



Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

Universidad Nacional Autónoma de México



**DISTRIBUCIÓN Y ESPECIACIÓN DE METALES TRAZA EN
AGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS HIDROTERMALES DE
LA CUENCA DE GUAYMAS, GOLFO DE CALIFORNIA.**

T E S I S

que para obtener el grado académico de

Maestra en Ciencias

(Química Acuática)

p r e s e n t a

MARIBEL MORALES VILLAFUERTE

Director de Tesis: Dr. Alejandro Ortega Osorio

Comité Tutorial: Dra. Rosa María Prol Ledesma

Dra. María Aurora Armienta Hernández

Dr. Federico Páez Osuna

Dra. Liliana Saldivar Osorio

México, D.F., 2008.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*La experiencia más hermosa es la de lo misterioso.
Esa es la verdadera fuente de todo arte y toda ciencia.*

A. Einstein, 1930.

*Hay que ingeniárselas por encima de todo
para que cada una de nuestras acciones
nos proporcionen fama de hombres grandes
y de ingenio excelente.*

N. Maquiavelo

DEDICATORIAS

A mi madre, gracias por tu ejemplo.

A mi padre.

A mis hermanos: Lalito, Ivancito y Liz.

A mis sobrinos: Vico y Emi.

A mi asesorito. Ale: gracias por tus enseñanzas TQ.

A Aldo[†] mi hermano perro.

AGRADEDIMIENTOS

Al Dr. Alejandro Ortega Osorio por la confianza que depositó en mí, la paciencia que tuvo conmigo para la realización de esta tesis y el tiempo que me dedicó.

A los miembros de mi comité tutorial por los comentarios que hicieron para mejorar este trabajo.

A la Dra. Liliana Saldivar Osorio por el apoyo y consejos brindados para la elaboración de esta tesis.

A CONACyT por la beca que me otorgó para la realización de los estudios de maestría.

A Monterey Bay Aquarium Research Institute por la invitación al crucero oceanográfico “*WF Expedition 2636 Leg 2*”, en el cual se recolectaron las muestras de agua intersticial.

A la tripulación del *R/V Western Flyer* por las facilidades prestadas para la recolección de las muestras.

Al personal académico y administrativo del IMP y del ICMYL por permitirme el uso de sus instalaciones.

A la Q. Ma. Elena Castilla Madrigal por su ayuda en la realización de los análisis de F-AAS.

Al M. en C. Ciro Márquez Herrera por la realización de los análisis de ICP-OES.

A la Dra. Ligia Pérez Cruz y al Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi por el espacio que me prestaron en la Nucleoteca para poder terminar de escribir la tesis.

Al Prof. Margarito Martínez Rubio por su asesoría en el análisis multivariado.

A Gabo y a Dany por sus sugerencias sobre el MANOVA.

A Marco por ayudarme con las bases de química analítica.

A Ivan por mejorar sobremanera la imagen del modelo conceptual.

A Paco y a Lupis por su consejo y apoyo en los tiempos difíciles.

A Paty por su amistad en la última fase de la elaboración de esta tesis.

A mis amigas Rosario y Alejandra por todos los años de amistad incondicional.

A todas y cada una de las personas que ayudaron a que esta tesis se lleve a cabo.

CONTENIDO

I. Introducción	1
Objetivo general.....	3
Objetivos particulares.....	3
II. Generalidades	4
1. Actividad hidrotermal.....	4
2. Agua intersticial.....	7
3. Modelación geoquímica.....	10
III. Área de estudio	13
IV. Métodos	17
1. Muestreo.....	17
2. Fundamento teórico.....	18
V. Resultados y discusión	39
1. Comparación de resultados entre F-AAS e ICP-OES.....	39
2. Zonas en el área de estudio.....	40
3. Distribución vertical de metales “traza”.....	44
4. Modelación geoquímica.....	64
5. Distribución vertical de las especies metálicas.....	77
6. Modelo conceptual de la distribución de los metales traza en el agua intersticial.....	89
VI. Conclusiones	93
VII. Referencias	96
Apéndice A. Instrucciones para utilizar el programa EQBRM.....	106
Apéndice B. Instrucciones para utilizar el programa SUPCRT92.....	113

FIGURAS

Figura 1. Modelo clásico de circulación hidrotermal.....	5
Figura 2. Localización de sitios hidrotermales activos en el océano mundial.....	6
Figura 3. Modelo de circulación hidrotermal en la Cuenca de Guaymas.....	8
Figura 4(A). Localización geográfica de la Cuenca de Guaymas en el Golfo de California.....	14
Figura 4(B). Mapa batimétrico de la Cuenca de Guaymas.....	14
Figura 5. Localización geográfica de los núcleos de sedimento recolectados durante la campaña oceanográfica “WF Expedition 2636”.....	19
Figura 6. Mapa de zonas en el área de estudio.....	43
Figura 7. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T521PC1 recolectado en la zona de referencia.....	45
Figura 8. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T522PC3 recolectado en la zona de sulfuros.....	46
Figura 9. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T522PC12 recolectado en la zona de sulfuros.....	47
Figura 10. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T522PC18 recolectado en la zona de sulfuros.....	48
Figura 11. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T526PC5 recolectado en la zona de hidrocarburos.....	51
Figura 12. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T526PC6 recolectado en la zona de hidrocarburos.....	52

