



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOFÍSICA

Depósitos de barita y carbonatos autigénicos relacionados a filtraciones de metano: casos de estudio de las cuencas de Guaymas, Sonora y San Clemente, California.

# TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

ISAAC HERNÁNDEZ MONTERO

Director de Tesis

Dr. Carles Canet Miquel

Instituto de Geofísica

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, junio 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Agradecimientos:

Para el proceso del presente trabajo, fue muy importante el apoyo moral de todas las personas que me rodearon durante todo este tiempo. Agradecer a todos merecería un escrito aparte. Me siento profundamente agradecido por todas las muestras y palabras de apoyo que recibí a lo largo de todos estos años de incertidumbre y momentos en los que parecía que no llegaría el día en que entregara este escrito.

Sin embargo, es más que justo y necesario agradecer desde lo más profundo de mí ser, la paciencia y el empeño que puso mi tutor, el Dr. Carles Canet Miquel, para que este proyecto se cristalizara. Gracias por no dejarme abandonar y hacer que esto sea una realidad.

Agradezco también al proyecto PAPIIT (DGAPA, UNAM), convocatoria 2014: "*Depósitos de barita en márgenes continentales activos: estudio de los procesos genéticos dentro del marco tectonoestratigráfico, a partir de ejemplos fósiles y de análogos actuales*" (IN101914-3) por permitirme continuar con mi proyecto.

A la Dra. Teresa Pi Puig por los análisis de difracción de rayos X, a la M. en C. Edith Cienfuegos por los análisis de isótopos estables, ambos realizados en los laboratorios del Instituto de Geología de la UNAM.

A la M. en C. Gabriela Solís Pichardo, al M. en C. Gerardo Arrieta y al Ing. Teodoro Hernández del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geofísica de la UNAM por los análisis de estroncio en carbonatos.

Al Ing. Carlos Linares por los resultados obtenidos en la microsonda del Instituto de Geofísica de la UNAM

A la M. en C. Marcela Errasti por los resultados EDS y WDS, así como por las fotografías tomadas en las instalaciones del Instituto de Geofísica de la UNAM

A la Dra. Pura Alfonso Abella, del Departamento de Ingeniería Minera de la Universidad Politécnica de Cataluña, por los resultados de isótopos de azufre.

Agradecimientos para todas aquellas personas a las que tuve la fortuna de poder ayudar en su labor docente, y que de igual manera me apoyaron de muchas maneras. Gracias a la Dra. Beatriz Ortega Guerrero, a la Dra. Cecilia Caballero Miranda y a la Dra. Valerie Pompa Mera.

Un agradecimiento singular se merece mi buen amigo Guillermo Espejo Bautista. Sin él, no hubiese llegado al Instituto de Geofísica. Gracias a Fernando, Karina, Luz, Carlos y Octavio de mi querido IPN. A Mildred, Rodrigo, Daniel, Andrés, Eleazar, Nestor, Alexa, Arturo, Diego, Carmen, Laura, Nayeli y Berenice de la UNAM. Gracias por acompañarme casi de manera ininterrumpida a Monse y que siempre me ayudó cuando estuve fuera de la ciudad.

Gracias a mi jefa y amiga, Adriana Pérez, por tenderme la mano. No hay muchas palabras que describan lo que hiciste por mí y difícil sería explicar la importancia de su papel en la culminación de este trabajo. Simplemente, ¡gracias!

A Cristobal, Erick y especialmente a Lily. Gracias por hacerme sentir como en casa y estar conmigo moralmente. Sin su compañía, los días en Guadalajara no serían tan divertidos y gratificantes.

A mi familia. Gracias por estar ahí, a mi lado. Su apoyo incondicional ayudó a culminar este proyecto. Cada día que pasa, agradezco infinitamente sus enseñanzas. La tenacidad de mi madre, la dedicación y meticulosidad de mi padre, la superación constante de mi hermana y la incondicionalidad y buen corazón de mi hermano. Este trabajo es para ustedes.

Finalmente, a los minerales. Sin duda, me han enseñado muchas más cosas que su composición y estructura. Me han acompañado y a veces, dado de comer. Se han convertido en parte de mi vida y lo harán hasta que esta acabe.

# Índice

## Contenido

<b>1. Introducción.....</b>	<b>10</b>
1.1.    Objetivos.....	11
1.2.    Justificación e hipótesis.....	12
1.3.    Áreas de estudio.....	13
1.3.1.    Ubicación de las áreas de estudio.....	14
1.3.2.    Marco Tectónico.....	17
1.4.    Generalidades de la barita.....	20
1.4.1.    Yacimientos de barita.....	21
1.4.2.    Yacimientos de barita estratiforme.....	22
1.4.3.    Características geológicas .....	22
1.4.4.    Geoquímica isotópica de los yacimientos.....	24
1.4.5.    Trabajos previos de las zonas de estudio.....	29
1.4.6.    Trabajos previos del Golfo de México.....	29
1.4.7.    Trabajos previos del Golfo de California.....	29
1.4.8.    Trabajos previos de la Cuenca de San Clemente.....	30
<b>2. Materiales y métodos.....</b>	<b>31</b>
2.1.    Obtención de muestras.....	31
2.2.    Procesado o preparación de muestras.....	32
2.3.    Láminas delgadas.....	32
2.4.    Isótopos de estroncio.....	33
2.5.    Isótopos de carbono/oxígeno.....	34
2.6.    Isótopos de azufre.....	36
2.7.    Análisis EDS y WDS en microsonda.....	37
<b>3. Resultados.....</b>	<b>39</b>
3.1.    Petrografía y análisis EDS y WDS.....	39
3.2.    Isótopos de estroncio.....	46

3.3.	Isótopos de carbono/oxígeno.....	46
3.4.	Isótopos de azufre.....	48
<b>4.</b>	<b>Discusión.....</b>	<b>50</b>
4.1	Características morfológicas y sedimentológicas.....	50
4.2	Características geoquímicas.....	51
4.3	Modelo conceptual de deposición de los minerales autigénicos en las Cuencas de Guaymas y San Clemente.....	54
<b>5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>56</b>
<b>6.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>58</b>

## Resumen

El Golfo de California cuenta con numerosas cuencas *pull-apart* a lo largo de su incipiente rift oceánico. Una de estas cuencas es la de Guaymas, localizada en la parte central del Golfo de California, frente a Sonora, México. Esta cuenca cuenta con gran actividad hidrotermal. Por otra parte, en la Provincia *Borderland* en el Océano Pacífico, hacia la parte SW de California, se encuentra la Cuenca de San Clemente. Esta cuenca es tectónicamente activa, como sugieren su geomorfología y su sismicidad reciente. Anomalías en la temperatura del agua del fondo evidencian sistemas hidrotermales activos a lo largo de la Falla de San Clemente. Ambas cuencas tienen en común el hidrotermalismo, producto de la actividad volcánica que se asocia a límites entre placas. Por otro lado, la Cuenca del Golfo de México es una cuenca sedimentaria producto del adelgazamiento de la corteza durante el rompimiento de Pangea, en el Triásico Superior. En las tres cuencas, con historias geológicas particulares, se depositan minerales autigénicos, tales como carbonatos y barita.

Los datos geoquímicos presentados en ésta tesis corresponden a depósitos autigénicos de barita y carbonatos recolectados de las cuencas de Guaymas, San Clemente y el Golfo de México. Estos depósitos están conformados por minerales tales como barita, pirita, calcita magnesiana (HMC, por sus siglas en inglés) y aragonito. En la Cuenca de San Clemente, la barita se presenta en nódulos de centímetros, rellenando fracturas, y los carbonatos se presentan junto con bioclastos tales como foraminíferos y radiolarios, además de plagioclasas. En la Cuenca de Guaymas, los carbonatos prevalecen sobre la barita formando nódulos de decímetros dentro de una matriz detrítica (lodo hemipelágico) y en general se presentan como HCM micrítica. Los bioclastos de bivalvos están embebidos por HMC, mientras que la barita llega a formar rosetas de tamaños de menos de 1 mm de diámetro que se encuentran rellenando fracturas. En el Golfo de México, los carbonatos son un lodo fino de calcita (micrita), con porosidad y bioclastos.

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  (relativos al estándar CDT) de la barita de San Clemente están en el intervalo de +39.9 a +42.9 ‰. Estos valores son muy superiores al  $\delta^{34}\text{S}$  del agua marina actual con un valor de  $\sim +20$  ‰,  $\text{SO}_4^{2-}$  se combina con  $\text{Ba}^{2+}$  para formar barita, como producto residual del proceso de sulfato reducción bacteriana. En contraste, la pirita framboidal (que únicamente se pudo analizar en la Cuenca de Guaymas) está empobrecida en  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$  de -15.7 ‰), confirmando que la reacción sulfato-reducción bacteriana gobierna la mineralización de las especies con azufre.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (relativos al estándar PDB) de los carbonatos de Guaymas (micrita y bioclastos aragoníticos) varían de -38.4 a +0.0 ‰. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (relativos a PDB) en los carbonatos varían de +3.9 a +5.1 ‰. La HMC obtuvo los valores más bajos de  $\delta^{13}\text{C}$  (-38.4 a -30.8 ‰), indicando que su formación ocurre también a través de actividad bacteriana, mediante la reacción de oxidación anaeróbica de metano (AOM, por sus siglas en inglés). Los valores  $\delta^{18}\text{O}$  más altos (>+3.0 ‰) correspondieron a micrita HMC. Para el Golfo de México, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  varían de -34.99 a -33.44 y para los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  están en un intervalo de 3.69 a 4.18.

La relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  medida en carbonatos de Guaymas arroja valores en un intervalo que va de 0.709179 a 0.709238 (n=2 para los carbonatos autigénicos, y un valor de 0.709185 para una concha de bivalvo. La muestra de caliza de la Cuenca de San Clemente arrojó el valor más bajo (0.708723), valor cercano al agua de mar del Mioceno. En ambas cuencas, los valores antes expuestos reflejan gran influencia marina. Los valores de la cuenca de Guaymas son correlacionables con el valor del agua marina actual, y el valor de la Cuenca de San Clemente es ligeramente más bajo en comparación con el valor de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua de mar actual (0.70916).

Los resultados en conjunto, sugieren un origen autigénico para los carbonatos y barita de las cuencas antes citadas. Los valores obtenidos para la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para la Cuenca de Guaymas son muy similares a los valores del agua marina actual, interpretándose como la depositación contemporánea de dichos minerales, además de descartar cualquier influencia de fluidos hidrotermales. Para el valor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más bajo, correspondiente a la muestra de la Cuenca de San Clemente, la interpretación es que el valor corresponde con el del agua de mar del Mioceno, y que, además, también se descarta en este caso la influencia de fluidos hidrotermales, además de coincidir con la época en que la cuenca comienza a formarse. Finalmente, los resultados isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{34}\text{S}$ , apoyan un origen basado en la oxidación anaeróbica del metano (OAM).

*Palabras clave:* Isótopos de estroncio, oxígeno y carbono; Oxidación Anaeróbica de Metano; Cuenca de Guaymas; Cuenca de San Clemente



## Abstract

The Gulf of California (GC) has several active pull-apart basins along a nascent mid-ocean ridge; such as the Guaymas Basin, located in the central GC, offshore Sonora, Mexico. This basin encompasses intense hydrothermal activity. On the other hand, the San Clemente Basin in the Borderland Province, is located offshore southern California, USA. This basin is tectonically active, as is suggested by its bathymetry and recent seismicity. Bottom water temperature anomalies give evidence for active hydrothermal systems along the San Clemente Fault. Both basins have in common hydrothermalism, product of volcanic activity that is associated with boundaries between plates. On the other hand, the Gulf of Mexico Basin is a sedimentary basin produced by the thinning of the crust during the break of Pangea, in the Upper Triassic. In the three basins, with particular geological histories, autigenic minerals are deposited, such as carbonates and barite. The geochemical data presented in this thesis correspond to autigenic barite and carbonate deposits collected from Guaymas, San Clemente and the Gulf of Mexico basins. These deposits contain minerals such as barite, pyrite, high-MG calcite (HMC) and aragonite. In San Clemente, barite occurs as cm-sized nodules and filling fractures, whereas carbonates are observed only in subordinate amounts, together with bioclasts such as foraminifera and radiolaria, in addition to plagioclase. In the Guaymas, carbonates prevail over barite and form decimeter-sized nodules in a detrital matrix and are mostly composed of HMC micrite. Bioclasts occur embedded by HMC, whereas barite forms microscopic rosette aggregates (less than 1 mm diameter) filling fractures.

$\delta^{34}\text{S}$  (relative to the CDT standard) of barite from San Clemente ranges from +39.9 to +42.9 ‰. These values are well above than the modern seawater sulfate with a value of  $\sim +20$  ‰, indicating sulfate-reduction process where  $\text{SO}_4^{2-}$  that combined with  $\text{Ba}^{2+}$  to form barite, as a residual product of the bacterial reduction of marine sulphate. On the other hand, framboidal pyrite  $^{34}\text{S}$  depleted ( $\delta^{34}\text{S}$  of -15.7 ‰; measured in a sample from Guaymas) confirming that the bacterial sulphate-reduction reaction governs the mineralization of the species with sulfur.

The  $\delta^{13}\text{C}$  parameters (relative to the PDB) from carbonates of Guaymas (micrite and bioclasts) has an overall variation of -38.4 to +0.0 ‰ and  $\delta^{18}\text{O}$  (relative to PDB) of carbonates varies from +3.9 to +5.1 ‰. The HMC micrite yielded the lowest  $\delta^{13}\text{C}$  (-38.4 to -30.8 ‰) indicating that it formed through the microbially-mediated anaerobic oxidation of

methane (AOM) reaction. The highest  $\delta^{18}\text{O}$  values ( $> +3.0\text{‰}$ ) corresponded to HMC micrite.

For the Gulf of Mexico,  $\delta^{13}\text{C}$  values ranges from -34.99 to -33.44 and  $\delta^{18}\text{O}$  values range from 3.69 to 4.18.

The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio measured on carbonates from Guaymas yielded the following values: 0.709179 to 0.709238 ( $n = 2$ ) for autogenic carbonates, and 0.709185 for a bivalve shell. One carbonate sample from San Clemente Basin yielded a lower values of 0.708723, close to the value of Miocene seawater. In both basins, these ratios reflect a large influence of seawater. The values of the Guaymas Basin are equal than the value of modern seawater and the value of San Clemente basin lower in comparison to the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  value of actual modern (0.70916).

The results, together, suggest an autigenic origin for the carbonates and barite of the aforementioned basins. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio for Guaymas are very similar to the current seawater value, interpreted as the contemporary deposition of these minerals, besides ruling out any influence of hydrothermal fluids. The lowest  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  value, measured in a sample from San Clemente, the value corresponds to that of Miocene seawater, to coinciding with the time when the basin begins to form. Finally, the isotopic results of  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{34}\text{S}$ , support an origin based on anaerobic methane oxidation (OAM).

*Keywords:* Strontium isotopes, oxygen and carbon isotopes, Anaerobic Oxidation of Methane; Guaymas Basin, San Clemente Basin.

## 1. Introducción

La barita ocurre de diferentes maneras en el record geológico. Las maneras más comunes en las que se deposita son en capas, en vetas y/o rellenando fracturas y de manera residual (como mineral accesorio). Sin embargo, no fue sino hasta mediados de los años ochenta, que los yacimientos más grandes de barita comenzaron a estudiarse debido a la importancia de dicho mineral, sobre todo, en la industria petrolera como parte fundamental de los fluidos usados para la perforación de pozos. Previamente se habían detectado que algunos de los yacimientos más grandes estaban restringidos de manera temporal (depósitos del Paleozoico). Con ayuda de isotopía, se lograron determinar las características de dichos yacimientos y de ésta manera, se pudo determinar el origen de carácter biológico de barita y carbonatos, como una nueva manera en la que se puede depositar barita. Con la llegada de los vehículos articulados tipo “*Alvin*”, se pudieron obtener muestras a lo largo de las costas del mundo y se recuperaron muestras, como las que se estudiaron en el presente trabajo. Al analizar los isótopos de carbono, oxígeno, azufre y estroncio de las muestras contemporáneas y las muestras pertenecientes a yacimientos antiguos, las similitudes entre ambas fueron evidentes. De esta manera, se ha dado más luz a los mecanismos que se llevaron a cabo hace millones de años y que dejaron como resultado los yacimientos económicamente más importantes de barita a nivel mundial. En el presente trabajo, se presentan resultados que aportan nuevos datos acerca de cuencas que, aunque previamente se habían estudiado, ayudan a soportar, en su caso, la evidencia previa que se había publicado, y en otros casos, presentar datos casi inéditos (e.g. isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  en San Clemente). Si bien, la mayoría de los resultados aquí presentados concuerdan con trabajos anteriores y de otras cuencas alrededor del mundo, la importancia de seguir investigando y aportando mayor cantidad de datos, ayuda a hacer más precisa la investigación de estos depósitos, para, en un futuro, encaminar los esfuerzos en zonas más restringidas espacialmente y determinar con precisión la morfología, mineralogía e isotopía de estos depósitos.

## 1.1. Objetivos

### **Objetivo General**

Determinar las condiciones físico-químicas en las que se depositaron los carbonatos y la barita en las cuencas de Guaymas y San Clemente.

### **Objetivos específicos**

- I. Comparar los procesos de depositación de los yacimientos de barita sedimentaria en cuencas actuales (San Clemente, EUA; Guaymas, México; Golfo de México, etc.)
- II. Proponer un nuevo modelo de depositación si es que no se ajusta a ningún modelo antes propuesto.

## 1.2. Justificación e hipótesis

Los yacimientos de barita de mayor volumen son los yacimientos de barita sedimentaria en capas. Durante muchos años hubo controversia acerca de la manera en que dichos yacimientos se depositaron. Trabajos como el de Clark et al. (1991) ayudaron a clasificar dichos yacimientos con base en su forma y su geoquímica. Actualmente los procesos de depositación de barita, se llevan a cabo en todo el mundo. Sin embargo, en cuencas como el Golfo de California, la barita no está del todo ligada a la actividad hidrotermal. Tomando como antecedentes los trabajos que se realizaron para el estudio de los depósitos de barita antiguos, se desarrollaron investigaciones enfocadas en las características geoquímicas y sedimentarias, y se encontraron similitudes entre ambos tipos de depósitos, antiguos y recientes. Con las muestras objeto de la presente tesis, se pretende determinar los factores que dieron origen a la depositación de barita en cada cuenca estudiada y así, poder clasificar las muestras dentro de alguna categoría ya existente, o en su defecto, de ser necesario, agregar una categoría nueva. La manera de comprender la deposición actual, dará luz hacia el entendimiento de los procesos que se llevaron a cabo en los depósitos antiguos, si es este el caso.

Para poder llevar a cabo dicha interpretación, se usaron datos de isótopos estables de carbono/oxígeno y azufre, isótopos radioactivos de estroncio, así como también, análisis en microsonda y petrografía. Los resultados, en su conjunto, permitirán determinar el origen de los depósitos minerales de las cuencas estudiadas en el presente trabajo.

### 1.3. Áreas de estudio

Las muestras utilizadas en ésta tesis, provienen de diferentes cuencas sedimentarias, cada cuenca con una historia geológica particular. En el Golfo de California, se localiza un *rift* meso-oceánico que contiene gran cantidad de ventilas hidrotermales además de ventilas frías de metano. En el Golfo de México, se localiza una potente secuencia sedimentaria, con grandes horizontes de evaporitas, actualmente afectadas por un intenso diapirismo, fracturando y fallando las secuencias superiores y facilitando el ascenso de fluidos profundos, a través de filtraciones frías de metano. Finalmente, la Cuenca de San Clemente, forma parte de la Provincia *Borderland* entre México y Estados Unidos. En este caso, el fallamiento strike-slip, facilita de igual manera el ascenso de fluidos profundos, que redundan de igual manera que las cuencas anteriores, en filtraciones frías de metano. A continuación, se detallarán las características más importantes de cada cuenca.

