relación isotópica $^{40}Ar/^{36}Ar$. Por ejemplo, los gases de Puertecitos tienen poco O_2 lo que podría indicar que están poco contaminados, sin embargo, la composición isotópica $^{40}Ar/^{36}Ar$ con valores entre 298 a 303 revela contaminación atmosférica, teniendo en cuenta que la composición del aire es 298.6 ± 0.3 (Lee et al, 2006).

Basado en este enfoque, todos los datos químicos fueron corregidos para eliminar la contribución atmosférica mediante el uso de los contenidos de ^{36}Ar , suponiendo que todo el ^{36}Ar es de origen atmosférico (Correale et al, 2016) (Tabla 14 en anexos). Escogimos este método debido a que la corrección basada en los contenidos de O_2 , también aplicada a estos fines, mostró una subestimación, induciendo cambios apreciables en la concentración final de las especies.

Con los datos químicos corregidos se elaboró el diagrama triangular N_2 -Ar-He (Figura 28), de gran utilidad en la identificación de fuentes y procesos. Giggenbach (1992) estableció las principales fuentes las cuales provienen los gases mayoritarios N_2 , Ar y He con un enfoque geodinámico de tectónica de placas. Dicho autor estableció los siguientes componentes o end-members:

- Un componente **meteórico** representado por el Agua Saturada en Aire (ASW) que está caracterizado por razones N_2/Ar de ~ 38 o ligeramente más alto, debido al posible arrastre de burbujas de aire. Este componente tiene razones $He/Ar < 0.001$.
- Un componente **magmático andesítico** con razones N_2/Ar entre 800-2000 que son típicas de descargas de gases de centros volcánicos localizados en límites convergentes (ver también Giggenbach, 1997). Estas altas razones N_2/Ar son atribuidos a la adición de N_2 , mayormente de la descomposición termal de materia orgánica contenida en sedimentos subducidos (Matsuo et al, 1978).
- Un componente **atmosférico** (Aire) con relaciones $N_2/Ar = \sim 84$.
- Un componente **basáltico** caracterizado por contenidos de helio significativamente más altos que el componente meteórico ($He/Ar \geq 0.1$). Los gases ricos en estos componentes son típicamente encontrados en límites de placas divergentes y en puntos calientes (i.e. hots spot). El componente

cortical que también es rico en helio debe sus altos contenidos a la adición de ^4He radiogénico producto del decaimiento radiactivo de U y Th. Si se quiere precisar entre ambos campos (i.e. basáltico y cortical) se debe realizar un gráfico ternario ^3He - ^4He -(CO_2 , CH_4 , N_2) sustituyendo uno de los vértices por el gas que se quiera analizar. Para este y otros gráficos triangulares (e.g. N_2 - CH_4 - CO_2 , He - CH_4 - CO_2 etc.) los datos de entrada para el aire y el ASW son los siguientes:

Tabla 10. Composición química del Aire y el Agua Saturada en Aire (ASW) usados como end-member en el diagrama N_2 - He - Ar .

Muestras	Ar (%)	$\text{N}_2/100$ (%)	10^*He (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	CO_2 (%)
Aire	0.9340	0.78	0.0524	20.9	78	0.035
ASW	0.3236	0.1233	0.000455	6.4	12.3	0.31

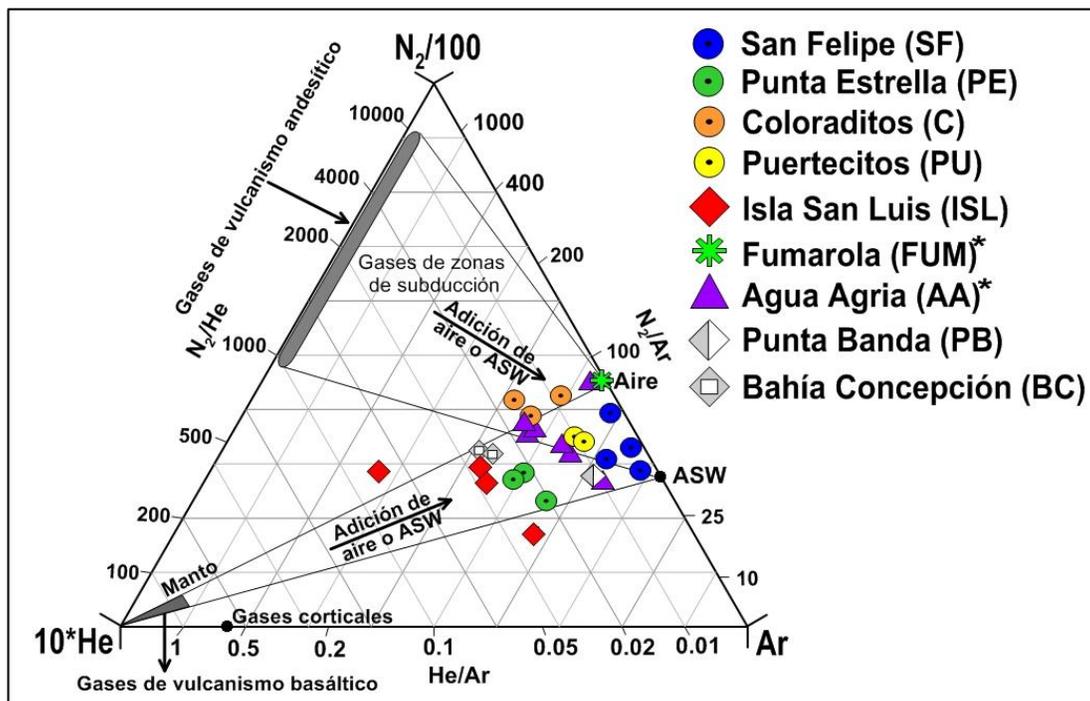


Figura 28. Diagrama ternario N_2 - Ar - He indicando el origen de los gases con un enfoque geodinámico (Giggenbach, 1992).

En la figura se aprecia que todos los gases en estudio están localizados entre la componente meteórica-atmosférica (i.e. Aire, ASW) con alguna tendencia hacia el miembro mantélico-cortical rico en Helio (e.g. gases Isla San Luis). Este hecho sugiere que tanto los gases hidrotermales como magmáticos, se mezclan y contaminan durante su ascenso hacia la superficie. Esta contaminación podría provenir de la interacción del gas con acuíferos y/o aguas marinas así como burbujas de aire atrapado en el subsuelo. A partir de la figura

también se puede apreciar la contribución mantélica de los gases de Isla San Luis, algo esperado por su reciente actividad magmática. Esta contribución no es observada para los gases de Agua Agria y la Fumarola, ambos muestreados en zonas volcánicas que químicamente parecen provenir de fuentes meteórico-atmosféricas y no mantélicas. Sin embargo, este tema es aclarado en la sección 5.2 con el uso de los trazadores isotópicos.

5.2 Origen de los gases emitidos en la Península de Baja California

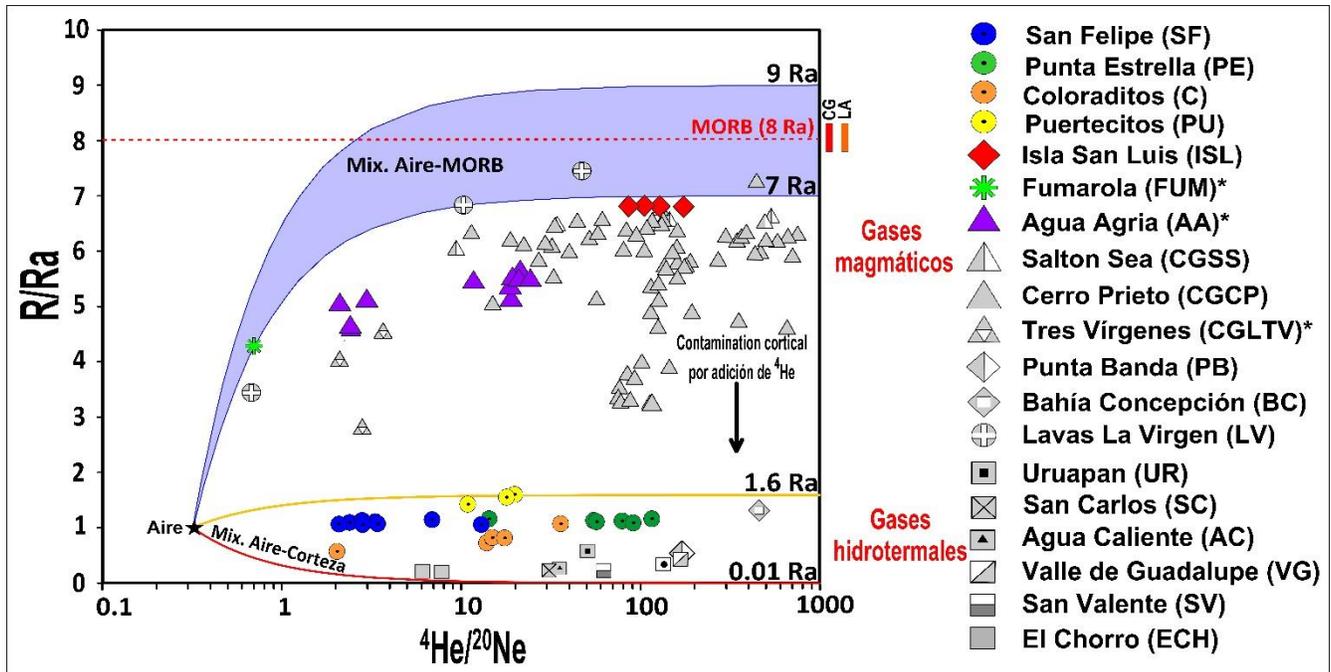
5.2.1 Firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$

Los isótopos de helio y neón a partir de la relación $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ son particularmente útiles debido a su capacidad única para diferenciar las fuentes del manto, la atmósfera y los procesos corticales (Sano y Wakita, 1985) (Figura 29). El valor $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ en el aire es 0.288 (Ozima y Podosek, 2002) mientras en los fluidos corticales y mantélicos esta relación alcanza valores de 1000 (Sano y Wakita, 1985). Valores relativamente bajos, cercanos a la composición del aire indican que existe una importante contribución atmosférica en la muestra.

A partir de la figura 29 los gases estudiados pueden ser divididos en dos grupos: 1) **Gases hidrotermales** y 2) **Gases magmáticos**.

Los gases hidrotermales son descargados principalmente en zonas intermareales, caracterizándose por firmas $^3\text{He}/^4\text{He} < 1.6 \text{ Ra}$. Dichos gases incluyen las zonas de San Felipe, Punta Estrella, Coloraditos y Puertecitos. También incluimos en este grupo otras emisiones de gases no muestreadas en este trabajo, ubicadas en la costa este de la PBC (e.g. Bahía Concepción, El Chorro), en la costa oeste (Punta Banda, Uruapan, San Carlos, Agua Caliente, Valle de Guadalupe, San Valente, y San Antonio) y en la parte norte de Baja California (Sierra Juárez) (Figura 1).

En resumen, ninguna de las emisiones en estudio o las reportadas hasta la fecha tiene firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ de tipo cortical puro (0.01-0.05 Ra; Ozima y Podosek, 2002), lo que evidencia que todas las emisiones tienen alguna contribución del manto o firmas ^3He derivado de magmas. Los bajos valores inferiores a 1.6 Ra también indican que los fluidos de origen profundo se mezclan en su ascenso con fluidos de la corteza (i.e. más radiogénicos).



Geográficamente, los gases hidrotermales se encuentran en áreas continentales donde el volcanismo está ausente o se extinguió hace mucho tiempo. Entre los gases hidrotermales los valores más altos $^3\text{He}/^4\text{He}$ medidos son reportados en las emisiones de Puertecitos. Estos gases podrían ser originados en dos escenarios posibles: a) la presencia de una cámara magmática en enfriamiento, que todavía se está desgasificando, relacionada con el volcanismo félsico del Plioceno tardío con fecha de 3.2 a 2.5 Ma (Martin-Barajas et al, 1995) ó b) volcanismo submarino reciente localizado en algunas áreas costa afuera del Golfo de California.

Las líneas sísmicas de alta resolución del crucero oceanográfico Ulloa99, tomadas al este de Puertecitos, indican que la plataforma continental está cortada por una serie de fallas normales y oblicuas de alta densidad (Persaud et al, 2003; Martín-Barajas et al, 2013). Por otro lado a 13.5 km al SW de PU en el borde de la plataforma se localiza un prominente volcán riolítico en el borde de la plataforma con depositos piroclásticos someros bajo el fondo marino (Hurtado-Brito, 2012). Por lo tanto, es factible que el magmatismo costa afuera en la PBC podría producir circulación convectiva-advectiva de fluidos a través de fallas, que a su vez son

contaminados con gases derivados de la corteza (i.e. ricos en ^4He), en su movimiento hacia la costa, donde son descargados en forma de manantiales intermareales.

A diferencia de los gases del margen este de la PBC, con la excepción de Coloraditos (0.5-1.08 Ra) y El Chorro (0.12-0.17 Ra), los gases del margen oeste localizados principalmente en la costa de Ensenada (Agua Caliente, Uruapan, Valle de Guadalupe, San Antonio, San Carlos, y San Valente) y tierra adentro (Sierra Juárez) tienen bajas relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$, lo que está vinculado con zonas de fallas activas donde se produce liberación de ^4He radiogénico (Vidal et al, 1981; Polyak et al, 1991) (Figura 1).

Los gases magmáticos se manifiestan en áreas con actividad volcánica de edad Pleistoceno y Holoceno. Como era de esperar, estos sitios muestran una firma mantélica clara, con valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ en el rango entre 5 a 7 Ra (Figura 29). Los gases de la Isla San Luis muestran valores cercanos a 7 Ra, lo cual es consistente con su reciente actividad magmática (Paz-Moreno y Demant, 1999; Hausback et al, 2003). Altos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ también se observan en las emisiones de la Fumarola y Agua Agria, ambas ubicadas cerca del flanco noreste del volcán El Viejo y de la Caldera El Aguajito respectivamente. En el Volcán La Virgen Schmitt et al. (2010) reportaron valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ en zircones de 7.30 ± 0.65 Ra. Este valor es dentro de los errores el más elevado de toda la PBC, incluyendo los campos geotérmicos de Cerro Prieto y Salton Sea, localizados más al norte, confirmando su fuerte firma mantélica. Los gases de Salton Sea por ejemplo, tienen valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 6.1-6.6 Ra (Mazzini et al, 2011), mientras que los gases descargados en Cerro Prieto muestran valores entre 4.6 a 7.32 ± 0.03 Ra (Welhan et al, 1979; Polyak et al, 1982; Pinti et al, 2018) (Figuras 1 y 29). Esta firma mantélica está asociada a la actividad volcánica de ambas zonas hace menos de 25 Ka (Schmitt et al, 2012; 2013).

Aparte de la inequívoca firma mantélica de estos gases, la variabilidad de valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ también indica procesos de contaminación cortical o adicción de ^4He radiogénico, muy apreciables en los campos geotérmicos Cerro Prieto (e.g. Welhan et al, 1979; Mazor y Truesdell, 1984; Pinti et al, 2018) y Las Tres Vírgenes (e.g. Birkle et al, 2016; Richard et al, 2019) (Figura 29). Basado en los datos isotópicos de helio y neón aquí discutidos, podemos concluir que en toda la PBC, las emisiones de gases tienen valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ inferiores a ~ 7.3 Ra, por debajo de la mediana típica de gases tipo MORB (8 ± 1 Ra, Graham, 2002). Esta firma pristina solo es reportada en los fluidos emitidos en Guaymas, Pescadero y Alarcón producen firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ de ~ 8 Ra (Lupton, 1979), ~ 7.9 y 8.2 Ra respectivamente (Spelz et al, 2015), todos localizados en zona axial del Rift del Golfo de California.

Si se comparan los datos $^3\text{He}/^4\text{He}$ de las muestras menos fraccionadas, es decir, las inclusiones fluidas de las lavas del Volcán La Virgen (7.30 ± 0.65 Ra; Schmitt et al, 2010) y las lavas de la Cuenca Alarcón (hasta $8.40 \pm$

0.14 Ra; Castillo et al, 2002) se observa casi 1 Ra de diferencia entre ambas. Este hecho sugiere algún tipo de contaminación en las primeras, lo que abre el debate de la existencia de un “Manto local” (Figura 36) debajo de la Península de Baja California, con una composición isotópica ligeramente diferente al manto debajo del Golfo de California en su parte central y sur.

5.2.2 Procesos que modifican la composición química e isotópica pristina de los gases

Deberíamos esperar que los gases CO₂ dominantes reflejen la mayor cantidad de firmas mantélicas, mientras que los incrementos en las concentraciones de CH₄ y N₂ deben indicar la ocurrencia de procesos más someros (e.g. contaminación atmosférica y/o cortical). Entre los gases estudiados en este trabajo esto es cierto solo para la Fumarola y Agua Agria. De hecho, estos gases son CO₂ dominantes, poseen bajas concentraciones de CH₄ y N₂ y altos valores ³He/⁴He (> 5 Ra, Figuras 25 y 29). Por el contrario, los gases de San Felipe son CO₂ dominantes pero tienen una firma ³He/⁴He baja (~1.1 Ra), indicando procesos de contaminación cortical (Figuras 29 y 30).

Sin embargo, a pesar de la fuerte componente mantélica de los gases de Isla San Luis (~7 Ra), diferentes proporciones de CH₄ y CO₂ son observadas en tales gases lo que sugiere procesos de disolución de CO₂ ó adición de CH₄. Un caso parecido ocurre en los gases hidrotermales de Punta Estrella, Coloraditos, Puertecitos y Bahía Concepción, donde el aumento de CH₄ o N₂ y en consecuencia, la disminución de la concentración de CO₂ se produce bajo un valor ³He/⁴He casi constante. Por lo tanto, podemos resumir que la variabilidad química en las concentraciones de CO₂ en ambos grupos de gases (i.e. magmáticos e hidrotermales) parece estar desacoplada de las relaciones ³He/⁴He en la mayoría de las manifestaciones (Figura 30).

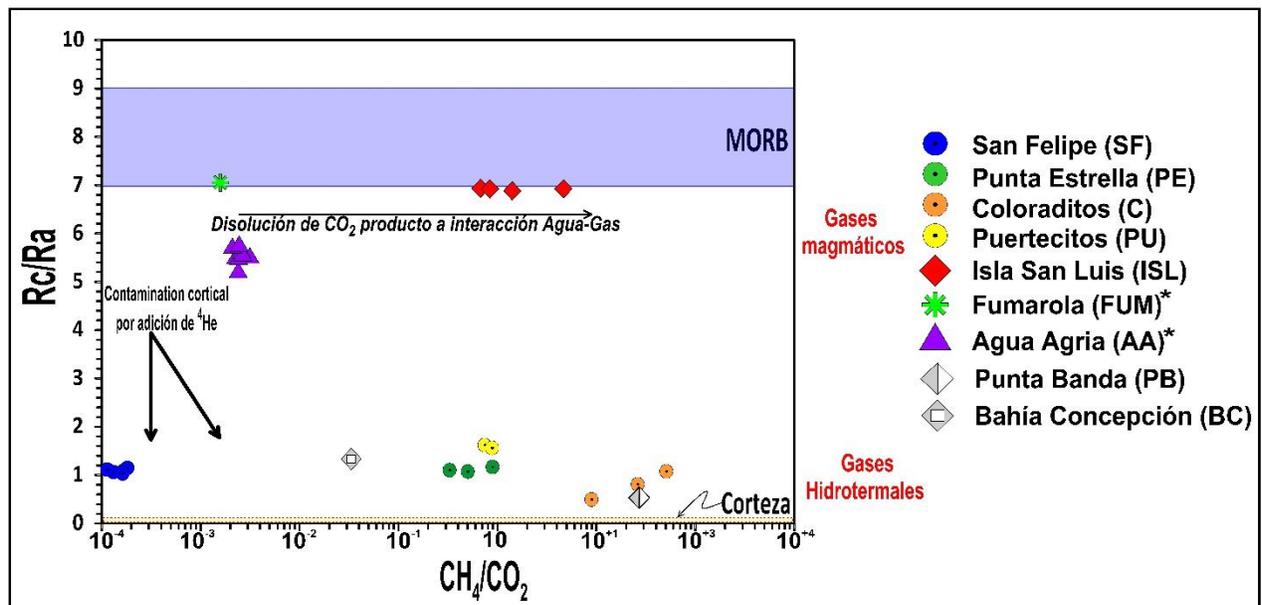


Figura 30. Gráfico binario CH_4/CO_2 versus $^3\text{He}/^4\text{He}$ con datos isotópicos corregidos por la contaminación atmosférica (Rc/Ra). Los campos MORB y Corteza fueron definidos basado en los trabajos de Graham (2002) y Morrison y Pine (1955) respectivamente.

Para el caso de los gases hidrotermales la presencia de altos contenidos de CH_4 o N_2 no solo está condicionado por la disolución de CO_2 sino también por grados variable de adición de ^4He radiogénico por fluidos derivados de la corteza, lo que provoca la disminución en las firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$. En consecuencia, un único proceso no puede explicar la variabilidad de los datos observados en los gases de la PBC. Por lo tanto, la mezcla entre los gases corticales y aquellos derivados del manto así como determinados procesos secundarios (e.g. disolución parcial de CO_2 en el agua y posible precipitación de minerales carbonatados) podría haberse producido significativamente a lo largo de toda la Península de Baja California (Figuras 30 y 31).

5.2.2.1 Modelos de mezcla y modelación geoquímica

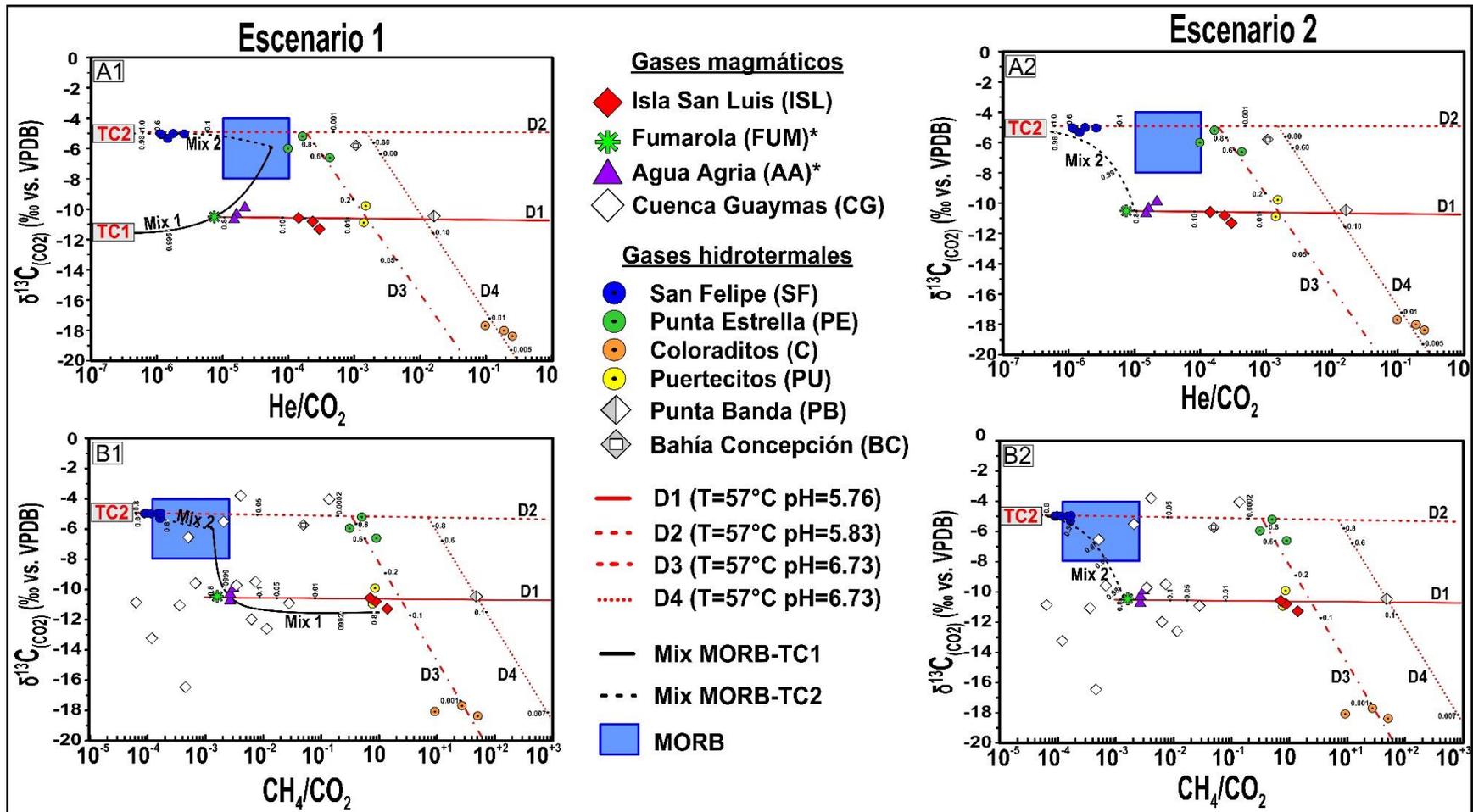
Los procesos de contaminación y fraccionamiento isotópico fueron modelados considerando dos posibles escenarios (Figuras 31, 32 y 36). Los modelos de mezcla propuestos son solo aplicables para los gases CO_2 dominantes de San Felipe, Agua Agria y La Fumarola, debido a que su composición química es considerada pristina. Para el resto de los gases ya sean magmáticos o hidrotermales, la ocurrencia de procesos químicos secundarios podrían ser razonables para justificar su variabilidad química e isotópica.

Escenario 1: Los gases magmáticos de la Península de Baja California no reflejan una firma de manto puro, porque han sido contaminados en la corteza a escala local, lo que modificó significativamente la composición isotópica de carbono pristino hacia valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (Figuras. 31a1, 31b1 y 32a1, 32b1).

Para el escenario 1, se asume una mezcla binaria entre una fuente mantélica tipo MORB y un término cortical hipotético (en adelante referido como TC1) con la siguiente composición ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -11.5 \text{ ‰}$, $\text{He}/\text{CO}_2 \sim 1 \cdot 10^{-7}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \sim 1$). Estos valores son obtenidos de los modelos de mezcla y la modelación geoquímica (cálculos en las tablas 17 y 18 de los anexos) que mejor se ajustaron el comportamiento de los datos. La mezcla directa de una pequeña adición ($\sim 0.1\%$) de este término cortical (i.e. TC1) con una fuente tipo MORB (Mix 1, Figuras 31a1 y 31a2) explicaría la composición química de tipo CO_2 dominante así como la composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de los gases de Agua Agria y la Fumarola.

Los gases hidrotermales revelan una composición diferente con respecto a los magmáticos. En estos gases el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ varía en un amplio rango entre ~ -18 y $\sim -5 \text{ ‰}$. Teniendo en cuenta que los únicos gases CO_2 dominantes son los reportados para San Felipe ($\text{CO}_2 > 98.5\%$), son las más indicados para estudiar el origen del CO_2 en estos sistemas. Estos gases tienen una composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -5 \text{ ‰}$, que está dentro de los rangos de MORB ($-8 \text{ ‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -4 \text{ ‰}$; Des Marais y Moore, 1984; Marty et al, 1989), sin embargo, los bajos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ presentados anteriormente así como relaciones $\text{CO}_2/^3\text{He}$ dos órdenes de magnitud mayor que MORB (más detalles en la sección 5.2.3 y Figura 32) indican procesos de contaminación cortical importantes. Basado en este enfoque se infiere que el exceso de CO_2 de San Felipe se origina a partir de una mezcla binaria entre una fuente similar a MORB ($-8 \text{ ‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -4 \text{ ‰}$; Des Marais y Moore, 1984; Marty et al, 1989) y un término cortical (en lo adelante referido como TC2) que tiene una composición de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -4.9 \text{ ‰}$, $\text{He}/\text{CO}_2 \sim 1 \cdot 10^{-7}$ y $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \sim 5 \cdot 10^{-5}$ (Mix 2, Figuras 31 y 32) (cálculos de TC2 en las tablas 17 y 18 de los anexos).

Escenario 2: Los gases magmáticos son representativos del manto local que está contaminado por sedimentos que contienen una pequeña fracción de carbono orgánico provenientes de los sedimentos subducidos por la placa de Farallón debajo de la PBC hace ~ 12 Ma (Atwater, 1970; Stock y Lee, 1994) (Figuras 31 a2 y b2, 32 a2 y b2). Para este escenario, la composición de los gases hidrotermales no provendría de una mezcla directa con un manto típico tipo MORB sino con un Manto Local similar a MORB pero ligeramente contaminado con sedimentos orgánicos ricos en materia orgánica subducidos (Figuras 31a2, 31b2, 32a2 y 32b2 y 36b).



En los dos escenarios propuestos, la mezcla planteada para los gases magmáticos de Agua Agria y la Fumarola no explica la variabilidad química de los gases de Isla San Luis a pesar de tener la firma mantélica más alta (~ 7 Ra) de todos los gases estudiados. Estos gases así como los hidrotermales muestran diferentes razones He/CO₂, CH₄/CO₂ y variaciones en los valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. Basado en estos argumentos se realizó la modelación termoquímica considerando un fraccionamiento tipo Rayleigh (Rayleigh, 1896) bajo condiciones de un “Sistema Abierto”, partiendo de la premisa que el gas que se está disolviendo en el agua no está más en contacto con el gas residual (Gilfillan et al, 2009). Un proceso de múltiples pasos de disolución parcial de CO₂ en el agua parece una suposición razonable para validar la modelación, considerando que los gases que se elevan dentro de la corteza a menudo pueden encontrar uno o más acuíferos con diferentes condiciones físico-químicas antes de escapar a la superficie (e.g. Caracausi et al, 2003; Dubacq et al, 2012).

Debido a que no hay datos disponibles de la temperatura del gas que viene ascendiendo o la temperatura y pH del acuífero con el cual el gas interactuará, se asumieron las siguientes premisas para crear el modelo:

- a) Se asumió una temperatura de 57 °C para el acuífero, debido a que las temperaturas medidas en superficie de las emisiones estudiadas está en ese rango. Este valor es la temperatura mínima con el cual para un pH dado se obtiene un fraccionamiento que justifica la composición química de todos los gases estudiados.
- b) ¿Qué valor tiene que tener el pH para que los modelos se ajusten a los datos? El pH para cada modelo se calculó basado en la fracción molar de las especies carbonatadas (i.e. H₂CO₃, HCO₃ y CO₃) que podrían ser responsables de los fraccionamientos observados.

Para los gases de Isla San Luis la modelación corroboró que la variabilidad química se explica a partir de un proceso de disolución parcial de CO₂ en el agua a una T=57 °C y un pH = 5.76 (D1, Figura 31). Este pH se obtuvo considerando una fracción molar del 80 % para el H₂CO₃ y un 20 % para el HCO₃. Bajo estas condiciones, los gases fraccionados de Isla San Luis son compatibles con los de Fumarola y Agua Agria. Debido a que la especie dominante es el ácido carbónico, los fraccionamiento de $\delta^{13}\text{C}$ son despreciables, mientras que las relaciones elementales He/CO₂ CH₄/CO₂ pueden modificarse fuertemente (Figura 31), por esa razón la tendencia de este modelo es casi horizontal.

Los gases hidrotermales (i.e. Punta Estrella, Bahía Concepción, Punta Banda, Coloraditos, Puertecitos) pueden explicarse como resultado de uno o más procesos superpuestos “*multi step*” de disolución parcial de CO₂ en el agua (Figura 31). De hecho, los gases de Punta Estrella y Bahía Concepción se pueden modelar asumiendo la disolución de gases de tipo San Felipe en un agua a una temperatura de T=57 °C y un pH=5.83 (D2, Figuras 31 y

32). En estas condiciones, $\delta^{13}\text{C}$ tiene fraccionamientos máximos de 0.4 ‰ mientras que las proporciones elementales de He/CO_2 , CH_4/CO_2 se modifican fuertemente, mostrando una tendencia similar a la de los gases de Isla San Luis, debido a que en ambos modelos los pHs son relativamente ácidos. Los gases de Puertecitos, Coloraditos y Punta Banda podrían resultar de etapas adicionales de disolución parcial de CO_2 en agua a $T=57^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=6.73$, a partir de una composición similar a los gases de Punta Estrella o de gases un poco más fraccionados (D3 y D4, Figuras 31 y 32). La fracción molar de estos modelos es diferente a la de los modelos D1 y D2, donde la especie dominante es el HCO_3^- (fracción molar de 70 %) lo que ha generado valores más alcalinos de pH. Bajo estas condiciones, $\delta^{13}\text{C}$ se fracciona fuertemente en comparación con relaciones elementales He/CO_2 y CH_4/CO_2 . Por este motivo los modelos D3 y D4 tienen pendiente negativa.

