



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL AZUFRE EN  
DEPÓSITOS HIDROTERMALES SUBMARINOS DE  
LA CUENCA DE GUAYMAS, GOLFO DE  
CALIFORNIA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**LICENCIADA EN CIENCIAS DE LA  
TIERRA**

**P R E S E N T A:**

**MONTSERRAT MORENO TORRES**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. CARLES CANET MIQUEL**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2020**



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.

1. Datos del alumno

Moreno

Torres

Montserrat

55 44 69 92 05

Universidad Nacional Autónoma de

México

Facultad de Ciencias

Ciencias de la Tierra

312058113

2. Datos del tutor

Dr.

Carles

Canet

Miquel

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Teresa

Pi

Puig

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Fernando

Núñez

Useche

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Augusto Antonio

Rodríguez

Díaz

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Juan Guillermo

Munguía

Fernández

7. Datos del trabajo escrito

Geoquímica isotópica del azufre en depósitos hidrotermales submarinos de la  
Cuenca de Guaymas, Golfo de California

82 p

2020

*A Julio Moreno Torres (+), mi hermano y  
el guerrero más grande que tuve la fortuna de conocer*

## Agradecimientos institucionales

Primero me gustaría agradecer a mi asesor de tesis el Dr. Carles Canet Miquel por aceptarme como su alumna, por su incondicional apoyo, disposición y paciencia para la elaboración de este trabajo. ¡Muchas gracias Dr. Carles!

A mi jurado examinador Dra. Teresa Pi Puig, Dr. Fernando Núñez Useche, Dr. Augusto Antonio Rodríguez Díaz y Dr. Juan Guillermo Munguía Fernández por sus comentarios y correcciones para la mejora de este escrito.

De igual forma me gustaría agradecer al Dr. Fernando Núñez Useche por el apoyo brindado durante mi estancia en el Instituto de Geología, por la bibliografía, por los comentarios y siempre resolver mis dudas para el mejor desarrollo de mi tesis.

Al Dr. Augusto Antonio Rodríguez Díaz por el apoyo y supervisión durante mi servicio social y la separación de las fases minerales con azufre. Además de las facilidades otorgadas para el uso de equipos del Laboratorio de Petrografía y Microtermometría de Inclusiones Fluidas del Instituto de Geofísica.

Al Dr. Andreas Teske por recolectar las muestras y la confianza depositada en la UNAM para ser parte del proyecto "*Collaborative Research: Interactive microbial carbon, sulfur and nitrogen dynamics in Guaymas Basin hydrothermal sediments*". Además de las excelentes fotografías de la expedición.

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

A los geólogos Felipe Gil Bernal y Emmanuel Escorcía Ocampo por su trabajo en la Cuenca de Guaymas, que resulto de gran ayuda para la elaboración de este trabajo.

A la UNAM, por ser mi segunda casa desde hace 9 años, por forjarme como alumna y persona, por brindarme una gran educación dentro de sus aulas, por las experiencias académicas y personales, por darme la oportunidad de conocer a grandes personas que se convirtieron en importantes amigos.

## Agradecimientos personales

A mis padres, Juan y Adriana, mis pilares, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí, por estar en cada paso que doy, cuidándome y dándome apoyo para seguir adelante, por motivarme constantemente a alcanzar mis metas. Gracias a mi mamá por ser una mujer tan amorosa y fuerte, por cada consejo y abrazo motivándome a ser mejor. Gracias a mi papá por siempre desear y brindarme lo mejor para mi vida, por velar por mi bienestar y educación en todo momento. Es un placer ser su hija, los amo.

A mi hermano, Julio, quien me enseñó a siempre darle la cara a la adversidad y siempre luchar, sin la capacidad de hablar fuiste mi más grande mentor, mi compañero de vida, quien me enseñó a comunicarme sin la necesidad de hablar, a valorar las pequeñas cosas, a ser una persona madura y sensible, gracias por tu compañía mientras trabajaba en esta tesis, aunque ya no estarás cuando la presente. Te extraño y te amaré sin importar el tiempo que pase.

A mis amigos, pero muy en especial a mis incondicionales, mis mejores amigos, Susana, Alfredo y Rodrigo, por su amistad y lealtad, por celebrar mis victorias y acompañarme en las tristezas, por sus buenos consejos y las grandes experiencias compartidas, agradezco infinitamente haberlos conocido y que sean parte de mi vida. Los quiero.

## Tabla de contenido

Resumen .....	1
Introducción .....	2
Hipótesis.....	4
Objetivos .....	4
1.1 Objetivo general .....	4
1.2 Objetivos específicos.....	4
1. Isótopos estables.....	5
1.1 Fraccionamiento isotópico .....	5
1.2 Notación.....	7
1.3 Aplicaciones de los isótopos estables .....	7
2. Isótopos de azufre.....	9
2.1. Distribución de los isótopos de azufre en la naturaleza .....	9
2.1.1 El azufre en los sedimentos marinos.....	10
2.2 Fraccionamiento de los isótopos de azufre .....	11
3. Sistemas hidrotermales.....	13
3.1 Sistemas de filtración de fluidos submarinos .....	13
3.2 Depósitos minerales .....	15
3.3 Fluidos hidrotermales .....	16
3.4 Sistemas hidrotermales.....	16
3.4.1 Sistemas hidrotermales submarinos.....	18
3.5 Geoquímica isotópica en los sistemas hidrotermales .....	22
4. Zona de estudio .....	24
4.1. Golfo de California .....	24
4.2 Cuenca de Guaymas .....	25
4.2.1 Aspectos generales .....	25
4.2.2 El sistema de fallas de Guaymas.....	26
4.2.3 Centros de expansión en la Cuenca de Guaymas.....	27
4.2.4 Sedimentación.....	28
4.2.5 Actividad hidrotermal.....	29
4.2.6 Actividad biológica .....	33
5. Metodología.....	36
6. Resultados.....	43
6.1. Geotermometría del azufre.....	49

7. Discusión .....	51
7.1 Isótopos de azufre en la pirita .....	52
7.2 Composición isotópica de la barita.....	56
7.3 Isótopos de azufre en la esfalerita .....	59
7.4. Geotermometría isotópica .....	61
8. Conclusiones.....	63
9. Bibliografía.....	64

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Diagrama de la estructura de un átomo .....	5
<b>Figura 2.</b> Reservorios geológicos de azufre .....	10
<b>Figura 3.</b> Emanación de metano en un cold seep .....	13
<b>Figura 4.</b> Esquema de un sistema hidrotermal submarino .....	18
<b>Figura 5.</b> Localización de los sistemas hidrotermales alrededor del mundo.....	19
<b>Figura 6.</b> Chimenea blanca de la Cuenca de Guaymas.....	20
<b>Figura 7.</b> Chimenea negra.....	21
<b>Figura 8.</b> Diagrama de la composición isotópica de algunos elementos de un sistema hidrotermal .....	23
<b>Figura 9.</b> Localización geográfica, y tectónica del Golfo de California, con las principales cuencas a lo largo de este .....	24
<b>Figura 10.</b> Ubicación y estructuras tectónicas de la Cuenca Guaymas.....	27
<b>Figura 11.</b> Diversidad biológica en el fondo de la Cuenca de Guaymas .....	34
<b>Figura 12.</b> Submarino ALVIN y SENTRY .....	36
<b>Figura 13.</b> Extracción de material del fondo marino en la Cuenca Guaymas por el brazo robótico del submarino ALVIN .....	37
<b>Figura 14.</b> Ubicación de las muestras extraídas en la expedición B/O ATLANTIS, AT37-06 en la Cuenca de Guaymas, Golfo de California .....	38
<b>Figura 15.</b> Muestras estudiadas para la presente tesis .....	39
<b>Figura 16.</b> Muestreo de núcleos sedimentarios en la Cuenca Guaymas .....	40
<b>Figura 17.</b> Concentrados de minerales puros de diferentes sulfuros para el análisis isotópico del azufre.....	41
<b>Figura 18.</b> Guay 9 y Guay 11 .....	43
<b>Figura 19.</b> Histograma de distribución de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuros de la Cuenca Guaymas.....	44
<b>Figura 20.</b> Histograma de distribución de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ considerando sulfuros y sulfatos en la Cuenca Guaymas, diferenciando los minerales .....	45
<b>Figura 21.</b> Valores isotópicos de azufre en distintos sistemas de filtración de fluidos submarinos .....	46
<b>Figura 22.</b> Fraccionamiento isotópico del azufre en la formación de pirita entre $\text{SO}_4^{2-}$ y $\text{FeS}_2$ .....	47
<b>Figura 23.</b> Composición isotópica de azufre y oxígeno de barita de la Cuenca de Guaymas.....	48
<b>Figura 24.</b> Ciclo sedimentario del azufre. ....	54
<b>Figura 25.</b> Framboides de pirita (PyF) vistos en microscopio electrónico de barrido (SEM), junto con cristales de barita (Brt-pa) particulada en muestras de la Cuenca de Guaymas .....	55
<b>Figura 26.</b> Vista de una porción de la zona del Ringvent.....	57
<b>Figura 27.</b> Estructura Rebecca's Roost.....	58
<b>Figura 28.</b> Asociaciones minerales de las ventilas hidrotermales blancas de Cuenca de Guaymas. ....	59
<b>Figura 29.</b> Campos de estabilidad entre la barita y los minerales Fe-S, tomando en consideración el pH y $f\text{O}_2$ a una temperatura de $250^\circ\text{C}$ .....	62

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Composición de los sedimentos en la Cuenca de Guaymas, en % en peso .....	29
<b>Tabla 2.</b> Características mineralógicas de los sedimentos alterados de los sistemas hidrotermales en la Cuenca de Guaymas .....	31
<b>Tabla 3.</b> Localización y características generales de las muestras analizadas para este trabajo de grado. ....	41
<b>Tabla 4.</b> Valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos de muestras mineralizadas de los sitios hidrotermales de la Cuenca de Guaymas. ....	44
<b>Tabla 5.</b> Ecuaciones de los distintos minerales que permiten aplicar geotermometría con isótopos de azufre .....	50
<b>Tabla 6.</b> Resultado de temperaturas aplicando los geotermómetros isotópicos a los sulfuros y sulfatos de la Cuenca de Guaymas.....	50

## Resumen

La Cuenca de Guaymas se localiza en la parte central del Golfo de California. Es una cuenca oceánica activa bajo un régimen de extensión por un mecanismo *pull-apart*, que se divide en dos valles de *rift* subparalelos y tectónicamente activos. Presenta distintos regímenes de fluidos hidrotermales, incluyendo tanto sistemas de ventilas hidrotermales (*white smokers* y *black smokers*) como filtraciones frías (*cold seeps*). Los fluidos hidrotermales de la Cuenca de Guaymas difieren en alcalinidad con respecto a los fluidos expulsados a lo largo de las dorsales oceánicas, los cuales suelen tener un pH ácido. Otras peculiaridades son su gran productividad biológica y las tasas de sedimentación elevadas —que producen una gruesa capa de sedimentos. Dadas estas características, la Cuenca de Guaymas representa una zona de estudio única para comprender procesos geológicos, geoquímicos y biológicos. Esta fue una de las razones por la que la expedición B/O ATLANTIS, AT37-06 fue realizada en diciembre de 2016 por un grupo multidisciplinario. De esta expedición se donaron 70 kilos de material rocoso extraído del fondo marino (fragmentos autigénicos e hidrotermales) a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), mismos que fueron resguardados y analizados por investigadores de los institutos de Geología y de Geofísica de la UNAM.

De las muestras mineralizadas se realizó la separación manual de fases minerales que tuvieran azufre, obteniéndose concentrados de alta pureza de esfalerita, pirita y barita. Con dicho material se realizaron los análisis correspondientes para calcular el  $\delta^{34}\text{S}$ .

Los sulfuros analizados presentan valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de -26.7 a 4.6‰, mientras que el sulfato presenta valores de 19.7 a 22.0‰. Hay cuatro fuentes de azufre que dominan el depósito de minerales de azufre: (a) magmático, (b) biogénico, (c) termoquímico, y (d) sulfato del agua de mar. La pirita es el mineral que presenta los valores más bajos de  $\delta^{34}\text{S}$  (-26.7 a -5.9‰), estando asociado al proceso de reducción bacteriana del sulfato marino (sulfatorreducción). La esfalerita presenta el rango de valores isotópico más amplio (-15.8 a 4.6‰), teniendo influencia de azufre termoquímico en algunas muestras y magmático en otras. La barita es el mineral que presenta valores isotópicos más altos y menos variables, muy cercanos al registrado en el agua marina contemporánea (21.0‰).

La aplicación de cálculos de equilibrio a dos pares minerales (geotermómetro isotópico) permitieron establecer que no hay equilibrio isotópico sulfuro-sulfato ni sulfuro-sulfuro, revelando un fraccionamiento isotópico de tipo cinético. La acción de las bacterias sulfatorreductoras es una de las causas de que el equilibrio isotópico no se alcanzara, pues este proceso no depende únicamente de la temperatura.

## Introducción

Cubriendo más del 75% de la superficie terrestre, el océano es un sistema altamente dinámico en el que ocurre una constante interacción con otros componentes del planeta, como la biosfera, la atmósfera, la geosfera y los demás elementos que constituyen la hidrosfera. En el fondo marino tienen lugar una gran cantidad de procesos geológicos y biológicos de interés científico y económico.

Con el descubrimiento de las ventilas hidrotermales (Ballard y van Andel, 1977) se comienzan a desarrollar una gran cantidad de investigaciones en el fondo marino en distintos puntos del planeta. Gracias al trabajo de distintos grupos de científicos de diferentes disciplinas, actualmente existe un mayor entendimiento de los procesos del fondo oceánico. La actividad hidrotermal que se desarrolla en estos lugares necesita dos componentes principales (Pirajno, 2009): una fuente de calor que provee la energía, y una fase fluida. Los sistemas hidrotermales que resultan de dicha actividad hidrotermal necesitan una estructura permeable por donde circulen los fluidos, los cuales, por respuesta a cambios físico-químicos, pueden causar la precipitación de minerales en el fondo del océano, dando así lugar a la formación de distintas estructuras y depósitos mineralizados como chimeneas blancas y negras, montículos, nódulos, pavimentos etc. (p.e Cuenca Pescadero: Michel et al., 2002; Paduan et al., 2009, *Lost City*: Kelley et al., 2005; Ludwig et al., 2006, *East Pacific Rise*: Arnold y Sheppard, 1981; Bluth y Ohmoto, 1988, *Rainbow*: Charlou et al., 2002; Marques et al., 2006, *Aden*: Gamo et al., 2015; Bellahsen et al., 2013, *Hook Ridge*: Bohrmann et al., 1998; Klinkhamer et al., 2001)

México es un país tectónicamente activo, por lo cual es lógico pensar que en el territorio que ocupa exista la presencia de diversos sistemas hidrotermales en las zonas que cumplen con los factores necesarios para el desarrollo de los mismos, como lo es el Golfo de California. Este alberga diversas cuencas oceánicas, entre ellas, la del interés de este trabajo: la Cuenca de Guaymas.

La Cuenca de Guaymas se localiza en la parte central del Golfo de California; se trata de una cuenca oceánica activa bajo un régimen de extensión por un mecanismo *pull-apart*. Cubriendo un área de aproximadamente 240 km de largo por 60 km de ancho, se divide en dos valles de *rift* subparalelos y tectónicamente activos (Simoneit et al., 1990; Einsele et al., 1980). Los fluidos hidrotermales son de dos tipos (Gieskes et al., 1987): flujos difusos a temperaturas moderadas (<100 °C), y emanaciones de alta velocidad y temperatura (270 a 315 °C). La composición de los fluidos hidrotermales de la Cuenca Guaymas difiere de los fluidos expulsados a lo largo de los sistemas de dorsales oceánicas, tienen un pH menos ácido, una alcalinidad cuatro veces mayor y pequeñas concentraciones de metales característicos de las ventilas hidrotermales, siendo características peculiares en los fluidos de la Cuenca de Guaymas (Von Damm et al., 1985; Simoneit y Lonsdale, 1982; Von Damm, 1990; Peter y Scott, 1988).

La Cuenca de Guaymas ha sido el sitio de estudio de diversas expediciones oceanográficas, pues es un sitio que reúne una gran cantidad de factores de interés científico, como la estructura y actividad tectónica, la alta tasa de sedimentación, los sistemas hidrotermales presentes, la alta productividad primaria, entre otras (Kastner, 1982; Koski et al., 1985; Lonsdale et al., 1980; Peter y Shanks, 1992; CONANP, 2006; Calmus, et al., 2017; Núñez-Useche et al., 2018). Las muestras utilizadas para el presente trabajo fueron obtenidas por el brazo robótico del submarino Alvin, durante la expedición B/O ATLANTIS, AT37-06, realizada en diciembre del 2016. En este trabajo el principal objetivo es comprender el origen y las condiciones de formación de sulfuros y sulfatos mediante el estudio de la firma isotópica del azufre de los sulfuros y sulfatos presentes en los depósitos autigénicos e hidrotermales.

El azufre se encuentra en forma de azufre nativo, sulfatos y sulfuros minerales, H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> gaseosos, y una gama de iones oxidados y reducidos en solución.

Tiene cuatro isótopos estables que se encuentran en la naturaleza, con las siguientes abundancias: <sup>32</sup>S (95.02%), <sup>33</sup>S (0.75%), <sup>34</sup>S (4.21%) y <sup>36</sup>S (0.02%) (Macnamara y Thode, 1950; Rollinson, 1993). Por convención se usa la relación <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S para medir el fraccionamiento isotópico (Seal, 2006).

Existen tres distintos reservorios isotópicos: (a) azufre derivado del manto, (b) azufre en el agua de mar, y (c) azufre fuertemente reducido (Chaussidon y Lorand, 1990).

El estudio de los depósitos minerales hidrotermales ofrece la posibilidad de determinar el origen de los sulfuros, su temperatura de formación, la razón efectiva agua/roca durante la mineralización, el grado de equilibrio alcanzado y el mecanismo de deposición mineral (Rollinson, 1993).

## Hipótesis

Los depósitos autigénicos e hidrotermales de la Cuenca de Guaymas son el resultado de procesos físico-químicos y biológicos entre los fluidos mineralizantes, cuerpos intrusivos (*sills*), la cubierta sedimentaria, la columna de agua y la productividad primaria. El azufre que llevo a la precipitación de sulfuros y sulfatos puede tener distintos orígenes por las características de la cuenca, los bajos niveles de oxígeno en el fondo marino son un ambiente ideal para el desarrollo de tapetes microbianos con la capacidad de reducir el sulfato marino disponible, el MORB también representa una potencial fuente de azufre, así como el agua marina que al mezclarse con los fluidos hidrotermales puede propiciar la precipitación de sulfatos, además de la reducción abiótica del sulfato (termoquímica). Los valores isotópicos permitirán identificar el origen de los sulfuros y sulfatos de la Cuenca de Guaymas.

## Objetivos

### 1.1 Objetivo general

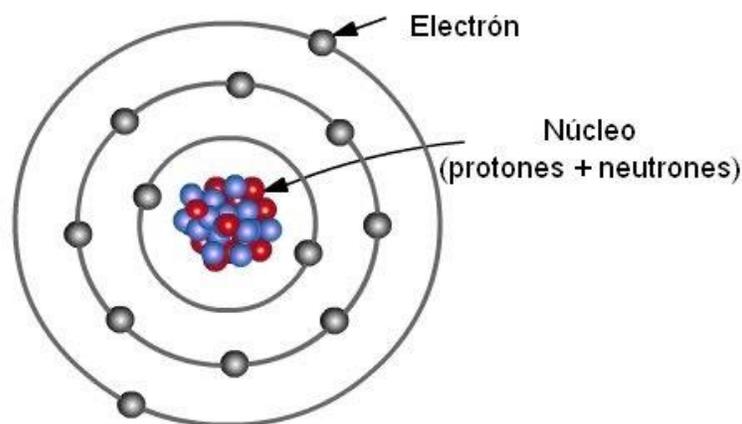
Comprender el origen y las condiciones de formación de los sulfuros y sulfatos alojados en los depósitos autigénicos e hidrotermales asociados a sistemas de filtración de fluidos de fondo marino de la Cuenca de Guaymas, mediante el análisis isotópico de sulfuros y sulfatos.

### 1.2 Objetivos específicos

1. Estimar temperaturas de los fluidos mineralizantes mediante el uso de los datos isotópicos de azufre.
2. Inferir los mecanismos de precipitación mineral, y si ésta sucedió bajo condiciones de equilibrio.
3. Determinar características físico-químicas de los fluidos involucrados en la mineralización.

## 1. Isótopos estables

De los modelos atómicos se sabe que el átomo está compuesto de dos entidades principales: un núcleo, con una carga positiva, que se encuentra en interacción con una nube de electrones, los cuales poseen una carga negativa (figura 1). Pero el núcleo no solo se encuentra compuesto de protones, también tiene partículas neutras denominadas neutrones. Los neutrones son ligeramente más pesados que los protones y, aunque las masas de ambas partículas son similares, sus propiedades son distintas (Allègre, 2008). El número de protones ( $Z$ ) es el número atómico. La suma del número de protones y el número de neutrones ( $N$ ) son número másico ( $A$ ). Thomson (1914) y Aston (1919) mostraron que para cierto número atómico ( $Z$ ) pueden existir núclidos con un número distinto de neutrones, conocidos como isótopos.



**Figura 1.** Diagrama de la estructura de un átomo. Con un núcleo con protones y neutrones, rodeado de una nube de electrones distribuidos en distintos orbitales atómicos. Tomado de Chang, (2008).

Los isótopos estables son aquellos que permanecen energéticamente estables sin decaer ni emitir radiación, a diferencia de los radiactivos que son intrínsecamente inestables (Sulzman, 2007). Se han encontrado cerca de 300 isótopos estables en la naturaleza, además de 1200 pares radiactivos y solo 21 elementos que poseen un isótopo (Hoefs, 2009). En particular los elementos ligeros (C, H, O, N, P, S) tienen en común algunas características: (1) tienen bajo peso molecular, (2) presentan diversos estados de oxidación, (3) forman diversos tipos de enlaces químicos, y (4) la diferencia de masa entre sus isótopos es grande (White, 2013) y sus respectivos isótopos son ampliamente estudiados por las diversas aplicaciones que tienen en las distintas disciplinas científicas.

### 1.1 Fraccionamiento isotópico

La composición isotópica de algún compuesto puede variar debido al fraccionamiento de sus isótopos en algunos procesos físicos y químicos. El

fraccionamiento ocurre por pequeñas variaciones en propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los isótopos. El fraccionamiento se puede dar en procesos en los que exista (Caballero, 1989):

- Reacciones de equilibrio que implican la redistribución de los isótopos de algún elemento entre diferentes moléculas que contienen tal elemento.
- Reacciones unidireccionales en las que la velocidad de reacción depende de la composición isotópica de reactivos y productos.
- Procesos físicos tales como evaporación y condensación, adsorción y desorción, y difusión de iones o moléculas debido a gradientes de concentración o temperatura en los cuales la diferencia de masas juega un papel fundamental.

El fraccionamiento isotópico ( $\Delta$ ) es una consecuencia de que ciertas propiedades termodinámicas de las moléculas dependen de la masa de los átomos de los que están compuestas (Caballero, 1989). Las moléculas con diferentes isótopos de un elemento en posiciones equivalentes tendrán diferente energía de vibración, ya que es función de la frecuencia y de la masa.

Las consecuencias en las diferencias de las masas en los isótopos son de dos tipos (Mook, 2002):

1. Las moléculas isotópicas más pesadas tienen una movilidad menor. La energía cinética de una molécula puede ser determinada por medio de la temperatura ( $T$ ) y la constante de Boltzmann ( $k$ )

$$kT = \frac{1}{2}mv^2$$

por ello las moléculas con mayor masa ( $m$ ) tendrán una velocidad ( $v$ ) menor. Algunas consecuencias son que las moléculas más pesadas tienen una velocidad de difusión menor, además de que la frecuencia de colisión entre moléculas es inferior para las más pesadas.

2. Generalmente las moléculas más pesadas tienen energías de enlace superiores.

El factor de fraccionamiento ( $\alpha$ ) describe numéricamente la distribución de isótopos estables entre dos fases, compuestos o sustancias químicas coexistentes en equilibrio isotópico, por ejemplo, A y B.

Por convención las relaciones isotópicas se expresan con el isótopo pesado en el numerador:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

donde R es la relación entre el isótopo pesado y el ligero, y A y B las fases en las que se encuentran.

La composición isotópica de los elementos químicos es expresada como un porcentaje o más conveniente como una razón. Las razones isotópicas son expresadas en términos de número de átomos y no de masa (Allégre, 2008).

## 1.2 Notación

Para el estudio de la composición isotópica de los elementos ligeros se emplea la notación  $\delta$ , puesto que las variaciones en la composición isotópica son prácticamente imperceptibles:

$$\delta = \left( \frac{R_{muestra} - R_{estándar}}{R_{estándar}} \right) \times 10^3$$

Con esta notación se compara la relación isotópica de la muestra de interés con una relación estándar. El valor numérico obtenido es una desviación relativa de un estándar expresado en partes por mil (‰).

Si  $\delta$  es positiva entonces la muestra es más rica en el isótopo pesado que el estándar. Si  $\delta$  es negativa, la muestra está empobrecida en el isótopo pesado en comparación con el estándar.

## 1.3 Aplicaciones de los isótopos estables

El estudio de las variaciones naturales de los isótopos estables es útil para distintas disciplinas de la ciencia, como la farmacología (p.e Schellenkens et al., 2011), ecología (p.e Máguas y Griffiths, 2003), toxicología (p.e Turner, 2006), arqueología (Tykot et al., 2009), ciencia forense (p.e Fraser et al., 2006), entre otras. En el caso de la geología se aplica en la geotermometría (p.e Bortnikov et al., 1995; Boschetti, 2013), el reconocimiento y cuantificación de la asimilación cortical de magmas y su mezcla con fluidos hidrotermales (p.e Schutte, 2009; Pinto-Linares et al., 2008), la inferencia sobre las fuentes y origen de los metales en rocas y yacimientos minerales (p.e Williams et al., 2005; Duan et al., 2016), como trazador de procesos biológicos (p.e Michener y Kaufman, 2007; Aubail et al., 2011), afloramiento de aguas profundas (p.e Abode et al., 2006; Sadler et al., 2016), intercambio océano-atmósfera (p.e Gat et al., 2011; Angert et al., 2008), circulación oceánica (p.e Wright y Flower, 2002; Piotrowski et al., 2009), cálculo de paleotemperaturas (p.e Zeebe, 2001; Huber et al., 2002), análisis de suelos (p.e Schneider et al., 2004; Tiunov, 2007), determinación de períodos glaciares e interglaciares (p. e Aksu et al., 2002; Affek et al., 2008), entre otras (Arias, 2017).

El caso particular del estudio de los isótopos en depósitos y fluidos hidrotermales ofrece la posibilidad de determinar el origen de los sulfuros (p.e Peter y Shanks, 1992; Allard et al., 1991), la temperatura de formación (p.e Field y Gustafson, 1976; Basuki et al., 2008), la razón efectiva agua/roca durante la mineralización (p.e Bowers, 1989; Claesson et al., 2007) , el grado de equilibrio alcanzado (p.e Otake

et al., 2008; Mcdermoot et al., 2015) y el (o los) mecanismo(s) de deposición mineral (Rollinson, 1993). Además de la interacción fluido-basalto (p.e Mottl et al., 1979; Shanks et al., 1981), interacción fluido-sedimento (p.e López-García et al., 2003; Mckibben et al., 1988), separación de fase (p.e Coumou et al., 2002; Douville et al., 2009), como trazadores para determinar el origen del agua (magmática, metamórfica, oceánica, connata y meteórica) involucrada en la deposición mineral (p.e White, 1974; Taylor, 1972), cambios en la composición isotópica del agua de mar a lo largo de la historia de la Tierra entre otras (Shanks *et al.*, 1995).

## 2. Isótopos de azufre

El azufre es el décimo elemento más abundante en el universo y el catorceavo más abundante en la corteza terrestre (Seal, 2006). Cuenta con un isótopo radiogénico,  $^{35}\text{S}$ , y 4 isótopos estables, que se encuentran en la naturaleza con las siguientes abundancias:  $^{32}\text{S}$  (95.02%),  $^{33}\text{S}$  (0.25%),  $^{34}\text{S}$  (4.21%) y  $^{36}\text{S}$  (0.02%) (Rollinson, 1993).

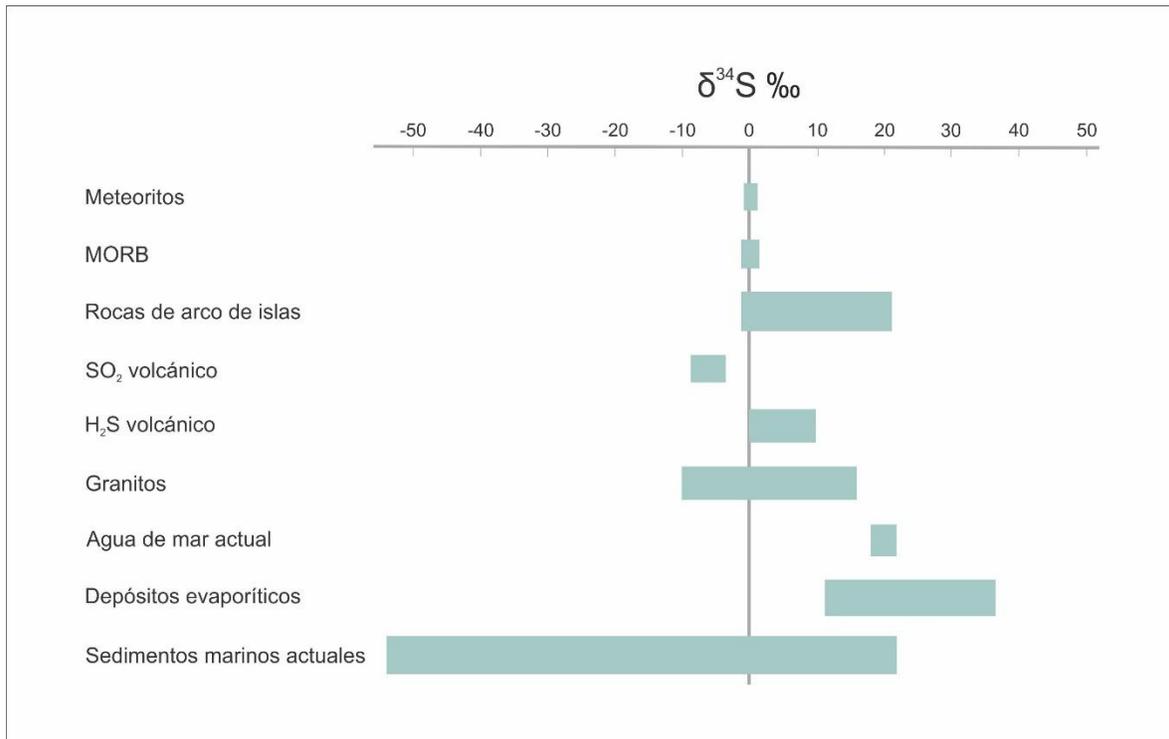
El estándar acordado con el que se compara la composición isotópica de azufre de un material ( $\delta^{34}\text{S}$ ) es la Troilita del Cañón del Diablo (CDT por sus siglas en inglés) o su equivalente sintético fabricado en Viena (VCDT), con  $\delta^{34}\text{S} = 0.00\text{‰}$  por definición.