### 1.3.1. Ubicación de las áreas de estudio

#### Golfo de California

El Golfo de California, también conocido como Mar de Cortés o Mar Bermejo, se extiende en dirección nornoroeste en una longitud de 1,203 km, con anchuras variables de 92 a 222 km. Se considera una extensión del Océano Pacífico y se encuentra entre la Península de Baja California y los estados de Sonora y Sinaloa en la parte continental. Contiene una serie de cuencas que van de someras al Norte {~200 m (Carriquiry et al, 2001)}, a más profundas hacia el Sur {~2000 m (Ortega-Osorio, et al, 1989)}. Una de estas cuencas localizadas al Sur, es la Cuenca de Guaymas. (Figura 1)

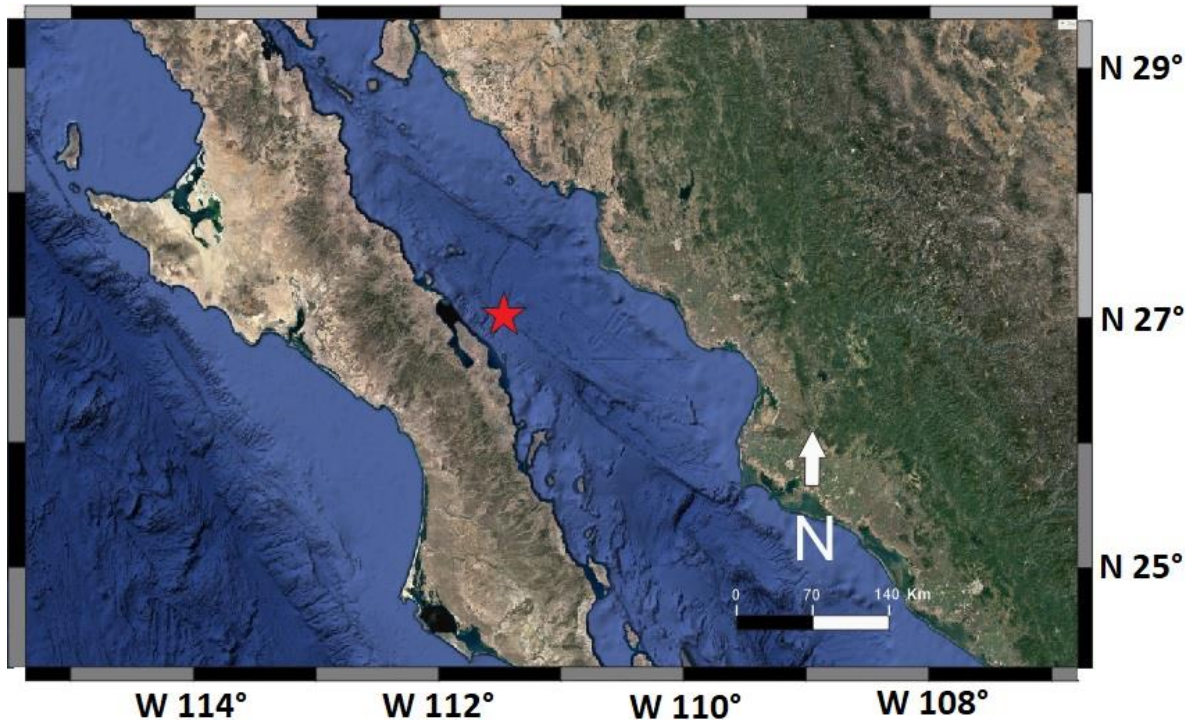


Fig. 1.- Localización de la muestra obtenida dentro de la cuenca de Guaymas, Sonora. (Adaptado de Google Earth)

## Cuenca de San Clemente

La Cuenca de San Clemente pertenece a una provincia geológica conocida como *Southern California Continental Borderland* (SCCB). Está localizada a 100 km al suroeste de San Diego, y es una, de una serie de cuencas submarinas distribuidas en un amplio margen continental de la costa sur de EUA y Baja California. La cuenca está dividida en las secciones norte y sur, en el norte, limita con la Isla de San Clemente y al este y oeste por una serie de bancos que alcanzan profundidades de menos de 200 m bnm. Dichos bancos están separados de la plataforma costera por el Canal de San Diego, de 1200 m de profundidad. (Figura 2).

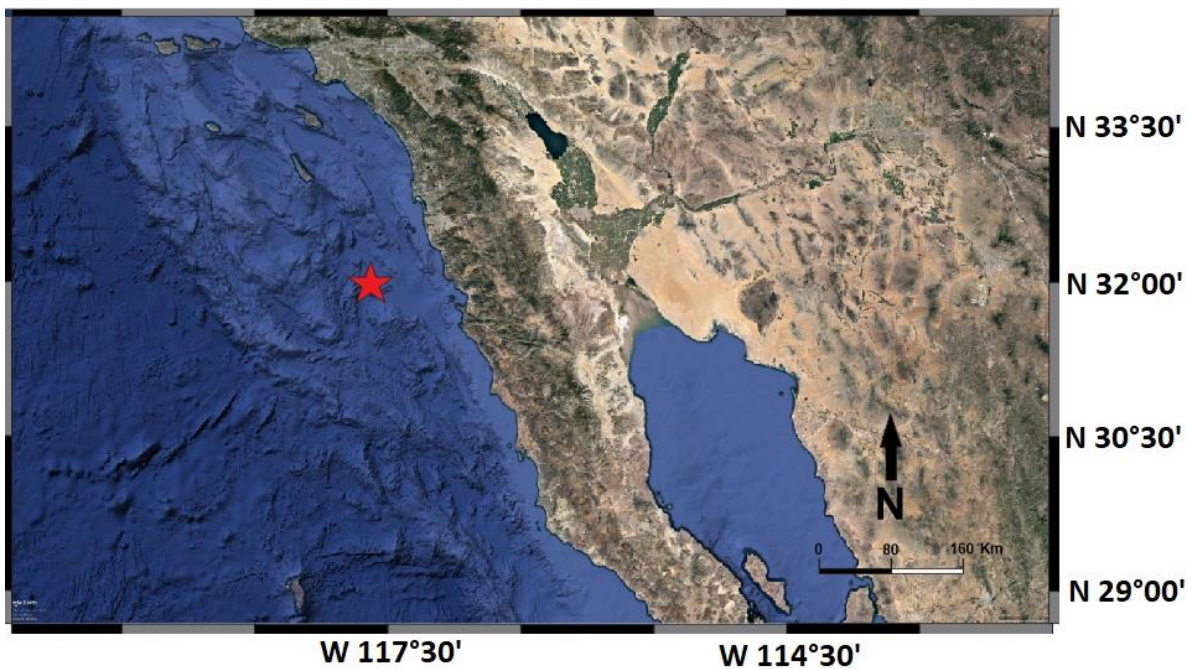


Fig. 2.- Localización de la Cuenca de San Clemente, California. La estrella roja corresponde al lugar donde fue obtenida la muestra de esta tesis. (Adaptado de Google Earth)



## Golfo de México

El Golfo de México es un mar epicontinental localizado en el sureste de Norteamérica, cubriendo un área que sobrepasa los 1.5 millones de km<sup>2</sup> y su máxima profundidad alcanza los 3700 m. El golfo es una cuenca sedimentaria compleja que contiene grandes acumulaciones de sedimentos detríticos y depósitos masivos de carbonatos, ambos afectados por una compleja tectónica salina. Los sedimentos que se han acumulado en el Golfo de México tienen edades desde el Mesozoico al Cenozoico, alcanzando un espesor máximo cercano a los 15,000 m (Pindell, 1985) (Figura 3).

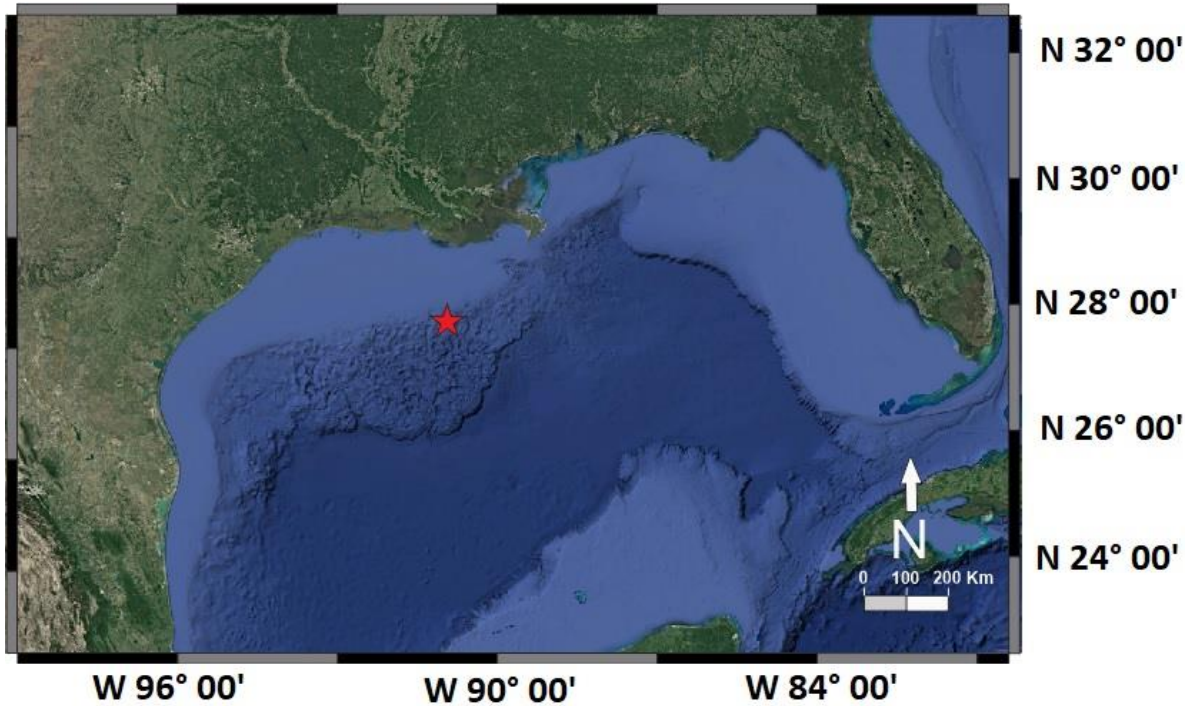


Fig. 3.- Localización de la Cuenca del Golfo de México. La estrella roja corresponde con el lugar donde fue obtenida la muestra objeto del presente estudio. (Adaptado de Google Earth).

### 1.3.2. Marco tectónico

#### Golfo de California

El golfo de California tiene una historia compleja, que comienza con la extensión cortical en la parte central del ahora golfo en el Oligoceno tardío y Mioceno temprano, y que se agudizó durante el Mioceno medio (Ferrari et al., 2013). Durante el Oligoceno la placa oceánica de Farallon, subdujo bajo la placa Norteamericana (Atwater, 1970). La subducción a lo largo de Baja California se desactivó entre el Mioceno medio y el Plioceno temprano (entre 12 y 5.5 Ma). Subsecuentemente el movimiento entre la placa del Pacífico y la placa Norteamericana se desarrolló predominantemente a lo largo del sistema de fallas con un movimiento lateral-dextral, como se puede observar en el sistema de fallas Tosco-Abreojos (Spencer & Normark, 1989; Michaud et al., 2007). El régimen tectónico evolucionó a una extensión oblicua con dirección noreste-suroeste, que formó el proto-Golfo de California (Stock & Hodges, 1989). La Península de Baja California fue lentamente transferida a la Placa del Pacífico, estableciendo un límite de placa conservativo dentro del continente (Angelier et al., 1981; Stock & Hodges, 1989). En la parte más septentrional del Golfo de California la incursión del mar y la sedimentación comenzaron durante el Mioceno medio (Delgado-Argote, 2000). Después de la transferencia de la península de Baja California a la placa del Pacífico, una cuenca oceánica se desarrolló en el Golfo de California y se formó corteza oceánica (Martín-Barajas & Delgado-Argote, 1995); por lo tanto, desde hace 5 Ma la dorsal este del Pacífico (conocida como EPR, por su siglas en inglés) se propagó hacia el norte formando pequeñas cuencas divergentes interconectadas por grandes fallas transversales dextrales, que se pueden correlacionar con el sistema de fallas de San Andrés (Lonsdale, 1989). Actualmente el ascenso de magma basáltico a través de los sedimentos recientes da como resultado un complejo de *sills* sinsedimentarios. La formación de éstos *sills* se debe a que la tasa de sedimentación sobrepasa la tasa de ascenso del magma, el cual queda atrapado entre las capas de sedimentos (Einsele, 1985, 1986). Durante el Plioceno tardío, la deformación y subsidencia migraron hacia el oeste, formando las cuencas tipo *pull-apart* de Wagner y Consag en la parte norte del Golfo de California, y dejando abandonado el margen de *rift* en la parte noreste del Golfo de California (Aragón-Arreola y Martín-Barajas, 2007). En el presente, el movimiento entre las placas del Pacífico y de

Norteamérica es esencialmente un sistema de fallas laterales con movimiento dextral (Lonsdale, 1989; DeMets, 1995).

### Cuenca de San Clemente

La Zona Fronteriza Continental de California, comúnmente conocida como Provincia *Borderland*, consiste en numerosos bancos y cuencas distribuidos en una amplia zona del margen continental al sur de California y el norte de Baja California. Emery (1960) atribuyó la batimetría de cuencas y cordilleras de la Zona Fronteriza a movimientos *strike-slip* y fallamiento en bloques, que se presume inició en el Oligoceno, aunque las interpretaciones de las anomalías magnéticas marinas (Atwater, 1970) sugieren una subducción a lo largo del margen continental de Norte América en el área y que continuó hasta el Mioceno. Moore (1969) asignó una edad Mioceno medio al inicio de la actividad orogénica, que incluyó un fuerte plegamiento y fallamiento tipo *strike-slip*. Dos zonas importantes de sistemas de fallas con dirección noreste están asociadas con el Escarpe Patton, que forma un escarpe continental al oeste, y con el sistema de fallas San Clemente-Agua Blanca en el este (Moore, 1969), Yeats et al. (1974) y Howell et al. (1980). Dichos autores enfatizaron, respectivamente, la evidencia que apoya el fallamiento extensivo tipo *strike-slip* y un incipiente *rift* en la Zona Fronteriza.

Moore (1969) resume la historia tectónica y sedimentaria de la Zona Fronteriza Continental de California de la siguiente manera: la cuenca y las crestas submarinas de la Zona Fronteriza comienzan a formarse durante el evento orogénico del Holoceno tardío, y, desde entonces, las cuencas han sido parcialmente rellenadas con sedimentos terrígenos clásticos, que en algunos lugares han sido deformados por la actividad tectónica antes descrita. A través de perfiles de reflexión sísmica, Moore (1969) infirió que la mayor parte del relleno post-orogénico consiste en turbiditas, probablemente depositadas durante el último millón de años.

## Golfo de México

En el área que ocupa actualmente el Golfo de México, el rompimiento de Pangea dio lugar a una fase de extensión cortical en el Triásico Tardío que resultó en el desarrollo local de *grabens* activos y cuencas tipo *rift* (Salvador, 1987). Un evento de *rifting* en el Jurásico Medio abrió el Golfo de México y aceleró la expansión oceánica que comenzó en el Jurásico Tardío (Pindell, 1985). Series evaporíticas de gran espesor fueron depositadas después de la apertura temprana del Golfo de México (Pindell, 1985).

Acumulados en cuerpos superficiales de agua hipersalina, los depósitos salinos se deforman como consecuencia de un intenso diapirismo y acumulación de sedimentos. Aunque la fecha precisa de los depósitos salinos es incierta, los criterios estratigráficos sugieren que se formaron durante el Calloviano, en el Jurásico Medio (Salvador, 1978). El espesor original de esta secuencia salina se estima entre 3000 y 4000 metros (Salvador, 1978).

Después de la apertura del Golfo de México, un proceso de subsidencia tectónica que continuó hasta el Cretácico Temprano proveyó el acomodo espacial necesario para acumular el grueso de las secuencias sedimentarias (Watkins et al., 1995). De este modo, del Jurásico Tardío al Cenozoico, los sedimentos cubrieron los depósitos salinos y crearon un grueso margen continental de cuña sedimentaria. La invasión marina hacia el este comenzó durante el Oxfordiano y terminó durante el Kimmeridgiano (Jurásico Tardío), resultando en la conexión del Golfo de México con el Océano Atlántico (Salvador, 1987).

Durante el Jurásico Medio y el Jurásico Tardío, el Banco de Campeche comenzó a separarse de la Placa de Norte América mediante un proceso de expansión del piso oceánico. Con un movimiento hacia el sur hasta su posición actual, este desplazamiento resultó en la profundización de la parte central del Golfo de México y en la separación de los depósitos salinos del Jurásico Medio de las partes sur y norte de la Planicie Abisal Sigsbee (Salvador, 1987).

Durante el Cretácico, el Banco de Campeche quedó anegado por completo y una secuencia mayormente carbonatada y salina se depositó (Morán-Zenteno, 1984). En la Península de Yucatán, esta secuencia fue cubierta por una secuencia Terciaria calcárea no deformada, y desde el Terciario, un intenso diapirismo salino deformó los sedimentos detríticos que se ubican por encima de la secuencia carbonatada antes descrita. Se formaron fallas debido a la tectónica salina, intersectando depósitos profundos de

hidrocarburos y permitiendo la migración de ellos hacia el fondo marino (Sassen et al., 2001) y, en la mayoría de los casos, dichos depósitos afloran en el fondo marino donde se formaron escarpes de falla junto con sus respectivos hundimientos. Es en estas condiciones que se asocian las filtraciones frías de metano (Bohrmann & Schenck, 2004). Los domos salinos que afloraron encima del fondo marino formaron montículos y crestas.

#### 1.4. Generalidades de la barita

La barita ( $\text{BaSO}_4$ ) pertenece al grupo mineral que lleva su nombre, junto con la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y celestita ( $\text{SrSO}_4$ ). Su nombre proviene de la palabra griega *baros* que significa pesado. También se le conoce como baritina o espato pesado. Se caracteriza por ser un mineral no metálico, inerte, no tóxico y que tiene un alto peso específico, llegando a ser de hasta  $4.6 \text{ g/cm}^3$ . Su color es muy variado: blanco, blanco amarillento, gris, azul, rojo o café, café oscuro; transparente a translúcido a opaco. Tiene un crucero perfecto en tres direcciones. Su dureza varía de 2.5 a 3.5; tiene un peso específico de 4.3 a 4.6; lustre vítreo a resinoso y algunas veces perlado. Su raya es blanca. Comúnmente forma una solución sólida con la celestita y la fórmula general es  $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ . Dependiendo de la proporción entre bario y estroncio es la densidad del producto, disminuyendo a mayor cantidad de estroncio (Hanor, 1968).

Por sus propiedades, la barita se usa principalmente en la industria petrolera para la preparación de lodos de inyección de los pozos petroleros. Estos lodos tienen como finalidad sellar las capas de rocas de las distintas unidades geológicas que atraviesan, además de lubricar y recuperar el material triturado por los barrenos y arrastrarlos a la superficie. Para ésta tarea, la barita requiere una densidad mínima de  $4.2 \text{ gr/cm}^3$ , un tamaño de grano entre 3 y  $74 \mu\text{m}$ , bajos contenidos de sílice y hierro, y un contenido mínimo del 85% de sulfato de bario (Binder et al., 1981). Además, la barita se utiliza como un pigmento para pintura por su resistencia a los ácidos, como mena del elemento bario; por su densidad se utiliza en la industria automotriz para reemplazar al asbesto como friccionante en la fabricación de balatas, y como absorbente de radiación en los cuartos de rayos X. En la industria del vidrio se utiliza como fundente y en el campo de la medicina es un medio de contraste en las radiografías del aparato digestivo.

#### 1.4.1. Yacimientos de barita

Los yacimientos de barita han sido estudiados y clasificados según diversas características tales como su morfología, origen o ambiente tectónico (Brobst, 1958, 1970; Clark *et al.*, 1990; Maynard & Okita, 1991; Jewell, 2000; Hanor, 2000). La clasificación en la que se basa esta tesis es la propuesta por Clark *et al.* (1990), que diferencia los depósitos de acuerdo a su geometría y relación con la roca encajonante (Tabla 1).

Tabla 1. – Clasificación de los tipos de depósitos de barita con relación a su morfología y ejemplos (Tomada de Clark *et al.*, 1990)

Tipo de depósito	Ejemplos
<b>En capas</b>	
Barita estratiforme	Cinturón de Barita de Nevada, Arkansas, USA; Distritos de Qinling y Jiangnan; Mangampeta, India; Barita de Sonora y Cobachi, México
Asociado a evaporitas	Camamu, Bahia, Brasil; Este de Groenlandia
Asociado a VMS	Barite Hill, Carolina del Sur, USA; Distrito de Hakuroko, Japón.
Estratoligada a carbonatos	Distritos de Mississippi Valley y Tennessee Central, USA
<b>Vetas y cavidades de relleno</b>	
Estratoligada a rocas clásticas	Distrito de Dierks, Arkansas, USA
Asociada a carbonatitas	Araxá, Brasil
Vetas	Hot Springs, Carolina del Norte, USA; Valle Midland, Escocia; Jebel, Marruecos, etc.
<b>Residual</b>	
Residual	Distrito de Cartersville, Georgia, USA

Cabe señalar que, de los ocho tipos principales, los depósitos de mayor interés económico son los de barita estratiforme. Maynard y Okita (1991) dividieron éstos últimos en dos tipos principales. Al primer tipo lo denominaron depósitos de margen continental caracterizados por ser ricos sólo en barita, teniendo nulos valores de metales económicamente importantes tales como el plomo o zinc. El segundo tipo se denomina depósitos de *rift* cratónico, y pueden o no estar asociados a contenidos importantes de plomo o zinc.

Para esta investigación es relevante el tipo de depósito en capas y su subtipo barita estratiforme, definido por Clark et al. (1990) y que Canet et al. (2014) lo clasificaron como subtipo «*methane-seep bedded barite deposits*».