Incluso si no se conoce el estado de saturación de estas aguas termales con respecto a los minerales carbonatados (e.g. calcita y dolomita), no se descarta la posibilidad de que, en estas condiciones, parte de la pérdida de CO_2 y del fraccionamiento de $\delta^{13}\text{C}$ se deba a la precipitación de estos carbonatos junto con la disolución de CO_2 . Esta hipótesis está soportada por los trabajos de Gilfillan et al. (2009) y Ray et al. (2009), quienes observaron la pérdida de CO_2 (hasta 18%) debido a la precipitación de minerales carbonatados y la subsiguiente disminución en la relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$. Este proceso parece ser más factible para las muestras de Coloraditos cuyos valores de pHs son los más alcalinos (~ 8.1). Para los gases hidrotermales, los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (-5 a -18 ‰) son muy similares a los reportados por Tarán et al. (2002) y Tarán et al. (2013) ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -4 a -23 ‰), en manantiales costeros del margen convergente del Pacífico mexicano, quienes explican tales fraccionamientos como el resultado de procesos de disolución–disociación, precipitación de calcita y contribución de CO_2 derivado de la oxidación de sedimentos orgánicos o la oxidación microbial de metano.

5.2.3 Sistema isotópico carbono-helio

Tanto para los gases magmáticos como para los hidrotermales, se ha planteado la ocurrencia de mezclas entre un end-member tipo MORB o Manto Local y miembros corticales (i.e. TC1 y TC2), más ligeros en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (e.g. Agua Agria, Fumarola e Isla San Luis) o más enriquecidos en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (e.g. San Felipe). Sin embargo, la composición de estas fuentes corticales es aún desconocida. Dichas fuentes pueden ser identificadas basado en los criterios de Sano y Marty (1995), quienes combinaron la composición isotópica de carbono y helio “C-He” en el reconocimiento de los principales endmembers de estos isótopos en sistemas geotermales y volcánicos.

De acuerdo con dichos autores, las principales fuentes del carbono en sistemas geotermales son: a) **MORB** ($-8\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -4\text{‰}$), b) **sedimentos ricos en materia orgánica** (-20 a -30‰) y c) **calizas marinas** (0‰), ambos comúnmente subducidos en márgenes convergentes. En cuanto a los isótopos de helio también se conocen las firmas isotópicas de cada uno de estos end-members (Figura 32). De esta manera los sedimentos ricos en materia orgánica y las calizas son considerados parte de la corteza continental, cuya firma $^3\text{He}/^4\text{He}$ oscila entre 0.01 - 0.05 Ra (Morrison y Pine, 1955) y para el caso de MORB, el rango $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 7 - 9 Ra es adoptado (Graham, 2002).

Los modelos planteados para ambos escenarios (figura 32a1 y 32a2) sugieren que los gases magmáticos se originan a partir de la mezcla entre una fuente tipo MORB y $\sim 46\%$ de sedimentos ricos en materia orgánica adicionados a una fuente de caliza (cálculos en anexos 5 y 6). Este aporte de estas fuentes es reportado en gases del pozo 477 DSDP, ubicado en la Cuenca Guaymas (Figura 31b1 y 31b2; Galimov y Simoneit, 1982; Welhan y Lupton, 1987), cuya composición isotópica de carbono ($-16.4\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -10.9\text{‰}$) es más ligera que MORB ($-8\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -4\text{‰}$; Des Marais y Moore, 1984; Marty et al, 1989). Estos gases se producen por oxidación de hidrocarburos a alta temperatura y/o por alteración termogénica de la materia orgánica durante las intrusiones de sills en la secuencia sedimentaria rica en materia orgánica (Galimov y Simoneit, 1982). De hecho, Lizarralde et al. (2010) reconoció una gran área que se extiende hasta 50 km al NW y 40 km al SW del centro de dispersión de la Cuenca Guaymas caracterizada por varias intrusiones discretas de sills en estos sedimentos (Gallegos-Castillo, 2019). Los gases magmáticos de Isla San Luis, Agua Agria y la Fumarola tienen composiciones $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de $\sim -11\text{‰}$ que están en los rangos de la composición isotópica de los gases.

Los gases hidrotermales resultarían de la mezcla entre el MORB y un miembro cortical que estaría constituido por un 20% de sedimentos ricos en materia orgánica aportados a una fuente de calizas (Figura 32a1 y 32a2) (cálculos en anexos 5 y 6). Para el caso de Punta Estrella, Bahía Concepción y Coloraditos, los procesos de fraccionamiento por disolución de CO_2 y precipitación de carbonatos son evidentes, siendo muy intensos en Coloraditos. Esto también ocurre para Puertecitos y Punta Banda que inicialmente deberían estar sobre la mezcla Mix 2 pero se han desplazado hacia fuentes más ligeras en $\delta^{13}\text{C}$ como las observadas en el modelo de mezcla Mix 1. Además, los bajos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ que estos gases también los excluyen de los gases magmáticos.

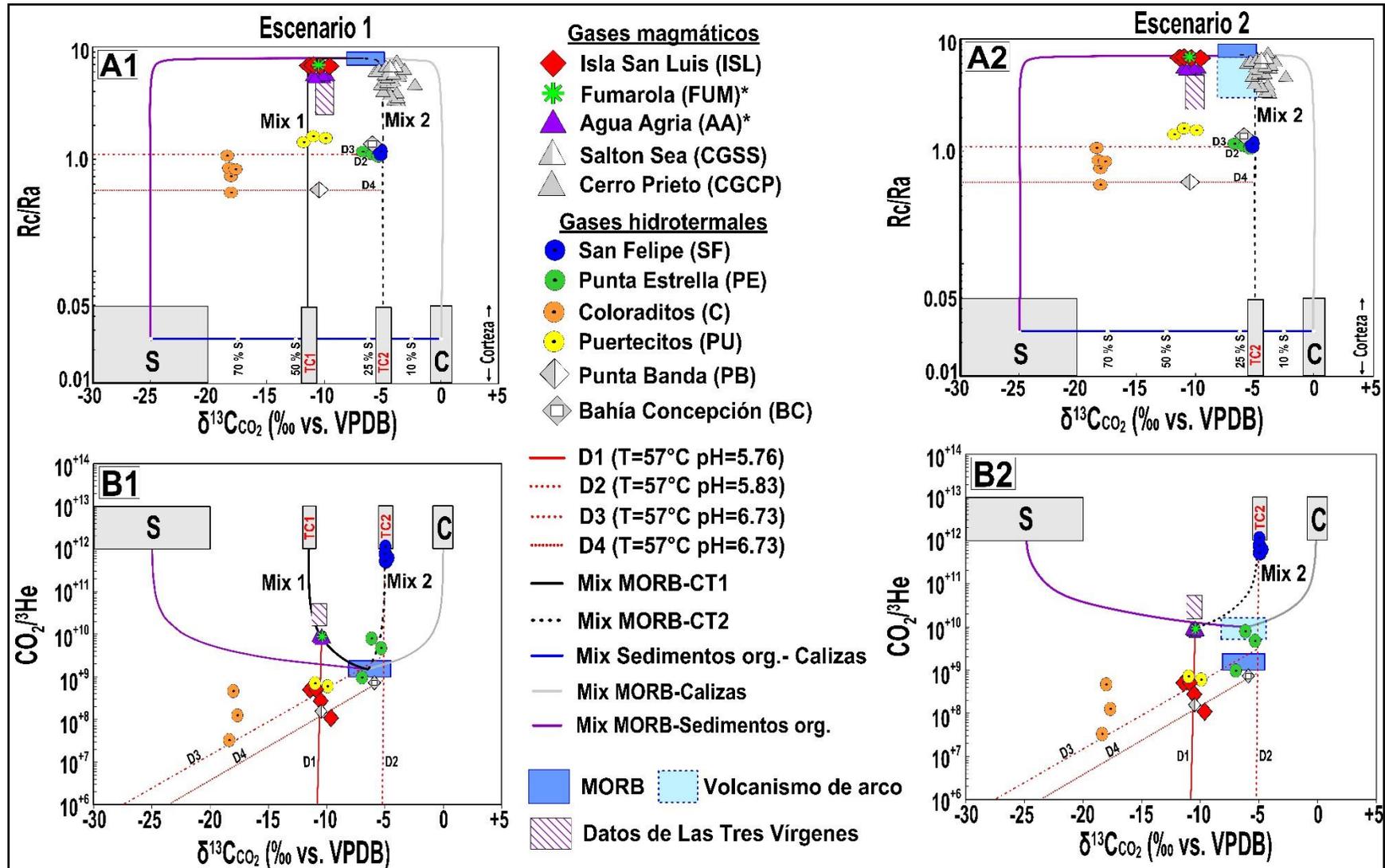


Figura 32. Gráfico R_c/R_a vs $\delta^{13}C_{CO_2}$ y $CO_2/{}^3He$ vs. $\delta^{13}C_{CO_2}$ de dos posibles escenarios. Estas fuentes son: MORB, definido a partir de Sano y Marty (1995) y Graham (2002) respectivamente y los Sedimentos Orgánicos y las calizas, todos definidos a partir de Sano y Marty (1995). Estas dos fuentes forman parte de la corteza continental cuya composición isotópica de ${}^3He/{}^4He$ fue definida por Morrison y Pine (1955). Los términos corticales TC1 y TC2 consisten en ~46% y ~20% de sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas. Las mezclas Mix 1 y Mix 2 así como las líneas coloreadas (D1, D2, D3 y D4) indican procesos de disolución de CO_2 en agua. Las ecuaciones y parámetros de entrada de estos cálculos están disponibles en las tablas 17 y 18 de los anexos. El campo de Volcanismo de arco fue tomado de Hilton et al. (2002). Los datos no pertenecientes a este estudio están disponibles en la tabla 13 de los anexos.

Otro trazador geoquímico utilizado en el estudio del origen del carbono es la relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$. Sano y Marty (1995) notaron la fortaleza de este trazador debido a que el CO_2 es uno de los volátiles mayoritarios de los sistemas geotermales de alta temperatura y el ${}^3\text{He}$ es un isótopo primordial de origen profundo, trazador del manto. A partir del análisis en diferentes ambientes geotectónicos, los autores definieron los siguientes end-members: 1) **MORB** ($\text{CO}_2/{}^3\text{He} = 1 \cdot 10^9$ a $2 \cdot 10^9$) y 2) **Calizas y Sedimentos ricos en materia orgánica** ($\text{CO}_2/{}^3\text{He} = 1 \cdot 10^{12}$ a $1 \cdot 10^{13}$) (Figuras 32b1 y 32b2). De acuerdo con múltiples autores (e.g. Sano y Williams, 1996; Fischer et al, 1998; Hilton et al, 2002) la fuente de calizas marinas y las plataformas carbonatadas acrosionadas o subducidas suministran aproximadamente el 70-80 % del carbono total que entra al manto mientras que aproximadamente 10-15 % proviene del carbono orgánico subducido, por ejemplo de sedimentos pelágicos.

De acuerdo con el modelo propuesto, el miembro cortical TC1 está compuesto por una mezcla entre una fuente de sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas marinas. Esta mezcla justifica los valores negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ reportados para los gases magmáticos en estudio ($-11.3 < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -9$ ‰) así como los valores $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ de $\sim 1 \cdot 10^{10}$ ligeramente superiores a una fuente tipo MORB ($\text{CO}_2/{}^3\text{He} = 1 \cdot 10^9$ a $2 \cdot 10^9$; Sano y Marty, 1995). Esta mezcla también es consistente con la composición química CO_2 dominante de estos gases. Para el caso de los gases de Isla San Luis, los procesos de disolución de CO_2 en agua han generado valores $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ inferiores entre $1.1 \cdot 10^8$ a $5.0 \cdot 10^8$.

En las emisiones hidrotermales, los gases CO_2 dominantes de San Felipe son consistentes con una mezcla entre una fuente tipo MORB con sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas. En este caso, el porcentaje de sedimentos orgánicos ($-30 < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -20$ ‰) es mucho menor (20 %), lo que produce firmas isotópicas $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ más pesadas. Dicha mezcla justificaría los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -5$ ‰ reportados en San Felipe. Como un caso particular, se observa que los gases de Punta Estrella ($\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ entre $1.5 \cdot 10^9$ a $7.1 \cdot 10^9$) tienen una composición dentro de los rangos de MORB (Figuras 32b1 y 32b2). Sin embargo, basado en los bajos valores ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ (1.08 -1.17 Ra, Figura 29) reportados para el sitio, sabemos que estas firmas no son típicas del manto, lo que sugiere que dichos gases han alcanzado esa composición química debido a procesos de fraccionamiento por disolución de CO_2 en agua, modelados en la figura 31 (D3, T=57 °C y pH=6.73). Los valores $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ entre $1.29 \cdot 10^8$ a $8.07 \cdot 10^8$ reportados para los gases de Coloraditos, Puertecitos, Punta Banda y Bahía Concepción son consistentes con procesos de disolución de CO_2 y posible precipitación de carbonatos en agua a diferentes condiciones de pH (líneas de disolución D3 y D4, Figura 31).

Alternativamente, el escenario 2 implicaría que el manto debajo de la PBC tiene características relacionadas con la subducción con valores $\text{CO}_2/{}^3\text{He} \sim 1 \cdot 10^{10}$ (Hilton et al, 2002; Sano y Fischer, 2013). Esto ocurre después de haber sido contaminado por el reciclaje de sedimentos que contienen una pequeña fracción (<0.1%) de

carbono orgánico (Figuras 32b1 y 32b2). Este proceso justificaría la disminución de las firmas $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ hacia los valores medidos en gases magmáticos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -10.5\text{‰}$). Esta hipótesis está respaldada además por las siguientes evidencias:

1. Richard et al. (2019) encontraron valores comparables a los aquí reportados de $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ en el campo geotérmico de Las Tres Vírgenes e interpretaron estas relaciones negativas como resultado de la contaminación de sedimentos oceánicos ricos en materia orgánica durante la subducción de la placa Farallón. Los autores excluyeron la hipótesis de la contaminación moderna de la corteza con materia orgánica, considerando que el campo geotérmico es un área extremadamente árida con una recarga limitada y por lo tanto, el transporte de materia orgánica en forma disuelta es poco probable (Birkle et al, 2016).
2. Los gases magmáticos en la Península de Baja California muestran valores ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ menores de $7.3 \pm 0.6 \text{ Ra}$ (Figura 29), que están dentro del rango típico del volcanismo de arco ($5.37 \pm 1.87 \text{ Ra}$, $n=922$; Hilton et al, 2002) y más bajos que los valores típicos de MORB medidos en la cresta de la Cuenca Alarcón de hasta 8.4 Ra (Castillo et al, 2002).
3. Los datos publicados de emisiones de gases en la parte central y occidental de la Península de Baja California muestran valores negativos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (e.g. Punta Banda, -10.5 ‰ ; Vidal et al, 1981), similares a los reportados en los gases magmáticos de Agua Agria e Isla San Luis y los hidrotermales de Puertecitos, lo que sugiere que esta firma podría estar presente a escala regional y un origen profundo del CO_2 en lugar de una contaminación cortical local.

Las únicas emisiones de gases magmáticos que muestran valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ dentro del rango típico de MORB, son los gases de los campos geotérmicos de Salton Sea (Mazini et al, 2011) y Cerro Prieto (Truesdell et al, 1978; Des Marais et al, 1988; Richard et al, 2019), en el noroeste del rift (Figura 1), donde se infiere la presencia de un flujo de CO_2 con características similares a MORB.

El enfoque planteado en este trabajo sobre el aporte de fuentes de carbono ricos en materia orgánica y rocas carbonatadas subducidas ha sido sugerido por otros autores para explicar valores $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ más altos que MORB. En este sentido, Hilton et al. (2002) y Benavente et al. (2016) reportan contribuciones de 33 a 37% de sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas por la subducción de la Placa de Nazca en los Andes de la Región Central de Chile. Este proceso sería el responsable de valores $\text{CO}_2/{}^3\text{He}=14.6 \cdot 10^{10}$ que son concordantes a los obtenidos en este trabajo para las emisiones de la Fumarola ($8.17 \cdot 10^9$) y los gases de Agua Agria ($7.17 \cdot 10^9 - 1.02 \cdot 10^{10}$).

5.2.4 Origen del metano

El metano en fluidos hidrotermales y gases magmáticos puede tener un origen biogénico, relacionado con la degradación térmica (i.e. *metano termogénico*) o con la transformación microbiana de la materia orgánica (i.e. *metano biogénico*). Sin embargo, en este tipo de ambientes también se puede producir metano abiogénico generado por complejas reacciones químicas que involucran especies gaseosas (principalmente H₂ y CO) y que ocurren en un amplio rango de temperatura en ausencia de compuestos orgánicos (Welhan y Craig, 1983; Welhan 1988). Otros procesos inorgánicos posibles que conducen al metano abiótico han sido descritos con más detalle por Etiope y Sherwood-Lollar (2013) (Figura 33).

Generalmente el metano termogénico se caracteriza por valores δD_{CH_4} inferiores a -150 ‰ y por $-50\text{‰} < \delta^{13}C_{CH_4} < -30\text{‰}$, mientras que valores inferiores a 100 son reportados para el parámetro C1/(C2+C3) (Figuras 33a y 33b). El metano producido de forma microbiana vía acetato fermentación o reducción de CO₂ está enriquecido en isótopos ligeros de carbono (i.e. usualmente $\delta^{13}C_{CH_4} < -50\text{‰}$) y en alcanos ligeros mostrando relaciones C1/(C2+C3) entre 103 a 105 (Figura 33a). Por el contrario, el metano de tipo abiogénico asociado con emisiones volcánicas e hidrotermales de alta temperatura generalmente muestra un enriquecimiento en isótopos pesados con $\delta^{13}C_{CH_4}$ de alrededor de $-23 \pm 6\text{‰}$, valores δD_{CH_4} entre -50 ‰ y -150 ‰ y relaciones C1/(C2+C3) desde $1 \cdot 10^2$ a $3 \cdot 10^3$. Procesos post-genéticos secundarios como la oxidación, mezcla, migración y sorción selectiva de hidrocarburos en partículas también puede alterar la composición prístina molecular y/o isotópica, aumentando el proceso de producción de hidrocarburos. Con el fin de identificar el origen del metano en los gases estudiados en esta tesis, se graficaron los dos diagramas de clasificación más utilizados:

-**Diagrama Bernard** (Bernard et al, 1978; Figura 33a), el cual correlaciona la composición isotópica del $\delta^{13}C_{CH_4}$ y la composición química a partir del parámetro C1/(C2+C3) ("Parámetro Bernard") donde; C1 indica la composición química del CH₄, C2 el etano (C₂H₆) y C3 el propano (C₃H₈) respectivamente.

-**Diagrama de Schoell** δD_{CH_4} vs $\delta^{13}C_{CH_4}$ propuesto por Schoell (1980) y actualizado recientemente por Etiope y Schoell (2014) (Figura 33b).

Estos diagramas interpretativos han sido utilizados con éxito por muchos autores para distinguir el metano termogénico del metano biogénico (ya sea por acetato fermentación o reducción de CO₂). Sin embargo, son realmente limitantes para la identificación de metano abiogénico. En el diagrama de Bernard también se incluyen los campos isotópicos de gases magmáticos (i.e. V-G, McCollom y Seewald, 2007), el metano típico del East Pacific Rise (EPR, Welhan y Craig, 1983), considerada la fuente más abiogénica reportada hasta la fecha en todo el mundo, así como datos de manifestaciones de gases de la PBC y el Golfo de California (e.g. Salton Sea, Cerro, Prieto y la Cuenca Guaymas).

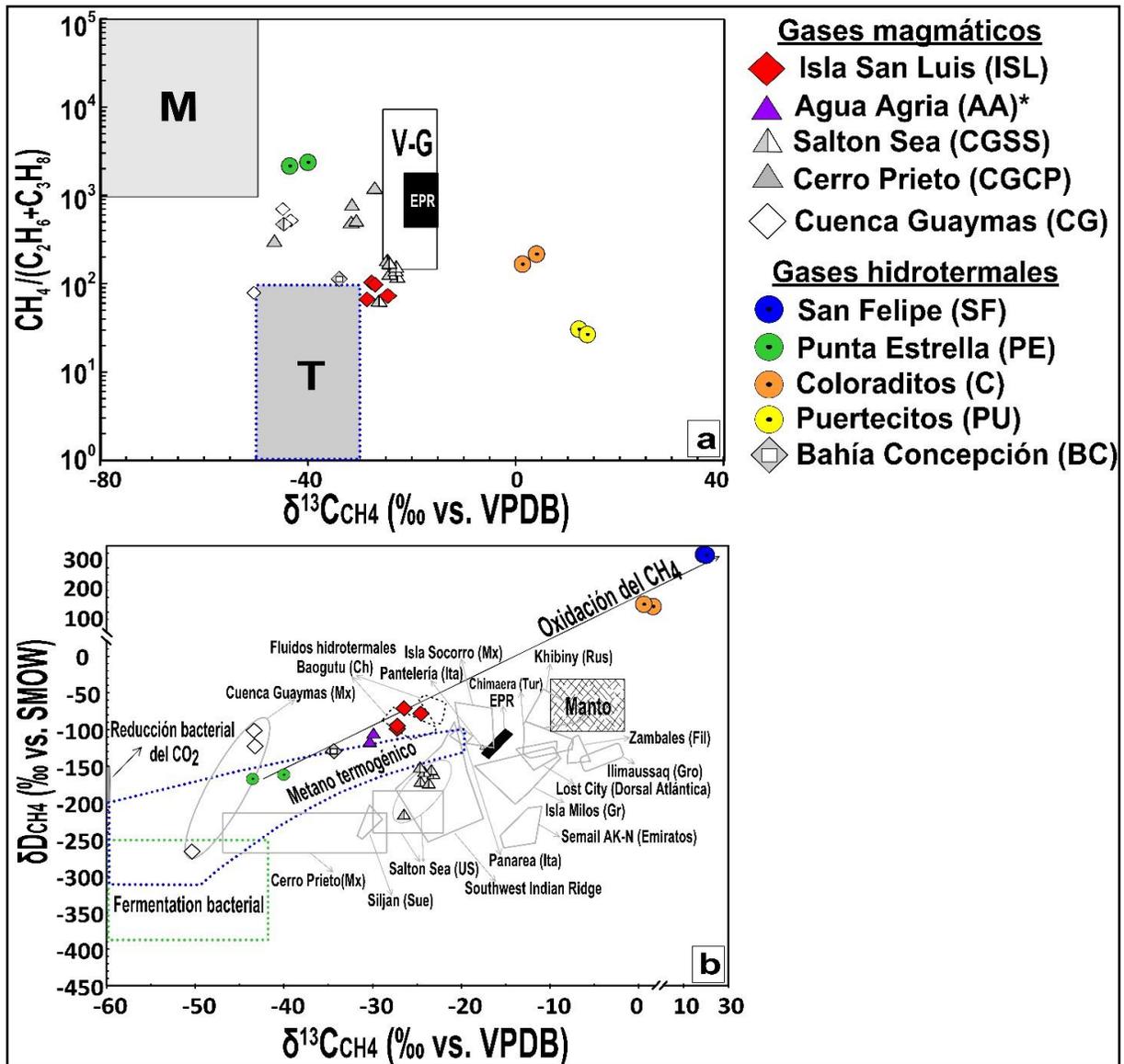


Figura 33. Origen del metano de las emisiones de gases de la Península de Baja California. **a)** Diagrama de Bernard (Bernard et al, 1978). En el gráfico: M-metano Microbial, tomado de Schoell (1988) y Whiticar (1999) respectivamente; T-metano Termogénico, tomado de Whiticar (1999). V-G-metano proveniente de zonas volcánicas-geotérmicas, definido por McCollom y Seewald (2007). **b)** Diagramas CD o de Schoell (Schoell, 1983). En la figura fueron graficados los campos de reducción bacteriana del CO_2 , fermentación bacteriana y metano termogénico, basado en los trabajos de Schoell (1988). El manto y los datos isotópicos de los fluidos hidrotermales de Baogutu se tomaron a partir de Cao et al. (2014). Los campos grises poligonales y el pequeño triángulo negro (i.e. Pantelería) se editaron de Etiope y Sherwood-Lollar (2013). Otros polígonos grises se describen a continuación: Salton Sea tomados de Welhan y Lupton (1987), Welhan (1988) y Mazzini et al. (2011), Cerro Prieto tomado de Des Marais et al. (1988) y Welhan y Lupton (1987) respectivamente, mientras el campo circular de Guaymas fue tomado de Welhan (1988). En ambos diagramas, el campo definido por el EPR (i.e. East Pacific Rise) se definió a partir de los trabajos de Welhan y Craig (1983). Los ejes X y Y fueron quebrados para graficar los valores positivos. La flecha negra muestra cambios en la composición isotópica del carbono debido a la oxidación del metano (ver el texto para más detalles).

Las muestras estudiadas en este trabajo caen lejos de los valores moleculares e isotópicos esperados para los principales end-members (e.g. biogénico, termogénico, volcánico-geotermal y de tipo EPR; figura 33). Los gases de Punta Estrella por ejemplo, muestran un parámetro Bernard típico de un metano biogénico “microbial”, pero algo más enriquecido en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$. Estas muestras también caen en el rango isotópico de un metano termogénico pero su parámetro Bernard es 10 órdenes de magnitud mayor (Figura 33a). Las muestras de Isla San Luis presentan una composición intermedia entre un metano de tipo termogénico y el metano asociado a gases volcánicos-hidrotermales y de tipo EPR. Por su parte, los gases de Coloraditos y Puertecitos están caracterizados por valores positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y relaciones $\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3})$ inferiores a 205 fuera de los end-member antes mencionados.

El origen del metano en estas emisiones parece estar más claro en la Figura 33b, donde se combinan las composiciones isotópicas de deuterio y $\delta^{13}\text{C}$ del metano. Claramente los gases de Punta Estrella, Agua Agria e Isla San Luis presentan la firma isotópica de un metano termogénico, donde los gases de Agua Agria e Isla San Luis exhiben un ligero enriquecimiento en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$. Finalmente, Coloraditos y Puertecitos se caracterizan por valores positivos de $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (hasta +333 ‰). Por consiguiente, sobre la base de las abundancias moleculares y las firmas isotópicas se propone que el metano en las emisiones de Punta Estrella, Agua Agria e Isla San Luis tienen un origen termogénico, relacionado con la descomposición térmica de la materia orgánica y los sedimentos por la fuente de calor existente en estas zonas geotérmicas. Para el caso de Punta Estrella los valores $\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3})$ mayores que el metano termogénico típico parecen ser el resultado de procesos de fraccionamiento molecular que estaría ocurriendo en niveles someros durante la migración del gas, desde el reservorio hacia la superficie (Etiope et al, 2009).

En la PBC, el metano de tipo termogénico ha sido propuesto por diferentes autores (e.g. Welhan y Lupton, 1987; Mazzini et al, 2011) para las emisiones de gas de los campos geotérmicos de Salton Sea y Cerro Prieto y para gases de sedimentos presentes en la Cuenca Guaymas (e.g. Galimov y Simoneit, 1982). Estos sitios tienen una contribución ^3He derivada del manto primordial (relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre 4,6 a 7 Ra), lo que es consistente con el magmatismo del rift axial del Golfo de California. Para el caso particular de los gases de Isla San Luis y Agua Agria con valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ de 5 hasta 7 Ra, la contribución de fuentes de metano abiogénicas no deben ser descartadas. Este metano podría ser el resultado de alguno de los siguientes procesos de acuerdo con los criterios de Etiope y Sherwood-Lollar (2013).

- 1) Síntesis de metano a partir de CO y/o CO_2 a altas temperaturas.
- 2) Re-especiación de C-H-O de fluidos en etapas magmáticas tardías.
- 3) Reacciones de síntesis de tipo Fischer-Tropsch.

Estos gases muestran composiciones químicas y de isótopos compatibles con un metano abiogénico de tipo EPR ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ alrededor de -20‰ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ entre -150 y -50‰ y un parámetro de Bernard entre 100 y 1000). De hecho la composición de los gases de Isla San Luis es similar a la composición de los fluidos emitidos en la zona hidrotermal de Baogutu, China (Figura 33b), donde se ha propuesto un origen abiogénico a través de reacciones de Fischer-Tropsch (e.g. Cao et al, 2014). Como un elemento más de análisis, se tuvo en cuenta la relación $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ (Figura 34), cuyo alcance es similar a la relación $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ya que el CO_2 , el CH_4 y el ${}^3\text{He}$ son trazadores inequívocos de fuentes profundas (Sano y Marty, 1995; Welhan y Craig, 1983).

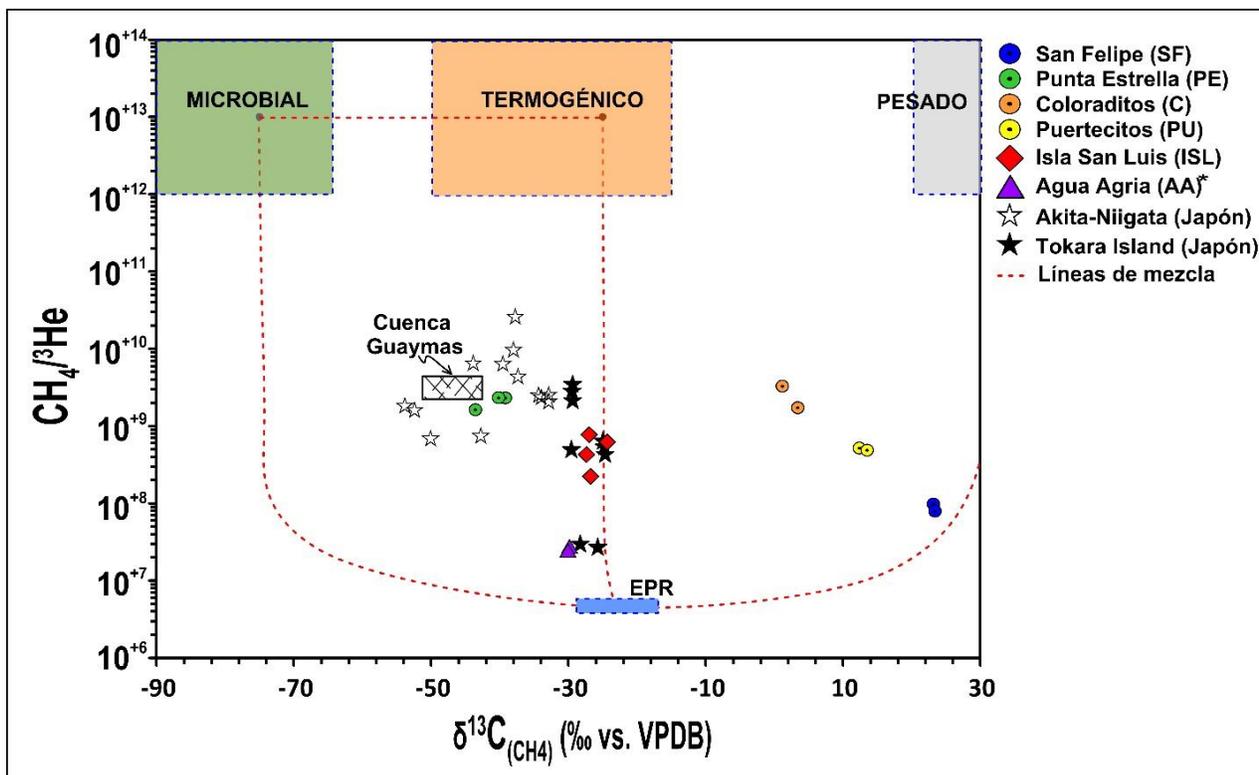


Figura 34. Relación $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ mostrando el origen del metano y las posibles mezclas entre estos orígenes. En el gráfico los siguientes end-members fueron considerados: Metano abiogénico tipo EPR “East Pacific Rise” (Welhan y Craig, 1983; Welhan y Lupton, 1987), Metano microbial (Schoell, 1988 y Whiticar, 1999), Metano termogénico (Whiticar, 1999) y metano pesado (Wen et al, 2016). La composición química e isotópica de los gases hidrotermales y magmáticos de la Península de Baja California fue comparada con datos de la Cuenca Guaymas (Welhan y Craig, 1982; Welhan y Lupton, 1987) y datos de zonas hidrotermales de Japón (Sano et al, 2017).

