

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MYDCI



**"EVALUACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DE LOS MANANTIALES EN
EL DESIERTO DE CATAVIÑÁ (BAJA CALIFORNIA, MÉXICO):
PATRONES DE FLUJO SUBTERRÁNEO"**

TESIS para obtener el grado de

Maestría en Ciencias:

Halina Denisse Meza Camacho

Directora de Tesis:

Dra. Concepción Carreón Diazconti

Índice de Tesis

1. Introducción
 - 1.1 Antecedentes
 - 1.2 Ubicación
 - 1.3 Justificación
 - 1.4 Propósito y Objetivos

2. **Sitio de estudio y Metodología de Campo y Laboratorio**
 - 2.1 Sitio de estudio**
 - 2.1.1 Localización y acceso**
 - 2.1.2 Antecedentes**
 - 2.1.3 Geología económica**
 - 2.1.4 Perspectivas**

 - 2.2 Metodología**
 - 2.2.1 Muestreo y preservación**
 - 2.2.2 Análisis químicos e isotópicos**
 - 2.2.3 Técnicas de Laboratorio y preparación de muestras**
 - 2.2.3.1 Composición Química**
 - 2.2.3.1.1 Cationes**
 - 2.2.3.1.2 Aniones**
 - 2.2.3.2 Estroncio**
 - 2.2.3.3 Uranio**
 - 2.2.3.4 Isotopos Estables**

3. Resultados e interpretación
 - 3.1 Observaciones Geológicas
 - 3.2 Datos Químicos
 - 3.3 Datos Isotópicos

4. Conclusiones y discusiones
 - 4.1 Condiciones de origen
 - 4.2 Antigüedad
 - 4.3 Climáticas
 - 4.4 Zonas de recarga
 - 4.5 Interacción agua-roca
 - 4.5.1 Rutas de flujo

Referencias

Planteamiento del Problema y Justificación

El cambio climático es un proceso natural que forma parte de la evolución de la tierra, sin embargo, estudios han demostrado que el aceleramiento experimentado en el planeta está relacionado con la emisión de gases de efecto invernadero (Crowley, 2000; IPCC 2007).

El entendimiento del cambio climático esta relacionado con el conocimiento de las condiciones climáticas del pasado, las cuales pueden ser reconstruidas por registros indirectos en combinación con otras herramientas geológicas, geohidrológicas, geoquímicas y geofísicas (Blyth, 2008; Domínguez, 2011; Petit, 2001). Las regiones áridas y semiáridas son ricas en evidencias que permiten examinar variaciones del clima en el pasado. Los manantiales desérticos son reflejos de condiciones climáticas de temperatura y precipitación. Por lo tanto, son altamente sensibles a los cambios en la humedad de una región. Cuando estos sistemas fósiles pueden ser ubicados dentro de un periodo en el tiempo (datados), componen un registro de información sobre la temperatura del agua de formación, la composición isotópica de la misma, los efectos de la relación evaporación/tiempo de residencia y, de cierta forma, las contribuciones del suelo y la atmosfera que los rodea. (Andrews et. al., 1993, 1997).

Los depósitos calcáreos (tufa y/o travertino) pueden utilizarse como archivos potenciales de información paleoambiental y, por ende, paleoclimática (Ford & Pedley, 1996). En otras partes del mundo este tipo de depósitos de manantiales ya han sido estudiados para determinar cambios en las condiciones climáticas de una región en especial (Valero et al., 2008; Andrews et al., 1997). Se han reconstruido eventos en zonas tales como los desiertos de Atacama, Mohave y Sonora (Mahan et al., 2007; Pigati et al., 2009). Recientemente, análisis de series de Uranio, relaciones de Estroncio, isótopos de C-13 y O-18 en depósitos de tufa en Death Valley, Arizona, se integraron con herramientas geológicas (datos estratigráficos y estructurales) para determinar, no solo la edad de los flujos de agua y las condiciones ambientales que las crearon, sino también las fuentes del agua y las rutas de flujo (Miner et al., 2007).

En la zona desértica de Cataviñá (Ensenada, Baja California) existen manantiales y depósitos calcáreos que corresponden a diferentes eventos y épocas, los cuales no han sido estudiados con propósitos de datación y análisis químicos e isotópicos con la finalidad de determinar las condiciones climáticas del Estado en el Cuaternario. Por lo que, analizar el agua y las rocas, para determinar los patrones del flujo subterráneo del que provienen, la formación de manantiales y los depósitos calcáreos en ellos en la zona de estudio, permitirá la comprensión de la evolución del clima, al otorgar información fundamental de la zona e incorporarla a la zona occidental del continente Americano, complementando el mapa climático global en el periodo del cuaternario (2.5 millones de años). De manera simultánea están siendo estudiados los desiertos Ash Meadows & Meadows, por el mismo grupo de trabajo desarrollando la misma metodología.

El conocimiento del clima en épocas pasadas y la comprensión de las actuales condiciones ambientales de la tierra constituyen el fundamento de los modelos computacionales para predecir, con cierto grado de confiabilidad, cambios futuros en el clima de una región.

Objetivo

Evaluar el sistema de flujo subterráneo en la zona de El Mármol – El Volcán, ubicado en la porción norte del desierto de Cataviñá, incluyendo la determinación del origen del agua que ha generado los depósitos de roca carbonatada durante el Cuaternario.

Objetivos específicos

1. Determinar la factibilidad de utilizar las aguas de los manantiales y sus depósitos en la determinación de las condiciones de flujo subterráneo en la zona de El Mármol-El Volcán, mediante una evaluación geológica.
2. Datar los diferentes eventos de flujo y depositación de minerales utilizando isótopos radiactivos.
3. Establecer el origen de la recarga, las rutas de flujo y las interacciones agua-roca de los manantiales mediante el uso de isótopos estables y composición química del agua.

Área de estudio

Localización y acceso

El área de estudio se ubica dentro de los límites del Ejido Revolución en la Delegación Municipal El Mármol, a 350 km de la Ciudad de Ensenada, B.C. y a 300 km en línea recta al S13°E de la ciudad de Mexicali, B.C. El yacimiento de travertino incluye dos prospectos minerales. El primero, denominado El Mármol, se ubica en los 29°58'07" de latitud norte y 114°48'31" de longitud oeste, UTM's 3, 317,200 m N y 711,500 m E. El segundo, denominado El Volcán, se ubica en 29°58'07" de latitud norte y 114°45'24" de longitud oeste, UTM's 3, 319,300 m N y 715,600 m E. (Figura 1)

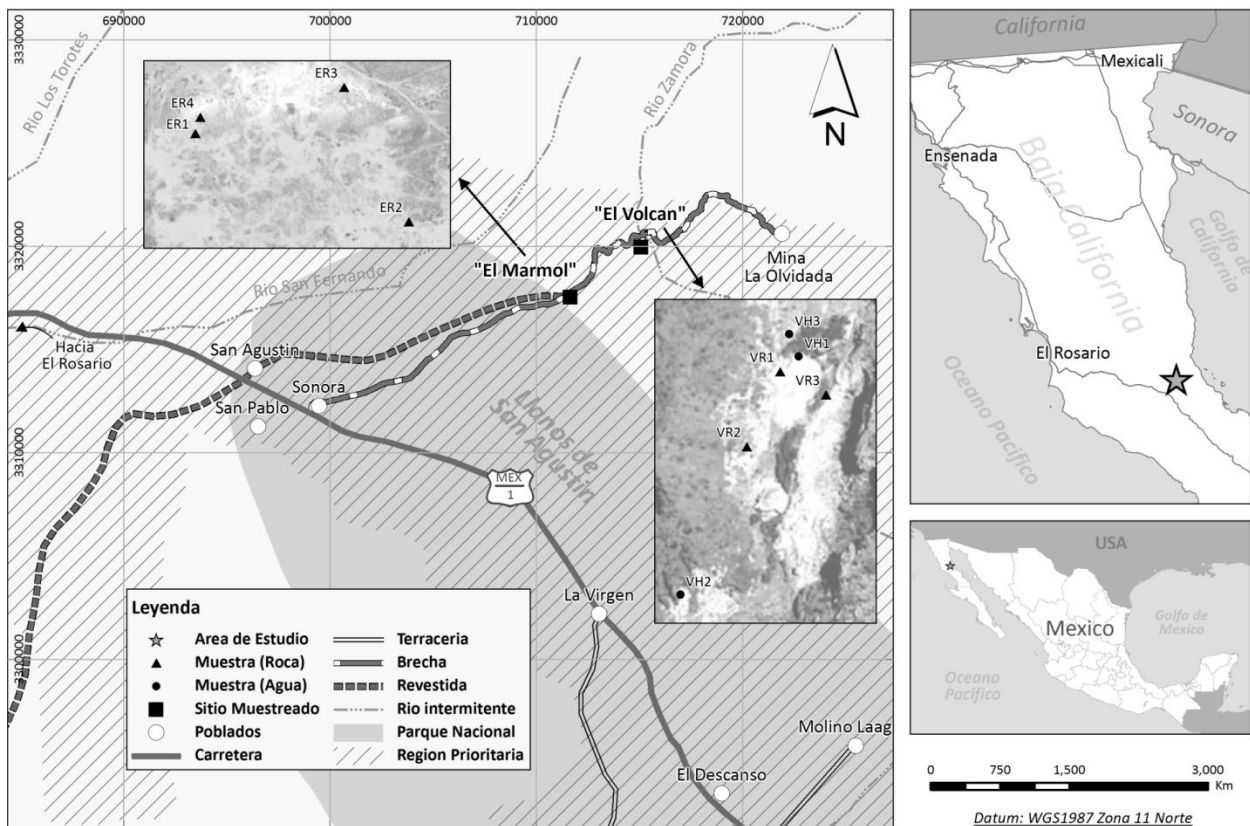


Figura 1. Mapa de localización. Puntos de muestreo de agua y roca para cada zona de estudio.

Materiales y Métodos

Compilación de Datos

La información se obtendrá del trabajo en campo y del análisis en laboratorio. Para realizar la expedición en campo se realizará un mapa con ArcMap ArcGis 10 de la zona El Volcán-El Mármol y sus alrededores a través de la información que provee el servicio geológico mexicano y las imágenes del programa Google Earth. Mediante una evaluación geológica se determinarán los sitios de muestreo de roca y agua, con ello se determinarán los puntos de interés y coordenadas en el navegador GPS Garmin GPSMAP 60CSx. Se accederá a la zona de El Volcán-El Mármol mediante caminos existentes y a pie. La perturbación del medio ambiente será mínima.

De cada manantial activo se tomarán 7 muestras de su cauce natural, el método de recolección será en un punto próximo al de surgencia, en condiciones de flujo homogéneas y de mayor accesibilidad, preservando el flujo volumétrico natural. Todas las muestras se tomarán por duplicado, para mantener una reserva en caso de incertidumbre. Para análisis de agua se determinarán: iones mayoritarios (Na^+ , K^+ , Fe^+ , Cl^- , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y CO_3^{2-}), relaciones de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), tritio (^3H), sulfatos (^{34}S), carbono-13 (^{13}C), oxígeno-18 (^{18}O) y deuterio (^2H). Todas las muestras (excepto ^2H y ^{18}O) se mantendrán a una temperatura 4°C , hasta análisis de laboratorio. El material de almacenamiento será el necesario para evitar el fraccionamiento isotópico.

Parámetros fisicoquímicos como pH, temperatura, conductividad, salinidad y alcalinidad serán determinados in situ, se calibrará el equipo en la zona de medición para obtener una mayor precisión en las lecturas. La alcalinidad será determinada por Hach Alkalinity Test de rango 0.4-20 gps (mg/L). Los parámetros restantes por YSI Handheld model 63 y en el caso de encontrar pozos se cuenta con la sonda multiparamétrica YSI 600xLmv2.