#### 1.4.2. Yacimientos de barita estratiforme

Los depósitos de barita estratiforme fueron ampliamente estudiados a partir del mayor interés de la industria petrolera para su uso en fluidos de perforación en la década que comprende de mediados de los años setenta a mediados de los años ochenta (Clark et al., 1990). Los pioneros en el estudio de los depósitos de barita se dedicaron a establecer una clasificación para las diversas formas en que la barita se manifestaba a lo largo del mundo; sin embargo, no tardaron en darse cuenta que los mayores depósitos de barita provenían de yacimientos masivos estratiformes. A continuación, se abordarán las características geológicas, temporales y geoquímicas de los yacimientos de barita estratiforme

#### 1.4.3. Características geológicas de los yacimientos de barita estratiforme

Los principales yacimientos alrededor del mundo se encuentran en países como EUA, China, India, Alemania, Canadá y México (Clark et al., 1990; Maynard and Okita, 1991; Clark et al., 2004 (Fig. 4).

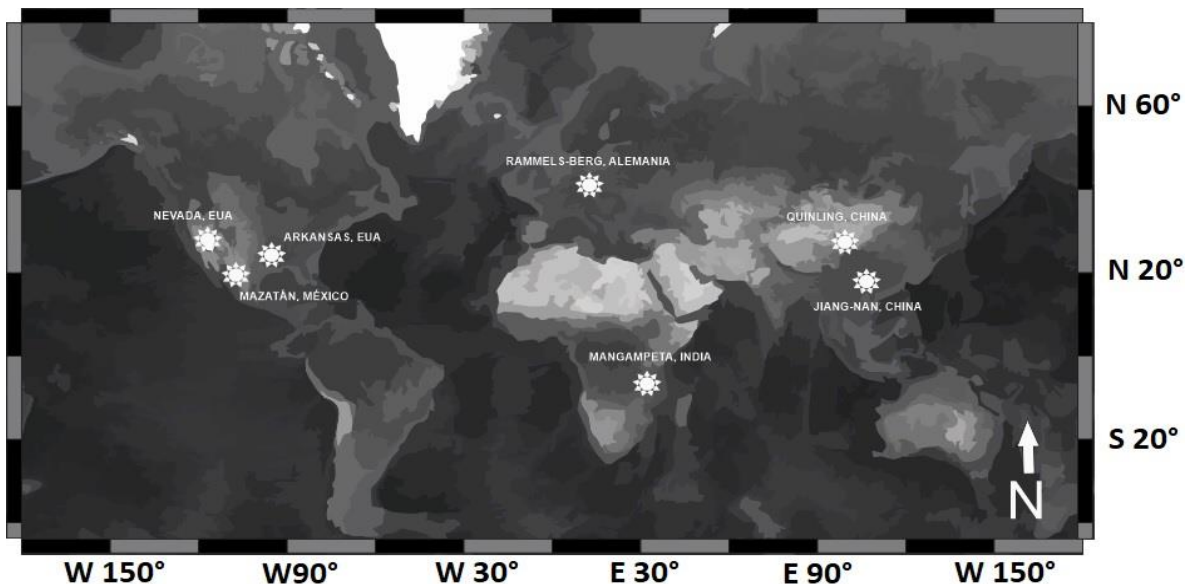


Fig. 4.- Mapa ilustrativo con los depósitos de barita estratiforme más grandes del mundo. Los asteriscos corresponden a las localidades antes citadas.

La edad de estos yacimientos va del Proterozoico tardío al Paleozoico medio (Buggisch and Krumm, 2005; Torres et al., 2012). Las rocas en las que se encuentran estos depósitos son en general rocas sedimentarias marinas como lutitas negras ricas en pedernal. También se observa la presencia de materia orgánica y lutitas con pirita, indicando de manera general condiciones anóxicas en el momento del depósito de estos sedimentos (Clark et al., 1990; Hanor, 2000; Clark et al., 2004). Las similitudes van más allá de las rocas en las cuales está hospedada la barita. En general, las condiciones paleoambientales y paleogeográficas indican que el ambiente tectónico era el de cuencas marinas tectónicamente activas en las cercanías de un margen continental. Otra característica importante es que las secuencias sedimentarias marinas son cercanas a cratones.

Actualmente se tiene registro de depósitos de barita asociados a márgenes pasivos en la Bahía de Monterey, California, el Mar de Okhotsk y el Mar del Norte por citar algunos (Naehr et al., 2007). En México se han realizado estudios en las cuencas del Golfo de México y el Golfo de California (Canet et al., 2006 y 2010, respectivamente) (Fig. 5). A grandes rasgos, el Golfo de México es una cuenca de margen pasivo en donde se deposita la barita a partir de fluidos ricos en Ba provenientes de filtraciones frías de metano producto de la maduración de materia orgánica de los sedimentos más profundos. (Binder et al., 1981; Canet et al., 2006; Paull et al., 2007). El Golfo de California por su parte, es un *rift* oblicuo que separa la península de Baja California del continente, teniendo mucha actividad magmática e hidrotermal.

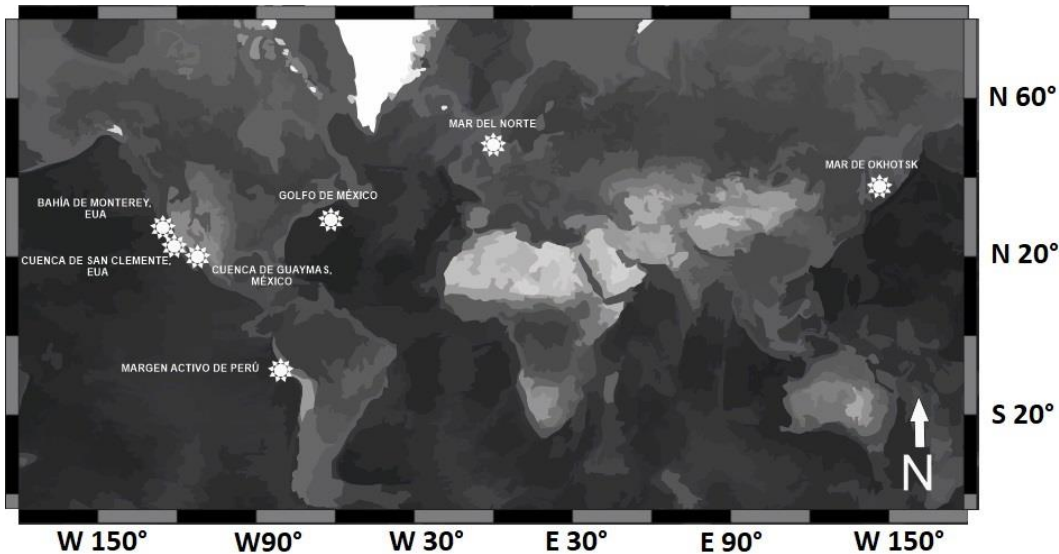


Fig. 5.- Mapa ilustrativo con los depósitos actuales en márgenes activos. Los asteriscos corresponden a las localidades antes citadas.



Por otro lado, Torres et. al. (2003), hacen analogías entre los depósitos paleozoicos y el depósito de barita actual, en lugares como el Golfo de México y los márgenes activos de Perú, la Cuenca de San Clemente, EUA, Japón y Alaska, y advierten que no hay un mecanismo que explique el proceso en el que se deposita la barita estratiforme tanto en los depósitos antiguos (paleozoicos) como actuales. La forma en que se forma este tipo de depósitos de barita se atribuyó en un inicio a un origen exhalativo-hidrotermal, ya que hay evidencia de fluidos ascendentes desde el fondo marino (Papke, 1984). Sin embargo, la ausencia de sulfuros metálicos entra en contradicción con su carácter hidrotermal. En el nuevo mecanismo propuesto por Clark et al. (1991), para este tipo de depósitos, se incluyen filtraciones frías en márgenes continentales en zonas controladas de manera estructural por fallas locales como conductos por donde ascienden fluidos ricos en bario y metano. Este modelo detalla la removilización de barita dentro de sedimentos ricos en materia orgánica, altamente reductores. De esta manera los fluidos enriquecidos en barita ascienden a través de las filtraciones frías de metano hasta llegar al fondo marino, donde precipita al reaccionar con el ión sulfato. Este modelo explica los yacimientos de barita de Mazatán, en Sonora. Lo anterior se describe con base en isótopos estables de carbono/oxígeno y estructuras sedimentarias y que reciben el nombre de “*methane-seep bedded barite deposits*” (Canet et al., 2014).

#### 1.4.4. Geoquímica isotópica de los yacimientos

Se pueden emplear diversos métodos isotópicos para determinar, en este caso, la proveniencia de los elementos que son parte de la barita y carbonatos autigénicos, así como las condiciones en las que se depositaron. Los métodos empleados para el presente trabajo son la isotopía de elementos como el carbono, oxígeno, azufre y estroncio (e.g. Canet et al., 2014).

#### Isótopos de azufre

El sulfato es el segundo ion más abundante en el agua marina, después del cloruro. Sin embargo, a lo largo del tiempo geológico su abundancia ha cambiado, observándose variaciones seculares en el sulfato presente en el agua marina (Claypool, 1980). Las variaciones en la composición isotópica son el resultado de diversas reacciones químicas, que, por citar un ejemplo, algunas bacterias reductoras de sulfatos (Hoefs, 1997; Seal et

al., 2000), aceleran la reducción de azufre, haciendo variar sus valores en el agua de mar a lo largo del tiempo geológico (Claypool, 1980). En general, los isótopos de azufre se usan para identificar su origen.

Los datos isotópicos de las rocas provenientes de los depósitos de barita estratiforme de EUA, India y China muestran grandes variaciones con respecto al agua de mar, reflejando un fuerte enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  en relación al sulfato presente en agua contemporánea al depósito de estos sedimentos. Este enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  se atribuye a actividad de bacterias reductoras de sulfato (Rye y Ohmoto, 1974; Pooley Madrid, 1988; Poole y Emsbo, 2000). Un ejemplo de estas bacterias reductoras es la *Desulfovibrio desulfuricans*, que realiza su actividad sólo en condiciones anóxicas (Fig. 6). El proceso de sulfato reducción se refiere a procesos diagenéticos que, mediante actividad bacteriana, agotan el sulfato que se encuentra en el agua de poro intersticial.

En sedimentos anóxicos, este proceso de sulfato reducción bacteriana, es el más importante (Reeburgh, 1983). La reacción neta es la siguiente:

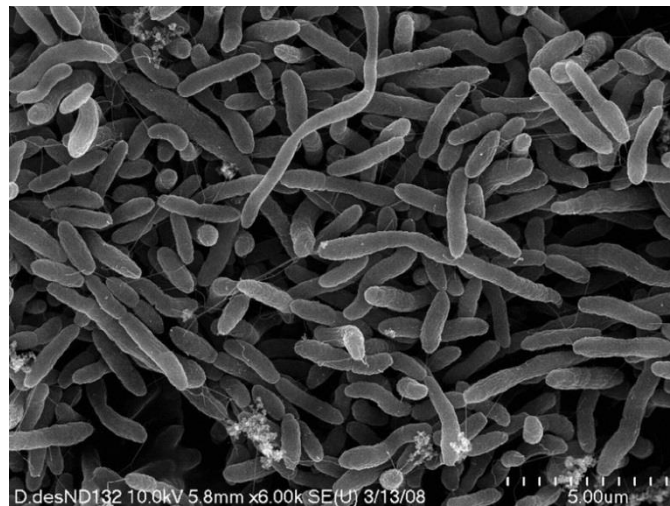
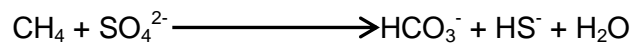


Fig. 6. Fotografía de la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 (tomada de Gilmour et al 2011)

En la figura 7, se plasma la variación del valor  $\delta^{34}\text{S}$  a lo largo del tiempo geológico. Se toma como estándar el valor de la Troililita Cañon del Diablo (Canyon Diablo Troilite CDT), ya que, se considera que el azufre asociado a los minerales de este meteorito en particular, contiene el azufre primordial, que no ha sufrido ningún fraccionamiento. El mineral usado es la troililita ( $\text{FeS}$ ) y el promedio de los valores, va de 0.0 a +0.6 (Kaplan y Hulston, 1965).

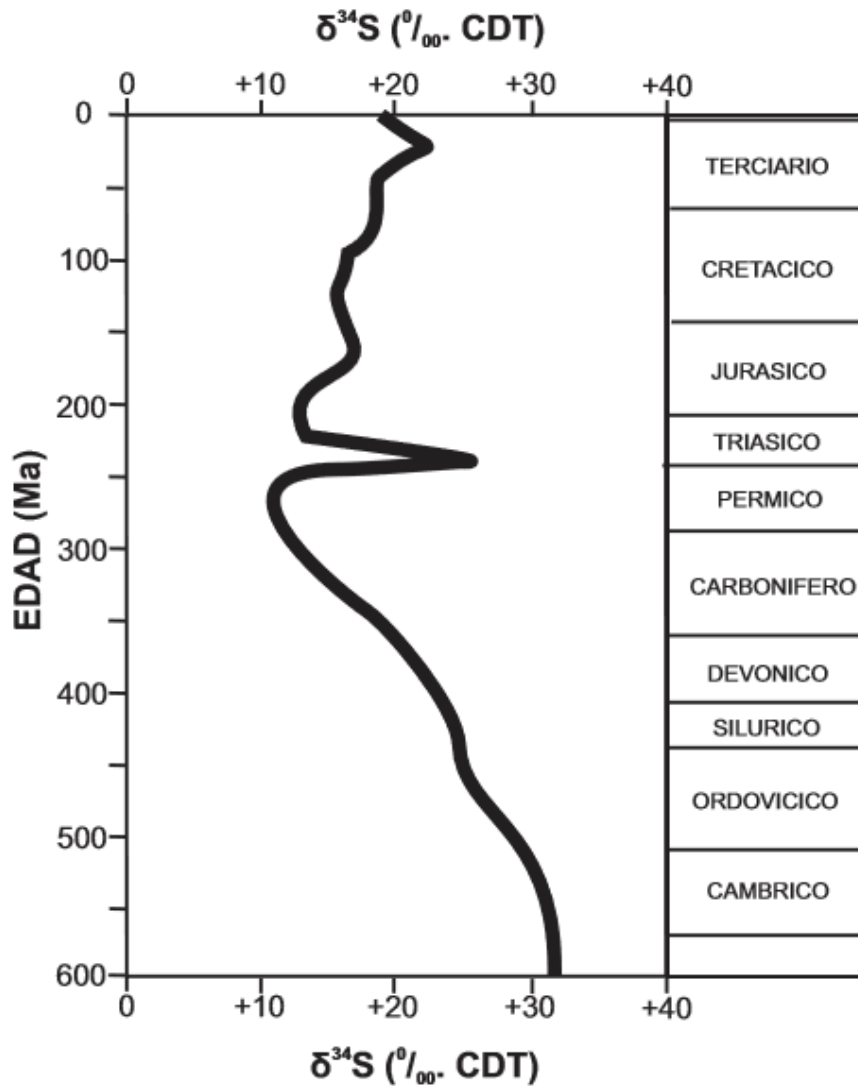


Fig. 7. - Curva de variación secular del  $\delta^{34}\text{S}$  n el agua de mar a lo largo del tiempo geológico (gráfica adecuada de Claypool et al., 1980).

### Isótopos de estroncio

La composición isotópica del estroncio que se halla dentro de la estructura cristalina de la barita puede proporcionar pistas de la proveniencia de dicho elemento y, por lo tanto, del bario mismo. Esto debido a que ambos elementos comparten un radio atómico muy similar (Whitford et al., 1992; Maynard et al., 1995; Hanor, 2000). El estroncio que proviene del agua de mar o de la disolución de evaporitas o carbonatos tiene una firma isotópica de estroncio consistente con el agua de mar. Sin embargo, al igual que con los

isótopos de azufre, ésta relación varía a lo largo del tiempo (Figura 8). Dicha variación es producto de la actividad tectónica, en específico, de la separación que ocurre en los *rifts* oceánicos. El aporte de material magmático en dichos *rifts*, libera cantidades de  $^{86}\text{Sr}$ , o ligero, que hacen variar la relación, haciendo que esa relación sea baja. En contraparte, cuando la actividad tectónica es menor, el mayor aporte de estroncio al agua de mar, proviene de rocas cratónicas susceptibles al intemperismo, por lo que hay un mayor aporte de  $^{87}\text{Sr}$ , o pesado, que se traduce en una relación más alta (Burke et al., 1982; Smalley et al., 1994)

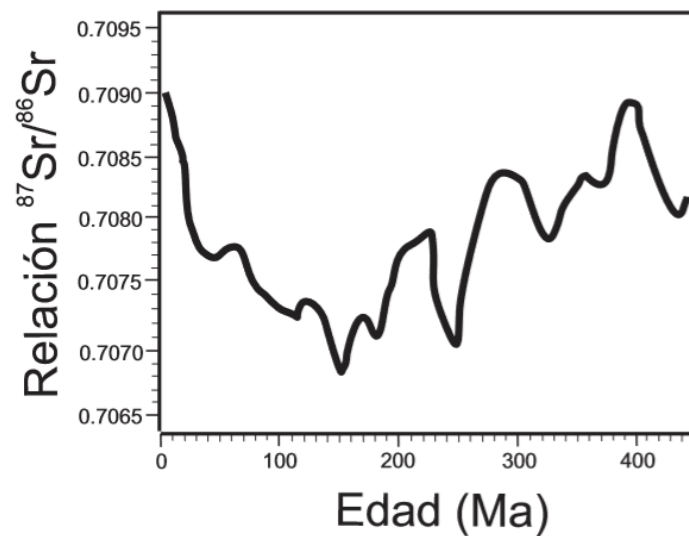


Fig. 8.- Variación de la composición isotópica del Sr del agua de mar a lo largo del tiempo geológico (tomada de Burke et al., 1982).

Por otro lado, si la firma es más alta, representan una influencia mayor por parte de la corteza continental (Hanor, 2000). Las relaciones isotópicas del estroncio se han usado para confirmar el concepto acuñado por Maynard y Okita (1991) y por Maynard et al. (1995) de dividir los depósitos de barita estratiforme en dos grupos: (a) del tipo margen continental (pequeñas cuencas localizadas entre una trinchera y el margen continental), y (b) del tipo *rift* cratónico. Con base en la interpretación de las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , las firmas que se esperan para cada tipo de depósito son las siguientes: para los depósitos tipo "*rift* cratónico" se espera que la relación isotópica sea más radiogénica (ya que los fluidos interactúan más con la corteza continental), que la relación del tipo margen continental, que pueden tener mayor influencia de fluidos hidrotermales.

## Isótopos estables de carbono y oxígeno

El análisis de isótopos estables de carbono y oxígeno se han usado para determinar las condiciones paleoambientales y ciclos de cambios de temperatura/clima (Emiliani, 1955, Urey 1947). El oxígeno tiene 3 isótopos estables:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$  con abundancias de 99.76 %, 0.04% y 0.20 % respectivamente. Investigaciones en isótopos de oxígeno se basan en la relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Para el carbono, hay dos isótopos estables:  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  con abundancias de 98.89% y 1.11% respectivamente. En términos muy generales, básicamente las moléculas que contienen isótopos ligeros, reaccionan más fácilmente que las moléculas con isótopos pesados. Aunque las abundancias absolutas de los isótopos ligeros son difíciles de determinar, se puede obtener un valor cuantitativo comparando los valores de las muestras (m) contra un estándar conocido (std). Las diferencias entre las relaciones isotópicas se definen como

$$\delta_{(m)}^{0/00} = 10^3 \times (R_m - R_{\text{std}})/R_{\text{std}}.$$

Así, un valor  $\delta$  positivo indica el enriquecimiento en el isótopo pesado, con relación al estándar, mientras que el empobrecimiento implicaría un valor  $\delta$  negativo. En este caso el estándar usado para los isótopos de carbono y oxígeno es la PDB (Pee Dee Belemnite), teniendo valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C} = 0$  (Epstein et al., 1953). El estándar PDB proviene de una muestra de *Belemnitella americana*, un belemnite del Cretácico de la Formación Pee Dee, de Carolina del Norte, EUA.

Para el presente trabajo, se usaron los isótopos  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  en carbonatos para determinar procedencia y ambiente de depósito. En general, los valores empobrecidos en  $^{13}\text{C}$  (entre -25 y -50‰), indican un origen que está ligado al metano y, por ende, a las filtraciones frías de metano (Peckmann y Thiel, 2004). Por otro lado, a valores menos negativos, se pueden inferir diversos mecanismos de mineralización y/o fuentes de carbono, pudiendo interpretarse como una mezcla de aguas, o diagénesis, por citar un par de ejemplos. Por otro lado, el  $\delta^{18}\text{O}$  depende (a) de la temperatura del agua en la que los minerales precipitaron, pues los carbonatos comúnmente alcanzan el equilibrio isotópico con el agua (O'Neil et al., 1969), y (b) de la fuente del agua, deduciendo si hay un componente meteórico, marino y/o magmático, según sea el caso.

#### 1.4.5. Trabajos previos de las zonas de estudio

Para la realización de este trabajo de investigación, fue necesario recurrir a trabajos previos. Hay una gran cantidad de información y se tomaron en cuenta los trabajos más importantes y que mejor se adecuaban al presente trabajo.