Figura 13. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T526PC10 recolectado en la zona de hidrocarburos.....	53
Figura 14. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T527PC3 recolectado en la zona de hidrocarburos.....	54
Figura 15. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T527PC4 recolectado en la zona de hidrocarburos.....	56
Figura 16. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T529PC7 recolectado en la zona de carbonatos.....	57
Figura 17. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T529PC11 recolectado en la zona de sulfuros.....	58
Figura 18. Concentración de metales “traza” en agua intersticial, pH y alcalinidad de las secciones del núcleo T529PC12 recolectado en la zona de sulfuros.....	59
Figura 19. Comparación de los promedios, máximos y mínimos de los metales “traza” obtenidos en cada una de las zonas identificadas en la Cuenca de Guaymas.....	63
Figura 20. Abundancia relativa de especies en disolución de hierro (II) en función del pH, a diferentes temperaturas.....	67
Figura 21. Abundancia relativa de especies en disolución de manganeso (II) en función del pH, a diferentes temperaturas.....	69
Figura 22. Abundancia relativa de especies en disolución de cobre (I) en función del pH, a diferentes temperaturas.....	71
Figura 23. Abundancia relativa de especies en disolución de plomo (II) en función del pH, a diferentes temperaturas.....	73
Figura 24. Abundancia relativa de especies en disolución de zinc (II) en función del pH, a diferentes temperaturas.....	75

Figura 25. Especiación del níquel en función del pH.....	77
Figura 26. Distribución vertical de la concentración de especies de hierro (II) en función de la profundidad a 25° C.....	79
Figura 27. Distribución vertical de la concentración de especies de hierro (II) en función de la profundidad a 100° C.....	80
Figura 28. Distribución vertical de la concentración de especies de hierro (II) en función de la profundidad a 200° C.....	81
Figura 29. Distribución vertical de la concentración de especies de manganeso (II) en función de la profundidad a 200° C.....	83
Figura 30. Distribución vertical de la concentración de especies de cobre (I) en función de la profundidad a 25° C.....	84
Figura 31. Distribución vertical de la concentración de especies de cobre (I) en función de la profundidad a 100° C.....	86
Figura 32. Distribución vertical de la concentración de especies de cobre (I) en función de la profundidad a 200° C.....	87
Figura 33. Distribución vertical de la concentración de especies de plomo (II) en función de la profundidad a 200° C.....	88
Figura 34. Distribución vertical de la concentración de especies de zinc (II) en función de la profundidad a 200° C.....	90
Figura 35. Modelo Conceptual de la distribución de metales “traza”.....	92

TABLAS

Tabla 1. Localización y descripción física de núcleos de sedimento recolectados en la Cuenca de Guaymas para análisis de metales “traza” en agua intersticial.....	20
Tabla 2. Condiciones de trabajo del equipo de absorción atómica para metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimentos de la Cuenca de Guaymas.....	23
Tabla 3. Precisión de la técnica analítica usada en la medición de la concentración de elementos pesados en agua intersticial de núcleos de sedimentos de la Cuenca de Guaymas.....	24
Tabla 4. Límites de detección obtenidos en el equipo de emisión óptica para agua intersticial de la Cuenca de Guaymas.....	24
Tabla 5. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 23) de hierro (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.....	29
Tabla 6. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 20) de manganeso (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.....	31
Tabla 7. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 21) de cobre (I) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.....	33
Tabla 8. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 23) de plomo (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.....	35
Tabla 9. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 23) de zinc (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.....	37

Tabla 10. Concentración en [$\mu\text{mol/kg}$] de metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimento recolectados en la Cuenca de Guaymas y analizados por espectrometría de absorción atómica de flama.....	41
Tabla 11. Comparación de resultados en [$\mu\text{mol/kg}$] obtenidos por FAAS e ICP-OES de metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimento recolectados en la Cuenca de Guaymas.....	42
Tabla 12. Concentración en [$\mu\text{mol/kg}$] de metales “traza” de la muestra problema analizada por dos técnicas analíticas.....	42
Tabla 13. Concentración de metales “traza” en agua intersticial en [$\mu\text{mol/kg}$], agua de mar en [nmol/kg] y sedimentos marinos de diversos estudios.....	50
Tabla 14. Valores de la $F_{\text{calculada}}$, aplicando un MANOVA de dos factores con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$).....	62
Tabla 15. Constantes de equilibrio de las especies FeHS^+ y $\text{FeS}_{(s)}$ a diferentes temperaturas.....	68
Tabla 16. Constantes de equilibrio de especies de Cu (I) con los iones HS^- y Cl^- a diferentes temperaturas.....	70
Tabla 17. Concentración de especies de plomo (II) a diferentes temperaturas....	74
Tabla 18. Constantes de equilibrio de las especies $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$ y $\text{PbS}_{(s)}$ a diferentes temperaturas.....	74