La referencia fue definida originalmente por la composición isotópica de troilita ( $\text{FeS}$ ) del meteorito de hierro del Cañón del Diablo. La relación absoluta  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  para la Troilita del Cañón del Diablo es  $4.50045 \times 10^{-3}$  (Ault y Jensen, 1963). La selección de un mineral de sulfuro meteorítico como referencia para el azufre es útil porque se cree que los sulfuros de meteorito representan la composición isotópica de azufre primordial de la Tierra (Nielsen et al., 1991). Por lo tanto, cualquier variación en la composición isotópica del azufre terrestre en relación con la VCDT refleja una diferenciación desde la formación de la Tierra.

Se usa la relación  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  para medir el fraccionamiento isotópico de dicho elemento en el estudio de los sistemas terrestres. Dicha relación fue elegida por dos razones principales. La primera es que representa los isótopos más abundantes de este elemento. En segundo lugar, el fraccionamiento isotópico se rige por el balance de masa, de modo que las diferentes relaciones isotópicas tienden a variar sistemáticamente entre sí en proporciones que pueden aproximarse por las diferencias de masa entre los isótopos (Seal, 2006). En otras palabras, las variaciones en la relación  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$  de una muestra serán aproximadamente la mitad de la relación  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  debido a las diferencias relativas en las masas. Del mismo modo, las variaciones en la relación  $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$  de una muestra serán aproximadamente el doble que en la relación  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ .

### 2.1. Distribución de los isótopos de azufre en la naturaleza

El azufre se encuentra principalmente en forma de azufre nativo, sulfatos y sulfuros minerales,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$  gaseosos, y una gama de iones oxidados y reducidos en solución. En la figura 2 se resumen de las composiciones isotópicas de los principales reservorios geológicos de azufre.



**Figura 2.** Reservorios geológicos de azufre. Basado en Rollinson, (1993).

Existen tres distintos reservorios isotópicos principales de S: (I) el manto terrestre, con valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en un rango de  $0 \pm 3\text{‰}$  (Chaussidon y Lorand, 1990); (II) el sulfato del agua de mar, con  $\delta^{34}\text{S}$  hoy en día cerca de  $+21\text{‰}$  aunque este valor ha variado en el pasado (Claypool et al., 1980); y (III) azufre fuertemente reducido (sedimentario), con valores de  $\delta^{34}\text{S}$  negativos. La estimación de la composición de  $\delta^{34}\text{S}$  del manto primitivo en relación con el CDT es  $0.5\text{‰}$  (Chaussidon et al., 1989), ligeramente diferente de los meteoritos condriticos  $0.2 \pm 0.2\text{‰}$  (Kaplan y Hulston 1966). Los valores del MORB se encuentran en el rango de  $\delta^{34}\text{S} = +0.3 \pm 0.5\text{‰}$  (Sakai et al., 1984). Las rocas volcánicas de arco de isla tienen rangos de  $\delta^{34}\text{S}$  de  $-0.2$  a  $20.7\text{‰}$ . Las rocas graníticas tienen una composición variable; sus valores isotópicos se ubican entre  $-10$  a  $15\text{‰}$  (Coleman, 1977) y el valor promedio de la corteza continental de  $\delta^{34}\text{S} = 7.0\text{‰}$  (Chaussidon et al., 1989).

### 2.1.1 El azufre en los sedimentos marinos

El ciclo del azufre oceánico refleja un balance de masas entre la erosión de sulfuros y sulfatos continentales, la eliminación a través de la formación de sulfuros diagenéticos, y la precipitación del sulfato en depósitos evaporíticos a lo largo de los márgenes de los océanos (Claypool et al., 1980). La desgasificación volcánica es una fuente de azufre, caso contrario sería la subducción de sedimentos que es un sumidero en el reservorio oceánico, los cuales fueron muy importantes

previamente a la atmósfera oxigenada (Canfield, 2004). La composición isotópica de azufre de los sulfatos sedimentarios se ha relacionado directamente con la composición isotópica de azufre del sulfato disuelto en los océanos, al menos desde aproximadamente 2.4 Ga, que es el inicio inferido de presencia significativa de oxígeno en la atmósfera (Farquhar et al., 2000).

El sulfato del agua de mar actual es globalmente homogéneo, con un  $\delta^{34}\text{S} = 21.0 \pm 0.2\text{‰}$  (Rees et al., 1978). A través del tiempo geológico la composición isotópica del agua de mar ha variado, desde valores inferiores al 10‰, durante el Triásico, y hasta más de 35‰ durante el Cámbrico (Humphris et al., 1995). Los cambios en el  $\delta^{34}\text{S}$  del sulfato en los océanos del pasado están registrados por las secuencias de evaporitas marinas, presentando las actuales un ligero enriquecimiento en  $^{34}\text{S}$  en relación con el agua de mar, de entre el 1 y 2‰ (Claypool et al., 1980).

## 2.2 Fraccionamiento de los isótopos de azufre

El fraccionamiento isotópico en un fundido ígneo es pequeño y tiene lugar entre los cristales y el fluido ígneo, o a través del fraccionamiento sólido-gas. El fraccionamiento de  $^{34}\text{S}$  entre los principales sulfuros y el magma es del orden de 1-3‰ (Ohmoto y Rye, 1979). Las secuencias félsicas y máficas diferenciadas registran una variación máxima en  $\delta^{34}\text{S}$  de 1‰ (Ueda y Sakai, 1984). El fraccionamiento isotópico de los sulfuros en las rocas ígneas también se da mediante la desgasificación de  $\text{SO}_2$  de lavas submarinas superficiales; dicho fraccionamiento es controlado por la relación sulfato/sulfuro del fundido, que a su vez está controlado por factores como la temperatura, presión, contenido de agua y la actividad de oxígeno.

En el fraccionamiento del azufre sedimentario actual hay cuatro procesos posibles:

1. Reducción bacteriana de sulfato a sulfuro. El principal control a bajas temperaturas (<50 °C) en el fraccionamiento de azufre es la reducción de sulfato de agua de mar a sulfuro sedimentario bajo condiciones empobrecidas de oxígeno. Esta reacción es controlada cinéticamente, pues se ha comprobado que la velocidad de reacción del ion más ligero  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  es 2.2% mayor que la de  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  (Harrison y Thode, 1957). En este fraccionamiento es importante considerar si se trata de un sistema abierto o cerrado. En un sistema abierto, donde hay un reservorio 'infinito' de sulfato de agua de mar, las bacterias reductoras pueden producir  $\text{H}_2\text{S}$  extremadamente bajo en  $^{34}\text{S}$ , mientras que el  $\delta^{34}\text{S}$  en el reservorio de agua de mar estará sin cambios. En un sistema cerrado, en el cual el sulfuro es removido ya sea por la pérdida de  $\text{H}_2\text{S}$  gaseoso o la precipitación de minerales sulfurosos, el fraccionamiento isotópico es de tipo Rayleigh (Rollinson, 1993).
2. Oxidación bacteriana de sulfuro a sulfato. En contraste con la reducción bacteriana de sulfato de agua de mar, la oxidación de sulfuro por bacterias produce un fraccionamiento muy pequeño (negligible).

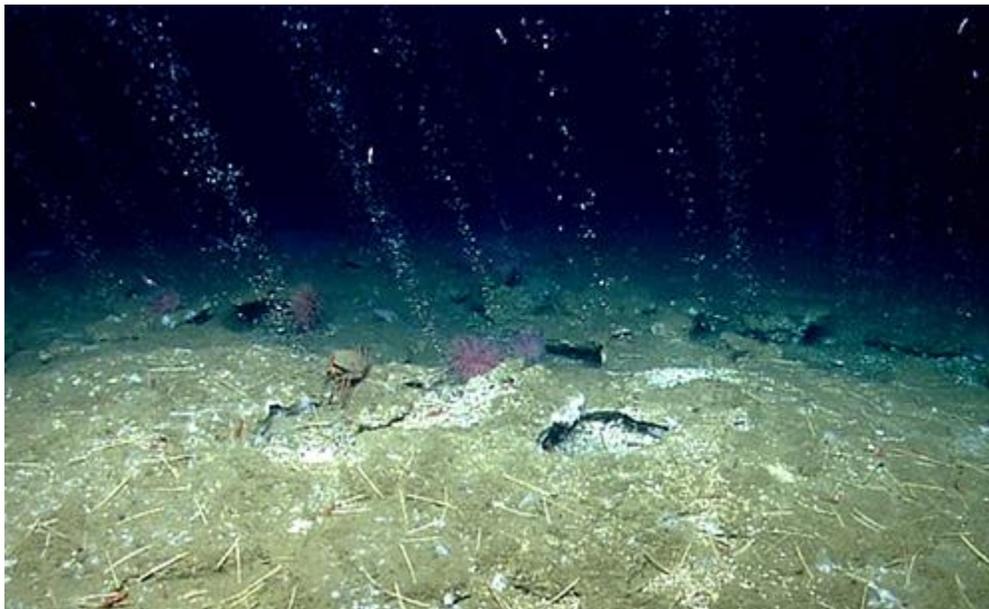
3. Cristalización del sulfato sedimentario a partir de agua de mar. La cristalización de sulfato sedimentario durante la formación de evaporitas produce un pequeño incremento  $\delta^{34}\text{S}$  de  $1.65 \pm 0.12\text{‰}$  (Thode y Monster, 1965).
4. Reducción de sulfato a sulfuro de forma inorgánica (termoquímica). En el rango de temperaturas de 75-175 °C la reducción inorgánica de sulfato tiene lugar, normalmente en la presencia de hidrocarburos como agentes reductores. Una variante de esto puede ser la descomposición de compuestos orgánicos que contienen azufre en la formación de sulfuros asociados con el carbón. A temperaturas por encima de 250 °C la reducción de sulfato puede llevarse a cabo con  $\text{Fe}^{2+}$  como agente reductor; este proceso es importante en la interacción del agua marina con dorsales oceánicas (Rollinson, 1993).

### 3. Sistemas hidrotermales

#### 3.1 Sistemas de filtración de fluidos submarinos

El término sistema de filtración submarina se utiliza para describir el flujo de fluidos (gases y líquidos) a través del fondo marino. Tales flujos de fluidos generalmente se pueden dividir en dos grupos: ventilas hidrotermales (*hydrothermal vents*) y filtraciones frías (*cold seeps*). Las ventilas hidrotermales son impulsadas geotermal o hidrotermalmente, en contraste con las filtraciones frías que no están directamente relacionadas con anomalías térmicas (Nickel, 2014).

Los *cold seeps* son manifestaciones en el suelo oceánico que representan la migración de fluidos a través de una capa de sedimentos desde la sub-superficie marina hasta la interfase sedimento-agua y dentro de la columna de agua (figura 3). Pueden generarse gracias a la actividad microbiana en sedimentos poco profundos o por procesos que sufren los sedimentos a mayor profundidad (procesos termogénicos) (Ceramicola et al., 2014). Generalmente se encuentran cargados de fluidos como sulfuro de hidrogeno, metano, agua de poro y otros fluidos ricos en hidrocarburos (Dugan y Flemings, 2000; Taniguchi et al., 2002), además que pueden dar lugar a la formación de estructuras en el fondo marino como depresiones del piso oceánico (*pockmarks*), lagos de salmuera, volcanes de lodo, ventilas de gas y aceite y diapiros (Nickel, 2014; Ceramicola et al., 2014). Las filtraciones frías se han identificado en todo el mundo en una amplia gama de entornos tectónicos, tanto en márgenes activos como en márgenes pasivos (Levin, 2005).



**Figura 3.** Emanación de metano en un *cold seep*. Tomado de USGS (2014).

La emanación de fluidos fríos supone una considerable contribución de gases invernadero (metano y dióxido de carbono) y de carbono fósil a los océanos y a la atmósfera (Milkov, 2000; Etiope y Klusman, 2002; Jerosch et al., 2007; Canet y Prol-

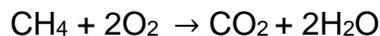
Ledesma, 2010). Si la expulsión tiene lugar en un contexto subaéreo o submarino de poca profundidad, de hasta algunos cientos de metros, los gases o parte de ellos son incorporados a la atmósfera. Por otro lado, en contextos submarinos de gran profundidad la mayor parte del gas se disuelve y dispersa en la columna de agua, o bien es incorporado a los hidratos de gas y acumulado en el sedimento (Clark et al., 2003; Schmale et al., 2005; McGinnis et al., 2006).

Las reacciones mediadas por microbios que tienen lugar en los *cold seeps* aumentan la alcalinidad del carbonato y la actividad del sulfuro, resultando en la formación de mineralizaciones autigénicas. Los depósitos autigénicos asociados a *cold seeps* se caracterizan por presentar texturas con alta porosidad vugular por el escape de fluidos y una asociación mineral caracterizada por carbonatos, sulfatos y sílice (Canet et al., 2006; Peckmann et al., 2001; Greinert et al., 2002).

La mayoría de los depósitos minerales asociados a *cold seeps* están dominados por los carbonatos. La composición isotópica de carbono y oxígeno de los carbonatos autigénicos es comúnmente investigada para conocer el ambiente de formación, porque estos minerales están formados por carbón inorgánico disuelto (CID), por lo que la composición isotópica indica la naturaleza del CID disponible al momento de la formación del carbonato (Ritger et al., 1987; Paull et al., 1992).

Hay por lo menos 3 procesos diagenéticos-biogeoquímicos que tienen un papel importante en la formación de CID (Paull et al., 2007): (a) oxidación aeróbica de metano, (b) oxidación anaeróbica de metano y (c) sulfato reducción de materia orgánica sedimentaria.

En las áreas donde hay emanación activa de gas, el metano que entra en contacto con el oxígeno del agua de mar y puede ser oxidado aeróbicamente



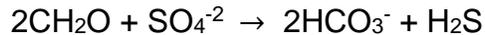
Sin embargo, este proceso produce condiciones ácidas y no favorece a la precipitación de carbonatos autigénicos.

La oxidación anaeróbica de metano (OAM) se da en condiciones más particulares del fondo marino, en donde el metano que es emanado y el sulfato del agua de mar se sobreponen, los microorganismos oxidan el metano y se produce bicarbonato y bisulfuro, mediante la siguiente ecuación. Este proceso genera un incremento de las condiciones alcalinas del agua en la interfase sulfato-metano, lo cual favorece la formación de carbonatos autigénicos (Paull et al., 2007; Knittel y Boetius, 2009).



La sulfatorreducción de la materia orgánica sedimentaria es un proceso muy común en los sedimentos marinos (Claypool y Kaplan, 1974). Durante este proceso las bacterias sulfato reductoras toman el sulfato disponible cuando el oxígeno se agota y reducen el sulfato a ácido sulfhídrico, hay un incremento de alcalinidad del agua

de poro y se propicia la precipitación de carbonatos autigénicos (Paull et al., 2007; Seal, 2006). Este proceso se representa por la siguiente ecuación:



### 3.2 Depósitos minerales

Aunque hay diversas definiciones sobre un depósito mineral, en general se define como la existencia de productos valiosos o minerales que tienen el suficiente tamaño y concentración los cuales tienen potencial de explotación económica (Cox y Singer, 1986). Los yacimientos minerales son entidades que presentan grandes variaciones en su forma, tamaño, contenido mineral, valor económico y origen (SGM, 2017). Por ello no existe una clasificación única, sino que dependiendo de las características del depósito o yacimiento mineral será el tipo de clasificación empleada.

Para la formación de un depósito mineral metálico son necesarios (a) una fuente de metales, (b) una forma de transporte (la cual puede ser un fluido hidrotermal o bien un magma), (c) un sitio en donde haya acumulación y (d) un proceso o mecanismo de depósito (Pirajno, 2008). Un sistema mineral también incluye todos los factores geológicos y geodinámicos en todas las escalas que controlan el principio, evolución y preservación de los sistemas.

Para cualquier clasificación de los sistemas minerales es necesario tener en cuenta que un sistema mineral está formado por uno o más de cuatro procesos fundamentales: magmático, hidrotermal, mecánico y residual. Cada uno puede ser subdividido de la siguiente de la siguiente forma (Pirajno, 2008):

- Magmático
  - Lavas máficas
  - Diques
  - Complejos de *sill*
  - Intrusiones tipo Alaska (Cr, Ni, Cu, Co, Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt)
  - Pegmatitas (Sn, W, Fe, Be, Al, U, Th, Zr, Mo, Nb, Ti, elementos de tierras raras)
  - Intrusiones en capa (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)
- Magmático-hidrotermal
  - Pórfidos (Fe, Cu, Mo, Pb, Zn, Au, W, Bi y Sn)
  - Epitermal (Au, Ag, W, As, Sb y TI)
  - Skarn (Fe, Cu, Au, Zn, Pb, Mo, W y Sn)
  - Sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) (Zn, Pb, Cu, Au, Ag)
  - Ventilas en centros de expansión oceánica (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Pb, Zn)
  - Complejos alcalinos, greisen (Sn, W, U, Mo, Be, Bi, Li)
- Sedimentario-hidrotermal
  - Sedimentario-exhalativos (SEDEX) (Cu, Pb, Zn, Ag, Ba, Au)
  - Sedimentos metalíferos (Mn, Co, Ni, Pt, Cu)

- Tipo Valle del Mississippi (Pb, Zn, Au, Ag, Cd)
- Formaciones de Fe y óxidos de Mn (Fe, Mn)
- Tipo Kupferschiefer (Cu)
- Origen incierto
  - Pizarras negras (Zn, Cu, Pb, Mo, Ag, Au, V, Ni, Mn, U)
  - Tipo Carlin (Au, Ag, As, Sb, Tl, Hg, W, Te)
  - Estructuras de impacto meteorítico (Fe, U, Au, Cu, Ni, Pb, Zn, Ag)
- Mecánico/residual
  - Lateritas (Fe, Al, Ni, Co)
  - Placeres (Au, Ag, Pt)

### 3.3 Fluidos hidrotermales

Un fluido hidrotermal puede ser definido como una solución acuosa caliente (desde ~50 hasta >500 °C) conteniendo solutos que comúnmente precipitan conforme la solución cambia en tiempo y espacio (Skinner, 1979). Los fluidos hidrotermales están sujetos a variaciones en temperatura, presión y densidad, los cuales son parámetros importantes en el estudio de sistemas hidrotermales (Pirajno, 2008).

El agua de las soluciones hidrotermales puede ser derivada de agua de mar, meteórica, connata, metamórfica, juvenil o magmática. Muchas de las soluciones hidrotermales son de un origen mixto, de forma que dos o más de las fuentes pueden predominar (Pirajno, 2008). El agua meteórica incluye el agua de lluvia, agua de ríos y lagos, y el agua subterránea. Esas aguas pueden penetrar la corteza, calentarse y mineralizarse, de este modo adquieren las propiedades de un fluido hidrotermal. La corteza oceánica en las dorsales oceánicas permite la penetración del agua de mar debajo del piso marino. Como resultado el agua es calentada, transformada en un fluido altamente enriquecido en metales y conducida de regreso al suelo marino por medio de la convección, teniendo la posibilidad de precipitar sus solutos y formar un depósito mineral submarino.

El agua connata es aquella que queda atrapada durante la sedimentación y la diagénesis (Hannor, 1979). Las aguas metamórficas provienen de la deshidratación de minerales que contienen hidroxilo, mediante el aumento de la temperatura y/o la presión (Koslovsky, 1984). El agua magmática es la que se separa del fundido mientras se enfría, generando así un sistema magmático-hidrotermal (Pirajno, 2008).

### 3.4 Sistemas hidrotermales

Un sistema hidrotermal puede ser definido como la distribución de fluidos calientes circulando lateral o verticalmente con variaciones de temperatura y presión debajo de la superficie terrestre. La presencia y movimiento de estos fluidos, ya sea que se descarguen o no en la superficie, constituyen actividad hidrotermal (Pirajno, 2008). Definiciones más rigurosas tendrían que incluir el ambiente geológico dentro de los

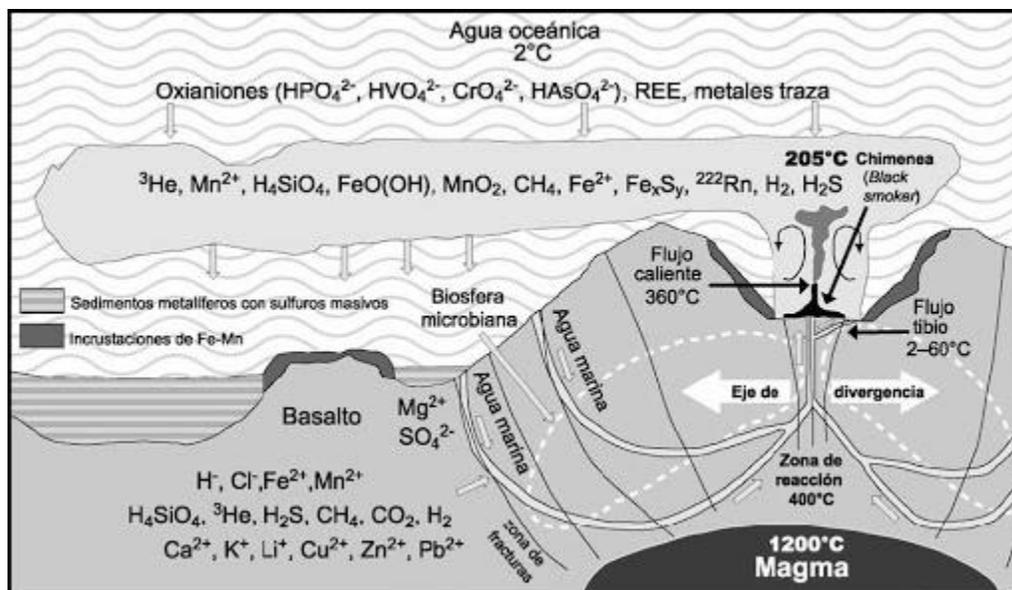
cuales la circulación es generada y mantenida por un periodo de tiempo lo suficientemente largo para formar una concentración de minerales metálicos.

Cada sistema hidrotermal tiene sus propias características (geológicas, físicas y químicas); por ello, según Pirajno (1992), es posible clasificar los distintos sistemas hidrotermales en seis tipos:

1. Sistemas hidrotermales someros a profundos asociados a plutones magmáticos. Generan depósitos de Sn-W.
2. Sistemas hidrotermales magmáticos-meteóricos a meteóricos relacionados a procesos volcánico-plutónico a subvolcánicos y volcánicos. Son responsables de la mineralización de pórfidos, skarns, epitermales, depósitos de metales preciosos y depósitos de manantial termal.
3. Sistemas hidrotermales de suelo submarino, responsables de una gran cantidad de depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos, por ejemplo, depósitos tipo Besshi, Chipre y Kuroko.
4. Sistemas hidrotermales asociados a *riffts* en cuencas sedimentarias, con o sin conexión con actividad ígnea. Generadores de depósitos de SEDEX de Pb-Zn.
5. Salmueras diagenéticas de cuenca, asociados a sulfuros hospedados en carbonatos.
6. Sistemas hidrotermales relacionados a metaformismo.

Un sistema hidrotermal consiste en dos componentes esenciales (Pirajno, 2008): (a) una fuente de calor que provee la energía (magmática, gradiente geotérmico, decaimiento radiactivo, metamorfismo) necesaria, y (b) una fase fluida, la cual incluye soluciones derivadas de fluidos magmáticos/juveniles, fluidos metamórficos, aguas meteóricas, aguas congénitas y agua de mar (figura 4). Un sistema hidrotermal necesita, además, una estructura de circulación (fallas, fracturas, litologías permeables), la cual concentra la solución en un sitio de depósito.

Una celda de convección hidrotermal consiste en un sistema de recarga, una celda de circulación y un sistema de descarga. Un depósito mineral hidrotermal se origina por la circulación de fluidos calientes que lixivian, transportan y subsecuentemente precipitan su carga mineral en respuesta a cambios en las condiciones fisicoquímicas. Los depósitos minerales son usualmente formados en el sitio de descarga, donde hay un conducto único, o una serie de canales o una red de pequeñas fracturas (*stockwork*) (Pirajno, 2008).



**Figura 4.** Esquema de un sistema hidrotermal submarino en donde la energía calorífica del magma impulsa la convección del agua de mar fluyendo por las fisuras del suelo marino. Tomado de Gómez-Caballero y Pantoja-Alor, (2003).

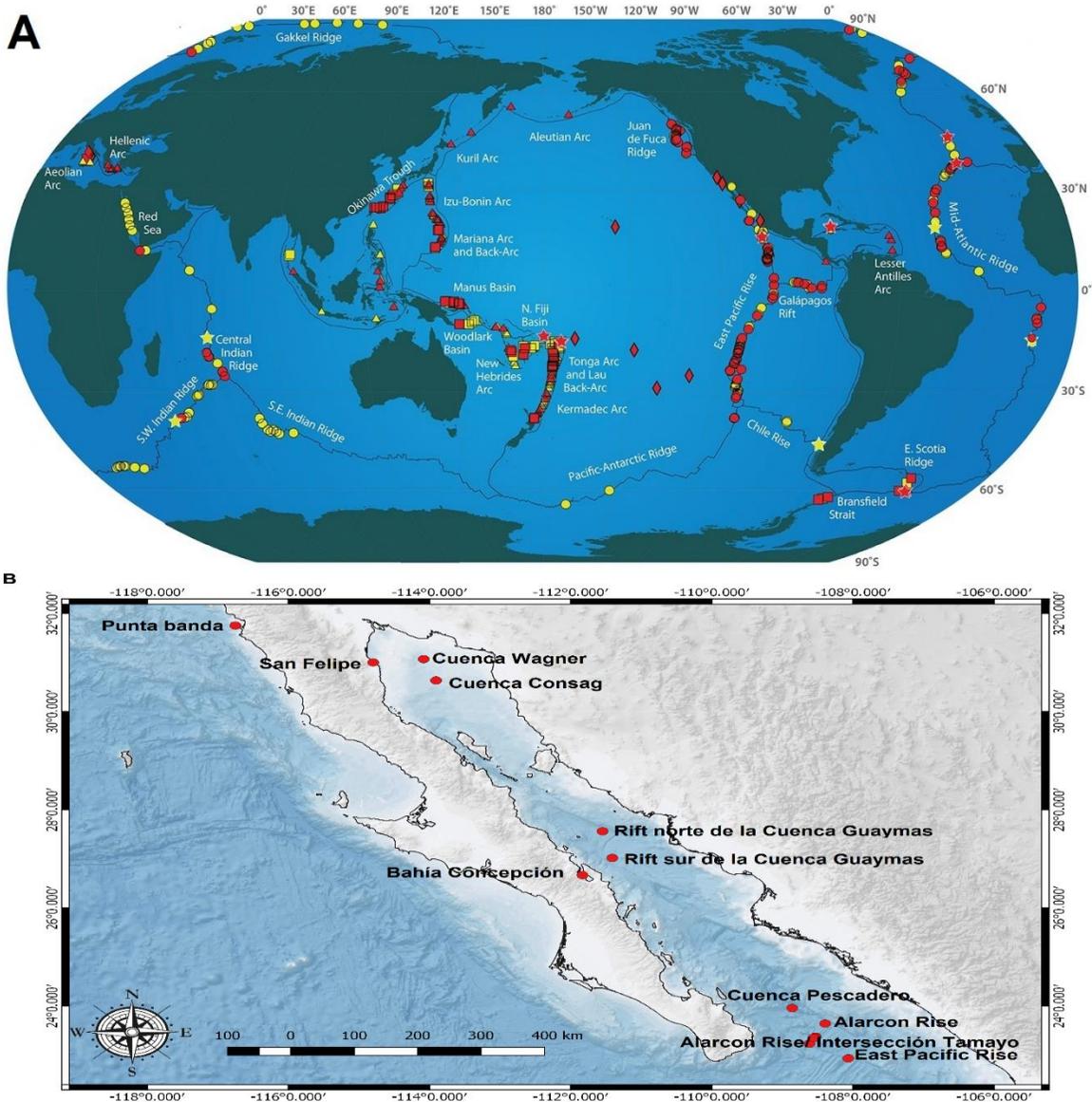
Los sistemas hidrotermales se pueden clasificar, por otro lado, en términos del régimen de los fluidos. Según Cox (2005) el desarrollo de un sistema mineral hidrotermal requiere que los fluidos sean transportados desde un gran reservorio progresivamente a través de conductos hacia el sitio de depósito. Además, considera en su sistema mineral hidrotermal un régimen de flujo ascendente y descendiente. Los sitios de depósito de los metales son fallas, fracturas y zonas de cizalla. Las rocas encajonantes experimentan diversos grados de alteración hidrotermal, misma que se atenúa con la distancia respecto a los conductos de circulación de fluidos.

Cuando la actividad hidrotermal cesa en un determinado escenario geológico y tectónico, tendremos un sistema hidrotermal fósil, quedando como evidencia de este las alteraciones, la mineralización metálica y en ocasiones estructuras como chimeneas (Canet, comunicación personal, 2020). Sin embargo, el planeta Tierra es un sistema dinámico, por lo que los sistemas hidrotermales fósiles pueden no tener un análogo actual, ya que esos sistemas tuvieron lugar en condiciones geodinámicas, biológicas y atmosféricas muy distintas a las actuales (Pirajno, 1992).

### 3.4.1 Sistemas hidrotermales submarinos

La actividad hidrotermal en el piso marino es muy común en las dorsales oceánicas y arcos de islas. Más del 80% de los volcanes activos del mundo están en los océanos y la gran mayoría de la actividad hidrotermal está concentrada a lo largo de 55000 km de dorsales oceánicas y 22000 km de arcos de islas (figura 5)

(Hannington et al., 2005). Los sistemas hidrotermales submarinos, al igual que los continentales, consisten en una fuente de calor, un área de recarga, una celda de circulación y una zona de descarga —en este caso, en el piso marino—. La circulación y calentamiento del agua de mar tiene lugar a profundidades entre 2 y 8 km dentro de la corteza oceánica. Los fluidos hidrotermales experimentan cambios en temperatura, composición y concentración de volátiles a través de una serie de reacciones con las rocas encajonantes, extrayendo de ellas metales como Cu, Zn, Pb y Fe a elevadas temperaturas, causando alteración. Una combinación de actividad hidrotermal y biogénica en el piso marino produce mineralización de sulfuros (Pirajno, 2008). Los fluidos están fuertemente reducidos, con un pH de 2-6, y viajan a través del sistema de fracturas, para ser emitidos al océano a través de las chimeneas blancas y negras.