A través del recorrido geológico, se colectará tufa en afloramientos frescos, in situ, sin intemperización y distribuida a lo largo de la zona “El Volcán-El Mármol”. (Donde hay manifestación de la existencia de un manantial o alrededor de manantiales activos). El peso de

cada muestra será de alrededor de 5kg. Para análisis de roca se determinarán: series de uranio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), isótopos estables (^{13}C , ^{18}O , ^{34}S) y relaciones de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

Métodos Analíticos

Los iones mayoritarios se analizarán en el laboratorio de análisis químicos del Instituto de Ingeniería de la UABC utilizando titulación, colorimetría y adsorción atómica.

La preparación de las muestras para series de Uranio, relaciones de estroncio e isótopos estables se llevará a cabo en el laboratorio de Ciencias del Suelo y del Agua del Instituto de Ingeniería y en el laboratorio de isotopía de CICESE. La preparación y tratamiento seguirán metodologías similares a las descritas en Miner (2004), Miner et al. (2007), Bischoff et al. (1988), McCrea (1950) y Kampschulte (2001).

Los análisis de series de uranio, tritio e isótopos estables se llevarán a cabo en los laboratorios de radioisotopía y de isótopos del Departamento de Geología de Brigham Young University (BYU). El equipo utilizado será: Sistema de espectroscopía de partículas alfa Ortec Octete 8-canales; analizador elemental de abundancia de azufre e isótopos de azufre Costech 4010; contador de tritio (liquid scintillation); sistema de destilación y enriquecimiento de tritio; espectrómetro de masas para análisis isotópicos Finnigan MAT Deltaplus equipado con analizador automático de H y O en agua. Las metodologías están bien establecidas y siguen protocolos similares a los de McCrea (1950), Epstein y Mayeda (1953), Gehre et al. (1996), Coplen (1988), Nelson (2000) y Bischoff et al. (1988) entre otros.

Los análisis de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se llevarán a cabo en el laboratorio ultralimpio de geología isotópica del CICESE, bajo la dirección del Dr. Bodo Weber.

Análisis de Datos

La datación con series de uranio se llevará a cabo mediante un programa en Excel desarrollado por nuestro colaborador, Steve Nelson, y con el programa de distribución libre, ISOPLOT, desarrollado por Ken Ludwig de la BGC.

Los datos de isótopos estables serán analizados de acuerdo con las interpretaciones de Rozanski et al. (1993), Clark & Fritz (1997) y Cook & Herczeg (2000), entre otros.

Además de métodos gráficos, como lo es el diagrama de Stiff y el diagrama de Piper.

2. Sitio de estudio y Metodología de Campo y Laboratorio

2.1 Sitio de estudio

2.1.1 Localización y acceso

Se localiza en la Delegación Municipal El Mármol, dentro del municipio de Ensenada, a 300 km en línea recta S13°E de la ciudad de Mexicali. Sus coordenadas geográficas son 29° 48' 07" de latitud norte y 114° 48' 51" de longitud oeste.

El acceso, partiendo de la ciudad de Ensenada, se realiza por la carretera federal núm. 1, hasta el tramo San Quintín-Punta-Prieta, km 144, de donde parte un camino de terracería en dirección noreste, en buen estado, por el que se recorren entre 15 y 21 km para llegar a la zona de interés.

2.1.2 Antecedentes

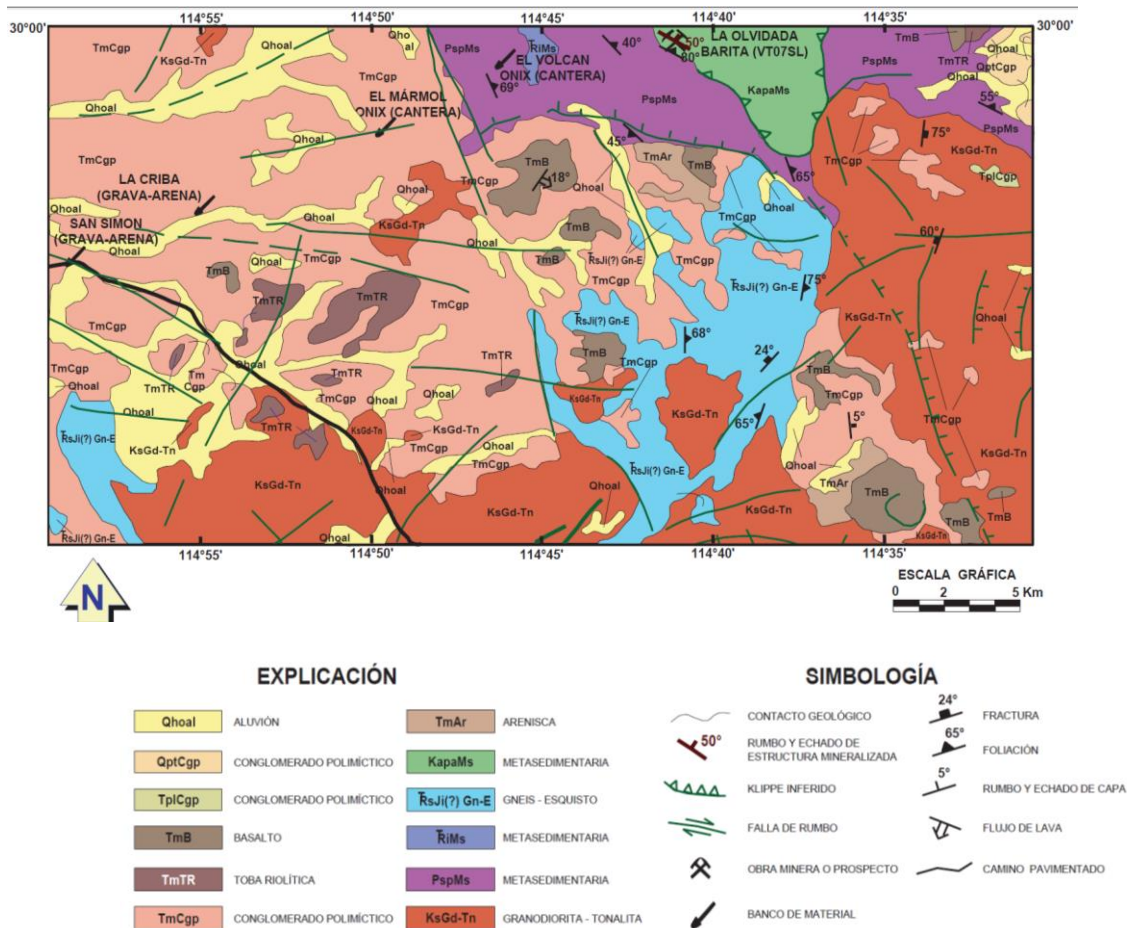
Los depósitos del área han sido explotados intermitentemente durante más de 80 años por medio de tajos y zanjas. La operación de minado más larga fue de la compañía norteamericana Southwest Onyx and Marble Company, con oficinas en San Diego, que operó hasta los años sesenta.

2.1.3 Geología económica

En esta zona se conocen rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas, tanto volcánicas como intrusivas, con edades que van del Cretácico Inferior al Terciario superior-Cuaternario. La unidad más antigua está constituida esencialmente por esquistos, intrusionados por granito del Cretácico Superior-Terciario inferior. Las rocas metamórficas afloran en la base de las mesetas como pequeños sectores de erosión. Formando mesetas alargadas, se observa una unidad igual volcanoclástica constituida por conglomerados, tobas y derrames de basalto y andesita, la cual litológicamente es similar a la Formación Comondú, del Terciario medio. Por último, afloran rocas sedimentarias constituidas primordialmente por una intercalación de conglomerados con mantos de ónix y areniscas. Estas rocas se formaron en pequeñas cuencas continentales a finales del Terciario y durante el Cuaternario.

Los principales depósitos minerales de esta zona son producto de la evaporación de agua rica en carbonatos, proveniente de manantiales o ríos subterráneos. Los carbonatos fueron depositados en pequeñas cuencas donde por evaporación se formaron minerales de travertino (ónix calcáreo). Se encuentran varios depósitos de este tipo, siendo dos los más conocidos: El Mármol y El Volcán. De estos dos, el más importante es el primero, ya que sus afloramientos se pueden observar en una superficie del orden de 14 ha, donde se han reconocido dos cuerpos con tres estratos cada uno, con espesores que varían de 10 a 45 cm, separados entre sí por depósitos de conglomerado. En el depósito El Volcán, se localiza un cuerpo de interés de escasas dimensiones, ya que aflora en un área de 1 ha, aproximadamente.

Este cuerpo está formado también por tres estratos con espesores de 5 a 40 cm, generalmente de baja calidad, ya que presentan muchas grietas de disolución (Terán-Ortega, 1998).



FUENTE: Carta Punta San Antonio H11-9, escala 1:250,000. Corral-Gastelum y Otros (2002)

2.1.4 Perspectivas

Esta zona presenta características interesantes por la presencia de varios cuerpos de travertino (ónix), explotándose a baja escala el conocido como El Mármol, además de que, por estar cubierta el área, existe la posibilidad de la presencia de más mantos no expuestos de este mineral.

También, en esta zona se encuentra un depósito de barita, conocido como La Olvidada, el cual fue explotado en las décadas de los 40 y 50. Actualmente el depósito pertenece a la Compañía Baricosta, S.A.

Recientemente en el 2000, se exploraron dos lotes mineros por oro, La Resolana y Las Arrastras, y el fundo Pioneer (Copa de Oro), que fue explotado y abandonado. Además, al NW de Las Arrastras se ha explotado rudimentariamente turquesa en el fundo denominado La Soda.

2.2 Metodología

2.2.1 Muestreo y preservación

A través de mapeo y exploración geológica fue posible recolectar once muestras. El análisis de relieve y estratigrafía sugieren que las descargas de manantiales se han presentado episódicamente. La exploración geológica permite seleccionar muestras representativas de agua en descarga a modo de manantiales activos y roca in situ. Por las condiciones extremas de la región se colectaron del 2 al 3 de noviembre de 2012, en temporada de otoño.

	Muestra		Zona de Estudio					
	Nombre	Fecha de colección	X			Y		
AGUA	VH1	3-Nov-12	29°	59'	30.0"	114°	46'	15.4"
	VH2	3-Nov-12	29°	59'	30.0"	114°	46'	16.7"
	VH3	3-Nov-12	29°	59'	33.5"	114°	46'	15.3"
ROCA	VR1	2-Nov-12	29°	59'	33"	114°	46'	15.4"
	VR2	2-Nov-12	29°	59'	32"	114°	46'	15.8"
	VR3	2-Nov-12	29°	59'	32.7"	114°	46'	14.8"
	ER1	2-Nov-12	29°	58'	7.9"	114°	48'	31.5"
	ER1-B	2-Nov-12	29°	58'	7.9"	114°	48'	31.5"
	ER2	2-Nov-12	29°	58'	3.6"	114°	48'	21.2"
	ER3	2-Nov-12	29°	58'	10.1"	114°	48'	24.3"
	ER4	2-Nov-12	29°	58'	8.7"	114°	48'	31.3"

De cada manantial activo se tomaron 7 muestras de su cauce natural, el método de recolección es un punto próximo al de surgencia, en condiciones de flujo homogéneas y de mayor accesibilidad, preservando el flujo volumétrico natural. Todas las muestras se tomarán por duplicado, para mantener una reserva en caso de incertidumbre. Para análisis de agua se determinarán: iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^+ , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} , F^- y SiO_2^-), relaciones de

estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), tritio (^3H), sulfatos (^{34}S), carbono-13 (^{13}C), oxígeno-18 (^{18}O) y deuterio (^2H). Todas las muestras (excepto ^2H y ^{18}O) se mantendrán a una temperatura 4°C , hasta análisis de laboratorio. El material de almacenamiento será el necesario para evitar el fraccionamiento isotópico.

Parámetros fisicoquímicos como pH, temperatura, conductividad, salinidad y alcalinidad fueron determinados in situ, se calibró el multímetro YSI Handheld model 63 en la zona de medición para obtener una mayor precisión en las lecturas. La alcalinidad será determinada por Hach Alkalinity Test de rango 0.4-20 g/L.