RESUMEN

Trece núcleos de sedimento se recolectaron a través de muestreo directo con el ROV *Tiburón (MBARI)* en la depresión sur de la Cuenca de Guaymas en marzo del 2003. Los núcleos se seccionaron cada 2.5 cm y se extrajo el agua intersticial por centrifugación para determinar la concentración total de Fe, Mn, Cu, Pb, Zn y Ni por espectrometría de absorción atómica de flama mediante aspiración directa de la muestra. El área de muestreo se clasificó en cuatro sitios de acuerdo a las características físicas y químicas de los sedimentos: el primero correspondió a un núcleo recolectado a 385 m del campo hidrotermal. El segundo se caracterizó por temperaturas máximas de 80° C y núcleos saturados con hidrocarburos. En el tercero se observó la presencia de sulfuros en los sedimentos y temperaturas más elevadas (máximo 166° C). En el cuarto se observó la existencia de montículos formados por carbonatos superficiales. En la interfase agua de mar-sedimento la concentración de los metales en general fue alta, debido probablemente a la precipitación y/o sedimentación de metales en forma de sulfuros que produce el choque térmico entre el fluido hidrotermal caliente rico en metales y el agua de mar fría. Entre los 5 y 12 cm de profundidad se presenta una disminución de la concentración lo que refleja el consumo por actividad biológica. Al comparar las concentraciones obtenidas entre cada sitio, no se observaron diferencias contrastantes entre estos, en la zona de sulfuros existe una concentración de Fe ($2.4-3.8 \pm 0.3 \mu\text{mol/kg}$), Cu ($0.6-0.8 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$), Pb ($1.2-1.5 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$) y Zn ($0.4-0.5 \pm 0.0 \mu\text{mol/kg}$) semejante a la zona de hidrocarburos (Fe: $2.7-11.4 \pm 0.7 \mu\text{mol/kg}$, Cu: $0.6-1.0 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$, Pb: $1.2-2.2 \pm 0.3 \mu\text{mol/kg}$ y Zn: $0.4-0.7 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$); sin embargo, aquí se observaron los valores promedio y máximos de mayor magnitud. Para probar la igualdad entre zonas, se realizó un MANOVA con un $\alpha = 0.05$, resultando diferencias significativas entre las mismas; con este análisis se confirmó la clasificación establecida. El agua intersticial de la zona de sulfuros posee la concentración suficiente de Fe, Cu, Pb y Zn y las condiciones fisicoquímicas adecuadas para la precipitación de los sulfuros estables en las fases sólidas; análogamente las muestras que se encuentran en la zona de hidrocarburos presentan mayor contenido de estos metales, aquí la concentración de H_2S y las condiciones fisicoquímicas no favorecen la formación de sulfuros, por lo que los metales permanecen en solución. A través de la modelación de las especies metálicas en solución a diferentes temperaturas se encontró que el pH y la temperatura son factores determinantes en la especiación de los metales estudiados. Para este fin se utilizaron los programas EQBRM y SUPCRT92 para calcular la concentración, coeficientes de actividad y propiedades termodinámicas de las especies acuosas; también datos experimentales de la concentración total metálica, cloruro total, sulfuro total, alcalinidad de carbonatos y registros de pH fueron incorporados. En forma general, se observó que Fe existe principalmente como ión libre y formando hidroxicomplejos, Mn como ión libre y formando clorocomplejos, Cu como CuHS^0 y $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$, Pb como PbCO_3^0 y Zn formando hidroxicomplejos.