**Figura 5.** A) Localización de los sistemas hidrotermales alrededor del mundo. Las figuras rojas indican lugares confirmados de campos hidrotermales, mientras que

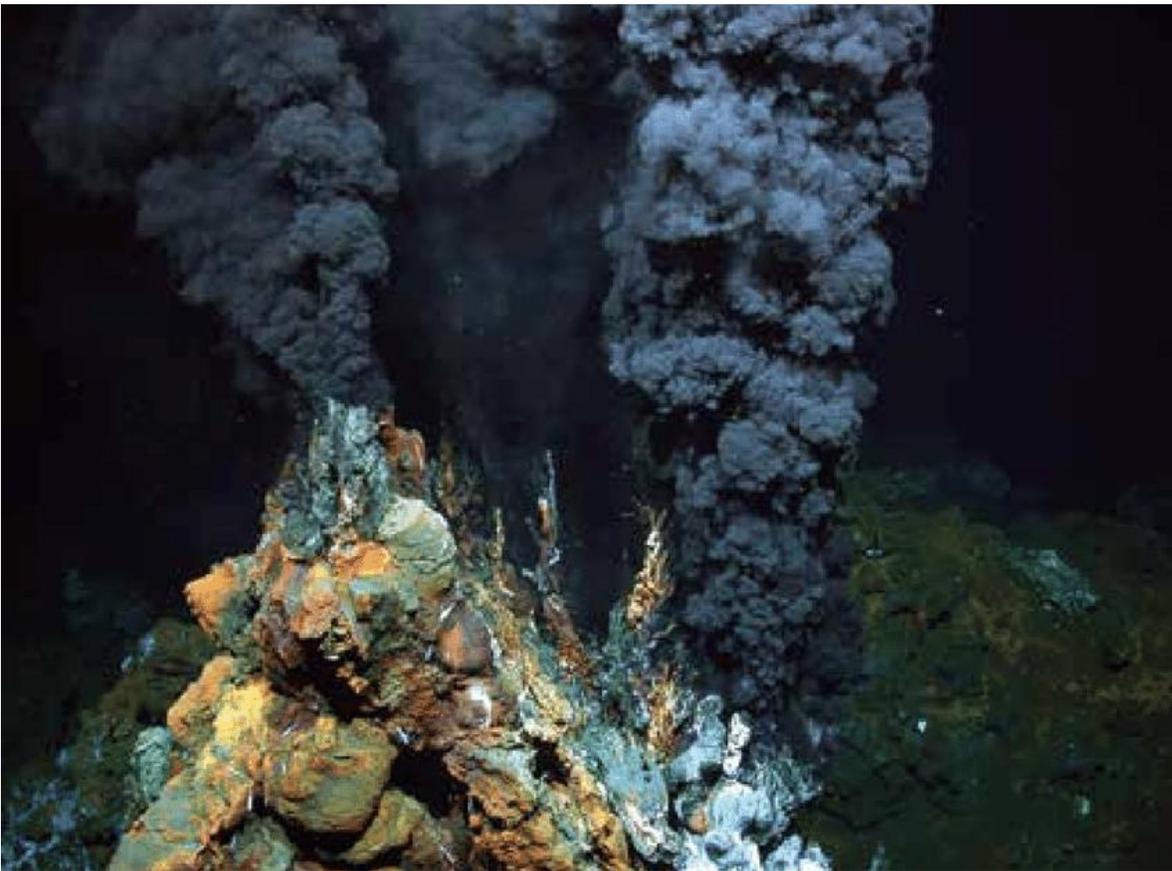
las amarillas muestran aquellos que han sido inferidos y las estrellas corresponden a los descubrimientos realizados entre 2010 y 2011 (Beaulieu et al., 2015). B) Sistemas de filtración de fluidos submarinos en el Golfo de California (UNINMAR, 2017; WHOI, 2015)

Las chimeneas hidrotermales son catalogadas dependiendo de la composición química de los fluidos, asociación mineral y la temperatura de estos. Las chimeneas blancas (*white smokers*) se forman a temperaturas entre 100 y 300 °C, su nombre se debe a las partículas blancas de sílice, anhidrita y barita que precipitan a partir de un fluido hidrotermal enfriado por el contacto con agua de mar; generalmente se encuentran distanciadas de la fuente de calor, por lo que su formación ocurre a menores temperaturas que las chimeneas negras (Hannington et al., 1995). Además, el fluido mineralizante que forma es alcalino y pueden tener pH de hasta 9-9.8 (Kelley et al., 2001). Estas chimeneas crecen desde las paredes externas hacia el centro, el primer y último mineral en precipitar son sílice amorfa y barita respectivamente, sin embargo, también puede ocurrir la precipitación de calcita. La precipitación de sulfuros sucede entre los 150 y 200 °C, la marcasita, sílice y anhidrita conforman las paredes de la chimenea. Con el paso del tiempo las paredes dan un aislamiento térmico permitiendo la precipitación de Fe, Zn, y S en forma de pirita y esfalerita al interior de la chimenea (Hannington et al., 1995). Las chimeneas de la Cuenca de Guaymas que fueron observadas y analizadas en el presente trabajo fueron catalogadas como chimeneas blancas (figura 6).



**Figura 6.** Chimenea blanca de la Cuenca de Guaymas en una zona cercana al *Mat Mound Massif*, donde se observa la emanación de fluidos hidrotermales con una tonalidad gris claro. Cortesía, de A. Teske.

Las chimeneas negras (*black smokers*) (figura 7) liberan fluidos a más de 300 °C, ya que se encuentran cerca de la fuente de calor, se caracterizan por exhalar fumarolas de color negro y contienen una gran cantidad de sulfuros que precipitan al entrar en contacto con el agua de mar (Hannington et al., 1995). Haymon et al. (1993) propusieron el primer modelo de mineralización de las chimeneas negras: la primera etapa del crecimiento ocurre por la precipitación de anhidrita; en la segunda etapa las paredes aislantes de anhidrita y los fluidos hidrotermales aislados del agua de mar circundante dan pie a la precipitación de calcopirita y otros sulfuros en la zona interna de la chimenea y en la tercera etapa ocurren alteraciones y generación de distintos tipos de óxido. En algunos otros modelos se incluye un ensamble de calcopirita, anhidrita y pirrotina a altas temperaturas, seguido de un ensamble de pirita y esfalerita a menor temperatura (Soto y Romero, 2013).



**Figura 7.** Chimenea negra a 2980 metros de profundidad en la Dorsal Meso-Atlántica. Tomada de Rogers et al., (2016).

La actividad hidrotermal y la mineralización relacionada a ella en el piso oceánico comprende una amplia gama de chimeneas de sulfuros en las dorsales oceánicas, sulfuros polimetálicos ricos en oro en cuencas tras-arco, depósitos oro-barita y lodos ricos en sulfuro, también incluyen sulfuros y sulfatos diseminados, costras y nódulos metalíferos, y sedimentos metalíferos (Pirajno, 2008).

La amplia gama de depósitos minerales en el piso oceánico puede ser dividida en tres ambientes geológicos: (I) centros de expansión en las dorsales oceánicas, (II) tipo tras-arco intraoceánico, y (III) tipo tras-arco intracontinental (Herzig y Hannington, 1995).

### 3.5 Geoquímica isotópica en los sistemas hidrotermales

A temperaturas muy altas (>400 °C) las especies dominantes de azufre en un sistema hidrotermal son el H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>. A estas elevadas temperaturas el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) y el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) se comportan como una mezcla ideal de gases. A bajas temperaturas (<350 °C) las especies dominantes de azufre en un sistema hidrotermal son el SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S (Ohmoto y Rye, 1979).

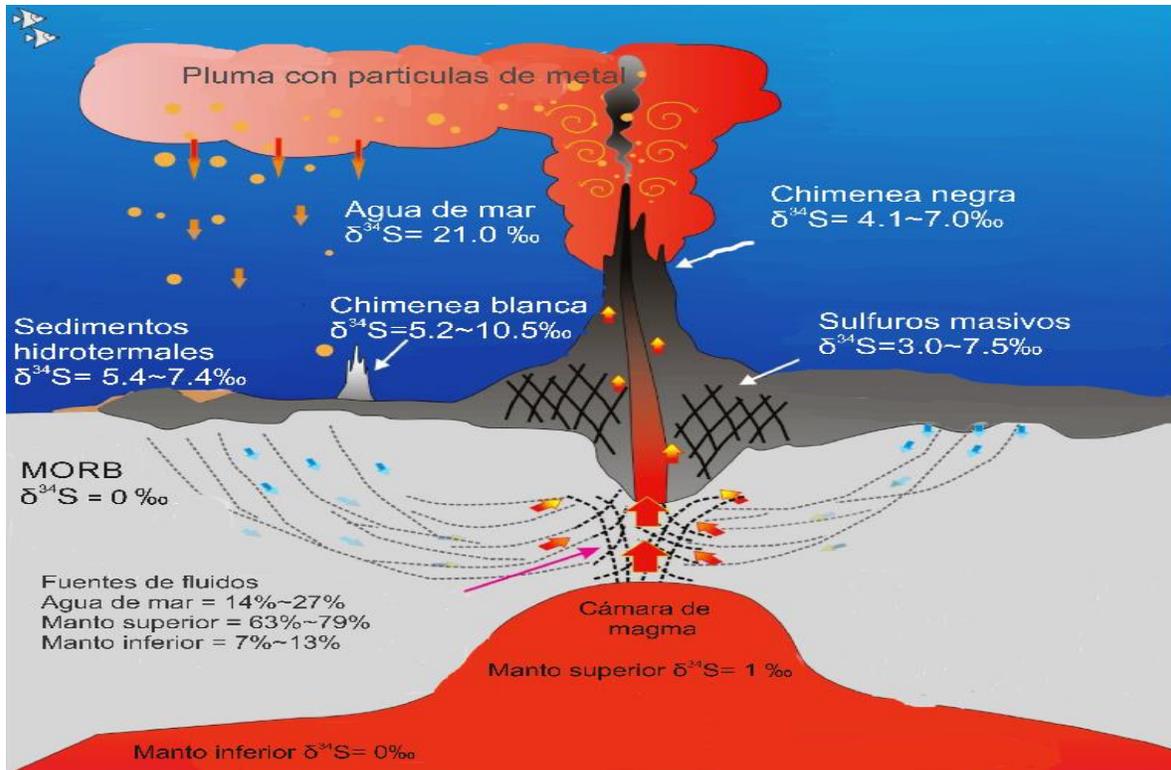
El fraccionamiento de <sup>34</sup>S entre dos especies diferentes que contienen azufre en fluidos hidrotermales no está simplemente controlada por la temperatura; más bien es una función de las condiciones fisicoquímicas del fluido, en las cuales se incluye la actividad del oxígeno, azufre y de los cationes asociados a los sulfatos, además del pH (Ohmoto y Rye, 1979).

Shanks y colaboradores (1981) mostraron por primera vez experimentalmente que el sulfato en los sistemas de basalto-agua de mar se reduce cuantitativamente a temperaturas superiores a 250 °C cuando están presentes minerales ferrosos. Cuando la magnetita es el único mineral que contiene hierro en el sistema, la reducción de sulfato procede al equilibrio de sulfato-sulfuro, pero los basaltos contienen olivino, piroxeno, titanomagnetita y soluciones con hierro. Es el paso de precipitación de anhidrita durante la recarga del sistema hidrotermal el que controla el sistema  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ ; la mayor parte del sulfato que entra en la zona de reacción de alta temperatura se reduce y se mezcla con H<sub>2</sub>S hidrolizado de la roca. El proceso de reacción fundamental basalto- agua de mar es el mismo para la mayoría de los sistemas hidrotermales del fondo marino, pero algunos sistemas tienen posibles contribuciones adicionales de azufre de los procesos de reducción bacteriana, mezcla en zonas de alteración cercanas al fondo marino, reacción con sedimentos que contienen sulfuro ligero isotópicamente y contribuciones directas de SO<sub>2</sub> magmático.

Con el paso del tiempo el estudio de los procesos hidrotermales del fondo marino utilizando isótopos estables han dado paso a la comprensión del comportamiento de estos en tales sistemas, además que para su mayor comprensión deben combinarse con otros datos geológicos, geoquímicos y biológicos para obtener interpretaciones confiables (Shanks, 2001).

Con el uso de vehículos submarinos como el *Alvin* el descubrimiento de nuevos sistemas hidrotermales submarinos ha incrementado alrededor del mundo y con ello nuevos datos isotópicos de sulfuros. En Yuhuang se reporta un  $\delta^{34}\text{S}$  que va de -1.37 a 6.02‰ (Liao et al., 2018). *East Pacific Rise* 11°-13°N presenta un  $\delta^{34}\text{S}$  de 1.7 a 5.0‰ (Bluth y Ohmoto, 1988), mientras que en el mismo *East Pacific Rise* a 21°N

el rango de valores isotópicos en sulfuros va de 1.4 a 3.0‰ (Arnold y Sheppard, 1981). En la dorsal meso-atlántica 26°N el  $\delta^{34}\text{S}$  tiene valores entre 4.6 y 8.2‰ (Herzig et al., 1998). La fosa de Okinawa tiene valores que van de 5.2 a 7.2‰ (Zhigang et al., 2000). La Cuenca Lau registra valores isotópicos en sulfuros entre -7.7 a 16.2‰ (Herzig et al., 1998). En el arco Izu-Bonin los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  -17.6 a 12.5‰ (Alt y Shanks, 1998). Los valores isotópicos de cada sistema hidrotermal varían de acuerdo con las características propias de cada uno, en la figura 8 se observa un esquema generalizado de componentes de un campo hidrotermal con algunos rangos de  $\delta^{34}\text{S}$ .



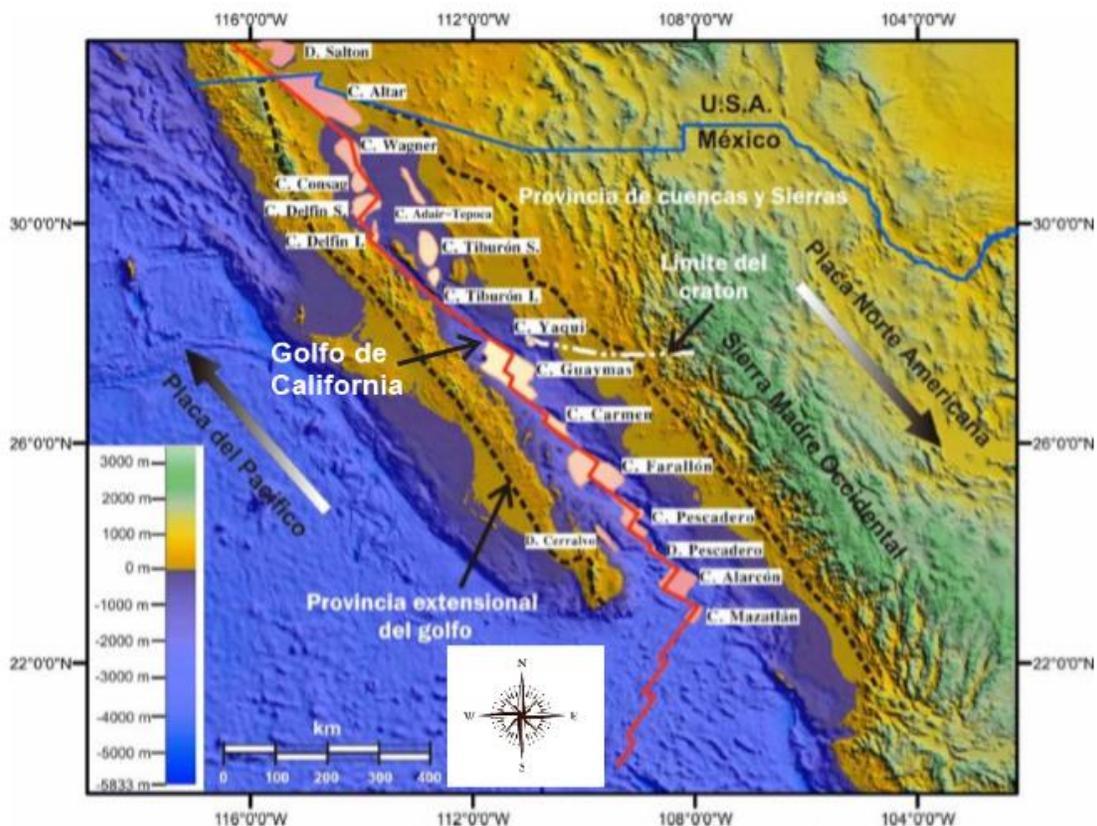
**Figura 8.** Diagrama de la composición isotópica de algunos elementos de un sistema hidrotermal. Tomado y modificado de Wang et al., (2018).

## 4. Zona de estudio

### 4.1. Golfo de California

La cuenca de Guaymas está en el Golfo de California o Mar de Cortés, el cual es parte del Pacífico, y tiene de 100 a 150 km de ancho entre el territorio mexicano y la península de Baja California (Lonsdale, 1989). La cuenca cubre una superficie aproximada de 160 000 km<sup>2</sup> (Calmus et al., 2017). En el Golfo de California se presentan diversos procesos geológicos, principalmente asociados al límite transformante entre la placa del Pacífico y la Norteamericana (figura 9). Esto ha dado lugar al surgimiento de sistemas de fallas, centros de expansión e inicio de procesos de creación de corteza oceánica.

La provincia extensional del Golfo de California se extiende desde *Salton Trough* (California, EUA) hasta la boca del Golfo de California (B.C., México), y comprende la región al oeste de la Sierra Madre Occidental hasta el escarpe principal del golfo en la Península de Baja California (figura 9).



**Figura 9.** Localización geográfica, y tectónica del Golfo de California, con las principales cuencas a lo largo de este. Las flechas gruesas hacen alusión a la dirección del desplazamiento de la Placa de Norteamérica y la del Pacífico, representando el límite transformante entre ellas. Modificado de Portillo-Pineda, (2012).

La evolución tectónica del Golfo de California es compleja debido a que registra durante el Neógeno un cambio en el régimen tectónico de (I) subducción a (II) extensión cortical (*rifting*) y formación de piso oceánico, lo cual ha tenido lugar los últimos 3-4 millones de años en algunas cuencas del golfo (Barajas, 2000). Una característica especial del *rift* del Golfo de California es su oblicuidad, de 15-20° con respecto a la dirección del movimiento relativo de placas Pacífico y Norteamérica. Este ángulo es una componente de extensión actualmente importante en la Península de Baja California, entre el escarpe principal del golfo, el sistema de fallas y centros de extensión del golfo (Stock et al., 1996).

El Golfo de California posee un sistema activo de cuencas escalonadas (Fenby y Gastil, 1991), las cuales están conectadas por medio de un sistema de fallas transformantes, y su basamento consiste en corteza oceánica y corteza transitoria compuesta de corteza continental deformada y rocas ígneas asociadas a actividad magmática durante la formación de las cuencas (Fabriol et al., 1999).

## 4.2 Cuenca de Guaymas

### 4.2.1 Aspectos generales

La Cuenca de Guaymas se localiza en la parte central del Golfo de California, entre 26°56' y 27°08' de latitud N, y 111°18' y 111°31' de longitud O (SEMARNAT, 2014). Cubre un área de aproximadamente 240 km de largo por 60 km de ancho, con una profundidad promedio de 2000 m; es la depresión más grande del Golfo de California (SEMARNAT, 2014). Se trata de una cuenca oceánica activa bajo un régimen de extensión por un mecanismo *pull-apart*. Se divide en dos valles de *rift* subparalelos y tectónicamente activos (Einsele et al., 1980; Simoneit et al., 1990). Forma parte del sistema de ejes de propagación y fallas transformantes que se extienden desde la Elevación del Pacífico Oriental hasta la falla de San Andrés (Lonsdale y Becker, 1985).

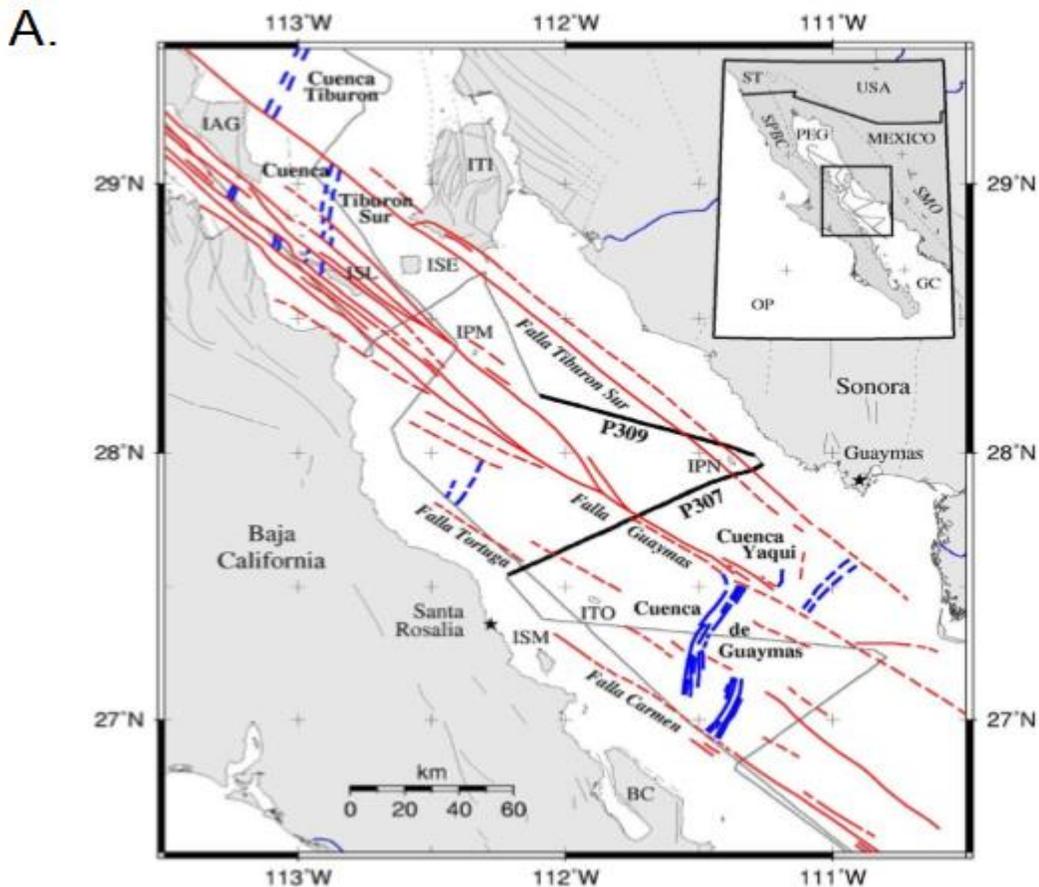
La morfología de la cuenca es la de un lecho marino plano, cubierto por sedimentos y delimitado por bloques levantados, también cubiertos de sedimentos. Los sedimentos consisten en turbiditas, lodos pelágicos y hemipelágicos, compuestos por cuarzo, feldespatos, moscovita, clorita y arcillas (Goodfellow y Zierenberg, 1999).

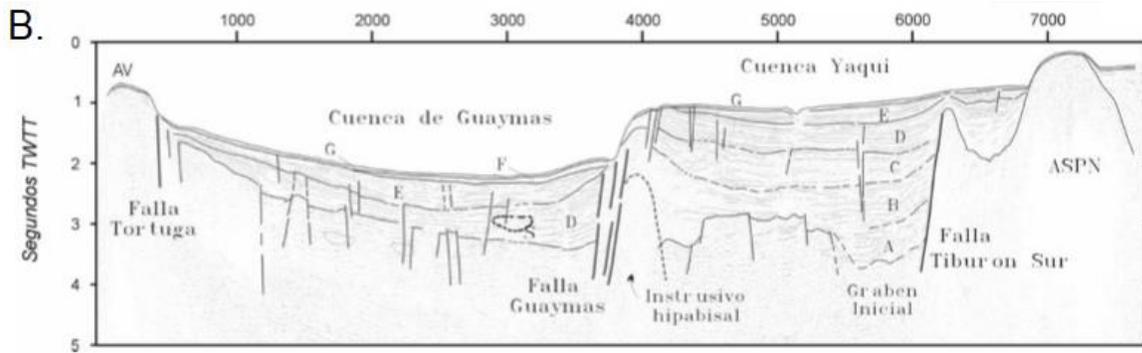
De acuerdo con los estudios realizados por Lonsdale (1980, 1985) en la zona con un sonar de barrido lateral, se descubrió la presencia de dos segmentos activos de extensión, la depresión norte y la sur, en las cuales se acumulan hasta 500 m de sedimentos. Estas acumulaciones de sedimentos son ricas en materia orgánica de origen planctónico, la cual se descompone para formar hidrocarburos gracias al aporte de calor de la actividad geotermal (Edmond y Von Damm, 1983). En la depresión norte hay un depósito que contiene principalmente talco y pirrotita (depósito hidrotermal *Sea Cliff*), mientras que más de 120 sitios de descarga se localizan en la depresión sur, un valle de *rift* axial caracterizado por fallas escarpadas (Lonsdale y Becker, 1985).

Entre los rasgos geológicos que se encuentran en el fondo marino de la Cuenca de Guaymas destacan (a) vetas mineralizadas que cortan los sedimentos superficiales, (b) montículos cubiertos de petróleo, (c) chimeneas de depósitos originados por la actividad hidrotermal, compuestas de sulfuros, sulfatos (anhidrita, barita), carbonatos (calcita) y silicatos (talco) (Koski et al., 1985). Los sulfuros de estos depósitos consisten en pirrotita, marcasita, piritita, esfalerita, wurtzita, isocubanita y calcopirita. Otras facies minerales importantes de estos depósitos son la anhidrita, barita, calcita, sílice, estevencita (una esmectita de magnesio), óxidos de hierro y arcillas (Peter y Scott, 1988).

#### 4.2.2 El sistema de fallas de Guaymas

Las zonas de fallas que componen el Sistema de Fallas de Guaymas actúan como el límite de las placas Pacífico-Norteamérica por 325 km, entre los centros de expansión oceánica en la Cuenca Delfín y la Cuenca Guaymas. La zona central del sistema tiene varias zonas de fallas que se ramifican y superponen alrededor de las cuencas de San Pedro Mártir y San Esteban, que son cuencas que ocurren en las intersecciones donde se bifurcan fallas de deslizamiento, asemejándose a algunas en la frontera continental de California (figura 10). El extremo sureste y noroeste del sistema, donde el límite de placas tiene una geometría simple, representa ejemplo de un margen continental de cizallamiento (Lonsdale, 1989).





**Figura 10.** Ubicación y estructuras tectónicas de la Cuenca Guaymas. Abreviaturas: OP para Océano Pacífico; GC, Golfo de California; PEG, Provincia Extensional del Golfo; ST, Salton Trough; SMO, Sierra Madre Occidental; SPBC, Sierras Peninsulares de Baja California; ITI, Isla Tiburón; IAG, Isla Ángel de la Guarda; ISL, Isla San Lorenzo; ISE, Isla San Esteban; IPM, Isla San Pedro Mártir; IPN, Isla San Pedro Nolasco; ITO, Isla Tortuga; ISM, Isla San Marcos; BC, Bahía Concepción. B) Modelo sísmo estratigráfico de la Cuenca de Guaymas. Abreviaturas: AV, Alto Vírgenes; ASPN, Alto de San Pedro Nolasco; A-G, unidades sísmo estratigráficas. Tomadas de Morandi et al. (2002).

Alrededor de 65 km al sureste del sistema de fallas de la Cuenca Delfín, la zona de fallas de Guaymas separa corteza continental y oceánica en el margen norte, donde hay cizallamiento en la cuenca (Lonsdale, 1985). Una característica notable de la zona de fallas es una dorsal formada por el levantamiento de corteza oceánica tal vez serpentinizada. La altura de ésta es mayor lejos del centro de expansión de ángulo recto y la intersección transformante, a medida que aumenta el tiempo durante el cual la corteza oceánica ha estado expuesta a fallas por deslizamiento. En los perfiles sísmicos la dorsal es reconocible a unos 5 km del eje de propagación como una pequeña estructura en el fondo a los 2000 m de profundidad al pie del talud continental y la amplitud de la señal registrada está fuertemente atenuada (Lonsdale, 1989).

La falla de Guaymas es una estructura activa dividida en tres ramales principales (figura 10) que tienen una expresión batimétrica mostrada por escarpes de cerca de 700 m; es el límite oriental de la Cuenca de Guaymas y se ha concluido a partir de magnetometría y sísmica que está asociado a un cuerpo intrusivo hipabisal (Morandi et al., 2002).

#### 4.2.3 Centros de expansión en la Cuenca de Guaymas

Cerca del centro de la Cuenca de Guaymas existen un par de fosas tectónicas, de 3-4 km de ancho y hasta 200 m de profundidad. El papel de las depresiones como ejes de separación de las placas y acreción de la corteza fue inicialmente deducida de perfiles sísmicos, los cuales mostraban recientes fallas extensionales (Moore, 1973). Las observaciones realizadas con sumergibles, años después, confirmaron que las paredes de las fosas son escarpes de falla normal que exponen lodos de diatomeas semi-litificados, y que las acumulaciones de sedimento reciente son

cortadas por dichas fallas. Además, las perforaciones han demostrado la presencia de *sills* basálticos emplazados recientemente a menos de 100 m debajo del piso de la depresión (Curry et al., 1982).

#### 4.2.4 Sedimentación

Las fuentes de sedimento del Golfo de California están irregularmente distribuidas. Gran parte de las áreas que lo rodean son muy áridas y los sedimentos son vertidos al golfo por flujos ocasionales en abanicos aluviales o por la erosión costera. El Río Colorado es una de las fuentes principales de sedimento, proporcionando un 48% (Tjeerd, 1963). El margen oriental, al norte de Guaymas, es árido y los ríos son estacionales, con aporte intermitente de sedimentos. Al sur de Guaymas las corrientes permanentes son numerosas y algunos ríos (Yaqui, Mayo y Fuerte) tienen una marcada importancia; estos tres ríos proporcionan alrededor del 27% del total de los sedimentos.

Los sedimentos de la Cuenca de Guaymas son una mezcla de detritos erosivos de primer ciclo inmaduros y de material biogénico. Los detritos se derivan predominantemente de la provincia volcánica Terciaria de la zona continental mexicana, formada en tiempos previos a la ruptura, cuando el área era un margen activo (Von Damm et al., 1985).

La dinámica de la columna de agua está dominada por la presencia de surgencias. Esto hace que el golfo sea una de las áreas biológicamente más productivas del mundo (Chang et al., 2015; Thunell et al., 1994). Al haber una gran cantidad de organismos, cuando estos mueren, precipitan; por ello los sedimentos del fondo se encuentran entre los más ricos en carbono.

La materia orgánica deriva de residuos singenéticos de los detritos biogénicos (Simoneit, 1978). Estos detritos están compuestos tanto por sedimento marino autóctono como por materia orgánica continental (Simoneit y Lonsdale, 1982). La preservación de la materia orgánica en los sedimentos depende de los procesos diagenéticos iniciales, incluyendo la degradación microbiana y la conversión química, acoplada con las condiciones ambientales de acidez y el potencial redox (Didyk et al., 1978). Durante la subsecuente maduración y litificación de los sedimentos, la materia orgánica produce hidrocarburos, en lo que se podría considerar un proceso casi instantáneo, si lo comparamos con el tiempo geológico (Simoneit, 1985).

La composición promedio del sedimento de Guaymas sin alterar se muestra en la tabla 1 (Kastner, 1982). Los datos presentados en la tabla fueron obtenidos durante la perforación “*DSDP leg 64*”, en donde se recuperaron núcleos sedimentarios de distintas áreas de la Cuenca de Guaymas, los cuales se analizaron mediante métodos petrográficos de rutina, difracción de rayos X y microscopio electrónico de barrido.