A través del recorrido geológico, se colectó tufa en afloramientos frescos, in situ, sin intemperización y distribuida a lo largo de la zona “El Volcán-El Mármol”. (Donde hay manifestación de la existencia de un manantial o alrededor de manantiales activos). El peso de cada muestra será de alrededor de 5kg. Para análisis de roca se determinarán: series de uranio ($^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$), isótopos estables (^{13}C , ^{18}O , ^{34}S) y relaciones de estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

2.2.2 Análisis químicos e isotópicos

Muestras representativas fueron seleccionadas para determinar la edad a partir series de Uranio y Tritio. El origen de las aguas, rutas de flujo y la interacción con roca estará determinada por isótopos estables y caracterización química.

Los análisis de series de uranio también permiten el cálculo de $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ el cual actúa como un trazador de las aguas subterráneas y da una idea de las rocas con las que el agua ha estado en contacto durante su trayectoria como agua subterránea.

Determinar la edad por series de uranio y el cálculo de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de carbonatos es posible debido a que el uranio se incorpora fácilmente en las aguas subterráneas, mientras que el torio no. ^{238}U decae por desintegración alfa, la cual provoca daños en las estructuras cristalinas de la roca huésped y aumenta la movilidad del isótopo hijo resultante. Esto permite que el ^{234}U sea oxidado para formar el ion uranilo (UO_2^{2+}) el cual es soluble en agua (Faure, 1986). El Torio es muy insoluble, y se elimina del agua por adsorción en otro material sólido o se incorpora en minerales autigénicos (Faure, 1986). Por lo tanto, carbonatos que forman depósitos de manantiales pueden tener cantidades relativamente altas de uranio con muy poco o ningún torio inicial, a condición de que son casi libres de detritos.

Análisis químicos de roca y agua y datos de isótopos estables se utilizarán para determinar el medio ambiente en el cual los manantiales fueron descargados, así como la procedencia del agua.

Las concentraciones de iones de las aguas determinaran los minerales con los que interactuó cuando fue agua subterránea. La fuente de recarga, trayectoria de flujo, y el medio ambiente de depositación afectan a la composición química de la tufa. Tufas resultantes de la descarga de manantiales subaérea

(lluvia) tendrían propiedades químicas diferentes a los que fueron depositados directamente en un lago hipersalinos (agua superficial).

Propiedades de los isótopos estables reflejan el medio ambiente en el cual los manantiales descargaron. Los isótopos de oxígeno son controlados por la composición isotópica del agua de recarga, la temperatura, las tasas de evaporación de origen y también si se ha producido mezcla de agua, la firma isotópica y química de las fuentes adicionales es contenida.

Información de Isótopos de estroncio y relación de ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) serán utilizados en el acompañamiento de datos de isótopos estables con Carbono-13 y Oxígeno-18 para limitar la trayectoria de flujo y las posibles fuentes de recarga de los manantiales. Estroncio con varias relaciones de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y las concentraciones se incorpora en las aguas subterráneas dependiendo de las interacciones con la matriz del acuífero. Las concentraciones de estroncio y relaciones isotópicas se pueden utilizar como trazadores naturales para determinar trayectorias de flujo de agua subterránea.

2.2.3 Técnicas de Laboratorio y Preparación de Muestras

2.2.3.1 Composición Química

2.2.3.1.1 Cationes

Se midieron las concentraciones de elementos mayoritarios en la muestra (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+), así como elementos de interés para este estudio (Fe^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}) mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo, con el equipo ICP-AES VARIAN Liberty 110, en el laboratorio de Hidrogeoquímica de CICESE.

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia.

En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

2.2.3.1.2 Aniones

Las concentraciones de aniones fueron determinadas en CICESE con el cromatógrafo de iones ICS-2000 DIONEX *Ion Chromatographer*, de elementos mayoritarios (Cl^- , SO_4^{2-}) y de interés (F^- , SiO_2). La concentración de Bicarbonatos (HCO_3^-) se calcula con la conversión en Hack Alkalinity Test Manual.

El sistema de cromatografía de iones Dionex ICS-2000 realiza análisis de iones utilizando supresión o detección de conductividad sin supresión. Un sistema de cromatografía de iones típicamente consiste de un eluyente líquido, una bomba de alta presión, un inyector de muestras, un guardia y separador de la columna, un supresor químico, una célula de conductividad, y un sistema de colección de datos.

Antes de ejecutar una muestra, el sistema de cromatografía iónica se calibra utilizando una solución estándar. Mediante la comparación de los datos obtenidos de la muestra de esa forma se obtiene el estándar conocido, iones de la muestra pueden ser identificados y cuantificados. El sistema de recopilación de datos, típicamente un software de cromatografía equipo que ejecuta y produce un cromatograma (un gráfico de la salida del detector en función del tiempo). El software de cromatografía convierte cada pico en el cromatograma a una concentración de la muestra y produce una copia impresa de los resultados.

2.2.3.2 Estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Para el análisis isotópico de agua y roca se realizó la limpieza del material y filtración de las muestras en el Laboratorio Ultralimpio de CICESE. De las muestras pulverizadas de roca se utilizaron entre 50mg a 100mg y de Agua de 10ml a 20ml.

2.2.3.2.1 Composición isotópica de Sr y dilución isotópica

2.2.3.2.1.1 Pesado de la muestra y adición de spike.

Ya que se tiene la muestra filtrada se procede a pesar la cantidad de muestra que se necesita y la adición del spike Combi C3, que contiene 2.25 ppm de Sr con 99.89% del isótopo ^{84}Sr ($^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 1697.793$). Los datos obtenidos se vacían en los formatos de laboratorio, facilitando el proceso de pesado y la obtención de los datos que se utilizarán en el cálculo de las concentraciones de Sr en las muestras. El pesado de las muestras se realiza en una balanza analítica Sartorius de $\pm 0.01\text{mg}$ de precisión (5 dígitos), realizando el siguiente proceso:

1. Para determinar la cantidad de spike que se debe a agregar a cada muestra, de acuerdo con la concentración de Sr esperada, se procede de la siguiente manera:

- a) Con base en análisis anteriores (Lara-Valenzuela, 2011) se asume como aproximación que para cada 1 mS de conductividad la muestra tenga ~ 0.3 ppm de Sr.

- b) Con las concentraciones aproximadas de Sr se calcula la cantidad total (μg) de Sr esperada en 10, 20 ó 50 ml, respectivamente.

- c) La cantidad esperada de Sr se multiplica por los μg de ^{84}Sr y ^{86}Sr presentes en $1\mu\text{g}$ de Sr.

d) Como meta se quiere aumentar la razón $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de ~ 0.05 (razón natural) a ~ 0.08 , se multiplica el ^{86}Sr por 0.08 para encontrar la cantidad necesaria de ^{84}Sr .

e) A lo anterior se le resta la cantidad de ^{84}Sr original de la muestra, calculada en b); con este paso conocemos el ^{84}Sr a adicionar del spike.

f) Por último, para conocer los gramos de spike a agregar dividimos el ^{84}Sr a adicionar entre la concentración de ^{84}Sr en el spike.

2. Se pesa la botella de spike y se anota el peso en la libreta de registro de spikes; de esta forma puede apreciarse si han ocurrido pérdidas causadas por evaporación de la solución, la cual a su vez produce un aumento en la concentración de Sr en el spike.

3. Se tira la primera gota de spike para evitar contaminación.

4. Se seleccionan vasos de Teflón® con capacidad de 30 y 50 ml, dependiendo de la cantidad a pesar y, conforme se van utilizando, cada vaso se marca (tres veces) con el código de química correspondiente: dos veces en el vaso y una vez en la tapa de parafilm (encargada de proteger el vaso de la contaminación del exterior).

4. Se pesa el vaso con la tapa de parafilm.

5. Se agrega el spike con un gotero (1 gota ~ 0.04 g), se tapa el vaso y se pesa.

6. Se agrega la muestra, se tapa el vaso y se vuelve a pesar.

7. Se pesa nuevamente la botella de spike.

8. Para cada muestra se repiten los pasos 2 a 6.

9. Al terminar la sesión de pesado, se anota el peso de la botella de spike en la libreta de registro.

*Junto a la balanza se encuentra un pequeño ventilador antiestático en donde se expone unos segundos el vaso de Teflón® antes de ser pesado a fin de eliminar la estática.

2.2.3.2.1.2 Cromatografía de extracción (EXC).

Es necesario realizar la separación de Sr previo a la medición por espectrometría de masas, ya que de los cuatro isótopos de Sr, el de masa 87 proviene del decaimiento del Rb_{87} , por lo que al medir puede provocarse interferencia isobárica. Para separar el Sr se realizó la cromatografía de extracción (EXC) que consta de tres etapas: preparación de la resina, preparación de muestras de agua y preparación de columnas de intercambio catiónico.

La EXC se lleva a cabo en columnas de teflón con capacidad de ~ 3 ml. Esta técnica combina el uso de una columna cromatográfica con la selectividad de la extracción líquido-líquido; la parte inferior de las columnas esta rellena de la resina Sr-Spec® encargada del intercambio catiónico. La cualidad de esta resina es su preferencia de Sr sobre los demás cationes, en especial sobre el Rb, que produce interferencias isobáricas en las mediciones.

2.2.3.2.1.3 Dilución isotópica.

La dilución isotópica es un método para determinar la concentración de un elemento dado con un espectrómetro de masas. El enfoque es determinar la composición isotópica de cierto elemento en una mezcla de una cantidad conocida de un trazador isotópico (de preferencia monoisotópico) o "spike" con una cantidad desconocida del elemento en cuestión. El "spike" es una sustancia artificialmente enriquecida con unos de los isótopos de ocurrencia natural del elemento de interés.

Por lo tanto, cuando una cantidad conocida de la muestra es mezclada con una cantidad conocida de spike, la composición isotópica de la mezcla puede ser utilizada para calcular la concentración del elemento en la muestra. El análisis de dilución isotópica es aplicable a todos los elementos que tienen dos o más isótopos de ocurrencia natural.

La mezcla del elemento con composición isotópica natural y el spike es analizada en un espectrómetro de masas para determinar su composición isotópica y en particular la relación entre spike y natural. El resultado se expresa en términos de relaciones entre abundancias de dos isótopos y se emplean para calcular la concentración del elemento en cuestión. Si R es la relación de las abundancias de dos isótopos A y B de un elemento y N y S los números de átomos del elemento natural y el spike respectivamente en una mezcla, entonces se tiene:

$$R_m = \frac{Ab_N^A N + Ab_S^A S}{Ab_N^B N + Ab_S^B S}$$

En donde Ab_N^A es la abundancia del isótopo A en el elemento natural, y R_m es la razón de los isótopos A y B en la mezcla. Dado que R_m es medida, solo queda la variable N como desconocida, por lo que la ecuación se reescribe así:

$$N = S \frac{Ab_S^A - R_m Ab_S^B}{R_m Ab_N^B - Ab_N^A}$$

La conversión de N y S a pesos se obtiene dividiendo entre el número de Avogadro, N_A y multiplicando por sus respectivos pesos atómicos, W_N y W_S ; entonces N_w y S_w son los pesos del elemento natural y el spike, respectivamente. Sustituyendo las variables en la ecuación anterior, se tiene:

$$N_w = \frac{S_w W_N}{W_S} \left[\frac{Ab_S^A - R_m Ab_S^B}{R_m Ab_N^B - Ab_N^A} \right]$$

En donde N_w y S_w son los pesos del elemento normal y el spike en la mezcla en sus respectivas unidades. La concentración del elemento normal en la solución es obtenida al dividir N_w entre el peso o el volumen de la solución de la muestra.

La masa atómica natural de la muestra (W_N) se calcula normalizando los isótopos naturales a ^{88}Sr al multiplicar la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (obtenida por TIMS) y la razón natural $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.0565) por la razón constante $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (0.1194), sumando las razones normalizadas ($^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} + ^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} + ^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} + ^{88}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) que equivalen al 100% de los isótopos presentes en la muestra, con lo que se calculan las abundancias de cada isótopo y se hace una sumatoria de la multiplicación de cada una de las abundancias por la masa atómica del isótopo correspondiente.