#### 1.4.6. Trabajos previos del Golfo de México

La literatura respecto al GdM es vasta (P/ej. Pindell & Dewey, 1982, Pindell 1985, Pindell 1994, Salvador 1987, Galloway 2008). Muchos han sido las investigaciones realizadas para comprender la formación y evolución de una cuenca altamente productiva en hidrocarburos. Sin embargo, los depósitos de minerales autigénicos, como hemos visto anteriormente, se han comenzado a estudiar en los años recientes, destacando los trabajos de Joye et al. (2004) en donde estudia la oxidación anaeróbica del metano y la sulfato-reducción en filtraciones frías en sedimentos del Golfo de México. MacDonald et al. (2004) estudiaron las colonias de bacterias quimiosintéticas que dependen directamente del volcanismo asfáltico en la parte conocida como Sonda de Campeche. Posteriormente Canet et al. (2006) publicaron un estudio que se centra en la composición y clasificación mineralógica de los minerales autigénicos encontrados en el Golfo de México

#### 1.4.7. Trabajos previos del Golfo de California

El Golfo de California ha sido objeto de innumerables estudios (P/ejem Hamilton 1961, Moore & Buffington, 1968, Sawlan, 1991, Lizarralde et al. 2007, Ferrari 1995, Ferrari et al 2013) debido a que es un *rift* relativamente joven y, por lo tanto, un laboratorio donde podemos apreciar diversos fenómenos geológicos para aplicar la premisa de que el presente es la clave del pasado.

MacDonald et al. (1990) y Barry et al. (1996), entre otros, son algunos trabajos que estudian las comunidades bacterianas quimiosintéticas dependientes del metano o del azufre.

Sin embargo, los trabajos que guardan mayor relación con esta tesis han sido los escritos por Peter et al. (1991), Paull et al., (2007) Canet et al. (2006), Canet et al. (2013), por citar algunos, y en donde estudian los depósitos autigénicos de carbonatos (HMC, aragonito y

dolomita) junto con pirita diseminada. La barita también se deposita en estas cuencas, pero como consecuencia de una reacción entre un fluido reductor, rico en bario, y aguas de poro ricas en sulfato.

#### 1.4.8. Trabajos previos de la Cuenca de San Clemente

Los trabajos que abordaron el tema de depósitos de minerales autigénicos en la Cuenca de San Clemente están hechos por Naehr et al. (2000), haciendo una comparación de la barita que se deposita a lo largo del margen continental de EUA, en específico de la barita de San Clemente, con la barita que se deposita a lo largo del Cañón de Monterey, ubicado al NO de la Cuenca de San Clemente. Concluyen que la barita se deposita a partir de fluidos de cuenca que emergen al piso oceánico a través de fallas, depositándose así en estas zonas, también por procesos de infiltraciones frías.

Sin embargo, el trabajo más específico en determinar la manera en la que la barita se deposita en la cuenca de San Clemente es el de Hein et al. (2007). En su trabajo, indica que la barita se deposita a lo largo de las fallas que atraviesan y delimitan esta cuenca. Los datos isotópicos de sus muestras dan luz acerca del origen de la barita, la cual tiene diversas fuentes de bario. Sin embargo, son los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  los que reflejan un fraccionamiento isotópico del azufre producido por comunidades bacterianas que reductoras de sulfato.

## 2. Materiales y métodos

Las muestras con las que se trabajó son carbonatos y barita procedentes del fondo marino de las cuencas antes descritas. Para obtener los datos geoquímicos, fue necesario que pasaran por diversos procesos de preparación de muestra, ya que cada método geoquímico tiene procedimientos diferentes. A continuación, se detallarán los distintos métodos usados para la obtención de resultados.

### 2.1. Obtención de muestras

Se trabajó con un total de 7 muestras, dos provenientes de la Cuenca de San Clemente, EUA, otras 2 muestras provenientes de la Cuenca de Guaymas, Sonora y 3 más de la Cuenca del Golfo de México. Todas las muestras provienen del fondo oceánico y fueron colectadas por vehículo sumergible Alvin (Fig. 9). Cabe mencionar que las muestras fueron colectadas en expediciones anteriores a la realización del presente trabajo.

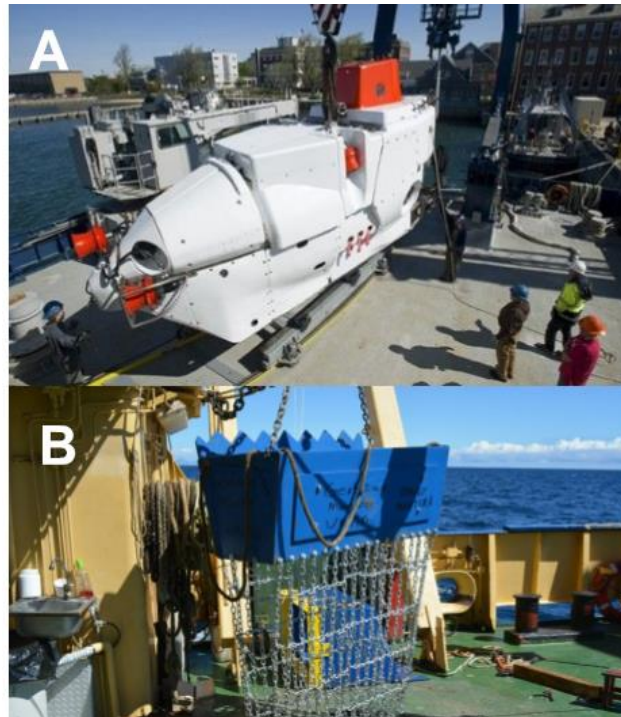


Fig. 9. Fotos representativas de las herramientas usadas para la obtención de muestras del fondo marino. A) Vehículo submarino Alvin. B) Draga usada en el B/O El Puma.



## 2.2. Procesado o preparación de las muestras

En primer lugar, se procede a limpiar la parte superficial a manera de tener sólo la roca lo más sana posible. Dependiendo de cada análisis a realizar, se tomaron muestras de distintas partes de la muestra. A continuación, se detallará el proceso de cada uno de los análisis realizados.

## 2.3. Láminas delgadas

Se mandaron a hacer únicamente dos láminas delgadas pulidas (al laboratorio Wagner Petrographic, en Utah, EUA), ya que de las demás muestras ya se contaban con ellas. Las muestras laminadas son la muestra B-2 de la Cuenca de San Clemente y la muestra BIG 4-1, proveniente de la Cuenca de Guaymas. Ambas láminas se tiñeron con azul de metileno para poder diferenciar más fácilmente la porosidad de los minerales y se pidieron de un tamaño de 5 por 7.5 cm. Para el análisis petrográfico se utilizó un microscopio petrográfico Carl Zeiss, situado en el Laboratorio de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM (Figura 10).



Fig. 10.- Microscopio petrográfico Carl Zeiss equipado con cámara conectada a una computadora para procesar y guardar imágenes.

#### 2.4. Isótopos de estroncio

Se realizaron un total de cuatro análisis, de los cuales tres corresponden a las muestras de la Cuenca de Guaymas: una es una concha de bivalvo y dos son micrita. La restante es una muestra de micrita de la Cuenca de San Clemente. Para preparar la muestra, primero se seleccionaron zonas en donde se observa carbonato puro, usando un microscopio binocular. Una vez localizadas estas zonas, se procedió a obtener polvo fino con ayuda de un microtaladro de dentista. La cantidad mínima para poder procesar el polvo de carbonato es de ~50 mg. Una vez obtenido el polvo fino, comenzó el proceso de digestión para obtener el Sr. Para el proceso de digestión de las muestras se utilizaron los siguientes reactivos: HCl y HNO<sub>3</sub>, los cuales deben ser de calidad ultra pura; además toda el agua que se utilizó fue producida por el laboratorio desionizándose o destilándose varias veces para obtener agua MQ y MR (ultra puras).

A las muestras ya pesadas se les agrega 2 ml de HCl 2N, con el objetivo de disolver los carbonatos durante 1 hora. En caso de que no se disuelva en su totalidad la muestra, con una pipeta volumétrica se vacía la muestra en tubos de centrifugación de 2 ml, se colocan en la centrifugadora y se dejan un tiempo de 15 min. Posteriormente se regresan las muestras a otras bombas de digestión de 15 ml (nuevas y limpias) y se colocan en una campana con lámparas para calentarlas (80°–90°C) de manera constante durante un tiempo aproximado de 2 horas para evaporar la muestra. En algunas ocasiones puede suceder que se queden restos o materiales diferentes a los carbonatos, en este caso se le agrega HNO<sub>3</sub> y se deja reposar durante 1 hora para que disuelva los materiales. Después se ponen en la campana con lámparas durante 1 hora para evaporar la muestra y así obtener una pasta blanca en donde se tendrán los concentrados de Sr. Con esto se concluye el proceso de digestión.

Por último, el concentrado de Sr pasa por columnas iónicas que contienen una resina a base de un polímero orgánico insoluble en agua (SrSpec®), la cual captura los iones por adsorción. Una vez obtenido el concentrado final de Sr, está listo para poder ser cargado sobre pequeños filamentos de Re y finalmente ser medido dentro de un espectrómetro de masas TRITON PLUS en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (Instituto de Geofísica, UNAM) (Fig. 11).



Fig. 11.- Espectrómetro de masas TRITON PLUS localizado en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica, Instituto de Geofísica, UNAM (cortesía de Jacqueline Cisneros Mauries).

## 2.5. Isótopos estables de carbono y oxígeno

La cantidad de análisis que se hicieron fue 24, de los cuales 4 no dieron resultado alguno (porque resultaron ser barita pura). Para hacer los análisis se usaron un total de 5 muestras divididas de la siguiente manera: una muestra del Golfo de México, con 5 puntos analizados, tres muestras de la Cuenca de Guaymas (3 análisis para la muestras BIG 4- 1, 9 análisis para la muestras BIG 4-3-1 y 3 análisis para un bivalvo que era parte de la muestra BIG 4 – 1) y una muestra de la Cuenca de San Clemente, con 4 análisis. Los datos del Golfo de México se complementaron con los que previamente se habían publicado (Canet et al., 2006). Las muestras de la Cuenca de Guaymas y la Cuenca de San Clemente se tomaron con base en su composición. Se determinó que se tomarían muestras de los clastos en forma de pequeños nódulos de carbonatos embebidos en la matriz micrítica, así como de zonas de fracturas rellenas de dicho material. Para la obtención de muestras se usó un microtaladro de dentista. Previa selección, bajo un microscopio binocular, de las zonas a muestrear, se colectó dentro de viales de plástico una cantidad de aproximadamente 50 mg. Posteriormente se mandaron a analizar al Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica, Instituto de Geología, UNAM. El procedimiento de preparación de la muestra fue el siguiente:

Se colocan en tubos de ensaye las muestras en polvo y se añaden 5 ml de ácido clorhídrico, para colocarse en una base que contiene 25 tubos para ser introducidos a una tina de lavado ultrasónico. Se programa la tina para hacer el lavado por 10 minutos. Una

vez terminado el proceso, se deja asentar las muestras por un lapso de 2 horas. En este punto, se determina que muestras están listas para su análisis, y cuáles no. El parámetro es que las fases sólida y líquida, que están dentro del tubo de ensaye, estén perfectamente diferenciadas. La manera de determinar éste estadio es que el ácido debe estar totalmente libre de cualquier contaminante y ser completamente translúcido. De no estar así, se procede a decantar la muestra y quitar el ácido contaminado, para volver a poner 5 ml de nuevo al tubo de ensaye y repetir el proceso de lavado ultrasónico, asentamiento de la muestra y verificación. El proceso se repetirá tantas veces sea necesario, hasta que la totalidad de las muestras queden completamente limpias.

Finalmente, se realizaron los análisis isotópicos de oxígeno y carbono a las muestras utilizando la técnica básica descrita por (McCrea, 1950) para el análisis de carbonatos donde el  $\text{CO}_2$  es liberado por la reacción ácida con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 100% a  $25^\circ\text{C}$  durante 50 horas. La preparación del material, muestras y análisis se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Révész (2001, 2002), utilizando un Gas Bench II acoplado a un espectrómetro de masas de isótopos estables Thermo Finnigan MAT 253.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  reportados están medidos y expresados relativos a la escala VPDB normalizada empleando los valores de consenso de  $-46.6\text{‰}$  para LSVEC ( $\text{LiCO}_3$ ) y  $+1.95\text{‰}$  para el NBS19 (Coplen, 2006). Dichos valores se tomaron ya que el estándar LSVEC contiene los valores más bajos en  $^{13}\text{C}$  y además, la preparación de carbonatos es más fácil usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  están expresados relativos a la escala VPDB y VSMOW, normalizados de acuerdo a Coplen (1988). Los análisis se realizaron utilizando los materiales de referencia LSVEC, NBS-19 y NBS-18, y cada 7 muestras se colocó una referencia interna  $\text{CaCO}_3$  Sigma para verificar la repetitividad y reproducibilidad la cual debe ser menor a  $0.2\text{‰}$ .

Como patrón de trabajo se utiliza un tanque de  $\text{CO}_2$  con una pureza de 99.998%. Este patrón de trabajo se calibra diario con tanque de  $\text{CO}_2$  Oztech de composición isotópica certificada ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -9.78$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -10.99$ ). Para esta técnica además se inserta un carbonato de calcio cada 7 muestras para monitorear la calidad de los resultados el cual tiene  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -21.4 \pm 0.06$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -8.08 \pm 0.05$ . Los resultados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  de carbonatos se normalizan utilizando varios materiales de referencia del NIST como el NBS-19, NBS 18 y LSVEC a la escala VPDB de acuerdo con las correcciones descritas por Coplen (1988) para  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$  y cambio de escala a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  (Vienna Standard Mean Ocean Water) y (Coplen, 2006) para  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ . Para esta técnica se obtiene una desviación estándar de  $0.2\text{‰}$  para oxígeno y  $0.2\text{‰}$  para carbono (Fig. 12).

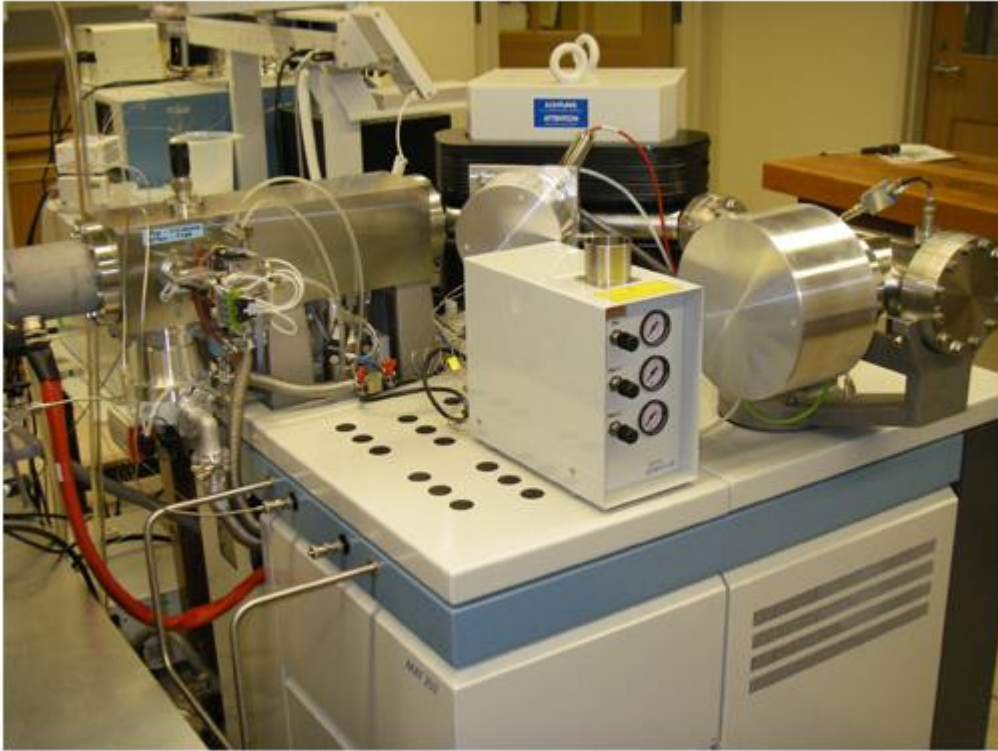


Fig. 12.- Espectrómetro de masas de isótopos estables Thermo Finnigan MAT 253.

## 2.6. Isótopos de azufre

Los análisis isotópicos de azufre se han efectuado en un total de 2 separados minerales puros de pirita, y 6 de barita. La separación se ha realizado mediante un microtaladro sobre una sección plana y la pureza de las muestras se ha verificado bajo el microscopio binocular.

Los análisis fueron realizados en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universidad de Barcelona (CCTiUB), España, mediante un espectrómetro de masas de flujo continuo Delta C Finnigan MAT con un analizador elemental TC-EA Carlo Erba 1108 acoplado siguiendo el método de Giesemann et al. (1994).

En el caso de la pirita se utilizaron los patrones NBS-123, IAEA-S1, IAEA-S2 y IAEA-S3 y patrones de calibración interna del laboratorio. La reproducibilidad de los análisis es de  $\pm 0.2\%$ . Para la barita los patrones utilizados fueron YCEM, NBS-127, SO-5 y SO-6.

La cantidad de muestra a introducir en el espectrómetro para su análisis debe tener un contenido de azufre elemental de entre 20 y 100  $\mu\text{g}$ . Para ello, en el caso de la piritita se preparan muestras con un peso desde 0.090 y 0.098 mg, las cuales se colocan en cápsulas de estaño. Para la barita se deben pesar entre 0.277 y 0.299 mg de muestra en una cápsula de plata, en la cual se añade también el mismo peso en grafito. Cada cápsula se aplasta formando una pequeña esfera que se introduce en el espectrómetro. Además, por cada 12 muestras se deben introducir una serie de los cuatro patrones, que se habrán preparado de la misma manera que las muestras problema.

Los resultados se expresan como desviaciones  $\delta^{34}\text{S}$  per mil (‰) en relación al estándar Troilita del Cañon del Diablo (V-CDT). La precisión analítica está dentro del  $\pm 0.1$  ‰ a  $1\sigma$  para el caso de los sulfuros y del  $\pm 0.2$  ‰ a  $1\sigma$  para los sulfatos. Debido a esta menor precisión, en el caso de los sulfatos, cada muestra se ha analizado por duplicado, presentando como resultado el valor promedio de ambas (Fig. 13).



Fig. 13.- Espectrómetro de masas de flujo continuo Delta C Finnigan MAT con un analizador elemental TC-EA Carlo Erba 1108 acoplado (Figura representativa tomada de internet de la página UseScience).

## 2.7. Microsonda electrónica: microanálisis e imágenes de barrido de electrones

Para los análisis en microsonda se utilizaron las láminas delgadas B-2 de la Cuenca de San Clemente y la lámina BIG-4-3-1 de la Cuenca de Guaymas. Se determinó hacer análisis a carbonatos y a barita. En éste caso, sólo en la muestra B-2 se encontró barita.



La metodología a seguir para la obtención de resultados fue la siguiente: con ayuda del microscopio petrográfico se determinaron las zonas de interés. Para la muestra B-2 se hicieron un total de 29 mediciones exclusivamente en cristales de barita. Del total, sólo se tomaron en cuenta para los resultados 12 mediciones, tomando en cuenta la calidad del análisis (con un total analítico entre 99% y 101 %). Los análisis químicos de los minerales se efectuaron mediante una microsonda electrónica de barrido marca JEOL modelo JXA8900-R del Instituto de Geofísica de la UNAM. Las imágenes de composición elemental (CP) se formaron con electrones retrodispersados, con un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente de de  $2.0 \times 10^{-8}$  A, con una resolución de  $1,024 \times 1024$  píxeles y digitalización de dichas imágenes. Lo referente a los análisis cuantitativos en carbonatos se realizaron utilizando espectrómetros de longitud de onda de energía dispersada de rayos X (WSD) y estándares externos, con un voltaje de aceleración de 20 kv, una corriente de  $1.5 \times 10^{-8}$  A (15nA) y una magnificación de x4000 (Fig. 14).



Fig. 14.- Microsonda electrónica de barrido marca JEOL modelo JXA8900-R (Fotografía cortesía de Carlos Linares).

### 3. Resultados

#### 3.1. Petrografía y análisis EDS y WDS

Se analizaron un total de 3 láminas delgadas: la lámina delgada B-2 de la Cuenca de San Clemente, la muestra BIG-4-1 de la Cuenca de Guaymas y la muestra C-5 (laminada desde antes de comenzar este trabajo) de la Cuenca del Golfo de México. De acuerdo a la clasificación de carbonatos de Dunham (1962), se encontraron 3 tipos: mudstone, wackestone y packstone. La muestra C-5 es un mudstone compuesto casi en su totalidad por carbonato criptocristalino y algunos granos detríticos, el más común el cuarzo. La muestra BIG-4-1 es un wackestone criptocristalino con algunos cristales diseminados de pirita framboidal (generalmente de menos de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro) y granos detríticos de cuarzo y feldespatos. La muestra B-2 es un packstone, con matriz calcárea, granos detríticos de cuarzo y feldespatos, arcillas, y barita en nódulos y rellenando fracturas (Figura 15).