**Tabla 1.** Composición de los sedimentos en la Cuenca de Guaymas, en % en peso (Kastner, 1982).

Diatomeas, radiolarios y silicoflagelados	30-50 %
Minerales arcillosos	40-45 %
Nanofósiles calcáreos con algunos foraminíferos	10-15 %
Feldespatos	4-15 %
Cuarzo	3-10 %
Minerales pesados	1-2 %
Carbón orgánico	2-4 %

La alta concentración de ópalo biogénico en la parte central del golfo es el resultado de un sistema particular de circulación. Durante el invierno y la primavera, los fuertes vientos predominantes del NO producen una corriente de superficie que lleva el agua del Golfo de California hacia el Pacífico y causa extensas surgencias, principalmente a lo largo del lado oriental. En el verano, los vientos del SE producen surgencias menos marcadas del lado occidental. El agua de estas surgencias es fría, rica en nutrientes y sílice disuelta, lo que produce un gran incremento del plancton, especialmente de las diatomeas. Después de morir, las frústulas de las diatomeas son distribuidas por todo el golfo por las corrientes. El agua agotada de la superficie regresa al Pacífico y el ópalo se deposita en los sedimentos (Tjeerd, 1963; Thunell et al., 1994; Bray y Robles, 1991; Chang et al., 2015). Los sedimentos se acumulan a una velocidad de más de 1m/1000 años, de modo que han rellenado los *rifts* hasta una profundidad de 400 m por debajo del fondo marino actual (Curry et al., 1982)

La cubierta sedimentaria juega un papel importante en la evolución del sistema hidrotermal. Los sedimentos tienen un efecto aislante, resultando en una descarga más focalizada de los fluidos, así como el flujo siguiendo los horizontes más permeables y reactivos, lo que resulta en cuerpos estratoligados de reemplazamiento de sulfuros. Los sedimentos también reaccionan con los fluidos, y de este modo influyen en su composición. La fuente de calor se encuentra en los *sills* máficos que se emplazan en la secuencia sedimentaria (Pirajno, 2008). Los magmas fluyen lateralmente debido a la pérdida de flotabilidad debido a la baja densidad de los sedimentos saturados de agua (Goodfellow y Zierenberg, 1999). A lo largo de una sección que se extiende por más de 120 km, se detectaron más de 100 sitios hidrotermales mediante un sonar de barrido lateral, con montículos de sulfuros de 5 a 25 m de altura y hasta 25 m de ancho (Peter y Scott, 1991).

#### 4.2.5 Actividad hidrotermal

Dentro de la Cuenca de Guaymas hay dos tipos de actividad hidrotermal (tabla 2): (a) actividad de duración relativamente corta, asociada con intrusiones de *sill* en sedimentos de alta porosidad; y (b) actividad de gran longevidad, asociada a fuentes

magmáticas cercanas (Gieskes et al., 1982). A su vez, el primer tipo puede ser debido a dos situaciones: (i) la expulsión de agua de poro después de la intrusión de un *sill* máfico, y (ii) la convección de agua dentro de los sedimentos por encima de un *sill* en enfriamiento (Pirajno, 2008).

Las intrusiones de *sills* máficos dentro de sedimentos marinos altamente porosos resulta un descenso de la porosidad por encima y por debajo del *sill* (Pirajno, 2008). Dichas intrusiones en los sedimentos húmedos parecen ser el mecanismo principal en la creación de piso oceánico en la Cuenca de Guaymas (Einsele et al., 1980).

Asociado a la actividad hidrotermal causada por la intrusión de *sills* calientes ocurren cambios en la química del agua intersticial, lo cual implica cambios de similares a los descritos en sistemas asociados a crestas de dorsales oceánicas (Edmond et al., 1979). Los isótopos de oxígeno sugieren que tiene una alteración a temperaturas moderadas (<200 °C).

La actividad hidrotermal asociada con *sills* basálticos a profundidades relativamente someras (<50 m) en sedimentos porosos se encuentra también asociada a metamorfismo de contacto (recristalización de arcillas y carbonatos), cambios químicos en aguas intersticiales (incrementos en Li, Rb, K, en  $\delta^{18}\text{O}$ , pérdida del Mg y disminución de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), y en las fases sólidas incrementos en K/Al, Li y  $\delta^{18}\text{O}$  de los silicatos, así como incremento en Mg/Al. Los valores relativamente altos de  $\delta^{18}\text{O}$  en los silicatos recristalizados indican temperaturas entre 100 y 200 °C (Gieskes et al., 1982).

Aunque las temperaturas de salida de las chimeneas hidrotermales asociadas con los *sills* son moderadas, puede haber depósitos de sulfuros polimetálicos asociados. Cuando la eliminación de Mg de las aguas intersticiales calentadas es incompleta, los fluidos expulsados, que contendrían altas concentraciones de sílice disuelta, podrían conducir a la deposición de silicatos de magnesio. Sin embargo, en Lonsdale et al. (1980) se describe un depósito de talco, con temperaturas de salida de los fluidos por encima de 280 °C, el cual, por ende, debe asociarse con el segundo tipo de actividad hidrotermal.

El otro tipo de actividad hidrotermal es la que se asocia a intrusiones magmáticas de gran escala (cámaras magmáticas o diques alimentadores) a gran profundidad en los sedimentos, la cual conduce a una alteración térmica de los sedimentos (facies de esquistos verdes). Consideraciones en el balance de masa de los isótopos de O en silicatos y agua intersticial indican que estas reacciones de alteración deben suceder en un sistema abierto a temperaturas de aproximadamente 300 °C.

La recarga de las aguas de fondo de la cuenca y la descarga de fluidos calientes se produce a través de la zona de falla. En los sitios donde hay dicha actividad hidrotermal los fluidos que emanan de fallas y fisuras causan la acumulación de depósitos hidrotermales, como los observados en la depresión sur por el sumergible Alvin (Gieskes et al., 1982).

**Tabla 2.** Características mineralógicas de los sedimentos alterados de los sistemas hidrotermales en la Cuenca de Guaymas (Kaster, 1982).

Sistemas hidrotermales generados por <i>sills</i> intrusivos	Sistemas hidrotermales generados por cámaras magmáticas superficiales
El grosor promedio de la zona alterada varía 3 y 50 m, comúnmente de 20 a 30 m	El espesor de la zona alterada es mayor a 140 m
Esmectita es el principal (generalmente el único) filosilicato hidrotermal. En ocasiones illita y clorita	Clorita es el único filosilicato hidrotermal
El principal silicato de sodio es la analcima. La plagioclasa detrítica no se encuentra albitizada	La albita es abundante y es el principal silicato de sodio. Plagioclasa detrítica esta albitizada
Ausencia de epidota, titanita y pirrotita	Hay presencia de epidota, titanita y pirrotita
Presencia poco común de ópalo CT, ausencia de ópalo A. Cantidad accesoria de cuarzo hidrotermal, el cual coexiste con el cuarzo detrítico	No hay ópalo A ni ópalo CT. Abundante cuarzo hidrotermal con cantidades subordinadas de cuarzo detrítico
Calcita y dolomita abundantes, excepto en la zona contigua al <i>sill</i>	Ausencia de calcita o dolomita
Presencia de pirita	La pirita puede ser abundante

Los fluidos que ascienden deben filtrarse a través de capas gruesas de lodo que contienen una gran cantidad de testas de carbonato de calcio. La disolución de éstas debido a la reacción con los fluidos ascendentes provoca un aumento notable en la alcalinidad, que cuando se combina con los efectos de enfriamiento por la penetración de agua de mar conduce a la precipitación subsuperficial de sulfuros (Gieskes et al., 1982; Von Damm et al., 1985). La composición de los fluidos hidrotermales que son expulsados al lecho marino en la Cuenca de Guaymas es notablemente diferente de la de los fluidos expulsados a lo largo de otros sistemas de dorsales en medio del océano. Los fluidos hidrotermales de esta cuenca tienen dos propiedades inusuales, tienen una alcalinidad cuatro veces mayor que la del agua de mar circundante y concentraciones extremadamente pequeñas en metales en comparación con otras las ventilas hidrotermales (Von Damm et al., 1985).

La combinación de las intrusiones de diques y *sills* en los sedimentos y la alteración hidrotermal da como resultado el metamorfismo de los sedimentos en profundidad y la lixiviación/transporte de la materia alterada y no alterada por los fluidos hidrotermales. La precipitación de los depósitos hidrotermales ricos en sulfuro y sulfato y la condensación / atrapamiento de pirolizados orgánicos se producen en el lecho marino (Kawka y Simoneit, 1987).

Una característica importante de los sistemas hidrotermales de la Cuenca de Guaymas es la presencia de grandes cantidades de hidrocarburos dentro de las

capas sedimentarias. El petróleo parece formarse a partir de la ruptura de moléculas orgánicas en hidrocarburos por la temperatura de los fluidos hidrotermales circulantes (Simoneit, 1985). La materia orgánica sedimentaria en la cuenca se piroliza fácilmente a productos alifáticos y aromáticos y se transporta a las ventilas hidrotermales (Simoneit et al., 1990).

Con las diversas investigaciones en los dos *rifts* de la Cuenca de Guaymas se ha observado que la descarga hidrotermal solo es activa en la depresión sur de la Cuenca de Guaymas, aunque un campo fósil de chimeneas de sulfuro descubiertas en el valle de *rift* en la depresión norte indica que prevalecieron condiciones similares a las de los campos hidrotermales del sur dentro de los últimos 100,000 años (Lonsdale, 1987). En la depresión sur, el flujo profundo de calor, la circulación del fluido intergranular y la circulación hidrotermal vigorosa explican los altos flujo de calor; sin embargo, los valores absolutos de flujo de calor son bastante variables, desde casi insignificantes hasta más de 3 W/m<sup>2</sup>. La distribución del flujo de calor sigue tendencias estructurales; las mediciones de flujo de calor más altas se registran cerca de las ventilas hidrotermales (Fisher y Becker, 1991). Por lo anteriormente descrito la depresión sur muestra un mayor flujo de calor que la depresión norte.

La actividad hidrotermal es observada principalmente en la parte sur de la Cuenca de Guaymas, a unos 2000 metros de profundidad, donde los sedimentos hidrotermales, montículos y chimeneas forman un paisaje hidrotermal muy complejo en el suelo marino. (Teske et al., 2016).

En la depresión sur las estructuras hidrotermales tienen la presencia de tubos de gusano (Grassle, 1987). Dichas estructuras representan una mezcla de carbonatos, sulfatos, silicatos, sulfuros y óxidos de hierro (Koski et al., 1985). Los hidrocarburos condensados están asociados con agujas de barita en montículos de sulfuro. Otros tienen sus orificios sellados por las precipitaciones horizontales de anhidrita, barita, calcita y sulfuros. Estas capas horizontales fuerzan a los fluidos a descargarse hacia abajo, precipitando de esta forma más anhidrita (Pirajno, 2008).

Las chimeneas llegan a crecer más de 5 m de altura, en los montículos la altura varía entre los 5 y 25 m, hasta que se vuelven inestables y colapsan. Esto, a su vez, hace que la ventila rota se vuelva a abrir y comience a descargar fluidos nuevamente; se forma una nueva chimenea que crece hasta que se derrumba (Pirajno, 2008). El resultado final es que el lecho marino está cubierto de material hidrotermal que contribuye a la construcción de un montículo. Otro tipo de estructuras son columnas con un ancho entre 10 y 50 m y 25 de altura con respiraderos más pequeños en sus cumbres.

La distribución de minerales difiere entre los montículos y las chimeneas, y además entre las chimeneas activas y las inactivas (Peter y Scott, 1988; Pirajno, 2008). La marcasita solo se encuentra en los montículos, así como la calcopirita y wurtzita se encuentran en las chimeneas. La anhidrita usualmente no se presenta en estructuras inactivas, debido a que dicho mineral que precipita en el agua de mar a temperaturas superiores a 140 °C se vuelve inestable a temperaturas más bajas. La

presencia de calcita en los sistemas se interpreta como consecuencia de la desgasificación de CO<sub>2</sub> de los fluidos que emanan de las ventilas hidrotermales (Peter y Scott, 1988).

En este trabajo las muestras están asociadas a tres estructuras hidrotermales: *Ringvent*, *Rebecca's Roost* y *Mat Mound Massif*. Las características hidrotermales del fondo marino en la zona del *Ringvent* permanecen espacialmente congruentes con el *sill* adyacente. El enfriamiento gradual del *sill* a unos 200 m de profundidad en el sedimento sostiene la acumulación de gas subsuperficial, la circulación hidrotermal y el flujo ascendente enfocado a lo largo de los márgenes del *sill* que está en el fondo marino en un patrón de anillo. Observaciones de los fluidos hidrotermales de 20-75°C asociados con esferas microbianas oxidantes del azufre y *Riftias* dependientes de simbiosis oxidantes de azufre indican flujo canalizado de fluidos hidrotermales calientes con temperaturas de al menos 75 °C (Teske et al., 2019).

*Rebecca's Roost* se ubica en el rift sur de la cuenca, es una estructura con chimeneas frágiles y delgadas, donde hay emanación activa de fluidos hidrotermales con una temperatura de 313.8 °C (Teske et al., 2016).

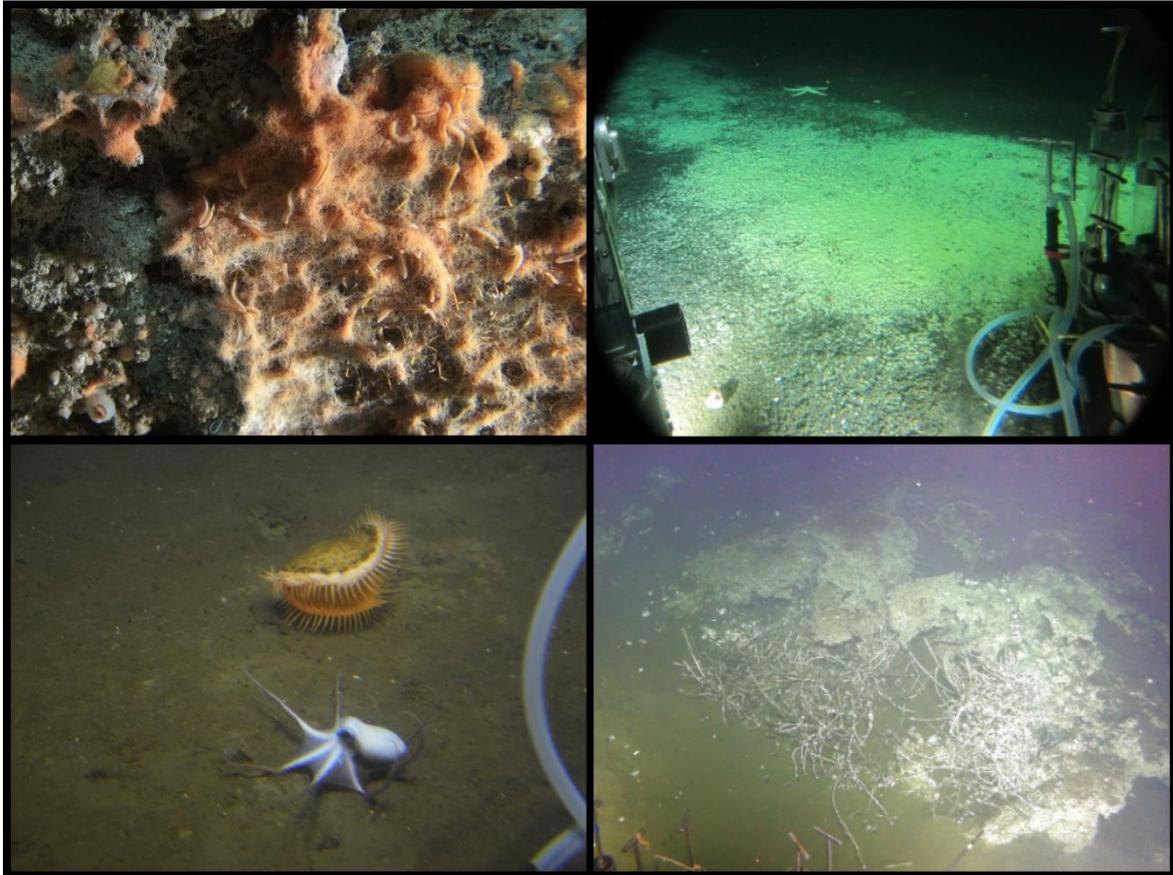
El *Mat Mound Massif* tiene paredes de ventilación difusa cubiertas de esferas de *Beggiatoa* y colonias de jóvenes *Riftias*, con características de los montículos hidrotermales como las extensas pendientes basales que rodean la estructura como un anillo, algunas de estas pendientes basales son hidrotermalmente activas (Teske et al., 2016). Las mediciones de temperatura mostraron un régimen térmico moderado de temperaturas frías en las paredes del montículo (6-15 °C), temperaturas calientes cerca de la base del montículo (50–100 °C) y temperaturas de enfriamiento en los sedimentos de los alrededores (10 °C) (Dowell et al., 2016).

#### 4.2.6 Actividad biológica

Uno de los rasgos más notables de los sistemas hidrotermales es la cantidad y diversidad de especies que los habitan. La mayoría de los sistemas hidrotermales submarinos se localizan muy por debajo de la profundidad de la termoclina; por ello la cantidad de radiación solar que llega a ellos es nula, además que la cantidad de alimento en forma de “nieve marina” es sumamente bajo. Dadas estas condiciones, los productores primarios presentes en este tipo de ambientes tienen un metabolismo especial, la quimiosíntesis, en la cual con asociaciones simbióticas con algunas bacterias obtienen lo necesario para realizar sus funciones vitales y pueden establecer comunidades las fuentes hidrotermales presentes en el fondo marino. La Cuenca de Guaymas es un sitio altamente productivo, con una cantidad significativa de actividad biológica en distintos niveles tróficos, tanto en superficie como en el fondo marino (figura 11).

Dentro de la Cuenca Guaymas, sobre los depósitos polimetálicos hay una gran cantidad de colonias del gusano poliqueto *Riftia pachyptila*, los cuales pueden alcanzar hasta 2 m de longitud. Las bacterias y gusanos poliquetos termofílicos cuya diversidad supera las 20 especies compiten por las superficies de las estructuras

por las cuales circulan los fluidos hidrotermales (Soto y Estrada, 2013; SEMARNAT, 2014). Sobre los sedimentos que circundan las chimeneas, donde la temperatura y el flujo son menores, se establecen colonias de gusanos vestimentíferos menos vistosos como los *Escarpo spicata* y *Lamellibranchia barhami*; ambas especies alojan en sus tejidos bacterias sulfooxidantes (Soto y Estrada, 2013).



**Figura 11.** Diversidad biológica en el fondo de la Cuenca de Guaymas. En las imágenes superiores se observan tapetes bacterianos, mientras que en las de la parte inferior se aprecian un pulpo, anémona y gusanos de tubo. Fotografías cortesía de A. Teske.

Las almejas de gran talla (~30 cm) *Vesicomya gigas* y *Solemya reidi* también están presentes en el sustrato hidrotermal, así como camarones nematocarcínidos, peces zoárcidos y cefalópodos *Graneledone sp.*, y el cangrejo *Neolithodes diomedae*. Además, la zona de ventilas de la Cuenca Guaymas presenta algunas especies endémicas como lo es el poliqueto *Ridgeia piscesae* (CONANP, 2006); este es uno de los motivos por los cuales fue declarada un Área Natural Protegida (DOF, 2009).

Las comunidades bacterianas están presentes en los sedimentos de la Cuenca de Guaymas. Los tapetes microbianos blancos, naranjas y amarillos están dominados por bacterias filamentosas oxidantes del azufre del género *Beggiatoa* (Jannasch et al., 1989; Gundersen et al., 1992). Estas alfombras de bacterias muestran una franja

blanca y un centro naranja, asemejándose a un huevo frito, contrastando con el color grisáceo-marrón de los sedimentos. Los centros naranjas coinciden con la temperatura máxima local, fuente de carbono y energía, mientras que los filamentos blancos son sostenidos por los gradientes hidrotermales graduales en la periferia del punto caliente (Teske et al., 2016).

## 5. Metodología

Con la exploración del fondo marino del Golfo de California, este se ha convertido en un punto de investigación de gran importancia para distintas disciplinas científicas. A lo largo del tiempo ha habido distintas expediciones oceanográficas que han recolectado material para análisis.

En el presente trabajo se analizaron muestras de depósitos autigénicos e hidrotermales recolectadas en el lecho marino de la Cuenca Guaymas, a bordo del buque oceanográfico B/O ATLANTIS, con ayuda de los submarinos ALVIN y SENTRY (figura 12), durante la expedición B/O ATLANTIS, AT37-06, realizada en diciembre del 2016. Participaron investigadores de la Universidad de Carolina del Norte, Universidad de Georgia, Universidad de la Costa de Carolina y Universidad de Harvard (EUA), Universidad de Calgary (Canadá), Universidad de Bremen y el Instituto Max-Planck de Microbiología Marina (Alemania), el periódico Der Spiegel (Hamburgo, Alemania), Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste S.C. (La Paz, México) y el Instituto del Pacífico (Manzanillo, México) (Teske, 2016).



**Figura 12.** Submarino ALVIN (centro) y SENTRY (derecha). Cortesía de A. Teske.

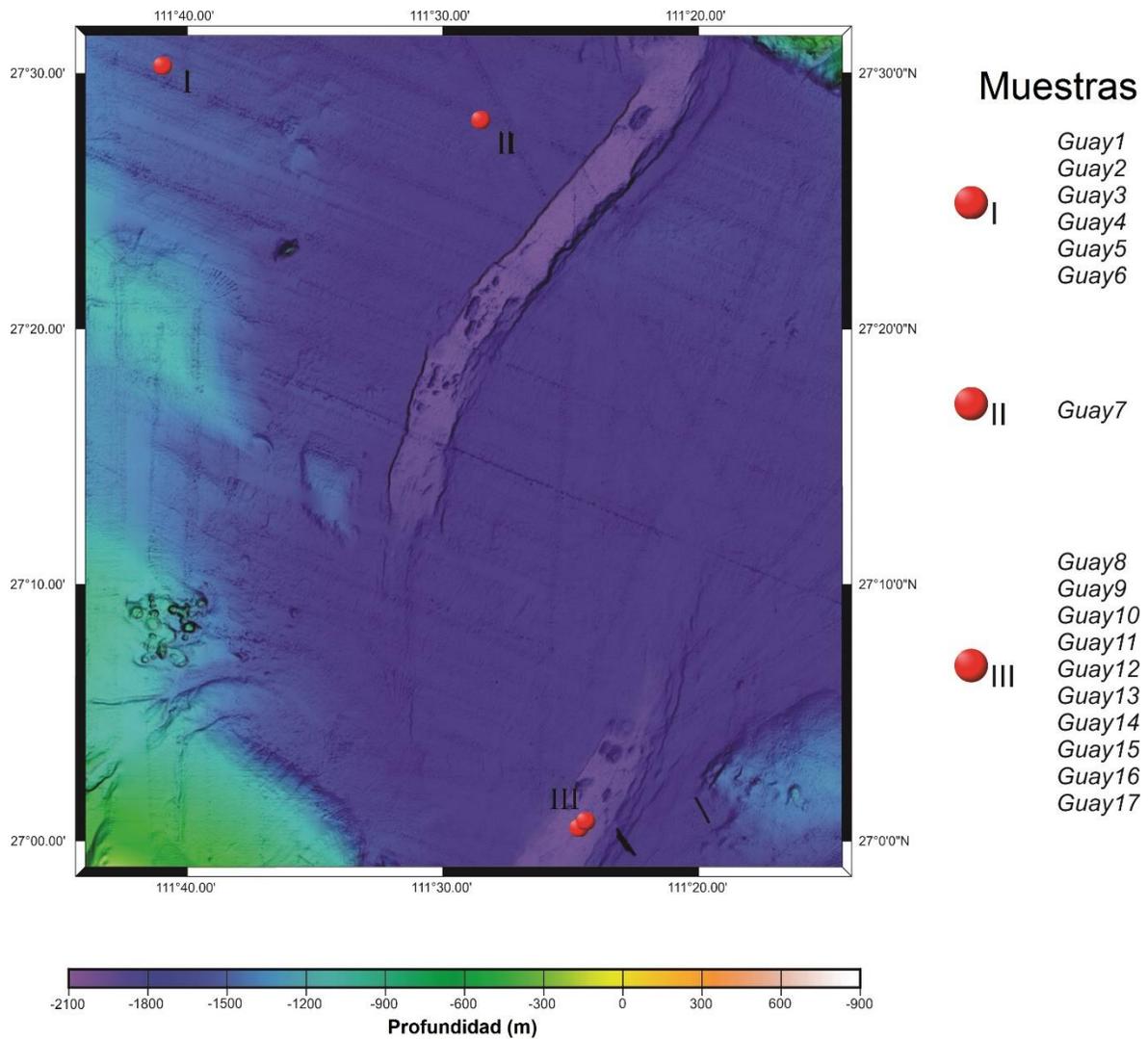
Los objetivos científicos que se planteó el equipo liderado por el Dr. Andreas Teske eran principalmente biogeoquímicos y microbiológicos para explorar las vías y controles ambientales en el consumo y la producción de ácidos grasos, materia orgánica sedimentaria, metano y otros alcanos, que sostienen el ecosistema microbiano de la cuenca. Los sedimentos hidrotermales de la Cuenca de Guaymas proporcionan un área espacialmente compacta y con una gran actividad biogénica, en la cual es posible investigar los nuevos modos del ciclo de metano y la asimilación del carbono en la biomasa microbiana (Teske, 2016).

El valor de las muestras recolectadas en esta campaña oceanográfica es incalculable ya que la Cuenca de Guaymas es una zona que fue declarada por la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP), como Área Natural Protegida, con el carácter de Santuario el 5 de junio de 2009 (SEMARNAT, 2014), por lo cual los permisos por parte de las autoridades competentes para la extracción no son un trámite sencillo. Además, no podemos dejar de mencionar el enorme esfuerzo de todo el equipo de científicos y personal que participaron, empezando con los respectivos análisis geofísicos para realizar las inmersiones y todo el trabajo posterior para el cumplimiento de los objetivos planteados al inicio de la expedición. Las herramientas tecnológicas como lo son los sumergibles son un punto clave para la obtención de material marino a 2000 m de profundidad.

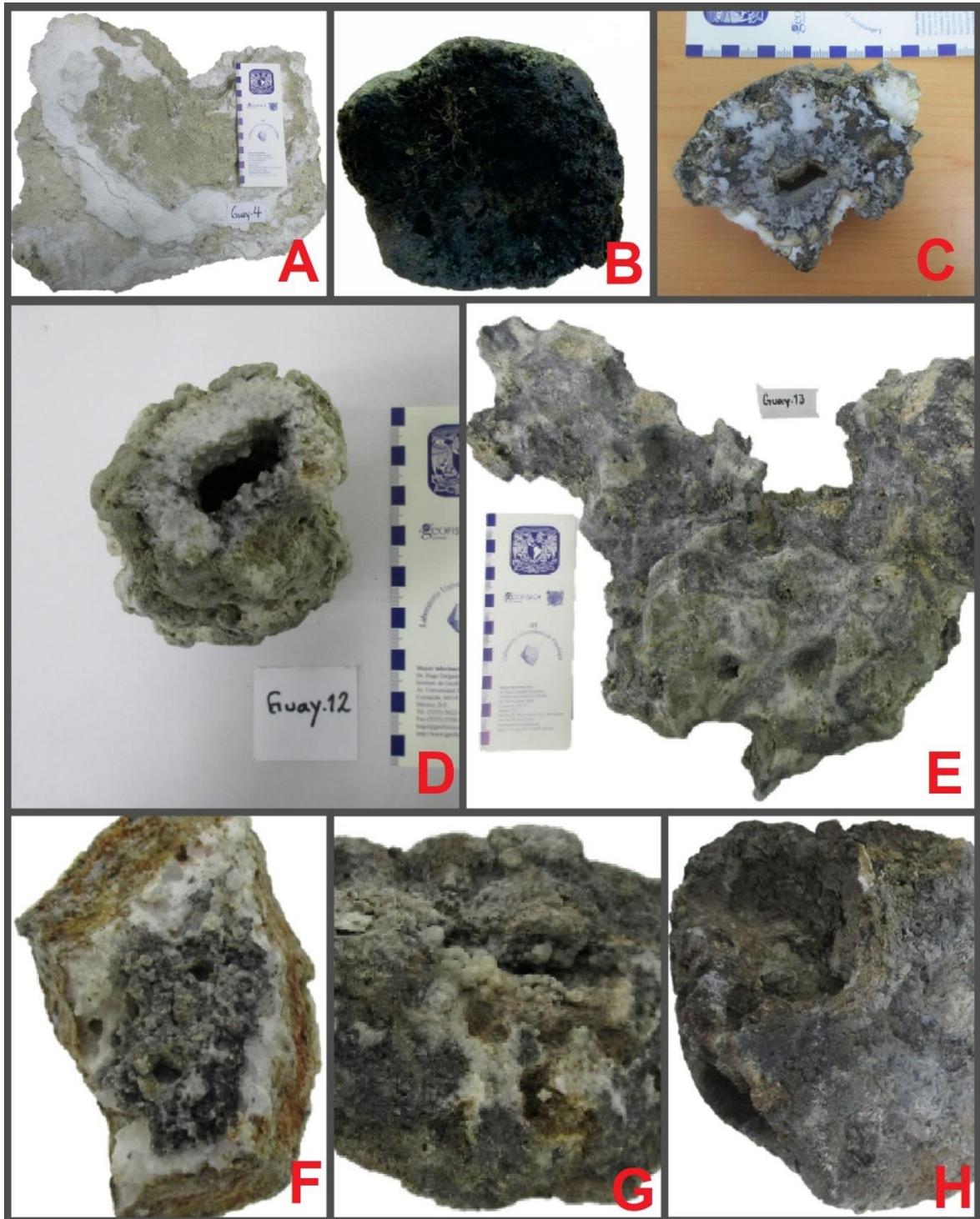
El Laboratorio de Sistemas Hidrotermales en el Instituto de Geofísica, UNAM fue el responsable de custodiar y estudiar 70 kilos del material rocoso extraído durante la expedición en el Golfo de California (figura 13), el cual consistía en fragmentos de material asociado a ventilas blancas (*white smokers*) y filtraciones frías (*cold seeps*). Dicho material se dividió en cajas selladas, teniendo 17 ejemplares en total con el nombre clave Guay, numerados desde el 1 al 17, tomando en cuenta las coordenadas de muestreo de estas (figura 14). De todo el material disponible para el presente trabajo sólo se ocuparon las muestras Guay 4, 9, 11,12,13,14, 15 y 17 (figura 15).



**Figura 13.** Extracción de material del fondo marino en la Cuenca Guaymas por el brazo robótico del submarino ALVIN. Fotografías cortesía de A. Teske.



**Figura 14.** Ubicación de las muestras extraídas en la expedición B/O ATLANTIS, AT37-06 en la Cuenca de Guaymas, Golfo de California. (WHOI, 2016).

