

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"**

**ELEMENTOS TRAZA (Cd, Cu, Pb y Zn) Y
ANIONES (CLORUROS, BROMUROS Y
FLUORUROS) EN LA FOSA DE GUAYMAS,
GOLFO DE CALIFORNIA: ESPECIACION
Y CONCENTRACION.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
B I O L O G O
P R E S E N T A :
JESUS LLERANDI DAMIAN

Director de tesis: M. en C. J. Alejandro Baeza Reyes

MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
ANTECEDENTES	4
I. VENTILAS HIDROTHERMALES	4
1.1 Importancia de las ventilas hidrotermales.	5
1.2 Características de las ventilas hidrotermales.	6
1.2.1 Características geológicas	7
1.2.2 Características fisico-químicas.	9
1.2.3 Características biológicas.	10
II. METALES TRAZA	15
2.1 Interacción de los elementos traza con los organismos marinos.	19
2.2 Especiación.	21
2.2.1. Especies particuladas.	21
2.2.2. Especies disueltas.	22
2.2.3. Especies inorgánicas disueltas en el agua de mar.	23
2.2.4. Complejos orgánicos de metales traza en el agua de mar	24
III VOLTAMPEROMETRIA	26
IV AREA DE ESTUDIO	33
4.1. Golfo de California	33
4.2. Ventilas hidrotermales en la Cuenca de Guaymas.	36
METODO	42
I MUESTREO	42
II TRABAJO DE LABORATORIO	42
2.1 Análisis por redisolución anódica.	42
2.1.1. Proceso I	42
2.1.2. Proceso II	43
2.1.3. Proceso III	44
2.2 Análisis de aniones.	45
2.2.1. Fluoruros.	45
2.2.2. Cloruros.	46
2.2.3. Bromuros	46
III MANEJO DE DATOS	46
3.1 Análisis de redisolución anódica.	46
3.2 Análisis de aniones.	47
3.3 Ejemplificación de manejo de datos.	48
RESULTADOS	60
I. TABLAS DE CONCENTRACIONES	60
II. GRAFICAS	63
DISCUSION DE RESULTADOS	74
CONCLUSIONES	80
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	82
APENDICE	86

RESUMEN.

ELEMENTOS TRAZA (Cd, Cu, Pb Y Zn) Y ANIONES (CLORUROS, BROMUROS Y FLUORUROS) EN LA FOSA DE GUAYMAS, GOLFO DE CALIFORNIA: CONCENTRACION Y ESPECIACION.

Se analizaron seis muestras a distintas profundidades, en la Cuenca de Guaymas, determinándose la concentración de cuatro metales traza (Cd, Cu, Pb y Zn) y sus especies químicas, por voltamperometría de redisolución anódica; así como la concentración de tres aniones (Cloruros, Bromuros y Fluoruros) por electrodo selectivo. Los resultados de estos análisis se compararon con otros trabajos realizados con agua de mar; observándose que los valores de las muestras fueron significativamente superiores en la mayoría de los casos para los metales traza y para los aniones fueron similares.

Estas concentraciones altas de metales pueden ayudar a inferir que los elementos químicos que emanan de las ventilas hidrotermales influyen determinantemente en la existencia de comunidades biológicas, que tienen su soporte en las bacterias quimiosintéticas. También se comparan las especies químicas y se analiza su predominancia en las diferentes profundidades.

INTRODUCCION

Este trabajo se realizó en colaboración entre el anexo de posgrado del Laboratorio de Electroquímica Análítica y el Laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

Las muestras analizadas en este trabajo fueron obtenidas en inmersiones del sumergible "ALVIN" (perteneciente al Instituto Oceanográfico Woods Hole de USA) en una zona de ventilas hidrotermales, en la Cuenca de Guaymas en donde existen comunidades abundantes de organismos que se encuentran en contacto directo con estas chimeneas, y por lo tanto con sus emanaciones.

El presente es un trabajo inicial, para conocer las concentraciones de algunos metales traza y aniones en estos sitios; por lo tanto es un trabajo descriptivo y comparativo, que plantea los siguientes objetivos:

Objetivo general:

Determinar la concentración de los principales metales traza y de aniones, que rodean a las chimeneas hidrotermales (en la fosa de Guaymas) y comparar su presencia con otros estudios realizados en zonas similares y en el mar profundo.

Objetivos particulares:

a) Conocer la concentración de cuatro metales traza (Cd, Cu, Pb y Zn) determinados por polarografía de redisolución anódica.

b) Conocer la concentración de tres aniones (F^- , Cl^- y Br^-) determinados por electrodo selectivo.

c) Comparar las concentraciones de metales traza obtenidas con los valores de otros estudios.

d) Comparar las concentraciones, obtenidas de los aniones con otros resultados de estudios anteriores.

Este trabajo además de mostrar las concentraciones de distintos elementos en las chimeneas hidrotermales en la fosa de Guaymas pueden servir como base para iniciar estudios más concretos de como influyen estos elementos en la existencia de comunidades de ciertos organismos. y cómo un método analítico, como lo es la voltamperometría puede servir en este tipo de trabajos.

Este trabajo es parte de todo un estudio interdisciplinario y servirá como base para la elaboración de otros trabajos, con base en los resultados obtenidos. Ya que las concentraciones obtenidas sirvan para inferir, por ejemplo qué es lo que esta sucediendo con los organismos que se desarrollan en y alrededor de las ventilas hidrotermales; es decir si por ejemplo estas concentraciones van a beneficiar a las bacterias quimiosintéticas, y si estas a su vez van a crear una base de la cadena trófica que beneficie a todas las comunidades existentes en estos sitios. Además de varios aspectos más que se podrán inferir y comprobar con otros estudios de seguimiento.

ANTECEDENTES

I. VENTILAS HIDROTERMALES.

Las ventilas hidrotermales se descubrieron en 1977 como resultado de las investigaciones realizadas en la Dorsal de las Galápagos, esto significó el inicio de numerosos estudios interdisciplinarios en diferentes sitios donde se observa dispersión del piso marino (Ballard, 1984); en los centros de expansión del piso oceánico se presentan fenómenos hidrotermales como una de las manifestaciones más interesantes de la tectónica de placas (en términos de tectónica de placas, un centro de expansión es un límite de una placa divergente, donde se da lugar un rompimiento de corteza oceánica debido a tensiones (Rona, 1982)).

El interés sobre las ventilas consistió en aumentar la comprensión de los procesos tectónicos responsables de la formación del nuevo piso oceánico, en la Cordillera Meso-oceánica del Pacífico Oriental (Ballard, 1984). En esta expedición por primera vez se observó una comunidad de organismos bentónicos de tamaño y abundancia insólitos, que viven alrededor de las ventilas hidrotermales. Tal hecho propició una búsqueda más intensa de localidades donde se presenta ese fenómeno. Además este descubrimiento incrementó la información sobre las características del piso marino a lo largo de las grandes cordilleras Meso-oceánicas y también sobre la ecología y evolución de los sistemas vivos que habitan a grandes profundidades.

Debido a que estos sistemas complejos, presentan características geológicas, físico-químicas y biológicas muy particulares (Soto y Molina-Cruz, 1986), se han llevado a cabo numerosas investigaciones, en diversas ramas de la ciencia, por ejemplo: geológicas, geoquímicas, bioquímicas, fisiológicas, químicas, ecológicas, etc.

1.1. IMPORTANCIA DE LAS VENTILAS HIDROTERMALES.

Las ventilas y los constituyentes químicos asociados proveen una fuente de energía para las bacterias quimiosintéticas, las cuales, a su vez, son los productores primarios que sostienen las exuberantes comunidades biológicas en los sitios hidrotermales. Además son una fuente importante de sedimentos y nódulos ricos en metales que cubren el piso oceánico; por consiguiente, también pudieron serlo de muchos depósitos minerales valiosos que se encuentran actualmente en los continentes debido a movimientos de las "placas tectónicas".

El contenido químico de los fluidos hidrotermales contribuye, aunque localmente y en baja proporción (aproximadamente 10%) a la composición química de los océanos y de los sedimentos del piso oceánico (Lutz, 1985).

Las comunidades de las ventilas hidrotermales son interesantes principalmente por lo siguiente: usan la energía geotermal como fuente principal para la producción primaria; se han encontrado muchas familias nuevas de animales y diferentes tipos de microorganismos (Grassle, 1986); y se han descubierto procesos fisiológicos y bioquímicos en animales con simbiosis bacterianas; se ha observado que los animales de estos sitios tienen tasas de metabolismo, crecimiento y reproducción que contrasta con respecto a animales de otros sitios de mar profundo, y por interacción de especies que se da, en un sistema basado en bacterias. Estas comunidades ocupan puntos discretos, separados por grandes distancias a lo largo de sistemas de cordilleras que envuelven al globo.

Estudios iniciales de genética de poblaciones, en algunas especies, indican poblaciones bien definidas conectadas por dispersión pasiva de larvas. Estos hallazgos sugieren que los oasis de ventilas hidrotermales son excelente material para estudios de ecología, genética, evolución y zoogeografía (Ayala 1982).

El descubrimiento de fuentes calientes, ricas en metales en los centros de dispersión del piso oceánico, permiten conocer los procesos que han dado lugar a las formaciones de muchos depósitos hidrotermales antiguos encontrados ahora en tierra. Además estos sitios son laboratorios naturales en donde los procesos de formación de minerales pueden ser observados directamente (Rona, 1982). Los grupos de organismos que han sido reconocidos y estudiados en las ventilas son: bacterias, poganóforos, anélidos, poliquetos, moluscos, bivalvos y crustáceos decápodos (Soto y Molina Cruz, 1986).

Estudios experimentales sobre la alteración de rocas y formación de minerales a partir de fuentes hidrotermales han sido realizados en estos sitios. Su mecanismo de formación se debe a percolación de aguas superficiales a través de fracturas o fisuras que alcanzan la vecindad de las cámaras magmáticas.

El fluido caliente asciende por otros canales para ser eruptado como agua caliente y vapor en las fuentes hidrotermales y geisers respectivamente. De esta manera cuando el agua caliente, que contiene una cantidad considerable de metales disueltos, alcanza la superficie y se enfría provoca la precipitación de los minerales. Los sulfuros plimetálicos son parte de una serie de depósitos minerales formados a partir de soluciones calientes, es decir, por soluciones hidrotermales en los centros de expansión del piso oceánico (Rona, 1978, 1982) (Fig.1).

1.2. CARACTERISTICAS DE LAS VENTILAS HIDROTERMALES.

Los depósitos hidrotermales están distribuidos ampliamente en el océano mundial y estos se presentan tanto en el océano abierto como en cuencas oceánicas. Sin embargo, la información en este sentido es limitada y ha sido obtenida diseminadamente de tal manera que la ocurrencia mundial no es bien conocida, excepto para los sitios prototipo probados como son: la Cuenca Atlantis II en el mar rojo; La Trinchera de las Galápagos; Dorsales de la Cordillera del Pacífico Este en 13°S y 21°N; la Cuenca de Guaymas, etc. (Batiza, 1985).

Las ventilas hidrotermales se manifiestan generalmente, como un flujo en forma de chorro, el que se deposita a su alrededor principalmente, como compuestos de sulfuros polimetálicos de fierro y manganeso, que constituyen montículos de sedimentos. Dichos minerales se precipitan progresivamente, formando estructuras espirales parecidas a chimeneas y cuya altura fluctúa entre 1 y 5 m (fig. 1)

Los depósitos hidrotermales están influenciados por una gran variedad de factores que actúan modificando su estructura, tanto interna como externa, entre ellos se puede mencionar: La tasa de sedimentación, tasa de expansión, profundidad, columna sedimentaria, tipo de roca de interacción, temperatura de fluidos, corrientes de fondo, etc.; y de acuerdo a lo anterior se van a clasificar los diversos tipos de depósitos hidrotermales (Rona 1985). Desde el punto de vista morfológico y composicional existen clasificaciones basadas en observaciones directas con sumergibles y cámaras submarinas. Dentro de este contexto se pueden mencionar dos grandes grupos: los montículos (mounds) y las chimeneas y espiras hidrotermales. (Peter, 1986).

Una característica notable de los montículos (mounds) hidrotermalmente activos es la existencia de varias formas de vida, como los cangrejos, bivalvos, anémonas y principalmente anélidos que forman ostras superficiales con sus habitáculos.

1.2.1. Características geológicas.

Las cordilleras Meso-oceánicas son porciones del piso oceánico, en donde las emanaciones del magma proveniente del manto forman una nueva corteza oceánica. Después de que la nueva corteza se enfría, se desarrollan grietas y fisuras en la roca basáltica (magma solidificado) durante el proceso distensivo continuo de las cordilleras. El agua de mar fría penetra y se filtra a profundidades de varios kilómetros a través de estas aberturas y se calienta por contacto con la roca alcanzando temperaturas de hasta 400°C; se vuelve más ligera y emana a través de las aberturas a lo largo de la cordillera (Lutz y Hessler, 1983).

El principal mecanismo de formación que tiene lugar en tales depósitos está relacionado directamente con el fenómeno mismo, es decir, que para poder entender la génesis y evolución de los depósitos es necesario comprender primeramente la causa.

Flujos de agua caliente y materiales son eyectados al fondo del océano, contribuyendo así a las pérdidas de calor global por conducción y convección. En términos de balance energético se puede decir que estos fenómenos obedecen a descargas o liberaciones de energía que están acumuladas en el interior de la tierra, (cámaras magmáticas) y que al encontrar por donde disiparse estas fluyen hacia zonas de menor energía.

A grandes rasgos el mecanismo que impera en la formación de los depósitos hidrotermales son producto de la percolación de agua de mar fría a través de rocas fracturadas permeables o fallas, que al alcanzar las vecindades de las cámaras magmáticas, interacciona con las rocas adyacentes enriqueciéndose en metales, para ser posteriormente, eructados al piso oceánico provocándose la precipitación de minerales al contacto con las aguas frías (Rona, 1982). (fig.1). Debido a que la emanación al escapar del fondo del mar forma un rasgo morfológico parecido a una ventila o una chimenea, este fenómeno recibe el nombre de ventilas o chimeneas hidrotermales (Lutz y Hessler, 1983). En las ventilas hidrotermales, la circulación de soluciones acuosas calientes induce intercambios químicos y térmicos entre el océano y la corteza oceánica: Ciertos elementos y compuestos como el magnesio y los sulfuros son removidos del agua y transferidos a la corteza.

Otros elementos como el litio, el potasio, el calcio, el bario y los metales como el cobre, el hierro, el magnesio y el zinc son disueltos de la corteza y transferidos al agua de mar circulante, volviéndola una solución rica en metales. En esta solución se forman sulfuros, hidróxidos y silicatos de hierro y manganeso que posteriormente se precipitan y por lo tanto, las áreas de chimeneas hidrotermales, se caracterizan por presentar temperaturas y concentraciones de minerales mayores a las del resto de las profundidades submarinas (Rona, 1982).

1.2.2. Características Fisico-químicas.

Cuando el agua de mar pasa a través de los sistemas hidrotermales, algunos de sus iones, como el calcio, el magnesio y los sulfuros se precipitan, mientras que otras reaccionan con la roca basáltica caliente en la capa exterior de la corteza, para producir precipitados minerales y una solución hidrotermal metalífera ácida (pH = 3).

Una reacción de gran importancia para los sistemas biológicos, es la del sulfato del agua de mar circundante con el fierro en la roca, para producir grandes cantidades de ácido sulfhídrico y óxido de fierro. Estos elementos y compuestos, son transportados hacia el exterior con el agua caliente, la cual se enfría y se mezcla con el agua circundante, resultando una precipitación de sulfuros metálicos y sulfuros de calcio. Tanto en la superficie del piso marino o en la capa subsuperficial, en donde ocurre una considerable mezcla con la aguas circundantes antes de llegar al piso oceánico.

Además de las chimeneas se ha observado que hay fisuras que emiten fluidos muy diluidos y cuya temperatura es de unas pocas decenas de grados. Esta agua es poco turbia, como resultado de su diferente índice de refracción respecto al agua de mar circundante (Ayala, 1992).

A pesar de que la composición de estos fluidos es similar a los diferentes sitios de actividad hidrotermal, se observan diferencias tangibles entre un lugar y otro (Grassle, 1986). Inclusive cada sistema hidrotermal puede representar un habitat único para el crecimiento y producción de microorganismos y macrofauna parecida. Consecuentemente, cada ventila individual puede variar substancialmente de acuerdo a la temperatura del agua que sale entre 2.5 a 350°C, contenido de oxígeno de 0 a 500 µM, concentración de sulfatos de 0 a 1 mM, biomasa microbiana, actividad metabólica y producción potencial de carbón (Karl, 1985).

1.2.3. Características biológicas.

Estos ambientes se caracterizan por la presencia de una auténtica comunidad constituida por organismos de talla y morfología características, formando colonias exuberantes alrededor de las fuentes termales; este hecho contrasta de manera notoria con el aspecto casi desértico de los grandes fondos marinos; la presencia de estas comunidades en los sistemas hidrotermales causó gran interés entre los científicos, debido a que las condiciones ambientales son muy particulares: ausencia de luz, temperaturas aproximadas a los 2°C, presiones mayores a 1000 bares, y emanaciones de fluidos calientes y generalmente tóxicos para los organismos (ácido sulfhídrico).

En los ambientes de mar profundo, las poblaciones presentan valores bajos de densidad y biomasa, además de que los procesos metabólicos, como crecimiento y colonización, son lentos comparados con los ecosistemas de poca profundidad. En contraste, los organismos de ventilas hidrotermales, que están en ambientes restringidos e inestables presentan altos valores de densidad y biomasa, baja densidad específica y rápida tasa de crecimiento y metabolismo.

Estas comunidades formadas por grandes gusanos, almejas, cangrejos, mejillones, etc., presentan un modo de alimentación que depende de la formación de compuestos orgánicos a partir de la actividad quimiosintética de bacterias sulfurosas, capaces de obtener energía química a partir de la oxidación de ácido sulfhídrico. En la quimiosíntesis, la energía liberada a partir de la oxidación química de ciertos compuestos, como aquellos a base de sulfuros (H_2S , S_2O_3) es usada por las bacterias para reducir el bióxido de carbono a carbono orgánico (Ayala Lopez, 1982). En los sistemas hidrotermales se han conocido por lo menos 3 diferentes comunidades microbianas:

a) Poblaciones de vida libre, que probablemente viven dentro de las aguas calientes de la ventila y que por consiguiente están asociadas con los fluidos que son descargados (Ruby y Jannasch, 1982).

b) Carpetas bacterianas, creciendo en las superficies expuestas a las plumas (Jannasch y Wirsen, 1981).

c) Asociaciones simbióticas de microorganismos y animales de las ventilas hidrotermales, como gusanos vestimentíferos, almejas gigantes y poliquetos.

Las bacterias proveen de alimento a la densa población de animales de estos sistemas, a partir de la utilización de la energía geotérmica.

En algunos casos, la relación es más estrecha, ya que se ha encontrado una relación simbiótica entre algunos de los organismos de las ventilas hidrotermales (*Riftia*, *Calyptogenia* y mejillones) con las bacterias quimiosintéticas. Aproximadamente el 75 % de la biomasa de las ventilas hidrotermales está formada por taxa con bacterias quimioautotróficas en simbiosis (Grassle, 1985). Este tipo de comunidades, cuya base de la cadena alimenticia es la actividad quimiosintética de las bacterias, es muy interesante porque no depende de la fotosíntesis, sino de fenómenos comparables.