Partiendo del metano de tipo abiogénico, reportado en los fluidos submarinos del East Pacific Rise (Welhan y Craig, 1982; Welhan y Lupton, 1987) se han construido líneas de mezcla entre los diferentes end-members que discriminan química e isotópicamente el origen del metano (Figura 34). La localización de los gases de Agua Agria e Isla San Luis sobre o cercana a la línea de mezcla “Termogénico-Abiogénico” soporta aún más la

hipótesis de fuentes abiogénicas para ambos sitios. Estos gases magmáticos tienen composiciones muy similares a los gases muestreados en la Isla Tokara en Japón donde Sano et al. (2017) propuso fuentes abiogénicas. Para los gases de Punta Estrella cuyas composiciones son parecidas a los gases de la Cuenca Guaymas y de la zona de Akita-Niigata un origen termogénico, queda también respaldado (Figura 34).

Para el caso de los gases de San Felipe, Coloraditos y Puertecitos, sus composiciones isotópicas indican procesos severos de oxidación secundaria (i.e. microbial/inorgánica) (Figuras 33b y 34). Las bacterias metanotróficas, por ejemplo, pueden oxidar el CH₄ biogénico, causando un cambio hacia valores isotópicos más pesados (Coleman et al, 1981; Hinrichs et al, 1999). Considerando la oxidación anaeróbica del metano como una simple destilación de tipo Rayleigh (Whiticar, 1999) se realizaron los cálculos para evaluar el fraccionamiento isotópico del CH₄ por procesos de oxidación bacterial (Ecuaciones 11 y 12; Coleman et al, 1981).

$$\delta^{13}C_{CH_4} = \epsilon_C * \ln f \quad (17)$$

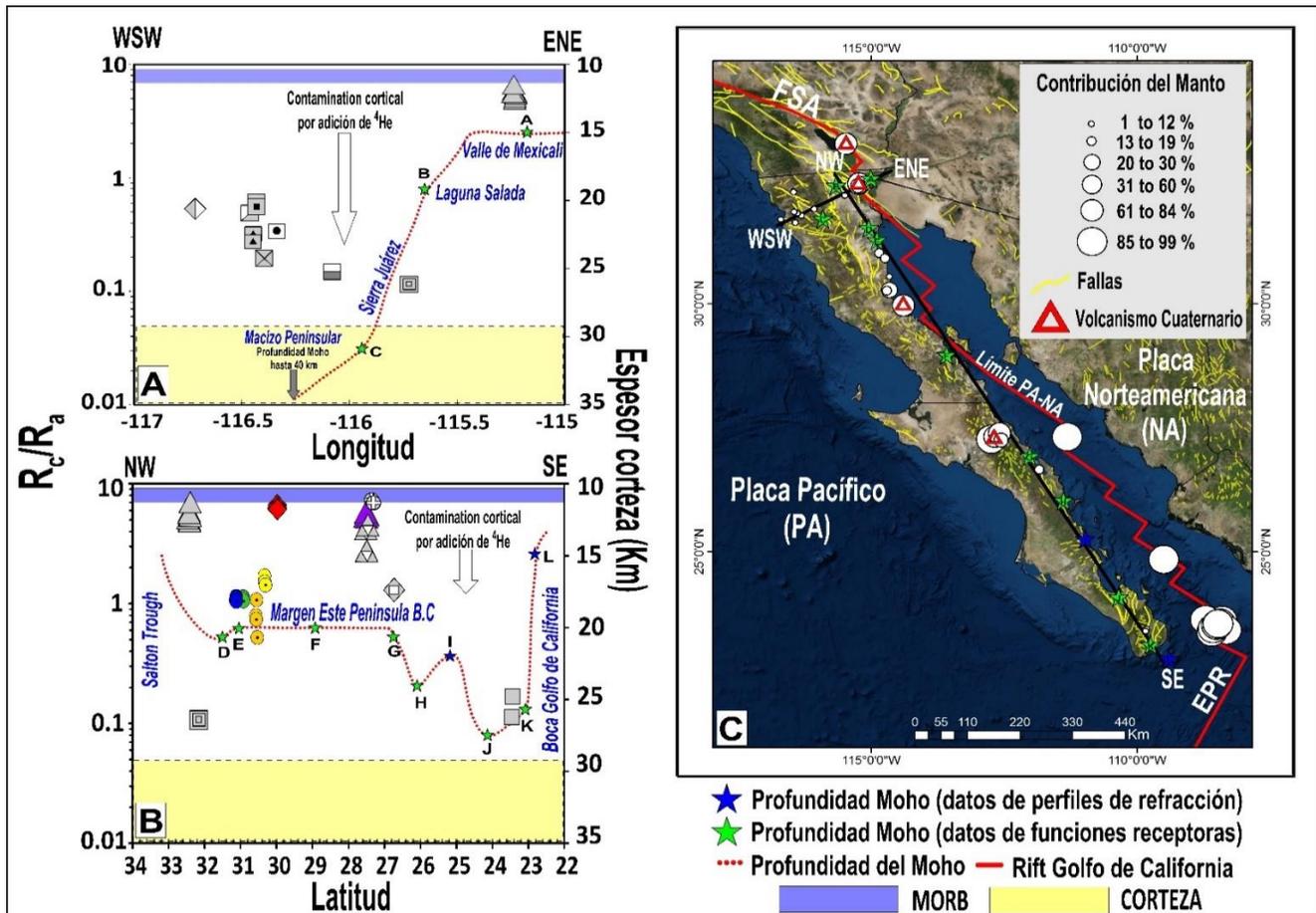
$$\delta D_{CH_4} = \epsilon_D * \ln f \quad (18)$$

Donde $\delta^{13}C_{CH_4}$ y δD_{CH_4} representan la composición isotópica del carbono para el metano y el deuterio en la muestra que no ha sufrido oxidación bacterial (e.g. Punta Estrella). ϵ_C y ϵ_D son los factores de fraccionamiento del carbono y el deuterio y f es la fracción del cálculo para ambas ecuaciones. Usando ϵ_C -metano=13 y ϵ_D -metano=97 como los factores de fraccionamiento para el carbón y el deuterio respectivamente (Coleman et al, 1981) y asumiendo una firma isotópica inicial del CH₄ similar a la de Punta Estrella ($\delta^{13}C_{CH_4}$ = -41.8‰ y δD_{CH_4} = -165‰), la oxidación de un 96 % y 99.5 % de CH₄ conduciría a una composición consistente con las emisiones de gases Coloraditos y San Felipe respectivamente (Figura 33b). Estos procesos de oxidación son reconocibles también en la figura 34, donde dichos gases tienen una tendencia hacia fuentes pesadas del metano (Wen et al, 2016).

5.2.5 Relaciones corteza-manto

Basado en las firmas ³He/⁴He a lo largo de todo el territorio japonés, Sano y Wakita (1985) corroboraron que la variabilidad isotópica estaba estrechamente vinculada con la estructura geotectónica y el volcanismo presente en dicho país. De esta manera, los autores notaron importantes diferencias entre el arco frontal (bajos valores de Ra) y las regiones del arco volcánico (altos valores de Ra) que dominan la geología del país, así como las

variaciones isotópicas de los gases en la medida que se alejan del frente volcánico. Basado en los trabajos de estos autores, comúnmente se usan los datos isotópicos de helio para encontrar algún tipo de particularidad o patrón geográfico. En este trabajo, se analizó la variabilidad $^3\text{He}/^4\text{He}$ versus la posición geográfica de las emisiones (i.e. latitud o longitud) a lo largo de dos perfiles principales, con el objetivo de encontrar algún tipo de relación genético-espacial (Figura 35).



Tanto en la PBC como en el Golfo de California, la variabilidad en las firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ en las muestras estudiadas indica diferentes grados de desgasificación del manto. Debido a que no existe una correlación significativa entre las emisiones y las estaciones sismológicas a partir de las cuales se tomó el dato de espesor de la corteza, por lo tanto, este enfoque debe tomarse de forma general. El primer perfil se extiende en dirección WSW-ENE y está localizado en la parte norte de Baja California (Figura 35a). Debido a que el ^4He es típicamente cortical y derivado de la descomposición de U y Th, que comúnmente están presentes en la corteza continental, se espera que elevados espesores de la corteza sean correlacionables con altos valores de ^4He , conduciendo a una disminución del cociente $^3\text{He}/^4\text{He}$ en las emisiones de gases en superficie y viceversa. En ese sentido, parece existir una buena correlación a lo largo de dicho perfil, donde bajos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ (0.1-0.6 Ra) reportados en la parte central y más occidental de la PBC (e.g. Punta Banda, San Carlos, Uruapan, San Valente, San Antonio, Valle de Guadalupe, Agua Caliente y Sierra Juárez) están relacionados a un mayor espesor cortical (> 30 km, Figura 35a). De hecho, múltiples estudios sísmicos (e.g. Ichinose et al, 1996; Lewis et al, 2000; Lewis et al, 2001) indican un espesor cortical de hasta 40 km a lo largo de la Sierra Peninsular y el progresivo adelgazamiento hacia la zona del Golfo de California. En la zona de Cerro Prieto, localizado en dirección ENE del perfil, también existe buena correlación, donde los valores más altos de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (4,6 - 7 Ra) son consistentes con una corteza delgada (~15 km) típica del Valle de Mexicali de acuerdo con datos de Ramírez-Ramos et al. (2015).

El segundo perfil se extiende a lo largo del margen este de la PBC, con dirección NW-SE (Figura 35b y 35c). En este perfil, no se aprecia una buena correlación $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Espesor de la corteza. Esto es evidente desde San Felipe hasta Bahía Concepción donde altos y bajos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ son reportados sobre corteza casi invariable de unos 20 km. En este perfil la mejor correlación es observada en la zona de Salton Trough donde se encuentra Cerro Prieto, ya analizado en el perfil anterior. En la zona de El Chorro, los valores radiogénicos (0.12-0.17 Ra; Polyak et al, 1991) son consistentes con una corteza gruesa de ~26 km (Persaud et al, 2017).

5.2.5.1 Contribución de los fluidos del manto

La contribución mantélica “*CM*” de un determinado gas puede ser calculada a partir su firma isotópica $^3\text{He}/^4\text{He}$ ó expresada en forma de Rc/Ra (Ecuación 19, Figura 35c). Este cálculo se basa en la siguiente ecuación:

$$CM = \frac{\left[\frac{Rc}{Ra}\right]_{\text{medido}}}{\left[\frac{Rc}{Ra}\right]_{\text{manto}}} \cdot 100 \quad (19)$$

Para el cálculo se tomó como end-member mantélico el valor $^3\text{He}/^4\text{He}=8.40 \pm 0.14 \text{ Ra}$, que constituye el valor más alto medido en toda la región, reportado por Castillo et al. (2002) en inclusiones fluidas de lavas basálticas submarinas colectadas en la Cuenca Alarcón (Figura 1).

De acuerdo a los cálculos (Tabla 7), la contribución del manto más baja (1-7%) se observa en la parte central y más occidental del perfil WSW-ENE (e.g. emisiones de Punta Banda, Uruapan, San Carlos, San Valente, Valle de Guadalupe, San Antonio, Agua Caliente y Sierra Juárez) y en el extremo sur del perfil NW-SE (El Chorro). Estas zonas se caracterizan por la ausencia de magmatismo y los fluidos con un bajo porcentaje mantélico ascienden a través de la tectónica local (e.g. fallas Tres Hermanas, Agua Blanca, San Miguel), en zonas de alto espesor cortical (> 25 km) (Figura 35a).

Por el contrario la mayoría de las emisiones del perfil NW-SE se caracterizan por una mayor contribución del manto (> 6 hasta 85 %) en comparación con el perfil anterior, con la excepción de las emisiones de Cerro Prieto. La máxima contribución de manto se encuentra localizada en las zonas de reciente actividad volcánica (Cerro Prieto (~85 %), Isla San Luis (~82 %), Salton Sea (~79 %) y la Zona Volcánica Las Tres Vírgenes (~55 %). Por su parte las manifestaciones hidrotermales de San Felipe, Punta Estrella, Coloraditos, Puertecitos y Bahía Concepción localizadas también en este perfil, se caracterizan por una menor contribución del manto (hasta ~21 %), que se deben razonablemente a la tectónica local activa y/o al magmatismo extinguido de algunas áreas como Puertecitos. En estas manifestaciones, los bajos valores son consistentes con los procesos de contaminación cortical que han sido abordados en secciones anteriores.

En general, las emisiones ubicadas en la costa este de la PBC muestran una mayor contribución del manto en comparación a las ubicadas en la parte central y más occidental de la misma. Esto sugiere que la tectónica y/o magmatismo es más activo en el lado oriental de la PBC, aspecto obvio por la proximidad del Rift del Golfo de California que se mueve casi de forma paralela ha dicho margen. De hecho, la mayor contribución del manto se localiza justo dentro del Golfo de California, principalmente en su porción centro y sur del rift donde fluidos tipo MORB son emitidos vía generación de piso oceánico, arrojando valores > 93 % para el caso de la Cuenca Guaymas, Pescadero y Alarcón (Figura 35c).

Se concluye que todas las emisiones de la Península de Baja California reportadas hasta la fecha, tienen algún tipo de contribución mantélica (Tabla 7), soportando el hecho de que la firma radiogénica pura esté ausente en toda la región (0.01 - 0.05 Ra; Ozima y Podosek, 2002). Esta evidencia indica que toda la región se caracteriza por una tectónica activa y/o volcanismo que favorece el ascenso de fluidos derivados del manto, aunque en algunos casos estos son contaminados con fuentes corticales en su ascenso. También revela que incluso en

zonas de inactividad volcánica, con elevados espesores corticales como el margen oeste de la PBC, los gases conservan alguna proporción de su firma mantélica pristina. De hecho, este proceso ha sido observado en los Himalayas donde la corteza continental es de las más gruesas del planeta (40 a 75 km; Koulakov et al, 2015), sin embargo se han reportado contribuciones del manto entre 1 al 5 % (Hoke et al, 2000).

Una mejor definición de la configuración estructural de la PBC debe ser una prioridad de investigación, no solo donde está ausente el magmatismo, sino también en los sistemas volcánicos activos (Tardani et al, 2016). Las observaciones estructurales detalladas deben abordarse en primer lugar para tratar de cartografiar los lineamientos tectónicos que posibilitan el ascenso de los fluidos del manto y en segundo lugar, comprender el papel que desempeñan estas zonas de alta permeabilidad vertical en la generación o limitación de los procesos corticales secundarios (e.g. mezcla, disolución, tiempos de residencia), que afectan la composición química e isotópica final de los fluidos.

5.3 Modelo geoquímico conceptual

El estudio de la composición química e isotópica de los gases emitidos en la PBC (ver secciones anteriores) destaca la complejidad de los procesos (e.g. contaminación del manto y/o corteza, mezcla con gases atmosféricos e interacción gas-agua) que se produjo y se superpuso originando la modificación de la firma pristina de los gases magmáticos, hasta obtener las diversas composiciones medidas en los gases de superficie.

Basado en los datos de este estudio y en una revisión de datos de trabajos anteriores, se reconstruyeron dos escenarios conceptuales (Figura 36), que se consideran igualmente plausibles. Estos modelos racionalizan:

- 1) Las características del manto debajo de la PBC y el Golfo de California.
- 2) Los procesos que modificaron la firma del manto y explican las diferentes composiciones de gases que se emiten en superficie.
- 3) La sincronización de estos procesos.

Escenario 1 (Figura 36 A): El manto debajo de la Península tiene características similares a un manto litosférico empobrecido.

1) El manto debajo del Golfo de California tiene características típicas de un manto astenosférico empobrecido, como lo sugiere el valor de $^3\text{He}/^4\text{He}$ de 8.40 ± 0.14 Ra en las inclusiones de fluidos de los basaltos de la Cuenca de Alarcón (Castillo et al, 2002) y los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de ~ -6 ‰ en fluidos hidrotermales de la Cuenca de Guaymas (Welhan y Lupton, 1987). Estas características del manto se pueden extender al manto debajo de la corteza continental adelgazada. Sin embargo, los datos de $^3\text{He}/^4\text{He}$ en inclusiones fluidas son limitados (7.3 ± 0.65 Ra; Schmitt et al, 2010) por lo que son necesarios estudios similares y en gases para caracterizar mejor el origen de los fluidos y el manto bajo la corteza continental.

2) Los gases que ascienden desde el manto debajo de la PBC a través de fallas litosféricas o sistemas magmáticos se mezclan y contaminan dentro de la corteza continental con dos términos corticales diferentes (TC1 y TC2). El término TC1 produce gases magmáticos con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ que son más negativos que las relaciones típicas de MORB y valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ que son ligeramente más bajos que el rango de MORB. Este término cortical se infiere basado en datos similares que se midieron en gases de sedimentos de la cuenca Guaymas (-16.4 ‰ $< \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -10.9$ ‰; Galimov y Simoneit, 1982; Welhan y Lupton, 1987). El término TC2 produce gases hidrotermales con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ que son comparables a los valores de MORB y relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ que están por debajo del rango de MORB. Para ambas fuentes de corteza, no es posible estimar la profundidad a la que se produce la contaminación.

Escenario 2 (Figura 36B): El manto debajo de la Península está contaminado por los efectos de la subducción de la Placa Farallón.

1) El manto debajo de la Península de Baja California se contaminó con el reciclaje de sedimentos subducidos por la placa Farallón, que podría contener una fracción muy limitada de carbono orgánico y reducir los valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ a 7.3 Ra en la cuña del manto. Estos son valores típicos del volcanismo de arco (5.37 ± 1.87 Ra, $n=922$; Hilton et al, 2002). Los sedimentos ricos en materia orgánica habrían provocado una disminución de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ a ~ -10.5 ‰ (e.g. los valores medidos en los gases de Agua Agria, San Luis Gonzaga y la Fumarola) y aumentarían la relación $\text{CO}_2/^3\text{He}$ hacia valores ($> 2 \cdot 10^{10}$), más altos que los valores típicos para un gas tipo MORB ($1.5 \cdot 10^9$; Sano y Marty, 1995).

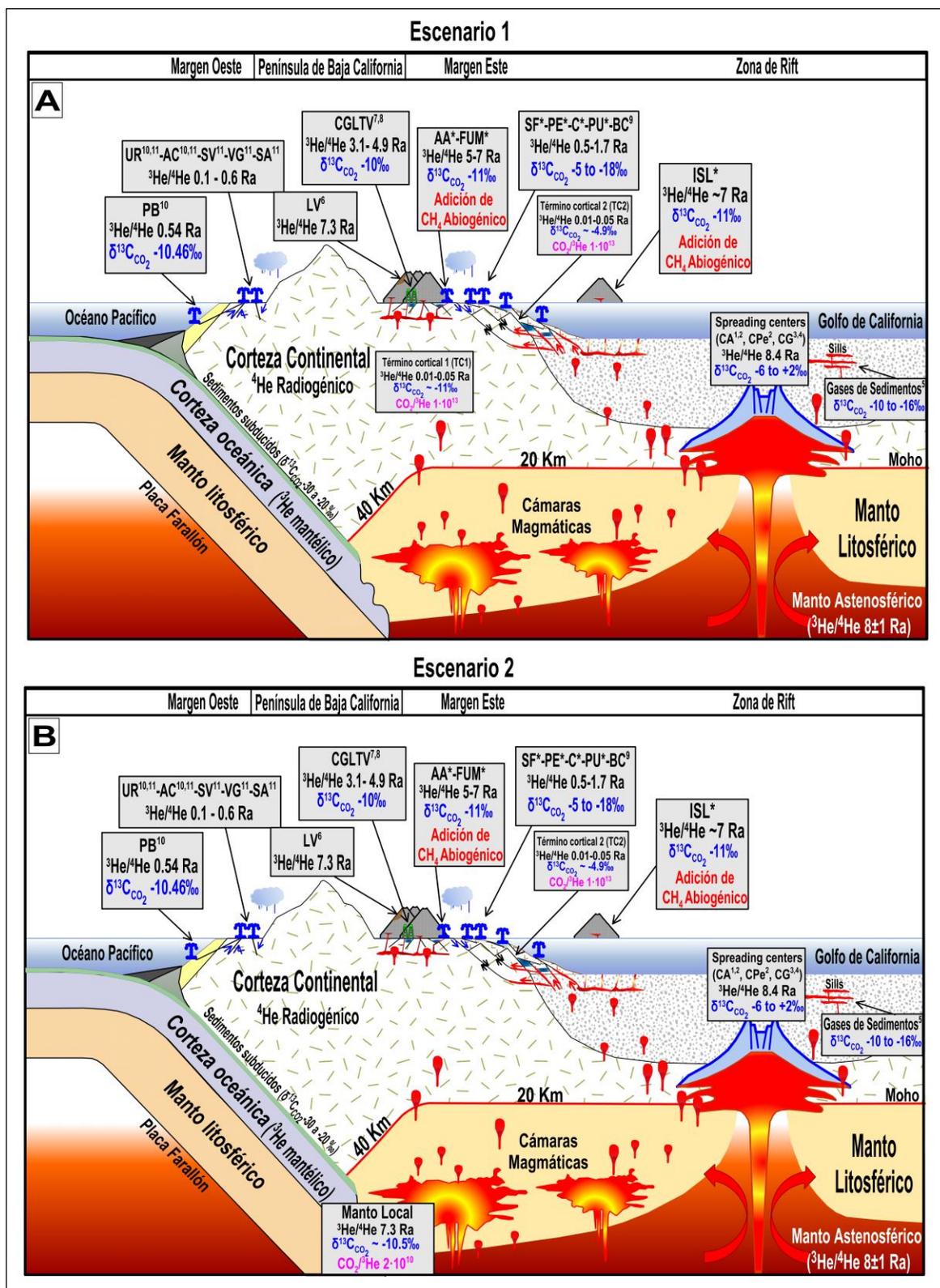
2) Los gases del manto que se elevan a través fallas y fracturas locales y/o sistemas magmáticos y se mezclan con los fluidos de la corteza (ricos en ^4He y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$). Esto produciría gases hidrotermales casi prístinos en

cuanto a su contenido de CO₂ (e.g. San Felipe), cuyos valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ son cercanos a -5 ‰, pero las firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ están por debajo del rango MORB (<1.6 Ra vs. 8 ± 1 Ra; Graham, 2002).

Independientemente de los escenarios 1 o 2, la composición química y de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de los gases magmáticos e hidrotermales pueden cambiar a través de la disolución parcial de CO₂ en el agua a profundidades de 1-2 km. Finalmente, los gases están ligeramente contaminados por la atmósfera en la sub-superficie o durante el muestreo.

El origen del CH₄ en los gases de la Península es termogénico y probablemente se originó a partir de la descomposición térmica de la materia orgánica en los sedimentos. Sin embargo, para los gases volcánicos de Agua Agria e Isla San Luis no debe excluirse una contribución de metano abiogénico. Este metano se produciría a partir de complejas reacciones químicas que involucrarían gases como C, O e H (ver Etiope y Sherwood-Lollar, 2013 para más detalles). Para el caso de los gases hidrotermales de San Felipe, Coloraditos y Puertecitos la ocurrencia de procesos post-genéticos poco profundos (e.g. fraccionamiento molecular y oxidación anaeróbica del metano) explicarían los valores isotópicos de carbono positivos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (+1.1 a +38.1‰) y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ (+137 a +333‰) reportados en este trabajo.

Finalmente es oportuno destacar que ambos modelos conceptuales pueden explicar la complejidad química e isotópica de la sistemática C-He de la mayoría de gases que se emiten dentro de la Península de Baja California, por el cual el enfoque utilizado en este trabajo es general y puede ser aplicado a otras áreas continentales con descargas de gases magmáticos e hidrotermales. De hecho, Hrubcová et al. (2017) utilizaron un enfoque similar para el caso del rift Western Eger en Europa Central.



Pie de figura en la siguiente página...

Figura 36. Modelos geoquímicos conceptuales de la desgasificación del manto en la Península de Baja California y el Golfo de California, teniendo en cuenta dos escenarios principales. Este modelo no está a escala, es solo esquemático. El escenario 1 (Figura 36a) representa el proceso de contaminación con dos términos corticales (TC1 y TC2) que afectan la composición de los gases hidrotermales y magmáticos (ver texto para más detalles). El escenario 2 (Figura 36b) representa un manto local contaminado por los procesos sedimentarios asociados a la subducción de la placa de Farallón por debajo de la Península (Lonsdale, 1989, Stock y Hodges, 1989). El ángulo de la placa subducida no está a escala. En ambas figuras, la ubicación de las emisiones en el margen este no sigue un patrón geográfico; esta disposición es solo esquemática. El espesor de la corteza debajo de la Península de Baja California y el Golfo de California se basa en los criterios de Ichinose et al. (1996), Lewis et al. (2000) y Lewis et al. (2001) respectivamente. Los superíndices de las etiquetas dentro de las cajas representan datos de autores compilados en la tabla 13 de los anexos. Un asterisco indica los datos de este estudio. Las flechas azul y roja indican la recarga y circulación meteórica de fluidos respectivamente. Las flechas negras indican el desplazamiento de las fallas (líneas negras), principalmente de tipo normales y lístricas.

Capítulo 6. Características geoquímicas e isotópicas del agua intersticial en sedimentos de la Cuenca Wagner: Posible origen y evolución.

6.1 Origen de la salinidad en zonas de alto flujo de calor de la Cuenca Wagner

El origen de las aguas salinas o salmueras, en las cuencas marinas y continentales, es a menudo explicado mediante disímiles procesos, por ejemplo: 1) disolución de minerales evaporíticos 2) interacción agua-roca, evaporación subaérea de cuerpos de agua y 3) procesos de separación de fases (i.e. ebullición bajo condiciones hidrotermales) (Carpenter, 1978; Knauth, 1988; Shanks, 2001; Horita, 2005; German y Von Damm, 2006). Teniendo en cuenta estos distintos mecanismos, la relación Cl/Br se emplea generalmente para investigar el origen de los fluidos en diversos ambientes hidrogeológicos (Davis et al, 1998).

Carpenter (1978) propuso la evolución teórica con base en la composición química de las salmueras derivadas de la evaporación del agua de mar, comúnmente conocida como trayectoria de evaporación del agua de mar o (SET) por sus siglas en inglés (Figura 37). Bajo este proceso, la relación Cl/Br del agua de mar que se evapora permanece constante hasta alcanzar el punto de saturación de la halita ($\sim 180,000 \text{ mgL}^{-1}$ de Cl, $\sim 99 \text{ mgL}^{-1}$ de Na y $\sim 610 \text{ mgL}^{-1}$ Br). Cuando la halita comienza a precipitar, las concentraciones disueltas en Cl y Na disminuyen con respecto a Br, lo que provoca una disminución de los valores de Cl/Br en la solución. Las sales de Mg y K precipitan a concentraciones aún más altas (hasta $190,000 \text{ mgL}^{-1}$ y $254,000 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl respectivamente), afectando también los valores Cl/Br. Como se muestra en la figura, los núcleos de temperatura baja indican una composición similar al agua de mar. Por el contrario, los NTA presentan casi dos órdenes de magnitud la composición del agua de mar, siguiendo la línea SET. Este hecho sugiere procesos de evaporación del agua sin alcanzar el punto de saturación de halita. Sin embargo, algunas muestras (e.g. N23, N25, N26, N27 y N28), están ligeramente fuera del SET lo que también sugiere disolución de halita, un proceso que se localiza gráficamente a la izquierda del SET (Birkle et al, 2002; 2009) como lo indican las muestras de Salton Sea. No obstante, este proceso parece ser muy limitado, ya que la disolución de halita generalmente causa un enriquecimiento significativo en las concentraciones de Cl y una proporción mucho mayor de Cl/Br, como en el caso de las muestras del "brine" de Salton Sea (Cl = $154,000 \text{ mgL}^{-1}$ y Cl/Br = 1,556 Figura 37; Muffler and White, 1969; Truesdell et al, 1981, Mckibben et al, 1987). Al parecer, los efectos de este proceso son menores para núcleos de temperatura alta.

A partir de este enfoque se propone que las aguas de poros de los núcleos de temperatura alta experimentan algún grado de evaporación, sin embargo, la evaporación por sí sola no justifica los incrementos químicos de los cloruros relativos a los bromuros. Comparativamente, la mayoría de las muestras salinas pertenecientes a los núcleos de temperatura alta tienen valores Cl/Br entre 266 a 416, mientras que las muestras de núcleos de temperatura baja describen un rango más estrecho, con valores entre 245 y 356 (Figura 38). Dichos rangos de valores abarcan la composición actual del agua de mar (281, Tabla 9).

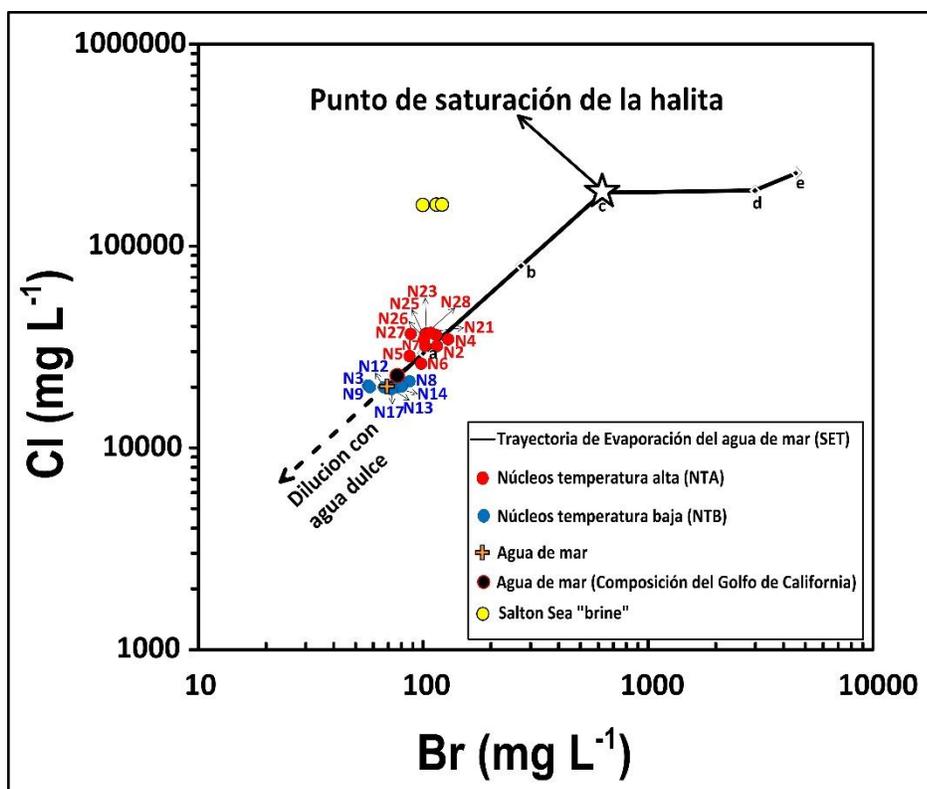


Figura 37. Trayectoria de evaporación del agua de mar (SET; Carpenter, 1978). Los rombos pequeños indican: a precipitación de calcita, b precipitación del yeso, c precipitación de halita, d y e precipitación de sales magnésicas y potásicas. Los datos de la salmuera de Salton Sea son de Muffler y White (1969), Mckibben et al. (1987) y Lippman et al. (1999) respectivamente. La composición del agua es de Turekian (1968). Los contenidos de Cl y Br para el agua de mar del Golfo de California se tomaron de este estudio y de Hover et al. (1999) respectivamente.