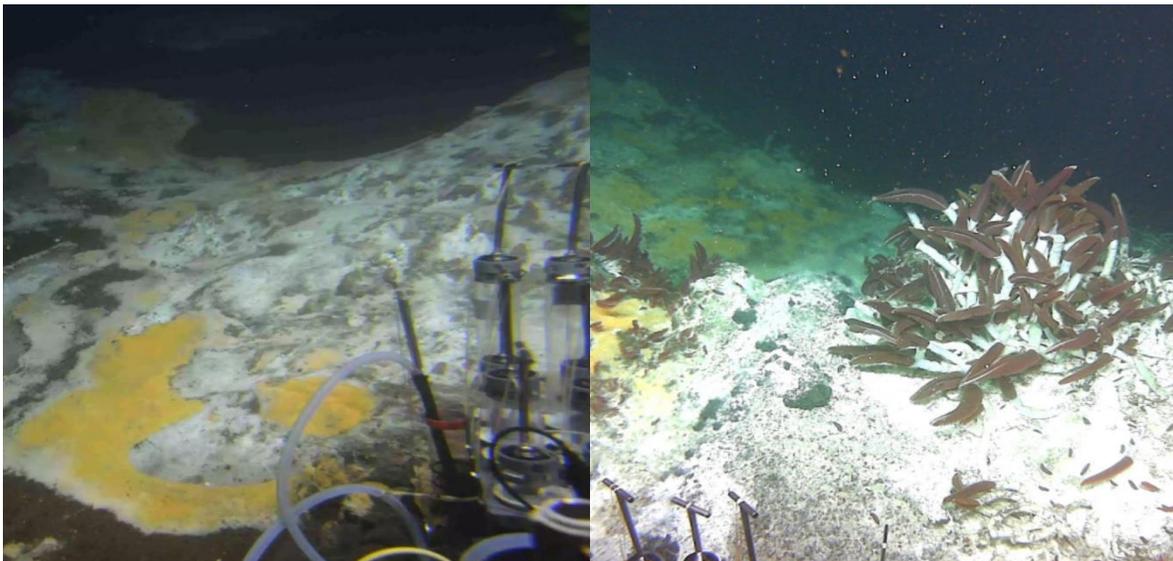


**Figura 15.** Muestras estudiadas para la presente tesis. (A) Guay 4. Fragmento de *cold seep*, perteneciente a la zona del *Ringvent* compuesta de ópalo, calcita, aragonita y barita. (B) Guay 9. Fragmento de *cold seep*, perteneciente a la zona cercana a *Rebecca's Roost*, se observa una fuerte impregnación de hidrocarburos y filamentos microbianos. (C) Guay 11. Fragmento de chimenea blanca, se observa el orificio por donde se da la emanación de los fluidos hidrotermales, además de las bandas concéntricas de los ensambles minerales. (D) Guay 12. Fragmento de una

chimenea mineralizada, donde se nota el orificio central por el cual se da la emanación de fluidos hidrotermales con presencia de calcita y sulfuros. (E) Guay 13. Fragmento de chimenea recolectada en el *Mat Mound Massif* compuesta principalmente de calcita. (F) Guay 14. Fragmento de chimenea blanca, se pueden observar los distintos ensamblajes minerales (óxidos de hierro, calcita y sulfuros). (G) Guay 15. Fragmento de chimenea, la coloración grisácea oscura se debe a la impregnación de hidrocarburos presentes en la zona. (H) Guay 17. Fragmento de chimenea mineralizada, compuesta principalmente por calcita y con impregnación de hidrocarburos.

El material estudiado proviene de cinco inmersiones distintas (4861, 4862, 4864, 4868 y 4872). Cuatro de estas inmersiones (4861, 4862, 4868 y 4872) se realizaron en el *rift* sur, específicamente las inmersiones 4861 y 4862 se hicieron en el sitio bautizado como *Mat Mound Massif*. La inmersión restante (4864) se realizó en la zona norte de la cuenca, donde ha habido registros de actividad hidrotermal. El *Mat Mound Massif* es un grupo de montículos hidrotermales que se elevan de 5 a 10 m de altura respecto al lecho marino (Teske, 2016). Algunos de ellos aparecen cubiertos de *Beggiatoa* y colonias de *Riftias* sp. (figura 16); dichos organismos son quimiosintéticos y oxidan el sulfuro disponible para obtener energía. Las zonas más cálidas de este lugar tienen una temperatura de 55 °C, mientras que los bordes tienen una temperatura que va de 15 a 20 °C (Teske, 2016).

La zona denominada *Ringvent* (inmersión 4864) parece ser una filtración de metano o *cold seep* por sus características químicas, pero impulsada por la actividad residual hidrotermal de un sill de basalto emplazado en el relleno sedimentario de la cuenca (Teske, 2016, Teske et al., 2019).



**Figura 16.** Muestreo de núcleos sedimentarios en la Cuenca Guaymas. De lado izquierdo se aprecian las comunidades bacterianas de *Beggiatoa* en la inmersión 4872, en la zona de *Rebecca's Roost*. En la fotografía de lado derecho se observan las colonias de *Riftias* presentes en el *Mat Mound Massif*, durante la inmersión 4868. Cortesía de A. Teske.

En la tabla 3 se indican, para cada estación de muestreo, las coordenadas, profundidad, tipo de material recolectado y minerales separados para el propósito del presente trabajo.

**Tabla 3.** Localización y características generales de las muestras analizadas para este trabajo de grado.

Muestra	Inmersión	Latitud (N)	Longitud (W)	Profundidad (m)	Material recolectado	Mineral separado
Guay 4	4864	27°30.360'	111°40.874'	1738	Fragmento autigénico	Barita y pirita
Guay 9	4872	27°00.739'	111°24.402'	2013	Fragmento autigénico	Barita
Guay 11	4861	27°00.570'	111°24.528'	2006	Chimenea blanca	Esfalerita
Guay 12	4861	27°00.570'	111°24.528'	2006	Chimenea blanca	Esfalerita
Guay 13	4868	27°00.383'	111°24.598'	2002	Chimenea blanca	Esfalerita y pirita
Guay 14	4861	27°00.570'	111°24.528'	2002	Chimenea blanca	Esfalerita
Guay 15	4862	27°00.436'	111°24.593'	2001	Chimenea blanca	Esfalerita
Guay 17	4862	27°00.436'	111°24.593'	2001	Chimenea blanca	Esfalerita

El estudio de la composición isotópica del azufre en los sulfuros y sulfatos para comprender el origen y las condiciones de formación de estos es el principal objetivo de este trabajo. Para ello, de las muestras disponibles se seleccionaron aquellas en las que los sulfuros fueran considerablemente visibles. En el Laboratorio de Petrografía y Microtermometría del Instituto de Geofísica, UNAM, se realizó la separación manual de fases minerales con azufre, con ayuda de un microscopio estereoscópico y pinzas, obteniéndose concentrados de alta pureza de esfalerita y pirita (figura 17).



**Figura 17.** Concentrados de minerales puros de diferentes sulfuros para el análisis isotópico del azufre.

Los análisis isotópicos de azufre se realizaron en los *Serveis Científico-Tècnics* de la *Universitat de Barcelona*, España. Los análisis se realizaron mediante un espectrómetro Delta C Finnigan Mat de flujo con un analizador elemental acoplado, TC-EA, de acuerdo con el método Giesemann et al. (1994). En dicho método las muestras se queman en un analizador elemental y el SO<sub>2</sub> se separa de otros gases de combustión por cromatografía de gases y los gases ingresan a la fuente de iones del espectrómetro de masas a través de una interfaz dividida. Las áreas integradas de los picos para <sup>32</sup>SO<sub>2</sub><sup>+</sup> y <sup>34</sup>SO<sub>2</sub><sup>+</sup> son comparadas con la respuesta de una muestra de gas estándar para determinar el valor de δ<sup>34</sup>S.

Como requisito del espectrómetro las muestras a analizar deben de tener un contenido de azufre elemental entre 20 y 100 μg para ello se prepararon muestras de con un peso entre 0.15 y 0.20 mg, las cuales se colocaron en cápsulas de estaño que se aplastan para formar una pequeña esfera que se introduce en el espectrómetro.

Los resultados se expresan como valores de δ<sup>34</sup>S en partes por mil (‰) respecto a la desviación del estándar Viena Troilita del Cañón del Diablo (VCDT). La precisión analítica está dentro del ± 0.1 a 1‰

El fin de realizar estos análisis es obtener información acerca de la fuente del azufre y los procesos de mineralización, así como la temperatura de formación de los depósitos minerales.

Los análisis isotópicos del oxígeno se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica, Instituto de Geología, UNAM. El procedimiento de preparación de las muestras fue el siguiente:

Primero se colocan las muestras de polvo en tubos de ensaye y se añaden 5 ml de ácido clorhídrico, para colocarse en una base con capacidad de 25 tubos para ser introducidos a una tina de lavado ultrasónico, la cual realiza el lavado por 10 minutos. Una vez terminado el proceso de dejan asentar las muestras por 2 horas. Posterior a esto, se determina cuales muestras están listas para análisis. El parámetro es que las fases sólida y líquida, que están dentro del tubo de ensaye estén perfectamente diferenciadas, de forma que el ácido debe de estar libre de cualquier contaminante y ser completamente traslucido. De no estar así, se decanta la muestra y se retira el ácido contaminado, se vuelven a agregar 5 ml de ácido clorhídrico y se repite el proceso de lavado ultrasónico, asentamiento y verificación de la muestra. El proceso se repite tantas veces sea necesario para que las muestras queden completamente limpias.

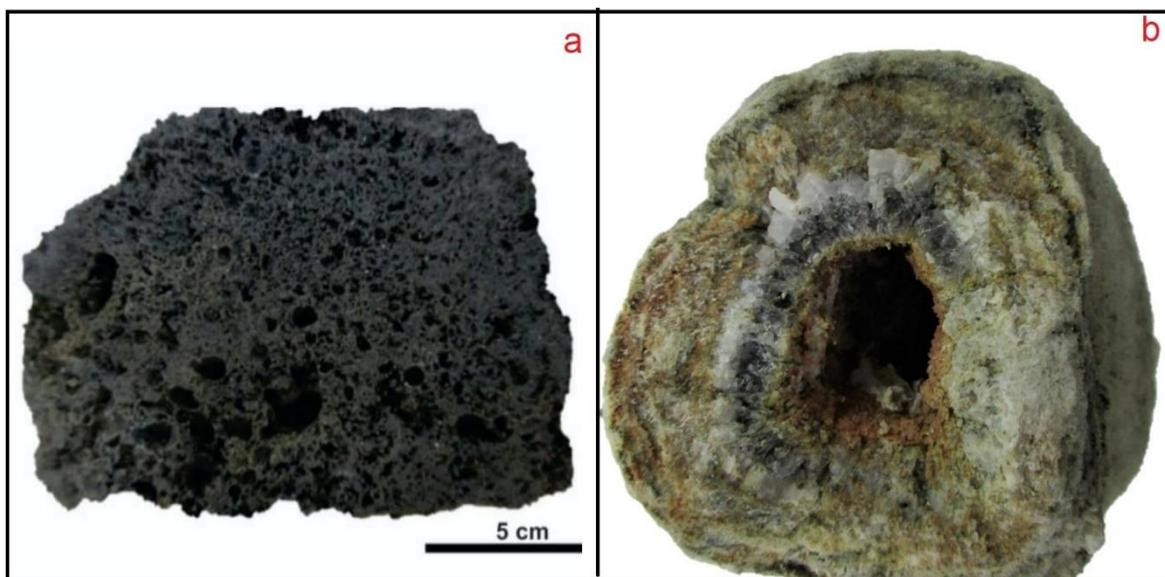
La preparación de material, muestras y análisis se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Revesz et al., (2001), utilizando un Gas Bench II acoplado a un espectrómetro de masas de isótopos estables Thermo Finnigan MAT 253.

Los resultados son expresados como valores δ<sup>18</sup>O en partes por mil (‰) respecto al Standard Mean Ocean Water (SMOW), con una desviación estándar de 0.2‰

## 6. Resultados

De forma macroscópica las muestras Guay 4 y Guay 9 son considerados fragmentos autigénicos, con alta porosidad, Guay 4 presenta un color blanquecino-beige y Guay 9 presenta una tonalidad negra, debido a que se encuentra totalmente impregnada de hidrocarburos. Se pueden apreciar varias estructuras de escape de fluidos sobre la superficie de las muestras (figura 18a). Mineralógicamente se componen principalmente de ópalo (Gil-Bernal, 2019).

El resto de las muestras, Guay 11 a Guay 17, son chimeneas blancas. Guay 11, Guay 12, Guay 14 y Guay 15 presentan la estructura típica de una ventila hidrotermal, con un orificio vertical en el centro, por el cual emanan los fluidos hidrotermales, además de la presencia de orificios pequeños en la pared de la chimenea que permiten la entrada del agua de mar y su mezcla con el fluido hidrotermal (figura 18b). Guay 13 y Guay 17 presentan alteraciones superficiales amarillentas, verdosas y marrones. Presentan una paragénesis de eventos, una rica en carbonatos y sílice, seguida de una de sulfuros donde primero hay piritas y después esfaleritas, luego carbonato, cuarzo y sulfatos, con sulfuros ocasionales (Rodríguez-Díaz, comunicación personal, 2020; Escorcía-Ocampo, 2020).



**Figura 18.** a) Guay 9: se observan poros de escape de fluidos y la impregnación de hidrocarburos. b) Guay 11: corte transversal de la chimenea, con un orificio central donde se da la emanación de fluidos y las bandas concéntricas de calcita y sulfuros.

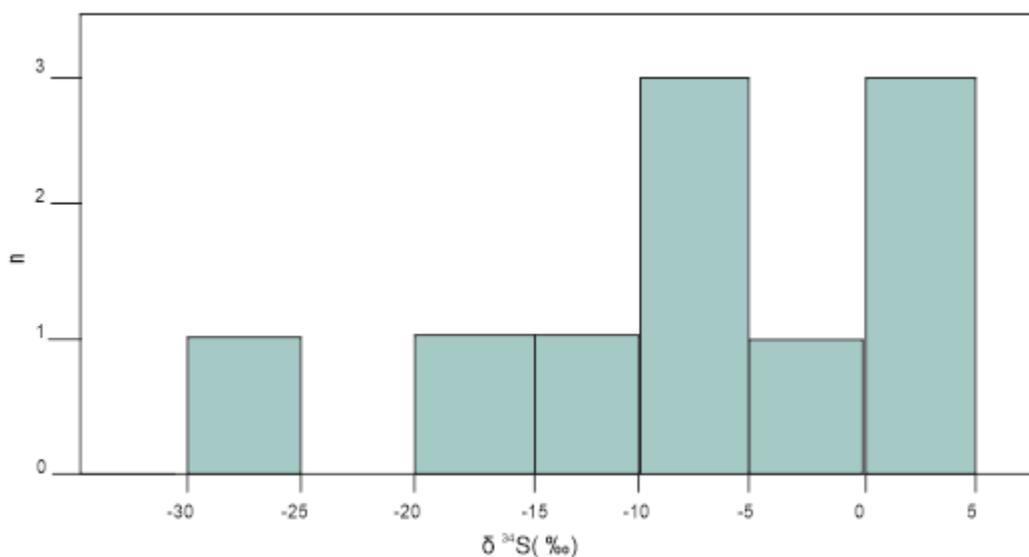
La composición isotópica de azufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) se determinó en 13 muestras: 10 sulfuros (6 esfaleritas y 4 piritas) y 3 sulfatos (barita). Los resultados de  $\delta^{34}\text{S}$  en las muestras analizadas se enumeran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Valores de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenidos de muestras mineralizadas de los sitios hidrotermales de la Cuenca de Guaymas.

Muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ VCTD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)	Habito de los cristales*
Guay 4-p	Pirita	-7.0	-	Cúbico
Guay 4-p2	Pirita	-6.9	-	Cúbico
Guay 4-pf	Pirita	-26.7	-	Framboidal
Guay 4-b	Barita	19.7	8.0	Tabular
Guay 4-b2	Barita	20.9	8.3	Tabular
Guay 9	Barita	22	8.3	Tabular
Guay 11	Esfalerita	0.2	-	Prismático
Guay 12	Esfalerita	-0.1	-	Prismático
Guay 13	Esfalerita	-11.7	-	Prismático
Guay 13-p	Pirita	-5.9	-	Cúbico
Guay 14	Esfalerita	-15.8	-	Prismático
Guay 15	Esfalerita	4.6	-	Prismático
Guay 17	Esfalerita	2.0	-	Prismático

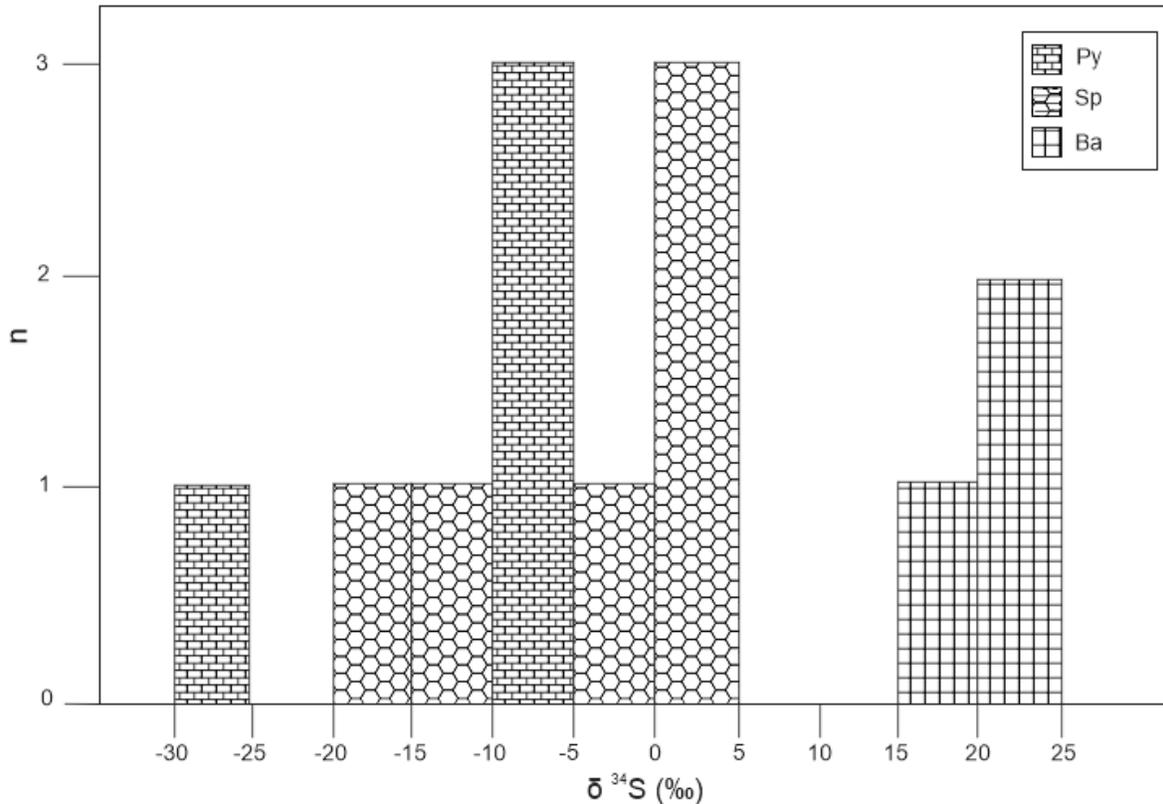
\*Petrografía descrita por Gil-Bernal (2019)

En la figura 19 se observa la distribución de la composición isotópica de los sulfuros medidos en el presente trabajo, los cuales tienen un rango amplio, entre los -26.7 y 4.6‰, con un promedio de -6.7‰. El histograma no ajusta con una distribución normal, se observa un sesgo general a la derecha, sin embargo, se realizó un test de normalidad Shapiro-Wilks obteniendo un p-value de 0.3975, mismo que tiene una significancia estadística que nos permite aceptar la hipótesis nula (H0), por lo que en términos estrictamente estadísticos hay una distribución normal.



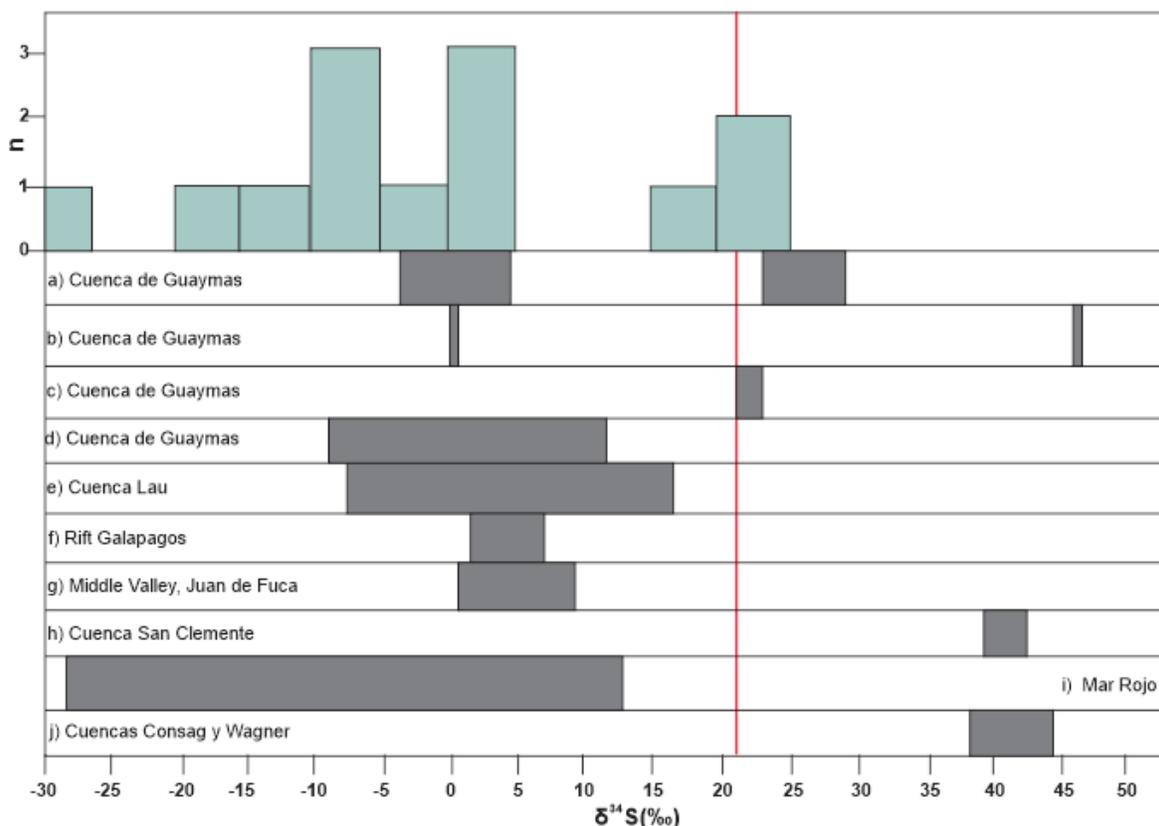
**Figura 19.** Histograma de distribución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de sulfuros de la Cuenca Guaymas.

En la figura 20 tenemos de igual forma un histograma representando la distribución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$ , pero considerando tanto sulfuros como sulfatos presentes en la zona de estudio; además, se hizo una diferenciación entre los minerales en los que se analizó el azufre, con el fin de hacer visible la gran diferencia de valores entre sulfuros y sulfatos. Las modas son de sulfuros diferentes, con valores en rangos no acumulativos y datos bien diferenciados de sulfatos.



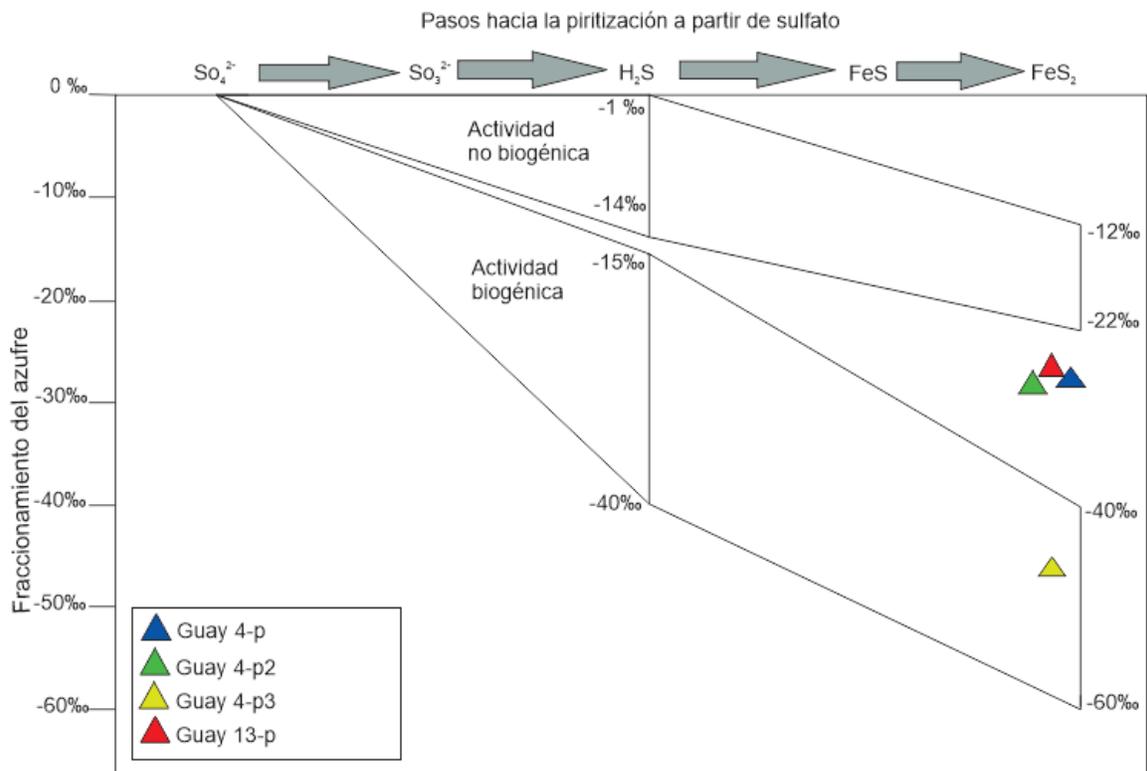
**Figura 20.** Histograma de distribución de los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  considerando sulfuros y sulfatos en la Cuenca Guaymas, diferenciando los minerales. Py, pirita; Sp, esfalerita; Ba, barita.

Los isótopos de azufre son una fuente de información sobre los sistemas hidrotermales submarinos, ya que permiten determinar el origen de este elemento y de los metales que se le asocian, así como los procesos que controlan su precipitación (Caballero-Martínez, 2013). En la figura 21 se puede observar la distribución de los valores isotópicos presentados en este trabajo, así como otros ejemplos de valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de sulfuros y sulfatos en otros sistemas hidrotermales submarinos.



**Figura 21.** Valores isotópicos de azufre en distintos sistemas de filtración de fluidos submarinos. a) Peter y Shanks (1992), b) Núñez-Useche et al., (2018), c) Teske et al., (2019), d) Shanks y Niemitz (1982), e) Herzig et al., (1998), f) Skirrow y Coleman (1982); Knott et al., (1995), g) Duckworth (1994), h) Hernández-Montero (2019), i) Blum y Puchelt (1991), j) Canet et al., (2013). La línea roja representa el valor isotópico del agua marina contemporánea.

Uno de los sulfuros más estudiados tanto en ambientes sedimentarios como hidrotermales es la pirita; con los análisis disponibles en el presente trabajo se representó el fraccionamiento isotópico entre el sulfato y el sulfuro ( $\Delta$ sulfato-sulfuro) (figura 22) con el fin de conocer si se encuentra asociado a un proceso abiótico o biótico (mediado por bacterias). Para el cálculo del fraccionamiento de la muestra Guay 4 se utilizaron los datos de la pirita y de la barita con el valor más cercano al sulfato del agua marina (20.9‰), mientras que para Guay 13 a falta de un valor de una barita se empleó el valor isotópico del sulfato del agua de mar actual (21‰)



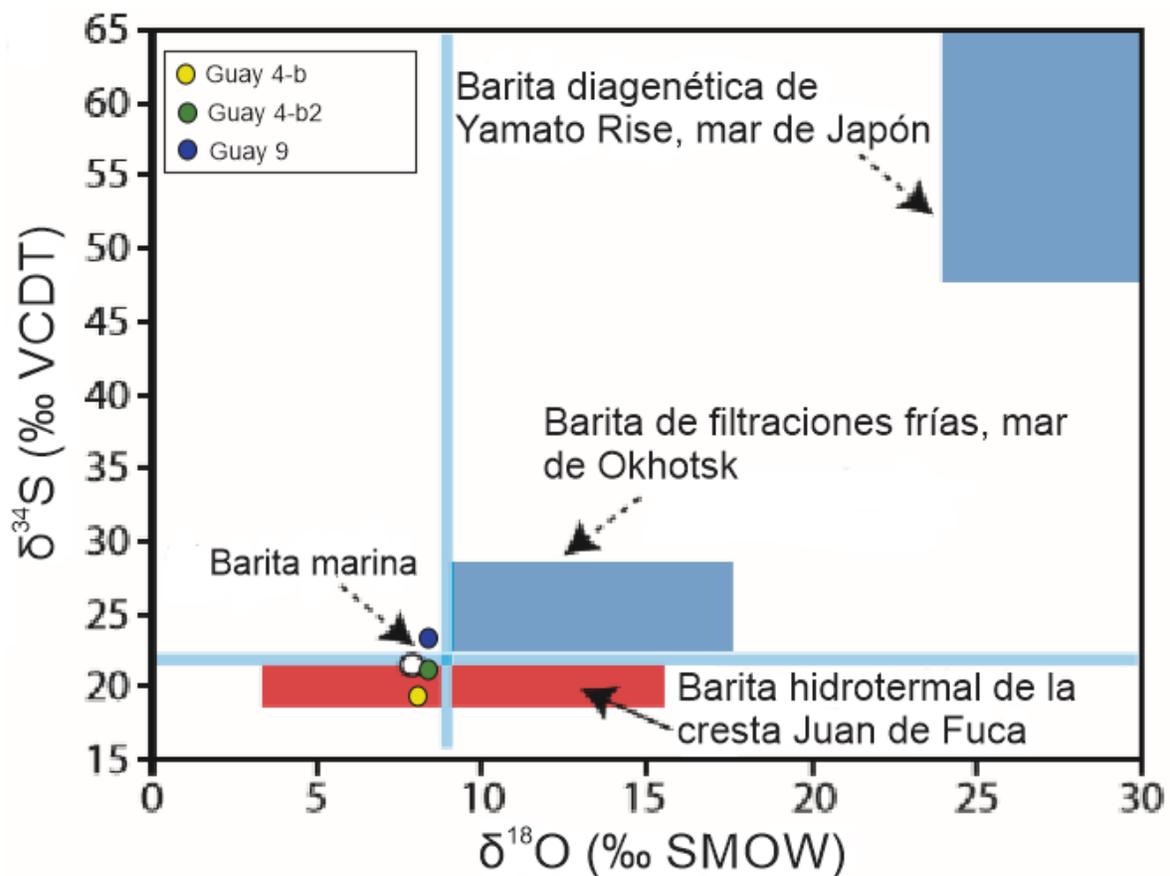
**Figura 22.** Fraccionamiento isotópico del azufre en la formación de pirita entre  $SO_4^{2-}$  y  $FeS_2$ . Modificado de Popa et al., (2004).