ABSTRACT

Thirteen sediment cores were collected through direct sampling with the MBARI/ROV "Tiburon" in the southern trough of the Guaymas Basin in March 2003. Pore water samples from regular 2.5 cm intervals of sediment cores were extracted onboard by centrifugation. The supernatants were collected in clean polystyrene vials and stored at 4° C until analytical work on shore. Dissolved Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, and Ni concentrations in extracted fluid samples were analyzed by direct injection of flame atomic absorption spectrometry. Four zones in the hydrothermal field were classified according to their physical and chemical characteristics. A core located to 385 m from the influence of active vents was recovered as a background site. The second zone is characterized by low temperatures (<80° C) and sediments saturated in hydrocarbons. Sulfide formation and higher temperatures ($\leq 166^\circ$ C) were observed in the third zone. Precipitation of carbonates on top of the sediment characterizes the fourth zone. Concentration of trace metals at the seawater-sediment interface appears to be the highest, probably due to metal precipitation from the hydrothermal plume, followed by diffusion into the pore water. A decrease in concentration is observed among 5-12 cm depth, suggesting that biological activity is consuming essential metals. Metal concentrations in zones where sulfide phases are rich, exhibit similar values in pore water (Fe: $2.4-3.8 \pm 0.3$ $\mu\text{mol/kg}$, Cu: $0.6-0.8 \pm 0.1$ $\mu\text{mol/kg}$, Pb: $1.2-1.5 \pm 0.1$ $\mu\text{mol/kg}$, Zn: $0.4-0.5 \pm 0.0$ $\mu\text{mol/kg}$, and Ni: $3.4-4.4 \pm 0.3$ $\mu\text{mol/kg}$) relative to samples located at hydrocarbon sites (Fe: $2.7-11.4 \pm 0.7$ $\mu\text{mol/kg}$, Cu: $0.6-1.0 \pm 0.1$ $\mu\text{mol/kg}$, Pb: $1.2-2.2 \pm 0.3$ $\mu\text{mol/kg}$, Zn: $0.4-0.7 \pm 0.1$ $\mu\text{mol/kg}$, and Ni: $3.4-5.2 \pm 0.5$ $\mu\text{mol/kg}$). A MANOVA was made to confirm the above with a confidence level of 95%, and the difference between zones was significant. At sulfide zone, pH and Eh conditions help to precipitate their stable sulfides as opposed to the hydrocarbon areas, where conditions are not favorable for sulfide formation. Fe concentrations in pore water are lower than that of Mn, very likely due to the easier precipitation and greater stability of FeS relative to MnS. As an attempt to reconstruct predominant species and their abundance in the system, aqueous chemical models were applied. The codes EQBRM and SUPCRT92 were run with total concentrations to calculate concentrations, activity coefficients, and thermodynamic properties of aqueous species. Experimental data such as total chloride, total sulfide, carbonates, and measured pH were used in the model. According to the prevailing conditions in the Guaymas Basin, pH and temperature are important factors for metal speciation. In general, iron exist mainly as free ion and hydroxy complexes, manganese as free ion and chloro complexes, copper as CuHS^0 , and $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$, lead as PbCO_3^0 , and zinc as hydroxy complexes.

La formación de los sedimentos del piso oceánico, se debe a la sedimentación de partículas que caen de la columna de agua al fondo. Durante este proceso son atrapadas moléculas de agua en los espacios que existen entre las partículas de los sedimentos, constituyendo lo que se conoce como agua intersticial ("interstitial water" o "pore water"). La concentración de las especies químicas presentes en ésta y en la columna de agua no es la misma, debido a reacciones diagenéticas de precipitación, procesos de adsorción, formación de sulfuros y degradación de materia orgánica que se llevan a cabo en los sedimentos (Bufflap y Allen, 1995).

El agua intersticial es considerada como el canal de comunicación entre la fase sólida de los sedimentos y la columna de agua que está sobre ellos (Lerman, 1988). Las partículas (orgánicas e inorgánicas) que sedimentan, pueden cambiar su composición química al entrar en contacto con el agua intersticial, lo cual produce un intercambio de masas que provoca que la concentración y las especies químicas, sean diferentes en la fase sólida y en el cuerpo de agua (Bjorlykke, 1994).

A través de la determinación de metales en el agua intersticial, se pueden inferir los procesos diagenéticos que sufren éstos y así tratar de explicar su distribución en la columna sedimentaria (Klinkhammer, 1980). Por ejemplo, Morford y colaboradores (2003), analizaron el contenido de U, Re y Mo en agua intersticial con el fin de reconstruir las condiciones fisicoquímicas originales de los sedimentos.

Muchos procesos geoquímicos tienen que ver con las reacciones que se llevan a cabo entre las fases acuosas y minerales en un sistema. Estas reacciones son causadas por cambios en las condiciones fisicoquímicas, en la temperatura y presión del medio, o por la introducción de nuevas especies químicas en solución,

lo que altera el equilibrio del sistema. La redistribución resultante de los componentes, es controlada por la composición de la solución acuosa y de la fase mineral que reaccionan y del equilibrio químico que se establece durante este proceso (Helgeson, 1968).

Con el conocimiento de las condiciones fisicoquímicas de las especies metálicas que existen en solución, se puede determinar si un mineral es estable o no (Wood y Samson, 1998), su biodisponibilidad, su toxicidad y el papel que juegan en un proceso geoquímico. La especiación química de metales en el agua intersticial depende de las condiciones óxido-reductoras, del pH y la temperatura, así como de la actividad microbológica y de la cantidad de materia orgánica presente en los sedimentos (Kot y Namiesňik, 2000).