Valores Cl/Br más bajos que el agua de mar se observan en cuatro núcleos de temperatura baja (N8 (245), N13 (261), N14 (250), N17 (270)) y tres núcleos de temperatura alta ((N2 (277), N4 (267), N6 (266)). Se propone que estos valores reflejen la presencia de materia orgánica en los sedimentos. De hecho la materia orgánica constituye la segunda fuente de Br después del agua marina (Price et al, 1970; Campbell y Edmond, 1989), por lo tanto, cualquier interacción entre el agua de mar y depósitos ricos en materia orgánica llevaría a una disminución en la proporción de Cl/Br en comparación con la relación de agua de mar original. Este proceso

está bien documentado en los fluidos submarinos de la Cuenca Guaymas (Figura 38; Campbell y Edmond, 1989) localizada al sur de Wagner. Para este caso particular, los fluidos hidrotermales tienen un contenido de Cl ($21,200 \text{ mgL}^{-1}$) similar al agua de mar, pero las concentraciones de Br alcanzan hasta 89 mgL^{-1} , arrojando bajos valores Cl/Br (239 a 252, Campbell y Edmond, 1989, Von Damm, 1990). Al igual que en Guaymas, la presencia de materia orgánica también ha sido reportada para la Cuenca Wagner (e.g. Prol-Ledesma et al, 2013; Ángeles et al, 2017) e identificadas a través de las firmas isotópicas del carbono en los sedimentos colectados en este trabajo (sección 6.5), por lo que esta hipótesis parece ser correcta.

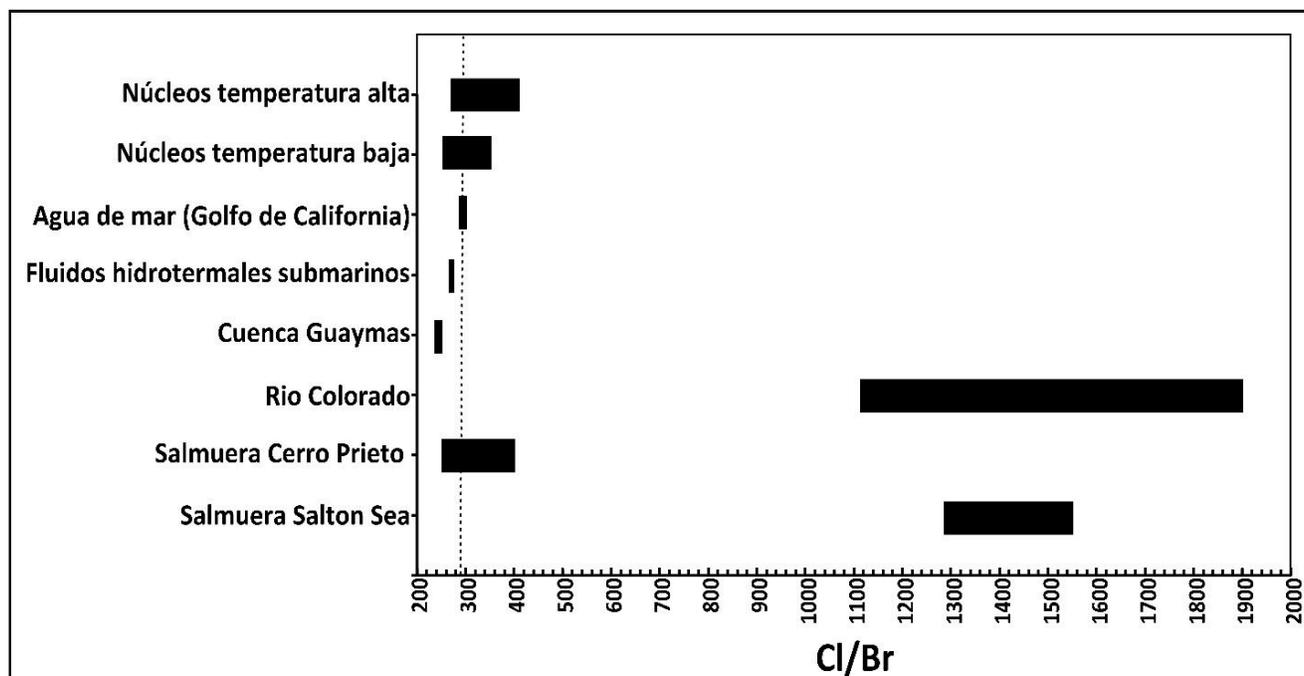


Figura 38. Valores Cl/Br de importantes end-members cercanos al área de estudio. La línea discontinua negra indica la composición Cl/Br del agua de mar. En la figura, los datos representados son de los siguientes autores: Salmuera de Salton Sea tomada de Muffler y White (1969) y Mckibben et al. (1987). Salmuera de Cerro Prieto tomada de Truesdell et al. (1981) y Lippman et al. (1999). Río Colorado tomados de Truesdell et al. (1981) y Davis et al. (1998). Fluidos submarinos de la Cuenca Guaymas tomados de Von Damm et al. (1985) y Von Damm (1990). Fluidos submarinos de los sitios MORB fueron tomados de Campbell y Edmond (1989) y de Von Damm (1990). La composición del agua marina del Golfo de California fue representada con datos de este estudio para el caso de los cloruros y de Hover et al. (1999) para el caso de los bromuros. Los datos de los núcleos de temperatura alta y baja pertenecen a este estudio.

En contraste, Cl/Br más altos que el agua de mar también son reportados en la Cuenca Wagner, tanto en NTA (e.g. N5 (327), N7 (313), N21 (318), N23 (356), N25 (356), N26 (342), N27 (416), N28 (343) como en NTB (e.g. N3 (356), N9 (344)). Altos valores han sido reportados también para los campos geotérmicos Salton Sea (1,291-1,556) y Cerro Prieto (250-400) (Figura 38), ubicados al norte del área de estudio (Figura 2). En tales sitios, este

comportamiento ha sido explicado en términos de procesos de evaporación, disolución de sales e interacción agua-roca (Muffler y White, 1969; Truesdell et al, 1981; Mckibben et al, 1987).

Basado en estos análisis se sugiere que la variabilidad del indicador Cl/Br observada en los dos grupos de muestras (i.e. NTB y NTA) está relacionada con una variedad de procesos, que pueden involucrar la contribución de materia orgánica, la interacción agua-roca y pequeños grados de disolución de halita. De hecho, un solo proceso no explica la variabilidad Cl/Br en la mayoría de sitios MORB, cuyos valores Cl/Br entre 250 y 347 (Figura 38) han sido reportados (Campbell y Edmond, 1989; Oosting y Von Damm, 1996).

6.2 Isótopos de oxígeno e hidrógeno en el estudio del origen de los fluidos

Los valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD proporcionan información relevante acerca del origen de las aguas de poros muestreadas en la cuenca de Wagner. Todas las muestras se encuentran localizadas en el lado derecho de la Línea Mundial de Aguas Meteoricas (Craig, 1961) (Figura 39a). Los núcleos de temperatura baja (NTB) tienen una composición similar al océano, representado por el "SMOW", mientras que valores más negativos en δD (hasta -30.4‰) caracterizan a los núcleos de temperatura alta. Para comprender estos valores, se analizó la firma isotópica de algunas muestras de agua recolectadas en áreas cercanas a la Cuenca Wagner (Figura 39b), buscando evidencias que pudieran esclarecer el origen de las mismas.

La Salina Ometepec (SO) es un depósito hipersalino costero localizado ~ 85 km NNW de WB (Figura 2a). Desde un punto de vista isotópico, estas aguas tienen un origen meteórico-marino evaporado (Pierre y Ortlieb, 1984). Este origen es producido por la extrema evaporación de depresiones rellenas con agua de mar y el aporte de aguas meteoricas durante tormentas y avenidas (Pierre y Ortlieb, 1984, Kreitler et al, 1984). Otro ejemplo de mezcla entre el agua de mar evaporada y el agua meteorica es reportado por Dettman et al. (2004) en canales y lagunas hipersalinas alrededor de Isla Montague y a lo largo de la costa que bordea el Golfo de Santa Clara (Figura 2a). La composición de estas aguas caen a lo largo de una tendencia isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ - δD que se extiende entre la composición del Río Colorado moderno hasta el agua de mar evaporada pasando por el SMOW. La composición isotópica más pesada corresponde a lagunas aisladas altamente salinas (TDS de hasta $240,000\text{ mgL}^{-1}$) (Figura 39b) debido a la fuerte evaporación.

Sobre la base de estos análogos, se explica la composición isotópica de los núcleos de temperatura alta empobrecidos en deuterio (muestras N4, N5, N7, N25, N26, N27 y N28) mediante la mezcla entre el agua

meteórica (Río Colorado) y el agua de mar evaporada hasta un factor de evaporación de 4X (Mezcla 1; Figura 39a). Este factor de evaporación se expresa como el peso del H₂O en el agua de mar original dividida por el peso de H₂O en la salmuera evaporada residual. La mezcla 1 se sustenta considerando los siguientes pasos: (1) la evaporación del agua de mar (Cl 19,400 mgL⁻¹) evaporada 4 veces conduce a una concentración de ~80,000 mgL⁻¹ de Cl, (2) la mezcla subsiguiente con agua del Río Colorado pobre en Cl (entre 100-300 mgL⁻¹; Truesdell et al, 1981) con una relación de mezcla de aproximadamente de 1:1 da un contenido de Cl similar al de los núcleos de temperatura alta (~28,440 a ~37,000 mgL⁻¹). No obstante, aunque este modelo resuelve explicar la variabilidad química e isotópica de estas muestras, consideramos que esta solución no es única y depende, por ejemplo, del modelo de evaporación, en este caso particular, la composición isotópica del agua de mar evaporada 4 veces, como se aprecia en la figura 39. Este modelo de evaporación se toma del modelo de Trayectoria de Evaporación de Agua de Mar (SET) de Holser (1979) y Knauth y Beeunas (1986) el cual predice que tras la evaporación del agua de mar, el enriquecimiento progresivo en isótopos más pesados (en el fluido residual) se detiene en un factor de evaporación de cuatro veces “4x” (Knauth y Beeunas, 1986), formándose un anzuelo o curva isotópica en el SET. Este anzuelo está relacionado con el hecho de que, a mayores salinidades, la actividad del agua disminuye y la hidratación iónica genera un empobrecimiento isotópico (Bagheri et al, 2014).

Debido a que la salinidad del agua de poros analizada no es extrema (máx. 65,000 TDS) y los valores de Cl/Br de la mayoría de los núcleos de temperatura alta no son típicos de aguas altamente evaporadas (i.e no se alcanzó el punto de precipitación de la halita, Figura 37), se presupone que la evaporación del agua de mar original no supere el factor de 4x antes de mezclarse con las aguas del Río Colorado (Figura 39). Los restantes núcleos de temperatura alta (e.g. N2, N6, N21 y N23) muestran una pendiente negativa de $\delta^{18}\text{O}$ - δD que puede explicarse simplemente por un proceso de mezcla entre el agua de mar moderna y las muestras más ligeras de deuterio descritas anteriormente.

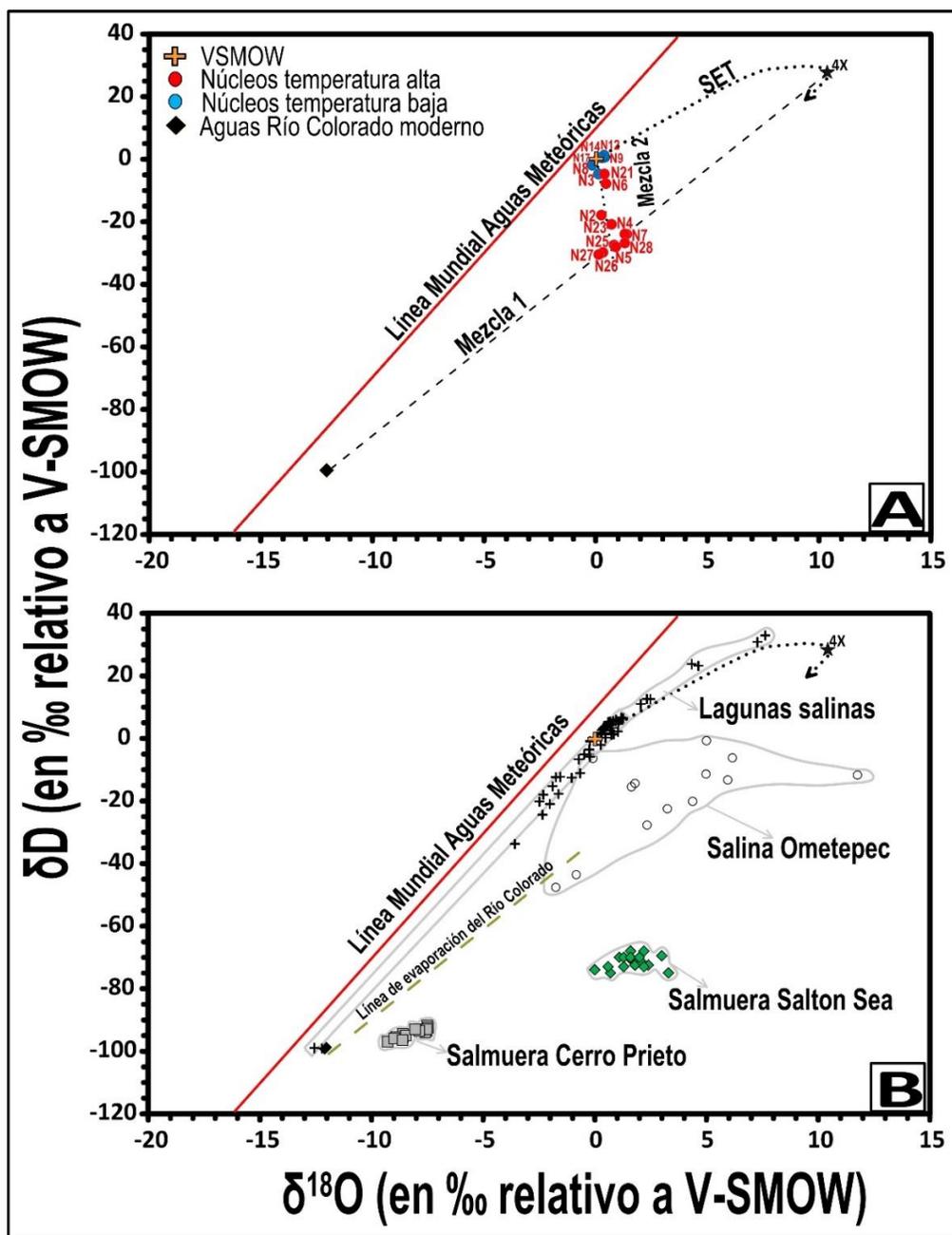


Figura 39. a) Diagrama isotópico $\delta^{18}O$ vs δD reflejando la composición de las aguas de poros muestreadas en la Cuenca Wagner y **b)** análogos isotópicos de aguas estudiadas en la región. En ambas figuras, la composición del océano (SMOW) y la Línea Mundial de Aguas Meteoricas se definieron a partir de Craig (1961). La composición isotópica del Río Colorado moderno se tomó de Payne (1979). En la gráfica, la trayectoria de evaporación del agua de mar (SET) fue tomada de Holser (1979) y Knauth y Beeunas (1986) respectivamente. Las cruces negras representan datos isotópicos de aguas colectadas en el área del Delta del Río Colorado por Dettman et al. (2004). En el gráfico las líneas discontinuas representan posibles mezclas entre el Río Colorado moderno y el agua de mar evaporada 4 veces (4x) (Mezcla 1) y entre estas aguas mezcladas y el agua de mar moderna "SMOW" (Mezcla 2). Los datos de representados en el gráfico B son tomados de los siguientes autores: Salmuera de Salton Sea tomados de Williams y Mckibben (1989), Salmuera de Cerro Prieto tomados de Truesdell et al. (1981). Los datos de la Salina Ometepec fueron tomados de Kreitler et al. (1984). La línea de evaporación del Río Colorado se definió a partir de Coplen y Kolesar (1974).

Además de estos procesos de mezcla, no descartamos que algún fraccionamiento isotópico observado en ciertas muestras, pueda ser causado por la interacción agua-roca a alta temperatura y procesos de separación de fases “ebullición” (Figura 39a). Durante el proceso de separación de fases, los isótopos pesados (δD y $\delta^{18}O$) se particionan en la fase líquida dejando la fase gaseosa agotada en dichos isótopos. Para el deuterio, esto es posible a temperaturas por debajo de 220 °C, sin embargo, se observa un efecto opuesto a una temperatura más alta y el deuterio se fracciona preferiblemente en la fase gaseosa (Giggenbach y Stewart 1982; Giggenbach, 1991; Truesdell et al. 1997).

Ambos procesos (i.e. mezcla y separación de fases) han sido propuestos para explicar las composiciones isotópicas δD - $\delta^{18}O$ de los fluidos de Cerro Prieto ($\delta^{18}O$ 3.3 a -6.4 ‰; δD -103 a -64 ‰) y Salton Sea ($\delta^{18}O$ -6.4 a +3.3; δD -88 a -58.5 ‰) (Figura 39b; Craig, 1966; Truesdell et al, 1981; Williams y Mckibben, 1989). La composición isotópica de estas salmueras se relaciona primero con la mezcla de aguas del Río Colorado y aguas marinas (e.g. lagunas salinas, sabkhas o depresiones marinas) evaporadas varias veces. Este origen marino también fue apoyado por Pinti et al. (2018) mediante el uso de los isótopos de helio quienes evidenciaron la recarga limitada de aguas meteóricas y la presencia de aguas connatas en el acuífero de Cerro Prieto, cuyos tiempos de residencia de 1.5-1.8 Ma están relacionados con el paleo-delta del Río Colorado. En ambos campos geotérmicos, la mezcla modificó posteriormente la firma isotópica cuando el agua se infiltra en las secuencias sedimentarias y es calentada, lo que provoca procesos intensos de interacción agua-roca y el desplazamiento positivo en $\delta^{18}O$ (Figura 38b).

Conceptualmente, el proceso de mezcla propuesto en este estudio entre el agua de mar evaporada y agua dulce podría haber ocurrido en la etapa temprana de formación de la Cuenca Wagner (Figura 40). La presencia de evaporitas en la parte oriental de la Cuenca de Guaymas (Miller y Lizarralde, 2013) atestigua periodos de alta evaporación en el Golfo de California que pueden ser análogos para Wagner.

Según Umhoefer et al. (2018) los procesos que llevaron a la inundación progresiva de las áreas del Golfo de California y el aislamiento de algunas cuencas, ocurrieron entre los 8 a 6 Ma. La incursión marina comenzó en la parte sur del golfo (Figura 40A), mientras que la parte central y norte continuó aislada. Este aislamiento fue controlado por la geometría y la oblicuidad del rift en cada segmento así como a los fallamientos de tipos *strike-slip* y de tipo transtensivos. De acuerdo con esta reconstrucción, la profundidad en la Cuenca Guaymas fue somera en un inicio, lo que originó la acumulación de evaporitas (Figura 40B).

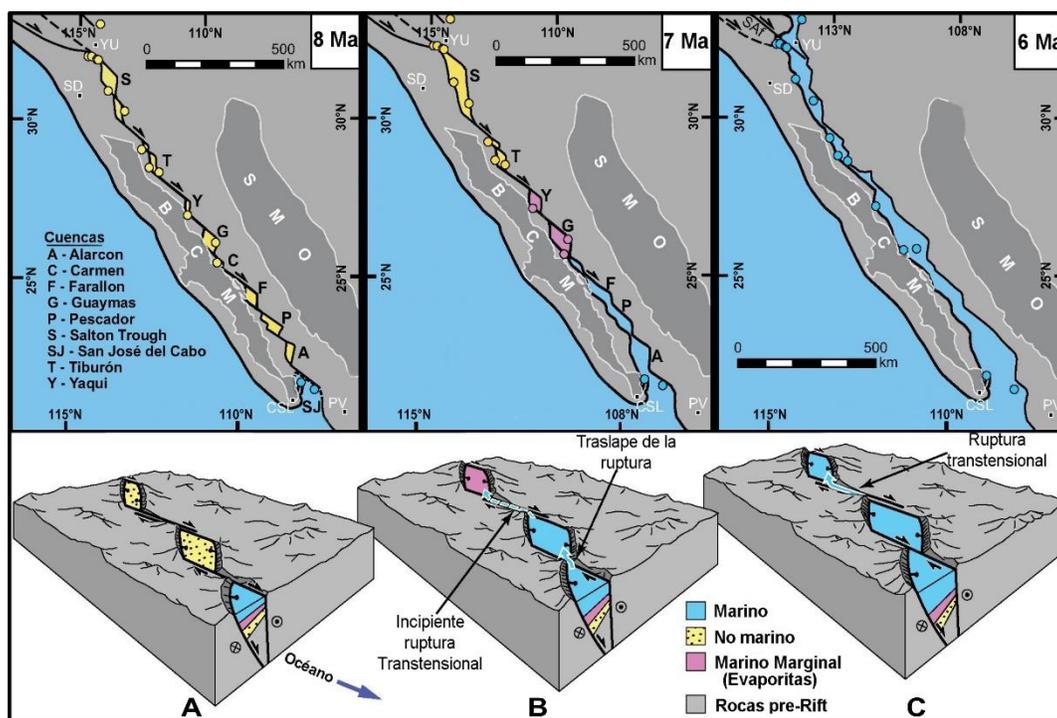


Figura 40. Esquemización de la incursión marina en el Golfo de California entre los 8 a 6 Ma (Modificada de Umhoefer et al. 2018). En la figura: SMO-Sierra Madre Oriental, BCM-Microplaca Baja California, SD-San Diego, YU-Yuma, CSL-Cabo San Lucas, PV-Puerto Vallarta, SAF-Falla San Andrés.

Hacia el norte del Golfo de California, en la Cuenca Wagner (no representada en la figura), no hay evidencia de rocas evaporíticas, sin embargo, teniendo en cuenta los procesos descritos por estos autores y considerando que este segmento es el menos profundo, la evaporación podría haber sido aún más intensa hace los 6 Ma. En tal escenario, la incursión gradual de agua de mar en estas regiones habría llevado a la formación de lagunas poco profundas en los estadios iniciales, que habría evolucionado por evaporación posteriormente y se habría mezclado con las aguas del Río Colorado, antes de ser enterrada por la alta tasa de sedimentación que prevalece en la región.

En la cuenca de Wagner, estos acuíferos o reservorios salinos fósiles profundos probablemente liberen su agua a través de vías permeables, como fallas y fracturas activas. El flujo ascendente de fluidos calientes causa un alto flujo de calor advectivo dentro de la cuenca, según lo reportado por Neumann et al. (2017).

6.3 Firmas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y modelos de mezcla

Los isótopos de estroncio constituyen una excelente herramienta para definir el origen de los fluidos y cuantificar posibles procesos de mezcla (Piegras y Wasserburg, 1985; Faure y Mensing, 2005; Liotta et al 2017). El isótopo radiogénico ^{87}Sr es producido por el decaimiento del ^{87}Rb , pero su larga vida media ($4.976 \cdot 10^{10}$ años; Nebel et al, 2011) implica que este proceso no afecta los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en escalas de tiempo cortas como es el caso de este estudio. Además, el fraccionamiento isotópico natural es despreciable debido a la diferencia de masa entre la masa 87 y la masa 86 y en cualquier caso, el fraccionamiento en masa se corrige para el $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ natural de 0.1194. Por lo tanto, cualquier diferencia observada en los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ solo depende de diferentes componentes fuente (con relaciones Rb-Sr y edad de la fuente variables) y fracciones de mezcla de estos componentes.

La figura 41a muestra la gráfica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$, dentro de la cual las hipérbolas de mezcla fueron convertidas en líneas rectas (Faure y Mensing, 2005). En este gráfico, importantes end-members con algún tipo de relación con las muestras en análisis han sido considerados. Estos son: Salmuera de Salton Sea (0.7112-0.7115; Doe et al, 1966), Aguas del Río Colorado "promedio rocas continentales lixiviadas" (0.7104-0.7108; Goldstein y Jacobsen, 1987, Li et al, 2008), agua de mar moderna (0.70918 ± 0.00003 ; Faure y Mensing, 2005) y agua de mar del Mioceno superior (0.708992 ± 0.000005 ; McArthur et al, 2012), hace aproximadamente 6 Ma. Dicha composición debe ser considerada debido a que la evaporación del agua de mar y la posible mezcla con aguas del Río Colorado parece haber ocurrido en este periodo.

Las relaciones isotópicas de Sr de todas las muestras superan la composición del agua de mar actual, alcanzando valores tan altos como 0.709965 ± 0.000009 en la muestra N2. Específicamente las muestras de los núcleos de temperatura alta se sitúan en una posible línea de mezcla de dos componentes que involucra a los sedimentos lixiviados del Río Colorado como un posible miembro final en el lado superior izquierdo y como segundo end-member, el agua de mar evaporada (Figura 41a). La evaporación del agua de mar por un factor de ~ 6 produce una concentración de Sr de 50 ppm ($1/\text{Sr} = 0.02$) similar a la concentración de Sr en la muestra N6 (45.9 mgL^{-1}), mientras que el $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sigue siendo 0.70918. Esto nos lleva a especular que el enriquecimiento de Sr en las muestras de los núcleos de temperatura alta puede ser causado por una mezcla entre un lixiviado radiogénico proveniente de los sedimentos del Río Colorado y el agua de mar evaporada. El factor de evaporación inferido de 6 está en estrecho acuerdo con el factor de mezcla de 4 propuesto para explicar los datos de isótopos del agua, presentado en la sección 6.2. Sin embargo, los valores de Cl/Sr de los NTA no apoyan esta hipótesis. De hecho, los valores de Cl/Sr son relativamente homogéneos (443-660) (Figura 41b), lo

que implica que el enriquecimiento de Sr no se hereda a través de un proceso de mezcla debido a que un proceso de mezcla debería causar variaciones en Cl/Sr. Por lo tanto, sugerimos otros dos modelos para explicar este comportamiento. Primero, el enriquecimiento de Sr y la correspondiente firma isotópica de las muestras (trazado en la línea de mezcla aparente) dependen principalmente de las interacciones agua-roca, es decir, la cantidad de Sr disuelto se hereda a través de la disolución de los minerales que contienen Sr.

Se propone que el tipo de minerales, su proporción y las velocidades de reacción de disolución pueden variar entre las diferentes vías de flujo ascendente, lo que conduce a firmas de isótopos Sr variables entre las diferentes muestras. Esta hipótesis es razonable, ya que las diferentes muestras se tomaron en un área grande de ~400 km², sobre la cual no se exceptan condiciones totalmente homogéneas para la ocurrencia de los procesos de interacción agua-roca. En este caso, la firma isotópica Sr de los núcleos NTA (0.70929 a 0.70996) puede producirse mediante la lixiviación de sedimentos continentales radiogénicos del Río Colorado que llenan la Cuenca Wagner y minerales autigénicos (e.g. calcita o barita) precipitados del agua de mar.

Como segunda hipótesis, se propone una mezcla entre los lixiviados de sedimentos del Río Colorado y un miembro menos radiogénico, que podría provenir de la interacción entre fluidos salinos y rocas ígneas, como los basaltos, que fácilmente liberan Sr durante su alteración. De hecho, las aguas de poros de temperatura alta caen en una línea de mezcla como se indica en la Figura 41a. Este end-member basáltico ha sido reportado en la cuenca Guaymas con composiciones isotópicas ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0.70518 a 0.70589 y concentraciones entre 14 y 22 mgL⁻¹ (Piegras y Wasserburg, 1985; Palmer y Edmond, 1989). Estas rocas podrían estar presentes en la parte norte del Golfo de California, tal como lo han propuesto varios autores basados en datos geofísicos (e.g. Martín-Barajas et al, 2013; González-Escobar et al, 2014). De acuerdo con los datos de este estudio, ninguna de las muestras tiene composiciones isotópicas por debajo del agua de mar, lo que por el momento no apoya esta hipótesis y más análisis deber ser requeridos.

Las aguas de poros de los núcleos de temperatura baja sí podrían explicarse por un simple proceso de mezcla de dos componentes entre el agua de mar actual y el valor medio de las aguas de poros antes descritas, con porcentajes de mezcla entre 3 y 25 % del end-member hidrotermal (i.e. NTA) al agua de mar (Figura 41a). A diferencia del primer modelo, este modelo de mezcla si está respaldado por la variabilidad en los cocientes Cl/Sr (1,057-2,262) que cambia bruscamente en un rango estrecho de temperatura (16.4-25.6 °C, Figura 41b).

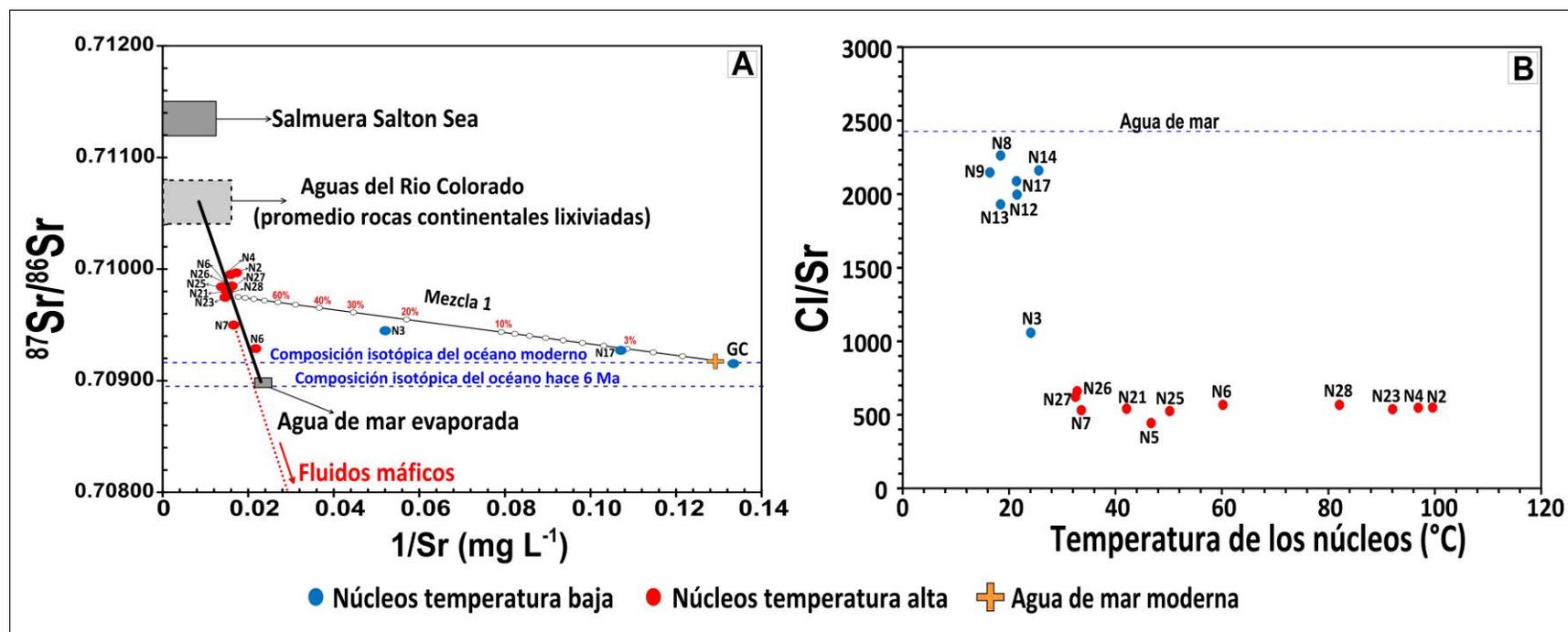


Figura 41. a) Gráfico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/\text{Sr}$. Las líneas de mezcla fueron elaboradas basados en los cálculos de Faure y Mensing (2005). En el gráfico, la composición del agua de mar moderna fue tomada de dichos autores. La composición del agua de mar de edad Mioceno superior fue tomada de McArthur et al. (2012). Los datos isotópicos de las aguas del Río Colorado fueron tomados de Goldstein y Jacobsen (1978) y de Chun Li et al. (2008). La concentración de estroncio del Río Colorado fue tomada de Palmer y Edmond (1989) y Chun Li et al. (2008). Estos datos no están representados en la escala actual de la figura por lo que se adoptó el término “promedio de rocas continentales lixiviadas”. Los datos de la salmuera de Salton Sea fueron tomados de Doe et al. (1966) y Mufer y White (1969). La composición isotópica de los fluidos de la Cuenca Guaymas fue tomada de Piepgras y Wasserburg (1985) y Palmer y Edmond (1989). GCS es una muestra de agua de poros (no incluida en la tabla 8) localizada fuera del área de estudio en el Golfo de California, cuya composición es similar al agua de mar moderno. **b)** Temperatura de los núcleos versus Cl/Sr . En la figura, la línea discontinua azul representa la composición del agua de mar con una composición en Sr (8.4 mgL^{-1} ; Gross et al., 2001) y Cl ($20,284 \text{ mgL}^{-1}$; este estudio).