Del mismo modo que la luz y la fotosíntesis determinan la presencia y abundancia de vida en los continentes y en las aguas superficiales, la disponibilidad de ciertas fuentes de energía inorgánica y la quimiosíntesis controlan la abundancia de poblaciones en las ventilas hidrotermales de mar profundo (Jannasch, 1984).

A pesar que el descubrimiento de la quimiosíntesis tuvo lugar hace 100 años, no se había encontrado que este proceso, contribuyera de manera importante a la producción primaria de algún sitio de la biosfera; sin embargo, con el estudio de la tectónica de placas y dispersión del piso marino, se descubrió que esta quimiosíntesis microbiana puede, de hecho, proveer el soporte primario para ecosistemas completos, como es el caso de los que se encuentran asociados a las ventilas hidrotermales (Jannasch y Wirsen, 1985).

El estudio de estas comunidades en diferentes zonas de actividad hidrotermal, se ha definido que tienen en común cinco características fundamentales:

- 1) Poseen una riqueza considerable (biomasa).
- 2) Están estrechamente relacionadas con la presencia de los fluidos hidrotermales. Las áreas de distribución de las especies forman como una serie de aureolas concéntricas al rededor de las fuentes, en función a su tolerancia a la temperatura y a las características químicas de los fluidos.

A una decena de metros de las fuentes vuelve a presentarse el aspecto casi desértico del fondo oceánico. La existencia de "cementarios" de conchas de bivalvos en zonas en las que la actividad de las ventilas ha cesado, parece confirmar que la supervivencia de las especies no es posible en ausencia de actividad hidrotermal.

3) Están constituidas por especies frecuentemente nuevas para la ciencia y son de gran tamaño en relación a algunas formas filogenéticamente próximas. Estas especies pertenecen por lo general a grupos actuales conocidos, aunque se han descubierto ejemplos de "fósiles vivientes" u "organismos pancrónicos".

4) La diversidad específica es relativamente baja, más baja que la que encontramos en poblaciones habituales a esas profundidades. En general se acepta que una baja diversidad específica revela un ecosistema joven, capaz de elevar su producción aunque esté sometido a condiciones físico-químicas fluctuantes.

5) En los diferentes sitios de actividad hidrotermal, la composición faunística de las poblaciones es relativamente la misma.

Los organismos que habitan los sistemas hidrotermales han adoptado ciertas estrategias de adaptación de tipo anatómico, trófico, fisiológico, bioquímico y conductual que les han permitido colonizar en forma exitosa estas áreas. Un ejemplo de esto es el gusano *Riftia pachyptila*, desprovisto de aparato digestivo y que puede anclarse hasta dos metros de largo y varios

centímetros de diámetro. Este gusano se distribuye al rededor de las ventilas de agua termal de baja temperatura (20-30°C) y tiene una relación simbiótica con bacterias sulfuro-oxidativas alojadas en los tejidos (trofosoma).

La función que desempeñan las bacterias es análoga a la de las algas zooxantelas que contienen los tejidos de los corales hermatípicos en arrecifes coralinos. Además, contiene una proteína de alto peso molecular, similar a la hemoglobina, que parece ser capaz de combinarse con grandes cantidades de sulfuros; protegiéndose así, la acción de éstos sobre las enzimas de las cadenas respiratorias. Presentan además un sistema periférico de defensa contra la toxicidad de los sulfuros (Molina-Cruz y Ayala-Lopez, 1988).

La almeja gigante *Calyptogena magnifica*, alojan bacterias simbióticas en sus branquias y al parecer también presentan un sistema periférico de defensa (Somero, 1984). Esta especie vive asociada al chorro de agua caliente debido a que necesita estar expuesta a agua suficientemente rica en sulfatos para soportar la producción primaria de las bacterias simbiotes. El hecho de encontrar fauna similar en diferentes sitios de actividad hidrotermal, muy alejados entre sí, implica alguna estrategia reproductiva y de dispersión de las especies que asegure la colonización de nuevas fuentes hidrotermales. A este respecto, los estudios sobre las conchas de mejillones, llegaron a la conclusión de que éstos presentan estadios larvarios planctónicos capaces de dispersarse a grandes distancias. Las investigaciones han demostrado que dichas larvas son capaces de permanecer en la columna de agua por periodos de varias semanas o varios meses (Lutz et al. 1980).

La velocidad de las corrientes abisales observadas en un sitio 50m arriba del dorsal del Pacifico Oriental fué de 18 cm/seg. Otras mediciones en profundidades comparables en el Pacifico fueron tan altas como 33 cm/seg. Asumiendo una existencia planctónica de varias semanas o meses, dichas corrientes son capaces de dispersar las larvas cientos o miles de kilómetros (Lutz et al, 1983).

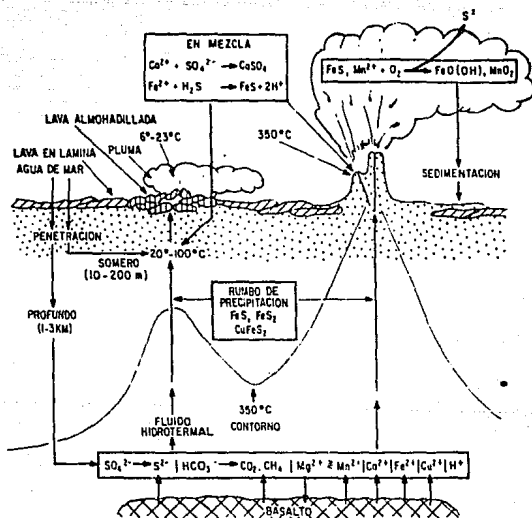


FIGURA 1. Diagrama que muestra el proceso químico inorgánico que ocurre en sitios de Ventilas Hidrotermales (Jannasch y Moolt, 1983).

II. METALES TRAZA.

Los metales pesados se presentan en los sedimentos y se asocian con las diferentes fases geoquímicas existentes en todos los ambientes terrestres y marinos; saber la distribución que guardan estos metales ayudará a conocer su origen y a detectar a aquellos potencialmente capaces de ser liberados al ambiente circundante (Vetter, 1978).

Todos los elementos encontrados en las rocas de la corteza terrestre están probablemente en los sedimentos del mar profundo, aunque no todos hayan sido hasta ahora identificados. Por otro lado la mayor parte de los elementos más abundantes están presentes en una concentración similar a los que se localizan en sedimentos del mar profundo, siendo un conjunto de elementos traza característicos; Las arcillas del mar profundo están constituidas principalmente por granos finos litogénicos o hidrogénicos secundarios, y partículas de origen continental y de vulcanismo submarino; las arcillas son depositadas con una tasa lenta, y a menudo tienen fases hidrogénicas primarias tales como los nódulos de ferro-manganeso, los cuales son ricos en metales traza.

En contraste los carbonatos del mar profundo, son depositados con una tasa relativamente rápida, contienen una cantidad significativa de material calcáreo de conchas; todo este material se produce dentro del medio ambiente marino, y tiene un contenido relativamente bajo de la mayor parte de los elementos traza (Riley, 1989).

Los principales elementos que componen las sales disueltas en el agua de mar son relativamente pocas; en todos los efectos prácticos podemos considerar el agua de mar como una solución de proporciones constantes de cloruro de sodio, cloruro de potasio y bicarbonato de calcio; conjuntamente con algunos otros elementos, este grupo representa alrededor del 12% del número total de elementos químicos que se presentan naturalmente en el agua de mar.

El 88% restante figura en cantidades tan pequeñas que resulta difícil su determinación con técnicas analíticas sencillas. Estos elementos llamados por su escasas metales traza, tienen concentraciones que varían entre un nivel máximo de varias partes por millón a menos de una parte en diez billones (Riley, et.al., 1982).

Los metales traza desde el punto de vista de su función biológica se pueden clasificar en esenciales y no esenciales. Los esenciales (zinc, cobre, magnesio, manganeso y fierro), aunque benéficos, pueden ser tóxicos para el hombre y la biota en general cuando el nivel de concentración requerido para una respuesta nutricional correcta es excedido. Los no esenciales (mercurio, cadmio, plata, cromo, aluminio y plomo) son aún más tóxicos a concentraciones menores que las esenciales. Estos elementos esenciales y no esenciales se encuentran distribuidos en la atmósfera, agua y corteza terrestre, y son movilizados tanto por mecanismos naturales (erosión, vulcanismo, etc.) como por mecanismos antropogénicos (desechos industriales, domésticos, así como por la utilización de combustibles fósiles) (Vetter, 1978).

La observación predominante con respecto a la química de los metales traza del agua de mar, es que la concentración de una gran parte de estos elementos son, por cierto, mucho menores que las que serían de esperarse si los océanos estuvieran saturados con ellos, es decir de los pocos elementos cuyas concentraciones se acercan a la de la saturación.

En mar abierto, el tiempo que tardan para atravesar el agua hasta llegar al fondo del mar es breve. El agua de mar normal, por su concentración, aumenta los niveles de concentración previsible de ciertos metales (Riley, 1969).

Con el objeto de diferenciar las formas químicas o el modo de asociarse de los metales pesados en los sedimentos pelágicos, se han realizado diversos métodos que incluyen por un lado a los modelos, y por otro lado a las extracciones selectivas.

Sin embargo, más recientemente se han propuesto y probado algunos esquemas de extracción secuencial con el fin de averiguar específicamente la asociación de los metales pesados con una serie de fases geoquímicas operacionales definidas como sigue:

- 1) Fase intercambiable y/o iones adsorbidos.
- 2) Fase oxidable o metales asociados a materia orgánica y sulfuros.
- 3) Fase asociada a carbonatos.
- 4) Fase reducible o metales asociados a óxidos de hierro y manganeso.
- 5) Fase residual ó litogénica. Existen ciertas limitaciones en su utilización que demeritan en cierto grado de validez; en estudios sobre biodisponibilidad y contaminación.

En términos generales se puede decir que los problemas se presentan a tres niveles:

1) Reproducibilidad e interpretación.

Una de las principales limitaciones que se presentan en este sentido es la capacidad de las técnicas de extracción para simular los procesos naturales (reacciones lentas con reactivos débiles). Es decir para el caso de extracciones en organismos se da la problemática de poder relacionar el índice de biodisponibilidad:

$$(i_{\text{biodisponibilidad}} = \langle M^0 \rangle_{\text{organismo}} / \langle M^0 \rangle_{\text{sedimento ingerido}})$$

Con la cantidad del elemento lixiviado ó extraído. Sin embargo esto no refleja del todo la calidad del reactivo en cuanto a eficiencia de extracción se refiere, ya que no se consideran los procesos de desintoxicación (excreción, asimilación, etc.).

Por otra parte se tiene el problema de las interpretaciones de los resultados, ya que un elemento puede tener más de una forma de asociarse (por ejemplo los radionúclidos), y la respuesta de este frente a un reactivo dado dependerá de las propiedades químicas más que de su asociación mineralógica (Martín, et al., 1987).

2) Problemas operacionales.

El pretratamiento de la muestra y su conservación constituyen unos de los problemas más importantes desde el punto de vista operacional y desafortunadamente hoy en día no existe ninguna técnica de preservación satisfactoria para todos los metales en todas las fases (Martin, et al., 1987).

3) Extracción química.

La consideración básica de las técnicas de extracción selectiva es que el reactivo destruya selectivamente una fase específica sin solubilizar otra (reactivos específicos). Esta situación en la mayoría de los casos es poco controlable y es en gran medida fuente de poca confiabilidad en las determinaciones. Dependiendo de la selectividad del reactivo se podrán controlar las reacciones secundarias que se llevan a cabo, son las reacciones de readsorción o la formación de nuevos compuestos, por otra parte si el reactivo es poco selectivo puede provocar contaminación de la muestra o interferencia de flama en el análisis por adsorción atómica.

El sistema marino profundo se caracteriza por sus bajas temperaturas (4°C), sus diferentes presiones hidrostáticas (por arriba de las 1000 at.) y su bajo contenido de materia orgánica. Debido a estos últimos factores, se considera al océano abierto como una región ultra-oligotrófica. La ocurrencia y densidad poblacional de las bacterias marinas son afectadas por asociaciones con otros organismos, agrogaciones y adherencias a partículas, así como por la temperatura y salinidad.

A pesar de las características que se encuentran presentes en el océano abierto, existen microorganismos capaces de reproducirse y metabolizar en condiciones de altas presiones hidrostáticas, bajas temperaturas y las condiciones de salinidad existentes. La materia orgánica particulada hidrolizada se considera un buen sustrato para las bacterias, ya que ésta presenta proteínas refractarias que son convertidas lentamente en biomasa bacteriana. Esta capacidad de las bacterias para colonizar los detritus produce una fuente de alimento rico en nitrógeno para los organismos detritívoros (Morita, 1980).

2.1. Interacción de los elementos traza con los organismos marinos.

Las células vivas son capaces de tomar elementos de la solución contra un gradiente de concentración. Esto es bien demostrado por los organismos marinos, muchos de los cuales contienen elementos traza a concentraciones tan altas como 10^6 veces su concentración en el agua de mar. La concentración de los elementos traza en los organismos marinos ha sido ratificada por los siguientes puntos:

- a) El cloro es casi en su totalidad desechado.
- b) Na, Mg, Br, F y S tienen un factor de concentración del orden de 1;
- c) Otros elementos (con excepción de gases nobles) están fuertemente concentrados en los tejidos vivos;
- d) El orden de afinidad de los cationes para los organismos es elementos con $4+$ y $3+$ > metales de transición con $2+$ > los metales del grupo IIA con $2+$ > los metales del grupo I con $1+$. El orden de afinidad del plancton y las algas pardas para los grupos con $4+$ y $3+$ y para los metales de transición con $2+$ es un poco diferente.
- e) En general, los elementos pesados en un grupo particular de la tabla periódica son admitidos más fuertemente que los ligeros.
- f) La afinidad para los aniones se incrementa con el aumento de la carga iónica, y en especies afines, con el incremento del peso atómico del átomo central, especialmente.

Generalmente los organismos inferiores concentran los elementos traza más fuertemente que los superiores. La fuerza para concentrar un elemento particular o un grupo de elementos es a menudo un atributo de una familia especial de organismos o también de una especie en particular.

Muchos organismos, en especial los que se alimentan por filtración, son capaces de satisfacer sus requerimientos de metales traza por quelación de los metales adsorbidos presentes sobre la materia particulada marina. La habilidad de los

organismos para concentrar elementos traza específicos puede estar asociada con la presencia de moléculas de glicoproteínas poseyendo fuerza quelante selectiva.

Muchos de los elementos traza concentrados por organismos marinos son esenciales para su crecimiento (ejemplo Fe, Mn, Cu, Co, Zn, Mo, B, V); sin embargo otros no son tan importantes. Es posible que enzimas específicas estén presentes en los organismos los cuales descomponen los quelatos de los metales esenciales y permiten a éstos ser asimiladores. Los elementos no esenciales son retenidos en el quelato, en forma detoxificada hasta que gradualmente son descargados al agua durante la renovación de agua de las superficies mucosas.

Cuando mueren los organismos, el ataque bacteriano regresa los elementos traza al agua, tal vez inicialmente en la forma de complejos orgánicos. Una posterior descomposición de estos complejos libera especies coloidales o iónicas de los elementos. Los elementos traza concentrados biológicamente (tal como Hg, Co, Ni, Ag y Ba) tenderán a acumularse en las aguas profundas, particularmente en regiones de alta productividad. Existe alguna pérdida neta de elementos traza por el mar a través de la actividad biológica mediante las partes resistentes de algunos organismos las cuales alcanzan el fondo oceánico y son incorporadas en los sedimentos.

Los organismos marinos pueden concentrar elementos traza no sólo en sus tejidos sino también en partes de su esqueleto, sin embargo su grado de concentración es mucho menor que en los tejidos suaves. (Riley, 1989). se pueden examinar las fases orgánicas y de apatita de los restos de los peces recobrados del fondo del océano.

Se encuentra que el lantano, el estroncio, el bario, y tal vez el torio y uranio estaban concentrados en la fase de apatita, mientras que el zinc, estaño, plomo, titanio, cobre, cromo y níquel estaban enriquecidos en la fase orgánica.

La descomposición bacteriana de la materia orgánica en cuencas ventiladas tienden a consumir el oxígeno y enriquecer al agua con dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. Elementos como el cobre, que tienen sulfuros con productos de solubilidad bajos son precipitados conforme sus sulfuros y por lo regular no pueden ser detectados en el contenido de sulfuros del agua.

La abundancia de manganeso y hierro que contienen las aguas anóxicas puede resultar de la desintegración de la materia orgánica o por el ataque reductivo sobre los sedimentos periféricos de las cuencas anóxicas (Riley, 1989).

2.2. Especiación.

En la química marina es habitual definir las especies disueltas como aquellas que pasaran un filtro de 0.5µm. Aunque la división entre la materia disuelta y particulada es conveniente, esta es completamente arbitraria y deberá de entenderse que las especies disueltas también incluirán la mayor parte de las formas coloidales de los elementos (Riley y Chester, 1989).

2.2.1. Especies particuladas.

La materia particulada suspendida en el agua de mar es muy variable tanto en composición como en cantidad. Su fracción inorgánica consiste principalmente de minerales tales como feldespatos, arcillas y cuarzos formados por la lixiviación de rocas continentales. Otras especies inorgánicas las cuales pueden estar presentes son los restos silíceos y calcáreos de los organismos muertos y minerales autogénicos, producidos por la interacción de especies disueltas y coloidales.

El contenido inorgánico de muchas partículas puede ser completamente alto, y cantidades apreciables de elementos traza, como el hierro y el cobre, puede ser absorbidos o retenidos en combinaciones inorgánicas como quelatos o en porfirinas. Las aguas de los océanos abiertos lejos de la plataforma continental y a profundidades mayores de 200 metros contienen poca materia

suspendida (concentraciones de $0.5-250\mu\text{m}/1$, un promedio aproximadamente de $40\mu\text{m}/1$, han sido reportadas por Jacobs y Ewing, 1969).

Este material, el cual esta predominantemente en el intervalo de tamaño de $< 1\mu\text{m}$ consiste principalmente de minerales arcillosos. Hay algunas evidencias de que la concentración de la materia suspendida puede incrementar casi a unos cientos de metros del fondo en regiones de sedimentación rápida debido a la resuspensión de los sedimentos por corrientes (Riley y Chester, 1969).

2.2.2. Especies disueltas.

Características no ideales se encuentran cuando se tratan de aplicar las leyes de equilibrio químico a las soluciones de electrolitos, particularmente cuando la fuerza iónica se eleva. Las características no ideales se incrementan porque los solutos iónicos muestran fuertes interacciones coulombicas de intervalo largo, las cuales no pueden, ni siquiera aproximadamente, ser ignoradas.

Aunque, en general la actividad y el coeficiente de actividad pueden ser asignados a especies moleculares, no es posible medir la actividad iónica o coeficiente de actividad iónica en forma individual, pero sí las actividades medias o coeficientes de actividad para los pares de iones. Sin embargo, además de permitir un ajuste de la examinación teórica de los estudios sistemáticos de la solución iónica compleja, de la fuerza iónica y la composición del agua de mar, se pueden asignar valores a las actividades iónicas individuales haciendo ciertas suposiciones.

Así, la actividad del ion hidrógeno se puede asumir que está dada al aplicar la expresión para el pH, a pesar del hecho de que el pH por sí mismo es solamente de significancia operacional y su significado en soluciones de fuerza iónica alta es dudoso. Si se hacen representaciones de este tipo, es frecuentemente posible estimar otro coeficiente de actividad iónica individual.