La masa atómica del spike (W_S), equivale a la sumatoria de las abundancias de cada isótopo en el spike, multiplicadas por sus respectivos pesos atómicos. La masa de Sr en spike (S_W) se obtiene multiplicando la concentración del spike ($\mu\text{g/g}$) por su peso (g), ambos conocidos. (Dickin, 2005).

2.2.3.2.1.4 Preparación de resina.

1. Se vierte con cuidado suficiente resina para cubrir el fondo de una pizeta de Teflón® (PFA) de 125 ml.
2. Se lava la resina, llenando la mitad de la pizeta con ácido HNO_3 ~8N y después de una hora se decanta la mayor cantidad de ácido una vez que la resina precipitó.
3. Se repite la operación anterior una vez más.
4. Ahora se procede a llenar la pizeta con MQ esperando a que la resina se asiente, para después decantar. Se repite este paso 5 veces más.
5. Finalmente se agrega MQ (hasta un cuarto del volumen de la pizeta) y la resina queda lista para su uso.

2.2.3.2.1.5 Preparación de Muestras de Agua (con Spike).

1. Evaporar en su totalidad las muestras sobre una placa caliente (90 °C)
2. Añadir a las muestras suficiente cantidad de HNO_3 ~0.3 N para cubrir el fondo del vaso y enseguida, dependiendo de la procedencia de la muestra (si al filtrar presento residuos orgánicos), agregar de 5 a 10 gotas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) concentrado, agitando un poco.
3. Evaporar nuevamente en su totalidad; si alguna muestra burbujea se repite la adición de HNO_3 ~0.3N y peróxido
4. Agregar HNO_3 concentrado doble destilado, cubriendo el fondo del vaso
5. Limpiar los tubos de centrifugado con HNO_3 ~3N.
6. Calentar muestras hasta evaporación total.
7. Agregar a cada muestra 1 ml de HNO_3 ~8N, doble destilado, agitar un poco y colocarlas sobre la placa caliente hasta que estén disueltas completamente.

8. Después de desechar el ácido para limpieza de los tubos de centrifugado, se enjuagan dos veces con MQ y se transfieren las muestras correspondientes de los vasos de Teflón®.

9. Centrifugar durante 30 minutos a 10,000 revoluciones.

2.2.3.2.1.6 Preparación de Columnas de Resina Sr-Spec®.

1. Preparar el soporte para colocar las columnas, sacar las columnas del ácido HNO₃, enjuagar las columnas con agua MQ.

2. Tomar las columnas por su extremo más delgado con pinzas de plástico y forzar agua MQ a través de la frita de Teflón®

3. Cuando el nivel del agua de la columna haya bajado hasta cerca de la base de la columna superior, agregar un pequeño chorro de resina Sr-Spec de la pizeta previamente agitada.

4. Agregar suficiente solución de Sr-Spec para llenar la columna inferior hasta una altura de ~23 mm (el exceso de resina se retira con MQ y una pipeta Pasteur limpia).

5. Permitir que drene y observar que drene libremente; si no drene libremente, revisar la presencia de burbujas en la columna inferior (las burbujas se deben eliminar con una pipeta Pasteur ya que obstruyen el funcionamiento de la columna).

6. Colocar cuidadosamente las columnas en su soporte y no tocar la punta de la columna; colocar vasos de precipitado de vidrio bajo las columnas para recibir el efluente.

7. Llenar la columna con agua MQ (~3 ml) para enjuagar y dejar asentar la resina. Y se repite este paso una vez más.

9. Llenar ½ parte de la columna (~1.5 ml) con HNO₃ 3N para lavar la resina.

10. Enjuagar con agua MQ (~3 ml).

11. Acondicionar la columna agregando aproximadamente ½ parte de volumen (~1.5 ml) de HNO₃ ~8N (todo este efluente se desecha, para cargar la muestra).

12. Con una pipeta limpia, cargar la muestra previamente disuelta en 1ml de HNO₃ ~8N sin tocar los bordes de la columna directamente al centro.

13. Agregar un poco de HNO₃ concentrado a los recipientes de Teflón® de 3 ml y llevarlos a la parrilla caliente de 10-20 minutos para limpiarlos antes de recibir en ellos el estroncio.

14. Eluir con 0.6 ml de HNO₃ ~8N

15. Eluir con 2.5 ml de HNO₃ ~3N

16. Eluir con 0.3 ml de HNO₃ ~0.3N

17. Se enjuagan los recipientes de teflón de 3 ml con agua MQ, colocándolos debajo de las columnas, con su número de química correspondiente

18. Colectar el Sr con 3ml de agua MQ

19. Evaporar la muestra en su totalidad hasta que esta se concentra en forma de sal (SrNO₃). Tapar los vasos con parafilm y marcar el parafilm con el número de química.

20. Quitar la resina Sr-Spec usada de las columnas forzándola hacia afuera con agua MQ a chorro directo, dirigiendo el agua por la parte más angosta de la columna hacia la parte más ancha; enjuagar la columna por dentro y fuera con agua MQ.

21. Se dejan las columnas en baño de ácido HNO_3 ~8N hasta su próxima utilización. Limpieza de material en laboratorio Ultralimpio.

2.2.3.2.1.7 Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. En las ciencias de la tierra su aplicación facilita la medición e interpretación de las variaciones en la composición isotópica de ciertos elementos. El proceso de espectrometría de masas se resume en 4 pasos principales:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Separación de los iones según su masa.
- Detección de los iones según su masa y producción de la correspondiente señal eléctrica.

La determinación de las razones isotópicas de Sr de las muestras se efectuó con espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS, por sus siglas en inglés) el laboratorio LUGIS (Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica), de la UNAM, en la ciudad de México con un espectrómetro modelo Finnigan MAT 262.

El equipo cuenta con nueve colectores Faraday para la medición simultánea de diferentes masas en forma estática; tiene capacidad de analizar 12 muestras y 1 estándar por magazín. El Sr se mide con doble filamento de Re, uno de evaporación donde se carga la muestra y otro posicionado enfrente para la ionización de la muestra.

2.2.3.3 Uranio

Preparación de muestra.

Las muestras fueron trituradas en CICESE y pulverizadas en BYU. La superficie meteorizada se desprendió de las muestras con un martillo de piedra. Las muestras frescas extraídas fueron analizadas posteriormente en trozos de aproximadamente 1 a 2 cm de altura con martillo. La calcita limpia, más pura se separa, convirtiéndola en esquirlas para luego ser pulverizada. Todas las muestras serán reducidas al mínimo con pulverizador de carburo de tungsteno. Los instrumentos se limpiaban entre cada fase de la separación de la muestra para evitar integración de las arcillas superficiales y materiales meteorizados. Los instrumentos también se limpiaron entre cada muestra, para prevenir la contaminación cruzada. Todos los instrumentos de metal utilizados en el proceso de trituración se limpiaron con agua desionizada y jabón y se dejaron secar al aire. Instrumentos de cerámica fueron lavados entre muestras primero con agua y jabón, luego con agua desionizada para eliminar el material particulado o suelto y luego con HCl al 10% para eliminar todo el carbonato.

Aproximadamente se pesa un gramo de cada muestra y se disuelve gradualmente a temperatura ambiente con 2.5 M de HNO₃. Después de ser disuelto el carbonato completamente, cualquier material arcilloso se separa por centrifugación, se seca al aire y se pesa para determinar las cantidades insolubles.

A la solución excedente se le añade 229Th y 233U como soluciones de referencia y el spike se equilibra mediante la adición de una solución de HNO₃ y HClO₄ y se deja secar por toda la noche. La muestra seca se convierte en un precipitado de hierro mediante la disolución de HCl 3M y la agregando una solución de hierro. Una vez que el pH esté ajustado a 7 con NH₄OH la muestra se precipitara en forma del precipitado de hierro. El precipitado se separa de la solución por centrifugación y se lavó en una solución de pH 8.

La muestra se hace reaccionar a través de una columna intercambio iónico con HCl para separar fracciones de U y Th. La columna está condicionada de tal forma, que se retiene la fracción de U al tiempo que permite que la fracción Th pase a través de ella. La fracción U es convertida en forma de cloruro a forma de nitrato al ser lavado en la columna por el anión HNO₃. La fracción de Th se lava a través de una columna de cationes para eliminar el hierro que haya sido arrastrado y después de una columna de anión para convertir la fracción a forma nitrificada. Las muestras son cargadas en filamentos para luego ser analizados por un Espectrómetro de Masas por Ionización Térmica (TIMS, por sus siglas en ingles).

2.2.3.4 Isotopos Estables

Carbono-13 y Azufre-34

Se requiere de precipitar los carbonatos y sulfatos contenidos en la muestra de agua.

- 1) Por la cantidad de material particulado, se procede a filtración y se coloca la muestra de agua en vasos de precipitado de 1L.
- 2) Para obtener a todos los carbonatos suspendidos en forma de CO₃, llevando a cabo el procedimiento en campana de extracción, se aumenta el pH de la muestra a 12 o más, utilizando una solución 15N de NaOH, con pipeta transfer para agregar de mililitro en mililitro. Según la muestra se consumieron de 3ml a 6ml.
- 3) Para obtener a todos lo sulfatos suspendidos en forma de SO₄, llevando a cabo el procedimiento en campana de extracción, se disminuye el pH de la muestra a 3, utilizando HCl al 10% y se agrega BaCl para obtener BaSO₄.
- 4) El agua toma un color blanquecino se disuelve con el agitador, hasta que sea homogénea y medir el pH constantemente hasta que se obtenga el pH deseado para cada caso.
- 5) La solución se deja precipitar por al menos 24 horas.

- 6) Se procede a desalojar el agua en exceso (solo la que es completamente cristalina) y se permite reposo hasta obtener de nuevo agua en exceso.
- 7) Se continúa removiendo el agua, hasta que ya no sea posible.
- 8) En el caso de los carbonatos se permite la evaporación hasta que se seque por completo de forma natural (atmosférica). Para sulfatos se puede calentar la muestra a menos de 50°C en un horno.
- 9) Se pesan y almacenan en bolsitas de plástico selladas. Para esto es necesario raspar el polvo de las paredes del vaso de precipitado.
- 10) Se marca con datos de la muestra, fecha y masa almacenada.

Carbono-13 y Oxígeno-18

Aproximadamente 10 mg de cada muestra se harán reaccionar con ácido fosfórico al 100% a 25°C durante la noche siguiendo el método de McCrea (1950). El CO₂ resultante se extraerá de los recipientes de reacción y sellado en tubos de vidrio pyrex. Las proporciones de 18O/16O y 13C/12C, se determinarán mediante Finnigan Delta plus espectrómetro de masas de relaciones de isótopos. La relación se mide con respecto a la Norma promedio del océano del agua de Viena (VSMOW) estándar de oxígeno y Pee Dee Belemnite (PDB) estándar de carbono utilizando gases de referencia calibrados para NBS-19. Los datos aparecen expresados en notación delta donde:

$$\delta^{18}O_{VSMOW} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{SAMPLE} - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{VSMOW}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{VSMOW}} \right] \times 10^3$$

$$\delta^{13}C_{PDB} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{SAMPLE} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{PDB}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{PDB}} \right] \times 10^3$$

Fraccionamiento isotópico entre oxígeno y dióxido de carbono y el ácido fosfórico es corregido mediante la siguiente ecuación:

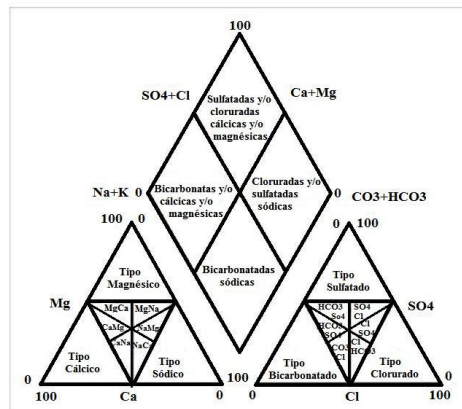
$$\alpha = \frac{\delta_{CO_2} + 1000}{\delta_{calcite} + 1000}$$

Donde $\alpha = 1.01025$ at 25°C.