6.4 Interacción agua-roca y geotermometría

La interacción Agua-Roca es uno de los fenómenos más comunes en sistemas hidrotermales marinos y continentales (German y Von Damm 2006). Los efectos que este proceso provocan sobre la composición química e isotópica de fluidos y rocas, ha sido bien estudiado a partir de estudios experimentales (e.g. Bischoff y Dickson 1975) y datos de campo (e.g. Arnorsson, 1978; Truesdell et al, 1981).

Isotópicamente, este proceso puede ser reconocible a través del "desplazamiento geotermal del ^{18}O " (Figura 39; Craig, 1963) y las firmas radiogénicas en el sistema $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (sección 6.3), mientras que químicamente son observables empobrecimientos en las concentraciones de SO_4 y Mg (Tabla 11). Estos tres rasgos son reportados en la Cuenca Wagner.

Tabla 11. Empobrecimiento en las concentraciones de Mg y SO_4 por procesos de interacción agua-roca en zonas hidrotermales.

Sitio	País	Mg (mgL^{-1})	SO_4 (mgL^{-1})	Referencia
Fluidos Cerro Prieto (Pozo M-5)	México	0.33	31	Lippmann et al. (1999)
Fluidos Salton Sea (Pozo SSSDP 2-14)	USA	49	111	Lippmann et al. (1999)
Pozo Reykjanes	Islandia	1.0	63	Arnorsson (1978)
Núcleos temperatura alta (Cuenca Wagner)	México	165-430	6.2-1,471	Este estudio
Agua de Mar	-	1,312	2,776	Millero (1974)

En base a las concentraciones de Na, K y Mg de las aguas de poros estudiadas, las temperaturas de cada sitio de muestreo fueron calculadas por diferentes ecuaciones geotermométricas (Tabla 12 y Figura 42).

Tabla 12. Estimación de la temperatura basada en geotermómetros catiónicos. Los superíndices encima de cada geotermómetro indica el autor de cada expresión, estos son: 1-Fournier (1979), 2-Truesdell (1976), 3-Nieva y Nieva (1987), 4-Arnórsson (1983), 5 y 6 Giggenbach (1988).

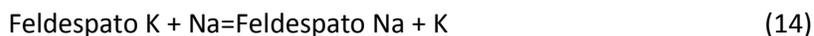
Geotermómetros de solutos (°C)							
Núcleos	Tipo	Na-K ¹	Na-K ²	Na-K ³	Na-K ⁴	K-Mg ⁵	K-Na ⁶
N3	NTB	148.8	105.5	137.0	116.4	101.5	167.9
N8	NTB	150.9	107.9	139.0	118.7	102.7	169.9
N9	NTB	149.9	106.8	138.1	117.6	101.6	169.0
N12	NTB	150.1	107.1	138.3	117.9	102.0	169.2
N13	NTB	150.8	107.8	138.9	118.6	103.6	169.8
N14	NTB	153.3	110.7	141.4	121.4	104.5	172.3
N17	NTB	160.0	118.4	147.9	128.9	104.5	178.6
N2	NTA	202.8	169.7	189.7	178.0	159.9	219.1
N5	NTA	178.7	140.5	166.2	150.1	143.0	196.4
N7	NTA	182.6	145.2	170.1	154.7	153.6	200.1
N21	NTA	195.6	160.9	182.7	169.7	175.0	212.3
N23	NTA	198.2	164.0	185.2	172.6	175.0	214.7
N25	NTA	198.0	163.8	185.1	172.5	177.2	214.6
N26	NTA	164.9	124.2	152.7	134.4	147.6	183.3
N27	NTA	171.8	132.3	159.5	142.3	155.4	189.9
N28	NTA	199.1	165.1	186.1	173.7	179.3	215.6

NTB-Núcleos Temperatura Baja, NTA-Núcleos Temperatura Alta

Las estimaciones de temperatura obtenidas a través de la geotermometría deben evaluarse con precaución cuando el fluido geotérmico sufre un reequilibrio (precipitación/disolución de minerales) y/o mezcla con fluidos salinos durante su flujo ascendente hacia la superficie. En este estudio, se mostró (secciones 6.1 y 6.2) que la mayoría de las aguas de poro muestreadas se mezclan con el agua de mar moderna. Dicha mezcla al parecer altera las relaciones originales de las concentraciones de Na-K y K-Mg. En este caso, los geotermómetros de soluto proporcionan estimaciones de temperatura que son más bajas que la temperatura real del reservorio. Si la mezcla con agua de mar es extrema, la temperatura estimada por el geotermómetro Na-K y K-Mg tiende a aproximarse a los valores de 164 °C y 97 °C, respectivamente. Estas temperaturas aparentes se obtienen al aplicar geotermómetros de Na-K y K-Mg a la composición de agua de mar (Figura 42). De hecho, todas las muestras de los núcleos de temperatura baja se caracterizan por temperaturas bajas del geotermómetro (Na-K: 105 -160 °C; K-Mg: 102 °C - 105 °C; Tabla 12), similares a las temperaturas típicas para el agua de mar. Por esta razón este geotermómetro no es factible para estimar temperaturas del agua de mar porque sobreestima la misma. Para el caso de los núcleos de temperatura alta los geotermómetros de Na-K y K-Mg proporcionan temperaturas entre 183 a 216 °C y 143 a 179 °C (Tabla 12).

Giggenbach (1988) propuso un diagrama ternario (Figura 42) para evaluar cuándo se pueden usar las concentraciones de ciertos solutos como geotermómetros, bajo un conjunto de minerales dado. Este gráfico

permite clasificar las aguas en tres grupos: 1) Aguas equilibradas, 2) Aguas parcialmente equilibradas y 3) Aguas inmaduras. La estimación de la temperatura se basa en la dependencia del conjunto completo de equilibrio de minerales de sodio y potasio que se espera se formen después de la recristalización química de la roca bajo condiciones de interés geotérmico (Giggenbach, 1988). Las reacciones de equilibrio son:



Los resultados de los geotermómetros K-Mg y Na-K graficados en dicha figura clasifican todas las muestras como aguas "parcialmente equilibradas". Basado en las diferentes proporciones de los cationes Na-K-Mg algunas de las muestras de los núcleos de temperatura baja (N21, N23, N25, N28), ocupan posiciones en el gráfico que tienden a la línea de equilibrio total (definida por el equilibrio químico entre Na y K-feldespatos, muscovita, clinocloro y sílice polimorfo). El mensaje que podemos extraer de estos cálculos geotermométricos es que los NTA se sometieron a interacciones agua-roca a alta temperatura, cuyo fluido geotérmico presenta una temperatura de al menos 202 °C en función de las temperaturas máximas obtenidas por el geotermómetro Na-K.

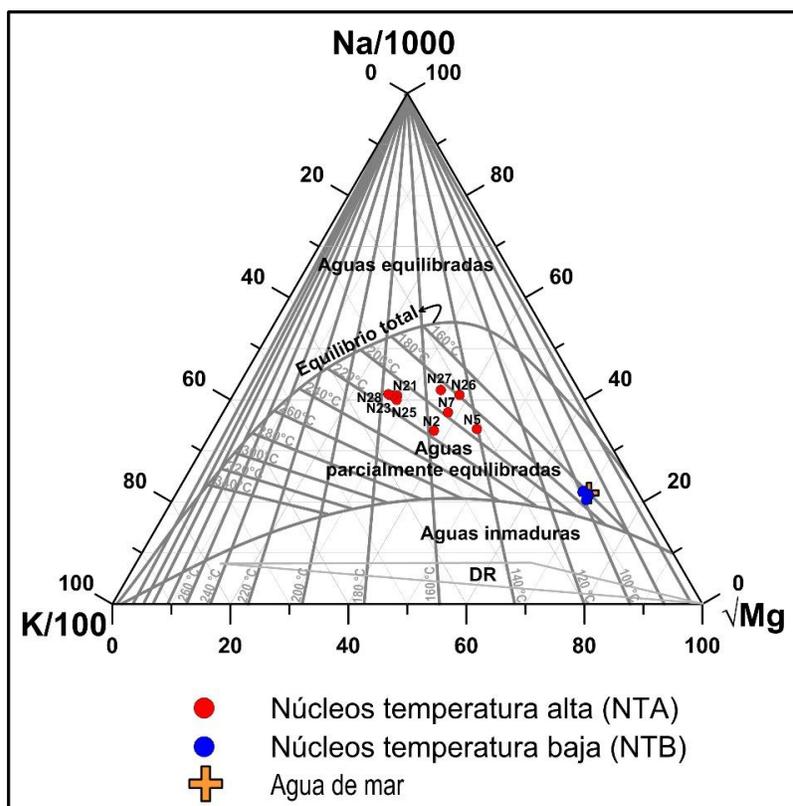


Figura 42. Diagrama triangular Na-K-Mg propuesto por Giggenbach (1988) para estimar temperaturas de reservorio. En el diagrama los datos del agua de mar (Golfo de California) fueron tomados de Hover et al. (1999). DR-Disolución de la roca.

De forma general la variabilidad en las temperaturas estimadas también sugiere que la temperatura en cada sitio puede cambiar localmente, dependiendo probablemente del flujo de calor, la entrada o salida de burbujas y vapor, así como el tiempo de residencia de los fluidos en los sedimentos.

6.5 El “carbono pesado” de las aguas de poros de Wagner

En la Cuenca de Wagner, la presencia de un alto flujo de calor (Prol-Ledesma et al, 2013, Neumann et al, 2017), la potente secuencia sedimentaria (> 6 km; Aragón-Arreola y Martín-Barajas, 2007) y la alta productividad biológica (Brusca et al, 2017) constituye excelentes condiciones para la diagénesis de la materia orgánica y la formación de metano, dos procesos que pueden ser reconocibles a través de la firma isotópica del carbono (Clark y Fritz, 1997). Otras dos fuentes de carbono de gran importancia son el Carbono Inorgánico Disuelto “CID” y el Carbono Orgánico Particulado (POC).

En la Figura 43 las firmas isotópicas de CID reflejan varios procesos de fraccionamiento para ambos grupos de muestras. En las muestras de los núcleos de temperatura baja son observados valores isotópicos desde ligeros hasta pesados. En este grupo, la muestra más ligera es N9 cuya composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} -29.2\text{‰}$) sugiere procesos en los que el metano se ha oxidado a CID, un proceso que tiene efecto de enriquecimiento en el isótopo pesado del carbono (Coleman et al, 1981; Grossman et al, 2002). Por su parte las muestras N12, N13 y N14 ($-12 < \delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} < -10 \text{‰}$) sugieren que el CID de estas aguas de poros es producto de una mezcla entre materia orgánica oxidada ($\delta^{13}\text{C} \sim 20 \text{‰}$; Meyers, 1994) y el CID del océano ($\delta^{13}\text{C} +1 \text{ a } -1 \text{‰}$; Clarke y Fritz, 1997). Las muestras N8 y N3 muestran una proporción menor de carbono orgánico disuelto. Como referencia, los sedimentos extraídos en la Cuenca Wagner (con un Carbono Orgánico Particulado entre $-21.5 \text{ a } -23.9 \text{‰}$), tienen una composición isotópica en el rango de la materia orgánica típica para esta latitud ($-20 < \delta^{13}\text{C}_{\text{COP}} < -22 \text{‰}$; Meyers, 1994, Hofmann et al, 2000).

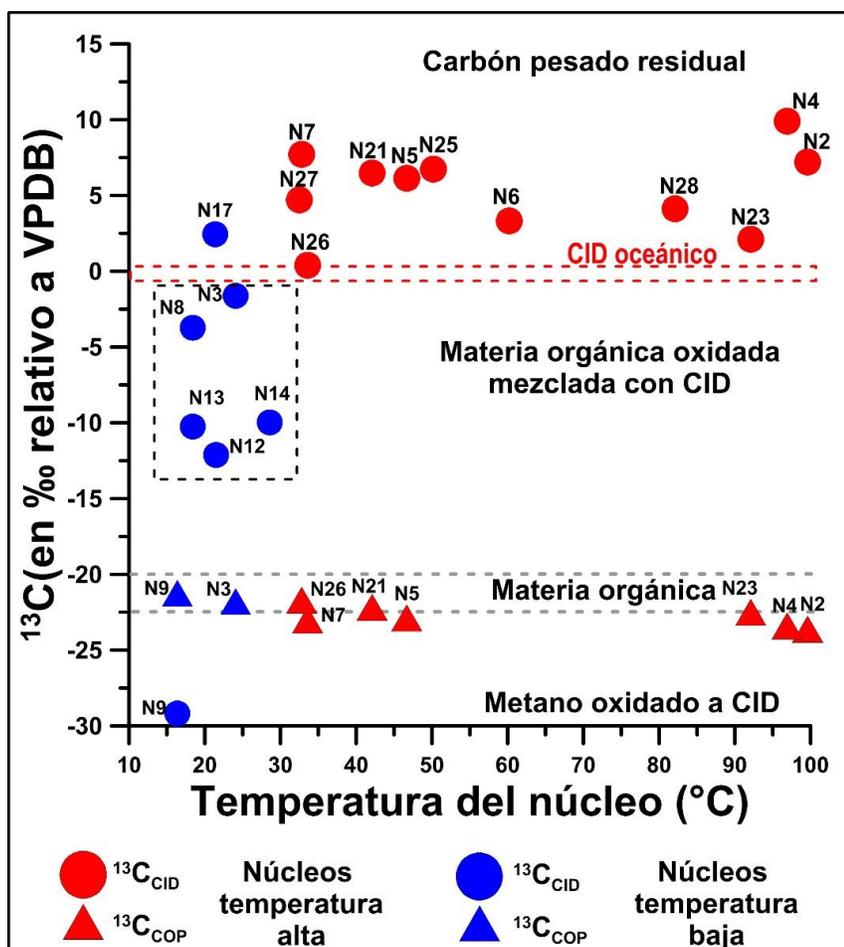


Figura 43. Composición isotópica del Carbono Inorgánico Disuelto ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) y del Carbono Orgánico Particulado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COP}}$) en función de la temperatura de los núcleos muestreados. El rango isotópico del CID en el océano fue tomado de Clark y Fritz (1997). El rango isotópico del carbono orgánico fue definido a partir de Meyers (1994) y Hofmann et al. (2000) respectivamente.

Valores positivos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ anómalos son reportados para la muestra N17, perteneciente a los núcleos de temperatura baja y todos los núcleos de temperatura alta. Clarke y Fritz (1997) explicaron estos valores positivos como resultado de procesos de reducción de CID a metano, que se lleva preferencialmente el carbono ligero $\delta^{13}\text{C}$. El factor de fraccionamiento de ambas fuentes de carbono ($\Delta_{\text{CID-CH}_4}$) puede ser calculado a partir de la diferencia de sus relaciones isotópicas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) de acuerdo con los criterios de Hoefs (1997). Considerando valores de 0 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Clarke y Fritz, 1997) y valores para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ entre -90 a -30 ‰ (Schoell, 1980) respectivamente, se obtendría un $\Delta_{\text{CID-CH}_4}$ mínimo de +30‰. Este proceso de fraccionamiento de intercambio isotópico con valores positivos extremos de $\delta^{13}\text{C}$, ha sido reportado por diversos autores (e.g. +10.8 ‰, Paull et al, 2000; +20.4 ‰, Birkle et al, 2002 y +20.0 ‰; Nakada et al, 2011) que son comparables con las valores aquí presentados ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} +10.5$ ‰). Se propone que las aguas de poros de este estudio son

enriquecidas en el isótopo pesado $\delta^{13}\text{C}$ consecuencia de la formación de metano que es isotópicamente más ligero y se mueve a través de la columna de agua y sedimentos hacia la superficie.

Se considera que en la Cuenca Wagner el metano generado en zonas de alto flujo de calor está escapando a través de las fallas, los sedimentos y la columna de agua. En el agua este proceso es factible debido a la baja solubilidad de este gas en dicho medio (Hassan, 2014). Evidencias isotópicas adicionales basadas en datos $^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ también apoyan que este carbono pesado no puede provenir de los sedimentos que contienen las aguas de poros, porque la firma isotópica de los sedimentos tienen valores ligeros entre -21.5 a -23.9 ‰ (Tabla 8), que son típicos de un carbono orgánico (-20 a -22 ‰; Calder y Parker, 1968; Meyers, 1994, Hofmann et al, 2000). El enfoque propuesto aquí, sin embargo, puede ayudar a determinar la presencia o ausencia de metano en ciertos entornos cuando no hay datos isotópicos y químicos específicos para conocer el origen del metano (i.e. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\text{C1}/(\text{C2} + \text{C3})$; Bernard et al, 1978; Schoell, 1988; Whiticar, 1999).

Capítulo 7. Conclusiones

I. Gases emitidos sobre corteza continental

El presente trabajo, constituye una compilación nueva e integradora de isótopos de gases nobles, $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, de emisiones de gases submarinos, intermareales y subaéreos ubicados a lo largo del margen este de la PBC. En este trabajo también se realizó una revisión exhaustiva de todos los datos isotópicos reportados en ambas regiones, logrando una visión de los procesos de desgasificación del manto y sus posibles fuentes y causas. Las conclusiones se resumen a continuación:

1. En función de sus relaciones isotópicas los gases analizados en la PBC pueden ser clasificados en hidrotermales y magmáticos. Las emisiones hidrotermales tienen firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ inferior a 1.6 Ra mientras que las emisiones magmáticas tienen valores superiores a 5 Ra alcanzando hasta 7 Ra.
2. Los valores más elevados en la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ en toda la PBC son reportados en las inclusiones fluidas del Volcán La Virgen (7.3 Ra; Schmitt et al, 2010), Cerro Prieto (7.3 Ra; Pinti et al, 2018) e Isla San Luis (7 Ra; este estudio). Todos estos valores son ligeramente inferiores a fuentes tipo MORB sensu estricto (8 ± 1 Ra; Graham, 2002), lo que sugiere que los gases profundos sufren algún tipo de contaminación. Con estos datos existentes no se puede dilucidar con exactitud si esta contaminación ocurre directamente en el manto o en la corteza, por esa razón se proponen dos posibles escenarios geoquímicos para explicar el proceso.
3. Los datos $^3\text{He}/^4\text{He}$ reportados en este trabajo así como los recopilados de diversos autores, confirman que hasta la fecha en toda la PBC está ausente la firma radiogénica pura (0.01-0.05 Ra; Morrison y Pine, 1955) lo cual indica la contribución de fluidos del manto aún en áreas de inactividad volcánica y con un elevado espesor cortical (e.g. Emisiones de Punta Banda, Uruapan, San Carlos, San Valente, Valle de Guadalupe, Sierra Juárez y El Chorro).
4. La variabilidad química y de isótopos C-He son el resultado de complejos procesos que ocurren dentro de la corteza así como de procesos de fraccionamiento químico a niveles más someros. Dichos procesos fueron modelados bajo condiciones de fraccionamiento de destilación Rayleigh concluyendo lo siguiente:
 - a) Partiendo de gases similares a MORB que ascienden desde el manto local, tanto los gases magmáticos como los hidrotermales se mezclan con fluidos de la corteza (e.g. contaminación cortical por adición de ^4He).

- b) Todos los gases magmáticos tienen valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ $\sim -11\%$ más negativos que MORB ($-8\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -4\%$; Des Marais y Moore, 1984; Marty et al, 1989) lo cual indica la mezcla del gas con una fuente cortical más empobrecida en carbono. Esta fuente está constituida por $\sim 46\%$ de sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas. Este término cortical se infiere sobre la base de evidencias isotópicas similares reportadas en gases de sedimentos de la cuenca Guaymas ($-16.4\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -10.9\%$; Galimov y Simoneit, 1982; Welhan y Lupton, 1987).
- c) Los gases hidrotermales CO_2 dominantes de San Felipe tienen valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -5\%$ que está en el rango de MORB ($-8\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} < -4\%$; Des Marais y Moore, 1984), sin embargo, los bajos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ (1.08-1.16 Ra) indican que esta composición está enmascarada por procesos de mezcla con un término cortical. Dicho término cortical está compuesto por $\sim 20\%$ de sedimentos orgánicos adicionados a una fuente de calizas.
- d) Los gases hidrotermales de Punta Estrella, Coloraditos, Puertecitos y Bahía Concepción, cuyas composiciones $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ varían entre -5.2 a -18.4% , indican uno o varios procesos de fraccionamiento por la disolución de CO_2 en agua y la precipitación de carbonatos a una temperatura de $57\text{ }^\circ\text{C}$ y valores de pH entre 5.83 a 6.73.

5. En las emisiones estudiadas el origen del metano es principalmente biogénico “termogénico”. Sin embargo, el metano abiogénico, relacionado con la síntesis de CO y/o CO_2 a alta temperatura, de la re-especiación de fluidos ricos en C-H-O en las etapas magmáticas tardías y/o de las reacciones de síntesis de tipo Fischer-Tropsch no puede excluirse, al menos para los gases magmáticos. Algunos gases hidrotermales (e.g. San Felipe, Punta Estrella, Coloraditos y Puertecitos) pueden sufrir procesos secundarios post-genéticos, como la migración y la oxidación, lo que lleva a una composición extremadamente positiva de isótopos $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ y $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$.

6. El análisis comparativo entre los valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ y el espesor de la corteza a lo largo de dos perfiles revela que solo existe una buena correlación en la parte norte de la PBC (dirección WSW-ENE), donde valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ radiogénicos (0.1-0.57 Ra) son reportados sobre una corteza gruesa ($>30\text{ km}$). A lo largo de este perfil, también hay buena correlación en la zona del Valle de Mexicali donde altos valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($\sim 7\text{ Ra}$, Cerro Prieto) son reportados sobre una corteza delgada (15 km ; Ramírez-Ramos et al, 2015). Por el contrario, esta correlación parece no ser tan evidente a lo largo del perfil NW-SE (margen este de la PBC), donde el espesor de la corteza es bastante homogéneo ($\sim 20\text{ km}$) desde San Felipe hasta Bahía Concepción, pero los valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ muestran una gran variabilidad (0.5-7 Ra).

7. Sobre la base de los datos $^3\text{He}/^4\text{He}$, todos los gases emitidos en la PBC tienen una contribución de manto que varía entre el ~ 1 al $\sim 82\%$, dependiendo de su ubicación. La mayor contribución del manto ($> 55\%$) se encuentra

en las emisiones volcánicas localizadas en zonas de actividad magmática reciente (e.g. Salton Sea, Cerro Prieto, Isla San Luis, Las Tres Vírgenes). Por su parte los gases hidrotermales tienen una contribución del manto significativamente menor (<20 %). Esta contribución es mayor en el margen este (1-20 %) en comparación con margen oeste (1-7 %) de la PBC. Este hecho parece estar relacionado con la localización de los primeros casi paralelo al Rift del Golfo de California, donde fluidos tipos MORB exhiben la mayor contribución del manto (>93 %). De forma general estas evidencias soportan la existencia de fallas activas en toda la PBC, favoreciendo el ascenso de fluidos derivados del manto, que luego se mezclan con fluidos corticales ricos en ^4He .

8. Dos posibles escenarios parecen resumir acertadamente la variabilidad química y de isótopos de He y Carbono en los gases volcánicos e hidrotermales que se emiten en la PBC y el Golfo de California así como la naturaleza del manto local debajo de la PBC:

1) Un manto que refleja una composición similar a la de los gases mantélicos liberados en la parte centro y sur del Rift del Golfo de California (i.e Cuencas Guaymas, Pescadero y Alarcón). En este escenario parece ocurrir una mezcla entre un término cortical y gases tipo MORB arrojando firmas $^3\text{He}/^4\text{He}$ ligeramente inferiores a MORB.

2) Un manto ligeramente contaminado por el reciclaje de sedimentos subducidos (con una fracción muy limitada de carbono orgánico) durante la subducción de la Placa Farallón por debajo de la Península de Baja California.

II. Geoquímica de agua intersticial en la Cuenca Wagner

A partir de los análisis químicos e isotópicos de las aguas intersticiales colectadas de núcleos de sedimentos marinos de la cuenca Wagner se puede concluir lo siguiente:

1. Los datos químicos e isotópicos de las aguas de poros de núcleos de temperatura baja sugieren un origen marino de las mismas.

2. Existe una gran variabilidad en los cocientes Cl/Br en ambos grupos de muestras. Bajos Cl/Br (245-277) relativos al agua de mar (281-290) parecen estar relacionados con la interacción de fluidos con la materia orgánica, un proceso documentado para la Cuenca Guaymas (239-252; Campbell y Edmond, 1989). Para los núcleos de temperatura alta, los altos Cl/Br (342-416) podrían ser indicativos de procesos de disolución de halita.

3. Dos posibles procesos de mezcla pueden explicar el empobrecimiento isotópico del δD reportados para los núcleos de temperatura alta. La primera mezcla involucraría aguas marinas evaporadas 4 veces (sobre el SET) con aguas del Río Colorado. Una proporción de mezcla de 1:1 parece ser necesaria para obtener el contenido típico de Cl de estos núcleos. La segunda mezcla se produciría entre estas aguas mezcladas y el agua de mar moderna (i.e. SMOW). Conceptualmente, el origen de estas aguas de poros podría estar relacionado con la inundación marina gradual de la Cuenca Wagner durante los tiempos de apertura del Golfo de California. Este proceso está pobremente estudiado en la sección norte del golfo a diferencia de la Cuenca de Guaymas, donde depósitos de tipo evaporíticos formados en estas condiciones, han sido reportados (e.g. Miller y Lizarralde, 2013).

4. Las firmas isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sugieren que las aguas de poros a baja temperatura pueden explicarse mediante una mezcla entre agua de mar moderna (75 a 97%) y la composición media de las aguas de poros de temperatura alta. Esta mezcla se puede observar también en el gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ - δD para las muestras N3 y N17. Dicha mezcla es consistente con la variación en los valores de Cl/Sr (1057-2262). En contraste, la variabilidad en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reportada para las muestras de temperatura alta parece ser un efecto de la interacción agua-roca y no de una mezcla como lo indica los valores casi inalterables de Cl/Sr (~500).

5. Las firmas radiogénicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, así como el empobrecimiento de las especies Mg y SO_4 sugieren que la interacción agua-roca es uno de los procesos más importantes que tiene lugar en el fondo marino de la Cuenca Wagner. Este proceso podría estar ocurriendo a temperaturas entre 180 y 220 °C, según lo sugieren los cálculos geotermométricos (e.g. Figura 42 y Tabla 12). Sin embargo, estos valores deben tomarse con precaución debido a que el agua de los poros no está completamente equilibrada y se producen procesos de mezcla con el agua de mar.

6. El carbono pesado ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ hasta +10.5 ‰) reportado para la muestra N17 y todos los núcleos de temperatura alta evidencian la emisión de gas metano en las zonas de alto flujo de calor en la Cuenca Wagner. A través de este proceso el metano ($\delta^{13}\text{C}$ negativo) que se está formando por descomposición térmica de los sedimentos, escapa desde el fondo a través de la columna de agua, mientras el CID existente en los sedimentos se quedan con la fracción residual de este proceso ($\delta^{13}\text{C}$ positivo). Estos valores positivos pueden ser empleados como trazador de la existencia del metano cuando no se cuenta con información isotópica exclusiva de este gas (e.g. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, δD_{CH_4} , $\text{C1}/(\text{C2} + \text{C3})$).

Recomendaciones

Se debe prestar especial atención a las zonas volcánicas Agua Agria e Isla San Luis, donde la isotopía de C-He ha reconocido una alta contribución mantélica de los fluidos que allí son emitidos. Por esta razón, este estudio puede ofrecer la oportunidad de evaluar el potencial geotérmico para la futura explotación de ambas zonas.

Desde el punto de vista regional, se requiere de la adquisición de más datos isotópicos de inclusiones fluidas y gases magmáticos, para dilucidar con más exactitud la naturaleza del manto debajo de la PBC. También sería vital el estudio de zonas hidrotermales poco estudiadas desde Bahía Concepción hasta Los Cabos y la costa de Sonora.

Es recomendable realizar estudios similares a los presentados en este estudio, en aquellos segmentos del Rift del Golfo de California (e.g. Tiburón, Delfín, Consag y Wagner) donde existe desarrollo hidrotermal pero la formación de corteza oceánica es un tema de mucho debate. Las firmas C-He de los fluidos submarinos descargados desde estos centros de dispersión permitirán conocer el origen de los mismos, la contribución del manto y los procesos magmáticos que allí ocurren.

Literatura citada

- Agilent Technologies Inc. 2013. Agilent 4100 MP-AES Specifications, 5990-8573EN.
- Agilent Technologies Inc. 2015. Agilent 8800 ICP-QQQ. Application Handbook, Agilent publication, 5991-2802EN
- Allegre, C.J., Moreira, M., Staudacher, T. 1995. $^4\text{He}/^3\text{He}$ dispersion and mantle convection. *Geophysical Research Letters*, 22, 2325–2328.
- Allegre, C.J., Staudacher, T.H., Sarda, P.H., Kurz, M.D. 1983. Constraints on evolution of Earth's mantle from rare gas systematics. *Nature*, 303, 762–766.
- Álvarez, R.J. 1995. Reconocimiento geotérmico del noreste de la Península de Baja California proyecto Puertecitos, Reporte de avance, Comisión Federal de Electricidad, Residencia General de Cerro Prieto, Residencia de Estudios, Cerro Prieto, México, 15 pp.
- Anderson, D.L. 1998. The helium paradoxes. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, U.S.A. 95, 4822–4827.
- Anderson, D.L. 2007. *New Theory of the Earth*. Cambridge University Press, Cambridge, 340 pp.
- Anderson, T.F., Arthur, M.A. 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentology and paleo environmental problems, En: Arthur, M. A., Anderson, T. F., Kaplan, I. R., Veizer, J., y Land, L. S., (Eds.), *Stable Isotopes in sedimentary geology*. Columbia, SEPM Short Course. 10, 1–151.
- Ángeles, C., Prol-Ledesma, R.M., Flores, K. 2017. Organic matter characterization in sediments from the Wagner-Consag Basins, Gulf of California: evidence of hydrothermal activity. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 550–553.
- Appelo, C., D, Postma. 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida. Doi: 10.1201/9781439833544
- Aragón-Arreola, M., Martín-Barajas, A. 2007. Westward migration of extension in the Northern Gulf of California. *Geology*, 35(6), 571–574.
- Arango-Galván, C., Prol-Ledesma, R.M., Torres-Vera, M.A. 2015. Geothermal prospects in the Baja California Peninsula. *Geothermics*, 55, 39–57.
- Arnórsson, S. 1983. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems-Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 12(2-3), 119–128.
- Atwater, T.M. 1970. Implications of Plate Tectonics for the Cenozoic Tectonic Evolution of Western North America. *Geological Society of America Bulletin*, 81, 3513–3536.
- Bagheri, R., Nadri, A., Raeisi, E., Kazemi, G.A., Eggenkamp, H.G.M., Montaseri, A. 2014. Origin of brine in the Kangan gasfield: Isotopic and hydrogeochemical approaches. *Environment and Earth Science International*, 72, 1055–1072.
- Ballentine, C., Barfod, D. 2000. The origin of air-like noble gases in MORB and OIB. *Earth and Planetary Science Letters*, 180, 39–48.
- Barragán, R.M., Birkle, P., Portugal, E., Arellano, V.M., Álvarez, J. 2001. Geochemical survey of medium temperature geothermal resources from the Baja California Peninsula and Sonora, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 110, 101–119.
- Benavente, O., Tassi, F., Reich, M., Aguilera, F., Capecchiacci, F., Gutiérrez, F., Vaselli, O., Rizzo, A. 2016. Chemical and isotopic features of cold and thermal fluids discharged in the Southern Volcanic Zone

between 32.5 S and 36 S: Insights into the physical and chemical processes controlling fluid geochemistry in geothermal systems of Central Chile. *Chemical Geology*, 420, 97–113.