2.2.3. Especies inorgánicas disueltas en el agua de mar.

Las especies inorgánicas "disueltas" presentes en el agua de mar son principalmente electrolitos, aunque algunas especies no cargadas, tal como el H_2CO_3 y gases disueltos, son incluidos en esta categoría, junto con las micelas coloidales; que son una complejación competitiva con los aniones más abundantes (ejemplo: Cl^- , OH^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^- y tal vez ligados orgánicos) es el principal factor que controla la naturaleza de las especies inorgánicas presentes en el agua de mar. Últimamente ha sido difícil obtener evidencias directas acerca de tales especies.

Sin embargo el desarrollo de métodos polarográficos de alta sensibilidad, ahora permiten que la especiación de los elementos traza más abundantes (por ejemplo el Zinc) sea estudiada. La mayor parte de nuestros conocimientos acerca de éstos se han derivado de los cálculos basados sobre las medidas de las constantes de estabilidad de los complejos en medios mucho menos complicados que el agua de mar.

La interacción entre los cationes y aniones puede extenderse de una atracción puramente electrostática, encontrada en ión-pares agregados, a enlaces covalentes entre el grupo catiónico y los grupos donadores (ligandos). Si el ligando está unido a un átomo central por dos o más enlaces un complejo quelato resulta. Todas estas especies existirán en forma solvatada en las cuales la hidratación puede ampliarse de una simple interacción ión-dipolo (ejemplo con los metales alcalinos) a coordinación (ejemplo para metales de transición).

Otros iones o moléculas presentes en el agua pueden competir con las moléculas de agua para las posiciones en la esfera de coordinación del átomo central. Los metales alcalinos y alcalino térreos no forman complejos fuertes y su tendencia aun para formar pares iónicos (tal como $NaCO_3^-$, $MgCO_3^0$) está un poco limitada. La ocurrencia de pares iónicos de los cationes más abundantes del agua de mar es con el sulfato, bicarbonato y carbonato; la formación de pares iónicos con el ión cloruro es despreciable.

El sodio y potasio existen en un límite de aproximadamente el 98% de cationes libres ; al rededor del 1% ocurre como par iónico con el sulfato; cerca del 10% de calcio y magnesio; 4.6% del estroncio y 6.5% del bario, en el agua de mar se presentan en la forma de pares iónicos con el sulfato. Proporciones considerables de sulfato, fluoruro y carbonato en el agua de mar se presentan como pares iónicos principalmente con el magnesio, ejemplo aproximadamente 50% del fluoruro se presenta como MgF^+ y 2% se presenta como CaF^+ y aproximadamente 20% del sulfato está apareado con el magnesio. El par iónico del $CdCl^+$ es la especie predominante de cadmio en el agua de mar; los pares iónicos con el sulfato y el hidroxilo son insignificantes. Estas deducciones están sostenidas por evidencias experimentales obtenidas polarográficamente. En contraste el elemento relacionado, cercano aparentemente existe principalmente como Zn^{2+} y $ZnOH^+$.

Es sólo ocasional que la forma y los estados de oxidación de las especies de los elementos traza en el agua de mar puedan ser verificados. Desafortunadamente, en diversas instancias las especies predominantes no son las sugeridas por la teoría, y estas formas invalidan las interpretaciones teóricas. Al pH natural del agua de mar un número considerable de iones polivalentes (ejemplo Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{4+} , Th^{4+}) son lentamente hidrolizados y convertidos a compuestos complejos hidroxicoloidales, los cuales pueden eventualmente unirse y precipitar.

2.2.4. Complejos orgánicos de metales traza en el agua de mar.

Las aguas oceánicas contienen solamente pequeñas cantidades de compuestos orgánicos, como ácidos húmicos y aminoácidos, los cuales son capaces de formar siempre complejos quelatos débiles con los metales traza a un pH de 8. Por lo tanto es posible que esos quelatos sean únicamente de importancia menor en la especiación de las aguas oceánicas. Estudios en el laboratorio han demostrado que muchos organismos marinos son capaces de obtener su abastecimiento de elementos trazas esenciales por la ruptura de los quelatos formados por el EDTA. En la preparación de cultivos

de plancton éste es útil para adicionar elementos traza en forma quelatada para prevenir la hidrólisis y la precipitación (Riley y Chester, 1989).

Muchos de los elementos menores no son conservativos en las aguas de mar. Esto es debido en parte, a su gran reactividad geoquímica y biológica, y en cierto modo, debido a los procesos que implican adsorción y absorción biológica; que producirán relativamente un efecto mucho mayor de los elementos presentes en concentraciones bajas. Además raramente las concentraciones localizadas de estos elementos pueden ser producidas por derrames terrestres y por la acción volcánica.

Muchos de los datos sobre la presencia de los elementos traza en el agua de mar son poco confiables a causa del uso de métodos analíticos poco probados. También varios estudios publicados sólo analizan aguas por debajo de la termoclina las cuales son menos afectadas por los procesos biológicos, y por lo tanto son más representativos de los océanos como un todo. Datos seleccionados sobre la abundancia promedio de los elementos traza en las aguas oceánicas son presentadas en tablas del apéndice. No obstante, deberá ser factible que variaciones considerables de estos valores puedan encontrarse en el mar.

Estudios sistemáticos de la distribución geográfica han sido hasta ahora llevados a cabo sólo para algunos elementos traza, pero modelos interesantes han sido revelados. Por lo general se observa que las concentraciones de la mayor parte de los elementos traza se incrementa con la profundidad. Es propio el hecho que el Atlántico norte a los 10° sur, acoge el 65% de la materia disuelta total suministrada a los océanos del mundo por los ríos, su agua superficial e intermedia contiene concentraciones más grandes que algunos elementos traza que el Pacífico. Sin embargo, las aguas profundas de éste, por su estabilidad, actúan como un escape para los metales traza (Riley y Chester, 1989).

III) VOLTAMPEROMETRIA.

El método polarográfico de análisis está basado en las curvas corriente-voltaje, la polarografía se inició con el trabajo de Heyrovsky en 1922, introdujo el elemento de selectividad a través de un control del potencial del electrodo (Willard, et al., 1988).

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los cuales la información sobre el analito se obtiene a partir de curvas de corriente en función del voltaje, es decir, de gráficas de corriente en función del potencial aplicado, estos se realizan bajo condiciones que favorecen la polarización del electrodo indicador o electrodo de trabajo (Douglas, 1989). Por lo tanto definiremos a la voltamperometría como el estudio de las relaciones entre la corriente y el voltaje en un electrodo de trabajo; y la polarografía, es el método voltamperométrico que tiene mayor utilización, el electrodo de trabajo toma la forma de una serie de pequeñas gotas de mercurio que salen de un delgado capilar de vidrio, el llamado electrodo de gota de mercurio.

En voltamperometría pueden existir reacciones de transferencia electrónica en el electrodo, en el caso de que el potencial fuera apropiado; su alcance será determinado por la concentración superficial de algunas especies electroactivas. La corriente resultante será sólo un fenómeno transitorio, que decaerá rápidamente hasta cero, a menos que esté presente algún mecanismo que remueva en forma continua el suministro de la superficie del material electroactivo.

En general, deberá existir un mecanismo similar para remover de la superficie el producto de la reacción. Por lo tanto, la voltamperometría deberá tratar no sólo del propio proceso de la transferencia de electrones, sino también de los mecanismos detallados del transporte de masa (Vassos, 1987). La mayoría de los análisis polarográficos se realizan en solución acuosa, pero si es necesario puede substituirse el agua por otro disolvente.

Para el análisis cuantitativo, el intervalo de concentración óptimo se encuentra entre 10^{-2} y 10^{-4} M; pero por medio de modificaciones adecuadas es posible realizar análisis de componentes cuya concentración sea de partes por millón.

Puede efectuarse fácilmente un análisis con 1 a 2 ml de solución, y con poco esfuerzo es suficiente un volumen tan pequeño como una gota. El método polarográfico es así particularmente útil para determinar cantidades entre los límites del miligramo y el microgramo. Pueden esperarse errores relativos que varían entre el 2 y 3% en el trabajo polarográfico ordinario (Douglas, 1988).

En química analítica y en otras ciencias relacionadas con ella, para analizar muestras muy diluidas, es necesario realizar una preconcentración al análisis, con la anterior se va a eliminar la mayor parte del diluyente. En electroquímica esto se lleva a cabo mediante la deposición electrolítica de las trazas de metales, dentro de un gran volumen de solución, sobre un electrodo y a continuación se efectúa la reextracción (Redisolución) (Vassos, 1987).

El análisis electroquímico de redisolución comprende dos etapas: en la primera el analito se deposita electroquímicamente sobre o dentro de la superficie de un electrodo, que contiene típicamente una película fina o de una gota de mercurio; o bien en ciertos casos, de un electrodo sólido mediante electrólisis inversa, o redisolución, en la cual el analito depositado se retira del electrodo.

Cada especie electroquímica se redisuelve a un potencial característico. La etapa de preconcentración o electrodeposición proporciona los medios para mejorar sustancialmente el límite de detención para la etapa analítica (de redisolución).

Puesto que el volumen del electrodo de mercurio o la superficie del electrodo sólido es considerablemente menor que el volumen de la solución de la muestra en la celda electroquímica,

la amalgama resultante o el depósito de los átomos de metal, dentro o sobre el electrodo, puede estar más concentrado que la solución de ensayo original en un factor hasta de un millón (Willard, 1981). La voltamperometría de redisolución se puede dividir en dos:

a) La voltamperometría de redisolución catódica.

Implica una preconcentración por oxidación con una subsecuente redisolución mediante un barrido negativo de potencial; esta se usa para determinar aquellos materiales que forman sales insolubles de mercurio sobre la superficie del electrodo.

A un potencial relativamente positivo, los iones de mercurio (I) se producen en la superficie del electrodo de mercurio. Después de un periodo de reposo, un barrido catódico da lugar a una reducción de la sal a mercurio y el anión original, produciendo un pico de corriente catódica.

b) La voltamperometría de redisolución anódica.

Se usa primordialmente para determinar la concentración de metales traza que pueden preconcentrarse en un electrodo por reducción.

La voltamperometría de redisolución anódica es especialmente eficaz para metales que se disuelven en mercurio por formación de amalgamas. Se puede utilizar un electrodo de gota suspendida de mercurio o un electrodo de película fina de mercurio. En la primera etapa, se escoge un potencial de depositación que es más negativo que el potencial de media onda del metal o de los metales que se van a determinar.

Un potencial adecuado es aquel que se encuentra sobre la meseta de la corriente de difusión de un polarograma de Cd, o de un voltamperograma normal de pulso. Por ejemplo el Cobre (II) puede reducirse selectivamente dentro del intervalo de potencial

de 0 a - 0.25 V, mientras que cobre (II), bismuto, plomo, cadmio y zinc pueden reducirse simultáneamente a un potencial de -1.3 V. Por lo general se agita la solución durante la depositación para que el contacto analito-solución sea el máximo posible.

Si se requiere una mayor sensibilidad, simplemente se aumenta el tiempo de depositación. Esto aumenta el grado de preconcentración, permitiendo tener una mayor disponibilidad del analítico depositado en el electrodo durante la etapa de redisolución. Sin embargo, la etapa de depositación rara vez se realiza por completo.

Por lo general, sólo se requiere depositar una fracción de los iones metálicos, es decir, la cantidad suficiente para producir una corriente medible durante la etapa de redisolución. No obstante, es importante que la misma fracción de iones metálicos sea removida en cada experimento. Por tanto, la temperatura y la agitación de las soluciones de la muestra deben mantenerse tan constantes y reproducibles como sea posible, y el tiempo de depositación debe controlarse muy cuidadosamente para que sea el mismo de muestras y estándares. Después de dicha etapa de depositado, se tiene un corto periodo de reposo de 30-60 segundos.

El potencial de depositación se sigue aplicando al electrodo de trabajo, pero se detiene la agitación. Esto permite que las corrientes de convección debidas a la agitación disminuyan a un nivel despreciable, y también da tiempo a que la amalgama se estabilice. Si se desea, durante este tiempo puede cambiarse el electrolito por uno más adecuado para el proceso de redisolución.

En la etapa final, la solución no se agita. El potencial se barre en dirección positiva (típicamente por voltamperometría de barrido de potencial lineal, voltamperometría diferencial de pulsos o voltamperometría de onda cuadrada).

A potenciales característicos de iones metálicos depositados se redisuelven del electrodo de nuevo hacia la solución por

oxidación a la forma iónica. Los potenciales de los picos de redisolución identifican a los metales respectivos, puesto que, idealmente, los distintos metales se redissuelven en la solución en una secuencia inversa a la de sus potenciales de reducción.

El área bajo los picos de corrientes resultantes, es proporcional a la concentración de las respectivas especies de los analitos. Antes de cada experimento de redisolución anódica, el electrolito soporte se debe acondicionar o purificar. En la etapa de acondicionamiento, se aplica un potencial de 0.0V respecto al ECS del electrodo durante un tiempo controlado (60-120s) para limpiar el electrodo removiendo los contaminantes de la gota de mercurio o el material no removido durante la etapa anterior de redisolución. La solución se agita durante el paso de acondicionamiento.

El purgar la solución con gas nitrógeno purificado durante 2-10 minutos elimina la interferencia del oxígeno. Las etapas de electrodeposición y redisolución se aplican de manera idéntica a muestras estándares y a un blanco. Con frecuencia se usa para evaluación el método de las adiciones estándar. El límite de detección generalmente está gobernado por la magnitud del blanco y no por la sensibilidad del instrumento (fig. 2).

La voltamperometría de redisolución anódica se puede complicar por formación intermetálica, particularmente con un electrodo de mercurio de película fina. Esto ocurre cuando metales como el zinc y el cobre están en concentraciones altas. Cuando tales intermetálicos se hallan presentes, los picos de redisolución para los metales constituyentes pueden encontrarse desplazados, suprimidos severamente, o completamente ausentes. La formación de intermetálicos no es un problema común con el electrodo de mercurio de gota suspendida, debido a que el gran volumen del electrodo disminuye la preconcentración máxima que es posible alcanzar. La formación de compuestos intermetálicos puede conducir a resultados incorrectos cuando se utiliza la evaluación por adición de estándar (Willard, 1991).

Existen tres procesos de transferencia de masa mediante los cuales una especie reaccionante se desplaza hacia la superficie del electrodo; estos son:

- 1) Difusión bajo la influencia de un gradiente de concentración.
- 2) Migración de iones cargados en un campo eléctrico.
- 3) Convección debido al movimiento de la solución o del electrodo (en voltamperometría se elimina el efecto de migración añadiendo de 50 a 100 veces exceso de un electrolito soporte inerte) (Willard et.al., 1988).

En términos prácticos, se reconocen dos tipos de experimentos voltamperométricos, llevados a cabo con o sin agitación mecánica, cuando se agita la solución, es obvio que el movimiento resultante del líquido será el mecanismo dominante de transporte, pero incluso aquí, la difusión se encuentra presente. Se acostumbra enunciar como una hipótesis la existencia de una delgada capa estacionaria de solución en contacto con el electrodo que no se ve afectado por la agitación, la difusión es el mecanismo de transporte a través de esta delgada capa. En el otro caso límite, la celda está protegida de las fuerzas mecánicas que podrían causar el movimiento convectivo de la solución.

En este caso, el transporte de la especie activa es por difusión, en donde el movimiento lo ocasiona un gradiente de potencial químico, o por migración que es el efecto de un gradiente del potencial eléctrico, y la convección mecánica nunca está totalmente ausente, a causa de fuentes tales como los cambios por temperatura y la vibración.

En algunos casos los efectos farádicos de la corriente pueden producir un soluto de diferente densidad y esto ocasiona convección, el crecimiento y caída de la gota de mercurio en la polarografía, crea asimismo un pequeño efecto convectivo (Vassos, 1987).

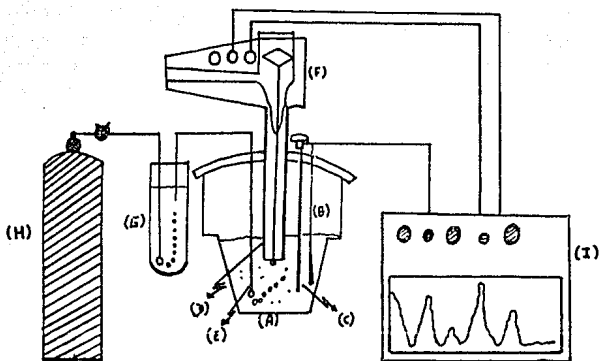


FIGURA 2. Esquema de un sistema polarográfico.

- A) Celda polarográfica .
- B) Electrodo de referencia: ER.
- C) Electrodo Auxiliar: EA.
- D) Electrodo de Gota de mercurio: ET.
- E) Tubo de burbujeo de nitrógeno.
- F) Contenedor de mercurio.
- G) Trampa para humedecer nitrógeno.
- H) Fuente de nitrógeno.
- I) Polarógrafo con graficador.

IV. AREA DE ESTUDIO.

4.1. Golfo de California.

El Golfo de California está localizado en la región Nor-occidental de la República Mexicana, entre los 23° y 32° latitud norte y los 107° y 115° longitud oeste. Su longitud aproximada es de 1400 km y su anchura promedio entre 100 y 150 km; cubriendo un área de cerca de 210,000 km². Es un mar adyacente que está limitado al oeste por la península de Baja California y al este por los estados de Sonora y Sinaloa; debido a esto su clima tiene un carácter más continental que oceánico; sin embargo, su extremo sur presenta una comunicación abierta con el océano Pacífico, lo cual controla en gran parte sus características climático-oceanográficas (Molina-Cruz, 1985) (fig 4).

El Golfo se comunica en su porción sur con el océano Pacífico y esta constreñido en su porción norte por varias islas, entre las que destacan la de Tiburón y Angel de la Guarda. Generalizando la batimetría, el Golfo de California está dividido en una zona profunda en el sur, con taludes de fuerte pendiente, y una zona poco profunda en el norte. Las áreas más profundas son una serie de cuencas cerradas, que de norte a sur son: Wagner, Delfín, Tiburón, Salsipuedes, San Pedro Martir, Guaymas, Carmen, Farallón, Pescadero y Mazatlán; variando las profundidades entre 180-3600 m (Bischoff y Niemitz, 1980) (fig.3).

En el Golfo, se encuentran una serie de fallas transformadas entre las que se encuentran la falla de San Andrés. Las fracturas en el fondo están representadas por escarpes o por profundos surcos. Entre las terminales de las fracturas se encuentran las profundas cuencas: Guaymas, Carmen, Farallón y Pescadero, que van sumergiéndose paulatinamente de norte a sur de los 2000 a los 4000 metros. Bajo cada una de las cuencas yace corteza oceánica y cada una de ellas se originó durante los últimos 5 millones de años, a costa de la dispersión del basamento oceánico.

Las fallas geológicas transformadas perpendiculares a los centros de dispersión, están dispuestas escalonadamente (Moor 1973). El Golfo de California es una abertura intercontinental creada en el Post-Mioceno iniciada hace 4 millones de años por expansión de piso oceánico en una cuenca intracontinental "Protogolfo" más vieja. La separación de las placas es oblicua a la tendencia general del Golfo, dando lugar en los límites de placas Pacífica-Americana un sistema rectilíneo de ejes de expansión alternados, con una longitud menor a 50 km y con fallas transformes que son generalmente mayores a 100 km (Peter, 1986).