En este estudio se analizaron hierro, manganeso, cobre, plomo, zinc y níquel, en el agua intersticial, para establecer si existen las condiciones de equilibrio químico en la fase disuelta de los sedimentos. El muestreo se realizó en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas, área que se ha documentado ampliamente por su intensa actividad hidrotermal (Gieskes *et al.*, 1982b; Bowers *et al.*, 1985; Lonsdale y Becker, 1985; Scott, 1985; Scott, 1992; Simoneit, 1985a, b; Von Damm *et al.*, 1985; Simoneit, 1990; Simoneit *et al.*, 1990; entre otros) y por la formación de hidrocarburos en los sedimentos marinos (Simoneit, 1985a, b).

Se seleccionaron estos elementos ya que se ha encontrado que algunos metales, como es el Ni, están presentes en la formación de depósitos de hidrocarburos (Hunt, 1995) y como es sabido, en los sitios con actividad hidrotermal se presenta la formación de sulfuros polimetálicos, entre los que se encuentran pirita (FeS_2), pirrotita (FeS), calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS) y muchos otros, por lo que se analizaron Fe, Mn, Cu, Pb y Zn por estar asociados a estos sulfuros.

Objetivo general

Conocer la distribución de Fe, Mn, Cu, Pb, Zn y Ni en agua intersticial de sedimentos hidrotermales, con el fin de establecer las especies metálicas existentes en la fase acuosa para los equilibrios químicos propuestos e identificar los procesos que controlan su concentración en la columna sedimentaria de la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas.

Objetivos particulares

Determinar la concentración total de los metales (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn y Ni) presentes en el agua intersticial, por medio de espectroscopía de absorción atómica de flama.

Identificar las posibles especies metálicas en solución (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn) presentes en el agua intersticial, a través de un modelado teórico explicando su coexistencia de acuerdo a los equilibrios químicos propuestos.

Establecer qué condiciones fisicoquímicas deben existir para que las diferentes especies metálicas presentes en el agua intersticial sean estables.

1. Actividad hidrotermal

Los fenómenos hidrotermales del piso oceánico son uno de los procesos más espectaculares que se han descubierto en el siglo XX, se presentan en zonas asociadas a intensa actividad volcánica y tectónicamente activas, por ejemplo: la dorsal del Pacífico Mexicano y del Golfo de California. De acuerdo al modelo más aceptado de circulación hidrotermal (Fig. 1), su formación es resultado de la filtración de agua de mar fría a través de fallas o fisuras del piso oceánico hasta zonas profundas y calientes en la vecindad de cuerpos de magma. El fluido, que llega a alcanzar temperaturas superiores a 400° C, interacciona con las rocas adyacentes enriqueciéndose en metales, para posteriormente ser descargado en el fondo marino como fase de vapor y agua caliente. El choque térmico, al contacto con las aguas frías, provoca la precipitación de minerales y la consecuente edificación vertical o formación de chimeneas (Scott, 1985).

Los depósitos hidrotermales se encuentran ampliamente distribuidos en el océano de todo el mundo. Hacia los años 90, se reportó que se habían localizado alrededor de 40 sitios activos y 100 inactivos en el Océano Pacífico, seis en el Océano Atlántico, uno en el Mediterráneo, uno en el Océano Índico y varios en el Mar Rojo (Scott, 1992), en los últimos años se ha reportado la existencia de otros sitios en la cordillera del Atlántico en los 14° 45' y en el suroeste de Islandia (Wright y Rothery, 2004; Fig. 2). Los depósitos hidrotermales se pueden formar a cualquier profundidad, se han encontrado a 3600 m; sin embargo, hay sitios que se localizan muy cercanos a la costa, a tan sólo 30, 10 ó 5 m de profundidad, como es el caso de los que se encuentran en Punta Banda, Bahía de Concepción o Punta Mita, México (Prol, 2003; Prol *et al.*, 2004), también se encuentran en el continente como son los depósitos del Parque Nacional de Yellowstone.