- Bernard, B.B., Brooks, J.M., Sackett, W.M. 1978. A Geochemical Model for Characterization of Hydrocarbon Gas Sources in Marine Sediments. Offshore Technology Conference, Houston, USA, 435–438
- Bernard, R. A. 2008. Nuevos datos geoquímicos de yacimientos geotermales de alta temperatura del Cinturón Volcánico Mexicano: Isótopos de helio, boro, nitrógeno y elementos traza. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México. 124 pp.
- Bigeleisen, J. 1965. Chemistry of isotopes. *Science* 147 (3657), 463–471.
- Birkle, P., Rosillo-Aragón, J.J., Portugal, E., Fong-Aguilar, J.L. 2002. Evolution and origin of deep reservoir water at the Activo Luna oil field, Gulf of Mexico, Mexico. *American Association of Petroleum Geologists bulletin*, 86, 457–484.
- Birkle, P., García, B.M., Padrón, C.M.M. 2009. Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: chemical evolution and water-rock interaction. *Applied Geochemistry*, 24, 543–554.
- Birkle, P., Marín, E., Pinti, D.L., Castro, C. 2016. Origin and evolution of geothermal fluids from Las Tres Vírgenes and Cerro Prieto fields, México-Cogenetic volcanic activity and paleoclimatic constraints. *Applied Geochemistry*, 65(November), 36-53.
- Bischoff, J.L., Dickson, F.W. (1975). Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: Implications for origin of seafloor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 25, 385-397.
- Brass, G.W., Turekian, K.K. 1972. Strontium distributions in sea water profiles from the GEOSECS I (Pacific) and GEOSECS II (Atlantic) test stations, *Earth Planet Science Letters*, 16, 117–121.
- Brusca, R.C., Álvarez-Borrego, S., Hastings, P.A., Findley, L.T. 2017. Colorado River flow and biological productivity in the Northern Gulf California, Mexico. *Earth Science Review*, 164(October),1-30, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.10.012>.
- Burnard, P., Graham, D., Turner, G. 1997. Vesicle-specific Noble gas analyses of 'popping rock'. Implications for primordial noble gasses in Earth. *Science*, 276, 560–571.
- Burnard, P. 2013. The Noble gases as Geochemical Tracers. En: Pete Burnard. (Eds.), *Advances in Isotope Geochemistry*, Berlin: Springer,
- Calder, J.A., Parker, P.L. 1968. Stable carbon isotope ratios as indices of petro-chemical pollution of aquatic system. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2, 535–539.
- Calmus, T., Pallares, C., Maury, R.C., Aguillón-Robles, A., Bellon, H., Benoit, M., Michaud, F. 2011. Volcanic markers of the post-subduction evolution of Baja California and Sonora, México: Slab tearing versus lithospheric rupture of the Gulf of California. *Pure Apply Geophysics*, 168(8-9), 1303-1330, <https://doi.org/10.1007/s00024-010-0204-z>.
- Campbell, A.C., Edmond, J.M. 1989. Halide systematics of submarine hydrothermal vents. *Nature*, 342, 168–170.
- Canet, C., Anadón, P., Alfonso, P., Prol-Ledesma, R.M., Villanueva-Estrada, R.E., García-Valles, M. 2013. Gas-seep related carbonate and barite authigenic mineralization in the northern Gulf of California. *Marine and Petroleum Geology*, 43, 147–165.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Dando, P.R., Vázquez-Figueroa, V., Shumilin, E., Birosta, E., Tauler, E. 2010. Discovery of massive seafloor gas seepage along the Wagner Fault, northern Gulf of California. *Sediment Geology*, 228, 292–303.

- Cao, M.J., Qin, K.Z., Li, G.M., Evans, N.J., Jin, L.Y. 2014. Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of methane at the Baogutu reduced porphyry copper deposit, western Jungar, NW-China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 179-198, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.018>.
- Capasso, G., Inguaggiato, S. 1998. A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to the thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry*, 13, 631-642, [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00109-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00109-1).
- Capra, L., Macías, J.L., Espíndola, J.M., Siebe, C. 1998. Holocene plinian eruption of La Virgen volcano, Baja California, México. *Journal of Volcanology and Geophysical Research*, 80 (3-4), 239-266, [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(97\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(97)00049-8).
- Caracausi, A., Italiano, F., Nuccio, P.M., Paonita, A., Rizzo, A. 2003. Evidence of deep magma degassing and ascent by geochemistry of peripheral gas emissions at Mount Etna (Italy): Assessment of the magmatic reservoir pressure. *Journal of Geophysical Research*, 108 (B10), 2463, <https://doi.org/10.1029/2002JB002095>.
- Caracausi, A., Favara, R., Italiano, F., Nuccio, P.M., Paonita, A., Rizzo, A. 2005. Active geodynamics of the central Mediterranean Sea: Tensional tectonic evidences in western Sicily from mantle-derived helium. *Geophysical Research Letters*, 32 (4), 1-5.
- Caracausi, A., Paternoster, M. 2015. Radiogenic helium degassing and rock fracturing: A case study of the southern Apennines active tectonic region. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120, 2200-2211, <https://doi.org/10.1002/2014JB011462>.
- Carpenter, A.B. 1978. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. Circular 79, Oklahoma Geological Survey, 60-77 pp.
- Castillo, P.R., Hawkins, J.W., Lonsdale, P.F., Hilton, D.R., Shaw, A.M., Glascock, M.D. 2002. Petrology of Alarcon Rise lavas, Gulf of California: Nascent intracontinental ocean crust. *Journal of Geophysical Research*, 107 (B10), <https://doi.org/10.1029/2001JB000666>.
- Charlou, J.L., Donval, J.P. 1993. Hydrothermal Methane Venting Between 12°N and 26°N Along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98 (B6), 9625-9642.
- Chiodini, G., Cioni, R., Marini, L. 1993. Reactions governing the chemistry of crater fumaroles from Vulcano Island, Italy, and implications for volcanic surveillance, *Applied Geochemistry*, 8, 357-371.
- Clark, I.D., Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton, Florida, FL: CRC Press/Lewis Publishers, 328 pp.
- Clarke, W.B., Jenkins, W.J., Top, Z. 1976. Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ³He. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 27, 515-522.
- Coleman, D.D., Risatti, J.B., Schoell, M. 1981. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1033-1037.
- Condie, K.C. 2005. *Earth as an Evolving Planetary System* Second edition, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 482 pp.
- Coplen, T.B., Kolesar, P. 1974. Part A: Geochemistry, Proceedings Conference on Research for the Development of Geothermal Energy Resources, Sept. 23-25, Pasadena, California, 46-60.
- Coplen, T.B. 1995. Discontinuance of V-SMOW and PDB, *Nature*, 375, 285.
- Correale, A., Rizzo, A.L., Barry, P.H., Lu, J., Zheng, J. 2016. Refertilization of lithospheric mantle beneath the Yangtze craton in south-east China: Evidence from noble gases geochemistry. *Gondwana Research*, 38, 289-303, <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.01.003>.

- Craig, H. 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3, 53-92.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Craig, H. 1966. Isotope composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. *Science*, 154, 1544-1548.
- Cruz-Castillo, M. 2002. Catálogo de las fallas regionales activas en el Norte de Baja California, México. *Geos, Unión Geofísica Mexicana*, 37-42.
- D'Amore, F., Panichi, C. 1980. Evaluation of deep temperatures in hydrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 549-56.
- D'Amore F., Arnórsson S. 2000. Geothermometry. En: Arnórsson S., (Eds.), *Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use*. International Atomic Agency, Vienna. 351 pp.
- Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H. 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget: Earth and Planetary Science Letters, v. 211, p. 173-187. Doi: 10.1016/S0012-821X(03)00191-2
- Davis, S.N., Whittemore, D.O., Fabryka-Martin, J. 1998. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*, 36, 338-350.
- Des-Marais, D.J., Moore, J.G. 1984. Carbon and its isotopes in mid-oceanic basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 69 (1), 43-57, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90073-6).
- Des-Marais, D.J., Stallard, M.L., Nehring, N.L., Truesdell, A.H. 1988. Carbon isotope geochemistry of hydrocarbons in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California Norte, México. *Chemical Geology*, 71(1-3), 159-167, [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90112-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90112-X)
- Dettman, D., Flessa, K.W., Roopnarine, P.D., Schöne, B.R., Goodwin, D.H. 2004. The use of oxygen isotope variation in shells of estuarine mollusks as a quantitative record of seasonal and annual Colorado River discharged. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1253-1263.
- Doe, B.R., Hedge, C.E., White, D.E. 1966. Preliminary investigation of the source of lead and strontium in deep geothermal brines underlying the Salton Sea geothermal area. *Economy Geology*, 61, 462-485.
- DOE 1994. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. En: Dickson, A.G. y Goyet, C., (Eds.), *ORNL/CDIAC-74, Version 2*, Oak Ridge, Tennessee.
- Doremus, H. 1966. Physical solubility of gases in fused silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 49, 461-462.
- Dorsey, R.J., Umhoefer, P.J. 2012. Influence of sediment input and plate-motion obliquity on basin development along an active oblique-divergent plate boundary: Gulf of California and Salton Trough. *Tectonics of Sedimentary Basins: Recent Advances*, 209-225.
- Dubacq, B., Bickle, M.J., Wigley, M., Kampman, N., Ballentine, C. J., Sherwood-Lollar, B. 2012. Noble gas and carbon isotopic evidence for CO₂-driven silicate dissolution in a recent natural CO₂ field. *Earth and Planetary Science Letters*, 341-344
- Einsele, G. 1982. Mechanism of sill intrusion into soft sediments and expulsion of pore water. En: Curray, J.R. Moore, D.J. et al, *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, US Govt. Printing Office*. 64, 1169-1176
- Epstein, S., Mayeda, T. 1953. Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213 pp.
- Etiopie, G., Feyzullayev, A., Baciú, C.L. 2009. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin. *Marine and Petroleum Geology*, 26(3), 333-344, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.03.001>.

- Etiopo, G., Sherwood-Lollar, B. 2013. Abiotic methane on Earth. *Review of Geophysics*, 51(2), 276–299, <https://doi.org/10.1002/rog.20011>.
- Etiopo, G., Schoell, M. 2014. Abiotic gas: atypical, but not rare. *Elements*, 10, 291–296, <https://doi.org/10.2113/gselements.10.4.291>.
- Fanale, F.P. 1971. A case for catastrophic early degassing of the earth. *Chemical Geology*, 8, 79–105.
- Farley, K.A., Poreda R.J. 1993. Mantle neon and atmospheric contamination. *Earth and Planet Science Letters* 114, 325–339.
- Farley, K.A., Neroda, E. 1998. Noble gases in the Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26, 189–218.
- Faure, G., Mensing, T.M. 2005. *Isotopes, Principles and Applications*, Third edition, New Jersey, NJ: John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, 928 pp.
- Fenby, S.S., Gastil, R.G. 1991. Geologic-tectonic map of the Gulf of California and surrounding areas. En: Dauphin, J.P. Simoneit, B.R.T. (Eds.), *The Gulf and Peninsular Provinces of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 47, 79–83.
- Fenchel, T., Blackburn, T.H. 1979. *Bacteria and Mineral Cycling*. Academic Press, New York, 225 pp.
- Fernández, A., Pérez-Campos, X. 2017. Lithosphere thickness in the Gulf of California region. *Tectonophysics*, 719–720, 17–26, <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2017.06.016>.
- Fernandez-Prini, R., Alvarez, J.L., Harvey, A.H. 2003. Henry's Constants and Vapor–Liquid Distribution Constants for Gaseous Solutes in H₂O and D₂O at High Temperatures. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32, No. 2, 14 pp.
- Fischer, T.P., 2008. Volatile fluxes (H₂O, CO₂, N₂, HCl, HF) from arc volcanoes. *Journal of Geochemical exploration*, 42, 21–38.
- Fisher, D.E. 1979. Helium and xenon in deep-sea basalts as a measure of magmatic differentiation. *Nature*, 282, 825–827.
- Forrest, M.J., Ledesma-Vázquez, J., Ussler, W., Kulongoski, J., Hilton, D.R. Greene, H.G. 2005. Gas geochemistry of a shallow submarine hydrothermal vent associated with the El Requesón fault zone, Bahía Concepción, Baja California Sur, México. *Chemical Geology*, 224(1-3), 82-95, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.07.015>.
- Fournier, R. 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41–50.
- Fournier, R.O. 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 3, 221–224.
- Fournier, R.O. 1991. Water geothermometers applied to geothermal energy. En: D'Amore, F. (Eds.), *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, United Nations Institute for Training and Research, Rome, 37–69.
- Fry B. 2007. Coupled N, C, and S isotope measurements using a dual column GC system. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 21, 750–756
- Galimov, E.M., Simoneit, B.R.T. 1982. Geochemistry of interstitial gases in sedimentary deposits of the Gulf of California, Deep Sea Drilling Project Leg 64. En: Curry, J.R. & Moore, D.G. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 64, 781–788.
- Galimov, E.M. 1985. *The biological fractionation of isotopes*. Academic Press, Orlando.

- Gallegos-Castillo, C.A. 2019. Identificación y ubicación de intrusivos ígneos someros mediante sismica de reflexión 2D en el rift norte de la cuenca de Guaymas, Golfo de California. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 94 pp.
- García-Sánchez, L., Macías, J.L., Sosa-Ceballos, G., Arce, J.L., Garduño-Monroy, V.H., Saucedo, R., Avellán, D.R., Rangel, E., Layer, P.W., López-Loera, H., Rocha, V.S., Cisneros, G., Reyes-Agustín, G., Jiménez, A., Benowitz, J.A. 2017. Genesis and evolution of the Cerro Prieto Volcanic Complex, Baja California, México. *Bulletin of Volcanology*, 79(6), <https://doi.org/10.1007/s00445-017-1126-8>.
- Garduño-Monroy, V.H., Vargas-Ledezma, H., Campos, J.O. 1993. Preliminary geologic studies of Sierra El Aguajito (Baja California, México): a resurgent-type caldera. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 59(1–2), 47–58, [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(93\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0377-0273(93)90077-5).
- Gastil, R.G., Krummenacher, D., Minch, J. 1979. The record of Cenozoic volcanism around the Gulf of California. *Geological Society American Bulletin*, 90, 839–857.
- Gat, J.R., Dansgaard, W. 1972. Stable isotope survey of the freshwater occurrences in Israel and the northern Jordan rift valley. *Journal of Hydrology*, 16, 177–212
- German, C.R., Von-Damm, K.L. 2006. Hydrothermal Processes. En: Turekian, K.K. & Holland, H.D. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Chapter 6.07. El Sevier, New York, 6, 181–222.
- Giggenbach, W.F. 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanologie*, 39, 132-45.
- Giggenbach, W. F. 1980. Geothermal gas equilibria. *Geochímica et Cosmochimica Acta*, 44, 2021–2032.
- Giggenbach, W.F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca ge indicators. *Geochímica et Cosmochimica Acta*. 52, 2749–2765.
- Giggenbach, W.F. Goguel, R.L. 1989. Methods for the collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas samples. Department of Science and Industrial research Professional Paper CD2387, Petone, New Zealand, 53 pp.
- Giggenbach, W.F. 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. En: D'Amore, F. (coordinator), *Application of geochemistry in geothermal reservoir development*. UNITAR/UNDP publication, Rome, 119-142.
- Giggenbach, W.F. 1992. The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. En: Kharaka, Y.K & Maest, A.S. (Eds.), *Water–rock interaction*, Balkema, Rotterdam. 2, 873–878.
- Giggenbach, W.F. 1996. Chemical composition of volcanic gases. En: *Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards*. Springer Verlag, Berlin, 222–256.
- Giggenbach, W. 1997. Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heat flow sedimentary basins. *Geochímica et Cosmochimica Acta*, 61(17), 3763–3785
- Gilfillan, S.M.V., Sherwood-Lollar, B., Holland, G., Blagburn, D., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M., Ding, Z., Zhou, Z., Lacrampe-Couloume, G., Ballentine, C.J. 2009. Solubility trapping in formation water as dominant CO₂ sink in natural gas fields. *Nature*, 458(7238), 614–618. <https://doi:10.1038/nature07852>.
- Gilfillan, S.M.V., Haszedlinea, S., Stuartb, F., Gyoreb, D., Kilgallona, R., Wilkinson, M. 2014. The application of noble gases and carbon stable isotopes in tracing the fate, migration and storage of CO₂. *Energy Procedia*, 63, 4123-4133.
- Goldberg, E.D. Griffin, J. J. 1964. Sedimentation rates and mineralogy in the South Atlantic. *Journal of Geophysical Research*. 69, 4293-4309.

- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B. 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater, *Chemical Geology*. (Isot. Geosci. Sect.) 66, in press.
- Gonnermann, H.M., Mukhopadhyay, S. 2009. Preserving noble gases in a convecting mantle. *Nature*, 459, 560-563.
- González-Escobar, M., Aguilar-Campos, C., Suarez-Vidal, F., Martín-Barajas, A. 2009. Geometry of the Wagner Basin, upper Gulf of California based on seismic reflections. *International Geology Review*, 51, 133–144.
- González-Escobar, M., Suárez-Vidal, F., Sojo-Amezquita, A., Gallardo-Mata, C.G., Martín-Barajas, A. 2014. Consag Basin: Northern Gulf of California, evidence of generation of new crust, based on seismic reflection data. *International Geology Review*, 56(11), 1315–1331, <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.941023>.
- González-Fernández, A., Danobeitia, J.J., Delgado-Argote, L.A., Michaud, F., Cordoba, D., Bartolomé, R. 2005. Mode of extension and rifting history of upper Tiburon and upper Delfín Basin, northern Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 110 (1), 1–17, <https://doi.org/10.1029/2003JB002941>.
- Graham, D.W. 2002. Noble gas isotope geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalts: Characterization of mantle source reservoirs. En: Porcelli, D., Ballentine, C.J. & Wieler, R. (Eds.), *Noble gases in geochemistry and cosmochemistry*. Reviews in mineralogy and geochemistry. The Mineralogical Society of America, Washington, DC. 47, 245–317.
- Graham, D.W. 2005. Neon illuminates the mantle. *Nature*, 433.
- Grassa, F., Capasso, G., Oliveri, Y., Sollami, A., Carreira, P., Rosário-Carvalho, M., Marques, J.M., Nunes, J.C. 2010. Nitrogen isotopes determination in natural gas: analytical method and first results on magmatic, hydrothermal and soil gas samples. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46(2), 141–155, <https://doi.org/10.1080/10256016.2010.491914>.
- Gross, E.L., Patchett, P.J., Dallegge, T.A., Spencer, J.E. 2001. The Colorado River system and Neogene sedimentary formations along its course: Apparent Sr isotopic connections. *Journal of Geology*, 109, 449–461.
- Grossman, E.L., Cifuentes, L.A., Cozzarelli, I.M. 2002. Anaerobic methane oxidation in a landfill-leachate plume. *Environmental Science and Technology*, 36, 2436–42.
- Gülec, N., Hilton, D.R., Mutlu, H. (2002). Helium isotope variations in Turkey: relationship to tectonics, volcanism and recent seismic activities. *Chemical Geology*, 187, 129–42.
- Han, L., Hole J.A., Stock, J.M., Fuis, J.S., Kell, A., Driscoll, N.W., Kent, G.M., Harding, A.J., Rymer, M.J., González-Fernández, A., Lázaro-Mancilla, O. 2016. Continental rupture and the creation of new crust in the Salton Trough rift, Southern California and northern México: Results from the Salton Seismic Imaging Project. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 121, 7469–7489, <https://doi.org/10.1002/2016JB013139>.
- Hassan, K. 2014. Isotope geochemistry of swan lake basin in the Nebraska sandhills, USA: large ¹³C enrichment in sediment-calcite records. *Geochemical Journal*, 74 (4), 4, 681-690.
- Hausback, B., Cook, A., Farrar, C.D., Giambastiani, M., Martín, A., Paz-Moreno, A., Stock, J.F., Dmochowski, J.E. 2003. En: 99th Annual Meeting of the Cordilleran Section, Geological Society of America, Puerto Vallarta, México, Isla San Luis Volcano, Baja California, México; Late Holocene eruptions, 35, 29.
- Hearn, E.H., Kennedy, B.M., Truesdell, A.H. 1990. Coupled variations in helium isotopes and fluid chemistry; Shoshone Geyser Basin, Yellowstone National Park, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 3103–3113, doi:10.1016/0016-7037(90)90126-6.
- Heber, V.S., Wieler, R., Baur, H., Olinger, C., Friedmann, A., Burnett, D.S. 2009. Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 7414–7432.

- Herzig, C.T. 1990. Geochemistry of igneous rocks from the Cerro Prieto geothermal field, northern Baja California, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 42, 261–271.
- Herzig, C.T., Elders, W.A. 1988. Nature and significance of igneous rocks cored in the State 2-14 research borehole, Salton Sea scientific drilling project, California. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93, 13069-13080, <https://doi.org/10.1029/JB093iB11p13069>.
- Hilton, D.R., Fisher, T.P., Marty, B. 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1), 319–370,
- Hilton, D.R., Porcelli, D. 2003. Noble gases as mantle tracers. En: Holland, H.D., & Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, 2: The Mantle and Core. Elsevier, Amsterdam, 277–318.
- Hinrichs, K.U., Hayes, H. M., Sylva, S.P., Brewer, P., DeLong, E.F. 1999. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 398, 802–805.
- Hoefs, J. 1997. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag. 4th completely revised, updated, and enlarged edition: 201 pp.
- Hoefs, J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Hoefs, J. 2015. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag. 437 pp.
- Hofmann, M., Wolf-Gladrow, D.A., Takahashi, T., Sutherland, S.C., Six, K.D., Maier-Reimer, E. 2000. Stable carbon isotope distribution of particulate organic matter in the ocean: a model study. *Marine Chemistry*, 72(2000), 131–150.
- Hoke, L., Lamb, S., Hilton, D.R., Poreda, R.J. 2000. Southern limit of mantle-derived geothermal helium emissions in Tibet: implications for lithospheric structure. *Earth and Planetary Science Letters*, 180, 297–308.
- Holland G., Gilfillan S. 2013. Application of Noble Gases to the Viability of CO₂ Storage. En: Burnard P. (Eds.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. *Advances in Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Holser, W.T. 1979. Trace elements and isotopes in evaporites. En: Burns, R.G (Eds.), *Marine Minerals Reviews in Mineralogy*, Mineral Society of America, 295–346.
- Honda, M., McDougall, I., Desmond B. P., Doulgeris, A., Clague, D.A. 1991. Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature*, 349, 149–151
- Horita, J., Berndt, M.E. 1999. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, 285, 1055–1057.
- Horita, J. 2005. Saline waters. En: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Froehlich, K.F. (Eds.), *Isotopes in the water cycle: past, present and future of a developing science*. Springer, New York, 271–287.
- Hover, V.C., Walter, L.M., Peacor, D.R., Martini, A.M. 1999. Mg-smectite authigenesis in a marine evaporative environment, Salina Ometepc, Baja California. *Clays and clay Minerals*. 47, 252–268.
- Hrubcová, P., Geissler, W.H., Bräuer, K., Vavryčuk, V., Tomek, Č., Kämpf, H. 2017. Active magmatic underplating in western Eger Rift, Central Europe. *Tectonics*, 36, 2846–2862, <https://doi.org/10.1002/2017TC004710>.
- Hurtado-Brito, J.C. 2012. Registro volcánico en las cuencas Rift del norte del Golfo de California a partir de sísmica de reflexión. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 101 pp.
- IAPWS. 2004. Guideline on the Henry's Constant and Vapor-Liquid Distribution Constant for Gases in H₂O and D₂O at High Temperatures. En: Watanabe, K., & Dooley, R, B (Eds.), *International Association for the Properties of Water and Steam*. Kyoto, Japón, Septiembre 2004, 9.

- Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B., Gaillard, F. 2010. Noble gas solubilities in silicate melts: New experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chemical Geology*, 279, 145–157.
- Ichinose, G., Day, S., Magistrale, H., Prush, T., Vernon, F., Edelman, A. 1996. Crustal thickness variations beneath the peninsular ranges, southern California. *Geophysical Research Letters*, 23(22), 3095, <https://doi.org/10.1029/96GL03020>.
- Inguaggiato, S., Pecoraino, G., D'Amore, F. 2000. Chemical and isotopic characterisation of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99, 51 – 178.
- Inguaggiato, C., Censi, P., D'Alessandro, W., Zuddas, P. 2016. Geochemical characterization of gases along the Dead Sea Rift: Evidences of mantle-CO₂ degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 320, 50–57, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.008>.
- Jackson, M.G., Konter, J.G., Becker, T.W. 2017. Primordial helium entrained by the hottest mantle plumes. *Nature*, 542, 340–343, doi:10.1038/nature21023
- Jambon, A., Weber, H.W., Begemann, F. 1985. Helium and argon from an Atlantic MORB glass: concentration, distribution and isotopic composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 73 (1985), 255–267 255.
- Javoy, M., Pineau, F., Delorme, H. 1986. Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. En: Deutsch, S., & Hofmann, A.W. (Eds.), *Isotopes in Geology-Picciotto*. *Chemical Geology*, (special issue). 57, 41–62.
- Knauth, L.P., Beeunas, M.A. 1986. Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 419–433.
- Knauth, L.P. 1988. Origin and mixing history of brines, of Palo Duro Basin, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 3, 455–474.
- Knight B.P., Chaudri A.M., McGrath S.P., Giller K.E. 1998. Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers. *Environmental Pollution*, 99, 293–298, doi:10.1016/S0269-7491(98)00021-9.
- Koulakov, I., Maksotova, G., Mukhopadhyay, S., Raoof, J., Kayal, R., Jakovlev, A., Vasilevsky, A. 2015. Variations of the crustal thickness in Nepal Himalayas based on tomographic inversion of regional earthquake data, *Solid Earth*, 6(1), 207–216.
- Kreitler, C.W., Chapman, J.B., Knauth, L.P. 1984. Chemical and isotopic composition of waters from the Salina Ometepac, Baja California. *Geology Economy Texas Bureau*, OF-WTWI-1984-41, 13 pp.
- Kroopnick, P.M. 1985. The distribution of ¹³C of total CO₂ in the world ocean *Deep Sea Res.* 32, 57–84.
- Kurz, M.D., Jenkins, W.J., Hart, S.R. 1982. Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 297(5861), 43–47, <https://doi.org/10.1038/297043a0>.
- Lara, K.M., Weber, B. 2010. Evaluation of seawater intrusion using Sr isotopes: An example from Ensenada, B.C., México. En: Birkle, P., & Torres-Alvarado (Eds.), *Water-Rock Interaction*, 2010 Taylor & Francis Group, London. 79-82
- Lee, J.Y., Marti, K., Severinghaus, J.P., Kawamura, K., Yoo, H.S., Lee, J.B., Kim, J.S. 2006. A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4507–4512.
- Lemonnier, P., Ainsworth, E. A. 2018. Crop Responses to Rising Atmospheric CO₂ and Global Climate Change. *Food Security and Climate Change*, 51–69. doi:10.1002/9781119180661.ch3
- Lewis, J.L., Day, S.M., Magistrale, H., Eakins, J., Vernon, F. (2000). Regional crustal thickness variations of the Peninsular Ranges, southern California. *Geology*, 28 (4), 303–306,

- Lewis, J.L., Day, S.M., Magistrale, H., Castro, R.R., Astiz, L., Rebollar, C., Eakins, J., Vernon, F.L., Brune, J.N. 2001. Crustal thickness of the Peninsular Ranges and Gulf Extensional Province in the Californias. *Journal of Geophysical Research*, 106(B7), 13, 599–13, 611, <https://doi.org/10.1029/2001JB000178>.
- Li, H.C., You, C.F., Ku, T.L., Xu, X.M., Buchheim, H.P., Wan, N.J., Wang, R.M., Shen, M.L. 2008. Isotopic and geochemical evidence of palaeoclimate changes in Salton Basin, California, during the past 20 kyr: 2-⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio in lake tufa as an indicator of connection between Colorado River and Salton Basin. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 259, 198–212.
- Linn, M.S. 1978. Coastal warm spring systems northeastern Baja California, (Tesis de Maestría), Disponible en <http://hdl.handle.net/10211.3/185037>, San Diego: San Diego State University, 217 pp.
- Liotta, M., D'Alessandro, W., Arienzo, I., Longo, M. 2017. Tracing the circulation of groundwater in volcanic systems using the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio: Application to Mt. Etna. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 331, 102–107.
- Lippmann, M., Truesdell, A., Frye, G. 1999. The Cerro Prieto and Salton Sea geothermal fluids e are they really alike?. En: Proc. Twenty-fourth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January, 25-27.
- Lizarralde, D., Axen, G.J., Brown, H.E., Fletcher, J.M., González-Fernández, A., Harding, A.J., Umhoefer, P.J. 2007. Variation in styles of rifting in the Gulf of California. *Nature*, 448(7152), 466-469, <https://doi.org/10.1038/nature06035>.
- Lizarralde, D., Soule, S.A., Seewald, J.S., Proskurowski, G. 2010. Carbon release by off-axis magmatism in a young sedimented spreading center. *Nature Geoscience*, 4(1), 50–54, <https://doi.org/10.1038/ngeo1006>.
- Lomtatidze, J.E. 2013. Proveniencia y caracterización geoquímica e isotópica (Sm-Nd) de sedimentos en las cuencas del norte del Golfo de California. División Ciencias de la Tierra, Tesis de Maestría, 134 pp.
- Lonsdale, P., Becker, K. 1985. Hydrothermal plumes, hot springs, and conductive heat flow in the Southern Trough of Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 73(2–4), 211–225, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(85\)90070-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90070-6).
- Lonsdale, P.F. 1989. Geology and Tectonic History of the Gulf of California. En: Winterer, E.L., Hussong, D.M. Decker, R. W. (Eds.), *The eastern Pacific Ocean and Hawaii*, Geological Society of America, Boulder, Colorado, 499–521
- López, A., Casarrubias, Z., Leal, R. 1993. Estudio geológico regional de la zona geotérmica de Las Tres Vírgenes. Internal Report, OGL-BC-002/93, GPG-CFE, 102 pp.
- López, A., Robin, C., Cantagrel, J.M., Vincent, P. 1989. Estudio geoquímico, mineralógico y edades radiométricas de la zona de Tres Vírgenes, B.C.S. implicaciones geotérmicas. Reporte Interno, 5/89, GPG-CFE, 50 pp.
- Lupton, J.E. 1979. Helium-3 in the Guaymas Basin: Evidence for injection of mantle volatiles in the Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, 84(B13), 7446, <https://doi.org/10.1029/JB084iB13p07446>.
- Lupton, J.E. 1983. Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 11, 371-414.
- Mabry, J., Lan, T., Burnard, P., Marty, B. 2013. High-precision helium isotope measurements in air. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 28 (12), 1903–1910.
- Mamyryn, B.A., Anufriev, G.S., Kamensky, I., Tolstikhin, I.N. 1970. Determination of the isotopic composition of atmospheric helium. *Geochemistry International*, 7, 498–505.
- Mamyryn, B. A., Tolstikhin, I. N. 1984. *Helium Isotopes in Nature*, New York: Elsevier, 273 pp.