Para los análisis EDS y WDS, se realizaron un total de 41 mediciones, de las cuales 29 se realizaron a carbonatos (Muestra BIG-4-1) y 12 en cristales de barita (Muestra B-2). En el caso de la barita (Cuenca de San Clemente), los análisis muestran una composición variada de los cristales de barita. Los valores del Sr van de 0.00 a 22.36 %  $\text{SrSO}_4$  molar. Los valores más altos se encuentran en los núcleos de los cristales de barita. Los valores del estroncio y del bario muestran una correlación negativa con un valor  $r^2$  de 0.997 con un total de 12 datos. En una gráfica bario contra estroncio, se obtuvo una pendiente negativa, lo que muestra una sustitución entre el bario y el estroncio dentro de la solución sólida de barita – celestita (Fig 16). Elementos como calcio y cobalto alcanzan concentraciones máximas de ~3000 y ~118 ppm, respectivamente. El plomo siempre se encontró por debajo del límite de detección. Con los resultados obtenidos, se procedió a graficar histogramas de distribución del magnesio y con el estroncio para la barita de San Clemente. (Fig 17).

Para el caso de los carbonatos (Cuenca de Guaymas), los análisis muestran una composición variada con contenidos de Mg en un intervalo que va de 0.01 a 3.42 %  $\text{MgCO}_3$  molar. Las concentraciones de hierro y manganeso llegan hasta un 0.10 %  $\text{FeCO}_3$  molar y 0.17 %  $\text{MnCO}_3$  molar, respectivamente. El Sr está en concentraciones que van de



228 hasta 3526 ppm (Tabla 2). De igual manera se graficaron el magnesio vs. el calcio, dando como resultado una pendiente negativa, lo que significa una sustitución entre el magnesio y el calcio dentro de la solución sólida de ambos minerales. También se graficó un diagrama ternario de magnesio vs hierro, vs calcio, para determinar que mineral predomina en las muestras analizadas. Como se puede observar, el carbonato de calcio predomina en las muestras de carbonato analizadas (Figura 18).

Tabla 2.- Resultados obtenidos para los carbonatos de la Cuenca de Guaymas, Sonora.

#	Muestra	CaO	MgO	MnO	FeO	SrO	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Total	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	Sr	Na
		wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	mol %	mol %	mol %	mol %	ppm
1	BIG-4-3-1	54.60	0.04	0.01	0.00	0.42	0.21	43.22	98.51	99.14	0.10	0.01	0.00	3526	1558
2	BIG-4-3-1	54.77	0.08	0.00	0.00	0.33	0.30	43.42	98.92	99.00	0.20	0.00	0.00	2774	2196
3	BIG-4-3-1	54.64	0.06	0.00	0.00	0.36	0.21	43.24	98.50	99.16	0.14	0.00	0.00	3027	1536
4	BIG-4-3-1	54.60	0.12	0.00	0.08	0.32	0.36	43.41	98.95	98.73	0.30	0.00	0.08	2681	2648
5	BIG-4-3-1	54.57	0.06	0.00	0.08	0.31	0.24	43.23	98.51	99.07	0.15	0.00	0.08	2579	1780
6	BIG-4-3-1	54.85	0.06	0.00	0.02	0.35	0.32	43.50	99.10	98.96	0.16	0.00	0.02	2934	2396
7	BIG-4-3-1	55.26	0.03	0.01	0.03	0.35	0.20	43.71	99.59	99.23	0.06	0.01	0.03	2985	1461
8	BIG-4-3-1	54.68	0.03	0.00	0.00	0.32	0.22	43.25	98.53	99.24	0.07	0.00	0.00	2714	1662
9	BIG-4-3-1	54.57	0.18	0.04	0.04	0.32	0.22	43.35	98.78	98.79	0.45	0.05	0.04	2689	1662
10	BIG-4-3-1	51.49	3.46	0.17	0.00	0.04	0.29	44.50	99.96	90.79	8.48	0.23	0.00	355	2122
11	BIG-4-3-1	55.42	0.04	0.00	0.06	0.34	0.26	43.88	100.02	99.10	0.10	0.00	0.06	2883	1892
12	BIG-4-3-1	55.33	0.01	0.00	0.03	0.35	0.27	43.79	99.82	99.16	0.03	0.00	0.03	2993	2025
13	BIG-4-3-1	55.25	0.01	0.00	0.00	0.35	0.29	43.72	99.64	99.18	0.01	0.00	0.00	2985	2114
14	BIG-4-3-1	55.59	0.01	0.00	0.02	0.37	0.20	43.95	100.16	99.26	0.03	0.00	0.02	3154	1491
15	BIG-4-3-1	55.32	0.02	0.03	0.02	0.38	0.23	43.78	99.81	99.15	0.04	0.04	0.02	3222	1721
16	BIG-4-3-1	55.68	0.04	0.00	0.00	0.36	0.21	44.04	100.36	99.20	0.10	0.00	0.00	3070	1580
17	BIG-4-3-1	55.17	0.17	0.05	0.01	0.03	0.11	43.60	99.18	99.29	0.42	0.07	0.01	262	801
18	BIG-4-3-1	54.89	0.15	0.03	0.07	0.03	0.09	43.36	98.64	99.34	0.39	0.04	0.07	228	645
19	BIG-4-3-1	51.93	3.48	0.17	0.00	0.04	0.15	44.79	100.59	91.00	8.48	0.24	0.00	321	1128
20	BIG-4-3-1	56.02	0.04	0.03	0.02	0.33	0.26	44.35	101.04	99.13	0.09	0.04	0.02	2774	1892
21	BIG-4-3-1	50.39	4.43	0.17	0.04	0.04	0.18	44.65	99.99	88.57	10.83	0.24	0.04	313	1321
22	BIG-4-3-1	55.55	0.04	0.00	0.10	0.32	0.19	43.95	100.24	99.18	0.10	0.00	0.10	2706	1410
23	BIG-4-3-1	55.03	0.06	0.00	0.07	0.40	0.21	43.60	99.46	99.06	0.15	0.00	0.07	3357	1521
24	BIG-4-3-1	55.91	0.05	0.00	0.05	0.40	0.21	44.26	100.96	99.12	0.12	0.00	0.04	3391	1521
25	BIG-4-3-1	55.49	0.02	0.00	0.03	0.35	0.35	43.98	100.25	99.02	0.05	0.00	0.03	2951	2574
26	BIG-4-3-1	53.29	0.76	0.03	0.06	0.28	0.69	43.29	98.50	96.59	1.90	0.04	0.06	2334	5097
27	BIG-4-3-1	55.97	0.08	0.01	0.00	0.39	0.32	44.42	101.23	98.90	0.19	0.02	0.00	3323	2404
28	BIG-4-3-1	54.77	0.03	0.01	0.02	0.35	0.24	43.34	98.77	99.17	0.07	0.01	0.02	2943	1766
29	BIG-4-3-1	54.84	0.04	0.00	0.01	0.32	0.22	43.38	98.82	99.21	0.10	0.00	0.01	2706	1662

Se tomaron así mismo, fotografías de los cristales de donde se realizaron los análisis, tanto de barita, como de frambioses de pirita (Figura 19).

A continuación, se muestra la tabla 3 de los resultados de la composición química de la barita, así como el gráfico de la correlación negativa entre estroncio y bario.

Tabla 3.- Resultados obtenidos de las mediciones hechas por la microsonda en barita de la muestra B-2 perteneciente a la Cuenca de San Clemente.

Muestra		B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	Máximo	Mínimo	Promedio	SD
BaO	wt. %	59.77	60.24	61.53	59.15	58.86	58.65	57.46	57.26	57.65	57.84	57.75	56.75	61.53	56.75	58.57	1.41
SrO		6.42	5.66	0.00	1.32	6.41	8.36	10.62	10.83	10.91	8.74	7.80	11.27	11.27	0.00	7.36	3.68
CaO		0.05	0.09	0.10	0.13	0.14	0.03	0.18	0.15	0.09	0.28	0.31	0.42	0.42	0.03	0.16	0.12
CoO		0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
PbO		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO <sub>3</sub>		33.23	33.38	40.01	37.79	33.75	32.41	32.53	32.35	32.72	32.11	33.66	32.18	40.01	32.11	33.84	2.47
Total		99.48	99.38	101.65	98.39	99.16	99.47	100.79	100.58	101.37	98.96	99.52	100.62	101.65	98.39	99.95	1.02
BaSO <sub>4</sub>	mol %	86.091	87.461	99.541	96.255	85.641	82.459	77.986	77.707	77.866	80.865	82.342	76.095	99.541	76.095	84.192	7.393
SrSO <sub>4</sub>		13.676	12.166	0.000	3.166	13.806	17.396	21.335	21.740	21.811	18.076	16.452	22.362	22.362	0.000	15.165	7.257
CaSO <sub>4</sub>		0.189	0.373	0.456	0.578	0.553	0.119	0.679	0.553	0.318	1.059	1.189	1.543	1.543	0.119	0.634	0.426
CoSO <sub>4</sub>		0.044	0.000	0.003	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000	0.006	0.000	0.018	0.000	0.044	0.000	0.008	0.014
Ca	ppm	343	672	736	929	993	222	1308	1065	615	1980	2180	3009	3009	222	1171	826
Pb		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co		118	0	8	0	0	71	0	0	16	0	47	0	118	0	22	38

Finalmente, se tomaron tres mediciones EDS para buscar tener un dato adicional con relación a la composición de los minerales que se eligieron para hacer las mediciones que se hicieron. Se obtuvo una medición en barita de San Clemente, una en un framboide de pirita y una más en un fragmento de aloquímico de la muestra perteneciente a la Cuenca de Guaymas (Figura 20).

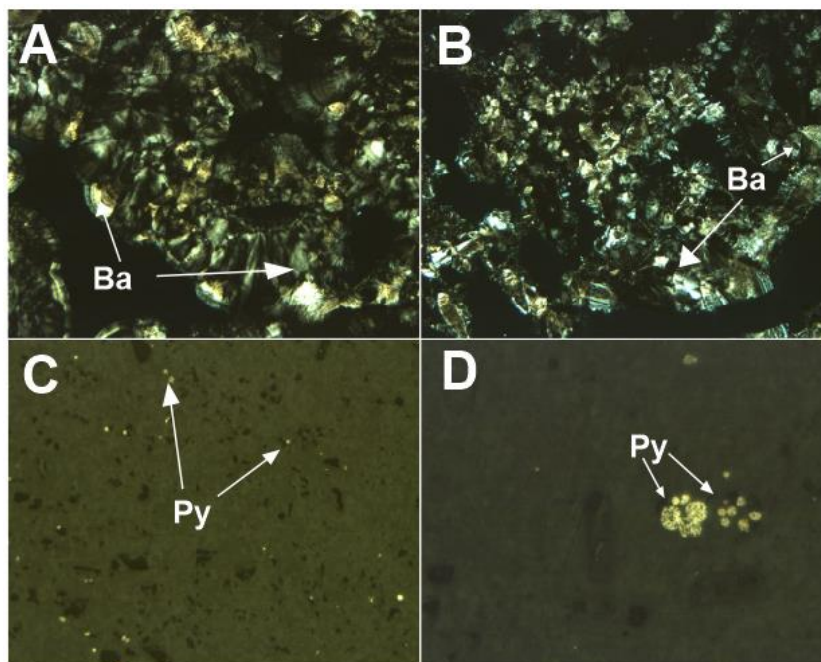


Fig. 15.- Fotografías correspondientes a las láminas delgadas de las muestras B-2 (Figura A y B), y Big-4-1 (Figuras C y D). En las fotografías A y B, se observa la combinación de hábitos radial y fibroso de la barita. En las figuras C y D, se observan

los framboides de pirita embebidos en una matriz calcárea. Las fotos A y B están tomadas con nicoles cruzados, mientras que las fotografías C y D están tomadas con luz reflejada.

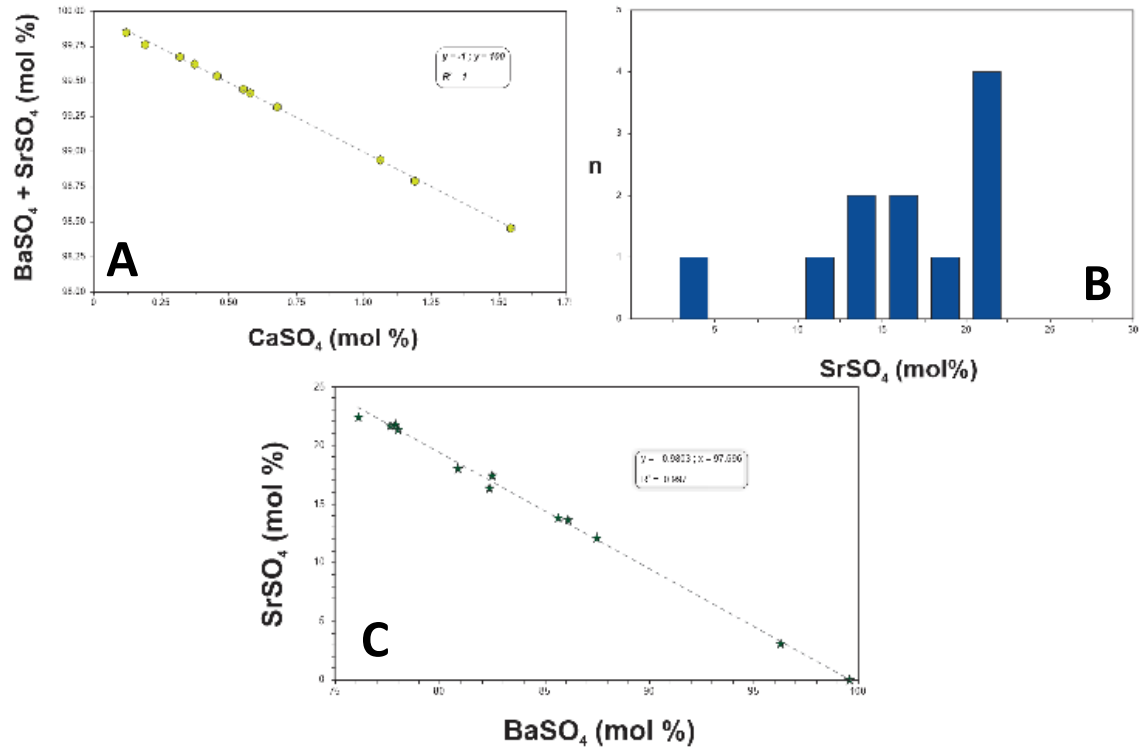


Fig 16.- (A) Diagrama de composición de la barita de la Cuenca de San Clemente (muestra B-2). Los datos usados fueron obtenidos en la microsonda electrónica. (B) Histograma que muestra la distribución del contenido de Sr en la barita. (C) Diagrama binario  $BaSO_4$  vs.  $SrSO_4$  de la composición de la barita.

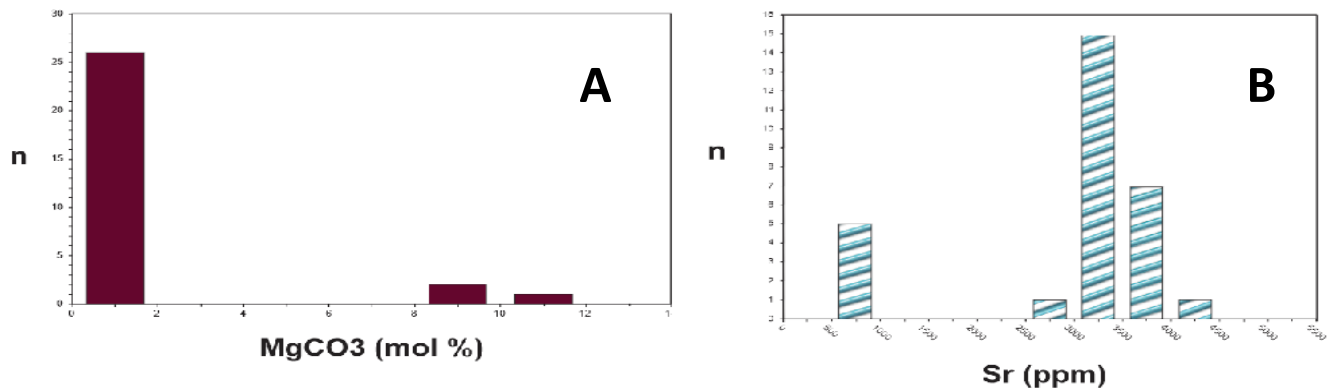
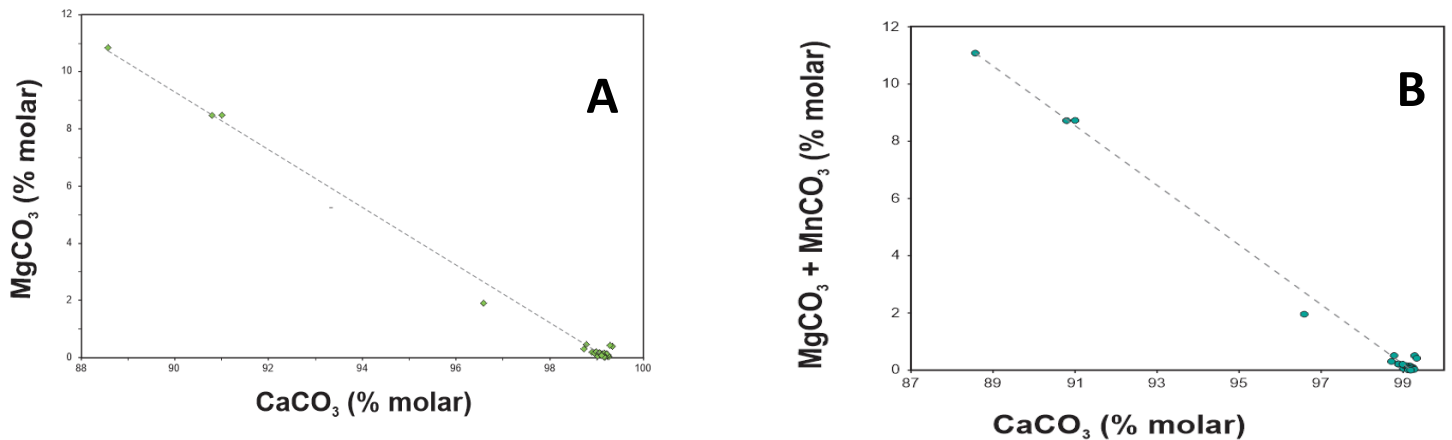


Fig. 17. – Histogramas que muestran la distribución del (A)  $MgCO_3$  y (B) Sr en carbonatos de la Cuenca de Guaymas.



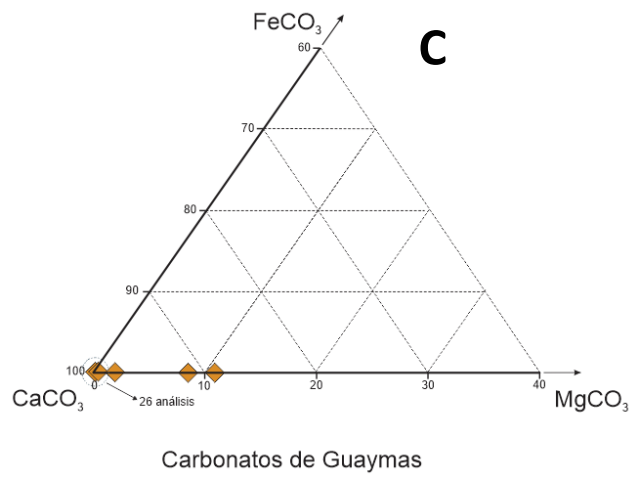


Fig. 18. – Diagramas binarios (A)  $\text{CaCO}_3$  vs.  $\text{MgCO}_3$  y (B)  $\text{CaCO}_3$  vs.  $(\text{MgCO}_3 + \text{MnCO}_3)$  en carbonatos de la Cuenca de Guaymas. (C) Composición química de cristales de carbonatos de la cuenca antes citada.