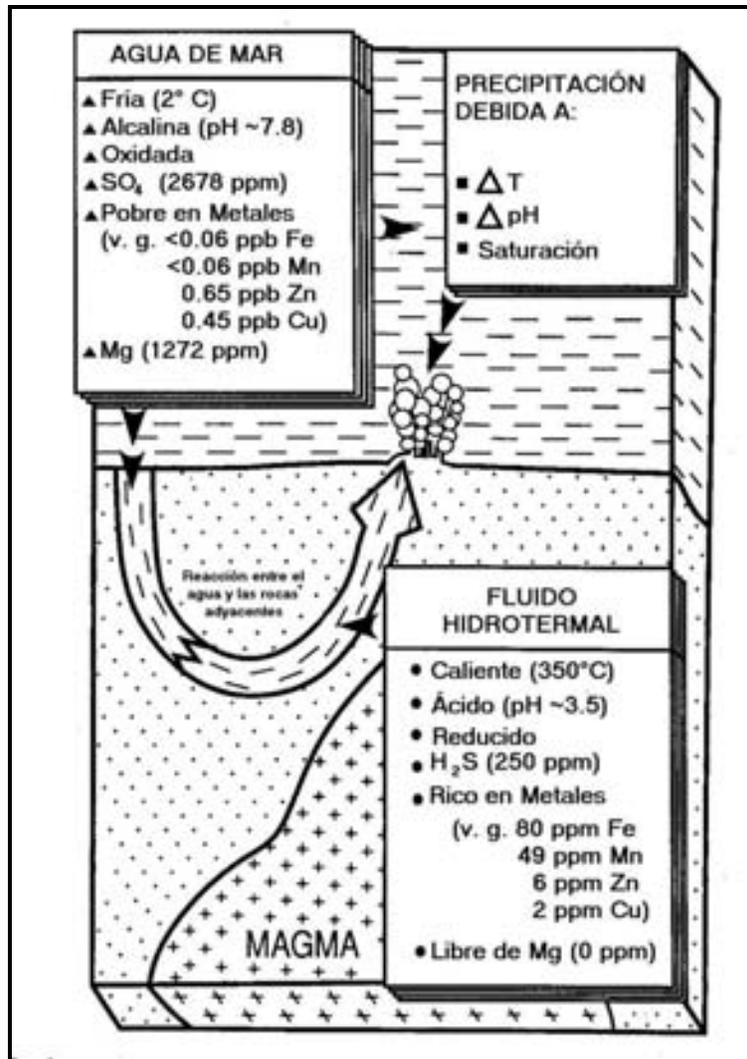


Figura 1. Modelo clásico de circulación hidrotermal (Modificado de Scott, 1985). El fenómeno hidrotermal es resultado de la filtración de agua de mar a través de fisuras del piso oceánico hasta zonas profundas y cercanas al magma. El fluido alcanza temperaturas superiores a 400°C e interacciona con las rocas adyacentes, enriqueciéndose con metales y posteriormente es descargado en la superficie del piso oceánico como fase gaseosa y agua caliente. El choque térmico al contacto con las aguas frías provoca la precipitación de minerales y la consecuente formación de chimeneas.