El fraccionamiento abiótico del azufre en la reacción completa de  $SO_4^{2-}$  (21‰, Rees et al., 1978) a  $FeS_2$  varía entre -12 y -22‰ (Anderson et al., 1987; Ferris et al., 1989; Fisher y Hudson, 1987); el fraccionamiento debido a actividad bacteriana en esta misma reacción va de -40‰ a -60‰ (Khon et al., 1998). Tomando en cuenta los valores de fraccionamiento ( $\Delta$ sulfato-sulfuro) disponibles para las muestras de pirita solo la muestra Guay 4-p3 se encuentra dentro de los valores considerados por actividad bacteriana, con un valor de -47.7‰, lo cual es consistente con la textura framboidal presente en esa muestra. El resto de las muestras tienen valores que no pueden ser considerados totalmente como actividad biogénica, estas muestras tienen una estructura cubica y no presentan rasgos como los framboides. El intervalo de valores de  $\Delta$ sulfato-sulfuro entre dichas muestras es pequeño, en los depósitos hidrotermales submarinos de la Cuenca de Guaymas la formación de pirita está influenciada en gran medida por la reducción bacteriana del sulfato a sulfuro.

Los valores  $\delta^{34}S$  de sulfuros como la esfalerita en sistemas VMS son típicamente positivos, entre 0‰ y el valor del sulfato marino (21.0‰), sin embargo, se ha observado que pueden presentarse valores ligeramente negativos y más variables con el decremento del tamaño del depósito (Ohmoto y Goldhaber, 1997). En la Dorsal del Pacífico Oriental o *East Pacific Rise*, en el campo hidrotermal a los 21°N se tienen registros en valores isotópicos en esfalerita entre 1.38 a 1.93‰. Los

valores  $\delta^{34}\text{S}$  en la esfalerita analizada en el presente trabajo en la Cuenca de Guaymas están entre -15.8 a 4.6‰.

La geoquímica del azufre en la corteza terrestre está controlada en gran medida por el estado redox, por lo cual, puede existir en forma de sulfuros, sulfatos y azufre nativo. El sulfato analizado en este trabajo fue barita, el cual es un mineral autigénico e hidrotermal, pues puede formarse en la columna de agua, dentro de los sedimentos marinos y alrededor de las ventilas hidrotermales y filtraciones frías (Canet et al., 2014). La firma isotópica del azufre de la barita se puede utilizar para distinguir el modo de formación de esta (Paytan et al., 2002). De las muestras de barita disponibles, dos (Guay 4-b y Guay 4-b2) pertenecen a la zona del *Ringvent* en la zona norte de la Cuenca de Guaymas, mientras que la barita restante (Guay 9) pertenece a la zona sur de la cuenca, muy cerca de una estructura denominada *Rebecca's Roost*. Para dichas muestras se graficaron sus valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  (figura 23).



**Figura 23.** Composición isotópica de azufre y oxígeno de barita de la Cuenca de Guaymas. La línea en donde se interceptan los dos fragmentos de la línea azul corresponde a los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de mar actual. El punto blanco son los valores de la barita marina,  $\delta^{34}\text{S}$  (21‰ (Paytan et al., 1998) y  $\delta^{18}\text{O}$  (7.9‰ (Turchyn y Schrag, 2004). Modificado de Griffith y Paytan, (2012).

## 6.1. Geotermometría del azufre

Para poder comparar el valor  $\delta$  entre dos sustancias coexistentes (A y B) utilizamos el valor de fraccionamiento isotópico ( $\Delta_{A-B}$ ) el cual se obtiene como la diferencia  $\delta_A - \delta_B$ .

Existe una relación entre el factor de fraccionamiento ( $\alpha$ ) y  $\delta$ . A partir de la definición de  $\alpha$ , tenemos:

$$\alpha_{(A-B)} - 1 = \frac{R_A}{R_B} - 1$$

De la definición de  $\delta$  tenemos:

$$\delta_A = \left( \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}}}{R_{\text{estándar}}} \right) \times 10^3 \quad \delta_B = \left( \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}}}{R_{\text{estándar}}} \right) \times 10^3$$

Entonces

$$\alpha = \frac{1 + \frac{\delta_A}{1000}}{1 + \frac{\delta_B}{1000}}$$

Si aplicamos logaritmos neperianos

$$\ln \alpha = \ln \left( 1 + \frac{\delta_A}{1000} \right) - \ln \left( 1 + \frac{\delta_B}{1000} \right) \approx \frac{\delta_A}{1000} - \frac{\delta_B}{1000}$$

dado que cuando  $X \rightarrow 0$ ,  $\ln(1 + X) \approx X$  y  $1000 \ln 1X \approx X$

Finalmente tenemos que

$$1000 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} = f(T)$$

De las relaciones entre el factor de fraccionamiento ( $\alpha$ ) y la constante de equilibrio (K) se ha visto que el fraccionamiento isotópico depende de la temperatura en la cual se alcanzó el equilibrio isotópico (Ohmoto y Rye, 1979); esto sirve como base para una de las aplicaciones de la geoquímica de los isótopos de azufre: la geotermometría.

Las constantes de equilibrio isotópico entre varios compuestos de azufre pueden ser estimadas mediante tres principales métodos: (a) teóricamente, mediante mecánica estadística con los datos de frecuencias vibracionales de los compuestos, (b) experimentalmente, y (c) mediante la calibración de datos analíticos.

Además de una dependencia significativa con la temperatura de los factores de fraccionamiento de equilibrio, el éxito de la aplicación de la geotermometría en isótopos de azufre depende de las siguientes condiciones: (1) es necesario que ambos minerales se hayan formado bajo condiciones de equilibrio y que (2) no haya existido un intercambio isotópico entre las fases minerales, o entre la fase mineral y

una fase fluida después de la formación de los minerales; además, que (3) las fases minerales separadas para los análisis isotópicos deben ser puras.

Dicha geotermometría se puede aplicar entre sulfuros-sulfatos o entre pares de sulfuros. Hay diversos pares minerales con los que es posible efectuar cálculos de temperatura, principalmente: sulfatos-calcopirita, sulfatos-pirita, pirita-galena, esfalerita- (o pirrotita-) galena, pirita-calcopirita y pirita-pirrotita (o -esfalerita) (Rollinson, 1993). Las ecuaciones que se emplean para poder utilizar los geotermómetros entre diversos pares minerales se resumen en la tabla 5.

**Tabla 5.** Ecuaciones de los distintos minerales que permiten aplicar geotermometría con isótopos de azufre (Ohmoto y Rye, 1979).

Par mineral	Ecuación (K)	Temperatura	Error (1)	Error (2)
Sulfatos-calcopirita	$T = \frac{2.85 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^{1/2}}$	>400°C	±25	±5
	$T = \frac{2.30 \times 10^3}{(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}}$	<350°C	±10	±5
Sulfatos- pirita	$T = \frac{2.76 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^{1/2}}$	>400°C	±25	±5
	$T = \frac{2.16 \times 10^3}{(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}}$	<350°C	±10	±5
Pirita-galena	$T = \frac{(1.01 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$		±25	±20
Esfalerita (pirrotita)-galena	$T = \frac{(0.85 \pm 0.03) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$		±20	±25
Pirita-calcopirita	$T = \frac{(0.67 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$		±35	±40
Pirita-pirrotina (esfalerita)	$T = \frac{(0.55 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$		±40	±55

A partir de los resultados de los análisis de isótopos de azufre en los sulfuros y sulfatos de la Cuenca de Guaymas se han aplicado dos distintos geotermómetros, entre un par sulfato-sulfuro (barita-pirita) y un par de sulfuros (pirita-esfalerita). Los resultados se reportan en la tabla 6.

**Tabla 6.** Resultado de temperaturas aplicando los geotermómetros isotópicos a los sulfuros y sulfatos de la Cuenca de Guaymas.

Muestra	Isotopos estables ( $\delta^{34}\text{S}$ ‰)			Pares minerales isotópicos (°C)	
	FeS <sub>2</sub>	ZnS	BaSO <sub>4</sub>	FeS <sub>2</sub> -ZnS	FeS <sub>2</sub> -BaSO <sub>4</sub>
Guay 4	-7.0	-	19.7	-	201.60±0.57
Guay 13	-5.9	-11.7	-	-44.77±16.61	-

## 7. Discusión

La Cuenca de Guaymas es un sitio que ha tenido la atención de la comunidad científica por sus características, sin embargo, aún se siguen haciendo descubrimientos y comprendiendo mejor la dinámica de la cuenca. En el graben norte está ubicado el *Ringvent*, que proporciona el primer ejemplo ampliamente caracterizado de un sistema de ventilación hidrotermal fuera del eje activo en la Cuenca de Guaymas (Teske et al., 2019). Así como en el graben sur se encuentra el *Mat Mound Massif*, un grupo de montículos hidrotermales que se elevan en fondo marino y algunos de esos montículos se encuentran completamente cubiertos de tapetes de *Beggiatoa* de color naranja y blanco, mostrando así el desarrollo de comunidades microbianas en sitios hidrotermales.

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en las muestras analizadas se distribuyen en un rango amplio, desde -26.7 hasta 22‰ (incluyendo tanto sulfuros como sulfatos). En la figura 20 puede observar que los valores negativos corresponden a la pirita, junto con la esfalerita, siendo esta última el mineral que presenta un rango más amplio de  $\delta^{34}\text{S}$  hasta valores positivos. Por el contrario, el mineral que menor variación tiene es la barita, la cual se encuentra en valores muy cercanos a la composición isotópica del agua marina actual (21‰; Rees et al., 1978). Cabe mencionar que no hay traslape de datos isotópicos dentro de los mismos sulfuros, lo cual es compatible con la paragénesis de los eventos mineralizantes en las chimeneas.

A diferencia del azufre que no participa en el ciclo sedimentario del azufre (azufre en meteoritos, diques ultrabásicos y básicos, intrusiones graníticas y rocas de origen primario), que tiene valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en un estrecho margen cercano a cero, el azufre de los sedimentos marinos, depósitos evaporíticos y el agua de mar (que sí participan en el ciclo biológico del azufre) tienen valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en un intervalo más amplio (Rollinson, 1993; Seal, 2006).

De acuerdo con Peter y Shanks (1992), dentro de la Cuenca de Guaymas pueden existir cuatro distintas fuentes de azufre. Los valores ligeramente positivos de  $\delta^{34}\text{S}$  en sulfuros son típicos de algunos depósitos de sulfuros masivos, tanto modernos como antiguos, formados en dorsales, debido a la contribución de azufre de dos fuentes principales: (1) azufre con  $\delta^{34}\text{S}$  de  $0.1 \pm 0.5$ ‰, derivado del azufre del MORB (Sakai et al., 1984), y (2) sulfuro enriquecido en  $^{34}\text{S}$  producido por la reducción abiótica (termoquímica) del sulfato del agua marina durante reacciones en el subsuelo con minerales ferrosos. En la Cuenca de Guaymas la reducción del sulfato también puede ocurrir por la reacción de los fluidos hidrotermales ascendentes con la materia orgánica (Seewald et al., 1994; Peter y Shanks, 1992). El azufre de los sulfuros de la Cuenca de Guaymas puede tener origen en esas fuentes, además de (3) origen bacteriogénico, caracterizado por valores isotópicamente ligeros, y (4) azufre de la descomposición térmica de compuestos orgánicos que contengan azufre.

Por los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros analizados en este trabajo tenemos tres posibles orígenes distintos del azufre: (a) de origen magmático, (b) de origen bacteriano, y (c) termoquímico. Las cuales son consistentes con lo propuesto por Peter y Shanks en 1992.

El valor más bajo dentro de los sulfuros corresponde a una pirita, el resto de los valores de pirita también son negativos —pero no tan bajos—, los cuales concuerdan con el rango de los valores reportados por Shanks y Niemitz (1982), quienes obtuvieron valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de -9.7 a + 11.1‰ en muestras de pirita en la Cuenca de Guaymas. Núñez-Useche et al. (2018) reportan un valor de  $\delta^{34}\text{S}$  de -0.3‰ en framboides de pirita en la Cuenca de Guaymas y Hernández-Montero (2019) reporta un valor isotópico en pirita framboidal de -15.7‰. Tres de un total de cuatro valores de pirita estudiada en esta tesis se encuentran dentro del rango reportado por otros investigadores; sin embargo, hay un valor muy bajo (-26.7‰), que corresponde a pirita framboidal, asociadas a actividad bacteriana (Love, 1957; Schopf et al., 1965; Wilkin y Barnes, 1997; Khon et al., 1998; Popa et al., 2004; Folk, 2005).

La barita tiene valores  $\delta^{34}\text{S}$  (19.7 a 22.0‰) muy cercanos al valor del agua marina actual. Peter y Shanks (1992) reportan en cristales de barita de la Cuenca de Guaymas valores en un intervalo que va de 23.1 a 29.3‰ y Núñez-Useche et al. (2018) reportan valores isotópicos en cristales de barita de 46.6‰. En el Golfo de California se encuentra la Cuenca San Clemente en donde Hernández-Montero (2019) reporta valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de 39.9 a 42.9‰ en cristales de barita, los cuales están considerablemente enriquecidos en comparación con la Cuenca de Guaymas, lo mismo que para las Cuenca Consag y Wagner en donde Canet et al. (2013) reportan valores isotópicos entre 38.2 y 44.8‰.

## 7.1 Isótopos de azufre en la pirita

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es un mineral común, encontrado en un gran número de ambientes geológicos, desde depósitos sedimentarios hasta vetas hidrotermales. Es de gran importancia en depósitos minerales porque puede estar asociada a cantidades económicas valiosas de oro y otros metales y metaloides (Deditius et al., 2014). Su morfología, textura y composición se han utilizado para determinar entornos de formación de minerales e identificar diferentes tipos de depósitos minerales. En los sistemas hidrotermales, la textura de la pirita puede registrar información valiosa sobre la evolución química e isotópica de los fluidos de los que precipita (Deditius et al., 2014).

Como parte de la asociación de minerales metálicos formada en los depósitos hidrotermales submarinos, la pirita posee características texturales que combinadas con la firma isotópica del azufre permiten inferir procesos y condiciones de formación. Los mecanismos de formación de la pirita difieren de aquellos de los sulfuros simples (esfalerita, galena, wurtzita, cinabrio, etc.) porque la pirita tiene disulfuro ( $\text{S}_2^{2-}$ ) en lugar de sulfuro ( $\text{S}^{2-}$ ) en su estructura cristalina. Debido a que las concentraciones de disulfuro acuoso son siempre mucho menores que las del

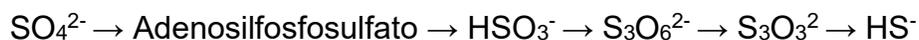
sulfuro acuoso, la nucleación de monosulfuros de Fe, típicamente mackinawita y greigita, se ve favorecida sobre la pirita (Schooen y Barnes, 1991).

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  inferiores a -5‰ en la pirita generalmente se relacionan con la actividad de bacterias sulfatorreductoras, mientras que los valores altos de  $\delta^{34}\text{S}$  usualmente se relacionan con un origen no biogénico (Popa et al., 2004; Seal, 2006). Los procesos geomicrobiológicos, que incluyen la formación de pirita, tienen una firma isotópica característicamente negativa debido a la discriminación que realizan estos organismos de los isótopos pesados (Krumbein, 1983; Kohn *et al.*, 1998; Folk, 2005; Núñez-Useche et al., 2018). Dentro de las muestras de pirita analizadas en el presente trabajo todos los valores medidos de  $\delta^{34}\text{S}$  son negativos, lo cual puede ser asociado a la actividad de las bacterias reductoras de azufre. En la figura 22, se muestra el fraccionamiento isotópico de las muestras de pirita de la Cuenca de Guaymas, de acuerdo con los valores establecidos, tres de las cuatro muestras están en los valores intermedios entre la actividad abiótica y la actividad bacteriana; sin embargo, si se toma en cuenta que el fraccionamiento isotópico es grande, podemos considerar que los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  inferiores a -5‰ para la pirita están significativamente determinados por la actividad bacteriana. Además, la muestra de pirita con un  $\delta^{34}\text{S}$  más bajo tiene presencia de framboides, estructuras asociadas a la actividad bacteriana (Love, 1957; Schopf et al., 1965; Wilkin y Barnes, 1997; Khon et al., 1998; Popa et al., 2004; Folk, 2005).

El fraccionamiento isotópico de azufre que ocurre durante la reducción bacteriana del sulfato de agua marina a  $\text{H}_2\text{S}$  en condiciones anaeróbicas es uno de los más grandes de todo el ciclo sedimentario (figura 24). El azufre reducido en los ambientes marinos es generalmente fijado como sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ) o como pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

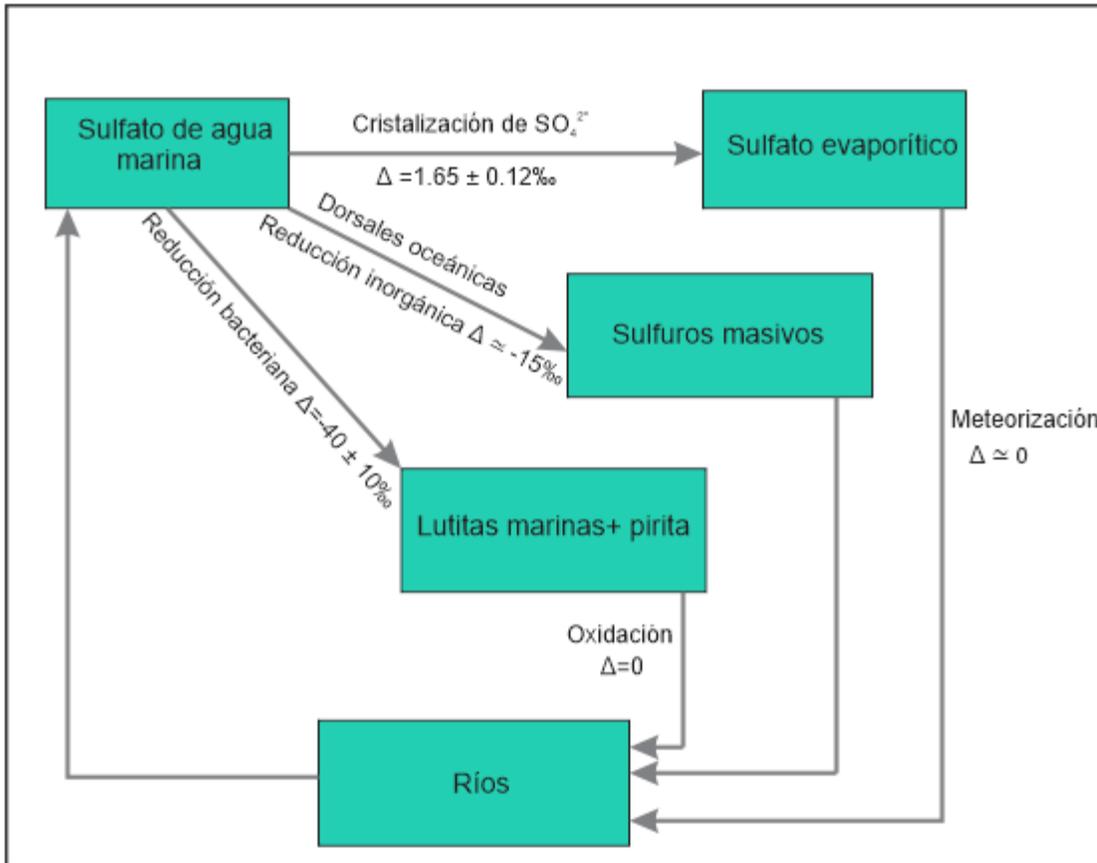
Las bacterias reductoras de sulfato tienen la capacidad de obtener energía mediante la oxidación de componentes orgánicos, reduciendo el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (Boopathy y Daniels, 1991). Este tipo de bacterias poseen una respiración anaerobia, tal que utilizan diversos compuestos oxidados de azufre o incluso el azufre elemental como aceptores terminales de electrones.

La reducción del azufre se puede dividir en dos grandes vertientes de acuerdo con la actividad de las bacterias (White, 2013). El proceso de reducción sulfatada asimilatoria es aquel en donde muchas de ellas reducen pequeñas cantidades de sulfato con el fin de sintetizar algunos componentes celulares que contienen azufre. Sin embargo, las bacterias vinculadas con el origen de la pirita sedimentaria llevan a cabo un proceso conocido como “reducción sulfatada desasimilatoria”, mediante el cual son capaces de reducir cantidades significativas de sulfato para obtener energía y excretar el sulfuro resultante como residuo (Stanier et al., 1992).



La ecuación anterior presenta de forma resumida la serie de transformaciones que tienen lugar durante el proceso desasimilatorio, y que consiste en una compleja

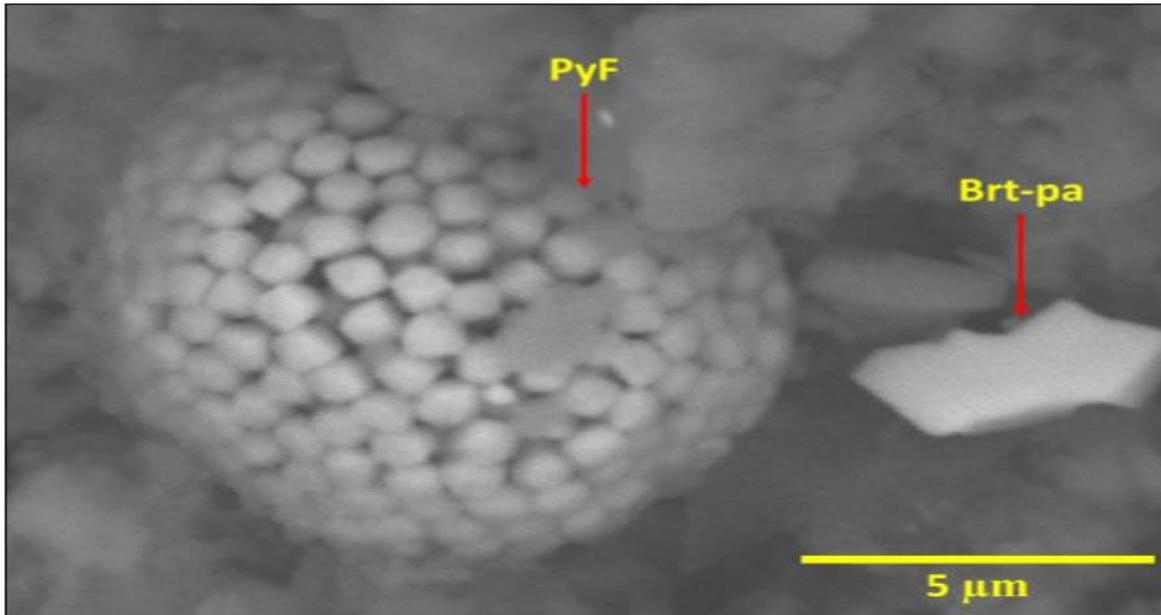
serie de transformaciones bioquímicas en las que participan enzimas presentes en todas las bacterias reductoras de azufre.



**Figura 24.** Ciclo sedimentario del azufre. Se muestran algunos patrones de fraccionamiento isotópico del azufre en procesos sedimentarios e hidrotermales. Modificada de Rollinson, (1993).

La actividad de bacterias asociadas al azufre se refleja en valores de  $\delta^{34}\text{S}$  y del fraccionamiento isotópico y en la estructura framboidal de la pirita (figura 25), la cual, aunque frecuentemente es asociada a la actividad realizada por las bacterias también pueden ser producidos por procesos abióticos (Canet et al., 2013). Un gran avance sobre el conocimiento de la formación de framboides se produjo cuando Berner (1969) reportó la primera síntesis de framboides, en donde hubo procesos inorgánicos para producir framboides, confirmando que también se pueden formar por procesos abióticos. Varios investigadores intentaron repetir el experimento, algunos de los productos son claramente framboides (p.e. Sunagawa et al., 1971; Sweeney y Kaplan, 1973; Graham y Ohmoto, 1994), son relativamente grandes ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) y muestran los atributos de los framboides naturales (Ohfuji y Rickard, 2005). Los productos de Wilkin y Barnes (1996) y Butler y Rickard (2000) son probablemente también framboides, suelen ser pequeños ( $< 7 \mu\text{m}$ ) y consisten en menos microcristales que muestran características de crecimiento interpenetrante.

Muchos otros productos sintéticos no satisfacen la definición de framboides (Ohfui y Rickard, 2005).



**Figura 25.** Framboides de pirita (PyF) vistos en microscopio electrónico de barrido (SEM), junto con cristales de barita (Brt-pa) particulada en muestras de la Cuenca de Guaymas. Tomado de Gil-Bernal, (2019).

Los framboides son granos agregados esféricos a sub-esféricos formados por microcristales equigranulares del tamaño de micras usualmente con un denso empaquetado (Love y Amstutz, 1966; Rickard, 1970). La pirita framboidal es muy común en lutitas negras, así como en sedimentos formados en condiciones pobres de oxigenación (Raiswell y Berner, 1985). La profundidad a la que fueron recolectadas las muestras de pirita presentadas en esta tesis es de 1738 m para las muestras pertenecientes a la zona de *Ringvent*, y 2002 m para la muestra de pirita del sur de la Cuenca de Guaymas. A esas profundidades los niveles de oxígeno son muy bajos o nulos. De acuerdo con Nuñez et al., (2018) los fragmentos autigénicos del *Ringvent* con una profundidad mayor a 1736 m fueron depositados en condiciones empobrecidas en oxígeno, lo cual da como resultado un ambiente favorable para las bacterias sulfatorreductoras.

Existen varias teorías acerca de la formación de los framboides de pirita, así como el vínculo de estos con la actividad bacteriana en los ambientes sedimentarios.

Las muestras pirita de este trabajo están empobrecidas en  $^{34}\text{S}$ , lo cual puede ser explicado con la presencia de microorganismos, ya que ellos discriminan fuertemente el  $^{34}\text{S}$  y prefieren la forma más ligera  $^{32}\text{S}$ . No todos los valores de fraccionamiento isotópico son considerados como actividad biológica, pero tampoco están dentro del campo de valores considerados como abióticos. Ello, aunado a la presencia de framboides permite deducir que la pirita analizada está en gran medida influenciada por la actividad bacteriana.

En el proceso de sulfato reducción bacteriana es importante considerar la naturaleza abierta o cerrada del sistema, lo que a su vez está determinado por la tasa relativa de suministro de sulfato en comparación con la reducción de sulfato. Un sistema abierto será aquel en donde el suministro es superior a la tasa de reducción, mientras que en un sistema cerrado la tasa de sulfato reducción excede o iguala el suministro (por lo cual eventualmente todo el sulfato se consume) (Ohmoto y Goldhaber, 1997). La Cuenca de Guaymas es un sistema abierto al sulfato. Aunque haya una gran tasa de sulfato disponible para la sulfatoreducción, hay varios parámetros ambientales que se ha estudiado influyen, como lo es la población bacteriana, pH, salinidad, nutrientes (nitrato, fosfato) y el contenido de metales traza (p.e. Chambers y Trudinger, 1979; Berner, 1984; Ohmoto et al., 1990; Trudinger, 1992).

## 7.2 Composición isotópica de la barita

La barita ( $\text{BaSO}_4$ ) es un mineral no metálico, inerte, no tóxico y tiene un alto peso específico ( $4.5 \text{ kg/dm}^3$ ). Es un sulfato económicamente importante debido a sus diversos usos dentro de la industria (lodos de perforación, rellenos de pinturas, recubrimiento de salas de rayos x, producción de vidrios, fabricación de agua oxigenada, industria automotriz, etc.), además de ser un mineral de importancia para el estudio de los sistemas hidrotermales submarinos (Fu et al., 1994; Paytan et al., 2002; Fen y Roberts, 2011).

Debido a un fraccionamiento negligible, la composición isotópica del azufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) de la barita es bastante similar a la del  $\text{SO}_4$  del que precipitó ( $<0.4\text{‰}$  de diferencia) (Kusakabe y Robinson, 1977), por lo cual, la barita registra la composición isotópica de los fluidos. Dependiendo del modo de formación de la barita, existen varias fuentes potenciales de sulfato disponible para la precipitación de esta, entre las cuales se encuentran: sulfato del agua marina, sulfato magmático, agua de poro con sulfato modificada por reducción microbiana, sulfato de minerales de sulfato de calcio, y sulfato producido por la oxidación de especies de azufre reducido (Griffith y Paytan, 2012).

Según Griffith y Paytan (2012) los depósitos submarinos la barita se subdivide en cuatro posibles orígenes:

1. Barita marina. Es aquella que resulta de la precipitación en la columna de agua, como resultado de microambientes sobresaturados en barita provocados por el bario que es liberado durante la degradación del material orgánico. La barita marina actual tiene un  $\delta^{34}\text{S}$  de  $21\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O}$   $7.9\text{‰}$ . Además de la formación de barita marina en el material particulado que se hunde, hay ciertos protozoos y algas que precipitan la barita intracelularmente (Arrhenius y Bonaiti, 1965; Tendal, 1972; Gooday y Nott, 1982). En el océano se han encontrado cristales de barita en el protozoo *Xenophyophores*, pero aún no está claro si estos organismos precipitan activamente la barita o si la retienen

selectivamente en sus células durante la alimentación (Fresnel et al., 1979; Gooday y Nott, 1982)

2. Barita hidrotermal. Esta precipita en asociación a partir de fluidos enriquecidos en Ba de naturaleza hidrotermal, que ascienden de la profundidad y se mezcla con el agua de mar circundante del fondo marino, siendo ésta la principal fuente de  $\text{SO}_4$ .
3. Barita de *cold seeps*. Es aquella que precipita en asociación con el flujo y la expulsión de fluidos en la interfaz agua-sedimento; este tipo de barita precipita cuando los fluidos ricos en Ba son expulsados del sedimento por procesos tectónicos o hidrológicos no relacionados con la actividad hidrotermal.
4. Barita diagenética. La barita puede precipitar a partir de los fluidos de poro dentro de la columna de sedimento durante procesos diagenéticos posteriores a la deposición.

En la figura 23 se puede apreciar la distribución de los valores de las muestras de barita disponibles, considerando su posición en un diagrama binario con los valores isotópicos del azufre y el oxígeno, incluyendo distintos grupos de barita, barita marina ( $\delta^{34}\text{S}$  de 21‰; Paytan et al., 1998 y  $\delta^{18}\text{O}$  de 7.9‰; Turchyn y Schrag, 2004), barita diagenética ( $\delta^{34}\text{S}$  47.5 a 65.0‰ y  $\delta^{18}\text{O}$  de 24.0 a 28.9‰; Sakai 1971), barita hidrotermal ( $\delta^{34}\text{S}$  18.2 a 21.1‰ y  $\delta^{18}\text{O}$  de 3.3 a 15.6‰; Goodfellow et al., 1993) y barita de *cold seeps* ( $\delta^{34}\text{S}$  21 a 28.4‰ y  $\delta^{18}\text{O}$  de 9.0 a 17.6‰; Greinert et al., 2002).