Análisis de Datos

Diagramas de Piper

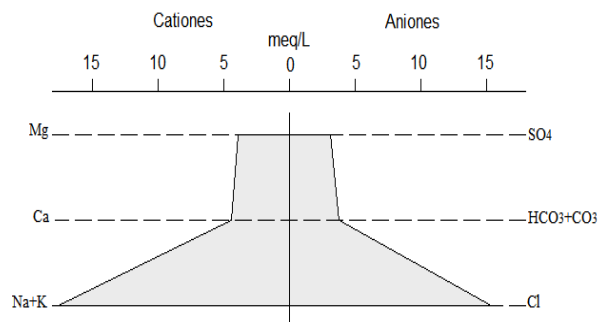
El diagrama de Piper es un gráfico compuesto por dos diagramas triangulares que describen las composiciones relativas de aniones y cationes (en porcentaje de mili equivalentes por litro) y un diagrama en forma de diamante que combina la información sobre la composición de cationes-aniones. Para cálculos electroquímicos las unidades utilizadas son equivalentes por litro (eq/L) o mili equivalentes por litro (meq/L). Un equivalente es esencialmente un mol de carga; estas unidades miden la concentración de las cargas asociadas con solutos iónicos y están relacionadas a la concentración molar (Fitts, 2002).



Para un muestra dada, primeramente se grafica la composición de cationes y aniones en el diagrama triangular. Después, los puntos de datos del catión y el anión que se encuentran en el triángulo, son proyectados a través de líneas paralelas hasta unirse en el diamante. En los vértices de los triángulos se definen aguas cálcicas, magnésicas, sódicas, cloruradas y se clasifica como agua mixta aquella que se grafica al centro del triángulo, ya que no existe un ion que predomine (Appelo y Postma, 1993).

Diagramas de Stiff

Los diagramas de Stiff son otra manera gráfica de representar la química del agua. Se crea una figura poligonal de cuatro ejes paralelos horizontales que se extienden a lo largo de un eje vertical. Los cationes se grafican a la izquierda del eje vertical y los aniones del lado derecho.

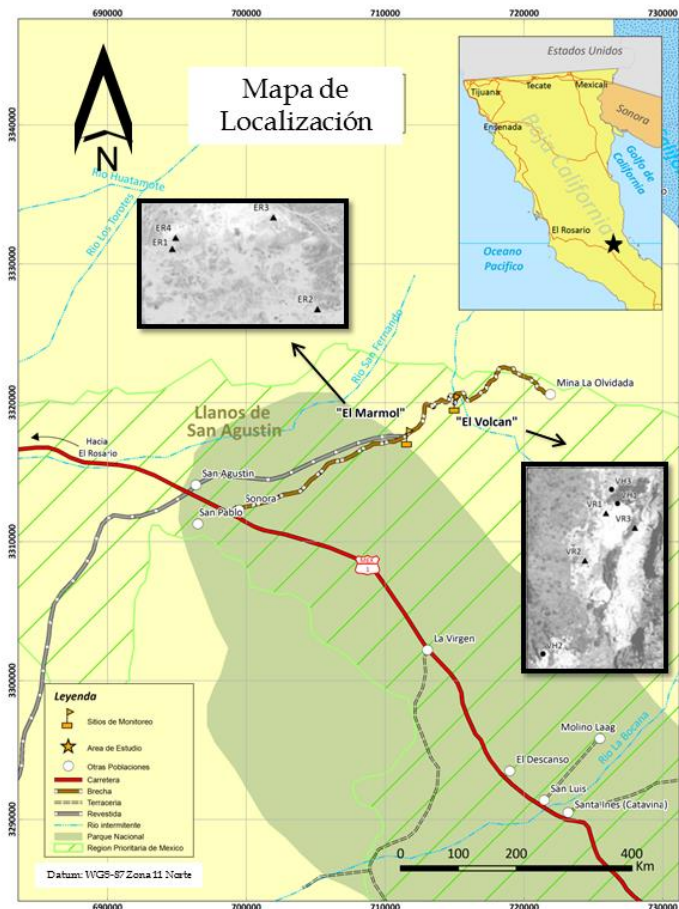


Los diagramas son claramente distintivos al mostrar las diferencias o similitudes en la composición del agua analizada. El ancho de la figura del modelo da una aproximación de la fuerza iónica total (Hem, 1985). Una propiedad de estos gráficos es la tendencia para mantener su forma característica aunque la muestra se diluya, y así es posible rastrear cierto tipo de contaminación en el agua subterránea (Martínez et al. 2006)

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA

5 TIPOS DE DATOS HIDROGEOQUÍMICOS HAN SIDO EMPLEADOS PARA DETERMINAR LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ISOTÓPICAS EN EL SISTEMA DE FLUJO EN LA ZONA EL MÁRMOL-EL VOLCÁN DEL DESIERTO DE CATAVIÑA: 1) DATOS DE ISOTOPOS ESTABLES $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$, Y $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ 2) ISÓTOPOS RADIATIVOS $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, relaciones de estroncio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 3) Y IONES MAYORITARIOS.

EN EL MAPA Y EN LA TABLA SE ENCUENTRAN LOS DATOS DE LA UBICACIÓN DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DE LAS ROCAS DE LOS PALEOMANANTIALES Y DEL AGUA DE LOS MANANTIALES ACTIVOS EN LA ZONA DE ESTUDIO EL MÁRMOL-EL VOLCÁN.



Coordenadas Geográficas			
Muestra		UTM (Zona 11)	
Nombre	Tipo	Este	Norte
VH1	AGUA	715033	3319954
VH2	AGUA	714998	3319953
VH3	AGUA	715033	3320061
VR1	ROCA	715031	3320046
VR2	ROCA	715021	3320015
VR3	ROCA	715047	3320037
ER1	ROCA	711433	3317355
ER1-B	ROCA	711433	3317355
ER2	ROCA	711712	3317228
ER3	ROCA	711625	3317427
ER4	ROCA	711438	3317380

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Se presenta la información sobre la composición química de las aguas de los manantiales en El Volcán en tablas y diagramas.

PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS OBTENIDOS DIRECTAMENTE DE LA SURGENCIA DE LOS MANANTIALES.

Parámetros Fisicoquímicos						
Muestra	pH	Temp (°C)	Alk (mg/L)	Cond (mS/cm)	Cond (uS/cm)	Sal (ppt)
VH1	6.37	23.8	2890	5.22	5220	2.9
VH2	6.61	20.4	1360	2.65	2650	1.4
VH3	6.43	22.8	3570	5.24	5240	3

Composición en iones mayoritarios de las aguas.

Concentración de Iones Mayoritarios											
Nombre de la muestra	Cationes							Aniones			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁺	NO ₃ ⁻
	mg/L							mg/L			
VH1	438	34.7	274.1	46.93	3.323	0.511	2.888	2289	97.6	232.06	51.4
VH2	492.5	32.27	163.1	57.98	1.245	0.8744	2.022	1659	93.4	390	47.8
VH3	468.4	38.83	299.2	54.02	1.578	0.5324	3.51	2488	113	212.6	14

El diagrama de Piper permite visualizar a las aguas de los manantiales VH1 y VH3 como altamente similares. Esto indica que, aparentemente, son de un mismo origen o tipo de agua. Mientras tanto, la muestra VH2 es de un origen distinto.

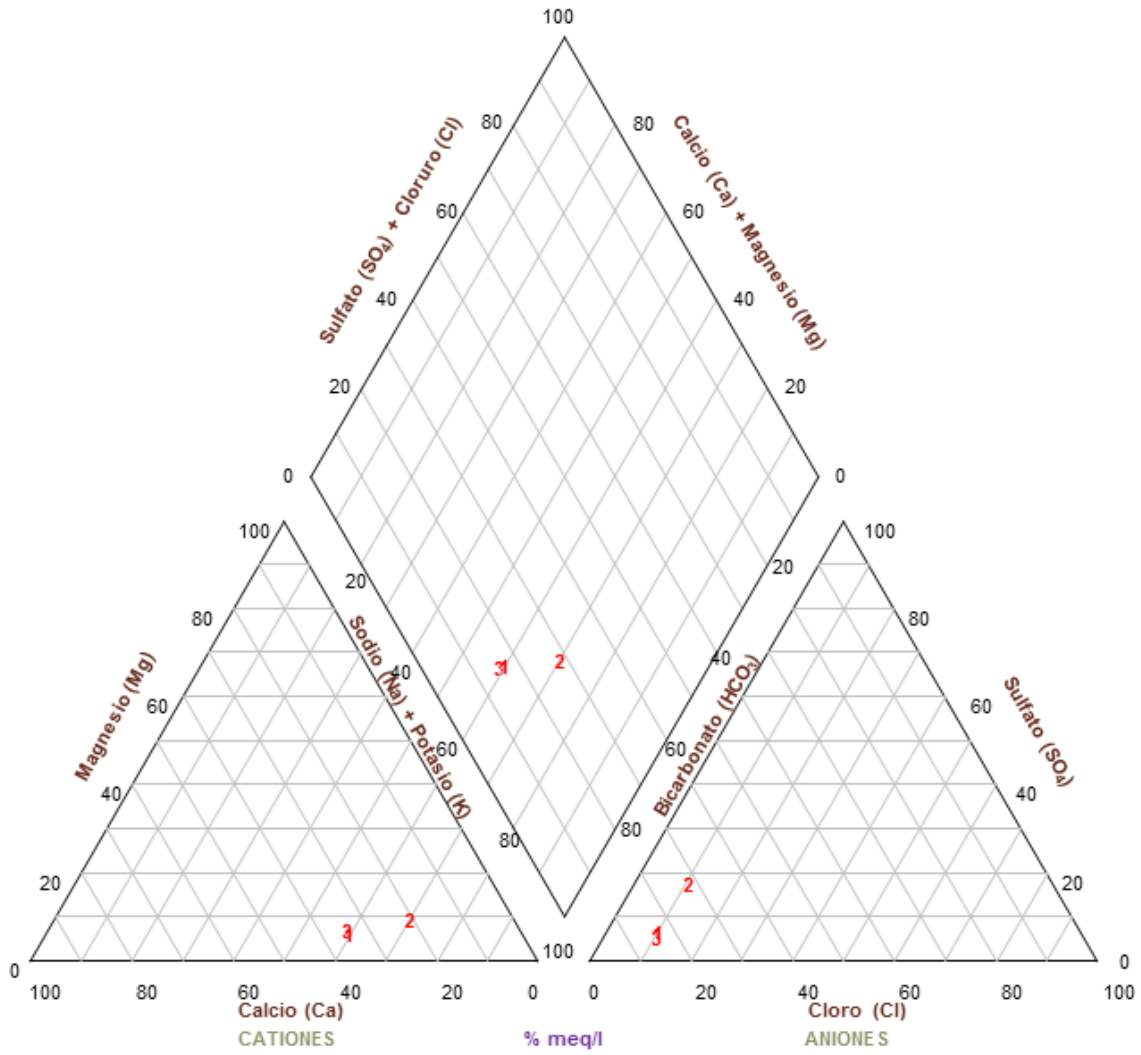


Figura #. Diagrama de Piper de las aguas naturales de los manantiales en El Volcán.

En el diagrama de Stiff se muestra evidente la semejanza de las aguas VH1 y VH3 y del mismo modo la diferencia en composición iónica de VH2 con respecto a las demás.

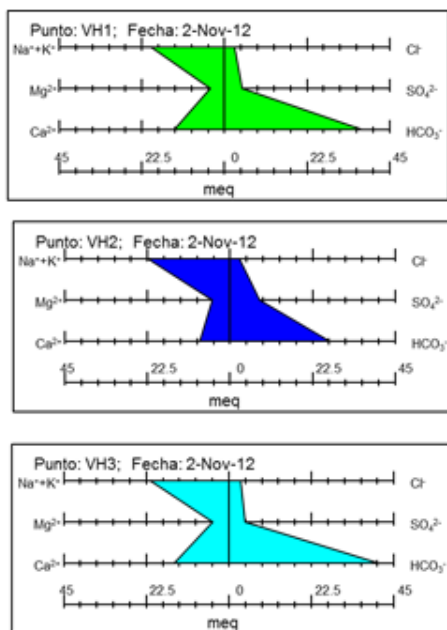


Figura #. Diagrama de Stiff los constituyentes mayoritarios de los manantiales de El Volcán.