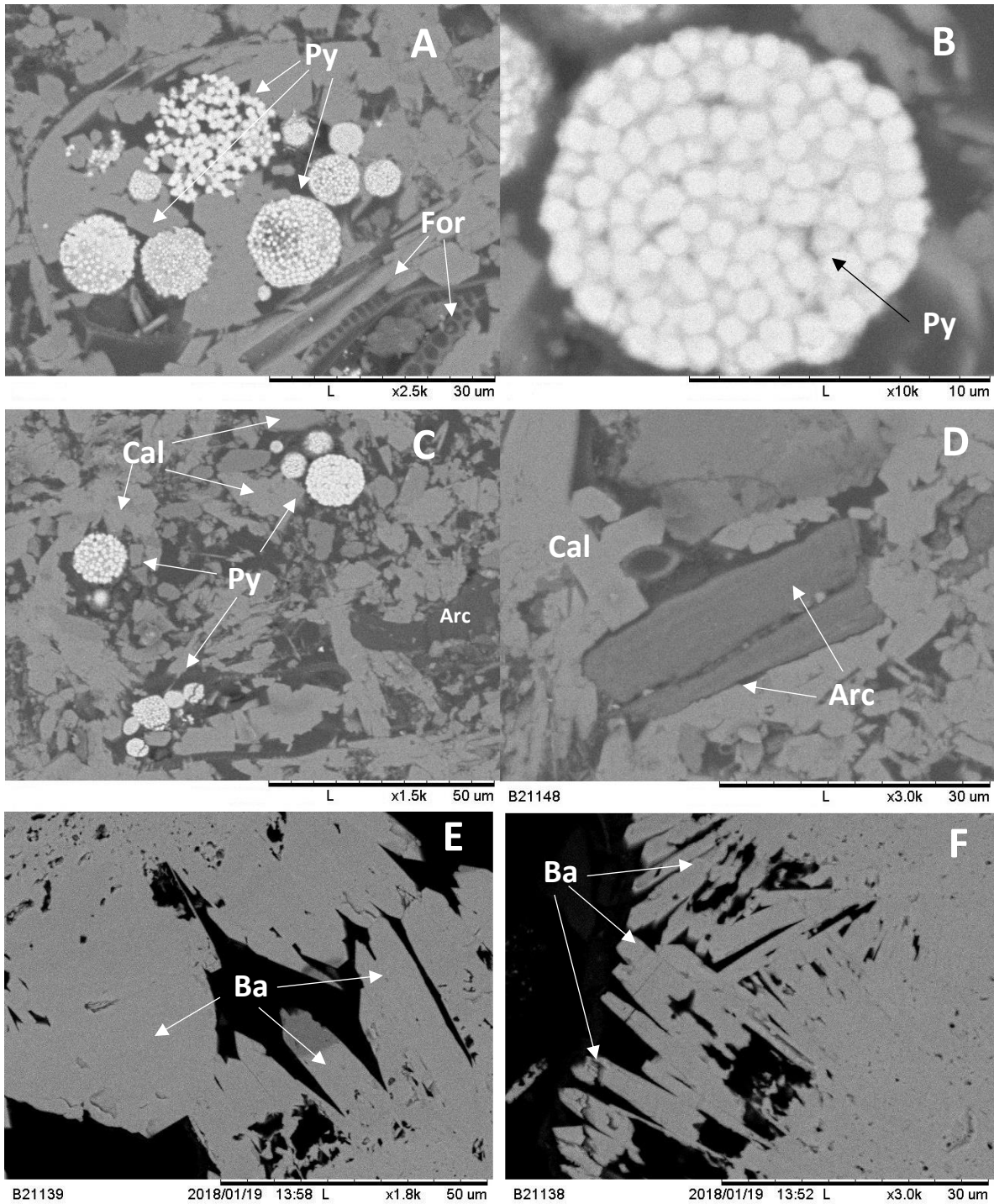


Fig 19. – Fotografías tomadas con microscopio electrónico a framboides de pirita (Py) (A, B y C). En dichas fotografías se aprecian cristales de calcita (Cal), así como foraminíferos (For). La fotografía D pertenece a un cristal de arcilla (Arc). Las fotografías A, B, C y D corresponden a la muestra Big 4 – 1, de la Cuenca de Guaymas. En las fotografías E y F se aprecian cristales de barita (Ba), que presentan hábito de tabular a acicular. Las fotografías E y F corresponden a la muestra B-2 de la Cuenca de San Clemente.

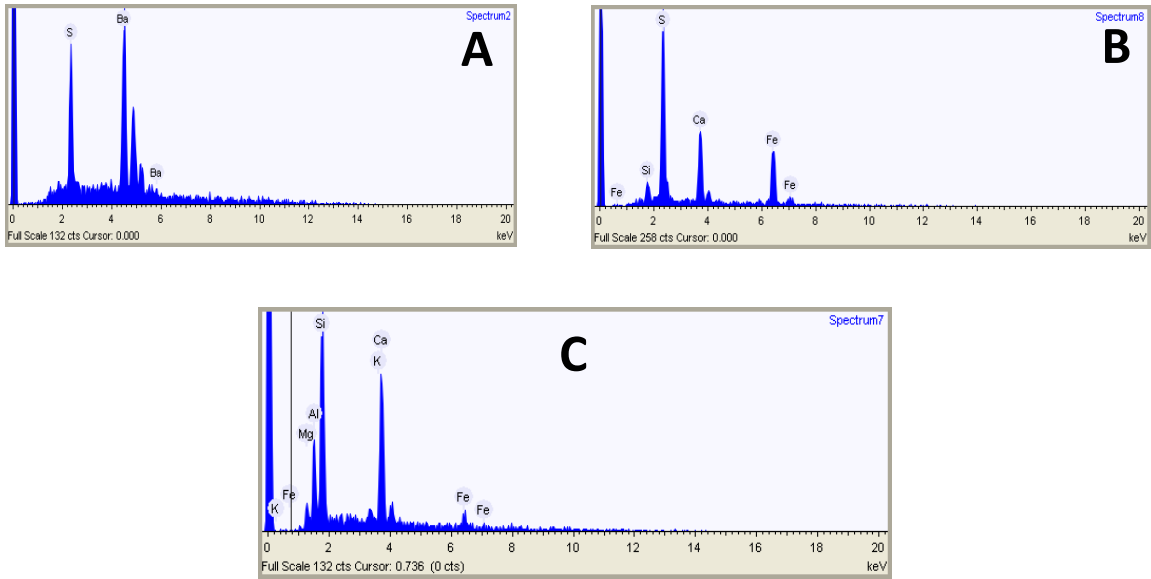


Fig 20. –Espectros EDS de cristales de la muestra B-2 y Big 4-1. (A) cristal de barita de la muestra B-2 (Cuenca de San Clemente). (B) y (C).- Cristales de pirita (B) y mineral de las arcillas (C), ambos de la muestra BIG–4–1 (Cuenca de Guaymas)

### 3.2. Isótopos de estroncio

Las muestras analizadas se dividen en tres grupos correspondientes a las 3 cuencas estudiadas: 3 valores para la Cuenca de Guaymas (2 carbonatos y una muestra concha de bivalvo) y 1 carbonato de la Cuenca de San Clemente. Dichos resultados se analizaron para el presente trabajo y se enlistan a continuación en la tabla 4:

Cantidad	Muestra	Tipo	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	1 sd*	1 SE(M)	n	Observaciones	Ma	± Ma	Ma	± Ma
	Std EuA	Standard	0.708025	34	4	58					
1	B2/Sr	Caíza	0.708723	33	4	57	Mucho residuo gris	16.43	0.60/-0.87		
2	BIG 4-1/Sr	Caíza	0.709238	34	4	58	Residuo ris	0	firma isotópica del agua de mar actual		
3	B-4-1/Sr/Biv	Concha	0.709185	32	4	57	OK	0	firma isotópica del agua de mar actual		
4	BIG 4-3-1/Sr	Caíza	0.709179	30	4	55	Residuo gris-verdoso	0	firma isotópica del agua de mar actual		

Tabla 4: Consideraciones: A) Análisis realizados en un Espectrómetro de masas TRITON Plus; B) Valor del laboratorio del Standard NBS987 =  $0.710244 \pm 12^*$ ; C) n = 33; D) [\*] En las dos últimas cifras; E) n = número de relaciones medidas por corrida; F) 1 sd = 1 desviación standard y G) 1 SE (M) =  $1\text{sd} / \sqrt{n}$

Para la Cuenca del Golfo de México, se tomaron dos valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , obtenidos del trabajo de Feng & Roberts (2011), y se usaron de manera comparativa. Dichos valores son producto de las mediciones que realizaron a barita autigénica y se tomó como referencia el valor de la muestra GC237 (0.70901).

De los 5 valores graficados en la tabla (21), 4 presentan variaciones muy pequeñas entre sí, y también con respecto al valor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua de mar actual. El valor restante, correspondiente a la cuenca de San Clemente, presenta el valor más bajo (0.708723)

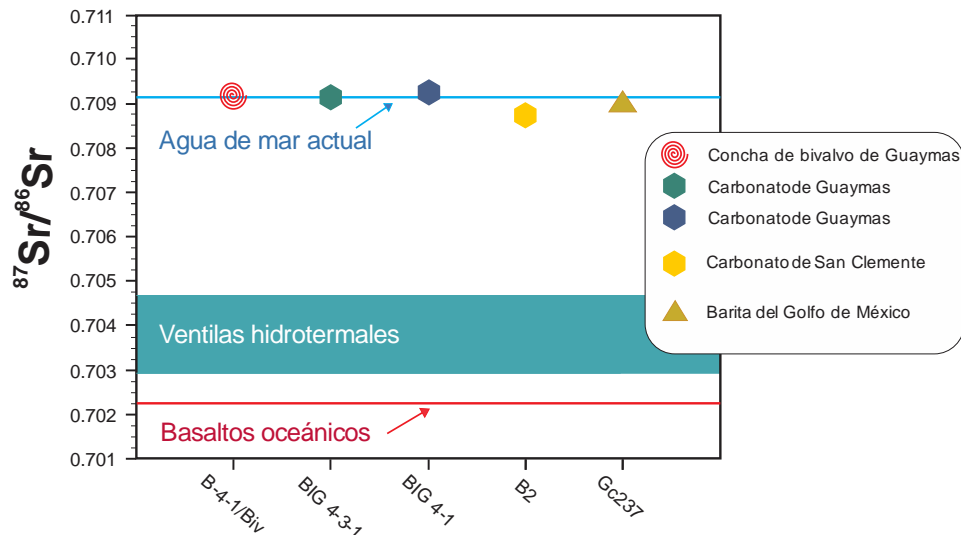


Fig. 21. – Relaciones isotópicas de una concha, tres carbonatos y una muestra de barita, todos relacionados a mineralización autigénica de las cuencas de Guaymas, San Clemente y Golfo de México. Los valores para el agua de mar actual se tomaron de Piepgras & Waseerburg (1985), Hodell et al. (1990) y McArthur (1994). Valores para las ventilas hidrotermales se tomaron de Piepgras & Waseerburg (1985) y Palmer & Edmond (1989).

### 3.3. Isótopos de carbono y oxígeno

Los carbonatos analizados presentan un empobrecimiento en  $^{13}\text{C}$  con respecto al estándar V-PDB, el cual se usa por ser representativo de los carbonatos marinos “normales” (precipitados directamente del agua del mar, sin efecto de anomalías de temperatura). El intervalo de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para todas las muestras va de -38.34 a 0.01 ‰ (Tabla 4). Para la Cuenca del Golfo de México los valores van de -34.99 a -33.44 ‰, siendo un total de 5 muestras las que se obtuvieron. Para la Cuenca de Guaymas los valores oscilaron entre -38.34 a 0.01 ‰, siendo un total de 15 muestras las que se midieron. El valor más alto fue de una muestra de concha de bivalvo. En el caso de la Cuenca de San Clemente no se pudieron obtener resultados. Las mediciones se replicaron un par de veces con los mismos resultados nulos.

Para el parámetro  $\delta^{18}\text{O}$ , las muestras analizadas presentan una menor variación (Tabla 5). El intervalo  $\delta^{18}\text{O}$  va de 3.69 a 5.06 ‰. Para el Golfo de México los valores van de 3.69 a 4.18 ‰. En el caso de la Cuenca de Guaymas los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  oscilan entre 3.88 y 5.06 ‰. En San Clemente, se obtuvieron sólo dos resultados, 18.6 y 16.5‰. Cabe mencionar que estos datos fueron aportados por la Dra. Pura Alfonso, de la Universidad de Politécnica de Barcelona.

Tabla 5.- Resultados obtenidos de las 3 Cuencas objeto de la presente tesis.

#	Nombre	Localidad	Descripción petrográfica de la muestra	Mineral	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$
1	C-3 1M	Golfo de México	Matriz micrítica	Calcita	-34.65	4.18
2	C-3 2M	Golfo de México	Matriz micrítica	Calcita	-34.92	3.96
3	C-3 3M	Golfo de México	Matriz micrítica	Calcita	-34.99	3.91
4	C-3 4M	Golfo de México	Matriz micrítica	Calcita	-33.44	3.69
5	C-3 5M	Golfo de México	Matriz micrítica	Calcita	-33.94	3.93
6	B4-1/1M	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Aragonita	-35.32	4.39
7	B4-1/2M	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Aragonita	-32.91	4.27
8	B4-1/3M	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Aragonita	-34.53	3.94
9	B-4-3-1/M1	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Calcita magnésiana	-36.76	5.06
10	B-4-3-1/M2	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Aragonita	-34.62	4.77
11	B-4-3-1/M3	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Aragonita	-35.67	4.71
12	B-4-3-1/M4	Cuenca de Guaymas	Matriz micrítica	Aragonita	-36.73	4.98
13	B-4-3-1/C1	Cuenca de Guaymas	Cemento esparítico	Aragonita	-32.52	4.34
14	B-4-3-1/C2	Cuenca de Guaymas	Cemento esparítico	Aragonita	-35.32	4.74
15	B-4-3-1/C3	Cuenca de Guaymas	Cemento esparítico	Aragonita	-36.42	4.91
16	B-4-3-1/CI	Cuenca de Guaymas	Intraclasto	Aragonita	-30.81	4.66
17	B-4-3-1/V	Cuenca de Guaymas	Fractura rellena de calcita	Aragonita	-38.34	4.06
18	Fm	Cuenca de Guaymas	Matriz dentro de la concha de bivalvo	Aragonita	-33.6	4.71
19	F	Cuenca de Guaymas	Concha de bivalvo externa	Aragonita	0.01	4.28
20	F2	Cuenca de Guaymas	Concha de bivalvo interna	Aragonita	-12.2	3.88
21	SCL	Cuenca de San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita		18.6
22	SCL	Cuenca de San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita		16.5

Posterior a la recolección de datos, se graficaron los valores obteniendo la siguiente gráfica (figura 22). Como se puede observar, la mayoría de los valores confluyen en un espacio específico. Los valores con tendencia positiva, solo fueron dos mediciones que pertenecen a la concha de bivalvo analizada, de la Cuenca de Guaymas.



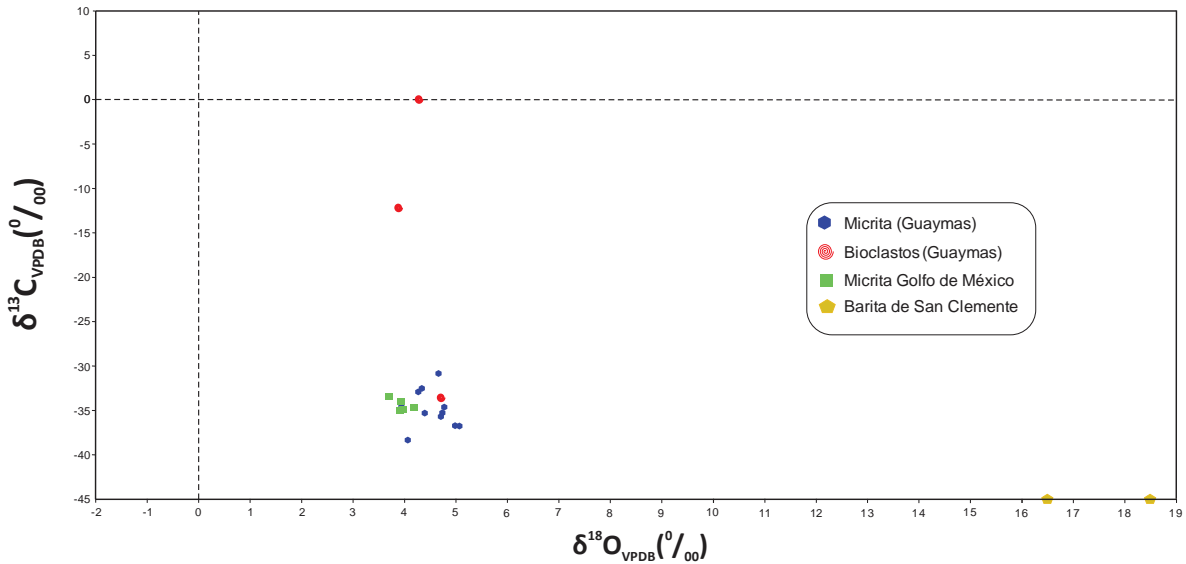


Fig. 22 – Gráfica  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta^{13}\text{C}$ , que contiene muestras de carbonatos de las cuencas del Golfo de México, Guaymas y San clemente.

### 3.4. Isótopos de azufre

Se realizaron un total de siete mediciones de las cuales, seis fueron de barita de la Cuenca de San Clemente (barita relleno de fracturas) y una en pirita framboidal de la Cuenca de Guaymas (mudstone con fragmentos de conchas de bivalvos). Para el Golfo de México, las muestras objeto de este estudio contenían muy poca barita, lo que imposibilitó obtener medición alguna. Sin embargo, como referencia, se tomaron un par de valores del trabajo de Feng & Roberts (2011). Los resultados se enumeran en la Tabla 6.

Tabla 6.- Valores obtenidos para muestras de San Clemente y Guaymas obtenidas en el presente trabajo. Los valores del Golfo de México, fueron tomados del trabajo de Feng & Roberts (2011).

#	Nombre	Localidad	Descripción petrográfica de la muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$
1	SCL1	San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita	41.6
2	SCL2	San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita	41.3
3	SCL3	San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita	41.5
4	SCL4	San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita	41.8
5	B2-1	San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita	42.9
6	B2-2	San Clemente	Fractura rellena de barita	Barita	39.9
7	Big 4-1	Guaymas	Framboide de pirita	Pirita	-15.7
8	MC853	Golfo de México	Nódulo de barita de chimenea	Barita	41.1
9	MC929	Golfo de México	Nódulo de barita de chimenea	Barita	40.5

Los valores de la barita de San Clemente tienen valores positivos muy similares entre sí, variando entre 39.9 y 42.9 ‰. El valor negativo (-15.7 ‰), pertenece a la pirita framboidal de la Cuenca de Guaymas. Para visualizar la variación de ambos resultados, se graficaron tomando como referencia la curva de variación secular del  $\delta^{34}\text{S}$  con relación al tiempo. En el gráfico (Figura 23), el tiempo geológico sirve sólo como referencia y la posición de las muestras no guarda ninguna relación con la edad, ya que este método no es de datación. Así mismo, debido a que la variación es mínima, de engloban los resultados en un solo símbolo.

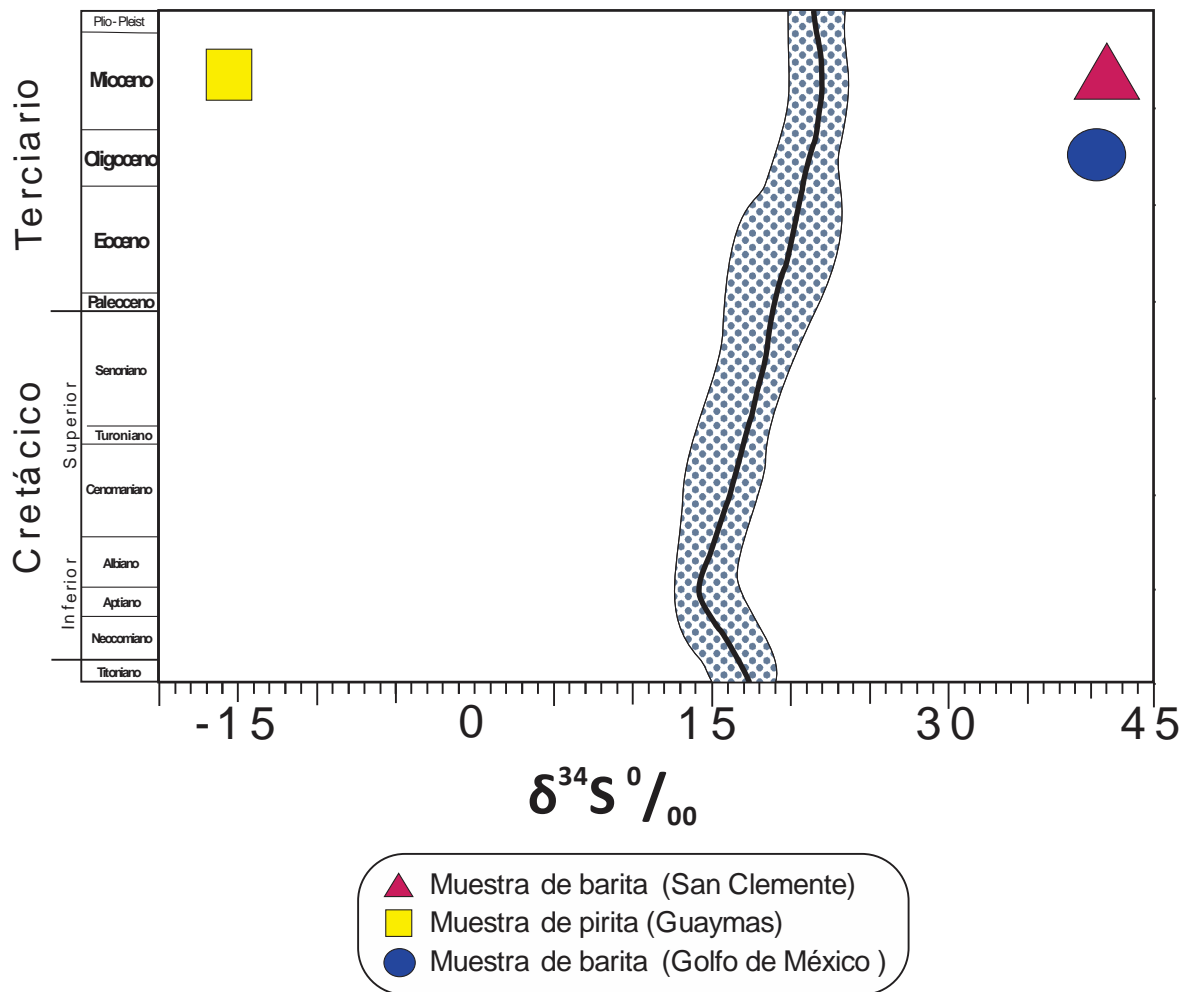


Fig. 23 – Gráfico que muestra parte de la curva secular de la variación del  $\delta^{34}\text{S}$  a lo largo del tiempo geológico. La línea gruesa es la mejor estimación para los valores  $\delta^{34}\text{S}$  de sulfato mineral en equilibrio con el sulfato del agua del océano mundial en dicha fecha. El área sombreada es la mejor estimación de la incertidumbre de dicha curva. Los resultados de San Clemente se englobaron en un solo símbolo, así como los del Golfo de México. Estos últimos fueron tomados del trabajo de Feng & Roberts (2011).