Las muestras de Guaymas tienen valores de azufre muy cercanos al valor actual del agua marina (21‰). Teske et al. (2019) analizaron el sulfato en agua de poro de la zona del *Ringvent* (figura 26), con valores entre 21 y 23‰, tan solo ligeramente superiores al del agua de mar, lo cual indica que actividad sulfatorreductora es muy limitada. Guay 4-b y Guay 4-b2, las dos muestras de barita que fueron recolectadas en esta zona están ligeramente empobrecidas en  $^{34}\text{S}$  respecto a los valores reportados, sugiriendo un aporte menor de azufre magmático.



**Figura 26.** Vista de una porción de la zona del *Ringvent*. Al lado izquierdo de la fotografía se pueden apreciar comunidades de *Riftia sp.* Cortesía de A. Teske.

Las muestras de barita del *Ringvent* podrían ser tanto barita hidrotermal como barita de *cold seeps*, debido a que esta zona según los resultados del trabajo de Teske y colaboradores está evolucionando de un hidrotermalismo impulsado por los *sill*, caracterizado por la emanación de fluidos calientes y reductores, a una fase más fría de circulación de fluidos localizada dominada por el flujo de metano. Sin embargo, la barita hidrotermal tiene una firma isotópica igual o aproximadamente 1 o 2‰ menor que el agua marina contemporánea (Griffith y Paytan, 2012), valores que perfectamente encajan con los  $\delta^{34}\text{S}$  obtenidos para las muestras de este sitio. Por lo que la barita se forma como resultado de una mezcla de fluidos hidrotermales ricos en bario y el agua de mar, un régimen de mezcla es la misma idea que sostienen los investigadores que han estudiado el sulfato de la zona.

La muestra de barita restante es Guay 9, la cual procede de la zona sur de la Cuenca de Guaymas y es una de las muestras que presenta una impregnación de hidrocarburos en toda la superficie, tiene un valor isotópico de azufre ligeramente enriquecido con respecto al agua de mar, 22‰. Dicha muestra fue recolectada muy cerca del sitio hidrotermal *Rebecca's Roost* (figura 27), la cual es un montículo que alcanza una altura de hasta 20 m, con chimeneas frágiles y delgadas, por donde emanan los fluidos hidrotermales color gris claro. La temperatura del fluido hidrotermal que emana del edificio hidrotermal es de 313.8 °C (Teske et al., 2016). Los fluidos emanados por la ventila mezclados con del agua de mar dan como resultado la precipitación de la barita. Al encontrarse cerca de la estructura hidrotermal y no exactamente sobre ella, dado el abrupto gradiente térmico, es posible encontrar comunidades bacterianas (Teske et al., 2016) actuando con los fluidos emanados, causando una reducción y de esta forma poder explicar el ligero enriquecimiento de  $\delta^{34}\text{S}$  en la muestra Guay 9, el sulfuro isotópicamente más ligero se elimina para formar minerales de sulfuro, dejando sulfato en los precipitados de barita enriquecidos en el isótopo más pesado.



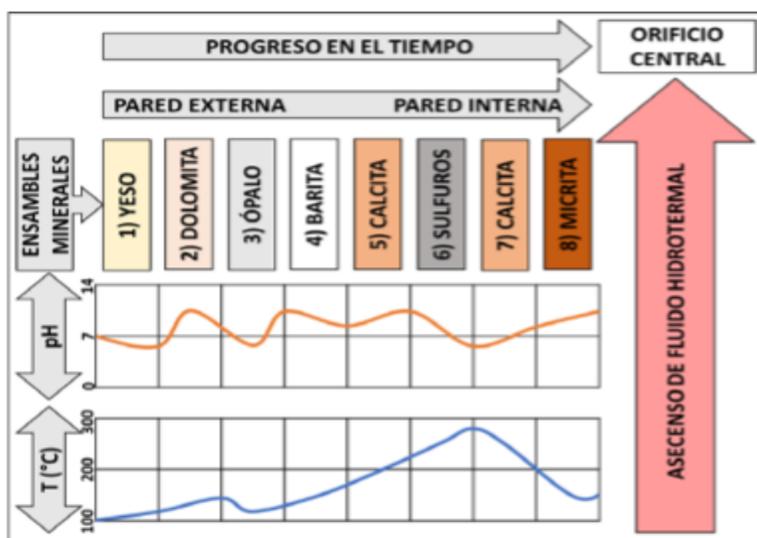
**Figura 27.** Estructura *Rebecca's Roost*. Se puede apreciar la altura de esta y la emanación de fluidos hidrotermales. Tomada de Teske et al., (2016).

En cuanto a la  $\delta^{18}\text{O}$  en la barita, los valores de los isótopos de oxígeno están dentro del rango con los reportados por Koski et al., (1985), que van de 6.9 a 8.3‰. Un valor de  $\delta^{18}\text{O}$  de 8.3‰ produce una temperatura de 190 °C de acuerdo con la ecuación de Kusabe y Robinson (1977) por lo tanto, las baritas de la Cuenca de Guaymas se formaron a temperaturas de aproximadamente 200 °C o menos, y no se esperaría equilibrio del sulfato y agua a temperaturas inferiores a 200 °C (Koski et al., 1985). Aunque los fraccionamientos de isótopos de oxígeno barita-agua de mar han sido controvertidos durante mucho tiempo, existen importantes conflictos no resueltos entre los resultados de cálculos teóricos, mediciones experimentales y estimaciones empíricas (Zheng, 1999).

### 7.3 Isótopos de azufre en la esfalerita

La esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) fue separada de las muestras correspondientes a las ventilas hidrotermales blancas, todas ubicadas en la zona sur de la Cuenca de Guaymas. De los tres minerales que se separaron para el análisis de los isótopos de azufre, la esfalerita es la que tiene un rango de valores isotópicos más amplio en comparación con la pirita y la barita. Los valores  $\delta^{34}\text{S}$  de la esfalerita reflejan dos posibles fuentes: un origen magmático y uno termoquímico.

El desarrollo de la estructura de las ventilas hidrotermales se da de forma concéntrica a partir del centro de emanación de fluido hidrotermal. Si la vemos desde arriba se pueden apreciar diferentes bandas, siendo estos las distintas asociaciones minerales que la componen, los cuales se forman de afuera hacia adentro. De acuerdo con Gil-Bernal (2019) las muestras de ventilas hidrotermales de la Cuenca de Guaymas presentan una estructura típica de chimenea hidrotermal con ocho asociaciones minerales (figura 28).



**Figura 28.** Asociaciones minerales de las ventilas hidrotermales blancas de Cuenca de Guaymas, donde se muestran las variaciones de pH y temperatura asociadas a cada mineral. Tomado de Gil-Bernal, (2019).

Entre los sulfuros presentes en las chimeneas se encuentran galena, pirita, calcopirita y esfalerita, siendo esta última el mineral separado y donde se obtuvieron las mediciones de la relación de isótopos de azufre, debido a que en las muestras analizadas la esfalerita representaba el sulfuro más abundante, facilitando su separación manual. La esfalerita precipita entre los 200 y 250 °C (Janecky y Seyfried, 1984).

Entre los estudios isotópicos realizados previamente en la Cuenca de Guaymas la esfalerita no es un sulfuro en el cual se hayan medido los valores isotópicos de azufre debido a que se encuentra en una baja concentración en las muestras recolectadas en esas expediciones (p.e. Koski et al., 1985; Peter y Shanks, 1992); sin embargo, en las muestras analizadas en el presente trabajo la esfalerita es el sulfuro principal, con menor presencia de otros sulfuros. Peter y Shanks (1992) reportan valores de  $\delta^{34}\text{S}$  entre -3.7 y +3.8‰ para fragmentos que contenían esfalerita mezclada con pirrotita. La esfalerita y la pirrotita tienen valores de fraccionamiento idénticos (Ohmoto y Rye, 1979), por lo que podríamos considerar los valores como una referencia; los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en este trabajo de pregrado van desde -15.8 hasta 4.6‰, los cuales difieren con el rango de valores reportados anteriormente en el sur de la Cuenca de Guaymas.

Guay 13 y Guay 14 son las dos muestras de esfalerita con valores  $\delta^{34}\text{S}$  más bajos, con -11.7 y -15.8‰ respectivamente. La muestra Guay 13 proviene de un lugar denominado *Megamat* y Guay 14 de *Mat Mound Massif*, estando estos dos lugares cercanos entre sí. De acuerdo con Teske (2016), estos dos sitios hidrotermales tienen redes tróficas con la presencia de bacterias como *Beggiatoa* y comunidades de *Riftia*, además de la presencia de depredadores como cefalópodos. Al haber un ecosistema desarrollado es coherente pensar que los valores empobrecidos en  $^{34}\text{S}$  pueden explicarse por la acción bacteriana, sin embargo, la temperatura límite para que se lleve a cabo este proceso bacteriano es 110 °C (Jørgensen et al., 1992; Seal, 2006) y de acuerdo con Escorcía-Ocampo (2020) las temperaturas obtenidas por medio de inclusiones fluidas son >200 °C, por lo que el proceso de reducción bacteriana no es el mecanismo que permitió la precipitación de esos sulfuros. La sulfato-reducción termoquímica puede ser el proceso que dio origen a este par de sulfuros, dicho proceso no es mediado por bacterias y el sulfato es reducido por temperaturas mayores a 125 °C (Elsgaard et al., 1994).

También hay valores  $\delta^{34}\text{S}$  que se encuentran cercanos al cero, próximos al valor del MORB. Las dos muestras restantes de esfalerita son Guay 15 y Guay 17, las cuales son las más enriquecidas en  $^{34}\text{S}$ , este conjunto de valores es similar a los reportados en sulfuros de dorsales oceánicas ( $\delta^{34}\text{S}$  0.7 a 6.3‰; Herzig et al., 1998). Aunque también puede considerarse procesos como la reducción de sulfato por mezcla del fluido hidrotermal con el agua marina circundante, lo que puede cambiar los  $\delta^{34}\text{S}$  en  $\text{H}_2\text{S}$  y los sulfuros precipitantes en hasta 3.0-3.5‰

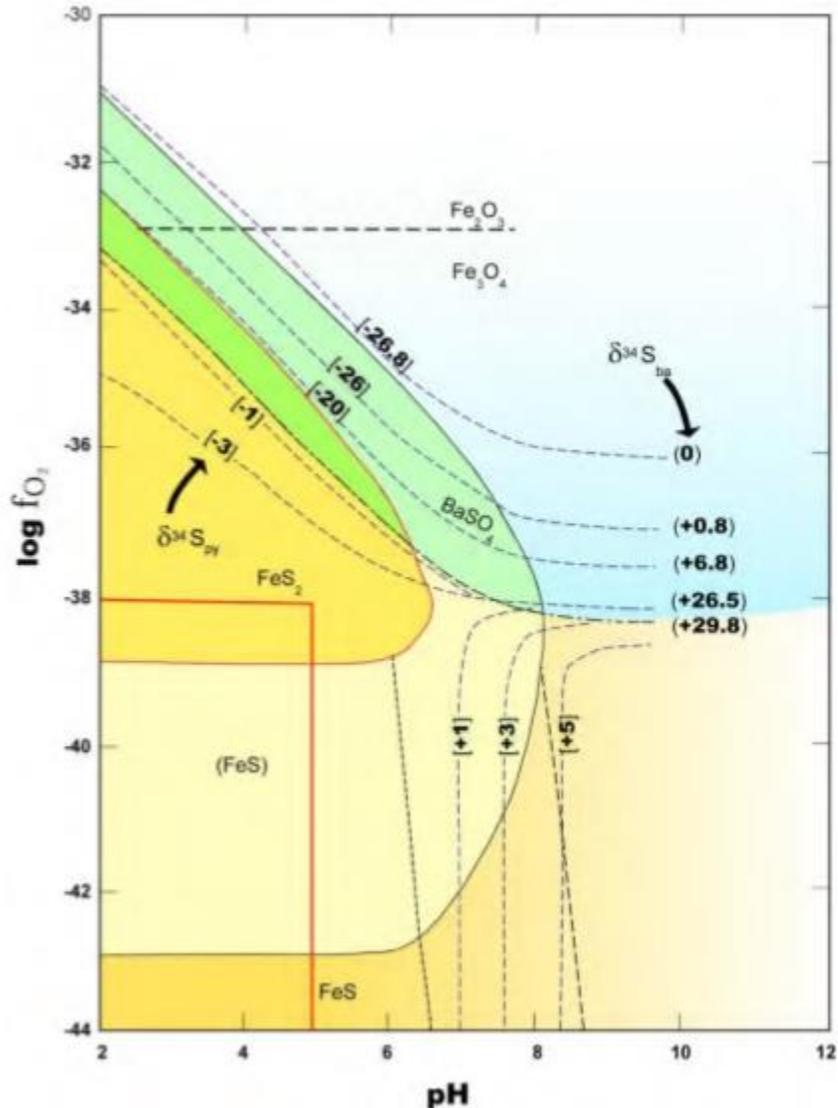
## 7.4. Geotermometría isotópica

Uno de los objetivos específicos del presente trabajo es calcular la temperatura de mineralización a partir de los datos de los isótopos de azufre para calcular la temperatura de mineralización. Se tomaron dos pares minerales, uno sulfato-sulfuro en el norte de la cuenca y el otro sulfuro-sulfuro correspondiente al sur de esta.

Al momento de aplicar el geotermómetro sulfato-pirita se usaron los datos entre la barita y pirita de la muestra Guay 4, obteniendo un factor de enriquecimiento ( $\Delta$ ) de 26.7‰, y una temperatura de  $201.6 \pm 0.6$  °C. Sin embargo, es una temperatura muy elevada que no corresponde al *Ringvent*, pues esta zona es considerada un *cold seep* y según los últimos reportes la temperatura del área va de 20 a 70 °C (Teske et al., 2019). El otro geotermómetro empleado fue pirita-esfalerita, dando un  $\Delta$  de 5.8‰ y una temperatura de  $-44.8 \pm 16.6$  °C, la cual es un valor absurdo. Según Escorcia-Ocampo (2020) la temperatura de la muestra Guay 13 determinada por medio de inclusiones fluidas es de 258 °C.

El uso de los geotermómetros no arrojó la información que se pretendía obtener, pero se pudo determinar que los pares minerales no precipitaron en equilibrio isotópico, teniendo así un fraccionamiento isotópico cinético. El equilibrio isotópico entre sulfatos y sulfuros es extremadamente raro en la naturaleza (Ohmoto y Rye, 1979). Se ha demostrado que el equilibrio isotópico entre los iones  $H_2S$  y  $SO_4$  se da por arriba de los 250 °C (Arnold y González-Partida, 1987), muy por arriba de los 70°C que es la temperatura máxima registrada en el norte de la Cuenca de Guaymas. Según los valores calculados del fraccionamiento en las muestras Guay 4 hay evidencia de sulfatorreducción bacteriana, reacción que es controlada cinéticamente; en este caso el equilibrio isotópico depende de varios parámetros (temperatura, presión, pH y Eh) que influyen en la velocidad de las reacciones químicas.

En la figura 29 se observa que el fraccionamiento isotópico sulfuros-sulfatos a 250 °C depende del pH y la  $fO_2$ ; bajo condiciones reductoras y ácidas, el cual es el campo de predominio del  $H_2S$ , los valores isotópicos de los sulfuros son positivos, de 1 a 5‰, y, por el contrario, al aumentar la fugacidad del oxígeno el comportamiento se torna negativo, de -3.0 a -26.8‰ y los mismo los sulfatos, que varían desde 0.0 ‰ hasta 29.8‰.



**Figura 29.** Campos de estabilidad entre la barita y los minerales Fe-S, tomando en consideración el pH y  $fO_2$  a una temperatura de 250°C. Tomado de Ohmoto, (1972).

El par mineral de sulfuros tampoco presenta equilibrio isotópico. Si los sulfuros fueron generados principalmente a partir de  $H_2S$  mediante una reacción como



se puede esperar el equilibrio isotópico entre  $H_2S$  y  $H_2S_2$  y, por lo tanto, entre los minerales monosulfuro como la esfalerita (Zn) y la pirita ( $FeS_2$ ). Sin embargo, si el sulfato está involucrado en la formación de los polisulfuros el equilibrio isotópico no puede ser alcanzado entre el  $H_2S$ ,  $H_2S_2$  y  $SO_4^{2-}$  y tampoco entre monosulfuros (ZnS), minerales sulfatados y la pirita (Ohmoto y Goldhaber, 1997). En las muestras de pirita, el  $\delta^{34}S$  refleja la intervención de bacterias reductoras, de modo que el sulfato del agua marina está involucrado, causando un desequilibrio isotópico.

## 8. Conclusiones

La Cuenca de Guaymas tiene un conjunto de características geológicas, biológicas y oceanográficas que la hacen un sitio de estudio de gran interés en las distintas disciplinas científicas desde las que ha sido abordada. Por la relevancia ecológica que tiene la Cuenca de Guaymas se ha declarado un Área Natural Protegida, con el fin de conservar la riqueza del ecosistema. El fondo marino es un sitio que aún no termina de ser comprendido en su totalidad, por ello, las zonas hidrotermales submarinas deben ser conservadas, para que por medio de la investigación se puedan comprender los procesos ecológicos, biogeoquímicos y evolutivos. Y de esta forma tal vez dar respuesta a preguntas como el origen de la vida, el cual se piensa pudo iniciar en sitios hidrotermales.

Las muestras estudiadas en este trabajo permiten una mejor comprensión de los procesos geoquímicos que ocurren en los sitios de emisión de fluidos de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California.

La geoquímica isotópica del azufre en la Cuenca de Guaymas permitió identificar las cuatro fuentes de dicho elemento: (1) azufre magmático, con valores isotópicos cercanos a los presentes en los basaltos de las dorsales oceánicas. (2) azufre bacteriogénico, producido por bacterias sulfatorreductoras. (3) azufre reducido termoquímicamente. (4) sulfato del agua marina. Las primeras tres fuentes son reflejadas por el  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros (pirita y esfalerita), mientras que a última es representada por la barita.

La pirita es el mineral en donde es evidente la actividad de las bacterias reductoras, mientras que la esfalerita es la que tiene un rango de valores más amplio, registrando un origen mixto, con azufre de origen magmático y termoquímico. La barita tiene valores isotópicos muy próximos a los del sulfato marino actual, reflejando un régimen de mezcla activa entre el fluido hidrotermal, caliente, reducido y rico en Ba, y el agua de mar, fría y rica en sulfato, en un sistema abierto al sulfato. Dada la naturaleza del sistema, este puede mantener de manera significativa a las bacterias reductoras, sin embargo, el proceso de sulfato reducción no ocurre de forma masiva.

No fue posible calcular las temperaturas de mineralización por medio de geotermómetros, pero se determinó que los pares minerales no se encuentran en equilibrio isotópico, el par sulfato-sulfuro era predecible que no podría encontrarse en equilibrio isotópico, ya que en los sistemas naturales raramente se alcanza el equilibrio entre un sulfato y un sulfuro. El par sulfuro-sulfuro tampoco está en equilibrio isotópico. En ambos pares minerales hubo la intervención del proceso de sulfatorreducción bacteriano, proceso controlado cinéticamente, impidiendo el equilibrio isotópico.

## 9. Bibliografía

- Allégre, C. (2008). *Isotope geology*. Reino Unido: Cambridge University Press.
- Affek, H. P., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., y Eiler, J. M. (2008). Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by clumped isotope thermometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(22), 5351-5360.
- Aksu, A. E., Hiscott, R. N., Kaminski, M. A., Mudie, P. J., Gillespie, H., Abrajano, T., y Yaşar, D. (2002). Last glacial–Holocene paleoceanography of the Black Sea and Marmara Sea: stable isotopic, foraminiferal and coccolith evidence. *Marine Geology*, 190(1-2), 119-149.
- Allard, P., Maiorani, A., Tedesco, D., Cortecchi, G., y Turi, B. (1991). Isotopic study of the origin of sulfur and carbon in Solfatara fumaroles, Campi Flegrei caldera. *Journal of Volcanology and geothermal research*, 48(1-2), 139-159.
- Alt, J. C. y Shanks, W. C. (1998). Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B5), 9917-9929.
- Anderson, T. F., Kruger, J., y Raiswell, R. (1987). CS-Fe relationships and the isotopic composition of pyrite in the New Albany Shale of the Illinois Basin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), 2795-2805.
- Angert, A., Lee, J. E., y Yakir, D. A. N. (2008). Seasonal variations in the isotopic composition of near-surface water vapour in the eastern Mediterranean. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 60(4), 674-684.
- Arias, L. (2017). *Apuntes de Geoquímica Isotópica para el curso de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería (tesis de pregrado)*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Arnold, M. y Sheppard, S. M. (1981). East Pacific Rise at latitude 21 N: isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur. *Earth and Planetary Science Letters*, 56, 148-156.
- Arnold, M., y González-Partida, E. (1987). Un equilibrio químico e isotópico entre sulfatos y sulfuros de los fluidos hidrotermales del campo geotérmico Los Azufres, Michoacán implicaciones sobre el origen del azufre. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 7(1), 97-105.
- Arrhenius, G., y Bonatti, E. (1965). Neptunism and vulcanism in the ocean. *Progress in oceanography*, 3, 7-22.
- Aston, F. W. (1919). A positive ray spectrograph. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 38(228), 707-714.

Aubail, A., Teilmann, J., Dietz, R., Rigét, F., Harkonen, T., Karlsson, O., Rosing-Asvid, A., y Caurant, F. (2011). Investigation of mercury concentrations in fur of phocid seals using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions. *Polar Biology*, 34(9), 1411-1420.

Ault W.U. y Jensen M.L. (1963) Summary of sulfur isotope standards; biogeochemistry of Sulfur Isotopes. National Science Foundation.

Ballard, R. D., y van Andel, T. H. (1977). Morphology and tectonics of the inner rift valley at lat 36°50' N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geological Society of America Bulletin*, 88(4), 507-530.

Barajas, A. M. (2000). Volcanismo y extensión en la Provincia Extensional del Golfo de California. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 53(1), 72-83.

Basuki, N. I., Taylor, B. E., y Spooner, E. T. C. (2008). Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru. *Economic Geology*, 103(4), 783-799.

Beaulieu, S., Joyce, K., Cook, J y Soule, S.A. (2015). Global map from InterRidge database. Woods Hole Oceanographic Institution. Recuperado de <http://vents-data.interridge.org/maps>

Bellahsen, N., Husson, L., Autin, J., Leroy, S., y d'Acremont, E. (2013). The effect of thermal weakening and buoyancy forces on rift localization: Field evidences from the Gulf of Aden oblique rifting. *Tectonophysics*, 607, 80-97.

Berner, R. A. (1969). The synthesis of framboidal pyrite. *Economic Geology*, 64(4), 383-384.

Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4), 605-615.

Blum, N., y Puchelt, H. (1991). Sedimentary-hosted polymetallic massive sulfide deposits of the Kebrit and Shaban Deeps, Red Sea. *Mineralium Deposita*, 26(3), 217-227.

Bluth, G. y Ohmoto, H. (1988). Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11 degrees and 13 degrees N latitudes; Part II, Sulfur isotopes. *The Canadian Mineralogist*, 26(3), 505-515.

Bode, A., Alvarez-Ossorio, M. T., y Varela, M. (2006). Phytoplankton and macrophyte contributions to littoral food webs in the Galician upwelling estimated from stable isotopes. *Marine Ecology Progress Series*, 318, 89-102.

Bohrmann, G., Chin, C., Petersen, S., Sahling, H., Schwarz-Schampera, U., Greinert, J., Lammers, S., Rehder, G., Daehlmann, A., Wallmann, K., Dijkstra, S., y Schenke, H. (1998). Hydrothermal activity at Hook Ridge in the central Bransfield basin, Antarctica. *Geo-Marine Letters*, 18(4), 277-284.

Boopathy, R., y Daniels, L. (1991). Effect of pH on anaerobic mild steel corrosion by methanogenic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(7), 2104-2108.

Bortnikov, N. S., Dobrovolskaya, M. G., Genkin, A. D., Naumov, V. B., y Shapenko, V. V. (1995). Sphalerite-galena geothermometers; distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes. *Economic Geology*, 90(1), 155-180.

Boschetti, T. (2013). Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: a revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 92-100.

Bowers, T. S. (1989). Stable isotope signatures of water-rock interaction in mid-ocean ridge hydrothermal systems: Sulfur, oxygen, and hydrogen. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B5), 5775-5786.

Bray, N. A., y Robles, J. M. (1991). *Physical Oceanography of the Gulf of California: Chapter 25: Part V. Physical Oceanography, Primary Productivity, Sedimentology.*

Butler, I. B., y Rickard, D. (2000). Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2665-2672.

Caballero, E. (1989). Fraccionamiento isotópico: efecto de la composición química. *Estudios geológicos*, 45(5-6), 299-314.

Caballero-Martínez. (2013). *Microtermometría y comportamiento de isótopos estables  $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$  en la mineralización del yacimiento La Minita, Michoacán (tesis de maestría).* Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Calmus, T., Búrquez, A., y Yrizar, A. M. (2017). El golfo de California: un océano joven, región megadiversa, vínculo entre tectónica y ecología. *Ciencia UANL*, 21, 92.

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(5), 605-619.

Canet, C., y Prol-Ledesma, R. M. (2010). Infiltración y escape de fluidos sedimentarios en el fondo marino: estructuras y procesos de mineralización. *Macla, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12, 04-09.

Canet, C., Anadón, P., Alfonso, P., Prol-Ledesma, R. M., Villanueva-Estrada, R. E., y García-Vallès, M. (2013). Gas-seep related carbonate and barite authigenic mineralization in the northern Gulf of California. *Marine and petroleum geology*, 43, 147-165.

- Canet, C., Anadón, P., González-Partida, E., Alfonso, P., Rajabi, A., Pérez-Segura, E., y 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.
- Canfield, D. E. (2004). The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science*, 304(10), 839-861.
- Ceramicola, S., Dupré, S., Somoza, L., y Woodside, J. (2018). Cold Seep Systems. En A. Micallef, S. Krastel, A. Savini. (Ed.) *Submarine Geomorphology* (pp. 367-387). Cham Springer International Publishing.
- Chambers, L. A., y Trudinger, P. A. (1979). Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique. *Geomicrobiology Journal*, 1(3), 249-293.
- Chang, R. (2008). *General chemistry: the essential concepts*. Boston: McGraw-Hill.
- Chang, A. S., Pichevin, L., Pedersen, T. F., Gray, V., y Ganeshram, R. (2015). New insights into productivity and redox-controlled trace element (Ag, Cd, Re, and Mo) accumulation in a 55 kyr long sediment record from Guaymas Basin, Gulf of California. *Paleoceanography*, 30(2), 77-94.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., y Holm, N. (2002). Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36° 14' N, MAR). *Chemical geology*, 191(4), 345-359.
- Chaussidon, M., Albarède, F., y Sheppard, S. M. (1989). Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(2), 144-156.
- Chaussidon, M., y Lorand, J. P. (1990). Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): An ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10), 2835-2846.
- Claesson, L., Skelton, A., Graham, C., y Mörrh, C. M. (2007). The timescale and mechanisms of fault sealing and water-rock interaction after an earthquake. *Geofluids*, 7(4), 427-440.
- Clark, J. F., Leifer, I., Washburn, L., y Luyendyk, B. P. (2003). Compositional changes in natural gas bubble plumes: observations from the Coal Oil Point marine hydrocarbon seep field. *Geo-Marine Letters*, 23(3-4), 187-193.
- Claypool, G. E., y Kaplan, I. R. (1974). The origin and distribution of methane in marine sediments. In *Natural gases in marine sediments* (pp. 99-139). Springer, Boston, MA.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., y Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.

Coleman, M. L. (1977). Sulphur isotopes in petrology. *Journal of the Geological Society*, 133(6), 593-608.

CONANP. (2006). Estudio Previo Justificativo para el establecimiento del Santuario Ventilas Hidrotermales de la Cuenca de Guaymas y de la Dorsal del Pacífico Oriental. México.

Coumou, D., Driesner, T., Weis, P., y Heinrich, C. A. (2009). Phase separation, brine formation, and salinity variation at Black Smoker hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114(B3).

Cox, D. P., y Singer, D. A. (1986). Mineral deposit models (Vol. 1693). *Bulletin: US Government Printing Office*.

Curray, J. R., D. G. Moore, J. E. Aguayo, M. P. Aubry, E. Einsele, D. J. Fornari, J. Gieskes, J. C. Guerrero, M. Kastner, K. Kelts, M. Lyle, Y. Matoba, A. Molina-Cruz, J. Niemitz, J. Rueda, A. D. Saunders, H. Scrader, B. R. T. Simoneit y V. Vacquier (eds.). 1982. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 64, Parts I and II. U.S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1314 pp.

Deditius, A. P., Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., Chryssoulis, S. L., Walshe, J., y Ewing, R. C. (2014). The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140, 644-670. *Acta*, 51(10), 2795-2805.

Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. T. y Eglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272(5650), 216.

DOF. (2009). DECRETO por el que se declara área natural protegida, con el carácter de santuario, la porción marina conocida como "Ventilas Hidrotermales de la Cuenca de Guaymas y de la Dorsal del Pacífico Oriental", localizadas en el Golfo de California y en el Pacífico Norte, respectivamente. Recuperado de [https://simec.conanp.gob.mx/pdf\\_decretos/136\\_decreto.pdf](https://simec.conanp.gob.mx/pdf_decretos/136_decreto.pdf)

Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Colon, C. J., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D., y Appriou, P. (2002). The rainbow vent fluids (36° 14' N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 184(1-2), 37-48.

Dowell, F., Cardman, Z., Dasarathy, S., Kellermann, M. Y., Lipp, J. S., Ruff, S. E., Biddle, J.F., McKay, L.J., MacGregor, B. J., Lloyd, K. G., Albert, D. B., Mendlovitz, H., Hinrichs, K., y Teske, A. (2016). Microbial communities in methane-and short chain alkane-rich hydrothermal sediments of Guaymas Basin. *Frontiers in microbiology*, 7, 17.

Duan, J., Tang, J., y Lin, B. (2016). Zinc and lead isotope signatures of the Zhaxikang PbZn deposit, South Tibet: Implications for the source of the ore-forming metals. *Ore Geology Reviews*, 78, 58-68.

Duckworth, R. C., Fallick, A. E., y Rickard, D. (1994). Mineralogy and sulfur isotopic composition of the Middle Valley massive sulfide deposit, northern Juan de Fuca Ridge. In Proc. ODP, Sci. Results (Vol. 139, pp. 373-385).

Dugan, B., y Flemings, P. B. (2000). The New Jersey margin: compaction and fluid flow. *Journal of Geochemical Exploration*, 69, 477-481.

Edmond, J. M., Craig, H., Gordon, L. I. y Holland, H. D. (1979). Chemistry of hydrothermal waters at 21 °N on the East Pacific Rise. *Trans. Am. Geophys. Union*, 60:864.

Einsele, G., Gieskes, J. M., Curray, J., Moore, D. M., Aguayo, E., Aubry, M. P. y Lyle, M. (1980). Intrusion of basaltic sills into highly porous sediments, and resulting hydrothermal activity. *Nature*, 283(5746), 44

Edmond, J. M. y Von Damm, K. (1983). Hot springs on the ocean floor. *Scientific American*, 248(4), 78-93.