- Marine, I.W. 1979. The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geological storage of radioactive waste. *Water Resources Research*, 15, 1130-1136
- Martín-Barajas, A., Stock, J.M., Layer, P., Hausback, B., Renne, P., López-Martínez, M. 1995. Arc-rift transition volcanism in the Puertecitos volcanic province, northeastern Baja California, México. *Geological Society American Bulletin*, 107(4), 407–424,
- Martín-Barajas, A., Weber, B., Schmitt, A.K., Lonsdale, P. 2008. Recent rift volcanism in the northern Gulf of California and the Salton Trough: Why a preponderance of evolved magmas?. Fall AGU Meeting, San Francisco, Dic. 15–19, Resumen T11A-1841.
- Martín-Barajas, A., González-Escobar, M., Fletcher, J.M., Pacheco, M., Oskin, M., Dorsey, D. 2013. Thick deltaic sedimentation and detachment faulting delay the onset of continental rapture in the northern Gulf of California: Analysis of seismic reflection profiles. *Tectonics*, 32(5), 1294–1311, <https://doi.org/10.1002/tect.20063>.
- Marty, B., Jambon, A. 1987. $C/{}^3\text{He}$ in volatile flux from the solid Earth: Implications for carbon dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 83, 16–26.
- Marty, B., Jambon, A., Sano, Y. 1989. Helium isotopes and CO_2 in volcanic gases in Japan. *Chemical Geology*, 76, 25-40.
- Matsuda, J., Marty, B. 1995. The ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ ratio of the undepleted mantle; a reevaluation, *Geophysical Research Letters*, 22(5), 1937–1940. <https://10.1029/95GL01893>.
- Matsuo, S., Suzuki, J., Mizutani, Y. 1978. Nitrogen to argon ratio in volcanic gases. En: Alexander E.C, Ozima, M. (Eds.), *Terrestrial rare gases*. Japan Science Society Press, Tokyo, 17–25.
- Mazor, E., Truesdell. A.H. 1984. Dynamics of a geothermal field traced by noble gases: Cerro Prieto, México. *Geothermics*, 13(1–2), 91–102.
- Mazzini, A., Svensen, H., Etiope, E., Onderdonk, N., Banks, D. 2011. Fluid origin, gas fluxes and plumbing system in the sediment-hosted Salton Sea Geothermal System (California, USA). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 205(3–4), 67–83,
- MBARI. 2012. Cruise report: Leg 7: Volcanoes and Seamounts April 21-May 1, http://www.mbari.org/expeditions/goc12/legs/leg7/L7_index.html.
- McArthur, J. M.; Howarth, R. J., Shields, G. A. 2012. Strontium isotope stratigraphy. En Gradstein, F. M, Ogg, J. G., Schmitz, M. D., &Ogg, G. M. (Eds.), *The geologic time scale 2012*. Boston, Elsevier, 127–144.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S. 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chemical Review*, 107(2), 382–401, <https://doi.org/10.1021/cr0503660>.
- McKibben, M.A., Williams, A.E., Elders, W.A., Eldridge, C.S. 1987. Saline brines and metallogenesis in a modern sediment-filled rift: the Salton Sea geothermal system, California, USA. *Applied Geochemistry*. 2 (5–6), 563–578.
- Merlivat, L., Pineau, F., Javoy, M. 1987. Hydrothermal Vent Waters at 13-Degrees-N on the East Pacific Rise- Isotopic Composition and Gas Concentration. *Earth and Planetary Science Letters*, 84, 100–108.
- Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289–302.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C., Staverman, W.H. 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22 (2), 169–176.
- Mook, W.G, 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle, principle and applications. IHP-V, UNESCO, Paris, 4 (No.39), 200 pp.

- Mook, W.G, 2001. Environmental Isotopes in the hydrological cycle (Principles and applications). UNESCO, Paris, 5, 105 pp.
- Moreira, M., Allègre, C.J. 1998. Helium-Neon systematics and the structure of the mantle. *Chemical Geology*, 147, 53-59. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00171-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00171-X)
- Moreira, M., Kunz, J., Allègre, C.J. 1998. Rare gas systematics on popping rock: estimates of isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science*, 279, 1178–1181.
- Moreira, M., Sarda, P. 2000. Noble gas constraints on degassing processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 176 (3–4), 375–86, [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00010-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00010-8).
- Moreira, M.A., Kurz, M.D. 2013. Noble gases as tracers of mantle processes and magmatic degassing. En: Burnard, P. (Eds.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Springer, Berlin, Heidelberg, 371–391
- Morrison, P., Pine, J. 1955. Radiogenic origin of the helium isotopes in rocks. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 62(3), 69–92, <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1955.tb35366.x>.
- Muffler, J.P., White, D.E. 1969. Active metamorphism of upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton Trough, southeastern California. *Geological Society of America Bulletin*, 80, 157–182.
- Nakada, R., Takahashi, Y., Tsunogai, U., Zheng, G.D., Shimizu, H., Hattori, K.H. 2011. A geochemical study on mud volcanoes along the southern margin of the Junggar Basin. *Applied Geochemistry*, 26 (7), 1065–1076.
- Neal, C., Stanger, G. 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters*, 66, 315–320.
- Nebel, O., Scherer, E.E., Mezger, K. 2011. Evaluation of the ^{87}Rb decay constant by age comparison against the U-Pb system. *Earth and Planetary Science Letters*, 301, 1-8. Doi:10.1016/j.epsl.2010.11.004
- Negrete-Aranda, R., Spelz, R.M., Hilton, D.R., Téllez, M., González-Yahimovich, O. 2015. Mapping mantle-melting anomalies in Baja California: a combined helium-seismology approach. Fall AGU Meeting, San Francisco, Dic. 14-18, Resumen OS23C-2026.
- Neumann, F., Negrete-Aranda, R., Harris, R.N., Contreras, J., Sclater, J.G., González-Fernández, A. 2017. Systematic heat flow measurements across the Wagner Basin, northern Gulf of California. *Earth and Planetary Science Letters*, 479, 340–353.
- Nicholson, K.N. 1993. *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag. 263 pp.
- Nier, A.O. 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Physical Reviews*, 77, 789–793.
- Nieva, D., Nieva, R. 1987. Developments in geothermal energy in Mexico-Part twelve. A cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources, *Heat Recovery Systems*, 7(3), 243–258.
- Oosting, S.E., Von-Damm, K.L. 1996. Bromide/chloride fractionation in seafloor hydrothermal fluids from 9–10N East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, 144, 133–145.
- Ozima, M., Podosek, F.A. 1983. *Noble gas geochemistry*, New York, NY: Cambridge University Press, 340 pp.
- Palmer, M.R., Edmond, J.M. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(1): 11-26. Doi:10.1016/0012-821X(89)90017-4.
- Paonita, A. 2005. Noble gas solubility in silicate melts: a review of experimentation and theory and implications regarding magma degassing processes. *Annual Geophysics*, 48, (4/5), 647–669.

- Paull, C.K., Lorenson, T., Borowski, W.S., Ussler-III, W., Olsen, K., Rodriguez, N.M. 2000. Isotopic composition of CH₄, CO₂ species, and sedimentary organic matter within ODP Leg 164 samples for the Blake Ridge: gas source implications. En: Paull, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P., & Dillon, W.P. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 164*. College Station, TX, 67–78.
- Payne, B.R., Quijano, L., Latorre, C.D. 1979. Environmental isotopes in a study of the origin of salinity of groundwater in the Mexicali Valley. *Journal of Hydrology*, 41 (1979) 201–215.
- Paz-Moreno, F.A., Demant, A. 1999. The recent Isla San Luis volcanic centre: Petrology of a rift-related volcanic suite in the northern Gulf of California, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 93(1–2), 31–52, [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(99\)00083-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00083-9).
- Pedroni, A., Hammerschmidt, K., Friedrichsen, H. 1999. He, Ne, Ar, and C systematics of geothermal emanations in the Lesser Antilles Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63,515–532.
- Peiffer, L., Taran, Y.A., Lounejeva, E., Solís-Pichardo, G., Rouwet, D., Bernard, R.A. 2011. Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with ⁸⁷Sr/ ⁸⁶Sr, Ca/Sr and REE. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 205, 55–66.
- Persaud, P., Pérez-Campos, X., Clayton, R.W. 2007. Crustal thickness variations in the margins of the Gulf of California from receiver functions. *Geophysical Journal International*, 170(2), 687–699, <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2007.03412.x>.
- Persaud, P., Stock, J.M., Steckler, M.S., Martín-Barajas, A., Diebold, J.B., González-Fernández, A., Mountain, G.S. 2003. Active deformation and shallow structure of the Wagner, Consag, and Delfín Basins, northern Gulf of California, México. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108 (B7), 2355, <https://doi.org/10.1029/2002JB001937>.
- Pfaff, J.D. 1993. Method 300.0 determination of inorganic anions by ion chromatography. environmental monitoring systems laboratory office of research and development U.S. environmental protection agency Cincinnati, Ohio 45268. 28 pp.
- Picarro, Inc. 2008. Picarro L1102- i Isotopic Water Liquid Analyzer.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J. 1985. Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 72, 341–356.
- Pierre, C., Ortlieb, L., Person, A. 1984. Supratidal evaporitic dolomite at Ojo de Liebre lagoon: mineralogical and isotopic arguments for primary crystallization. *J. Sediment. Petrol*, 54, 1049–1061.
- Pineau, F., Javoy, M. 1983. Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalt. *Earth Planetary Science Letter*, 62, 239–257.
- Pinti, D.L., Castro, M.C., Shouakar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V.H., Hall, C.M., Hélie, J.F., Ghaleb, B. 2013. Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes, δ¹⁸O, δD, δ¹³C and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1–11, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.09.006>.
- Pinti, D., Castro, M.C., López-Hernández, A., Hernández-Hernández, M.A., Richard, L., Chris, M.H., Shouakar-Stash, O., Flores-Armenta, M., Rodríguez-Rodríguez, M.H. 2018. Cerro Prieto Geothermal Field (Baja California, Mexico) – A fossil system? Insights from a noble gas study. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 10.1016/j.jvolgeores.2018.12.010.
- Polyak, B.G., Kononov, V.I., Fernandez, R., Kamenskiy, I.L., Zinkevich, V.P. (1991). Helium isotopes in thermal fluids of Baja California and adjacent areas. *International Geology Review*, 33(12), 1218–1232, <https://doi.org/10.1080/00206819109465747>.

- Polyak, B.G., Prasolov, E.M., Kononov, V.I., Verkhovskiy, A.B., Gonzalez, A., Templos, L.A., Espindola, J.M., Arellano, J.M., Manon, A. 1982. Isotopic composition and concentration of inert gases in Mexican hydrothermal systems. *Geofísica Internacional*, 21(3), 193–227.
- Porcelli, D., Ballentine, C.J. 2002. Models for the distribution of terrestrial noble gases and the evolution of the atmosphere. En: Porcelli, D et al, (Eds.), *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*, Rev. Mineral. Geochem, Mineral Society of America, Washington, D.C. 47, 412–480
- Poreda, R., Craig, H. 1989. Helium isotope ratios in Circum-Pacific volcanic arcs. *Nature*, 338(6215), 473–478, <https://doi.org/10.1038/338473a0>.
- Portugal, E., Izquierdo, G., Truesdell, A., Álvarez, J. 2005. The geochemistry and isotope hydrology of the Southern Mexicali Valley in the area of the Cerro Prieto, Baja California (Mexico) geothermal field. *Journal of Hydrology*, 313, 132–148.
- Price, N.B., Calvert, S.E., Jones, P.G.W. 1970. The distribution of iodine and bromine in the sediments of the South Western Barents Sea. *Journal of Marine Research*, 28, 22–34.
- Prol-Ledesma, R.M., Torres-Vera, M.A., Rodolfo-Metalpa, R., Ángeles, C., Lechuga-Deveze, C.H., Villanueva-Estrada, R.E., Robinson, C. 2013. High heat flow and ocean acidification at a nascent rift in the northern Gulf of California. *Nature Communications*, 4, 1388.
- Potter R.W. Clyne, M.A. 1978. The solubility of the noble gases He, Ne, Ar, Kr and Xe in water up to the critical point. *Journal of Solution Chemistry*, 6, 837-844.
- Ramírez-Ramos, E.E., Vidal-Villegas, A., González-Fernández, A., Stock, J.M. 2015. A Crustal Velocity Model for the Southern Mexicali Valley, Baja California, México. *Seismological Research Letters*, 86(1), 1–11, <https://doi.org/10.1785/0220140007>.
- Ray, M.C., Hilton, D.R., Muñoz, J., Fischer, T.P., Shaw, A.M. 2009. The effects of volatile recycling, degassing and crustal contamination on the helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Southern Volcanic Zone of Chile. *Chemical Geology*, 266, 38–49.
- Rayleigh, J.W.S. 1896. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *The Philosophical Magazine*, 42, 77–107.
- Rehkämper, M., Halliday, A. 1999. The precise measurement of TI isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6), 935-944
- Renne, P.R., William, S.C., Morgan, L. E. 2009. The isotopic composition of atmospheric argon and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology: Time for a change?. *Quaternary Geochronology*, 4 (2009) 288–298.
- Rex, R.W. 1983. The origin of the brines of the Imperial Valley, California: *Geothermal Research Council Trans*, 7, 321-324.
- Reyes, L.M., Rebollar, C.J., Castro, R. 2001. Depth of the Moho in northern Baja California using (Pg-Pn) travel times. *Geofísica Internacional*, 40, 1–9.
- Richard, L., Pinti, D.L., Hélie, J.F., López-Hernández, A., Shibata, T., Castro, C, M., Sano, Y., Shouakar-Stash, O., Sandoval-Medina, F. 2019. Variability of deep carbon sources in Mexican geothermal fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 370 (2019) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.11.026>.
- Richards-Dingera, K.B., y Shearer, P.M. 1997. Estimating crustal thickness in southern California by stacking *Pmp* arrivals. *Journal of Geophysical Research*, 102 (7), 15,211-15,224.
- Rizzo, A.L., Barberi, F., Carapezza, M.L., Di Piazza, A., Francalanci, L., Sortino, F., D’Alessandro, W. 2015. New mafic magma refilling a quiescent volcano: Evidence from He-Ne-Ar isotopes during the 2011-2012

- unrest at Santorini, Greece. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(3), 798–814, <https://doi.org/10.1002/2014GC005653>.
- Rizzo, A. L., Caracausi, A., Chavagnac, V., Nomikou, P., Polymenakou, P.N., Mandalakis, M., Lampridou, D. 2016. Kolumbo submarine volcano (Greece): An active window into the Aegean subduction system. *Scientific Reports*, 6(June), 28013, <https://doi.org/10.1038/srep28013>.
- Robinson, P.T., Elders, W.A., Muffler, L.J.P. 1976. Quaternary volcanism in the Salton Sea geothermal field, Imperial Valley, California. *Geological Society American Bulletin*, 87, 347–360, [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)872.0.CO.2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)872.0.CO.2).
- Rossetter, R.J. 1970. Geology of the San Luis and San Lorenzo island groups, Gulf of California, (Master's thesis). <http://hdl.handle.net/10211.10/193>, San Diego: San Diego State University, 104 pp.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Climate change in continental isotopic records*. Geophys. Monogr. 78, American Geophysics Union, 1-16.
- Rayleigh, J. W. S. 1896. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *The Philosophical Magazine*, 42, 77–107.
- Sano, Y., Wakita, H. 1985. Geographical Distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ Ratios in Japan' Implications for arc tectonics and incipient magmatism. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 90(10), 8729–8741, <https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729>.
- Sano, Y., Wakita, H. 1988. Precise measurement of helium isotopes in terrestrial gases. *Bulletin of the Chemical Society*, 61, 1153–1157.
- Sano, Y., Marty, B. 1995. Origin of carbon in fumarolic gases from island arcs. *Chemical Geology*, 119, 265–274, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00097-R](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(94)00097-R).
- Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y., Fischer, T.P., Williams, S.N. 2001. Volcanic flux of nitrogen from the Earth. *Chemical Geology*, 171, 263–271.
- Sano, Y., Takahata, N., Seno, T. 2006. Geographical distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in the Chugoku District, southwestern Japan. *Pure and Applied Geophysics*, 167, 745–757, <https://doi.org/10.1007/s00024-006-0035-0>.
- Sano, Y., Tokutake, T., Takahata, N. 2008. Accurate measurement of atmospheric helium isotopes. *Analytical Sciences: The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 24(4), 521–525.
- Sano, Y., Fischer, T.P. 2013. The analysis and interpretation of noble gases in modern hydrothermal systems. En: Burnard, P. (Eds.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Springer-verlag, Berlin Heidelberg, 249-317
- Sano, Y., Marty, B., Burnard, P. 2013. Noble gases in the atmosphere. En: Burnard, P. (Eds.), *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 17–31.
- Sano, Y., Kinoshita, N., Kagoshima, T., Takahata, N., Sakata, S., Toki, T., Kawagucci, S., Waseda, A., Lan, T., Wen, H., Chen, A., Lee, H., Yang, T.F., Zheng, G., Tomonaga, Y., Roulleau, E., Pinti, D. L. 2017. Origin of methane-rich natural gas at the West Pacific convergent plate boundary. *Science Reports*, 7, 15646, [Doi:10.1038/s41598-017-15959-5](https://doi.org/10.1038/s41598-017-15959-5).
- Sarda, P., Staudacher, T., & Allegre, C.J. 1985. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in MORB glasses: constraints on atmosphere and mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 72, 357–375.
- Sarda, P., Staudacher, T., Allegre, C.J. 1988. Neon isotopes in submarine basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 91, 73–88.

- Sato, M., McGee, K.A. 1982. Continuous monitoring of hydrogen on south flank of Mount St. Helens. En: Lipman, P.W., & Mullineaux, D.R. (Eds.), The 1980 eruption of Mount St. Helens. Washington, Geological Survey Professional Paper, 1250, 209–219
- Saunders, A., Fornari, D.J., Joron, J.I., Tarney, J., Treuil, M. 1982. Geochemistry of basic igneous rocks, Gulf of California. En: Curray, D. & Moore, H. (Eds.), Initial Reports of Deep Sea Drilling Project, J, Texas, TX: Ocean Drilling Program, College Station, 64, 595–642.
- Schmitt, A.K., Stockli, D.F., Niedermann, S. Lovera, O.M., Hausback, B.P. 2010. Eruption ages of Las Tres Vírgenes volcano (Baja California): A tale of two helium isotopes. *Quaternary Geochronology*, 5(5), 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.02.004>.
- Schmitt, A.K., Martín, A., Stockli, D.F., Farley, K.A., Lovera, O.M. 2012. (U-Th)/He zircon and archaeological ages for a late prehistoric eruption in the Salton Trough (California, USA). *Geology*, 41(1), 7–10, <https://doi.org/10.1130/G33634.1>.
- Schmitt, A.K., Martín-Barajas, A., Stockli, D.F., Farley, K.A., Lovera, O.M. 2013. (U-Th)/He zircon and archaeological ages for a late prehistoric eruption in the Salton Trough (California, USA). *Geology*, 41, 7–10.
- Schmitt, A.K., Martín, A., Weber, B., Stockli, D.F., Zou, H., Shen, C.C. 2013. Oceanic magmatism in sedimentary basins of the northern Gulf of California rift. *Bulletin of the Geological Society of America*, 125(11–12), 1833–1850. <https://doi.org/10.1130/B30787.1>.
- Schmittner, A., Gruber, N., Mix, A.C., Key, R.M., Tagliabue, A., Westberry, T. K. 2013. Biology and air–sea gas exchange controls on the distribution of carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in the ocean. *Biogeosciences*, 10, 5793–5816, doi:10.5194/bg-10-5793-2013,2013.
- Schoell, M. 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 649–661.
- Schoell, M. 1983. Genetic characterization of natural gases. *American Association of Petroleum Geologists*, 67, 2225–2238.
- Schoell, M. 1988. Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology*, 71, 1–10.
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schluter, M., Feseker, T., Kolling, M. 2005. Rhizon sampling of pore waters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnology and Oceanography, Methods*, 3, 361–371.
- Shanks, W.C. 2001. Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: Vent fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration, and microbial process. En: Valley, J.W. and Cole, D.R (Eds.), *Stable Isotope Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 43, 469–525.
- Sitio Web www.co2.earth
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L., Taylor, H.P. Jr. 1969. Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 64, 755–777.
- Skuce, M. 2014. Isotopic Fingerprinting of Shallow and Deep Groundwaters in Southwestern Ontario and its Applications to Abandoned Well Remediation. Tesis de Maestría, Universidad de Western Ontario, London, Ontario, Canadá.
- Snyder, G., Poreda R., Fehn, U., Hunt, A. 2003. Sources of nitrogen and methane in central American geothermal settings: Noble gas and ^{129}I evidence for crustal and magmatic volatile components, *Geochemistry Geophysics Geosystem*, 4(1), 9001. Doi:10.1029/2002GC000363.
- Snyder, G., Poreda R., Fehn, U., Hunt, A. (2004). Los campos geotérmicos de Centroamérica: influencia del proceso de subducción sobre su composición volátil. *Revista Geológica de América Central*, 30, 137–148.

- Spelz, R.M., Lupton, J.E., Evans, L.J., Zierenberg, A., Clague, D.A., Neumann, F., Paduan, J.B. 2015. Noble Gas geochemistry of the newly discovered hydrothermal fields in the Gulf of California: preliminary He-isotope ratios from the Alarcon Rise and Pescadero basin vent sites. Fall AGU Meeting, San Francisco, Dic. 14–18, Resumen OS23C-2028.
- Stallard, M. L., Winnett, T. L., Truesdell, A. H., Coplen, T. B., Kendall, C., White, L. D., Janik, C. J. Thompson, J. M. 1987. Patterns of change in water isotopes from the Cerro Prieto geothermal field, Baja California, Mexico: 1977-1986. *Geothermal Resources Council Trans.* 11, 203-210.
- Stewart, M.K. 1978. Stable isotopes in water from the Wairakei, geothermal area. New Zealand. En: Robinson, B.W (Eds.), *Stable isotopes in the earth sciences*. New Zealand Department of Scientific and Industrial Research bulletin 220, 103-120.
- Stock, J.M., Lee, J. 1994. Do microplates in subduction zones leave a geological record?. *Tectonics*, 13, 1472–1487.
- Stock, J.M., Hodges, K.V. 1989. Pre-Pliocene extension around the Gulf of California and the transfer of Baja California to the Pacific Plate. *Tectonics*, 8, 99–115.
- Stuart, F.M., Lass-Evans, S., Fitton, J.G. Ellam, R.M. 2003. Extreme $^3\text{He}/^4\text{He}$ in picritic basalts from Baffin Island: role of a mixed reservoir in mantle plumes. *Nature*, 424, 57–59.
- Svensen, H., Karlsen, D.A., Sturz, A., Backer-Owe, K., Banks, D.A., Planke, S. 2007. Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA. *Geology*, 35, 85–88.
- Tajika, E. 1998. Mantle degassing of major and minor volatile elements during the Earth's history. *Geophysical Research Letters*, 25(21), 3991–3994.
- Taran, Y.A., Inguaggiato, S., Varley, N.R., Capasso, G., Favara, R. 2002. Helium and carbon isotopes in thermal waters of the Jalisco Block, Mexico. *Geofísica Internacional*, 141, 459–466.
- Taran, Morán-Zenteno, D., Inguaggiato, S., Varley, N., Luna-González, L. 2013. Geochemistry of thermal springs and geodynamics of the convergent Mexican Pacific margin. *Chemical Geology*, 339, 251–262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.025>.
- Tardani, D., Reich, M., Roulleau, E., Takahata, N., Sano, Y., Pérez-Flores, P., Sánchez-Alfaro, P., Cembrano, J., Arancibia, G. 2016. Exploring the structural controls on helium, nitrogen and carbon isotope signatures in hydrothermal fluids along an intra-arc fault system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184 (2016) 193–211.
- Taylor, H. P. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. En: Barnes, H. L. (Eds.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Wiley Intersci., 236-277.
- Taylor, S.R., McLennan, S. M. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific London. 312 pp.
- Tikhomirov, V.V. 2016. *Hydrogeochemistry Fundamentals and Advances: Groundwater Composition and Chemistry*, Volumen 1. Co-publicado por John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, y Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts.
- Tolentino, A. 2017. *Uso de geotermometría para estimar la temperatura del posible sistema geotérmico Agua Agría localizado en la caldera El Aguajito del complejo volcánico Las Tres Vírgenes*. Instituto Tecnológico Superior de Venustiano Carranza, Tesis de Mestría, 116 pp.
- Torgersen, T., Clarke, W.B. 1985. Helium accumulation in groundwater, I: an evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1211-1218.

- Torgersen, T. 1989. Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chemical Geology Isotope Geoscience section*, 79, 1–14. Doi:10.1016/0168-9622(89)90002-X.
- Truesdell, A.H. 1976. Geochemical techniques in exploration, summary of section III. *Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco: Vol. 1. Berkeley, CA, University of California*, 53-78
- Truesdell, A., Nathenson, M., Rye R. O. 1977. The Effects of Subsurface Boiling and Dilution on the Isotopic Compositions of Yellowstone Thermal Waters. *Journal of Geophysical Research*. 82(26), 3694-3704.
- Truesdell, A., Nehring, N. 1978. Gases and water isotopes in a geochemical section across the Larderello, Italy, geothermal field. *Pure Applied Geophysics*, 117:276–289.
- Truesdell, A., Rye, R.O., Pearson, F.J., Olson, E.R., Nehring, N.L., Huebner, M.A., Coplen, T.B. 1978. Preliminary Isotopic studies of Fluids from the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, México. *Proceedings, 1st Symposium on the Cerro Prieto Geothermal Field, Baja California, México, San Diego. LBL Report 7098.*
- Truesdell, A.H., Thompson, J.M., Coplen, T.B., Nehring, N.L., Janik, C.J. 1981. The origin of the Cerro Prieto geothermal brine. *Geothermics*, 10, 225–238.
- Trull, T., Nadeau, S., Pineau, F., Polvé, M., Javoy, M. 1993. C-He systematics in for mantle carbon hotspot xenoliths: Implications contents and carbon recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 118 (1993), 43–64.
- Turekian, K.K. 1968. *Oceans*. Englewood, Cliffs, N.J. Prentice-Hall.
- Tung, J. W. T., Tanner, P. A. 2003. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments. *Marine Chemistry*, 80(2–3), 161–170. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00116-0)
- Turner, J., Fritz, P. 1983. Enriched ¹³C composition of interstitial waters in sediments of a freshwater lake. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 20, 616–621.
- Umhoefer, P. J., Darin, M.H., Bennett, S.E.K., Skinner, L.A., Dorsey, R.J., Oskin, M.E. 2018. Breaching of strike-slip faults and successive flooding of pull-apart basins to form the Gulf of California seaway from ca. 8–6 Ma. *Geological Society of America*. 46 (8), 695–698.
- Umeda, K., Sakagawa, Y., Ninomiya, A., Asamori, K. 2007. Relationship between helium isotopes and heat flux from hot springs in a non-volcanic region, Kii Peninsula, southwest Japan. *Geophysical Research Letters*, 34(5), 1–5, <https://doi.org/10.1029/2006GL028975>.
- Verma, S.P., Santoyo, E. 1997. New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanol and Geothermal Research*, 79(1–2), 9–24.
- Vidal, V.M., Vidal, F.V., Isaacs, J.D. 1981. Coastal Submarine Hydrothermal Activity off Northern Baja California 2. Evolutionary History and Isotope Geochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 86(7), 9451–9468.
- Vidal, F.V., Welhan, J., Vidal, V.M. 1982. Stable isotopes of helium, nitrogen and carbon in a coastal submarine hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 12(1–2), 101–110, [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(82\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(82)90006-3).
- Vogel, J.C. 1970. Carbon-14 dating of groundwater. *Isotopic Hydrology*, 225–239.
- Von-Damm, K.L., Edmond, J.M., Grant, B., Measures, C.I. 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2221–2237.
- Von-Damm, K.L. 1990. Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18, 173–204.

- Wakita, H., Sano, Y., Mizoue, M. 1987. High ^3He emanation and seismic swarms observed in a nonvolcanic, forearc region. *Journal of Geophysical Research*, 92, 12,539–12,546.
- Wayne, R.P. 1991. *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford
- Welhan, J.A., Poreda, R., Lupton, J.E., Craig, H. (1978). Gas chemistry and helium isotopes at Cerro Prieto. *Geothermics*, 8(3–4), 241–244, [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(79\)90046-4](https://doi.org/10.1016/0375-6505(79)90046-4).
- Welhan, J.A. 1981. Carbon and hydrogen gases in hydrothermal systems: the search for a mantle source. (Tesis Doctoral), Universidad de California, San Diego, California, 194 pp.
- Welhan, J.A., Craig, H. 1982. Biogenic methane in mid-ocean ridge hydrothermal fluids in Deep-Source-Gas. W. J. Gwilliam (Eds.), *Workshop Technical Proceedings*, 122–129.
- Welhan, J.A., Craig, H. 1983. Methane, hydrogen and helium in hydrothermal fluids of 21 °N on the East Pacific Rise. En: Rona, P.A Boström, K., Laubier, J., & Smith, J.L. Jr (Eds.), *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers*, Plenum, New York, N.Y, 391–409.
- Welhan, J.A., Lupton, J.E. 1987. Light hydrocarbon gases in Guaymas Basin hydrothermal fluids: thermogenic versus abiogenic origin. *American Association of Petroleum Geologists*, 71 (2), 215–223.
- Welhan, J.A. 1988. Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, 71(1), 183–198. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90114-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90114-3).
- Wen, H.Y., Sano, Y., Takahata, N., Tomonaga, Y., Ishida, A., Tanaka, K., Kagoshima, T., Shirai, K., Ishibashi, J.I., Yokose, H., Tsunogai, U., Yang, T.F. 2016. Helium and methane sources and fluxes of shallow submarine hydrothermal plumes near the Tokara Islands, Southern Japan. *Scientific Reports*, 6(September), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep34126>.
- White, W.M. 2013. *Geochemistry*. First Edition, Wiley-Blackwell, Oxford, 660 pp.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M. 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 693–709.
- Whiticar, M.J. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161(1–3), 291–314. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(99)00092-3)
- Williams, A.E., McKibben, M.A. 1989. A brine interface in the Salton Sea Geothermal System, California: Fluid geochemical and isotopic characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(8), 1905–1920, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90312-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90312-8).
- Wright, H.M., Vazquez, J.A., Champion, D.E., Calvert, A.T., Mangan, M.T., Stelten, M., Cooper, K.M., Herzig, C., Schriener, A.Jr. 2015. Episodic Holocene eruption of the Salton Buttes rhyolites, California, from paleomagnetic, U-Th, and Ar/Ar dating. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(1–2), 1541–1576, <https://doi.org/10.1002/2014GC005684.Key>.
- Yatsevich, I., Honda, M. 1997. Production of nucleogenic neon in the Earth from natural radioactive decay. *Journal of Geophysical Research*, 102, 10291–10298.
- Yokochi, R. Marty, B. 2004. A determination of the neon isotopic composition of the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 77–88.
- Zhang, J., Quay, P.D., Wilbur, D.O. 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59,107–114.
- Zhang, Y., Zindler, A. 1989. Noble gas constraints on the evolution of the Earth's atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 94, 13719–13737.

Anexos

Anexo 1

Tabla 13. Compilación de datos isotópicos de las emisiones de gases estudiadas en la Península de Baja California y el Golfo de California. Las relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ son expresados como R/Ra, donde "R" es la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ en la muestra normalizada a la misma relación en la atmósfera ($R_a=1.39 \cdot 10^{-6}$; Mamyrin et al, 1970; Clarke et al, 1976; Mabry et al, 2013; Sano et al, 2008). La relación Rc/Ra representan los valores $^3\text{He}/^4\text{He}$ corregido por la contaminación del aire. Los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ son reportados en ‰, relativo al estándar VPDB. Los valores $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ son reportados en ‰ relativo al estándar VSMOW. Los datos fueron tomados de los siguientes autores: 1-Castillo et al. (2002); 2-Spelz et al. (2015); 3-Lupton (1979); 4-Welhan y Lupton (1987); 5-Galimov y Simoneit (1982); 6-Schmitt et al. (2010); 7-Birkle et al. (2016); 8-Richard et al. (2019); 9-Forrest et al. (2005); 10-Vidal et al. (1981); 11-Polyak et al. (1991); 12-Negrete-Aranda et al. (2015); 13-Welhan et al. (1978); 14-Truesdell et al. (1978); 15-Polyak et al. (1982); 16-Des Marais et al. (1988); 17-Birkle et al. (2016); 18-Pinti et al. (2018); 19-Richard et al. (2019); 20-Mazzini et al. (2011).