## 4. Discusión

### 4.1 Características morfológicas y sedimentológicas

El origen de los depósitos autigénicos ha sido objeto de diversos estudios que exponen las posibles causas de su formación. La controversia en Guaymas se centra en el hecho de que cerca de dichos depósitos se encuentran fuentes de fluido hidrotermal, que aportan bario proveniente de fuentes profundas (Revelle and Emery, 1951, Lonsdale, 1979). Sin embargo, trabajos como el de Torres et al. (2003), comparan el mecanismo en que precipita la barita en márgenes continentales actuales, con los depósitos de barita estratiforme paleozoicos, lo que sugiere un origen a través de ventilas frías de metano, que remueve el bario de su lugar de origen (orígenes tales como rocas del basamento o sedimentos profundos ricos en bario), lo que da lugar a la forma en que se presenta la barita formas tales como nódulos, que muestran el retrabajo al que estuvieron sometidos debido al transporte de la fuente, hacía el lugar de deposición.

Los depósitos antes descritos (barita estratiforme producto de filtraciones frías de metano) se encuentran en todas las cuencas que fueron objeto del presente trabajo. El mecanismo se reproduce en tres ejemplos objeto de esta tesis. Dicho mecanismo consiste en fallamiento que afecta a toda la columna estratigráfica, lo que facilita el ascenso de fluidos ricos en metano y bario, entre otros elementos. Las variaciones que se presentan entre los depósitos estudiados son en morfología y mineralogía. Aunque no son grandes variaciones, sí se pueden identificar. En el Golfo de México, los depósitos de carbonatos autigénicos son abundantes, según se recoge del trabajo de Sassen et al. (2004). La barita que se encontró en la muestra usada para ésta tesis se presentó en hábito tabular y en cantidades muy pequeñas junto con cantidades pequeñas de pirita framboidal. Según Canet et al. (2006), los carbonatos autigénicos del Golfo de México se presentan de dos maneras distintas: en concreciones o en capas. Las concreciones aparecen cerca de la interfaz agua-sedimento y muestran una gran porosidad. Las capas aparecen en forma de carpetas que cubren el piso oceánico y su porosidad es menor. La porosidad mayor en el primer ejemplo puede responder a que a través de ese tipo de carbonatos se filtran los fluidos producto de las filtraciones frías de metano. Por otra parte, los carbonatos que litifican en forma de carpetas, desarrollan una especie de pavimento que cubre lodos pelágicos y hemipelágicos en áreas con poca influencia de filtraciones frías de metano, lo que reduce su porosidad al no tener fluidos que pasen a través de dichos sedimentos.

Los carbonatos autigénicos de la cuenca de Guaymas, por otra parte, a pesar de estar relativamente cercanos a fuentes hidrotermales, los resultados isotópicos descartan por completo la influencia de fluidos hidrotermales en la deposición de la barita. Teniendo en cuenta dichos datos isotópicos de la Cuenca del Golfo de México las variaciones son pocas y en general están relacionados a depósitos autigénicos de cuencas de márgenes pasivos (Naehr et al., 2007). Una de las muestras, pertenecientes a la Cuenca de Guaymas (BIG-4-1) contaba con un molusco bivalvo bien preservado. La característica distintiva es que la calcita presente en forma de micrita esta empobrecida en  $^{13}\text{C}$ , además de contener también pirita framboidal diseminada y barita fibrosa relleno de fracturas y cavidades. El valor más bajo obtenido para los isótopos de  $^{13}\text{C}$ , fue de  $-38.3\text{‰}$  y en promedio, los valores para los carbonatos arrojan un resultado promedio de  $-31.9\text{‰}$ . Este empobrecimiento es evidencia de un origen relacionado al metano; de hecho, los carbonatos empobrecidos en  $^{13}\text{C}$  son una característica general de los depósitos formados en ventilas frías (Canet et al., 2014).

Finalmente, los carbonatos autigénicos de la Cuenca de San Clemente presentan características similares con relación a la mineralogía y ocurrencia de carbonatos autigénicos de las cuencas antes descritas. La mineralogía de los sedimentos recolectados es en su mayoría calcita, y la barita que se encuentra es tabular y rellena fracturas y cavidades. También se puede encontrar en nódulos.

#### 4.2 Características geoquímicas

Los valores para isótopos estables de las muestras de las cuencas objeto de esta tesis, en general coinciden entre sí. En el caso de los valores de isótopos estables de C/O, para la Cuenca del Golfo de México, el valor máximo de  $\delta^{13}\text{C}$  es de  $-33.44\text{‰}$ , el mínimo de  $-34.99\text{‰}$  y el promedio es de  $-34.39\text{‰}$ . Para el  $\delta^{18}\text{O}$ , el valor máximo es de  $4.18\text{‰}$ , el mínimo de  $3.69\text{‰}$  y el promedio es de  $3.93\text{‰}$ . Para la Cuenca de Guaymas, el valor máximo de  $\delta^{13}\text{C}$  es de  $0.01\text{‰}$ , el mínimo de  $-38.34\text{‰}$  y el promedio es de  $-31.05\text{‰}$ . Para el  $\delta^{18}\text{O}$ , el valor máximo es de  $5.06\text{‰}$ , el mínimo de  $3.88\text{‰}$  y el promedio es de  $4.51\text{‰}$ .

Si comparamos éstos valores con las cuencas de Wagner, localizada en la parte norte del Golfo de California (Con promedios de  $\delta^{13}\text{C} = -27.3\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 3.7\text{‰}$ ) (Canet et al., 2013) y las localidades de Chapopote Knoll y Green Canyon en el Golfo de México (Con promedios de  $\delta^{13}\text{C} = -29.8\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 4.1\text{‰}$ ) (Canet et al., 2006), observaremos que las

variaciones son mínimas. Cabe mencionar que ambos ejemplos que sirvieron de comparación, son localidades en las que la deposición de minerales autigénicos está relacionada a filtraciones frías de metano.

El empobrecimiento en  $\delta^{13}\text{C}$  en carbonatos es un rasgo común en las filtraciones frías (Sassen et al., 2004; Greinert et al., 2002; Han et al., 2004; Canet et al., 2006) y son reflejo de la oxidación anaeróbica del metano (AOM) (Valentine and Reeburg, 2000), lo que propicia que la deposición de carbonatos sea posible, liberando también sulfuro que al reaccionar con el Fe producto de los sedimentos detríticos, precipita en forma de pirita (Peckmann et al., 2001). En las muestras C-5 (Golfo de México) y BIG 4-1 (Golfo de California) se observa la pirita framboidal, textura que sugiere que, mediante actividad bacteriana (sulfato-reducción), fue como precipitó esta pirita (Love, 1962).

Los valores promedio del  $\delta^{18}\text{O}$  (3.77‰) en carbonatos de las cuencas estudiadas, sugieren que los fluidos que acompañan al metano en estas cuencas tienen un componente de agua basal. Los resultados obtenidos para las muestras antes descritas sugieren que el proceso de sulfato-reducción se llevó a cabo dentro de los sedimentos alrededor de las ventilas frías de metano. Los análisis de isótopos de azufre para la barita autigénica de la Cuenca de San Clemente arrojan un valor promedio de 41.6‰. Estos valores se pueden comparar con los resultados obtenidos por Canet et al. (2013), en los cuales, el valor de las muestras obtenidas para la barita de las cuencas de Wagner y Consag (Golfo de California) van de 38.2 a 44.18 ‰. Si comparamos los valores obtenidos por Canet et al. (2013), con los obtenidos en el presente trabajo, veremos que la variación es pequeña entre ambos trabajos, y además los valores son más altos que los valores del agua de mar actual (14.8 a 23.6 ‰). Este hecho indica que el anión sulfato que se combinó con el bario para formar la barita fue sulfato residual producto de la reducción microbiana en un sistema semicerrado para sulfato.

En cuanto a la isotopía de Sr, para la Cuenca de San Clemente tenemos que la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  arroja un resultado muy distinto en comparación con la Cuenca de Guaymas. Para los carbonatos de Guaymas, la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  va de 0.709179 a 0.709238, valores muy cercanos al del agua marina actual (0.70916; Palmer y Edmon, 1988). El valor de dicha relación para la muestra de carbonato de San Clemente es de 0.708723, el valor más bajo de todas las muestras analizadas. Este dato coincide con el del agua de mar del Mioceno, que es la época donde comienza el tectonismo tipo *Basin and Range* que da lugar a la formación de cuencas en la Provincia Borderland, y que perdura hasta el Plioceno (Vedder, 1987). Comparando los valores de las muestras de

Guaymas con el valor del agua de mar actual (0.70916; Palmer y Edmon, 1988) y agua proveniente de ventilas hidrotermales en la misma Cuenca de Guaymas (0.705277; Piepgras y Wasserburg, 1985), el valor de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la Cuenca de San Clemente, se interpreta como el valor que tenía el agua de mar en el Mioceno. Por lo tanto, se excluye alguna otra fuente que pudiera haber contaminado la muestra para haber obtenido un valor distinto. Se puede concluir, por lo tanto, los minerales autigénicos de San Clemente se depositaron durante el Mioceno, sin ninguna influencia de actividad hidrotermal, que debería tener una firma aún más baja. Como dato adicional, la Cuenca de Consag reporta un valor promedio en una matriz de carbonato de 0.709204 y la Cuenca de Wagner en muestreo realizado en baritas, un valor promedio de 0.709556 (Canet et al., 2013). Canet et al. (2013) interpretan que el Sr presente en carbonatos y barita es radiogénico, pudiendo provenir de fuentes tales como el relleno clástico de éstas cuencas o hasta del propio basamento continental, excluyendo completamente el Sr proveniente de ventilas hidrotermales, toda vez que su firma no se encontró en las muestras, del mismo modo como sucede en el presente trabajo. En la figura 24 se muestran los valores obtenidos en el presente trabajo

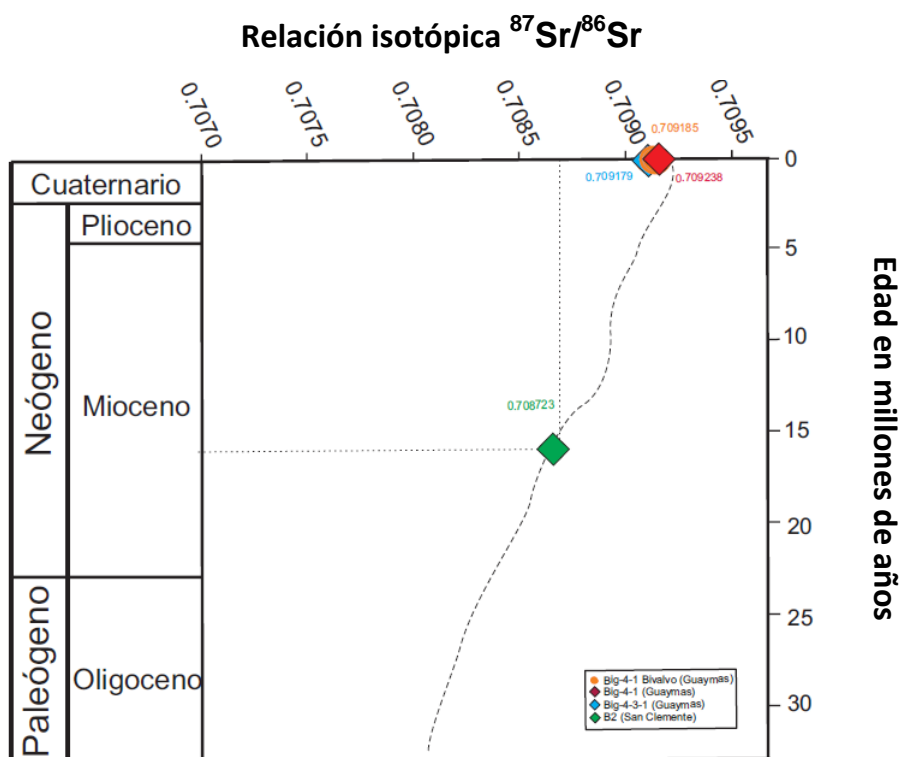


Fig. 24. – Gráfico que muestra una parte de la curva de la variación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a lo largo del tiempo geológico. Las 4 muestras pertenecen a carbonatos. Tres muestra pertenecen a la Cuenca de Guaymas, incluyendo una de un bivalvo, y se sitúan en el presente. La muestra restante pertenece a la Cuenca de San Clemente y presenta un valor coincidente con el valor de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del Mioceno.

### 4.3 Modelo conceptual de deposición de los minerales autigénicos en las Cuencas de Guaymas y San Clemente

La mayoría de las muestras fueron tomadas de zonas cercanas a filtraciones frías de metano. La textura de las muestras, así como su composición, reflejan el ascenso a través de filtraciones frías de metano. Son de gran relevancia las similitudes entre las muestras objeto de la presente tesis, y los valores isotópicos de C/O, S y Sr, obtenidos de muestras que se estudiaron de los depósitos antiguos descritos en el capítulo 1.4.1 .- *Yacimientos de barita estratiforme*. La manera en la que se depositó la barita estratiforme coincide con la manera en la que se deposita actualmente. Sedimentos ricos en bario enterrados, que gracias a fallamientos, ascienden fluidos ricos en metano y bario a la superficie a través de filtraciones, y que reaccionan con el sulfato del agua de mar para formar barita, que se deposita de manera masiva a lo largo del lecho marino y cerca de dichas filtraciones. Es, en general, el modelo conceptual con el cual se depositan los minerales autigénicos como la barita, actualmente, y que refleja el mecanismo con el cual se depositaron los yacimientos antiguos que, además, son los más grandes conocidos.

Para el caso de San Clemente, de acuerdo a la figura 25, podemos observar el ascenso de fluidos a través del relleno sedimentario, tomando bario tanto del basamento cristalino, como de los depósitos aluviales que provienen de la costa. El resultado es la deposición de barita de manera masiva y formando brechas.

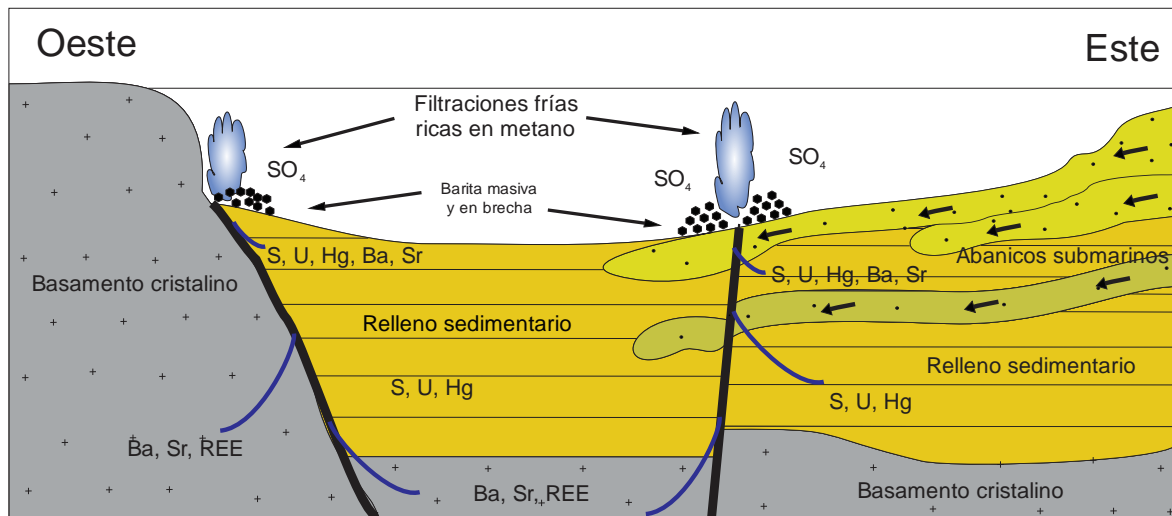


Fig. 25. – Modelo propuesto para la deposición de barita en la cuenca San Clemente. Tomada y modificada del trabajo de Hein et al (2007).

Para el caso de la Cuenca de Guaymas, de acuerdo a la figura 26, el ascenso de los fluidos ricos en metano y bario, es a través de fallas. Sin embargo, en este caso, tenemos cerca los *sills* sinsedimentarios, producto del ascenso de magma que proviene del *rift* meso-oceánico.

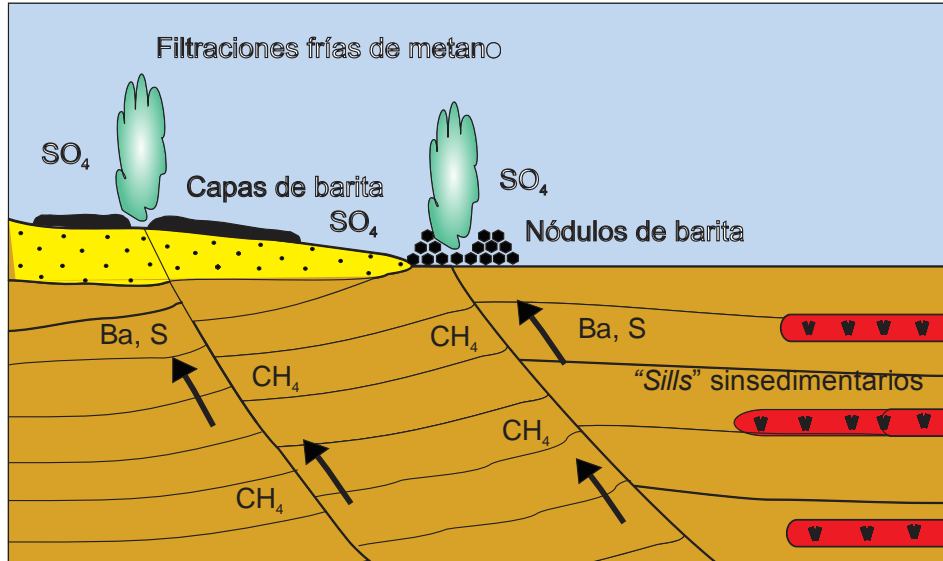


Fig. 26. – Modelo propuesto para la deposición de barita en la cuenca de Guaymas, Sonora.

Finalmente, la cuenca del Golfo de México, que se tomó como comparativa para el presente trabajo, el mecanismo predominante para el ascenso de fluidos ricos en metano y bario, es el fallamiento provocado por el intenso diapirismo al que esta cuenca está expuesta (Fig. 27). En este caso, el aporte de bario es principalmente producto de los sedimentos más antiguos.

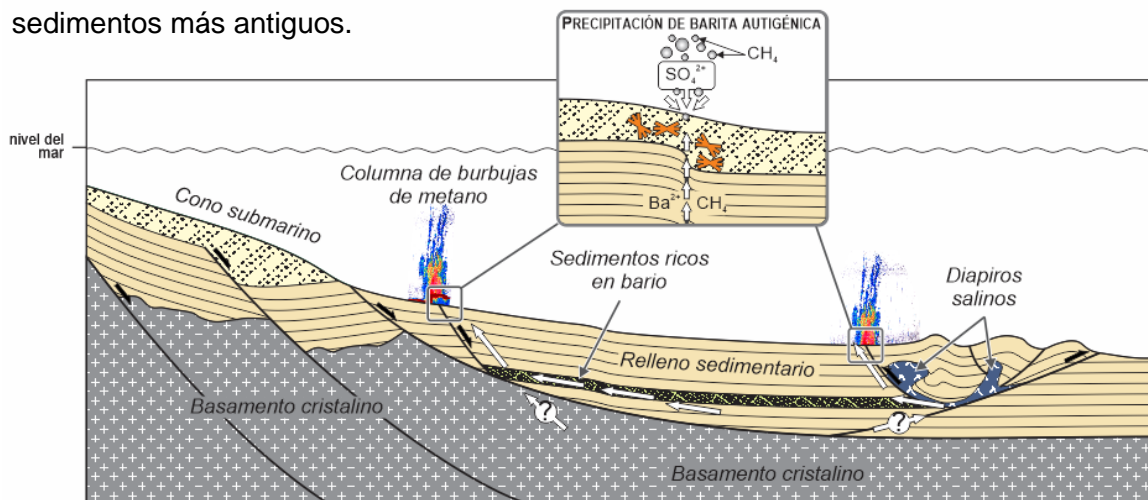


Fig. 27. – Modelo propuesto para la deposición de barita en la cuenca del Golfo de México. Tomada y modificada del trabajo de Canet et al (2013).