El Golfo de California ha sido dividido en base a sus características fisiográficas y batimétricas y son: la parte norte, que va desde el Río Colorado hasta la isla Tiburón; la parte central, que va desde la isla Tiburón hasta Topolobampo; y la parte sur que comprende desde Topolobampo hasta Cabo Corriente (Roden y Groves, 1959). El Golfo también ha sido dividido en dos provincias, que son: El Golfo superior y el Golfo inferior. Desde el punto de vista hidrológico el Golfo se divide en cuatro provincias diferentes:

a) El Golfo superior, comprende desde la desembocadura del Río Colorado, hasta la Isla Tiburón; esta provincia es somera y se caracteriza por la fuerte mezcla ocasionada por las mareas, el alto rango anual de temperatura y el movimiento convectivo en el invierno, que produce una masa de agua de alta densidad.

b) El canal de Ballenas y la fosa de Salsipuedes, situadas entre las Islas Angel de la Guarda y San Lorenzo, son caracterizadas por la fuerte mezcla de mareas, y sus peculiares condiciones a todas las profundidades.

c) El Golfo inferior, que se sitúa entre la Isla Tiburón y una línea imaginaria que une a Cabo San Lucas con Mazatlán, ésta se caracteriza por salinidades superficiales relativamente altas y por la presencia de una fuerte corriente hacia el sur, cerca de sus límites occidentales, durante el verano.

d) La última provincia es la que se sitúa en la entrada del Golfo, definida como un área triangular limitada por la costa de México, entre Mazatlán y Cabo Corrientes y por dos líneas imaginarias tendidas desde Cabo San Lucas hasta estos puntos,

respectivamente. Esta provincia es conocida por una estructura termohalina muy complicada, en la que ocurren frentes, remolinos e intrusiones que pueden estar ligadas a la confluencia de tres distintas corrientes. Las aguas del Golfo son importantes para México porque poseen entre otras cosas, una alta productividad biológica; particularmente, una gran diversidad de peces de interés comercial. (Rosas-Costa, 1977). Por otro lado, la influencia que éstas tienen en el establecimiento climático de la región, hace que su estudio sea especialmente importante. La distribución de propiedades fisicoquímicas del agua de la Boca del Golfo de California está regulada principalmente por la dinámica oceanográfica del Pacífico subtropical norte. (Molina-cruz, 1988).

En el interior del Golfo de California se distinguen dos fenómenos circulatorios importantes: 1) Procesos de mezcla intensos, causados por fuertes corrientes de marea, particularmente en el canal de ballenas y 2) surgencias costeras intensas.

En el Golfo de California a grandes profundidades, por debajo de los 1000 m hay una temperatura menor a 4°C y una salinidad que fluctúa entre 34.57 y 34.63 ‰. Entre los 2500 y 3000 metros, hay una temperatura menor de 1.8°C y de los 3000 metros al fondo la temperatura se incrementa de nuevo a una tasa de $0.1^{\circ}\text{C}/1000$ metros (Roden, 1964). Respecto al contenido de oxígeno disuelto, se observa que las concentraciones se incrementan de cerca de 0.2 ml/l a los 1000 m, a cerca de 2.4 ml/l a los 4000 m, en la parte norte. Sin embargo, en la parte central del Golfo, las concentraciones de oxígeno en el fondo son mucho menores que en profundidades comparables (2000 m) (Roden, 1964).

En las fosas profundas, las temperaturas superficiales son menores. Con la profundidad la temperatura, salinidad y oxígeno, son más altos que en otros lugares a la misma profundidad. A 1000 m, las diferencias dentro y fuera de las cuencas, son de 8°C , 0.4‰ y 1 ml/l de oxígeno. Estas características son indicadores de intensas mezclas que pueden atribuirse a fuertes corrientes de marea (Razo, 1988).

4.2. VENTILAS HIDROTERMALES EN LA CUENCA DE GUAYMAS.

La cuenca de Guaymas incluye dos pequeños segmentos del eje de dispersión que separa la placa de Norteamérica de la placa tectónica del Pacífico, se sitúa al centro del Golfo, aproximadamente a los 27° de latitud norte, y es considerada una zona muy joven; ya que se formó durante los últimos 3.5 millones de años; los segmentos de este eje de dispersión están desalineados, uno respecto al otro, por una serie de fallas geológicas del tipo transformado, las cuales están dispuestas escalonadamente (geológicamente "en echelon").

Como el eje de dispersión de la Cuenca de Guaymas es muy joven, éste se manifiesta por la presencia de ventilas hidrotermales intrasedimentarias, (Soto y Molina-Cruz, 1986). Así, la solución hidrotermal originada en el basamento ígneo reacciona con los sedimentos acarreados desde los márgenes continentales y con precipitados provenientes desde la superficie del mar, formando depósitos minerales y condiciones que resultan propicias para el desarrollo de comunidades bentónicas (Ayala, 1987).

Esta cuenca se encuentra en proceso inicial de ruptura, lo que se manifiesta por la presencia de ventilas hidrotermales intrasedimentarias. Tiene aproximadamente 240 km de largo por 60 km de ancho, una profundidad promedio de 2 km y contiene dos depresiones o trincheras en escalón o sobrelapadas: La Norte y la Sur, que son centros de dispersión y que están separadas por la falla transformada central (Lonsdale, 1980); es una cuenca de expansión tectónicamente activa y también forma parte del sistema de ejes de expansión y fallas transformadas que se extienden desde el EPR hasta el sistema de fallas de San Andrés.

La cuenca es muy activa y consiste en dos depresiones, la depresión sur y la depresión norte, separadas por una falla transformada de 20 km. Esta depresión tiene de 3 a 4 km de ancho y posee una profundidad promedio de 2000m. (Simoneit y Lonsdale, 1982; Páez-Osuna y Oszuna-López, 1988) (fig 4).

El agua del fondo que llena estos valles de fractura por acreción, tiene una temperatura potencial de 2.75°C y una concentración de oxígeno disuelto de 0.6 a 0.7 ml/l. Esta concentración es mucho mayor que en profundidades comparables en el Océano Pacífico abierto, pero mayor que en el agua de fondo, que esta sobre sedimentos laminados recientes y ricos en materia orgánica, dentro del Golfo de California (Calvert, 1964).

Las ventilas hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, se descubrieron en 1980, y apartir de entonces se han realizado numerosas investigaciones, ya que se encuentran en un sitio de alto aporte de sedimentos de muchos orígenes. Esto provoca condiciones ambientales muy especiales, que contrastan con las encontradas en otros sitios de actividad hidrotermal, dentro de centros de dispersión del piso oceánico (Ayala, 1982). La Cuenca de Guaymas está situada en la porción central del Golfo de California y por tener comunicación directa con el resto de las Cuencas, muchas de sus condiciones ambientales son originadas fuera de ella; presenta una forma ovoide irregular y su profundidad máxima es de 2,000 m.

Se definen dos clases principales de sistemas hidrotermales en la fosa de Guaymas, estos son:

1) Aquellas en las cuales a través de las fisuras que contornean a la "fractura por acreación", el agua de mar desciende a una profundidad, donde se calienta al interaccionar con las rocas circundantes.

La composición de las soluciones que emergen a la superficie del fondo, así como las formaciones minerales que surgen bajo la influencia de ellas, en las rocas volcánicas, sedimentos y construcciones hidrotermales, indican que esas soluciones se elaboraron a través de todo el espesor sedimentario, desde las profundidades de la base basáltica. Allí, a casi medio kilómetro de profundidad del espesor basáltico, al agua de mar, calentada

hasta más de 300°C, disuelve activamente muchos elementos químicos y se convierte en una solución metalífera. El calentamiento posterior y la presión conducen a la reducción de la densidad, a la ebullición y la solución metalífera, saturada de elementos químicos y de vapor, que se precipita posteriormente en la superficie del fondo.

Al pasar del espesor basáltico a la capa de sedimento, cambian las condiciones externas y aquí, en el límite basalto-sedimento, la solución precipita hierro, cobre, zinc y plomo, formando un depósito mineral constantemente creciente. Aquí no termina el proceso convectivo, ya que las aguas hidrotermales, elevándose más arriba, se infiltran a través del espesor de los sedimentos enriqueciéndose con elementos tales como K, Rb, Ca, Sr, Ba y con hidrocarburos disueltos, formados de los restos orgánicos que se contienen en el grosor sedimentario.

En el proceso de migración a través de los sedimentos, las aguas hidrotermales cambian su composición. Por último, después de perder considerable cantidad de metales y de enriquecerse con nuevos elementos, brotan a la superficie del fondo en forma de un chorro anómalo por su composición y característico para las depresiones cubiertas de sedimentos. (Aguayo, 1984).

2) La segunda clase de sistemas hidrotermales está relacionada no tanto con la erupción directa de las soluciones hipogénicas a la superficie, sino con el calentamiento de los sedimentos del fondo.

En este caso, el calor que ingresa por debajo y que calienta el espesor sedimentario, altera el estado de equilibrio entre las fases líquida y sólida de los sedimentos, modificando también sus características químicas.

Los constituyentes disueltos de los fluidos intersticiales que migran hacia arriba en los sedimentos, liberan suficiente material para la precipitación de grandes cantidades de silicatos

de magnesio y menos cantidades de compuestos de hierro y manganeso como óxidos o sulfatos, así como bajas proporciones de fosfatos y metales traza. Mientras las intrusiones se enfrían, la expulsión de las aguas intersticiales disminuye y finalmente cesa.

Los depósitos hidrotermales formados en el piso marino son rápidamente enterrados por sedimentos más jóvenes y empieza una nueva actividad hidrotermal con intrusiones de magma más jóvenes que afectan a las secciones de sedimentos inalterados. Estas nuevas intrusiones tienden a desarrollarse en la superficie de las intrusiones más antiguas pues el magma penetra más fácilmente en sedimentos suaves que en los compactados por intrusiones antiguas.

Desde el punto de vista biológico, la presencia de sedimentos suaves en la Cuenca de Guaymas, hace que las condiciones ambientales y la fauna asociada sean diferentes. Es común encontrar sedimentos superficiales diferentes en su aspecto visual como en su contenido faunístico; es decir, que las comunidades biológicas varíen mucho en distancias cortas (Grassle et al, 1985). Los sedimentos suaves se caracterizan por la ocurrencia de gradientes ambientales verticales y horizontales agudos, en distancias cortas.

En áreas cubiertas por sulfuros abundantes, se encuentran 3 especies de bivalvos, 2 especies de gasterópodos y 6 especies de poliquetos; encontramos una especie de "protobranquio" aun no descrita que se presenta en altas densidades en algunos parches sulfurosos.

También hay grandes regiones cubiertas por carpetas bacterianas filamentosas. Estas se disponen sobre sedimentos, através de los cuales fluyen los sulfuros. En estos sedimentos existen especies de poliquetos comunes a otras facies de las ventilas (Ayala, 1987).

Estudios de densidad y abundancia en la Cuenca de Guaymas, indican reducción de densidad de especies, para muestras "control", alejadas del flujo hidrotermal, sin petróleo, sin carpetas bacterianas y sin sulfatos. Para muestras tomadas en sedimentos con carpetas bacterianas y sulfuros los valores son más altos. Los ambientes sulfurosos o con petróleo en la Cuenca de Guaymas, junto con las comunidades en la Dorsal Pacífica, 21° N, asociada a sedimentos ricos en minerales, deben ser incluidos en la lista de los ambientes de mar profundo con un número reducido de especies.

En estos ambientes, las perturbaciones inesperadas, poco frecuentes, pueden ser las responsables de la reducción del número de especies (Grassle, 1985).

METODO.

La metodología utilizada en este estudio se divide en tres etapas:

I) Muestreo.

Las muestras analizadas en este estudio fueron colectadas en la Cuenca de Guaymas, la cual se localiza en el Golfo de California (fig.3); por el sumergible ALVIN, perteneciente al Instituto Oceanográfico Woods Hole. Las muestras analizadas fueron seis, todas ellas a distintas profundidades y se les ajustó el pH a 2 para conservarlas hasta el momento de su análisis.

II) Trabajo de laboratorio.

Se dividió en dos procedimientos básicos; el primero fué un análisis por redisolución anódica de cationes metálicos y el segundo fué un análisis de aniones por electrodo selectivo. Los análisis mencionados se le realizaron a las seis muestras colectadas, todas a diferentes profundidades en la fosa de Guaymas (Golfo de California) por el sumergible ALVIN. Las seis muestras se filtraron y se sometieron a los análisis mencionados anteriormente.

2.1) Análisis por redisolución anódica en estado de difusión puro de los metales traza Cu, Cd, Pb y Zn

Cada una de las seis muestras fueron sometidas a tres procedimientos diferentes, para conocer las concentraciones de cuatro metales traza (Zinc, Cadmio, Plomo y Cobre). Los procedimientos utilizados fueron los siguientes:

2.1.1) Proceso I.- Análisis de metales traza solubles (TM'S)

Se tomó una muestra de 50 ml de agua de mar filtrada y se le adicionaron 0.3 ml de ácido nítrico concentrado y 0.125 ml de ácido perclórico al 70 %; a continuación la muestra se sometió a una digestión hasta que se observaron humos blancos o hasta que la

muestra llegara a sequedad. El proceso anterior sirve para eliminar la materia orgánica que pueda estar adherida a la especie química a analizar, esta materia orgánica puede interferir en el proceso.

A continuación la muestra se llevó al aforo (50 ml) con agua destilada y de esta se tomaron 30ml que fueron ajustados a un pH de 5 aproximadamente; los 30 ml de la muestra con el pH ajustado se colocaron en una celda de polarógrafo, a continuación se le bombeó nitrógeno de 8 a 10 minutos, después de lo cual se dejó la muestra en un estado de depósito de difusión puro durante treinta segundos y transcurrido este tiempo se procedió a correr el polarograma. Las condiciones para correr el polarograma fueron las siguientes:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Velocidad de barrido} \\ \text{de potencial} \end{array} \right\} \text{du/dt}^{-1} / \text{mvs}^{-1} = 10$$

$$E_s = -1.20$$

$$E_f = 0.15$$

$$DP50$$

$$2nA/mm \text{ o } 5nA/mm$$

Después de que se corrió el polarograma de la muestra se realizó una serie de cuatro adiciones de una disolución estándar que contenía los cuatro cationes metálicos problema (10 ppm c/u); las adiciones fueron de 0.05 ml cada una, las condiciones que se utilizaron para cada adición fueron las mismas que las de la determinación de la muestra problema. Al terminar de analizar las seis muestras se realizó un blanco con agua destilada siguiendo el mismo procedimiento utilizado y conservando también las mismas condiciones a que fueron sometidas las muestras.

2.1.2) Proceso II.- Análisis de metales traza libres muy lábiles (TM'S).

Del agua de mar filtrada se tomó una muestra de 25 ml y se le ajustó el pH a 5 aproximadamente, esta cantidad se colocó en una celda para polarógrafo y se le bombeó nitrógeno de ocho a diez minutos, para eliminar el oxígeno, el cual puede interferir en la

lectura; inmediatamente después se dejó la muestra en un estado de depósito de difusión pura durante treinta segundos; transcurrido este tiempo se procedió a correr el polarograma de la muestra y a continuación se realizaron las cuatro adiciones del estándar, estas fueron de 0.05 ml cada una; corriéndose el polarograma para cada adición. Al terminar de analizar las seis muestras se procedió a realizar el blanco con las mismas condiciones utilizadas para las muestras.

Las condiciones para correr el polarograma de las muestras, las adiciones y el blanco son las siguientes:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de barrido} \\ \text{de potencial} \end{array} \right] \text{dudt}^{-1} / \text{mvs}^{-1} = 10$$

$E_i = -1.26$
 $E_f = 0.18$
 DP50
 2nA/mm o 5nA/mm

2.1.3) Proceso III.- Análisis de metales traza unidos lábiles (TM'S).

Se tomaron 150 ml de agua de mar filtrada y se eluyeron a través de una columna, que contenía resina (Chelex, se pesaron 2g y se colocaron en una jeringa de 5 ml), la resina sirve para realizar intercambios de cationes y aniones, en este caso sirve para intercambiar los cationes que deseamos analizar de la muestra de agua de mar, que son cationes unidos.

Una vez que se eluyeron los 150 ml de agua se procedió a agregar 1 ml de ácido nítrico, con una concentración de 2.4 M, a la resina. El ácido nítrico sirve para extraer los cationes que se intercambiaron en la resina; este último mililitro de ácido nítrico se recogió en otro recipiente, el cual fué llevado al aforo en un matraz de 25 ml con una disolución de AcBS (medio de soporte) con pH aproximado a 5.

Ya ajustado el pH se procedió a colocar los 25 ml en una celda para polarógrafo, sometiéndose la muestra a burbújeo de nitrógeno en un periodo de 8 a 10 minutos, transcurrido este tiempo la muestra se sometió a un estado de depósito en difusión para durante treinta segundos, y a continuación se procedió a correr su polarograma, después de lo cual se realizaron las cuatro adiciones del estándar, cada una de 0.05 ml, corriendo también su polarograma para cada una. Al terminar de analizar las seis muestras de agua de mar se realizó un blanco con las mismas condiciones utilizadas para las muestras. Las condiciones para correr el polarograma en cada muestra, adición y blanco son las siguientes:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de barrido} \\ \text{de potencial} \end{array} \right]_{\text{ducl}}^{-1} / \text{mvs}^{-1} = 10$$

E = -1.20
E = 0.19
DP50
ZnA/mm o 5nA/mm

2.2) Análisis de aniones (fluoruros, cloruros y bromuros).

2.2.1) Fluoruros.

Se preparó una disolución ionizadora (agua destilada, ácido acético, cloruro de sodio y citrato de sodio) a la cual se le ajustó el pH con sosa (NaOH) 5M, de 5.0 a 5.5. por otro lado se preparó una disolución estándar a distintas concentraciones (0.01, 1, 10, 100 ppm) con fluoruro de sodio y agua salada al 35%, se tomaron 10 ml de disolución estándar y 10 ml de disolución ionizadora mezclándose, y en agitación se procedió a obtener la curva estándar midiendo en el microprocesador iónico la FEM (Fuerza electromotriz). Como paso siguiente se procedió a tomar 10 ml de muestra de mar y 10 ml de disolución ionizadora, en agitación se midió la FEM, de cada muestra.

2.2.2) Cloruros.

Se prepararon estándares a diferentes concentraciones con cloruro de potasio, apartir de un estándar con una concentración de 10000 ppm (50, 100, 200, 300, 500) y las muestras de agua de mar fueron ajustadas a una concentración de 100 ppm. Después, se procedió a obtener la concentración de las muestras directamente en un potenciómetro con electrodo selectivo para cloruros.

2.2.3) Bromuros.

Se prepararon disoluciones estándar con diferentes concentraciones de bromuro de potasio (0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 y 0.00001), se tomaron 50 ml de disolución estándar para calcular el valor de la FEM, se elaboró una gráfica con estos valores contra la concentración y se le analizó por regresión lineal; inmediatamente después de procesar los estándares se tomaron las lecturas de las muestras de agua de mar, tomando 50 ml; tanto la lectura de las muestras de mar como de los estándares se debe realizar con agitación, tratando de matener una temperatura constante y aproximada a los 25°C, y dejando el electrodo aproximadamente 3 minutos para alcanzar el equilibrio, registrandose una lectura cada treinta segundos, de estas se obtuvo un promedio, al terminar el análisis se enjuagó el electrodo.

III) Manejo de datos.

Finalmente se procedió a obtener las concentraciones tanto de los cationes metálicos como de los aniones en cada una de las seis muestras analizadas.