Isotopía

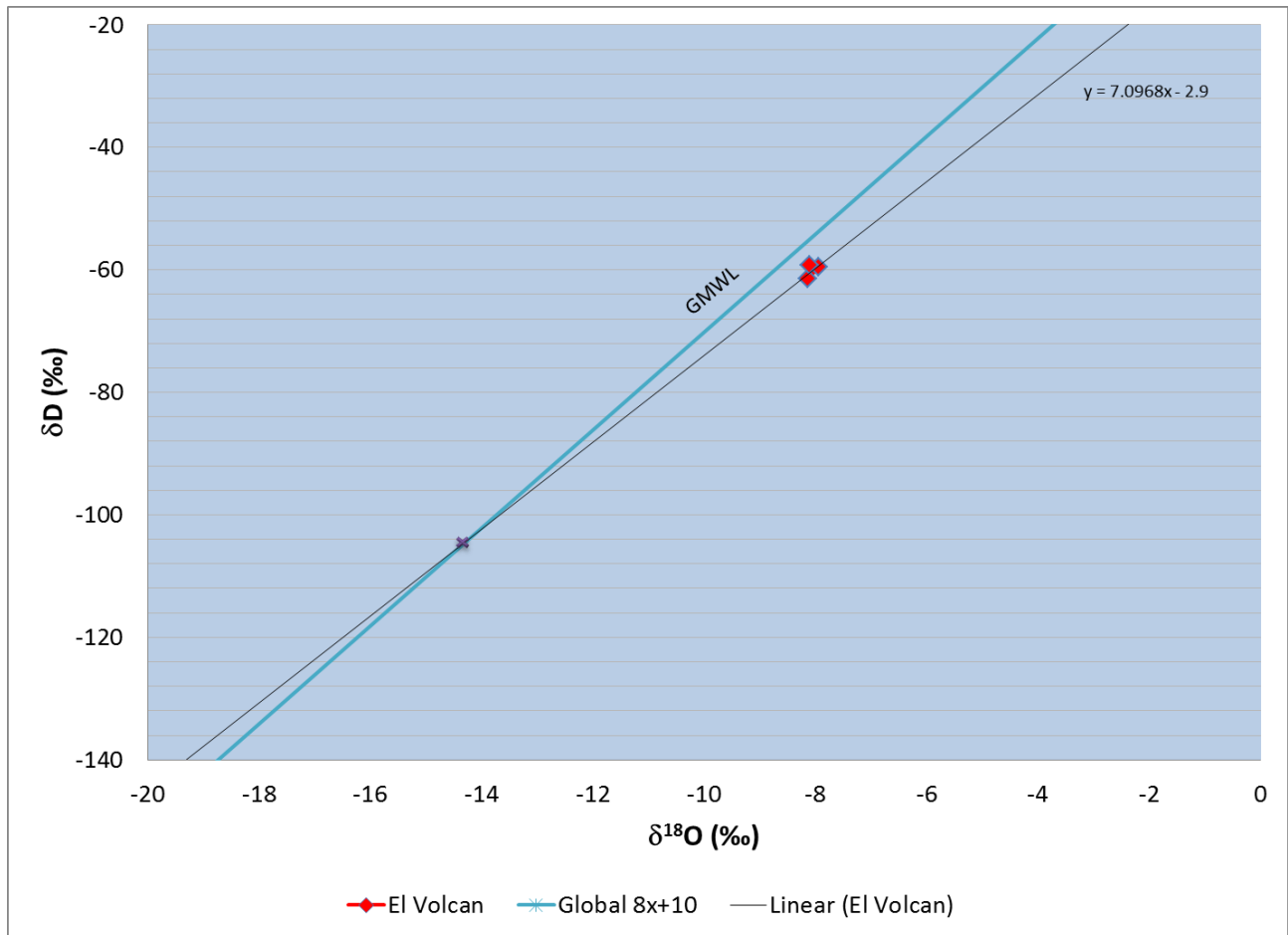
Agua

Datos de composición isotópica en las muestras de agua de El Volcán.

Tipo de Muestra	Nombre	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	C-13 (± 0.04)	O-18 (± 0.40)	D (± 1.0)
AGUA	vh1	0.708307	-3.12	-7.95	-59.5
	vh2	0.708790	-4.9	-8.13	-61.5
	vh3	0.708327	-3.27	-8.1	-59.3

Los valores que se presentan en la tabla para C-13 la misma semejanza de las muestras VH1 y VH3.

La relación de O-18 y D indica las condiciones de origen del agua.



En la gráfica de composición isotópica O-18 y D se ubican las muestras de El Volcán y, mediante una línea de tendencia se relacionan con la línea meteórica global.

Roca

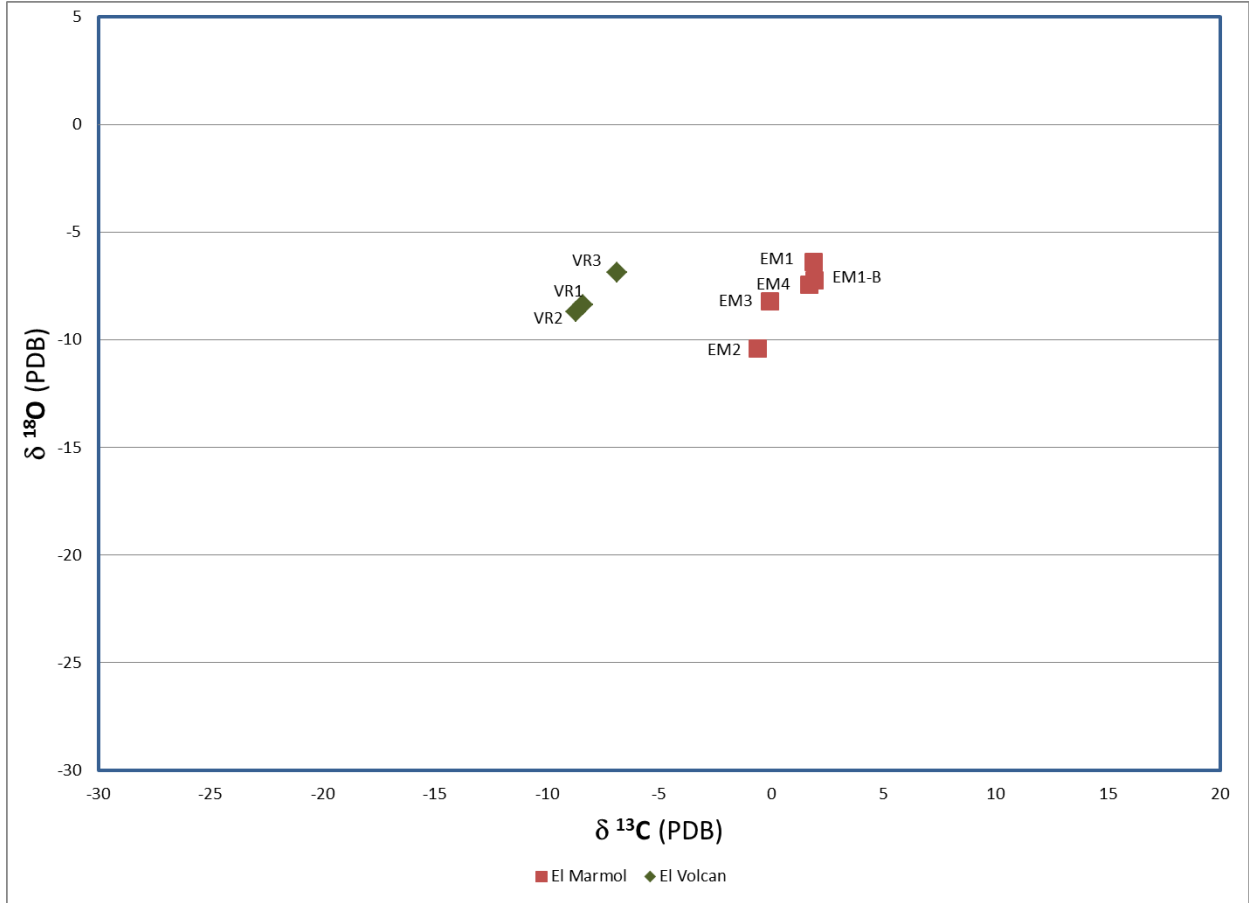
Tabla de las composiciones isotópicas de las muestras de tufa y travertino de El Volcán y El Mármol.

Tipo de Muestra	Nombre	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	C-13 (± 0.04)	O-18 (± 0.40)
TUFA/TRAVERTINO	ER1	0.706929	1.92	23.45
	ER1-B	0.706929	1.88	24.31
	ER2	0.706871	-0.59	20.17
	ER3	0.706909	-0.07	22.42
	ER4	0.706935	1.68	23.22
	EV1	0.708322	1.07	22.25
	EV2	0.708317	2.46	21.92
	EV3	0.708261	3.07	23.82

Las relaciones de estroncio nos ayudarán a determinar la edad de origen de los carbonatos que, a su vez producirán las rocas precipitadas a partir de los manantiales. Nuevamente se observan dos grupos

definidos por el valor en el tercer decimal. Esto es indicación de edades diferentes, las que son calculadas con un programa computacional.

Composición isotópica de C-13 y O-18 en carbonatos precipitados.



En este diagrama dos agrupaciones bien definidas determinan un distinto origen para cada sitio.

Series de Uranio

Tabulación de las cuentas en las frecuencias de los isotopos de Uranio y Torio para cada muestra de roca. Mediante el programa de reducción de datos ISOPLLOT se obtendrán las edades de los carbonatos precipitados (tufa y travertino).

Nombre	inicial:	_30SEP13			Real	740956
1_EM1-U	final:	_8OCT13			Tiempo de Lectura	725383
		238 U	234 U	232 U	en Vivo	.62
	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas
Pico:	4174.6	19	4735	21	5277.	193
limite minimo	3816.54	1	4455.25	1	4813.	4
limite maximo	4397.18	1	4803.63	5	5500.	2
1% cts		0.19		0.21		1.93
Informacion de pico	416.32	4177.69	472.95	4725.69	528.0	5259.0
Area seleccionada		318		321	6	7
Area total		216+/-33		93+/-35		3180
						2818+/-81

Notas: Frontera

Nombre	inicial:	_30SEP13			Real	742109
3_EM2-U	final:	_8OCT13			Tiempo de Lectura	726520
		238 U	234 U	232 U	en Vivo	.00
	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas
Pico:	4158	124	4734.83	126	5301.	305
limite minimo	3959.41	2	4545.95	2	5072.	4
limite maximo	4237.77	2	4814.37	2	5460.	5
1% cts		1.24		1.26		3.05
Informacion de pico	418.65	4164.71	476.42	4738.99	531.4	5285.9
Area seleccionada		1295		1288	4	7
						3526

Area total	1197+/-39	1022+/-44	3330+/-67
-------------------	-----------	-----------	-----------

Notas:

Nombre	inicial:	_30SEP13			Real	740906
5_EV1-U	final:	_8OCT13		Tiempo de Lectura	en Vivo	725329
	238 U	234 U	232 U			.36
	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas
Pico:	4148.29	6	4754.72	9	5301.	258
limite minimo	4078.70	1	4625.48	1	5102.	3
limite maximo	4227.82	1	4804.42	1	5470.	3
1% cts		0.06		0.09		2.58
Informacion de pico	416.38	4152.12	475.83	4743.05	530.6	5287.7
Area seleccionada		44		91		2806
Area total		23+/-7		53+/-11		2616+/-60

Notas:

Nombre	inicial:	_30SEP13			Real	742230
7_EV3T-U	final:	_8OCT13		Tiempo de Lectura	Live	726644
	238 U	234 U	232 U			.00
	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas	KeV	Cuentas
Pico:	4148.29	2	4685.1	3	5261.	26
limite minimo	4128.41	1	4595.7	0	5013.	1
limite maximo	4217.88	0	4834.3	0	5470.	2
1% cts		0.02		0.03		0.26
Informacion de pico	no fue posible	467	5243	5243	526.18	.6
Area seleccionada	el pico no se ajusta	49		520		
Area total				32+/-9		355+/-38

Notas:

Nombre	inicial:	_30SEP13		Tiempo de Lectura	Real	741050.98	
2_EM1-TH	final:	_8OCT13			en Vivo	725477.10	
		228 Th	229 Th	230 Th			
		<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>
Pico:		5529.42	1304		4753.63	120	
limite mínimo		5235.88	13		4397.19	1	
limite máximo		5613.29	47	no legible	4879.44	4	
1% cts			13.04	con 228 0		1.2	
Información de pico		524.3	5511.6		451.48	4748.23	
Área seleccionada			16196			1542	
			14167+/-				
Area total			157			1391+/-48	

Nombre	inicial:	_30SEP13		Tiempo de Lectura	Real	742254.00	
4_EM2-TH	final:	_8OCT13			en Vivo	726667.00	
		228 Th	229 Th	230 Th			
		<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>
Pico:		5432.13	1003		4673.44	355	
limite minimo		5189.35	12		4461.01	4	
limite maximo		5502.94	12	no legible	4724.02	11	
1% cts			10.03	0		3.55	
Informacion de pico		541.93	5421.31		465.16	4644.74	
Area seleccionada			9104			3344	
			8485+/-				
Area total			105			2372+/-75	

Nombre	inicial: _30SEP13			Tiempo de Lectura	Real	740907.00
6_EV1-TH	final: _8OCT13				en Vivo	725331.00
	228 Th		229 Th		230 Th	
	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>
Pico:	5424.59	398			4680.25	12
limite minimo	5529.42	17			4491.54	1
limite maximo	5131.04	4	no legible		4753.63	1
1% cts		3.98		0		0.12
Informacion de pico	512.99	5413.97			441.61	4665.68
Area seleccionada		4994				137
Area total		4396+/-87				81+/-16

Nombre	inicial: _30SEP13			Tiempo de Lectura	Real	742354.00
8_EV3T-TH	final: _8OCT13				en Vivo	726766.00
	228 Th		229 Th		230 Th	
	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>	<i>KeV</i>	<i>Cuentas</i>
Pico:	5351.2	824			4592.52	35
limite minimo	4875.76	9			4208.12	3
limite maximo	5765.95	27	no legible		4734.14	5
1% cts		8.24		0		0.35
Informacion de pico	562.28	5637.27			460.94	4612.09
Area seleccionada		34132				851
		32174+/-				
Area total		243				551+/-53

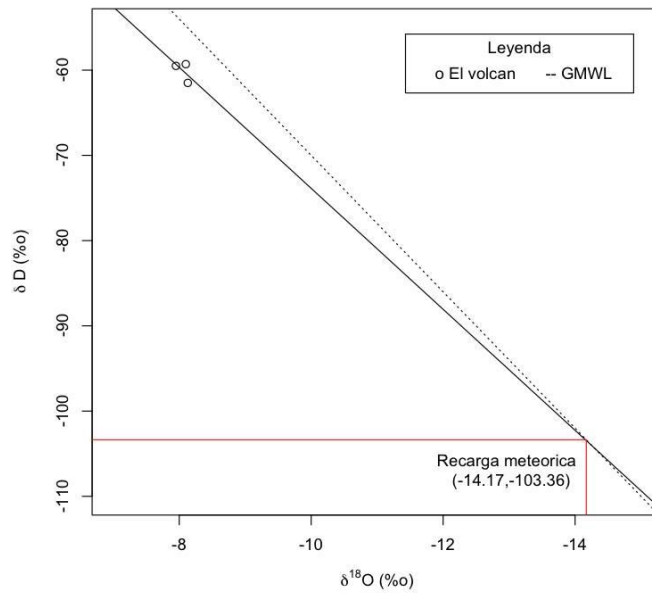
Notas: 2 picos juntos

Valores obtenidos de los diferentes isotopos analizados para carbonatos precipitados y/o agua de manantial.

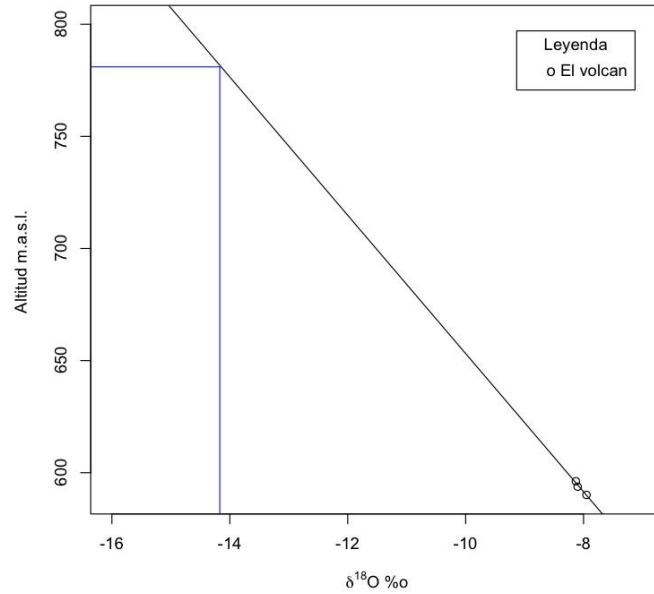
Tipo de Muestra	ID	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	C-13 (± 0.04)	O-18 CO3 (± 0.40)	O-18 W (± 0.40)	D W (± 1.0)
TUFA/TRAVERTINO	ER1	0.706929	1.92	23.45		
	ER1-B	0.706929	1.88	24.31		
	ER2	0.706871	-0.59	20.17		
	ER3	0.706909	-0.07	22.42		
	ER4	0.706935	1.68	23.22		
	VR1	0.708322	1.07	22.25		
	VR2	0.708317	2.46	21.92		
	VR3	0.708261	3.07	23.82		
AGUA	VH1	0.708307	-3.12		-7.95	-59.5
	VH2	0.708790	-4.9		-8.13	-61.5
	VH3	0.708327	-3.27		-8.1	-59.3

Si		
Agua	mg/L	T (°C)
VH1	65.4	118.5
VH2	35.9	90.2
VH3	66.9	119.7

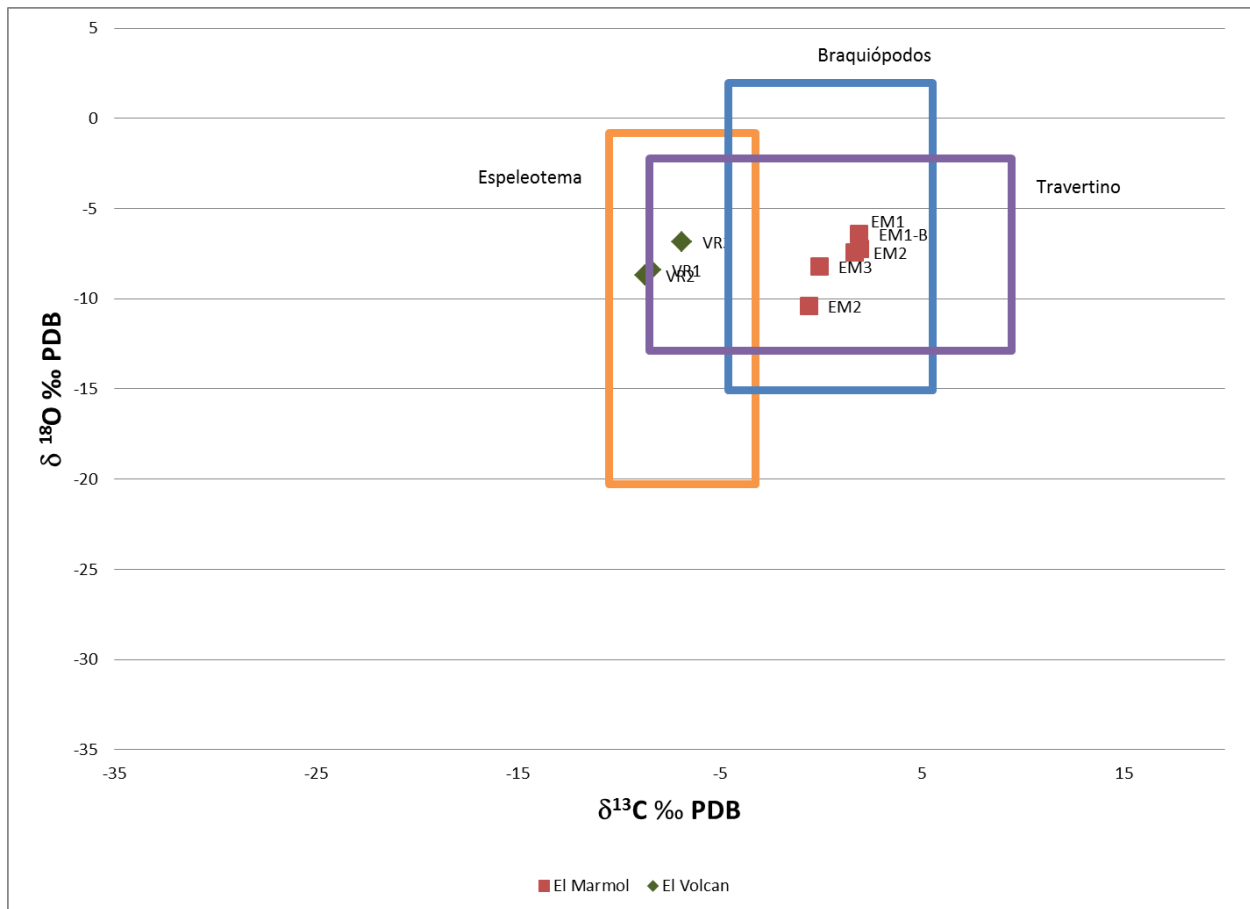
Elevación



En el diagrama de composición isotópica de O-18 y D se muestra la línea meteórica local y la regresión lineal de las composiciones de las muestras de agua que se descargan de los manantiales activos de El Volcán, la intersección entre ambas líneas infiere la composición de la recarga meteórica original de estas aguas.