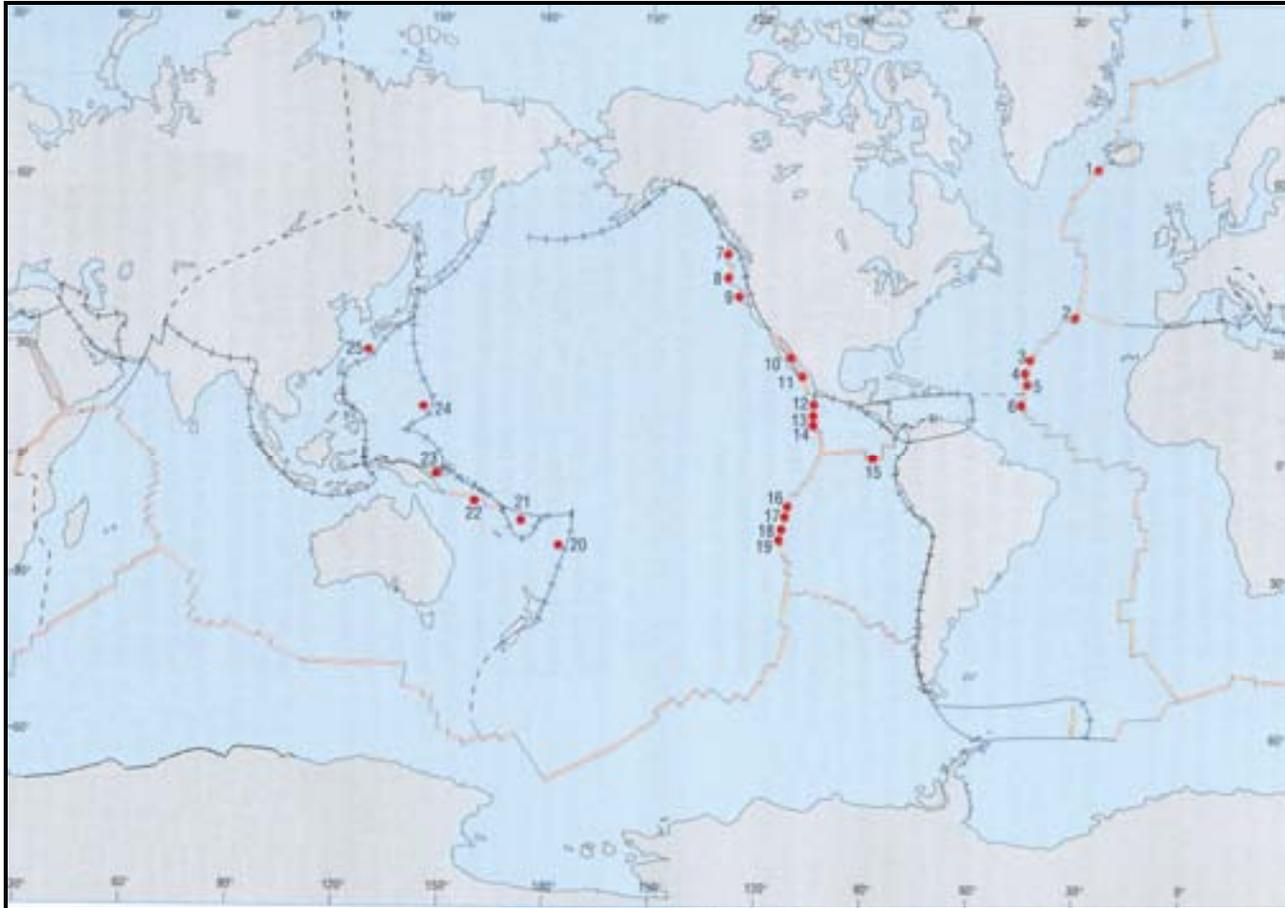


Figura 2. Localización de sitios hidrotermales activos en el océano mundial: 1. Reykjanes Ridge; 2. Menez Gwen, Lucky Strike y Rainbow; 3. Broken Spur; 4. TAG; 5. Snake Pit; 6. MAR 14° 45' N; 7. Explorer Ridge vents; 8. Juan de Fuca Ridge vents; 9. Gorda Ridge vents; 10. Guaymas Basin; 11. EPR 21° N; 12. EPR 13° N; 13. EPR 11° N; 14. EPR 10° N; 15. Galapagos Ridge 86° W; 16. EPR 17° S; 17. EPR 18° S; 18. EPR 20° S; 19. EPR 21° S; 20. Lau Basin; 21. North Fiji Basin; 22. Woodlark Basin; 23. Manus Basin; 24. Mariana Trough; 25. Okinawa Trough (Modificado de Wright y Rothery, 2004).

La Cuenca de Guaymas es una zona con intensa actividad hidrotermal, donde se descargan fluidos mineralizados a temperaturas mayores de 315° C. Los fluidos descargados son ricos en sulfuros y debido a la gruesa capa de sedimentos abundantes en materia orgánica se forman hidrocarburos hidrotermales, lo cual a su vez, permite la existencia de bacterias quimioautótrofas, como *Beggiatoa* sp., que utilizan especies químicas reducidas como fuente de energía para la reducción de CO₂ a carbono orgánico (Jannasch y Mottl, 1985; Jannasch y Nelson, 1989); así como la presencia de organismos que viven en simbiosis con bacterias quimiosintéticas, las cuales proveen de energía a estos organismos, por ejemplo: *Calyptogena pacifica* (almeja) y el gusano tubícola *Rifita pachyptila* (Cavanaugh, *et al.*, 1981; Grassle, 1985; Grassle, 1986).

Las reacciones entre el magma y el agua de mar debajo del piso oceánico, generan un fluido hidrotermal semejante al que se descarga en regiones hidrotermales típicas (v. g.: 21° N). Sin embargo, en la Cuenca de Guaymas, el fluido hidrotermal antes de ser descargado, pasa a través de la gruesa capa de sedimentos rica en materia orgánica y en carbonatos (Fig. 3), reaccionando con el material sedimentario, lo que provoca la formación de un fluido más reductor con altas concentraciones de CO₂ y Ca, pH de 6, concentraciones de metales pesados relativamente bajas en comparación con otros sitios hidrotermales (Bowers *et al.*, 1985; Scott, 1985; Von Damm *et al.*, 1985) y la formación de hidrocarburos líquidos con la consistencia y el olor de petróleo crudo que saturan los montículos hidrotermales.

2. Agua intersticial

El agua intersticial está formada por soluciones acuosas que ocupan los espacios entre las partículas de la fase sólida de los sedimentos. Su composición es producto de la naturaleza original de los componentes de los fluidos que conforman la columna de agua en el momento de ser sedimentados; de las

reacciones entre las fases sólida y líquida de los sedimentos y de la migración de fluidos ya sea por convección o por difusión (Manheim, 1976).