Elsgaard, L., Isaksen, M. F., Jørgensen, B. B., Alayse, A. M., y Jannasch, H. W. (1994). Microbial sulfate reduction in deep-sea sediments at the Guaymas Basin hydrothermal vent area: influence of temperature and substrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16), 3335-3343.

Escorcia-Ocampo, E. (2020). Génesis de los depósitos autigénicos e hidrotermales asociados a sistemas de filtración de fluidos en la Cuenca de Guaymas, Golfo de California (tesis de maestría en preparación). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Etioppe, G., y Klusman, R. W. (2002). Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere*, 49(8), 777-789.

Fabriol, H., Delgado-Argote, L. A., Dañobeitia, J. J., Córdoba, D., González, A., Garcia-Abdeslem, J. y Frias-Camacho, V. (1999). Backscattering and geophysical features of volcanic ridges offshore Santa Rosalia, Baja California Sur, Gulf of California, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 93(1-2), 75-92.

Farquhar, J., Bao, H., y Thiemens, M. (2000). Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289(5480), 756-758.

Fenby, S. S. y Gastil, R. G. (1991). *Geologic-Tectonic Map of the Gulf of California and Surrounding Areas: Chapter 6: Part II. Geological and Geophysical Maps.*

Ferris, F. G., Shotyk, W., y Fyfe, W. S. (1989). Mineral formation and decomposition by microorganisms. *Metal Ions and Bacteria: New York, Wiley*, 413-441.

Field, C. W., y Gustafson, L. B. (1976). Sulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Economic Geology*, 71(8), 1533-1548.

Fisher, A. T. y Becker, K. (1991). Heat flow, hydrothermal circulation and basalt intrusions in the Guaymas Basin, Gulf of California. *Earth and Planetary Science Letters*, 103(1-4), 84-99.

Fisher, I. S. J., y Hudson, J. D. (1987). Pyrite formation in Jurassic shales of contrasting biofacies. Geological Society, London, Special Publications, 26(1), 69-78.

Folk, R. L. (2005). Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: Textural evidence. *Journal of Earth System Science*, 114(3), 369-374.

Fraser, I., Meier-Augenstein, W., y Kalin, R. M. (2006). The role of stable isotopes in human identification: a longitudinal study into the variability of isotopic signals in human hair and nails. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, 20(7), 1109-1116.

Fresnel, J., Galle, P. y Gaylar, P. (1979) *Physiologie vegetale*. C. R. Acad. Sc. Paris, 288, 823–825.

Fu, B., Aharon, P., Byerly, G. R., y Roberts, H. H. (1994). Barite chimneys on the Gulf of Mexico slope: Initial report on their petrography and geochemistry. *Geo-Marine Letters*, 14(2-3), 81-87.

Gat, J. R., Klein, B., Kushnir, Y., Roether, W., Wernli, H., Yam, R., y Shemesh, A. (2011). Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 55(5), 953-965.

Gieskes, J. M., Kastner, M., y Jolla, L. (1982). Hydrothermal activity in the Guaymas Basin, Gulf of California: a synthesis.

Gil-Bernal, F. (2019). Procesos de mineralización y condiciones ambientales asociadas a la emanación de fluidos del fondo marino de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California México (tesis de pregrado). Universidad de Caldas, Colombia.

Gómez-Caballero, J. A., y Pantoja-Alor, J. (2003). El origen de la vida desde un punto de vista geológico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 56(1), 56-86.

Gooday, A. J., y Nott, J. A. (1982). Intracellular barite crystals in two xenophyophores, *Aschemonella ramuliformis* and *Galatheammima* sp (Protozoa: Rhizopoda) with comments on the taxonomy of *A. ramuliformis*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 62(3), 595-605.

Goodfellow, W. D., Grapes, K. A. T. E., Cameron, B., y Franklin, J. M. (1993). Hydrothermal alteration associated with massive sulfide deposits, Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge. *The Canadian Mineralogist*, 31(4), 1025-1060.

Goodfellow, W. D. y Zierenberg, R. A. (1999). Genesis of massive sulfide deposits at sediment-covered spreading centers. Society of Economic Geologists.

Graham, U. M., y Ohmoto, H. (1994). Experimental study of formation mechanisms of hydrothermal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10), 2187-2202.

Grassle, J. F. (1987). The ecology of deep-sea hydrothermal vent communities. En *Advances in Marine Biology* (Vol. 23, pp. 301-362). Academic Press.

Greinert, J., Bollwerk, S. M., Derkachev, A., Bohrmann, G., y 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.

Griffith, E. M., y Paytan, A. (2012). Barite in the ocean—occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. *Sedimentology*, 59(6), 1817-1835.

Gundersen, J. K., Jorgensen, B. B., Larsen, E., y Jannasch, H. W. (1992). Mats of giant sulphur bacteria on deep-sea sediments due to fluctuating hydrothermal flow. *Nature*, 360(6403), 454-456.goo

Hannington, M. D., Jonasson, I. R., Herzig, P. M., y Petersen, S. (1995). Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges. En S. E. Humphris, R. A. Xierenberg, L. S. Mullineaux, R. E. Thomson. (Ed.) *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* (pp. 115-157). Washington D.C., Estados Unidos de América: American Geophysical Union.

Hanor, J. S. (1979). The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*.

Harrison, A. G., y Thode, H. G. (1957). The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. *Transactions of the Faraday Society*, 53, 1648-1651.

Haymon, R. M., Fornari, D. J., Von Damm, K. L., Lilley, M. D., Perfit, M. R., Edmond, J. M., Shanks, W.C., Lutz, R.A., Grebmeier, J.M., Carbotte, S., Wright, D., McLaughlin, E., Smith, M., Beedle, E., y Olson, E. (1993). Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9°45–52'N: Direct submersible observations of seafloor phenomena associated with an eruption event in April, 1991. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(1-2), 85-101.

Herzig, P. M., y Hannington, M. D. (1995). Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor a review. *Ore Geology Reviews*, 10(2), 95-115.

Herzig, P., Petersen, S. y Hannington, M. D. (1998). Geochemistry and sulfur-isotopic composition of the TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26 N. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results 158*, 47-70.

Herzig, P. M., Hannington, M. D. y Arribas Jr, A. (1998). Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems. *Mineralium Deposita*, 33(3), 226-237.

Hoefs, J. (2009). *Stable isotope geochemistry* (Vol. 285). Berlin: Springer.

Huber, B. T., Norris, R. D., y MacLeod, K. G. (2002). Deep-sea paleotemperature record of extreme warmth during the Cretaceous. *Geology*, 30(2), 123-126.

Humphris, S. E., Zierenberg, R. A., Mullineaux, L. S., y Thomson, R. E. (1995). *Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological, and geological interactions*. Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, 91.

Janecky, D. R., y Seyfried, W. E. Jr. (1984). Formation of massive sulfide deposits on oceanic ridge crests: Incremental reaction models for mixing between hydrothermal solutions and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2723-2738.

Janecky, D. R., y Shanks, W. C. (1988). Computational modeling of chemical and sulfur isotopic reaction processes in sea-floor hydrothermal systems; chimneys, massive sulfide, and subjacent alteration zones. *The Canadian Mineralogist*, 26(3), 805-825.

Jerosch, K., Schlüter, M., Foucher, J. P., Allais, A. G., Klages, M., y Edy, C. (2007). Spatial distribution of mud flows, chemoautotrophic communities, and biogeochemical habitats at Håkon Mosby Mud Volcano. *Marine Geology*, 243(1-4), 1-17.

Jørgensen, B. B., Isaksen, M. F., y Jannasch, H. W. (1992). Bacterial sulfate reduction above 100 C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 258(5089), 1756-1757.

Kaplan, I. R., y Hulston, J. R. (1966). The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30(5), 479-496.

Kastner, M. (1982). Evidence for 2 distinct hydrothermal systems in the guaymas basin. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 64, 1143-1157.

Kawka, O. E., y Simoneit, B. R. (1987). Survey of hydrothermally-generated petroleum from the Guaymas Basin spreading center. *Organic Geochemistry*, 11(4), 311-328.

Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., FruÈh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Olson, J. E., Schrenk, O., Roe, K.K., Lebon, G y Rivizzigno, P. (2001). An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 N. *Nature*, 412(6843), 145-149.

Kelley, D. S., Karson, J. A., Früh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., y Jakuba, M. (2005). A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science*, 307(5714), 1428-1434.

Klinkhammer, G. P., Chin, C. S., Keller, R. A., Dählmann, A., Sahling, H., Sarthou, G., Petersen, S., Smith, F., y Wilson, C. (2001). Discovery of new hydrothermal vent sites in Bransfield Strait, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3-4), 395-407.

Knittel, K., y Boetius, A. (2009). Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annual review of microbiology*, 63, 311-334.

Knott, R., Fallick, A. E., Rickard, D., y Bäcker, H. (1995). Mineralogy and sulphur isotope characteristics of a massive sulphide boulder, Galapagos Rift, 85° 55' W. *Geological Society, London, Special Publications*, 87(1), 207-222.

Kohn, M. J., Riciputi, L. R., Stakes, D., y Orange, D. L. (1998). Sulfur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization. *American Mineralogist*, 83(11), 1454-1468.

Koski, R. A., Lonsdale, P. F., Shanks, W. C., Berndt, M. E. y Howe, S. S. (1985). Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulfide deposit from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 90(B8), 6695-6707.

Kozlovsky, Y. A. (1984). The world's deepest well. *Scientific American*, 251(6), 98-105.

Krumbein, W.E., (1983). *Microbial geochemistry*. Oxford: Blackwell Scientific Publications

Kusakabe, M., y Robinson, B. W. (1977). Oxygen and sulfur isotope equilibria in the BaSO<sub>4</sub>-HSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from 110 to 350° C and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8), 1033-1040.

Levin, L. A. (2005). Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with flow, chemistry and microbes. In *Oceanography and Marine Biology*. CRC Press, 11-56.

Liao, S., Tao, C., Li, H., Barriga, F. J., Liang, J., Yang, W., Yu, C. y Zhu, C. (2018). Bulk geochemistry, sulfur isotope characteristics of the Yuhuang-1 hydrothermal field on the ultraslow-spreading Southwest Indian Ridge. *Ore Geology Reviews*, 96, 13-27.

Lonsdale, P. F., Bischoff, J. L., Burns, V. M., Kastner, M., y Sweeney, R. E. (1980). A high-temperature hydrothermal deposit on the seabed at a Gulf of California spreading center. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(1), 8-20.

Lonsdale, P. y Lawver, L. A. (1980). Immature plate boundary zones studied with a submersible in the Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin*, 91(9), 555-569.

Lonsdale, P. y Becker, K. (1985). Hydrothermal plumes, hot springs, and conductive heat flow in the Southern Trough of Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 73(2-4), 211-225

Lonsdale, P. (1987). Evidence for fossil high temperature hydrothermal discharges in the Northern Trough of Guaymas Basin, in Summary of the U.S.-Mexico Workshop on Guaymas Basin Hydrothermal Systems, Proceedings of the U.S.-Mexico Workshop, Mazatlan, Mexico.

Lonsdale, P. (1989). Geology and tectonic history of the Gulf of California. *The Eastern Pacific Ocean and Hawaii*, 499-521.

López-García, P., Philippe, H., Gail, F., y Moreira, D. (2003). Autochthonous eukaryotic diversity in hydrothermal sediment and experimental microcolonizers at the Mid-Atlantic Ridge. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(2), 697-702.

Love, L. G. (1957). Micro-organisms and the presence of syngenetic pyrite. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 113(1-4), 429-440.

Love, L. G. (1966). Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga Shale and Rammelberg Banderz. *Fortschr Mineral*, 43, 277-309.

Ludwig, K. A., Kelley, D. S., Butterfield, D. A., Nelson, B. K., y Früh-Green, G. (2006). Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(14), 3625-3645.

MacNamara, J., y Thode, H. G. (1950). Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur. *Physical Review*, 78(3), 307.

Máguas, C., y Griffiths, H. (2003). Applications of stable isotopes in plant ecology. In *Progress in botany* (pp. 472-505). Springer, Berlin, Heidelberg.

Marques, A. F. A., Barriga, F. J. A. S., Chavagnac, V., y Fouquet, Y. (2006). Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Mineralium Deposita*, 41(1), 52.

McDermott, J. M., Ono, S., Tivey, M. K., Seewald, J. S., Shanks III, W. C., y Solow, A. R. (2015). Identification of sulfur sources and isotopic equilibria in submarine hot-springs using multiple sulfur isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160, 169-187.

McGinnis, D. F., Greinert, J., Artemov, Y., Beaubien, S. E., y Wüest, A. N. D. A. (2006). Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(C9).

McKibben, M. A., Andes, J. P., y Williams, A. E. (1988). Active ore formation at a brine interface in metamorphosed deltaic lacustrine sediments; the Salton Sea geothermal system, California. *Economic Geology*, 83(3), 511-523.

Michel, A., Wankel, S., Beaulieu, S., Soule, S. A., Mullineaux, L., Coleman, D., Escobar-Briones, E., Gaytán-Caballero, A., McDemortt, J., Mills, S., Speth, D., y Zierenberg, R. (2018). Biogeochemical Exploration of the Pescadero Basin Vents. *Oceanography*, 31(1), 42-43.

Michener, R. H., y Kaufman, L. (2007). Stable isotope ratios as tracers in marine food webs: an update. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2, 238-282.

Milkov, A. V. (2000). Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Marine Geology*, 167(1-2), 29-42.

Mook, W. G. (Ed.). (2002). *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: principios y aplicaciones* (Vol. 1). IGME.

Moore, D. G. (1973). Plate-edge deformation and crustal growth, Gulf of California structural province. *Geological Society of America Bulletin*, 84(6), 1883-1906.

Morandi, M., Aragón-Arreola, M., Delgado-Argote, L. A., y González-Fernández, A. (2002). Evolución de las cuencas Yaqui y Guaymas, a partir de interpretación de sísmica de reflexión marina. Congreso Venezolano de Ingenieros Geofísicos.

Mottl, M. J., Holland, H. D., y Corr, R. F. (1979). Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater—II. Experimental results for Fe, Mn, and sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(6), 869-884.

Nickel, J. C. (2014). *Investigation of the activity and formation of Cold Seeps systems in the SW Barents Sea* (tesis doctoral). Universidad Técnica de Berlín, Berlín, Alemania.

Nielsen, H., Pilot, J., Grinenko, L. N., Grinenko, V. A., Lein, A. Y., Smith, J. W., y Pankina, R. G. (1991). Lithospheric sources of sulphur. In *Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment*.

Núñez-Useche, F., Canet, C., Liebetrau, V., Pi-Piug, T., Ponciano, A. C., Pura, A., Berndt, C., Hensen, C., Mortera-Gutiérrez, C., y Rodríguez-Díaz, A. A., (2018). Redox conditions and authigenic mineralization related to cold seeps in central Guaymas Basin, Gulf of California, *Marine and Petroleum Geology*, 95, 1-15.

Núñez, F. (2019). La pirita framboidal como indicadora de las condiciones redox y de la posible acción bacterial.

Ohfuji, H., y Rickard, D. (2005). Experimental syntheses of framboids—a review. *Earth-Science Reviews*, 71(3-4), 147-170.

Ohmoto, H. (1972). Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5), 551-578.

Ohmoto, H., y Rye, R. O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (Barnes, HL, ed.), 509-567.

Ohmoto, H., y Goldhaber, M. B. (1997). Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (Barnes, HL, 3 ed.), 517-600.

Ohmoto, H., Kaiser, C. J., y Geer, K. A. (1990). Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits.

Otake, T., Lasaga, A. C., y Ohmoto, H. (2008). Ab initio calculations for equilibrium fractionations in multiple sulfur isotope systems. *Chemical Geology*, 249(3-4), 357-376.

Paduan, J. B., Zierenberg, R. A., Caress, D. W., Spelz, R. M., Clague, D. A., y Walker, S. L. (2019). Mapping Pescadero Basin Hydrothermal Vent Fields at Multiple Scales. *AGUFM*, 2019, V33E-0235.

Paull, C. K., Chanton, J. P., Neumann, A. C., Coston, J. A., Martens, C. S., y Showers, W. (1992). Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: examples from the Florida Escarpment. *Palaios*, 361-375.

Paull, C. K., Ussler III, W., Peltzer, E. T., Brewer, P. G., Keaten, R., Mitts, P. J., Nealon, J., Greinert, J., Herguera, J. C., y 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(11-13), 1240-1267.

Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., y Thiemens, M. H. (1998). Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate. *Science*, 282(5393), 1459-1462.

Paytan, A., Mearon, S., Cobb, K., y Kastner, M. (2002). Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization. *Geology*, 30(8), 747-750.

Peckmann, J., Reimer, A., Luth, U., Luth, C., Hansen, B. T., Heinicke, C., Hoefs, J., y Reitner, J. (2001). Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine geology*, 177(1-2), 129-150.

Peter, J. M. y Scott, S. D. (1988). Mineralogy, composition, and fluid inclusion microthermometry of sea-floor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California. *The Canadian Mineralogist*, 26(3), 567-587.

Peter, J. M., y Shanks III, W. C. (1992). Sulfur, carbon, and oxygen isotope variations in submarine hydrothermal deposits of Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2025-2040.

Pinto-Linares, P. J., Levresse, G., Tritlla, J., Valencia, V. A., Torres-Aguilera, J. M., González, M., y Estrada, D. (2008). Magmas transicionales del tipo adakítico a calcialcalino en un ambiente continental extensivo en los depósitos de Au-Cu de tipo skarn de La Paz, Mesa Central, México: implicaciones metalogenéticas. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 25(1), 39-58.

Piotrowski, A. M., Banakar, V. K., Scrivner, A. E., Elderfield, H., Galy, A., y Dennis, A. (2009). Indian Ocean circulation and productivity during the last glacial cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 285(1-2), 179-189.

Pirajno, F. (1992). *Hydrothermal mineral deposits: principles and fundamental concepts for the exploration geologist*. Australia: Springer Science & Business Media.

Pirajno, F. (2008). *Hydrothermal processes and mineral systems*. Australia: Springer Science & Business Media.

Popa, R., Kinkle, B. K., y Badescu, A. (2004). Pyrite framboids as biomarkers for iron-sulfur systems. *Geomicrobiology Journal*, 21(3), 193-206.

Portillo-Pineda. (2012). *Estructura y cinemática de la apertura del Golfo de California, por medio de experimentos físicos de extensión cortical y litosférica* (tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Raiswell, R., y Berner, R. A. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285(8), 710-724.

Rees, C. E., Jenkins, W. J., y Monster, J. (1978). The sulphur isotope geochemistry of ocean water sulphate. *Geochim Cosmochim Acta*, 42, 377-382.

Revesz, K. M., Landwehr, J. M., y Keybl, J. (2001). Measurement of delta 13C and delta 18O Isotopic Ratios of CaCO<sub>3</sub> 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.

Rickard, D. T. (1970). The origin of framboids. *Lithos*, 3(3), 269-293.

Ritger, S., Carson, B., y Suess, E. (1987). Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geological Society of America Bulletin*, 98(2), 147-156.

Rogers, A. D., Brierley, A., Croot, P., Cunha, M. R., Danovaro, R., Devey, C., Hoel, A., Ruhl, H., Sarradin, P. M., Trebisanut, S., van den Hove, S., Vieira, H., Visbeck, M., Mcdonough, N., Larkin, K., y Donaldson, K. (2015). *Delving Deeper: Critical challenges for 21st century deep-sea research*. Position paper, 22, 224.

Rollinson, H. R. (1993). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Routledge

Sadler, J., Carré, M., Azzoug, M., Schauer, A. J., Ledesma, J., Cardenas, F., Chase, B., Bentaleb, I., Muller, S., Mandeng, M., Sachs, J., y Rohling, E. J. (2012). Reconstructing past upwelling intensity and the seasonal dynamics of primary productivity along the Peruvian coastline from mollusk shell stable isotopes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(1).

Sakai, H. (1971). Sulfur and oxygen isotopic study of barite concretions from banks in the Japan Sea off the Northeast Honshu, Japan. *Geochemical Journal*, 5(2), 79-93.

Sakai, H., Des Marais, D. J., Ueda, A., y Moore, J. G. (1984). Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2433-2441.

Schellekens, R. C., Stellaard, F., Woerdenbag, H. J., Frijlink, H. W., y Kosterink, J. G. (2011). Applications of stable isotopes in clinical pharmacology. *British journal of clinical pharmacology*, 72(6), 879-897.

Schmale, O., Greinert, J., y Rehder, G. (2005). Methane emission from high-intensity marine gas seeps in the Black Sea into the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 32(7).

Schneider, K., Migge, S., Norton, R. A., Scheu, S., Langel, R., Reineking, A., y Maraun, M. (2004). Trophic niche differentiation in soil microarthropods (Oribatida, Acari): evidence from stable isotope ratios ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ). *Soil Biology and Biochemistry*, 36(11), 1769-1774.

Schoonen, M.A.A. y Barnes, H.L. (1991). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C: *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1505-1514.

Schopf, J. M., Ehlers, E. G., Stiles, D. V., y Birlle, J. D. (1965). Fossil iron bacteria preserved in pyrite. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 109(5), 288-308.

Schutte, P. (2009). *Geochronology, geochemistry, and isotopic composition (Sr, Nd, Pb) of Tertiary porphyry systems in Ecuador (tesis doctoral)*. Universidad de Geneva, Suiza.

Seal, R. R. (2006). Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 61(1), 633-677.

Seewald, J. S., Seyfried Jr, W. E., y Shanks III, W. C. (1994). Variations in the chemical and stable isotope composition of carbon and sulfur species during organic-rich sediment alteration: an experimental and theoretical study of hydrothermal activity at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22), 5065-5082.

SEMARNAT. (2014). Programa de manejo del Santuario de las ventilas hidrotermales de la cuenca de Guaymas y de la dorsal del pacífico oriental. Recuperado de <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2013/CD001999.pdf>

SGM. (2017). Clasificación de yacimientos minerales. Recuperado de [https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones\\_geologicas/Clasificacion-de-yacimientos-minerales.html](https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Clasificacion-de-yacimientos-minerales.html)

Shanks, W. C., Bischoff, J. L., y Rosenbauer, R. J. (1981). Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200–350 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(11), 1977-1995.

Shanks, W. C. y Niemitz, J. (1982). Sulfur isotope studies of hydrothermal anhydrite and pyrite, Deep Sea Drilling Project leg 64, Guaymas Basin, Gulf of California.

Shanks, W. C., Boehlke, J. K., Seal, R. R., y Humphris, S. E. (1995). Stable isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal systems: Interactions between fluids, minerals, and organisms. *Geophysical Monograph-American Geophysical Union*, 91, 194-194.

Shanks, W. C. (2001). Stable isotopes in seafloor hydrothermal systems: vent fluids, hydrothermal deposits, hydrothermal alteration, and microbial processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 43(1), 469-525.

Simoneit, B. R. T. (1978). The organic chemistry of marine sediments. *Chemical Oceanography* 7, 233-311.

Simoneit, B. R., y Lonsdale, P. F. (1982). Hydrothermal petroleum in mineralized mounds at the seabed of Guaymas Basin. *Nature*, 295(5846), 198-202.

Simoneit, B. R. T. (1985). Hydrothermal petroleum: genesis, migration, and deposition in Guaymas Basin, Gulf of California. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22(12), 1919-1929.

Simoneit, B. R. T., Lonsdale, P. F., Edmond, J. M., y Shanks III, W. C. (1990). Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas Basin, Gulf of California. *Applied Geochemistry*, 5(1-2), 41-49.

Skinner, B. J. (1979). The many origins of hydrothermal mineral deposits. En: Barnes H.L (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2, 1-21.

Skirrow, R., y Coleman, M. L. (1982). Origin of sulphur and geothermometry of hydrothermal sulphides from the Galapagos Rift, 86° W. *Nature*, 299(5879), 142-144.

Soto, L. A., y Estradas, A. (2013). La exploración en el mar profundo de ambientes extremos: sistemas hidrotermales. La frontera final: el océano profundo. INECC, México, 105-149.

Stanier, R. Y., Ingraham, J. L., Wheelis, M. L., y Painter, P. R. (1992). Microbiología, Barcelona. Editorial reverté, SA.

Stock, J. M., Martin-Barajas, A., y Tellez-Duarte, M. (1996). Early rift sedimentation and structure along the NE margin of Baja California. American Association of Petroleum Geologists, Pacific Section.

Sulzman, E. W. (2007). Stable isotope chemistry and measurement: a primer. Stable isotopes in ecology and environmental science.

Sunagawa, I., Endo, Y., y Nakai, N. (1971). Hydrothermal synthesis of framboidal pyrite. Soc. Mineral. Geol., Japan (Spec. Issue), 2, 10-14.

Sweeney, R. E., y Kaplan, I. R. (1973). Pyrite framboid formation; laboratory synthesis and marine sediments. Economic Geology, 68(5), 618-634.

Taniguchi, M., Burnett, W. C., Cable, J. E., y Turner, J. V. (2002). Investigation of submarine groundwater discharge. Hydrological Processes, 16(11), 2115-2129.

Taylor, B. E. (1992). Degassing of H<sub>2</sub>O from rhyolite magma during eruption and shallow intrusion, and the isotopic composition of magmatic water in hydrothermal systems. Geological Survey of Japan Report, 279, 190-194.

Tendal, O. S. (1972). A monograph of the Xenophyophoria (Rhizopodea, Protozoa). Galathea report, 12, 7-99.

Teske, A. (2016). Guaymas Basin 2016. The Cruise [Mensaje en un blog]. Recuperado de: <https://teskelab2016.wordpress.com/>

Teske, A.; de Beer, D.; McKay, L. J.; Kingston Tivey, M.; Biddle, J. F.; Hoer, D.; Lloyd, K. G.; Lever, M. A.; Røy, H.; Albert, D. B.; Mendlovitz, H. P.; MacGregor, B. J. (2016). The Guaymas Basin Hiking Guide to Hydrothermal Mounds, Chimneys, and Microbial Mats: Complex Seafloor Expressions of Subsurface Hydrothermal Circulation, *frontiers in Microbiology*, 7 (75), doi: 10.3389/fmicb.2016.00075.

Teske, A., McKay, L. J., Ravelo, A. C., Aiello, I., Mortera, C., Núñez-Useche, F., Canet, C., Chanton, J. P., Ramírez, G. A., Sibert, R. J., Turner, T., White, D., Chambers, C. R., Buckley, A., Joye, S., Soule, A., y Lizarralde, D. (2019). Characteristics and Evolution of sill-driven off-axis hydrothermalism in Guaymas Basin—the Ringvent site. *Scientific reports*, 9(1), 1-16.

Thode, H. G., y Monster, J. (1965). Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites, and ancient seas.

Thomson, J. J. (1914). Rays of positive electricity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 20(118), 752-767.

Thunell, R. C., Pride, C. J., Tappa, E., y Muller-Karger, F. E. (1994). Biogenic silica fluxes and accumulation rates in the Gulf of California. *Geology*, 22(4), 303-306.

Tiunov, A. V. (2007). Stable isotopes of carbon and nitrogen in soil ecological studies. *Biology Bulletin*, 34(4), 395-407.

Tjeerd, H. V. A. (1963). Algunos aspectos de la sedimentación reciente en el Golfo de California. *Bio. Soc. Geol. Mexicana*. 26 (2), 85-94.

Trudinger, P. A. (1992). Bacterial sulfate reduction: current status and possible origin. In *Early Organic Evolution*. Springer, Berlin, Heidelberg.

Turchyn, A. V., y Schrag, D. P. (2004). Oxygen isotope constraints on the sulfur cycle over the past 10 million years. *Science*, 303(5666).

Turner, S. M. (2006). Stable isotopes, mass spectrometry, and molecular fluxes: Applications to toxicology. *Journal of pharmacological and toxicological methods*, 53(1), 75-85.

Tykot, R. H., Falabella, F., Planella, M. T., Aspillaga, E., Sanhueza, L., y Becker, C. (2009). Stable isotopes and archaeology in central Chile: methodological insights and interpretative problems for dietary reconstruction. *International Journal of Osteoarchaeology*, 19(2), 156-170.

Ueda, A., y Sakai, H. (1984). Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(9), 1837-1848.

UNINMAR. (2017). Geoportal UNINMAR [Mapa base]. Recuperado de <http://www.icmyl.unam.mx/uninmar/mapa.jsf;jsessionid=a03bab41b4a9590067eca c8aa441#zoom=5&lat=-11320833.54&lon=2475744.62&layers=BOOT>

USGS. (2014). Natural methane seepage is widespread on the U.S Atlantic Ocean Margin. Recuperado de <https://archive.usgs.gov/archive/sites/soundwaves.usgs.gov/2014/10/index.html>

Von Damm, K. V., Edmond, J. T., Measures, C. I., y Grant, B. (1985). Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2221-2237.

Von Damm, K. L. (1990). Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18(1), 173-204.

Wang, Y., Wu, Z., Sun, X., Deng, X., Guan, Y., Xu, L., Huang, Y., y Cao, K. (2018). He–Ar–S Isotopic Compositions of Polymetallic Sulphides from Hydrothermal Vent Fields along the Ultraslow-Spreading Southwest Indian Ridge and Their Geological Implications. *Minerals*, 8(11), 512.

White, D. E. (1974). Diverse origins of hydrothermal ore fluids. *Economic Geology*, 69(6), 954-973.

White, W. M. (2013). *Isotope geochemistry*. John Wiley & Sons.

Wilkin, R. T., y Barnes, H. L. (1996). Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21), 4167-4179.

Wilkin, R. T., y Barnes, H. L. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 323-339.

Williams, P. J., Barton, M. D., Johnson, D. A., Fontboté, L., De Haller, A., Mark, G., Nicholas, H.S., y Marschik, R. (2005). Iron oxide copper-gold deposits: Geology, space-time distribution, and possible modes of origin. *Economic Geology*, 371-405.

Woods Hole Oceanographic Institution. (2016). Cruise Planning Synopsis: AT37-06 Teske "Guaymas CSN". Recuperado de: <http://www.whoi.edu/cruiseplanning/synopsisRevisions.do?id=3842>.

Woods Hole Oceanographic Institution. (2016). Dive maps [batimetría]. Recuperado de: [https://sentrymeta.whoi.edu/sentry/?cruise=AT37-06\\_Teske16](https://sentrymeta.whoi.edu/sentry/?cruise=AT37-06_Teske16).

Woods Hole Oceanographic Institution. (2015). InterRidge Vents Database [kml file]. Recuperado de <http://vents-data.interridge.org/maps>.

Wright, A. K., y Flower, B. P. (2002). Surface and deep ocean circulation in the subpolar North Atlantic during the mid-Pleistocene revolution. *Paleoceanography*, 17(4), 20-1.

Zeebe, R. E. (2001). Seawater pH and isotopic paleotemperatures of Cretaceous oceans. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 170(1-2), 49-57.

Zheng, Y. F. (1999). Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33(2), 109-126.

Zhigang, Z., Fuqing, J., Shikui, Z., Yunshan, Q., y Zengqian, H. (2000). Sulfur isotopic composition of seafloor hydrothermal sediment from the Jade hydrothermal field in the central Okinawa Trough and its geological significance. *Acta Oceanologica Sinica*, 4.