3.1) Análisis por redisolución anódica en estado de difusión pura de los metales traza Cu, Cd, Pb y Zn.

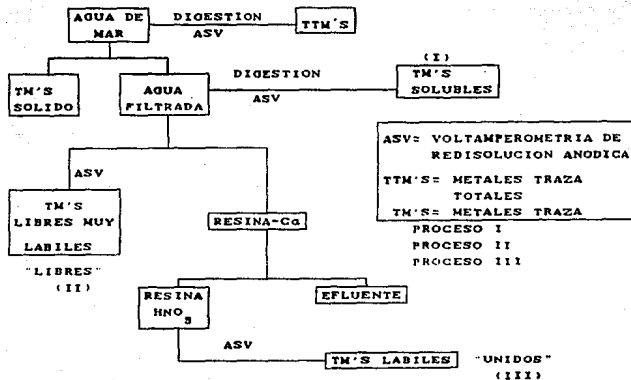
En los tres procesos realizados, el tratamiento de los datos y la obtención de las concentraciones fueron los mismos. y consistió en lo siguiente:

A cada uno de los polarogramas obtenidos se les midió la altura de las curvas, con esto se realizó una gráfica de concentración contra corriente (I en nA), para cada metal traza y a partir de esta, obtener una regresión lineal de la cual se obtienen los valores para obtener la concentración de cada metal traza, en la muestra o blanco analizado. El anterior procesamiento de datos se efectuó para cada metal traza, en cada proceso y este en cada muestra analizada.

3.2) Analisis de aniones (floruros, cloruros y bromuros).

El procesamiento de datos consistió en obtener una gráfica de FEM contra concentración y de esta obtener la regresión lineal a partir de la cual se obtuvo el valor de la concentración del anión en determinada muestra.

DIAGRAMA DE FLUJO DE ESPECIACION.

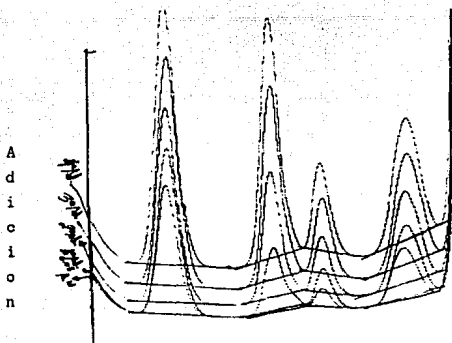


3.3. Ejemplificación de manejo de datos.

A continuación se muestran como ejemplo tres polarogramas, de los tres procesos a que fueron sometidas las muestras en los análisis de redisolución anódica, además se presentan tablas para cada uno de ellos en donde se muestran los valores utilizados para realizar las gráficas de cada uno de los metales traza, es decir de cada polarograma se obtienen cuatro distintas gráficas, una para cada metal traza (Cu, Cd, Pb y Zn), y también se presentan las gráficas, tablas de lecturas y regresión lineal de los aniones

I) Proceso I.- Análisis de metales traza solubles (TM'S)

Muestra de 6m.
POLAROGRAMA.



potencial de barrido.

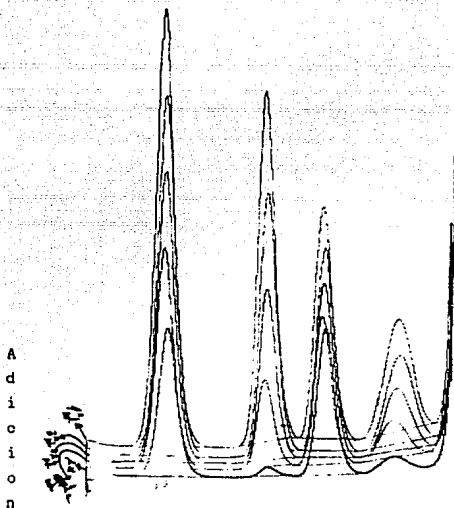
Tabla de valores procesados.

A.M.	Vol	conc.	Zn		Cd		Pb		Cu	
			alt.	na	alt	na	Alt	na	Alt	na
	0.0	0.0	4.6	92	0.3	6	0.03	13	1.83	37
1a	0.05	0.010007	5.9	118	2.2	44	1.3	26	2.55	51
2a	0.1	0.033333	6.9	138	4.4	88	2.0	40	3.3	66
3a	0.15	0.05	8.1	162	6.9	138	2.05	53	4.0	80
4a	0.2	0.066667	9.93	199	8.6	172	3.15	63	4.4	88

IID Proceso II.- Análisis de metales traza libres muy lábiles

Muestra de 1980 m.

POLAROGRAMA.



potencial de barrido

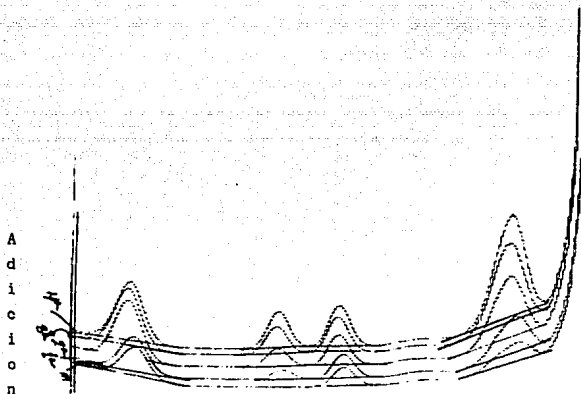
Tabla de valores procesados.

	Vol	conc.	Zn		Cd		Pb		Cu	
			Alt	na	alt	na	Alt	na	Alt	na
A.M.	0.0	0.0	5.3	106	0.3	6	3.2	104	0.5	10
1a	0.05	0.02	7.9	158	3.1	62	3.7	114	1.3	26
2a	0.1	0.04	10.35	207	6.1	122	6.25	125	2.2	44
3a	0.15	0.06	12.9	258	9.3	186	7.2	144	3.2	64
4a	0.2	0.08	15.7	314	12.1	242	8.25	165	4.1	82

III) Procesos III.- Análisis de metales traza unidos lábiles

Muestra de 2080 m.

POLAROGRAMA.



potencial de barrido

Tabla de valores procesados.

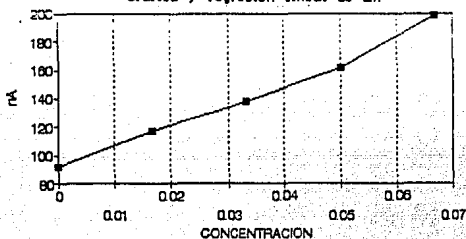
	Vol	conc.	Zn		Cd		Pb		Cu	
			alt.	nA	alt	nA	Alt	nA	Alt	nA
A.M.	0.0	0.0	0.05	18	0.0	0	0.45	9	0.45	9
1a	0.05	0.02	0.05	19	0.2	4	0.6	12	0.9	18
2a	0.1	0.04	1.8	26	0.45	9	0.75	15	1.45	29
3a	0.15	0.06	1.55	31	0.65	13	0.85	17	1.95	39
4a	0.2	0.08	1.55	31	0.9	18	1.0	20	2.5	50

Ejemplos de gráficas y regresiones lineales para los metales traza analizados en los polarogramas ejemplificados anteriormente.

D) Proceso I.- Análisis de metales traza solubles (TM'S)

Muestra de sm.

Gráfica y regresión lineal de Zn

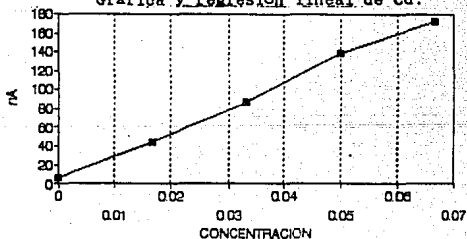


Regression Output: Zn

Constant	90.2
Std Err of Y Est	5.304086
R Squared	0.987479
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	1548
Std Err of Coef.	100.638

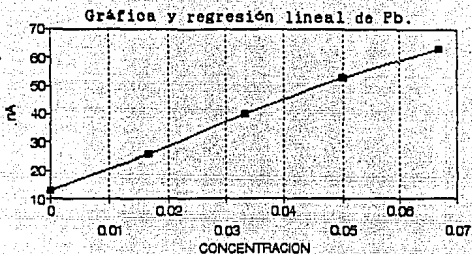
Gráfica y regresión lineal de Cd.



Regression Output: Cd

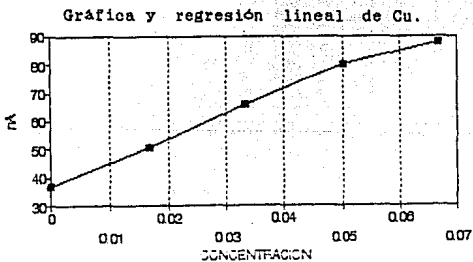
Constant	4.4
Std Err of Y Est	4.305036
R Squared	0.996946
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	2556
Std Err of Coef.	81.69231



Regression Output:Pb

Constant	13.6
Std Err of Y Est	1.30384
R Squared	0.996848
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3
X Coefficient(s)	762
Std Err of Coef.	24.73863

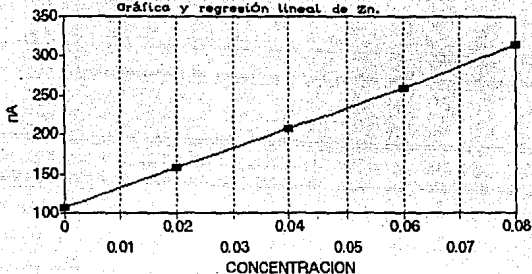


Regression Output:Cu

Constant	38.2
Std Err of Y Est	2.387467
R Squared	0.990134
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3
X Coefficient(s)	786
Std Err of Coef.	45.29901

II) Proceso II.-Análisis de metales traza libres muy lábiles.
muestra de 1080 m.

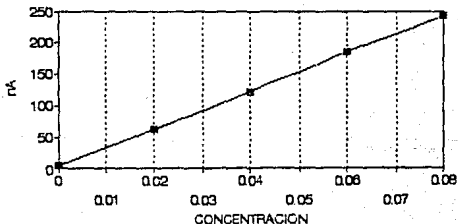
Gráfica y regresión lineal de Zn.



Constant	105.4
Std Err of Y Est	2.129163
R Squared	0.999489
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	2580
Std Err of Coef.	33.66502

Gráfica y regresión lineal de Cd.

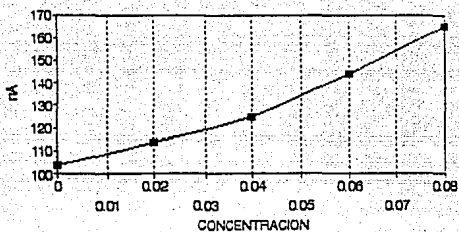


Regression Output: Cd

Constant	4.4
Std Err of Y Est	2.42212
R Squared	0.999505
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	2980
Std Err of Coef.	38.29708

Gráfica y regresión lineal de Pb.

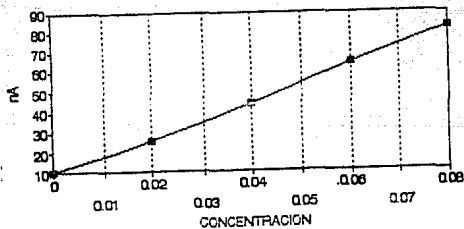


Regression Output:Pb

Constant	100
Std Err of Y Est	4.718757
R Squared	0.9719
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	760
Std Err of Coef.	74.6101

Gráfica y regresión lineal de Cu.



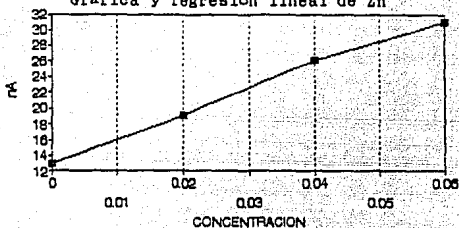
Regression Output:Cu

Constant	8.8
Std Err of Y Est	1.21106
R Squared	0.998673
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	910
Std Err of Coef.	19.14854

III) Procesos III.- Analisis de metales traza unidos lábiles
 Muestra de 2030 m.

Gráfica y regresión lineal de Zn

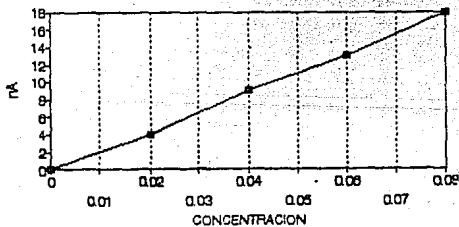


Regression Output: Zn

Constant	13.1
Std Err of Y Est	0.591608
R Squared	0.996252
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2

X Coefficient(s)	305
Std Err of Coef.	13.22876

Gráfica y regresión lineal de Cd

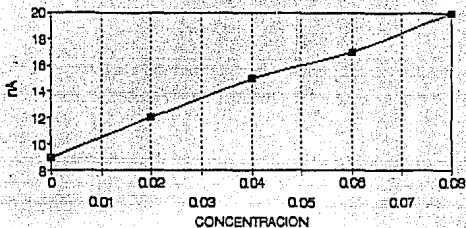


Regression Output: Cd

Constant	-0.2
Std Err of Y Est	0.316228
R Squared	0.998521
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	223
Std Err of Coef.	5

Gráfica y regresión lineal de Pb.

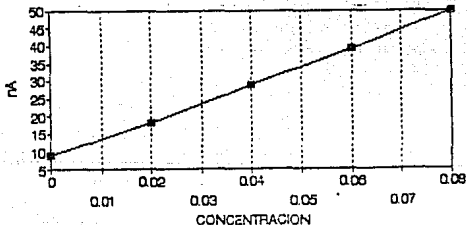


Regression Output:Pb

Constant	9.2
Std Err of Y Est	0.316228
R Squared	0.995902
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	105
Std Err of Coef.	5

Gráfica y regresión lineal de Cu.

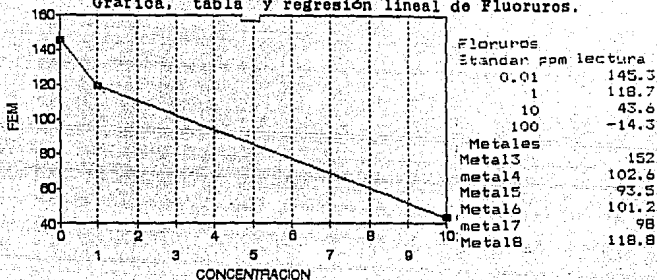


Regression Output:Cu

Constant	8.4
Std Err of Y Est	0.80553
R Squared	0.998964
No. of Observations	5
Degrees of Freedom	3

X Coefficient(s)	515
Std Err of Coef.	9.574271

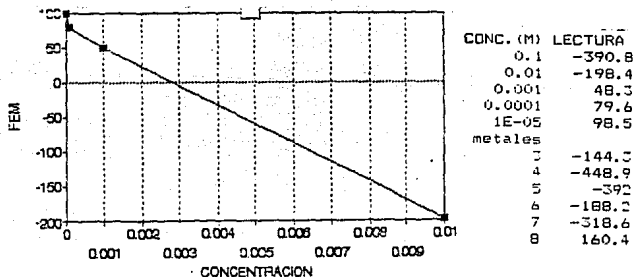
Aniones.
Gráfica, tabla y regresión lineal de Fluoruros.



Regression Output: fLORUROS
 Constant 137.2228
 Std Err of Y Est 12.24179
 R Squared 0.973063
 No. of Observations 3
 Degrees of Freedom 1

X Coefficient(s) -9.45217
 Std Err of Coef. 1.57265

Gráfica, tabla y regresión lineal de Bromuros.



Regression Output:
 Constant 86.36427
 Std Err of Y Est 11.41433
 R Squared 0.995471
 No. of Observations 4
 Degrees of Freedom 2

X Coefficient(s) -28574
 Std Err of Coef. 1362.794

En los tres polarogramas de los tres procesos que se presentan como ejemplos, observamos en cada uno de ellos cuatro series de curvas con cinco curvas cada una de ellas, primeramente hay que mencionar que cada serie de curvas va a representar a un determinado metal traza, esto es la primera serie de izquierda a derecha, corresponde al Zn, la segunda al Cd, la tercera al Pb y la cuarta al Cu, en los tres polarogramas este orden siempre va a ser el mismo, ya que siempre la especie se va a registrar a ese potencial.

Ahora por otro lado vamos a observar que en cada serie van a existir cinco curvas, la primera y más pequeña es la lectura de la muestra de agua de mar y las otras son las cuatro adiciones estándar; todo lo anterior se observa en todos los polarogramas para cada proceso y cada muestra, como se observa en los tres ejemplos.

Por lo que respecta a la tabla de valores observamos en ella como primer parámetro a la muestra y a las adiciones y lo que registramos como volumen es la cantidad que se va acumulando en cada adición estándar, es decir en la primera adición agregamos 0.05 ml y en la segunda otros 0.05 acumulándose en ese momento 0.1 ml adicionados de estándar, y así sucesivamente; la concentración representa la concentración del estándar que se va adicionando. Hasta este momento estos son valores que se tienen antes de que se corra el polarograma; así que la altura se obtiene al haber corrido los polarogramas, la altura se obtiene midiendo desde su base hasta el final del pico para la muestra y para cada adición, esta altura a continuación se transforma en corriente basandonos en el valor de la altura de la curva y las condiciones en las que se corrió el polarograma (2nA/mm o 5nA/mm); como se observa en la tabla estos valores son obtenidos para cada metal traza.

A continuación podemos observar varios ejemplos de gráficas que se obtienen, de valores registrados en las tablas y que representan a la corriente en nA y la concentración de las

adiciones estándar; se obtienen gráficas para cada metal traza, junto a cada gráfica se observan valores obtenidos al realizar la regresión lineal de los valores que se graficaron esta se realiza para obtener de estos valores la concentración de la muestra problema; en donde la pendiente (m) será el valor de la concentración, el valor de Y en todos los casos será cero y los valores que obtenemos en la regresión lineal son los que corresponden a X (X coefficient(s) y el valor de la constante u ordenada al origen b (constant), en esta misma regresión lineal observamos un número que aunque no interviene en la realización de los cálculos sirve para darnos cuenta de qué tan exacta o precisa es nuestra regresión lineal (R. squared), de esta manera se obtienen las concentraciones de cada metal traza analizado en los tres procesos y las seis muestras.

En las gráficas, tablas y regresiones lineales que se realizaron para los aniones sucede lo mismo que en el cálculo de los metales traza, con la diferencia de que en estos cálculos Y toma los valores de las lecturas tomadas para las muestras.

RESULTADOS.

I. Tablas de concentraciones

A continuación se muestran los valores obtenidos de los cuatro metales traza (Cu, Cd, Pb y Zn), analizados en seis distintas muestras obtenidas en la fosa de Guaymas (Golfo de California), a diferentes profundidades cada una de ellas; cada muestra presenta tres valores distintos para los procesos de especiación que ya han sido mencionados con anterioridad, y a los que fueron sometidas. También se presentan los valores obtenidos, en estas seis mismas muestras, de tres cationes (Fluoruros, Cloruros y Bromuros).

Las concentraciones de los metales traza que a continuación se muestran se obtuvieron de los valores obtenidos en la regresión lineal efectuada a cada gráfica, para cada metal traza, en cada una de las muestras procesadas, como ya se ejemplificó con anterioridad.