## 5. Conclusiones

- Todas las muestras descritas y analizadas en el presente trabajo corresponden a minerales que se depositaron autigénicamente en sus respectivas cuencas. Su composición mineralógica e isotópica, así como su textura, refuerzan ésta afirmación. Todas se interpretan cómo producto de filtraciones frías de metano, en donde elementos como el Ba y Sr provienen de una fuente radiogénica, producto del intercambio iónico de los fluidos ricos en metano que ascienden a través de los sedimentos depositados sobre la corteza marina, así como de la interacción de los mismos fluidos con el basamento de dichas zonas.
- La composición isotópica del S en barita asociada con pirita framboidal y con carbonatos evidencia procesos donde la actividad bacteriana reduce el sulfato del agua de mar. La sulfato-reducción deriva en el enriquecimiento del isótopo pesado de  $\delta^{34}\text{S}$ , que se aprecia en los resultados obtenidos en el presente trabajo.
- Los valores isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  evidencian el origen relacionado a las filtraciones frías de metano, y que, además, el origen de dicho carbono se puede interpretar que el metano es la fuente primaria para los carbonatos estudiados.
- Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  reflejan la temperatura a la cual se depositaron los carbonatos analizados. En general, se interpretan los valores obtenidos como los valores típicos de filtraciones frías de metano.
- Para el caso particular de la barita, se determina que el mecanismo para su deposición es el siguiente: el Ba se concentra en fluidos reductores durante su circulación a través de los sedimentos de la cuenca, asciende a través de fracturas, hacia la superficie marina, donde, al alcanzar el agua marina (de poro), enriquecida en sulfato, precipita en el fondo marino. La forma en la que se deposita varía de acuerdo a las condiciones antes descritas, pudiéndose encontrar en nódulos o carpetas que se extienden sobre la superficie.
- Para el valor más bajo de la relación isotópica de  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ , que corresponde a la Cuenca de San Clemente, la interpretación que se da para dicho valor, es que el estroncio que asciende a través de las fallas que permiten el ascenso de fluidos,

proviene del basamento cristalino. Esta suposición se refuerza debido a que la potencia del relleno sedimentario en dicha cuenca no es tan potente, lo que restringe el aporte de bario y estroncio. Dichos sedimentos ( del neógeno), aportan en menor medida ambos elementos.

## 6. Referencias

- Angelier, J., Colletta, B., Chorowicz, J., Ortlieb, L., & Rangin, C. (1981). Fault tectonics of the Baja California Peninsula and the opening of the Sea of Cortez, Mexico. *Journal of Structural Geology*, 3(4), 347-357.
- Aragón-Arreola, M., & Martín-Barajas, A. (2007). Westward migration of extension in the northern Gulf of California, Mexico. *Geology*, 35(6), 571-574.
- Atwater, T. (1970). Implications of plate tectonics for the Cenozoic tectonic evolution of western North America. *Geological Society of America Bulletin*, 81(12), 3513-3536.
- Barry, J. P., Greene, H. G., Orange, D. L., Baxter, C. H., Robison, B. H., Kochevar, R. E., ... & McHugh, C. M. (1996). Biologic and geologic characteristics of cold seeps in Monterey Bay, California. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 43(11-12), 1739-1757.
- Binder Jr, G. G., Carlton, L. A., & Garrett, R. L. (1981). Evaluating barite as a source of soluble carbonate and sulfide contamination in drilling fluids. *Journal of Petroleum Technology*, 33(12), 2-371.
- Bohrmann, G., & Schenck, S. (2004). RV SONNE cruise report SO174, OTEGA II, Balboa- Corpus Christi- Miami (1 October- 12 November, 2003). GEOMAR report, 117, 130.
- Borowski, W. S., Hoehler, T. M., Alperin, M. J., Rodriguez, N. M., & Paull, C. K. (2000). Significance of anaerobic methane oxidation in methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrates. *NASA Ames Research Center*, 87.
- Brobst, D. A., 1958, "Barite Resources of the United States," Bulletin 1072-B, US Geological Survey, pp 67-130.
- Brobst, D. A., 1970, "Barite: World Production, Reserves, and Future Prospects." Bulletin 1321, US Geological Survey, 46 pp.
- Buggisch, W., & Krumm, S. (2005). Palaeozoic cold seep carbonates from Europe and North Africa—an integrated isotopic and geochemical approach. *Facies*, 51(1), 566-583.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F., & Otto, J. B. (1982). Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10(10), 516-519.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Escobar-Briones, E., Mortera-Gutiérrez, C., Lozano-Santa Cruz, R., Linares, C., Cienfuegos, E. y Morales-Puente, P. 2006. Mineralogical and geochemical characterization of hydrocarbon seep sediments from the Gulf of Mexico: *Marine and Petroleum Geology*, 23, 605–619.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Dando, P.R., Vázquez-Figueroa, V., Shumilin, E., Birosta, E., Sánchez, A., Robinson, C.J., Camprubí, A. y Tauler, E. 2010. Discovery of massive gas

- seepage along the Wagner Fault, Northern Gulf of California: *Sedimentary Geology*, 228, 292–303.
- Canet, C., Anadón, P., González-Partida, E., Alfonso, P., Rajabi, A., Pérez-Segura, E., & Alba-Aldave, L. A. (2014). Paleozoic bedded barite deposits from Sonora (NW Mexico): evidence for a hydrocarbon seep environment of formation. *Ore Geology Reviews*, 56, 292-300.
- Carriquiry, J. D., Sánchez, A., & Camacho-Ibar, V. F. (2001). Sedimentation in the northern Gulf of California after cessation of the Colorado River discharge. *Sedimentary Geology*, 144(1-2), 37-62.
- Clark, S. H. B., Gallagher, M. J., & Poole, F. G. (1990). World barite resources: a review of recent production patterns and a genetic classification. *Institution of Mining and Metallurgy Transactions. Section B. Applied Earth Science*, 99.
- Clark, S. H., Poole, F. G., & Wang, Z. (2004). Comparison of some sediment-hosted, stratiform barite deposits in China, the United States, and India. *Ore Geology Reviews*, 24(1), 85-101.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., & Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.
- Coplen, T. B. (1988). Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 72(4), 293-297.
- Coplen, T. B., Brand, W. A., Gehre, M., Gröning, M., Meijer, H. A., Toman, B., & Verkouteren, R. M. (2006). New guidelines for  $\delta^{13}\text{C}$  measurements. *Analytical Chemistry*, 78(7), 2439-2441.
- Delgado-Argote, L. A. (2000). Evolución tectónica y magmatismo Neógeno de la margen oriental de Baja California central (Doctoral dissertation, Ph. D. thesis, 175 pp., Univ. Nac. Auto. de Mexico, Mexico, DF).
- DeMets, C. (1995). A reappraisal of seafloor spreading lineations in the Gulf of California: Implications for the transfer of Baja California to the Pacific Plate and estimates of Pacific-North America motion. *Geophysical Research Letters*, 22(24), 3545-3548.
- Dunham, R. J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional textures.
- Einsele, G. (1985). Basaltic sill-sediment complexes in young spreading centers: Genesis and significance. *Geology*, 13(4), 249-252.
- Einsele, G. (1986). Interaction between sediments and basalt injections in young Gulf of California-type spreading centers. *Geologische Rundschau*, 75(1), 197-208.
- Emery, K. O. (1960). The sea off southern California, a modern habitat of petroleum.
- Emiliani, C. (1955). Pleistocene temperatures. *The Journal of Geology*, 63(6), 538-578.
- Epstein, S., & Mayeda, T. (1953). Variation of  $\text{O}^{18}$  content of waters from natural sources. *Geochimica et cosmochimica acta*, 4(5), 213-224.
- Ferrari, L., López-Martínez, M., Orozco-Esquivel, T., Bryan, S. E., Duque-Trujillo, J., Lonsdale, P., & Solari, L. (2013). Late Oligocene to Middle Miocene rifting and synextensional magmatism in the

southwestern Sierra Madre Occidental, Mexico: The beginning of the Gulf of California rift. *Geosphere*, 9(5), 1161-1200.

- Feng, D., & Roberts, H. H. (2011). Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(1-2), 89-99.
- Galloway, W. E. (2008). Depositional evolution of the Gulf of Mexico sedimentary basin. *Sedimentary basins of the world*, 5, 505-549.
- Giesemann, A., Jäger, H. J., Norman, A. L., Krouse, H. R., & Brand, W. A. (1994). Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 66(18), 2816-2819.
- Gilmour, C. C., Elias, D. A., Kucken, A. M., Brown, S. D., Palumbo, A. V., Schadt, C. W., & Wall, J. D. (2011). Sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 77(12), 3938-3951.
- Greinert, J., Bollwerk, S. M., Derkachev, A., Bohrmann, G., & Suess, E. (2002). Massive barite deposits and carbonate mineralization in the Derugin Basin, Sea of Okhotsk: precipitation processes at cold seep sites. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1), 165-180.
- Hamilton, W. (1961). Origin of the Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin*, 72(9), 1307-1318.
- Han, X., Suess, E., Sahling, H., & Wallmann, K. (2004). Fluid venting activity on the Costa Rica margin: new results from authigenic carbonates. *International Journal of Earth Sciences*, 93(4), 596-611.
- Hanor, J. S. (1968). Frequency distribution of compositions in barite-celestite series. *American Mineralogist*, 53(7-8), 1215.
- Hanor, J.S. (2000). Barite-celestine geochemistry and environments of formation. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry – Sulfate Minerals* (Eds C.N. Alpers, J.L. Jambor and D.K. Nordstrom), 40, pp. 193–275. Mineralogical Society of America, Washington, D.C
- Hein, J. R., Zierenberg, R. A., Maynard, J. B., & Hannington, M. D. (2007). Barite-forming environments along a rifted continental margin, Southern California Borderland. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(11), 1327-1349.
- Hodell, D. A., Mead, G. A., & Mueller, P. A. (1990). Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 80(4), 291-307.
- Hoefs, J., Henneke, E., Luther, G.W., De Lange, G.J., 1997. Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the Eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica*, Vol. 61, No. 2, pp, 307-321.

- Howell, D. G., Crouch, J. K., Greene, H. G., McCulloch, D. S., & Vedder, J. G. (1980). Basin development along the late Mesozoic and Cainozoic California margin: a plate tectonic margin of subduction, oblique subduction and transform tectonics. *Sedimentation in oblique-slip mobile zones*, 4, 43-62.
- Jewell, P. W., 2000, Bedded barite in the geologic record, in C. R. Glenn, J. Lucas, and L. Prevot, editors., *Marine authigenesis: from global to microbial: SEPM Special Publication 66*. p. 147-161.
- Joye, S. B., Boetius, A., Orcutt, B. N., Montoya, J. P., Schulz, H. N., Erickson, M. J., & Lugo, S. K. (2004). The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology*, 205(3), 219-238.
- 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.
- Lonsdale, P. (1979). A deep-sea hydrothermal site on a strike-slip fault. *Nature*, 281, 531-534.
- Lonsdale, P. (1989). *Geology and tectonic history of the Gulf of California. The eastern Pacific Ocean and Hawaii*: Boulder, Colorado, Geological Society of America, *Geology of North America*, v. N, 499-521.
- Love, L. G. (1962). Biogenic primary sulfide of the Permian Kupferschiefer and Marl Slate. *Economic Geology*, 57(3), 350-366.
- Luyendyk, B. P., Gans, P. B., & Kamerling, M. J. (1998). <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar geochronology of southern California Neogene volcanism.
- MacDonald, I. R., Bohrmann, G., Escobar, E., Abegg, F., Blanchon, P., Blinova, V., ... & Heeschen, K. (2004). Asphalt volcanism and chemosynthetic life in the Campeche Knolls, Gulf of Mexico. *Science*, 304(5673), 999-1002.
- Martin-Barajas, A., & Delgado-Argote, L. (1995). *Inventario de Recursos Minerales del Estado de Baja California*. Cap, 2, 20-77.
- Maynard, J. B., and Okita, P. M., 1991, Bedded barite deposits in the United States, Canada, Germany and China: two major types based on tectonic setting: *Economic Geology*, v. 86, no. 2 p. 364-376.
- Maynard, J. B., Morton, J., Valdes-Nodarse, E. L., & Diaz-Carmona, A. (1995). Sr isotopes of bedded barites; guide to distinguishing basins with Pb-Zn mineralization. *Economic Geology*, 90(7), 2058-2064.
- McCrea, J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 849-857.
- Michaud, F., Calmus, T., Royer, J. Y., Sosson, M., Bandy, B., Mortera-Gutiérrez, C., ... & Bourgois, J. (2007). Right-lateral active faulting between southern Baja California and the Pacific plate: The Tosco-Abreojos fault. *Geological Society of America Special Papers*, 422, 287-300.

- Moore, D. G., & Buffington, E. C. (1968). Transform faulting and growth of the Gulf of California since the late Pliocene. *Science*, 161(3847), 1238-1241.
- Moore, D. G. (1969). Reflection profiling studies of the California continental borderland: structure and Quaternary turbidite basins. *Geological Society of America Special Papers*, 107, 1-136.
- Morán-Zenteno, D. J. (1984). *Geología de la República Mexicana*. [Geology of the Mexican Republic] Instituto de Estadística Geografía e Informática (INEGI) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Mexico City.
- Naehr, T. H., Stakes, D. S., & Moore, W. S. (2000). Mass wasting, ephemeral fluid flow, and barite deposition on the California continental margin. *Geology*, 28(4), 315-318.
- Naehr, T. H., Eichhubl, P., Orphan, V. J., Hovland, M., Paull, C. K., Ussler, W., ... & Greene, H. G. (2007). Authigenic carbonate formation at hydrocarbon seeps in continental margin sediments: a comparative study. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(11), 1268-1291.
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The Journal of Chemical Physics*, 51(12), 5547-5558.
- Ortega-Osorio, A., & Páez-Osuna, F. (1989). Composición geoquímica y mineralógica de los depósitos hidrotermales de la Dorsal del Pacífico Mexicano (21 N) y la Cuenca de Guaymas. *Geofísica Internacional*, 28(4).
- Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1988. The strontium Budget of the modern ocean. *Earth and planetary Science Letters*, 92, 11-26.
- Papke, K. G. (1984). *Barite in Nevada*. Nevada Bureau of Mines & Geology, University of Nevada, Reno.
- Paull, C. K., Ussler, W., Peltzer, E. T., Brewer, P. G., Keaten, R., Mitts, P. J., ... & Perez, M. E. (2007). Authigenic carbon entombed in methane-soaked sediments from the northeastern transform margin of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(11), 1240-1267.
- Peckmann, J., Reimer, A., Luth, U., Luth, C., Hansen, B. T., Heinicke, C., ... & Reitner, J. (2001). Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 177(1-2), 129-150.
- Peckmann, J., & Thiel, V. (2004). Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 205(3), 443-467.
- Peter, J. M., Peltonen, P., Scott, S. D., Simoneit, B. R. T., & Kawka, O. E. (1991). <sup>14</sup>C ages of hydrothermal petroleum and carbonate in Guaymas Basin, Gulf of California: implications for oil generation, expulsion, and migration. *Geology*, 19(3), 253-256.
- Piegras, 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.

- Pindell, J., & Dewey, J. F. (1982). Permo-Triassic reconstruction of western Pangea and the evolution of the Gulf of Mexico/Caribbean region. *Tectonics*, 1(2), 179-211.
- Pindell, J. L. (1985). Alleghenian reconstruction and subsequent evolution of the Gulf of Mexico, Bahamas, and Proto-Caribbean. *Tectonics*, 4(1), 1-39.
- Pindell, J. L. (1994). Evolution of the Gulf of Mexico and the Caribbean. *Caribbean geology: an introduction*, 13-39.
- Poole, F.G., and Madrid, R.J., 1988, Allochthonous Paleozoic eugeoclinal rocks of the Barita de Sonora mine area, central Sonora, México: in Rodríguez-Torres, ed., El Paleozoico de la región central del Estado de Sonora: Libroto Guía de la Excursión Geológica para el Segundo Simposio sobre la Geología y Minería del Estado de Sonora, Excursiones de Campo, Universidad Nacional Autónoma de México, Hermosillo, Sonora, p. 32-41.
- Poole, F. G., and Emsbo P., Physical, chemical, and isotopic characteristics of stratiform barite deposits in marine rocks of Western North America, Geological Society of America Abstracts with Programs, 32 (7) (2000), p. A-50
- Reeburgh, W. S. (1983). Rates of biogeochemical processes in anoxic sediments. *Annual review of earth and planetary Sciences*, 11(1), 269-298.
- Revelle, R., Emery, K.O., 1951. Barite concretions from th ocean floor. Bulletin of the Geological Society of America 62, 707-714
- Revesz, K. M., Landwehr, J. M., & Keybl, J. (2001). *Measurement of delta13C and delta18O Isotopic Ratios of CaCO3 Using a Thermoquest Finnigan GasBench II Delta Plus XL Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometer With Application to Devils Hole Core DH-11 Calcite* (No. USGS-01-257). GEOLOGICAL SURVEY RESTON VA.
- Révész, K. M., & Landwehr, J. M. (2002).  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotopic composition of  $\text{CaCO}_3$  measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry: statistical evaluation and verification by application to Devils Hole core DH-11 calcite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(22), 2102-2114.
- Rohling, E. J., & Cooke, S. (1999). Stable oxygen and carbon isotopes in foraminiferal carbonate shells. In *Modern foraminifera* (pp. 239-258). Springer, Dordrecht.
- Rye, R.O., Ohmoto, H. 1974. Sulfur and Carbon Isotopes and Ore Genesis: A Review. *Economic Geology*, vol. 69, 826-842 pp.
- Salvador, A. (1987). Late Triassic-Jurassic paleogeography and origin of Gulf of Mexico basin. *AAPG Bulletin*, 71(4), 419-451.
- Sassen, R., Losh, S. L., Cathles, L., Roberts, H. H., Whelan, J. K., Milkov, A. V., ... & DeFreitas, D. A. (2001). Massive vein-filling gas hydrate: relation to ongoing gas migration from the deep subsurface in the Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology*, 18(5), 551-560.
- Sassen, R., Roberts, H.H., Carney, R., Milkov, A.V., DeFreitas, D.A., Lanoil, B., Zhang, C., 2004. Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of



- the northern Gulf Of Mexico continental slope: relation to microbial processes. *Chemical Geology* 205, 195-217.
- Sawlan, M. G. (1991). Magmatic Evolution of the Gulf of California Rift: Chapter 17: Part III. Regional Geophysics and Geology.
- Seal, R.R., Alpers, C.N., Rye, R.O. 2000. Stable Isotope Systematics of Sulfate Minerals: Mineralogical Society of America, 40, 541-602 pp.
- Smalley, P. C., Higgins, A. C., Howarth, R. J., Nicholson, H., Jones, C. E., Swinburne, N. H. M., & Bessa, J. (1994). Seawater Sr isotope variations through time: a procedure for constructing a reference curve to date and correlate marine sedimentary rocks. *Geology*, 22(5), 431-434.
- Spencer, J. E., & Normark, W. R. (1979). Tosco-Abreojos fault zone: A Neogene transform plate boundary within the Pacific margin of southern Baja California, Mexico. *Geology*, 7(11), 554-557.
- Strauss, H. (1997). The isotopic composition of sedimentary sulfur through time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132(1), 97-118.
- 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(1), 99-115.
- Torres, M.E., Bohrmann, G, Dubé, T.E., and Poole, F.G., 2003. Formation of modern and Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins. *Geology* 31, 897-900
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562-581.
- Vedder, J. G., 1987. Regional Geology and petroleum potential of the Southern California Borderland. In: Scholl, D.W., Grantz, A., Vedder, J.G. (Eds.), *Geology and Resource Potential of the Continental Margin of Western North America and Adjacent Ocean Basins-Beaufort Sea to Baja California: Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources*, Houston, TX, Earth Science Series 6, pp. 403-447.
- Watkins, J. S., MacRae, G., & Simmons, G. R. (1995). Bipolar simple-shear rifting responsible for distribution of mega-salt basins in Gulf of Mexico. In *Salt, sediments and hydrocarbons: 16th Annual Gulf Coast Section-SEPM Foundation Research Conference*, Houston, Texas (pp. 297-305).
- Whitford, D.J., Korsch, M.J. 1992. Strontium isotope studies of barites: implications for the origin of base metal mineralization in Tasmania: *Economic Geology*, Vol. 57, pp. 953-959.
- Yeats, R. S., Cole, M. R., Merschat, W. R., & Parsley, R. M. (1974). Poway fan and submarine cone and rifting of the inner southern California borderland. *Geological Society of America Bulletin*, 85(2), 293-302.