Muestras	Sitio	N	E	R/Ra	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	Rc/Ra	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Contribución Manto (%)	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_4)}$	$\delta\text{D}_{(\text{CH}_4)}$	Ref.
AL1	Cuenca Alarcón	23.6160	-108.6880	7.94	"_"	"_"	"_"	94.52	"_"	"_"	"_"	1
AL2	Cuenca Alarcón	23.5900	-108.3800	8.19	"_"	"_"	"_"	97.50	"_"	"_"	"_"	1
AL3	Cuenca Alarcón	23.5330	-108.4200	8.07	"_"	"_"	"_"	96.07	"_"	"_"	"_"	1
AL4	Cuenca Alarcón	23.4550	-108.4666	8.29	"_"	"_"	"_"	98.69	"_"	"_"	"_"	1
AL5	Cuenca Alarcón	23.4166	-108.4866	8.38	"_"	"_"	"_"	99.76	"_"	"_"	"_"	1
AL6	Cuenca Alarcón	23.3383	-108.4866	8.1	"_"	"_"	"_"	96.43	"_"	"_"	"_"	1
AL7	Cuenca Alarcón	23.3383	-108.4866	7.71	"_"	"_"	"_"	91.79	"_"	"_"	"_"	1
AL8	Cuenca Alarcón	23.3383	-108.4866	8.21	"_"	"_"	"_"	97.74	"_"	"_"	"_"	1
AL9	Cuenca Alarcón	23.2837	-108.6075	8.15	"_"	"_"	"_"	97.02	"_"	"_"	"_"	1
AL10	Cuenca Alarcón	23.4466	-108.3066	8.12	"_"	"_"	"_"	96.67	"_"	"_"	"_"	1
AB	Cuenca Alarcón	"_"	"_"	8.24	"_"	"_"	"_"	98.10	"_"	"_"	"_"	2
PBn	Cuenca Pescadero	"_"	"_"	7.87	"_"	"_"	"_"	93.69	"_"	"_"	"_"	2
GB	Cuenca Guaymas	"_"	"_"	8.0	"_"	"_"	"_"	95.24	"_"	"_"	"_"	3
Guaymas 1169-16	Cuenca Guaymas (Fluidos hidrotermales)	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-6	-45.1	"_"	4
Guaymas 1173-14	Cuenca Guaymas (Fluidos hidrotermales)	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-1.04	-43.2	-123	4
Guaymas 1175-5/8B	Cuenca Guaymas (Fluidos hidrotermales)	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	2.7	-50.8	-265	4
477-20-2	Cuenca Guaymas (Gases de sedimentos)	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-16.43	-44.40	"_"	5

477-19-3	Cuenca Guaymas (Gases de sedimentos)	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-11.05	-39.99	"_"	5
477-16-2	Cuenca Guaymas (Gases de sedimentos)	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-10.87	"_"	"_"	5
LV	Tres Vírgenes	27.4018	-112.6345	7.48	46.6	7.53	"_"	89.60	"_"	"_"	"_"	6
LV	Tres Vírgenes	27.3555	-112.5852	6.83	10.3	7.02	"_"	83.58	"_"	"_"	"_"	6
LV	Tres Vírgenes	27.4340	-112.5505	3.45	0.7	5.64	"_"	67.09	"_"	"_"	"_"	6
TVGF2	Tres Vírgenes	27.5060	-112.5600	4.57	3.61	4.94	293	58.83	-10.10	"_"	"_"	7
TVGF3	Tres Vírgenes	27.5060	-112.5600	2.83	2.82	3.10	295	36.92	-10.10	"_"	"_"	7
TVGF4	Tres Vírgenes	27.5060	-112.5600	4.08	2.07	4.69	293	55.82	-10.10	"_"	"_"	7
El Azufre	Tres Vírgenes	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-11.27	"_"	"_"	8
LV-6	Tres Vírgenes	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-10.28	"_"	"_"	8
LV-6 Inhibidor	Tres Vírgenes	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-10.63	"_"	"_"	8
LV-11	Tres Vírgenes	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-11.11	"_"	"_"	8
LV-13D	Tres Vírgenes	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-10.28	"_"	"_"	8
BC	Bahía de Concepción	26.6564	-111.8289	1.32	468	1.32	"_"	16.30	-5.85	-34.30	-131.5	9
PB	Punta Banda	32.7219	-116.7223	0.54	170	0.54	"_"	6.38	-10.46	"_"	"_"	10
AC	Agua Caliente	31.8500	-116.450	0.31	"_"	0.31	"_"	3.69	"_"	"_"	"_"	10
UR	Uruapan	31.6325	-116.434	0.59	"_"	0.59	"_"	7.02	"_"	"_"	"_"	10
UR	Uruapan	31.6325	-116.434	0.58	51	0.57	301	6.84	"_"	"_"	"_"	11
VG	Valle de Guadalupe	32.2833	-116.467	0.50	168	0.50	300	5.90	"_"	"_"	"_"	11
SV	San Valente	31.9167	-116.083	0.15	63	0.15	304	1.76	"_"	"_"	"_"	11
AC	Agua Caliente	31.8500	-116.450	0.27	35	0.27	299	3.21	"_"	"_"	"_"	11
SC	San Carlos	31.8309	-116.399	0.20	31	0.20	304	2.33	"_"	"_"	"_"	11
SA	San Antonio	31.7978	-116.338	0.35	135	0.34	304	4.10	"_"	"_"	"_"	11
ECH	El Chorro	23.4393	-109.808	0.12	7.9	0.10	"_"	1.16	"_"	"_"	"_"	11
ECH	El Chorro	23.4393	-109.808	0.17	5.9	0.14	"_"	1.68	"_"	"_"	"_"	11
PUr	Puertecitos	30.3461	-114.6360	1.74	"_"	"_"	"_"	20.71	"_"	"_"	"_"	12
SJ	Sierra Juárez	32.2100	-115.5000	0.11	"_"	"_"	"_"	1.31	"_"	"_"	"_"	12
CPGF1	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.23	500	6.23	"_"	74.21	"_"	"_"	"_"	13
CPGF2	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	5.93	700	5.93	"_"	70.62	"_"	"_"	"_"	13
CPGF3	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	5.98	470	5.98	"_"	71.23	"_"	"_"	"_"	13
CPGF4	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.08	160	6.09	"_"	72.51	"_"	"_"	"_"	13
CPGF5	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.24	350	6.25	"_"	74.35	"_"	"_"	"_"	13
CPGF6	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	5.07	15	5.16	"_"	61.48	"_"	"_"	"_"	13
CPGF7	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	5.87	270	5.88	"_"	69.95	"_"	"_"	"_"	13
CPGF8	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	5.82	160	5.83	"_"	69.41	"_"	"_"	"_"	13

CPGF9	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.33	750	6.33	"_"	75.39	"_"	"_"	"_"	13
CPGF10	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.28	640	6.28	"_"	74.79	"_"	"_"	"_"	13
CPGF11	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.31	380	6.31	"_"	75.17	"_"	"_"	"_"	13
CPGF12	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.32	1300	6.32	"_"	75.25	"_"	"_"	"_"	13
CPGF13	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.20	570	6.20	"_"	73.85	"_"	"_"	"_"	13
CPGF14	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.30	300	6.31	"_"	75.07	"_"	"_"	"_"	13
CPGF15	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.28	370	6.28	"_"	74.82	"_"	"_"	"_"	13
CPGF16	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	6.06	80	6.08	"_"	72.40	"_"	"_"	"_"	13
M-5	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-6.90	"_"	"_"	14
M-5	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-5.80	"_"	"_"	14
M-5	Cerro Prieto	32.4017	-115.2246	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-5.40	"_"	"_"	14
CPA	Cerro Prieto	32.4150	-115.1975	7.00	"_"	7.10	303	84.52	"_"	"_"	"_"	15
M5-CP79	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-5.60	-31.20	"_"	16
M5-CP80-1	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-31.60	"_"	16
M26-CP80-2	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-46.70	"_"	16
M35-CP-79	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-31.60	"_"	16
M102-CP80	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-27.4	"_"	16
CPGF17	Cerro Prieto	32.4000	-115.2000	4.77	347.78	4.77	303	56.82	-5.20	"_"	"_"	17
CPGF18	Cerro Prieto	32.4150	-115.1975	4.62	653.81	4.62	313	55.05	-2.20	"_"	"_"	17
CP-109	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.05	38.80	6.08	298	72.38	"_"	"_"	"_"	18
CP-112	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.56	31.80	5.60	298	66.67	"_"	"_"	"_"	18
CP-114	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.13	31.70	6.17	298	73.45	"_"	"_"	"_"	18
CP-301	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.29	50.00	6.32	298	75.24	"_"	"_"	"_"	18
CP-302	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.37	56.60	6.39	299	76.07	"_"	"_"	"_"	18
CP-207D	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.56	155.20	5.57	309	66.31	"_"	"_"	"_"	18
CP-218	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.18	55.80	5.20	300	61.90	"_"	"_"	"_"	18
CP-220D	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.33	76.50	3.34	304	39.76	"_"	"_"	"_"	18
CP-230D	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.50	125.50	6.51	302	77.50	"_"	"_"	"_"	18
CP-232	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.76	170.90	5.77	312	68.69	"_"	"_"	"_"	18
CP-233	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.50	32.00	6.54	297	77.86	"_"	"_"	"_"	18
CP-234D	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.72	136.20	5.73	309	68.21	"_"	"_"	"_"	18
CP-247	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.00	426.30	6.00	314	71.43	"_"	"_"	"_"	18
CP-248	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.91	140.80	3.91	307	46.55	"_"	"_"	"_"	18
CP-500	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.33	75.60	3.34	302	39.76	"_"	"_"	"_"	18
CP-500A	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.30	77.40	3.30	302	39.29	"_"	"_"	"_"	18
CP-501	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.34	84.70	3.34	303	39.76	"_"	"_"	"_"	18
CP-505	Cerro Prieto	"_"	"_"	4.91	110.70	4.92	305	58.57	"_"	"_"	"_"	18
CP-512	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.13	123.80	5.13	306	61.07	"_"	"_"	"_"	18

CP-512A	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.44	121.00	5.45	307	64.88	"_"	"_"	"_"	18
CP-513	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.80	82.30	3.81	302	45.36	"_"	"_"	"_"	18
CP-533D	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.56	73.90	3.57	302	42.50	"_"	"_"	"_"	18
CP-522D	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.05	102.20	6.06	305	72.14	"_"	"_"	"_"	18
CP-531D	Cerro Prieto	"_"	"_"	4.03	100.80	4.03	304	47.98	"_"	"_"	"_"	18
CP-538	Cerro Prieto	"_"	"_"	4.94	186.20	4.95	306	58.93	"_"	"_"	"_"	18
CP-542	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.29	110.90	3.30	305	39.29	"_"	"_"	"_"	18
CP-545D	Cerro Prieto	"_"	"_"	4.64	121.90	4.65	304	55.36	"_"	"_"	"_"	18
CP-E24	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.59	44.20	6.63	299	78.93	"_"	"_"	"_"	18
CP-E50	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.14	22.10	6.20	297	73.81	"_"	"_"	"_"	18
CP-E56	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.85	184.00	5.86	313	69.76	"_"	"_"	"_"	18
CP-M126	Cerro Prieto	"_"	"_"	3.75	91.60	3.76	304	44.76	"_"	"_"	"_"	18
CP-M148A	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.88	26.30	5.93	299	70.60	"_"	"_"	"_"	18
CP-M160	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.17	28.80	6.22	300	74.05	"_"	"_"	"_"	18
CP-308	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.99	144.50	6.00	307	71.43	"_"	"_"	"_"	18
CP-309	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.49	103.90	6.50	306	77.38	"_"	"_"	"_"	18
CP-311	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.33	90.20	6.35	302	75.60	"_"	"_"	"_"	18
CP-318	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.81	127.10	6.83	304	81.31	"_"	"_"	"_"	18
CP-345	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.68	139.80	5.69	308	67.74	"_"	"_"	"_"	18
CP-346	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.42	155.30	6.43	308	76.55	"_"	"_"	"_"	18
CP-E35A	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.41	81.40	6.43	302	76.55	"_"	"_"	"_"	18
CP-E37A	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.25	18.30	6.32	298	75.24	"_"	"_"	"_"	18
CP-M110	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.58	112.90	6.59	302	78.45	"_"	"_"	"_"	18
CP-404	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.40	112.90	5.41	306	64.40	"_"	"_"	"_"	18
CP-414	Cerro Prieto	"_"	"_"	5.72	169.60	5.73	309	68.21	"_"	"_"	"_"	18
CP-423	Cerro Prieto	"_"	"_"	7.32	434.30	7.32	311	87.14	"_"	"_"	"_"	18
CP-424	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.62	59.40	6.65	302	79.17	"_"	"_"	"_"	18
CP-431D	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.37	11.20	6.38	304	75.95	"_"	"_"	"_"	18
CP-509	Cerro Prieto	"_"	"_"	6.57	129.40	6.58	305	78.33	"_"	"_"	"_"	18
CP-311	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.37	"_"	"_"	19
CP-318	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.11	"_"	"_"	19
CP-345	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.94	"_"	"_"	19
CP-346	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.60	"_"	"_"	19
CP-404	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.56	"_"	"_"	19
CP-419	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.04	"_"	"_"	19
CP-423	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.83	"_"	"_"	19
CP-431D	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.32	"_"	"_"	19
CP-501	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.04	"_"	"_"	19

CP-505	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.53	"_"	"_"	19
CP-508	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.40	"_"	"_"	19
CP-509	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.77	"_"	"_"	19
CP-512	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.66	"_"	"_"	19
CP-513	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.24	"_"	"_"	19
CP-522D	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.66	"_"	"_"	19
CP-531D	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.90	"_"	"_"	19
CP-533D	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.80	"_"	"_"	19
CP-538D	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.06	"_"	"_"	19
CP-542	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.70	"_"	"_"	19
CP-545D	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-5.22	"_"	"_"	19
E-24	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.12	"_"	"_"	19
E-50	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-5.13	"_"	"_"	19
E-56	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.83	"_"	"_"	19
M-110	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.12	"_"	"_"	19
M-126	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-3.10	"_"	"_"	19
M-160	Cerro Prieto	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	"_"	-4.25	"_"	"_"	19
SSGF1	Salton Sea	33.197	-115.611	6.64	531.38	6.64	"_"	79.09	-4.70	"_"	"_"	20
SSGF2	Salton Sea	33.197	-115.611	6.55	497.03	6.55	"_"	78.02	-4.30	"_"	"_"	20
SSGF3	Salton Sea	33.197	-115.611	6.60	145.01	6.61	"_"	78.73	-3.90	"_"	"_"	20
SSGF4	Salton Sea	33.197	-115.611	6.08	9.44	6.27	"_"	74.60	-4.40	"_"	"_"	20
SSGF5	Salton Sea	33.197	-115.611	6.52	34.03	6.57	"_"	78.27	"_"	"_"	"_"	20

"_" No determinado

Anexo 2.

En la Tabla 14 se muestra la composición química de los gases corregidos por la contaminación del aire, asumiendo que el ^{36}Ar es exclusivamente atmosférico (Aire o ASW). Los contenidos no atmosféricos de *i*-gas fueron obtenidos por la simple ecuación de balance de masas:

$$[i - gas]_{medido} = [i - gas]_{atm} \times f + [i - gas]_{no-atmosférico} \times (1 - f) \quad (20)$$

donde:

$[i - gas]_{medido}$ es la concentración de *i*-gas determinado por análisis de gas cromatografía;

$[i - gas]_{atm}$ es la concentración de *i*-gas en la atmósfera;

$[i - gas]_{no-atm}$ es el contenido no atmosférico de *i*-gas;

“*f*” es la fracción de aire calculado como la relación entre el contenido de ^{36}Ar medido ($^{36}\text{Ar}_{medido}$) en la muestra y el contenido de ^{36}Ar en la atmósfera.

Para muestras con valores ^{36}Ar más altos que la atmósfera para los cuales el balance de masas no puede ser aplicado, desde “*f*” >1, los contenidos no atmosféricos de *i*-gas fueron calculados de la siguiente manera:

$$[i-gas]_{no-atmosférico} = [i-gas]_{medido} - [^{36}\text{Ar}_{medido} \times ((\text{N}_2)/^{36}\text{Ar})_{atm}] \quad (21)$$

donde: $^{36}\text{Ar}_{medido}$ es el contenido de ^{36}Ar medido y $(\text{N}_2/^{36}\text{Ar})_{atm}$ es la relación $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$ en el componente atmosférico [$\text{N}_2/^{36}\text{Ar} = 2.46 \times 10^4$ en aire y $\text{N}_2/^{36}\text{Ar} = 1.13 \times 10^4$ en ASW a 20 °C; Grassa et al. (2010)]. $C_1/(C_2+C_3)$ es el parámetro Bernard, tomado de Bernard et al. (1978), donde C_1 es CH_4 , C_2 es C_2H_6 y C_3 representa la composición de C_3H_8 .

Tabla 14. Composición química de los gases corregidos por la contaminación del aire, asumiendo que el ^{36}Ar es exclusivamente atmosférico (Aire o ASW) Los contenidos no atmosféricos de *i*-gas fueron obtenidos por la ecuación de balance de masas (Ecuación 20).

Muestra	Sitio	Tipo	N	E	pH	T (°C)	He (ppmV)	H ₂ (ppmV)	N ₂ (Vol.%)	CH ₄ (Vol.%)	CO (ppmV)	CO ₂ (Vol.%)	H ₂ S (ppmV)	⁴⁰ Ar (ppmV)	C ₂ H ₆ (ppmV)	C ₃ H ₈ (ppmV)	C ₁ /C ₂ +C ₃	CO ₂ / ³⁶ He
SF-1	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	6.34	35.8	1.2	b.d.l	0.21	0.02	3.4	99.7	b.d.l	178	b.d.l	b.d.l	"-"	5.56E+11
SF-2	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	5.81	45.7	1.5	b.d.l	0.10	0.02	3.0	99.9	b.d.l	178	b.d.l	b.d.l	"-"	4.92E+11
SF-3	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	5.77	46.0	1.2	19.4	0.63	0.01	25.5	99.4	b.d.l	140	b.d.l	b.d.l	"-"	5.43E+11
SF-4	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	5.78	42.7	2.6	b.d.l	b.d.l	0.02	2.3	100.0	b.d.l	94	b.d.l	b.d.l	"-"	5.34E+11

SF-5	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	5.63	40.8	1.7	b.d.l	1.18	0.02	4.2	98.5	b.d.l	0	b.d.l	b.d.l	"-"	4.90E+11
SF1 (SSB)	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	5.60	42.0	b.d.l	b.d.l	0.10	0.01	b.d.l	99.9	b.d.l	115	b.d.l	b.d.l	"-"	1.19E+12
SF2 (SSB)	San Felipe	Manantiales intermareales	31.03	-114.83	6.31	40.2	b.d.l	b.d.l	0.10	0.01	b.d.l	99.9	b.d.l	40	b.d.l	b.d.l	"-"	7.87E+11
PE-1	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.94	-114.73	5.86	29.2	215.4	5.6	2.73	45.6	2.0	51.5	b.d.l	1841	208.3	b.d.l	2187.6	1.52E+09
PE-2	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.94	-114.73	5.86	30.1	104.1	4.5	2.01	32.4	3.5	65.5	b.d.l	1035	135.4	b.d.l	2390.8	4.25E+09
PE1 (SSB)	Punta Estrella	Manantiales intermareales	30.94	-114.73	5.86	29.2	73.1	4.9	0.10	24.6	b.d.l	75.2	b.d.l	859	b.d.l	b.d.l	"-"	7.10E+09
C 1y	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.58	-114.66	8.02	61.0	2316.2	93.1	33.57	63.3	9.3	2.5	b.d.l	246	4008.4	b.d.l	157.9	1.29E+08
C2	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.58	-114.66	8.10	55.2	3835.7	65.9	14.63	82.7	3.3	1.6	b.d.l	2146	4049.6	b.d.l	204.3	3.41E+07
C3	Coloraditos	Manantiales intermareales	30.58	-114.66	8.01	53.5	1914.3	23.3	89.52	9.2	b.d.l	1.0	b.d.l	513	b.d.l	b.d.l	"-"	4.56E+08
PU1	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.35	-114.64	6.67	57.2	394.9	16.9	47.93	22.0	9.0	28.8	3345	611	7673.6	b.d.l	28.7	6.42E+08
PU1 new	Puertecitos	Manantiales intermareales	30.35	-114.64	6.60	57.0	409.5	b.d.l	47.79	23.6	b.d.l	27.5	2707	165	7735.3	b.d.l	30.5	6.04E+08
SLG1	San Luis Gonzaga	Manantiales submarinos	29.99	-114.40	"-"	"-"	76.2	2.0	0.09	41.2	1.6	55.8	23453	735	4797.2	136.5	83.5	2.88E+08
SLG2	San Luis Gonzaga	Manantiales submarinos	29.99	-114.40	"-"	"-"	125.5	1.6	1.88	42.3	1.8	52.47	26375	8	6889.8	181.9	59.8	4.90E+08
SLG1 (SSB)	San Luis Gonzaga	Manantiales submarinos	29.99	-114.40	"-"	"-"	255.1	b.d.l	4.09	77.4	b.d.l	17.15	0	1711	11356.9	300.4	66.4	1.12E+08
SLG2 (SSB)	San Luis Gonzaga	Manantiales submarinos	29.99	-114.40	"-"	"-"	111.8	5818.2	3.68	55.0	6.6	39.13	9456	754	5784.9	183.6	92.1	5.05E+08
AA1	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.19	97.6	14.4	6342.0	0.10	0.3	10.5	98.47	4937	393	b.d.l	b.d.l	"-"	8.49E+09
AA4	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.31	65.3	15.4	6771.7	0.53	0.3	9.4	98.21	2913	287	b.d.l	b.d.l	"-"	7.62E+09
AA5	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.20	96.2	18.7	7741.9	9.56	0.3	14.7	87.77	b.d.l	4	b.d.l	b.d.l	"-"	7.80E+09
AA7	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.03	79.7	13.4	6150.3	0.69	0.2	15.6	98.43	b.d.l	237	b.d.l	b.d.l	"-"	9.45E+09

AA4 (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.20	65.0	12.8	5855.3	0.87	0.2	3.8	97.90	4180	144	b.d.l	b.d.l	"-"	1.02E+10
AA5 (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.20	96.2	12.5	23788.1	0.96	0.2	3.6	95.87	5449	152	b.d.l	b.d.l	"-"	9.54E+09
AA5* (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.20	96.2	12.6	22424.5	1.21	0.2	5.1	96.12	2019	151	b.d.l	b.d.l	"-"	9.26E+09
AA7 (SSB)	Agua Agria	Manantiales subaéreos	27.56	-112.59	3.03	79.7	13.0	6756.6	0.71	0.2	25.5	98.37	b.d.l	22	b.d.l	b.d.l	"-"	7.82E+09
FUM (SSB)	Tres Vírgenes	Manantiales subaéreos	27.53	-112.56	"-"	97.0	7.3	6078.2	0.73	0.2	b.d.l	98.27	2400	40	b.d.l	b.d.l	"-"	8.17E+09

"-" No determinado.

b.d.l- Mediciones por debajo del límite de medición

Anexo 3.

Tabla 15. Datos de espesor de la corteza debajo de algunas zonas de la Península de Baja California.

Estaciones	Longitud E	Latitud N	Espesor corteza (Km)	Referencias
Campo geotérmico Salton Sea	-115.6	33.2	19	Hussein et al. (2011)
Salton Trough	-115.9	33-34	18	Richards-Dinger y Shearer (1977)
Valle de Mexicali	-115.0	32.7	15	Ramírez-Álvarez et al. (2015)
Laguna Salada	-115.7	32.6	19	Ramírez-Álvarez et al. (2015)
CHXB (El Chinero)	-115.1	31.5	21	Fernández y Pérez-Campos (2017)
San Felipe	-114.8	31.0	20	Reyes et al. (2001)
NE71 Agua Blanca	-115.9	31.7	34	Persaud et al. (2007)
Bahía de los Ángeles	-113.6	28.9	20	Fernández y Pérez-Campos (2017)
Las Tres Vírgenes	-112.6	27.4	22	Fernández y Pérez-Campos (2017)
Bahía de Concepción	-111.6	26.7	21	Persaud et al. (2007)
Loreto NE77	-111.4	26.0	24	Persaud et al. (2007)
La Paz	-110.4	34.1	28	Fernández y Pérez-Campos (2017)
Los Cabos	-108.7	23.1	26	Persaud et al. (2007)
Perfiles de refracción	-110.9	25.3	22	Lizarralde et al. (2007)
Perfiles de refracción	-110.4	24.9	17	Lizarralde et al. (2007)
Perfiles de refracción	-109.4	22.8	15	Lizarralde et al. (2007)

Anexo 5.

Tabla 17. Datos de entrada y ecuaciones para el cálculo de los modelos de mezcla de los escenarios 1 y

Gráfico $\delta^{13}\text{C}$ vs He/ CO_2													
Escenario 1: Mezcla 1													
Rc/Ra MORB	^4He MORB	^3He MORB	$\text{CO}_2/^4\text{He}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ MORB	CO_2 MORB	$\text{CO}_2/^3\text{He}$ MORB	Rc/Ra Corteza	^4He Corteza	^3He corteza	$\text{CO}_2/^4\text{He}$ Corteza	$\delta^{13}\text{C}$ Calizas	CO_2 Corteza	$\text{CO}_2/^3\text{He}$ Calizas
8	10	$1.11 \cdot 10^{-04}$	$2.22 \cdot 10^{+04}$	-6.0	$2.22 \cdot 10^{+05}$	$2.00 \cdot 10^{+09}$	0.05	$1.60 \cdot 10^{+02}$	$1.11 \cdot 10^{-04}$	$6.95 \cdot 10^{+06}$	-11.5	$1.11 \cdot 10^{+09}$	$1.00 \cdot 10^{+13}$
Escenario 1: Mezcla 2													
Rc/Ra MORB	^4He MORB	^3He MORB	$\text{CO}_2/^4\text{He}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ MORB	CO_2 MORB	$\text{CO}_2/^3\text{He}$ MORB	Rc/Ra Corteza	^4He Corteza	^3He corteza	$\text{CO}_2/^4\text{He}$ Corteza	$\delta^{13}\text{C}$ Calizas	CO_2 Corteza	$\text{CO}_2/^3\text{He}$ Calizas
8	10	$1.11 \cdot 10^{-04}$	$2.22 \cdot 10^{+04}$	-6.0	$2.22 \cdot 10^{+05}$	$2.00 \cdot 10^{+09}$	0.05	$1.60 \cdot 10^{+02}$	$1.11 \cdot 10^{-04}$	$6.95 \cdot 10^{+06}$	-5.0	$1.11 \cdot 10^{+09}$	$1.00 \cdot 10^{+13}$
Escenario 2: Mezcla 1													
Rc/Ra MORB	^4He MORB	^3He MORB	$\text{CO}_2/^4\text{He}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ MORB	CO_2 MORB	$\text{CO}_2/^3\text{He}$ MORB	Rc/Ra Corteza	^4He Corteza	^3He corteza	$\text{CO}_2/^4\text{He}$ Corteza	$\delta^{13}\text{C}$ Calizas	CO_2 Corteza	$\text{CO}_2/^3\text{He}$ Calizas
7.3	10	$1.01 \cdot 10^{-04}$	$1.01 \cdot 10^{+05}$	-6.0	$1.01 \cdot 10^{+06}$	$1.00 \cdot 10^{+10}$	0.05	$9.13 \cdot 10^{-01}$	$1.01 \cdot 10^{-04}$	$2.22 \cdot 10^{+05}$	-25.0	$2.03 \cdot 10^{+05}$	$2.00 \cdot 10^{+9}$

$$^4\text{He}_f = (^4\text{He}_{\text{MORB}} * f) + (^4\text{He}_{\text{CORTEZA}} * (1-f)) \quad (22)$$

$$\text{CO}_2_f = (\text{CO}_2_{\text{MORB}} * f) + (\text{CO}_2_{\text{CORTEZA}} * (1-f)) \quad (23)$$

$$^{13}\text{C}_f = ((^{13}\text{C}_{\text{MORB}} * \text{CO}_2/^3\text{He}_{\text{MORB}} * f) + (^{13}\text{C}_{\text{CALIZA}} * \text{CO}_2/^3\text{He}_{\text{CALIZA}} * (1-f))) / \text{CO}_2/^3\text{He}_f \quad (24)$$

$$\text{CO}_2/^3\text{He}_f = (\text{CO}_2/^3\text{He}_{\text{MORB}} * f) + (\text{CO}_2/^3\text{He}_{\text{CALIZA}} * (1-f)) \quad (25)$$

Anexo 6.

Tabla 18. Datos de entrada y ecuaciones para el cálculo de los modelos de mezcla de los escenarios 1 y 2.

Gráfico $\delta^{13}\text{C}$ vs CH_4/CO_2							$\text{CH}_4/{}^3\text{He MORB}=6\cdot 10^{+6}$	
Escenario 1: Mezcla 1								
${}^4\text{He}$ Corteza	${}^4\text{He}$ MORB	Rc/Ra MORB	Rc/Ra Corteza	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ Calizas	$\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ Calizas	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ Calizas
$1.60\cdot 10^{+02}$	$1.01\cdot 10^{+01}$	8	0.05	$1.00\cdot 10^{+13}$	$1.00\cdot 10^{+12}$	$2.00\cdot 10^{+09}$	-6.0	-11.50
CO_2 MORB	CH_4 MORB	CO_2 Corteza	CH_4 Corteza	$\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ MORB	$\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ Corteza	$\text{CH}_4/{}^4\text{He}$ Corteza	CH_4 MORB	
$2.25\cdot 10^{+05}$	$3.08\cdot 10^{+02}$	$1.11\cdot 10^{+08}$	$1.11\cdot 10^{+07}$	$2.22\cdot 10^{+04}$	$6.95\cdot 10^{+05}$	$6.95\cdot 10^{+04}$	$3.08\cdot 10^{+02}$	
Escenario 1: Mezcla 2								
${}^4\text{He}$ Corteza	${}^4\text{He}$ MORB	Rc/Ra MORB	Rc/Ra Corteza	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ Calizas	$\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ Calizas	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ Calizas
$1.60\cdot 10^{+02}$	$1.01\cdot 10^{+01}$	8	0.05	$1.00\cdot 10^{+13}$	$5.00\cdot 10^{+07}$	$2.00\cdot 10^{+09}$	-6.00	-4.90
CO_2 MORB	CH_4 MORB	CO_2 Corteza	CH_4 Corteza	$\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ MORB	$\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ Corteza	$\text{CH}_4/{}^4\text{He}$ Corteza	CH_4 MORB	
$2.25\cdot 10^{+05}$	$3.08\cdot 10^{+02}$	$1.11\cdot 10^{+08}$	$5.56\cdot 10^{+02}$	$2.22\cdot 10^{+04}$	$6.95\cdot 10^{+05}$	3.48·10	$3.08\cdot 10^{+02}$	
Escenario 2: Mezcla 1								
${}^4\text{He}$ Corteza	${}^4\text{He}$ MORB	Rc/Ra MORB	Rc/Ra Corteza	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ Calizas	$\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ Calizas	$\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ MORB	$\delta^{13}\text{C}$ Calizas
$1.46\cdot 10^{+02}$	$1.01\cdot 10^{+01}$	7.3	0.05	$1.00\cdot 10^{+13}$	$5.00\cdot 10^{+7}$	$1.00\cdot 10^{+10}$	-10.50	-4.90
CO_2 MORB	CH_4 MORB	CO_2 Corteza	CH_4 Corteza	$\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ MORB	$\text{CO}_2/{}^4\text{He}$ Corteza	$\text{CH}_4/{}^4\text{He}$ Corteza	CH_4 MORB	
$1.02\cdot 10^{+06}$	$1.40\cdot 10^{+03}$	$1.01\cdot 10^{+08}$	$1.11\cdot 10^{+07}$	$1.01\cdot 10^{+05}$	$6.95\cdot 10^{+05}$	$6.95\cdot 10^{+04}$	$3.08\cdot 10^{+02}$	

$$\text{CH}_4 f = (\text{CH}_4 \text{ MORB} * f) + (\text{CH}_4 \text{ CORTEZA} * (1-f)) \quad (26)$$

$$\text{CO}_2 f = (\text{CO}_2 \text{ MORB} * f) + (\text{CO}_2 \text{ CORTEZA} * (1-f)) \quad (27)$$

$${}^{13}\text{C} f = (({}^{13}\text{C}_{\text{MORB}} * \text{CH}_4/{}^3\text{He}_{\text{MORB}} * f) + ({}^{13}\text{C}_{\text{CALIZA}} * \text{CH}_4/{}^3\text{He}_{\text{CALIZA}} * (1-f)) / \text{CO}_2/{}^3\text{He} f \quad (28)$$

$$\text{CH}_4/{}^3\text{He} f = (\text{CH}_4/{}^3\text{He}_{\text{MORB}} * f) + (\text{CH}_4/{}^3\text{He}_{\text{CALIZA}} * (1-f)) \quad (29)$$