Tabla 1. Concentración de Zn

PROFUND. (m)	PROC. 1	PROC. 2	PROC. 3	SUMA	NPROC. 2	NPROC. 3
2.00	0.138286	0.000000	0.0	0.000000	00.00	00.00
4.0	0.095398	0.053000	0.04662	0.10107	54.42	45.57
8.0	0.027247	0.24858	0.0372	0.28078	60.75	13.25
1980	0.131818	0.02178	0.006069	0.02780	78.17	21.82
2000	0.052057	0.05396	0.00037	0.05433	99.81	00.08
2030	0.093346	0.00535	0.057151	0.06270	8.85	91.14

Concentración de Zn (ppm) en cada proceso a que fueron sometidas las muestras, así como el porcentaje de los procesos 2 y 3; y la suma de estos.

Tabla 2. Concentración de Cd

PROFUND. (m)	PROC. 1	PROC. 2	PROC. 3	SUMA	NPROC. 2	NPROC. 3
2.0d	0.0234d7	0.020815	0.012019	0.053484	62.25	87.74
4.0	0.002743	5.8E-05	0.000202	0.000260	22.30	77.69
8.0	5.94E-05	0.000000	0.000272	0.000272	0.00	100
1980	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.000
2000	8.74E-05	0.001458	0.000148	0.001606	90.77	9.224
2030	0.000950	0.000000	0.000494	0.000494	0.00	100

Concentración de Cd (ppm) en cada proceso a que fueron sometidas las muestras, así como el porcentaje de los procesos 2 y 3; y la suma de estos.

Tabla 3. Concentración de Pb

PROFUND. (m)	PROC.1	PROC.2	PROC.3	SUMA	% PROC. 2	% PROC. 3
2.0d	0.01185	0.01788	0.807672	0.825052	5.34	94.65
4.0	0.084441	0.126894	9.37E-05	0.126488	99.92	0.07
8.0	0.120688	0.245998	0.044402	0.290400	84.71	15.28
1980	0.011357	0.010162	0.000000	0.010162	100.00	0.00
2000	0.017461	0.00109	0.008977	0.005067	21.51	78.48
2030	0.010501	0.071937	0.002486	0.073928	96.63	3.67

Concentración de Pb (ppm) en cada proceso a que fueron sometidas las muestras, así como el porcentaje de los procesos 2 y 3; y la suma de estos.

Tabla 4. Concentración de Cu

PROFUND. (m)	PROC. 1	PROC. 2	PROC. 3	SUMA	NPROC. 2	NPROC. 3
2.00	0.104492	0.122818	0.024231	0.147049	88.52	10.47
4.00	0.01185	0.017880	0.307000	0.324900	96.07	5.82
8.00	0.028053	0.000180	0.001524	0.007710	80.23	19.76
1980	0.025879	0.005330	0.038816	0.039146	13.01	86.88
2000	0.020109	0.034081	0.000000	0.034081	100	0.00
2030	0.015869	0.010205	0.000000	0.010205	100	0.00

Concentración de Cu (ppm) en cada proceso a que fueron sometidas las muestras, así como el porcentaje de los procesos 2 y 3; y la suma de estos.

A continuación se muestra la tabla de aniones con las concentraciones de cada uno de ellos, en cada muestra analizada; dichas concentraciones se obtuvieron a partir de la regresión lineal sacada a las gráficas de estos aniones; este procedimiento ya se ejemplificó con anterioridad para fluoruros y bromuros; mientras que la concentración que a continuación se muestra para Cloruros se obtuvo directamente del aparato.

Tabla 5. Concentración de aniones

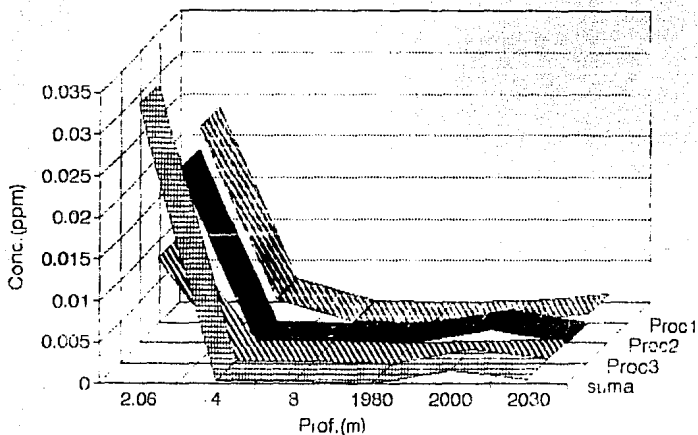
Profundidad (m)	Fluoruros (ppm)	Cloruros (ppm)	Bromuros (ppm)
2.00	1.9487	48.66	68.80212
4.0	0.5057	3.9	63.84988
8.0	4.1493	117.5	112.0803
1980	3.6626	180.69	148.1598
2000	4.0258	304.94	182.4096
2030	0.8107	198.8	77.57988

Concentración de aniones (ppm) en las seis muestras.

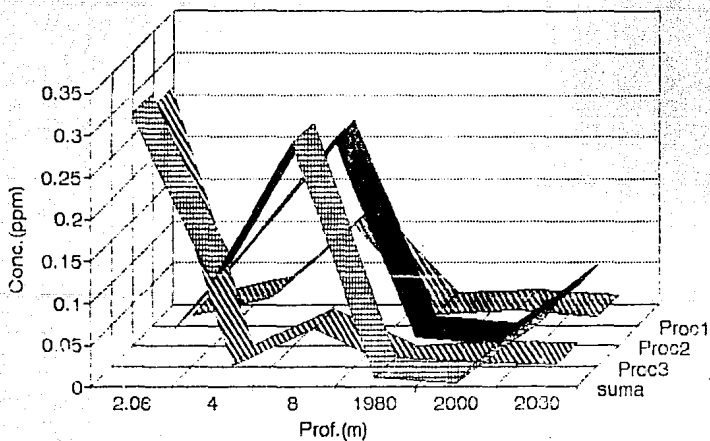
II. GRAFICAS.

A continuación se presentan las gráficas que muestran el comportamiento de los metales traza, según la especie química en que se encuentra; todo relacionado con la profundidad y la concentración que se obtuvo en cada proceso, el cual representa una determinada especie química para determinado metal. Además se presenta la gráfica que muestra el comportamiento de los aniones en las profundidades muestreadas.

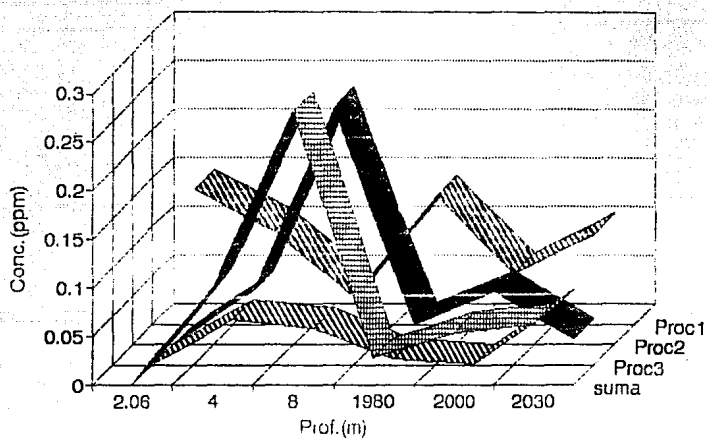
GRAFICA 1 CONCENTRACION DE Cd



GRAFICA 2
CONCENTRACION DE Pb

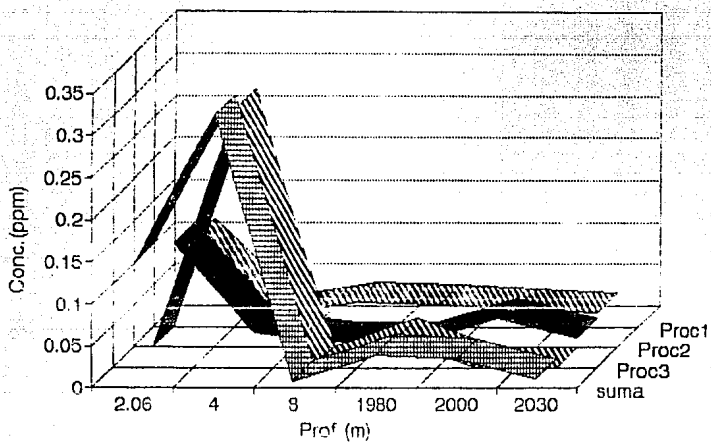


GRAFICA 3
CONCENTRACION DE Zn

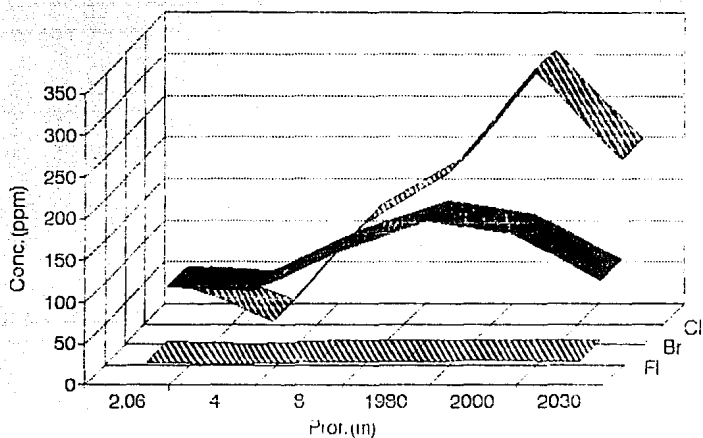


GRAFICA 4

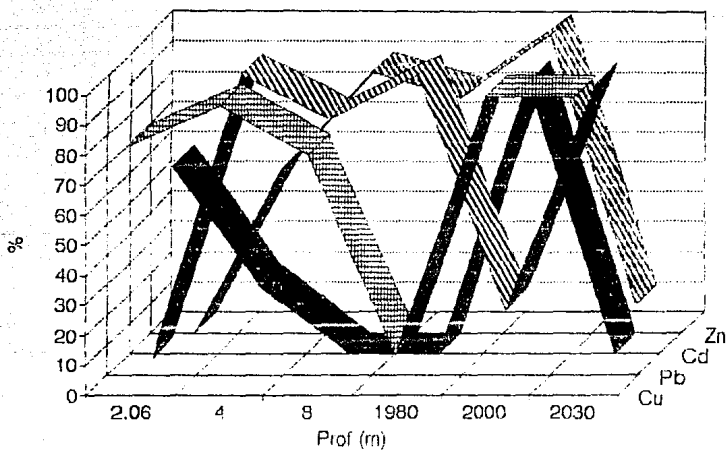
CONCENTRACION DE Cu



GRAFICA 5
CONCENTRACION DE ANIONES

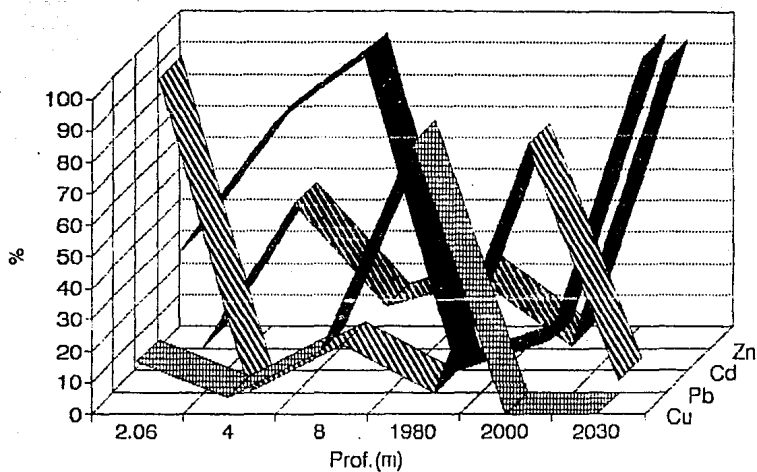


GRAFICA 6
PORCENTAJE DE METALES LIBRES

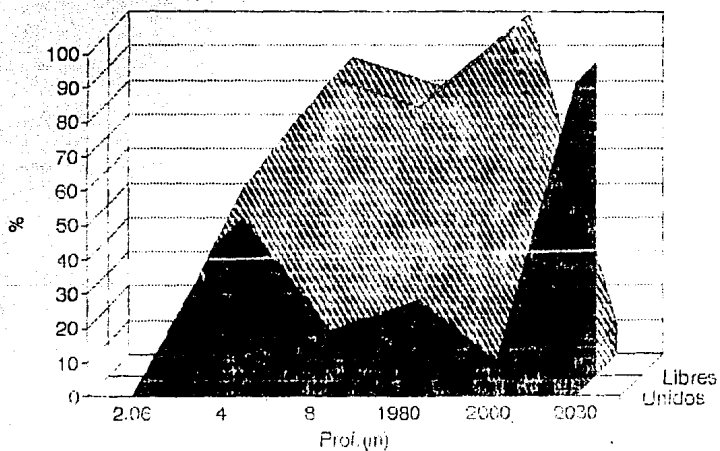


GRAFICA 7

PORCENTAJE DE METALES UNIDOS

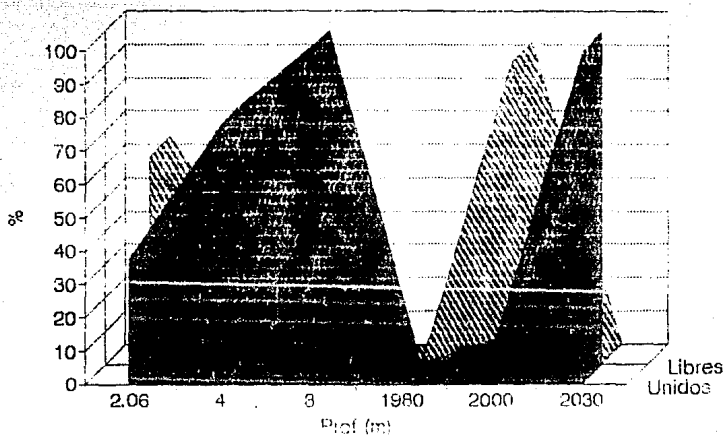


GRAFICA 8
PORCENTAJE UNIDOS Y LIBRES Zn



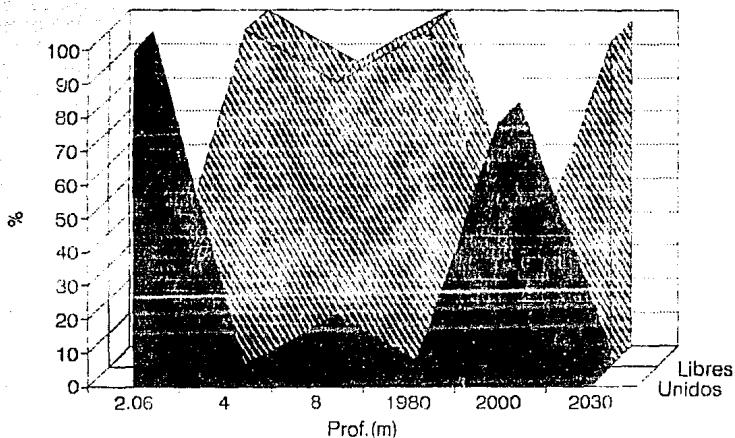
GRAFICA 9

PORCENTAJE UNIDOS Y LIBRES Cd



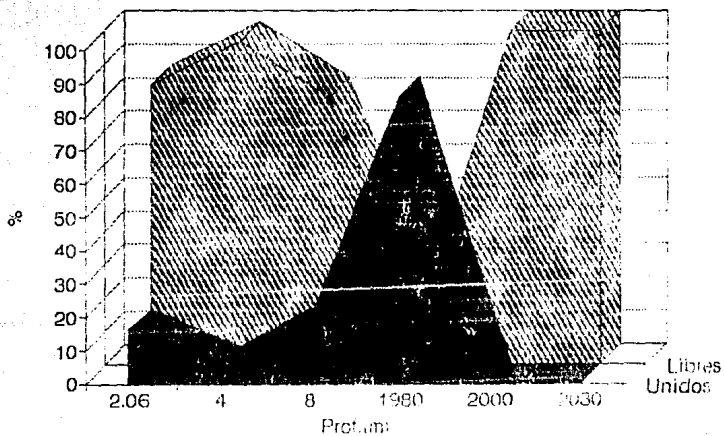
GRAFICA 10

PORCENTAJE UNIDOS Y LIBRES Pb



GRAFICA 11

PORCENTAJE UNIDOS Y LIBRES Cu



DISCUSION DE RESULTADOS.

En las tablas 1, 2, 3 y 4 se presentan los valores de los metales traza, en concentración (mg/L), en las especies químicas que se analizaron y registraron con los tres procesos descritos en el método; además de estas tablas observamos porcentajes de existencia de metales traza unidos y libres. Mientras que en la tabla 5 se registran valores de concentración (ppm) de los tres aniones analizados en cada una de las muestras. Las cinco tablas son comparadas con otras obtenidas de bibliografía (apéndice; tablas 6,7 y 8), de trabajos realizados a muestras de agua de mar.

En el apéndice se muestran varias tablas más que no son tomadas en cuenta ya que las concentraciones registradas para los elementos traza no son por especiación, solo señalan un valor para determinado metal y no se puede reconocer la especie química de la cual se está tratando.

Las concentraciones de los metales traza en todas las profundidades y con respecto a la especie química o proceso, exhiben variaciones muy significativas entre un proceso y otro; además de que entre cada metal traza, con respecto a su profundidad hay variaciones muy apreciables y si comparamos el comportamiento de la variación de las concentraciones de cada metal traza y para cada proceso, se podrá observar en las gráficas 1 y 4 que su comportamiento es muy similar. Esto mismo sucede con las gráficas 2 y 3 en las cuales el comportamiento de estos metales traza es parecido. Siendo un tanto diferente para cada par de gráficas pero mostrando una tendencia similar; es decir disminuir la concentración conforme aumenta la profundidad.

En las cuatro primeras gráficas se puede observar que las mayores concentraciones, de una forma general se encuentran en las partes menos profundas, esto sucede en las gráficas de los cuatro metales traza analizados y por lo general para cada especie química o proceso; por otro lado la concentración a mayor

profundidad va a depender del metal y del proceso, es decir, no se establece un patrón determinado a seguir, ya que al ir aumentando la profundidad la concentración puede ser mayor o menor según sea el caso del metal traza analizado. Pero siempre se observa una tendencia en los cuatro casos, en la cual disminuye la concentración conforme aumenta la profundidad todo esto en un marco general.

En las gráficas 1 y 4 se observa que a pesar de que las concentraciones de cada metal en cada especie química o proceso varían, su tendencia o comportamiento es muy similar en el sentido de que incrementan su concentración a menor profundidad y conforme aumenta esta disminuye la concentración; pero hay que mencionar que en ciertas profundidades la concentración aumenta pero de una manera no muy relevante, lo que es cierto es que sigue la tendencia antes citada.

En las gráficas 2 y 3 también observamos un comportamiento similar en cuanto a las variaciones de la concentración de las especies químicas o procesos. En las tres capas superficiales se localizan las concentraciones más altas para los metales traza analizados en estas gráficas, pero su comportamiento conforme aumenta la profundidad es el de ir aumentando y disminuyendo. En cada metal traza el comportamiento para cada proceso es similar, es decir, va aumentando y disminuyendo conforme aumenta la profundidad, pero siempre son la tendencia de ir disminuyendo la concentración conforme aumenta la profundidad. Hay que señalar que el comportamiento del Zn (gráfica 3) es diferente en su capa más superficial, ya que la concentración es baja y después tiende a subir drásticamente y a partir de aquí tiene un comportamiento más similar a la gráfica 2.