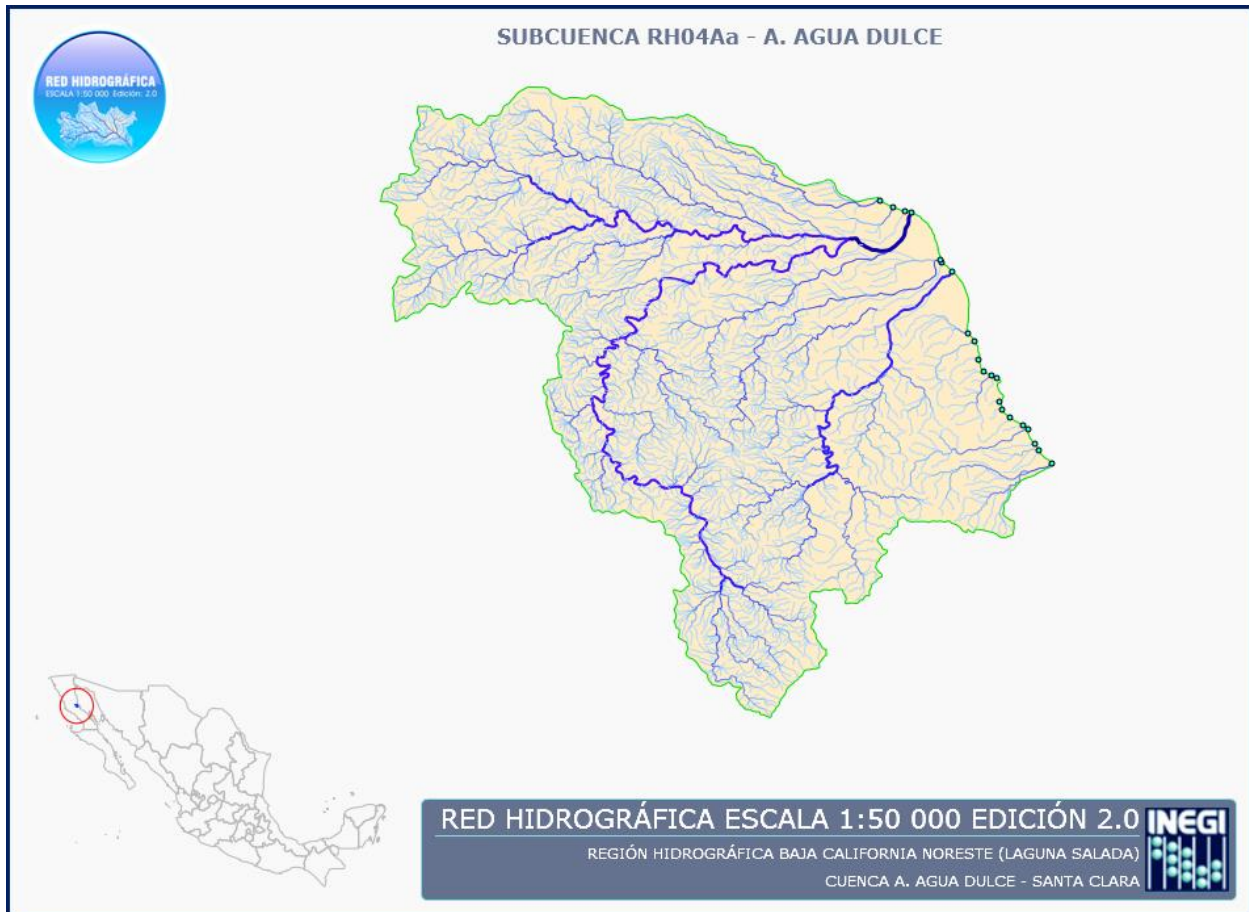


En la gráfica de composición O-18 contra altitud de las muestras de agua, se traza una línea del valor de composición de la recarga meteorica original de las aguas (figura #) con la línea de tendencia de las muestras de El Volcan para obtener una elevación promedio de 780 m. del sitio de recarga de las aguas.

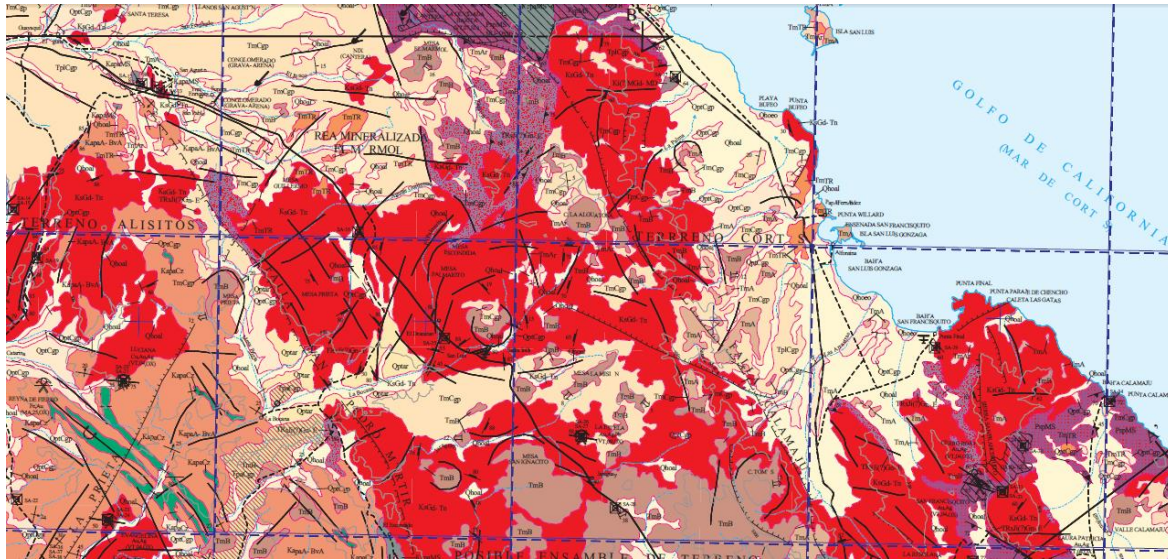


En la gráfica de composiciones isotópicas de O-18 y C-13 se plasman las muestras de roca de los sitios de estudio. Por composición las muestras están definidas en 2 agrupaciones, así como en los rangos detallados por Clark y Fritz, donde El Mármol concuerda dentro de los rangos promedio de travertino y donde las muestras de El Volcán coinciden más con la composición de espeleotemas por la disolución y la baja temperatura de formación de las tufas. La muestra VR1 es un caso anómalo de travertino puesto que aunque pertenece a la zona de El Volcan tiene composición de espeleotema.

Rutas de flujo



En el mapa se muestra la subcuenca de la zona de estudio “Agua Dulce”, en la parte sur hay elevaciones de 800 a 1000 m.a.s.l. que acorde a Fontes (1980) puede ser la zona de recarga de los manantiales activos de El Volcan, considerándose como una posible ruta de flujo.



En la carta geológica de San Antonio se muestran cuencas aledañas, donde hay fallas distribuidas a lo largo del sitio de estudio hasta zonas con afloramiento de carbonatos de la edad de 120Ma, correspondiente al proceso estructural de formación del travertino y las edades del carbonato original, por lo que la falla Prieta es una de las posibles rutas de flujo para las formaciones de carbonato de la zona El Mármol.

Conclusiones

Agua de manantial:

- 1) Agua dulce con bajo contenido de STD no relacionada con depósitos de tufa o travertino.
- 2) Agua con alto contenido de STD relacionado con la formación de montículo de tufa.

La máxima temperatura a la que viajaron estos fluidos después de la recarga es de 3000 m. La zona de recarga estimada fue de 800 m. y corresponde la elevación de la zona sur todo dentro de la cuenca Santa Clara y la subcuenca del arroyo Agua Dulce.

Depósitos de paleomanantiales (tufa y travertino):

Algunos montículos de tufa están siendo formados actualmente por lo que se infiere que las mismas rutas de flujo activas actualmente dieron origen a las tufas de 33Ka a 57Ka.

Esta ruta de flujo implica infiltración hasta un m.

El depósito de horizontes de travertinos tiene un control estructural. Por otro lado, la edad de los carbonatos que ahora forman travertino es de 120Ma, edad que coincide con los carbonatos contenidos en la formación Alisitos por lo que se infiere que dicha formación dio origen a estos depósitos en un evento estructural ocurrido hace 125Ma y que transportó los fluidos a través de fallas como La Prieta.

Referencias Bibliográficas

- Andrews, J.E., R. Riding, P.F. Dennis, 1993. Stable isotopic compositions of Recent freshwater cyanobacterial carbonates from the British Isles: local and regional environmental controls. *Sedimentology* 40: 303-314.
- Andrews, J.E., R. Riding, P.F. Dennis, 1997. The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeocol.* 129: 171-189.
- BGC Berkeley Geochronology Center: Kenneth R. Ludwig, (Consultado Noviembre/2012) ISOPLOT by Kenneth R. Ludwig, http://www.bgc.org/people/each_person/ludwig_k.html
- Bischof J.L., R.J. Rosenbauer, A. Travoso, H. deLumley, 1988, A test of uranium-series dating fossil tooth enamel: results from tournal cave, france. *Applied geochemistry* 3(2): 145-151.
- Blyth, A. J., Baker, A., Collins, M. J., Penkman, K. E. H., Gilmour, M. a., Moss, J. S., Genty, D., et al. (2008). Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy. *Quaternary Science Reviews*, 27(9-10), 905–921. doi:10.1016/j.quascirev.2008.02.002
- Clark I.D. and P. Fritz. Environmental isotopes in hydrology. Lewis Publishers 1977 New York city, 340 p.
- Cook P. and A.L. Herczeg. Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer academic Publishers, 199, Nowerll, Mass, 529 p.
- Coplen, T.B., 1988. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology* 72: 293-297.
- Crowley, T. J. (2000). Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years. *Science*, 289 (5477), 270–277. doi:10.1126/science.289.5477.270
- Domínguez-Villar, D., Vázquez-Navarro, J. a., Cheng, H., & Edwards, R. L. (2011). Freshwater tufa record from Spain supports evidence for the past interglacial being wetter than the Holocene in the Mediterranean region. *Global and Planetary Change*, 77(3-4), 129–141. doi:10.1016/j.gloplacha.2011.04.006
- Eptsein S. y T.K. Mayeda. 1953. Variations in the 18°/16) ration in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica acta* 4 : 213-224.
- Ford, T. D., & Pedley, H. M. (1996). A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews*, 41(3-4), 117–175. doi:10.1016/S0012-8252(96)00030-X
- Gehre M. R. Hoefling, P. Kowski, 1996 sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Analytical chemistry* 68: 4414-4417
- Kampschulte A. P. Bruckschen, H. Strauss, 2001. The sulphur isotopic composition of trace sulphates in Carboniferous brachiopods: implications for coeval seawater, correlation with other geochemical cycles and isotope stratigraphy. *Chemical Geology* 175 (1,2): 149-173

- Mahan, S. a., Miller, D. M., Menges, C. M., & Yount, J. C. (2007). Late Quaternary stratigraphy and luminescence geochronology of the northeastern Mojave Desert. *Quaternary International*, 166(1), 61–78. doi:10.1016/j.quaint.2006.12.010
- McCrea, J.M., 1950 On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperatures scale. *Journal of physical chemistry* 18: 849-857.
- Miner R.E., S.T. Nelson , D.G. Tingey, M.T. Murrell, 2007. Using Fossil spring deposits in death valley region thesis, Brigham Young University, 2004, Provo, UT.
- Miner R.E. The response of an arid ground water system to climate change, Tecopa Valley, California. MS thesis, Brigham Young University, 2004, Provo, UT.
- Pigati, J. S., Bright, J. E., Shanahan, T. M., & Mahan, S. a. (2009). Late Pleistocene paleohydrology near the boundary of the Sonoran and Chihuahuan Deserts, southeastern Arizona, USA. *Quaternary Science Reviews*, 28(3-4), 286–300. doi:10.1016/j.quascirev.2008.09.022
- Petit, J.R., et al., 2001, Vostok Ice Core Data for 420,000 Years, IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology Data Contribution Series #2001-076. NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA. ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/icecore/antarctica/vostok/deutnat.txt.
- Nelson, S.T., 2000, A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of Water Samples Analyzed by Continuous Flow Methods: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 14, p. 1044-1046.
- Quade, J., M.D. Mifflin, W.L. Praft, W. McCoy, L. Burckle, 1955. Fossil Spring deposits in the southern great basin and their implication for changes in water-table levels near Yucca Mountain, Nevada During Quaternary.
- Rosanski. K. L. Araguas- AraguasR. Gonfiantini, 1993 Isotopic patterns in modern global precipitation. Climatic change in continental isotopic records. *Amer. Geophys. Union. Geophysical Monograph* 78: 1-36-
- Stead, F.W., 1963, Tritium distribution in groundwater around large underground fusion explosions, *Science*, 142 (3596), pp.1163-1165.
- Teran Ortega, L.A y A. Gonzalez Gallegos. Informe de la visita de reconocimiento a los bancos de travertino localizados en el ejido revolución, municipio de Ensenada, Baja California. Consejo de recursos minerales, Subdireccion de Promocion y asistencia Tecnica, Generacia de asistencia a la Minería, oficina regional Baja California Sur, 1997, 45 pp.
- Valero Garcés, B. L., Moreno, a., Navas, a., Mata, P., Machín, J., Delgado Huertas, a., González Sampéris, P., et al. (2008). The Taravilla lake and tufa deposits (Central Iberian Range, Spain) as palaeohydrological and palaeoclimatic indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 259(2-3), 136–156. doi:10.1016/j.palaeo.2007.10.004