Finalmente en el análisis de estas cuatro primeras gráficas podemos darnos cuenta que los metales traza que tienen mayores concentraciones son el Plomo (gráfica 2) y el Zinc (gráfica 3), mientras que los que registran menos concentraciones son el Cadmio (gráfica 1) y el Cobre (gráfica 4).

En la gráfica 5 observamos el comportamiento de los aniones a lo largo de toda la columna y se observa que su comportamiento o tendencia es contraria a la de los metales traza, ya que conforme va aumentando la profundidad su concentración también aumenta, lo anterior es mucho más notorio para el cloruro y bromuro que para el fluoruro donde las concentraciones son más constantes, es decir, no sufren mucha variación a lo largo de toda la columna.

En la gráfica 6 observamos el comportamiento de los cuatro metales traza en su estado libre, pero representados en porcentaje. Observando la gráfica podemos darnos cuenta de que el porcentaje de predominancia a lo largo de la columna es para los metales libres que aparecen con mayores concentraciones en la mayor parte de las profundidades y esto demuestra que la existencia de metales libres es mayor; teniendo sus excepciones como es el caso del cobre a 1980 m donde su existencia es poca en porcentaje.

En la gráfica 7 se observa lo contrario, ya que los metales unidos en porcentaje, y por lo tanto en concentración o existencia son menores que los libres, en una forma general, ya que siempre existen excepciones como por ejemplo el caso del cobre o plomo que a 1980 m y 200 m respectivamente, son mayores en su existencia; o en su caso más particular el Cd (gráfica 9) donde se observa que los metales unidos son más en existencia que los libres. De las gráficas 6 y 7 podemos afirmar que los metales que van a predominar en existencia van a ser los libres, mientras que los unidos van a existir en una concentración más baja. Todo lo anterior se puede ver más claramente con las gráficas 8, 10 y 11, donde por medio de gráficas de áreas se observa a cada metal unido y libre en porcentaje, y en cada una de ellas se observa la mayor existencia o dominancia de los metales traza que se encuentran en estado libre; pero también en estas gráficas se ve claramente cómo cuando uno aumenta, el otro disminuye; pero en la gráfica 9 observamos que estos dos estados se encuentran en concentraciones más o menos similares, existiendo una pequeña predominancia en los unidos.

Es muy importante observar el comportamiento de las cuatro primeras gráficas, el cual indica que al ir aumentando la profundidad va ha ir disminuyendo la concentración de los metales traza, todo esto en una forma general en toda esta area, es decir todo esto es debido a los procesos biológicos de asimilación que realizan los organismos existentes en estos sitios, ya que los metales traza se pueden concentrar en los tejidos vivos, de tal manera que puedan ser o no aprovechados o transformados por el organismo; y esto se ratifica con el hecho de que los organismos inferiores concentran más fuertemente los elementos traza que los organismos superiores y otra base más es el hechos de que algunos invertebrados son capaces de satisfacer sus necesidades de metales traza por quelación de los metales absorbidos presentes sobre la materia particulada marina, esto en el caso de los que los benefician mientras que los que no son retenidos en el cuerpo hasta que son gradualmente descargados al agua de mar. Esta disminución de concentración también es debida a los procesos químicos que realizan bacterias quimiosintéticas a las cuales se les atribuye el sostén de la cadena alimenticia de estas comunidades. Esto es que se van a producir compuestos orgánicos a partir de la actividad quimiosintética de bacterias, que van a liberar energía a partir de la oxidación química de ciertos compuestos (Ayala, 1992). Estas bacterias pueden ser de vida libre o estar en simbiosis con los organismos existentes en las ventilas hidrotermales.

En el caso de los aniones se ha observado (gráfica 5) que al aumentar la profundidad aumentan las concentraciones de bromuros y cloruros, esto se atribuye a la actividad de las chimeneas hidrotermales las cuales están constantemente proveyendo de aniones a estos sitios.

Como último punto a analizar esta la comparación de los resultados obtenidos en los procesos realizados en este estudio, para los metales traza y aniones con otras tablas de estudios similares de agua de mar. Como ya se mencionó con anterioridad solo se toman en cuenta las tablas del apéndice, 6, 7 y 8. y las

comparaciones o análisis de los valores se realizó de forma cualitativa, ya que solo se trata de comprobar si las concentraciones son diferentes o no.

En el caso de los metales traza comenzaremos por analizar el zinc y comparando su tabla (1) con las tablas 6 y 7 (apéndice) podemos apreciar que para el caso de este metal la mayoría de las concentraciones obtenidas en las seis profundidades, estas son mayores y bastante más elevadas; estas comparaciones se hacen para cada especie química existente o proceso realizado, en los casos en los cuales las concentraciones son menores, son aquellos en los cuales no se obtuvo lectura del metal, por lo tanto no existió.

Analizando y comparando las concentraciones del Cadmio, existente en las seis profundidades, en las diversas especies químicas o procesos analizados con las concentraciones de cadmio, en sus especies químicas en las tablas 6 y 7 podemos observar que en determinadas profundidades las concentraciones son similares, por ejemplo en el proceso I a 2030 m; pero en la mayoría de los casos los valores registrados en la tabla 2 (que corresponde al cadmio) son mayores a los de las tablas 6 y 7.

Comparando los valores de las tablas 3 (Pb) y 4 (Cu) en las seis profundidades para las especies químicas o procesos, con los valores de las tablas 6 y 7, de las especies químicas correspondientes, observamos que las concentraciones obtenidas en el estudio, para plomo y cobre son mucho mayores y unas cuantas se acercan muy poco a los valores, pero no hay que olvidar mencionar que se observan profundidades donde no se registra el metal correspondiente.

Las altas concentraciones existentes de estos cuatro metales traza se las atribuimos al constante aporte de las chimeneas hidrotermales (en la fosa de Guaymas, Golfo de California) a el agua de mar, como ya se sabe ciertas cantidades quedan en el sustrato del mar profundo y otras se incorporan a toda la columna del mar, en diversas especies químicas.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Finalmente comparando las concentraciones de aniones de la tabla cinco con los de las tablas 6 y 8 podemos observar que las concentraciones obtenidas en el estudio son menores, esto se lo podemos atribuir a que los aniones van a formar compuestos con los elementos que emanan de las chimenas hidrotermales ; además observando su comportamiento a lo largo de la columna observamos que es el contrario al que realizan los metales traza. Es decir que en las capas más superficiales las concentraciones son menores y a mayor profundidad estas son mayores.

CONCLUSIONES.

A) Las concentraciones de los metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb) en las profundidades muestreadas, en la fosa de Guaymas, son mayores que las reportadas por otros trabajos en agua de mar.

B) Las concentraciones de los metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb) van ha disminuir conforme aumenta la profundidad en una forma general.

C) Las Chimeneas Hidrotermales de la fosa de Guaymas proveen de metales traza al agua de mar, por lo tanto a las comunidades que se desarrollan a sus alrededores.

D) La disminución de los metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb) en las profundidades es debido a los procesos biológicos de asimilación de los organismos y a la acción químosintetioa de las bacterias existentes.

E) Las concentraciones de aniones (Cloruros, Bromuros y Fluoruros) en las profundidades muestreadas en la fosa de Guaymas, son menores que las reportadas en otros trabajos de agua de mar.

F) La concentración de los aniones aumenta conforme aumenta la profundidad

G) El aumento de la concentración de los aniones es debido al aporte constante de las Chimeneas Hidrotermales.

H) Los metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb) libres se encuentran en una mayor existencia o porcentaje en forma general

I) Los metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb) unidos se encuentran en una menor existencia o porcentaje en forma general.

J) En general las mayores concentraciones de los metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb), tanto en metales unidos como libres, se localizan en las partes más superficiales.

K) Las menores concentraciones de metales traza (Zn, Cu, Cd y Pb) en todas las especies, se localizan en las partes más profundas.

L) En el metal traza Cu libre, la existencia o porcentaje es mayor que la existencia o porcentaje de Cu unido.

M) En el metal traza Cd libre, la existencia o porcentaje es un poco menor que la existencia o porcentaje de Cd unido.

N) En el metal traza Zn libre, la existencia o porcentaje es mayor que la existencia o porcentaje de Zn unido.

O) En el metal traza Pb libre, la existencia o porcentaje es mayor que la existencia o porcentaje de Pb unido.

P) Los metales traza que emanan de las ventilas hidrotermales en la Cuenca de Guaymas son muy importantes para el desarrollo y existencia de estas comunidades a las condiciones en que se desarrollan.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AGUAYO C.J.E.; 1984. Estudio de los elementos terrigenos de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California., Noreste de México. Rev. Inst. Mex. Petrol., 16(4):5-35.
- ALVAREZ ARELLANO, A., MOLINA CRUZ, A.; 1986. Aspectos paleoceanográficos cuaternarios del Golfo de California. Tesis Maestría Ciencias del mar-Oceanografía geológica. Instituto de Ciencias del mar y Limnol. Univ. Nal. Auton. de Mex. 124p.
- ALVAREZ SANCHEZ, L.G., STEVENSON, L.G. Y WYATT, B.; 1978. Circulación y masa de agua en la región de la boca del Golfo de California en la primavera de 1970.
- AYALA LOPEZ A.; 1987. Influencia de las ventilas hidrotermales sobre los foraminíferos bentónicos de la Cuenca de Guaymas, México; Tesis profesional. Inst. Cienc. Mar y Limnol. UNAM. 102p.
- AYALA LOPEZ A.; 1992. Estudio micropaleontológico de la zona de ventilas hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, México; Tesis para maestría en ciencias; UNAM.
- BALLARD R.D.; 1984. The exploits of Alvin and Angus: Exploring the East Pacific Rise. Oceanus, 27(3):7-14.
- BATIZA, R.; 1985. Qualitative assessment of polymetallic sulfide mineral deposits on seamounts. Marine Mining, 5(2):181-189.
- CALVERT S.E.; 1964. Factors affecting the distribution of laminated diatomaceous sediments in Gulf of California. In: Van Andel, T.H. and Shor, G. C. (eds). Marine Geology of the Gulf of California. A symposium. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem., 3:311-330.
- CARRANZA ARTURO-EDWARDS; 1986. Sulfuros metálicos submarinos al sur de la Península de Baja California, México. An. Inst. Cienc. Mar y Limnol. Univ. Nac. Auton. México, 13(1): 287-296.
- CHESTER R. AND HUGHES M.J.; 1967. Chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. Chem. Geol. 2:249-262.
- DE LA LANZA E. G., Compiladora; 1981. Oceanografía de los mares mexicanos; AGT editor S.A.; México, D.F.: 861p.
- DIEGO C. G. Y MOLINA CRUZ A.; 1967. Definición matemática de microfácies bentónicas en el Noreste de la Cuenca de Pescadero, Golfo de California. Biol. Soc. Geol. Mex., 48(2):1-14.
- FRANK J. MILLERO Y MARY L. SOHN.; 1982. Chemical Oceanography. Library of congress cataloging-in-publication data. Printed in the USA. 521 pp.
- FERRARA GUERRERO; 1988. Distribución de bacterias en los sedimentos de la región sur del Golfo de California, México; An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Auton. Mex., 15(1):195-204.
- GRASSLE, J.F.; 1985. Hidrotermal vent animals: distribution and biology. Science, 229: 713-717.
- GRASSLE, J.F.; 1986. The ecology of Deep-sea Hydrothermal vent communities. Avances in Marine Biology, 8: 443-452.
- HENYEV, T.L. AND BISCHOFF J.L.; 1973. Tectonic elements of the northern part of the Gulf of California. Geol. Soc. Am. Bull., 84: 315-330.
- JANNASCH, H.W. AND WIRSEN C.; 1981. Morphological Survey of microbial mats near deep-sea thermal vents. Applied and Environmental Microbiology, 41: 528-538.

- LARSON, R.I., MENARD, H.W. AND SMITH S.M.; 1968. Gulf of California: A result of ocean floor spreading and transform faulting; Science, 161: 781-784.
- LOZANO SANTA CRUZ R.; 1989. Distribución de minerales en la fracción arcillosa de sedimentos del Pacífico Central mexicano. An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. 16(2): 321-330. UNAM.
- LUTZ, R.A.; JABLONSKI, D.; RHOADS, D.C. AND TURNER R.D.; 1980. Larval dispersal of a deep sea hydrothermal vent bivalve from the Galapagos Rift. Marine Biology, 57: 127-133.
- LUTZ, R.A. AND HESSLER K.; 1983. Life without sunlight Biological Communities of Deep sea hydrothermal vents. The Science Teacher, 50(3): 22-29.
- LUTZ, R.A.; 1985. Oases on the Ocean Floor. In: Calhoun, D.(ed). Deep Sea Hydrothermal vents. Yearbook of Science and future Encyclopedia Britanica Inc.; USA. p.226-242.
- MARTIN, J.M.; NIREL, P. AND THOMAS, A.J.; 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. Mar. Chem. 22: 313-341.
- MARTINEZ LOPEZ M. 1989. Pleoceanografía y Bioestratigrafía cuaternaria del policistinos en la región suroccidental del Golfo de California, México. Tesis para maestría en Ciencias del mar. Inst. Cienc. Mar y Limnol. UNAM. 129p.
- MICHAEL J. KENNISH; 1989. Practical Handbook of Marine Science. Library of Congress Cataloging-in-publication data. printer USA. 710 pp.
- MOLINA CRUZ A.; 1985. Evolución oceanográfica de la Boca del Golfo de California. An. Inst. Cienc. Mar y Limnol. 13(2): 95-120. UNAM.
- MOLINA CRUZ A.; 1988. Late quaternary of the mouth of the Gulf of California: the polycistine connection. Paleoceanogr. 3(4): 447-457.
- MOLINA CRUZ A. AND AYALA LOPEZ A.; 1988. The influence of Hydrothermal Vents on the distribution of benthic foraminifera from the Guaymas basin, México. Geo. Marine Letters, 8: 48-56.
- MOORE D.G.; 1973. Plate-edge deformation and crustal growth, Gulf of California structural province. Geol. Soc. Am. Bull. 84: 1883-1906.
- MORITA, R.Y.; 1980. Microbial life in the deep sea. Can. Microbiol. 26(12): 1375-1385.
- NORMARK, W.R.; 1976. Delineation of the main extrusion zone of the East Pacific rise at 21°N. Geology, 4: 681-685.
- ORTEGA OSORIO A.; 1988. Estudio geoquímico-Metalúrgico de depósitos hidrotermales en la región dorsal del Pacífico Mexicano (Zinc) y Cuenca de Guaymas; México. Tesis para maestría en ciencias Inst. Cienc. Mar y Limnol. UNAM. 87p.
- OSUNA-LOPEZ; 1989. Metales pesados disueltos y particulados en el puerto de Mazatlán; An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. 16(2): 307-320. UNAM.
- PAEZ F. Y OSUNA J.I.; 1989. Metales pesados en fragmentos de basalto de la boca del Golfo de California; An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. 16(1): 183-188. UNAM.
- PAEZ F. Y OSUNA J.I.; 1980. Heavy metals distribution in geochemical fractions of surface sediments from the lower gulf of California. An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. 17(2): 287-288. UNAM.
- PERA GARCIA A. Y W. FOWLER SCOTT; 1972. Análisis de microelementos en invertebrados marinos del Golfo de California. Mem. IV Cong. Nac. Ocean. (México): 127-140.

- PETER, J.M.; 1986. Genesis of hydrothermal vent deposits in the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California: A Mineralogical and Geochemical study. Un published, Mr. Sc. Thesis, University of Toronto. 180pp.
- PODRAZHANSKI A., SAGALEVICH A., BOGDANOV Y., ZONENSHAIN L., KUZMIN M. AND LISITSIN A.; 1980. Hacia los misterios del fondo marino. cap. VI; El Golfo de California. Ed. Progreso, México. p.242-283.
- RILEY AND SKIRROW; 1975. Chemical Oceanography; ACADEMIC PRESS INC. Vol. 2; 647pp.
- RILEY J.P. AND CHESTER R.; 1982. Chemical Oceanography; ACADEMIC PRESS INC.; New York. Vol.8; 398pp.
- RILEY J.P. AND CHESTER R.; 1989. Introducción a la química marina; AGT editor; Primera edición en español; México, D.F.; 458pp.
- RINGBOM A.; 1979. Formación de complejos en química analítica; Ed. Alhambra; 1a edición española; España; 458 pp.
- RODEN, G.I.; 1958. Oceanographic and meteorological aspects of the Gulf of California. Pacific Sci. 12(1): 21-45.
- RODEN, G.I.; 1964. Oceanographic aspects of the Gulf of California. In: Van Andel Tj. H. y G.G. Jr., Shor(Eds.), Marine Geology of the Gulf of California. A symposium. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir 3: 30-58.
- RODEN, G.I. y GROVES, G.W.; 1959. Recent oceanographic investigations in the Gulf of California. Marine Res. Jour. 18(1): 10-35.
- RODEN, G.I. y EMILSON, I.; (En prensa). Oceanografía física del Golfo de California. In. Ayala-Costanares, A., F.B. Phleger, R. Scawartzlose y A. Laguna (Eds.), Simposium El Golfo de California. UNAM.
- RONA, P.A.; 1978. Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposit ocean crust. en: Rona, P.A. and Lowell (Eds.), 1980. Sea floor Spreading Centers. Benchmarks Papers in Geology. 56. Dowden Hutchinson y Ross Inc. Stoudburg, Pennsylvania: 378-404pp.
- RONA, P.A.; 1982. Polymetallic sulfides at sea floor spreading centers; a global overview. Marine Technology Society Journal. 16: 81-86.
- ROSAS COTA, A.; 1977. Corrientes geotérmicas en el Golfo de California en la superficie y a 200 m durante las estaciones de Invierno y verano. In: California Cooperative Oceanic Fisheries Investigations (Eds.) Marine Research committees (XIX). Instituto Nacional de Pesca, Mazatlán. Sin. (Mex.) 88-106.
- ROZO VERA G.A.; 1986. Cambios paleoclimáticos-oceanográficos evidenciados por las asociaciones de foraminíferos bentónicos de la parte oriental, de la Boca del Golfo de California, durante el cuaternario; México. Tesis para maestría en Ciencias del mar. Inst. Cienc. Mar y Limnol. UNAM. 185pp.
- RUBY E.G. AND JANNASCH H.W.; 1982. Physiological characteristics of *Thiomicrospira* sp strain L-12 isolated from deep-sea hydrothermal vents. Journal of Bacteriology. 147: 161-165.
- SCOTT, S.D.; 1985. Sea floor polymetallic sulfide deposits: Ancients and Modern. Marine Mining. 5(2): 191-212.
- SIHONEIT B.R.T. AND LONSDALE P.F.; 1982. Hidrothermal Petroleum in Generalized Mounds at the sea bed of Guaymas Basin. Nature. 295: 196-202.
- SOMERO, G.N.; 1984. Physiology and Biochemistry of the Hydrothermal vent animals. Oceanus. 27(3): 67-72.

- SOTO L.A.; 1986. Exploración submarina de ventilas hidrotermales en la cuenca de Guaymas. Ciencia y desarrollo, 67(12): 17-26.
- VASSOS, BASIL H. Y EWING, GALEN W.; 1987. Electroquímica analítica; editorial LIMUSA; la edición, México. 303pp.
- VETTER, RICHARD C., Compilador; 1978. Oceanografía la última frontera. Editorial EL ATENEO; 2a Edición; Argentina; 302pp.
- WILLARD, ROBERT H.; MERRITT, LYNNEL L.; DEAN, JOHN A. Y SETTLE FRANK A.; 1988. Métodos instrumentales de análisis; Ed.CECSA; 2a impresión; México. 1037pp.
- WILLARD, ROBERT H.; MERRITT, LYNNEL L.; DEAN, JOHN A. Y SETTLE FRANK A.; 1981. Métodos instrumentales de análisis. Grupo editorial Iberoamérica. Impreso en México. 878pp.

APENDICE

TABLA 6

Elemento	Probable especie	Intervalo de concentración	Tipo de distribución
Li	Li^+	25 nM	Conservativo
Be	BeOH^+ , Be(OH)_2	4-80 pM, 20 pM	Tipo nutritivo
B	B(OH)_3 , B(OH)_4^-	0.418 mM	Conservativo
C	HCO_3^- , CO_3^{2-}	2.0-2.5 mM, 2.5 mM	Tipo nutritivo
N	NO_3^- , $(\text{N})_2$	0 - 45 mM	Tipo nutritivo
F	F^- , MgF^+ , CaF^+	48 nM	Conservativo
Na	Na^+	0.408 M	Conservativo
Mg	Mg^{2+}	39.2 mM	Conservativo
Al	Al(OH)_4^- , Al(OH)_3	5 - 40 nM, 2 nM	Profundidad media
Si	Si(OH)_4	0 - 180 mM	Tipo nutritivo
P	HPO_4^{2-} , MgHPO_4	0 - 3.2 mM	Tipo nutritivo
S	SO_4^{2-} , NaSO_4 , MgSO_4	28.2 mM	Conservativo
Cl	Cl^-	0.540 M	Conservativo
K	K^+	10.2 mM	Conservativo
Ca	Ca^{2+}	10.3 mM	Conservativo
Sc	Sc(OH)_3	8-20 pM, 15 pM	Agotamiento en la superficie
Ti	Ti(OH)_4	pocos pM	?
V	HVO_4^{2-} , H_2VO_4^-	20-85 nM	Agotamiento en la superficie
Cr	CrO_4^{2-}	2 - 5 nM, 4 nM	Tipo nutritivo
Mn	Mn^{2+}	0.2 - 3nM, 0.5 nM	Agotamiento en profundidad
Fe	Fe(OH)_3	0.1 - 2.5 nM, 1nM	Agotamiento en la profundidad y la superficie
Co	Co^{2+} , CoCO_3	0.01-0.1nM, 0.002nM	-
Ni	NiCO_3	2 - 12 nM, 8 nM	Tipo nutritivo
Cu	CuCO_3	0.5 - 6 nM, 4 nM	Tipo nutritivo
Zn	Zn^{2+} , ZnOH^+	0.05 - 9 nM, 6 nM	Tipo nutritivo
Ga	Ga(OH)_3^-	5 - 30 pM	?
Se	SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-}	0.5-2.3nM, 1.7nM	Tipo nutritivo
Br	Br^-	0.84 nM	Conservativo

Continuación

Rb	Rb ⁺	1.4 mM	Conservativo
Sr	Sr ²⁺	90 nM	Conservativo
Y	YCO	0.15 nM	Tipo nutritivo
Zr	Zr(OH) ₄	0.3 nM	?
Nb	NbCO ₃	50 pM	Tipo nutritivo
Mo	MoO ₄ ²⁻	0.11mM	Conservativo
Tc	TcO ₄ ⁻	Isótopo no estable	?
Ru	?	<0.05pM	?
Rh	?	?	?
Pd	?	0.2pM	?
Ag	AgCl ₂ ⁻	0.5-30 pM, 25 pM	Tipo nutritivo
Cd	CdCl ₂	0.001-1.1nM, 0.7nM	Tipo nutritivo
In	In(OH) ₃	1 pM	?
Sn	Sn(OH) ₄	1-12 pM, 4 pM	Entrada a la superficie
Sb	Sb(OH) ₅	1.2 nM	?
Te	TeO ₃ ²⁻ , HTeO ₃ ⁻	?	?
I	IO ₃ ⁻	0.2-0.5mM, 0.4mM	Tipo nutritivo
Cs	Cs ⁺	2.2nM	Conservativo
Ba	Ba ²⁺	22-150nM, 100nM	Tipo nutritivo
La	LaCO ₃	18-37 pM, 30 pM	Agotamiento en superficie
Ce	CeCO ₃	16-26 pM, 20 pM	-
Pr	PrCO ₃	4pM	-
Nd	NdCO ₃	12-23 pM, 10 pM	-
Sm	SmCO ₃	3-5 pM, 4 pM	-
Eu	EuCO ₃	0.6-1 pM, 0.9 pM	-
Gd	GdCO ₃	3-7 pM, 6 pM	-
Tb	TbCO ₃	0.9 pM	-
Dy	DyCO ₃	5-6 pM, 6 pM	-
Ho	HoCO ₃	1.9 pM	-
Er	ErCO ₃	4-5 pM, 5 pM	-
Tm	TmCO ₃	0.8 pM	-
Yb	YbCO ₃	3-5 pM, 5 pM	-
Lu	LuCO ₃	0.9 pM	-

Continuación

Hf	Hf(OH) ₄	<40 pM	?
Ta	Ta(OH) ₅	<14 pM	?
W	WO ₄ ²⁻	0,5 nM	Conservativo
Re	ReO ₄ ⁻	14-30 pM, 20 pM	Conservativo
Os	? ₄	?	?
Ir	?	0,01 pM	?
Pt	PtCl ₄ ²⁺	0,5 pM	?
Au	AuCl ₄ ⁻	0,1-0,2 pM	?
Hg	HgCl ₂ ²⁻	2-10pM, 5pM	?
Tl	Tl ⁺ , TCl	60pM	Conservativo
Pb	PbCO ₃	5-175 pM, 10 pM	Entrada en la superficie, agotamiento en la profundidad
Bi	BiO ₃ ²⁺ , Bi(OH) ₂ ⁺	0,015-0,24pM	Agotamiento en la profundidad

Especiación, concentración y distribución de tipos de elementos en agua de mar

Tabla 7

Metal	Concentración (ppm)	Metal	Concentración (ppm)
Zn	1,2-2,5	Cr	-
Cu	0,4-0,8	Mo	25-750
Pb	0,8-0,7	W ^{IV}	2-200
Bi	0,04	V ^V	4-150
Cd	4-1000	V ^V	>400
Ni	20-450	Mg	36000
Co	25-200	Ca	100-480
Hg	100-1000	Sr	22
Ag	2,0-2,5	Ba	0,11

t= 18-23 °C, pH=7,0-8,2, S=30M
Concentración de metales en agua de mar

Tabla 8

Sal. (‰)	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	F ⁻
5	1.589	0.185	0.058	0.057	0.001	2.769	0.987	0.010	0.0002
10	3.078	0.370	0.118	0.114	0.002	5.527	0.775	0.019	0.0004
15	4.617	0.555	0.177	0.171	0.003	8.290	1.162	0.029	0.0005
20	6.156	0.739	0.235	0.228	0.005	11.054	1.550	0.038	0.0007
25	7.695	0.924	0.294	0.285	0.006	13.817	1.937	0.048	0.0009
30	9.234	1.109	0.353	0.342	0.007	16.581	2.325	0.058	0.0011
31	9.542	1.146	0.365	0.353	0.007	17.133	2.402	0.059	0.0011
32	9.850	1.183	0.377	0.365	0.007	17.685	2.480	0.062	0.0012
33	10.157	1.220	0.388	0.376	0.007	18.239	2.557	0.063	0.0012
34	10.465	1.257	0.400	0.388	0.008	18.791	2.635	0.065	0.0012
35	10.773	1.294	0.412	0.399	0.008	19.344	2.712	0.067	0.0013
36	11.081	1.331	0.424	0.410	0.008	19.897	2.789	0.069	0.0013
37	11.389	1.368	0.435	0.422	0.008	20.449	2.867	0.071	0.0013
38	11.696	1.405	0.447	0.433	0.009	21.002	2.944	0.073	0.0014
39	12.004	1.442	0.459	0.445	0.009	21.555	3.022	0.075	0.0014
40	12.312	1.479	0.471	0.456	0.009	22.107	3.099	0.077	0.0015
41	12.620	1.516	0.482	0.467	0.009	22.660	3.177	0.079	0.0015
42	12.928	1.553	0.494	0.479	0.009	23.213	3.254	0.081	0.0015

Concentraciones de los mayores iones en agua de mar en diversas salinidades (g/kg)

Tabla 9

Elemento	Corteza Terrestre mg/l	Agua de río Promedio mg/l	Agua Océanica mg/l para S=30‰
Hidrógeno		1.119x10 ⁸	1.078x10 ⁸
Helio			7.2x10 ³
Litio	20	3	180
Berilio	2.8	<0.1	0.6x10 ⁻³
Boro	10	10	4.5x10 ³
Carbono		1200	2.8x10 ⁴
Nitrogeno		250*	500*j
Oxígeno		8.8x10 ⁸	8.56x10 ⁸
Flúor	625	100	1.4x10 ³
Neón			0.12
Sodio	2.4x10 ⁴	9000	11.05x10 ⁶
Magnesio	2.0x10 ⁴	4100	1.326x10 ⁶
Aluminio	8.2x10 ⁴	400	5*j
Silicio	28.2x10 ⁴	4000	10 ³ j
Fósforo	1.0x10 ³	20	70j
Azufre	260	3700	9.28x10 ⁵
Cloro	180	8000	1.987x10 ⁷
Argón			450
Potasio	2.4x10 ⁴	2300	4.16x10 ⁵
Calcio	4.2x10 ⁴	1500	4.22x10 ⁵
Escandio	22	0.004	1.3x10 ⁻³

Continuación

Titanio	5.7x10 ³	5	1
Vanadio	135	1	1.5
Cromo	100	1	0.6j
Manganeso	550	-5	2j
Hierro	5.6x10 ⁴	570	3j
Cobalto	25	0.2	0.08j
Níquel	75	0.3	2
Cobre	55	5	3j
Zinc	70	10	5
Galio	15	0.1	8x10 ⁻²
Germanio	1.5		6x10 ⁻²
Arsénico	1.8	-1	2.3
Selenio	0.05	0.2	0.45
Bromo	2.5	-20	0.8x10 ⁴
Kriptón			0.21
Rubidio	90	1	120
Estroncio	975	50	8.8x10 ³
Itrio	88	40	0.013
Zirconio	165	3	2.0x10 ⁻²
Niobio	20		1.0x10 ⁻²
Molibdeno	1.5	1	10
Rutenio			7.0x10 ⁻⁴
Plata	0.07	0.3	0.1
Cadmio	0.2		5.0x10 ⁻²
Indio	0.1		1.0x10 ⁻⁴
Estaño	2	0.04	0.01
Antimonio	0.2	1	0.2
Iodo	0.5	-5	60j
Xenón			5.0x10 ⁻²
Cesio	3	0.05	0.5
Bario	425	10	30j
Lantano	80	0.2	34.0x10 ⁻⁴
Cerio	60		12.0x10 ⁻⁴
Praseodimio	8.2		6.0x10 ⁻⁴
Neodimio	28		28.0x10 ⁻⁴
Samario	6		45.0x10 ⁻⁵
Europio	1.2		18.0x10 ⁻⁵
Gadolinio	5.4		70.0x10 ⁻⁵
Terbio	0.9		14.0x10 ⁻⁵
Disprobio	3		91.0x10 ⁻⁴
Holmio	1.2		2.0x10 ⁻⁴
Erbio	2.8		9.0x10 ⁻⁴
Tulio	0.5		2.0x10 ⁻⁴
Iterbio	3		8.0x10 ⁻⁴
Hafnio	3		
Tantalio	2		2.0x10 ⁻⁴
Tungsteno	1.5	0.03	0.12
Renio	0.005		1.0x10 ⁻²
Oro	0.004	0.002	5.0x10 ⁻³
Mercurio	0.08	0.007	5.0x10 ⁻²
Talio	0.45		1.0x10 ⁻²

Continuación

Plomo	12.5	3	3.0×10^{-3} j
Bismuto	0.17		2.0×10^{-2}
Polonio			2.0×10^{-11}
Radon		2.0×10^{-12}	0.0×10^{-12} j
Radio		4.0×10^{-7}	1.0×10^{-7} j
Torio	0.6	0.1	4.0×10^{-5} j
Protactinio			2.0×10^{-10} j
Uranio	2.7	0.04	3.3

* Nitrógeno combinado; aproximadamente 15 mg de Nitrógeno molecular disuelto/l.

j Variaciones considerables se presentan.

Abundancia promedio de los elementos en la corteza terrestre, agua de río y agua de mar.

Tabla 10

Elemento	concentración mínima en la superficie	Maxima concentración del agua profunda en el pacífico.	Prof/superf.
Cd	0.001-0.002	1.1	-1000
Zn	0.05	0	180
Ge	<0.007	0.115	>10
Cu	0.5	0	12
Ni	2	11	5.5
Ba	32	150	4.7
Se	0.5	2.3	4.0
Cr	2	5	2.5
I	250	450	1.8
As	1.1	1.0	1.7

Fraciones de metales traza de tipo de nutrientes en agua superficial y profunda.

Tabla 11

Localidad	Cd	Cu	Pb	Zn
Agua oceánica	0.01	0.10	0.015	0.01
U. S. A.				
Bahía Narragansett	0.15	2.3	0.14	5.1
Estuario Hudson	0.20	1.5	-	8.0
Bahía San Francisco	0.19	1.3	-	1.7
Bahía Elliot	0.09	0.9	0.05	2.1
COREA				
Bahía Chinhea	0.22	1.7	1.8	16.2
Bahía Masan	0.55	3.6	2.5	23.7
JAPON				
Bahía Dokai	0.10	8.3	40.8	-
Estrecho Karmon	0.10	5.4	1.5	-
ISRAEL				

Continuación

Mediterráneo Este	0.04	3.7	6.4	33.3
GRECIA				
Estrecho Eripos	-	2.0	4.8	21.1
ARGENTINA				
Bahía Blanca	3.7	3.8	-	50.4
MEXICO				
Laguna de Términos	0.18	0.5	1.3	-
Laguna ceuta	1.12	1.2	1.8	6.1
Puerto de Mazatlán	-	1.2	0.67	42.0

Tabla 12

Localidad	Cd	Cu	Pb	Zn
Estuario Hudson (U.S.A.)	0.08	2.4	-	1.6
Puget Sound (U.S.A.)	-	0.11	0.08	0.18
Bahía Blanca (ARGENTINA)	1.4	1.0	-	34.4
Laguna de términos (México)	0.26	2.0	0.1	-
Antepuerto de Mazatlán (México)	0.09	1.46	2.20	3.90

Concentración (Ng/L) de metales pesados en la fracción particulada en el agua de diferentes regiones costeras de salinidad mayor al 20‰.

Tabla 13

Elemento	Carbonatos del mar profundo	Arcillas del mar profundo	Elemento	Carbonatos del mar profundo	Arcillas del mar profundo
Li	5	57	Be	0. X	2.6
B	55	250	Sc	2	10
V	20	120	Cr	11	90
Mn	1000	6700	Fe	9000	65000
Co	7	74	Ni	30	225
Cu	30	250	Zn	35	165
Ga	13	20	Ge	0.2	2
As	1	13	Se	0.17	0.17
Rb	10	110	Sr	2000	180
Y	42	90	Zr	20	150
Nb	4.6	14	Mo	3	27
Ag	0.0X	0.11	Cd	0.0X	0.42
In	0.02	0.08	Sn	0. X	1.3
Sb	0.15	1.0	Cs	0.4	6
Ba	190	2800	La	10	115
Ce	35	345	Fr	3.3	33

Continuación

Nd	14	140	Sm	3.6	38
Eu	0.6	6	Od	3.6	38
Tb	0.6	6	Dy	2.7	27
Ho	0.8	7.5	Er	1.5	15
Tm	0.1	1.2	Yb	1.5	15
Lu	0.3	4.5	Hf	0.41	4.1
Re	0.004	0.001	Au	0.00X	0.00X
Hg	0.0X	0. X	Tl	0.16	0.8
Pb	9	80	Th		5
U		1			

Concentración de algunos elementos traza en los sedimentos del mar profundo (en ppm).

Tabla 14

Elemento	En el agua de mar	En las corrientes	Elemento	En el agua de mar	En las corrientes
H	1.10×10^8	1.10×10^8	He	0.0072	*
Li	170	3	Be	0.000d	*
B	4450	10	C(Inorg.)	28000	11500
C(Org. D)	500	*	N(N ₂ Dis.)	15500	*
N(otros)	670	22d	O(O ₂ Dis.)	6000	*
O(en H ₂ O)	8.88×10^8	8.88×10^8	F	1300	100
Ne	0.120	*	Na	1.08×10^7	6300 ⁷
Mg	1.29×10^d	4100	Al	1	400
Si	2000	1350	F	88	20
S	9.04×10^8	5000	Cl	1.94×10^7	7800
Ar	450	*	K	3.92×10^5	2500
Ca	4.11×10^5	15000	Sc	0.004	0.004
Ti	1	3	V	1.9	0.9
Cr	0.2	1	Mn	0.4	7
Fe	3.4	670	Co	0.39	0.2
Ni	6.6	0.3	Cu	0.9	7
Zn	5	20	Ga	0.03	0.09
Ge	0.0d	*	Arsenico	2.6	2
Selenio	0.090	0.2	Br	67300	20
Cr	0.21	*	Rubidio	120	1
Estroncio	8100	60	Itrio	0.013	0.7
Zr	0.02d	*	Niobio	0.015	*
Molibdeno	10	1	Rutenio	0.0007	*
Rodio	*	*	Paladio	*	*
Ag	0.28	0.3	Cd	0.11	*
Indio	*	*	Estaño	0.81	*
Antimonio	0.33	1	Telurio	*	*

Continuación

I	04	7	Xe	0.047	*
Cesio	0.30	0.02	Ba	21	10
Lantano	0.0034	0.2	Cerio	0.0012	0.05
Praseodimio	0.00064	0.03	Neodimio	0.0028	0.2
Samario	0.00045	0.03	Europio	1.3×10^{-4}	0.007
Gadolinio	7.0×10^{-4}	0.04	Terbio	1.4×10^{-4}	0.008
Disproseo	9.1×10^{-4}	0.05	Holmio	2.2×10^{-4}	0.01
Erbio	8.7×10^{-4}	0.05	Tulio	1.7×10^{-4}	0.09
Iterbio	8.2×10^{-4}	0.05	Lutecio	1.5×10^{-4}	0.008
Hafnio	0.008	*	Tantalio	0.0025	*
Tungsteno	0.001	0.03	Renio	0.0084	*
Osmio	*	*	Iridio	*	*
Platino	*	*	Au	0.011	0.002
Hg	0.15	0.07	Talio	0.01	*
Pb	0.03	3	Bismuto	0.02	*
Talio	0.0005	0.1	Uranio	3.8	0.04

* No existen datos ni cálculos válidos.

La composición del agua de mar (Salinidad = ppm) y la de los ríos (salinidad = 120 ppm) en microgramos/l.

Referencias.

Tabla 6. Frank J. Millero, 1992.

Tabla 7. Michael J. Kennish, 1989.

Tabla 8. Riley y Skirrow, 1975.

Tabla 9. Vetter, 1978.

Tabla 10. Michael J. Millero, 1989.

Tabla 11. Osuna-Lopez 1989.

Tabla 12. Osuna Lopez 1989.

Tabla 13. Scott 1985.

Tabla 14. Riley y Chester 1982.