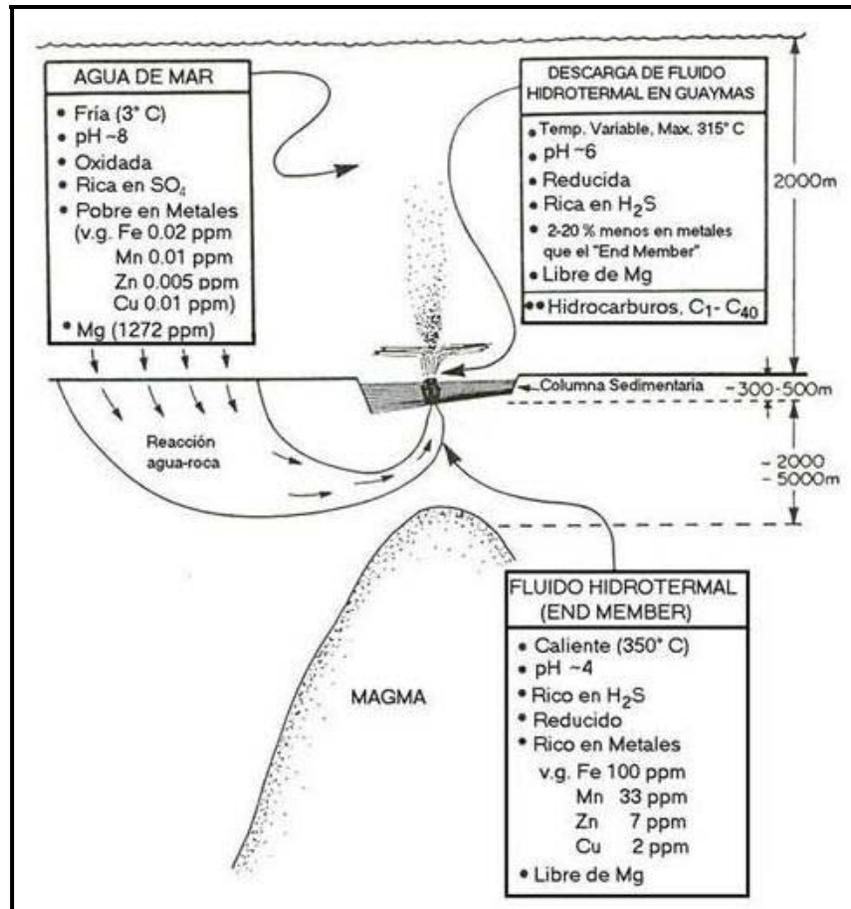


Figura 3. Modelo de circulación hidrotermal en la Cuenca de Guaymas (Modificado de Simoneit, 1985b).

Se han realizado estudios sobre agua intersticial para entender mejor algunos fenómenos geoquímicos como son: la formación de petróleo y de gas natural, la formación de fases autigénicas como los nódulos polimetálicos ricos en manganeso y hierro de la dorsal del Pacífico, cuyo posible origen es hidrogenético. También se ha encontrado que el agua intersticial puede influir en la formación de depósitos metálicos de interés económico como los depósitos de cobre, zinc, plata y oro encontrados en el Mar Rojo o los de esfalerita y cobre nativo descubiertos en el rift africano, entre otros (Bjorlykke, 1994).

La información que proporciona un estudio de agua intersticial es muy valiosa, varios trabajos han probado su aplicabilidad en diversas líneas de investigación, por ejemplo en estudios sobre nutrientes (Jahnke *et al.*, 1982), contaminación (Karuppiah y Gupta, 1996), geoquímica hidrotermal (Gieskes *et al.*, 2002), procesos de difusión (Morford *et al.*, 2003), etc.; sin embargo, aún se sabe poco sobre la composición total de ésta y su relación química con la fase sólida de los sedimentos. En cuanto a la distribución de metales en agua intersticial la literatura disponible es aún menor; por ejemplo: Carrignan y su equipo (1985) midieron la concentración de Ca, Mg, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y C orgánico en agua intersticial por dos técnicas diferentes: diálisis *in situ* y centrifugación seguida de filtración, encontrando que para un estudio de metales traza la diálisis resulta ser la mejor técnica si se quiere hacer la medición de la concentración de metales en campo. Por su parte, Shaw y colaboradores (1990) estudiaron el ciclo de Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Cr, V y Mo durante la diagénesis, en sedimentos y agua intersticial de cinco muestras localizadas en la costa de California, encontrando en los ciclos metálicos asociados a la diagénesis de los sedimentos, un desacople de los procesos de transporte con los procesos de sedimentación de los metales de transición estudiados. En otro trabajo se estudió la distribución vertical de elementos mayores y metales traza en agua intersticial de sedimentos metalíferos localizados en The Atlantis II Deep (Anschutz *et al.*, 2000). Uno más es el estudio geoquímico que realizaron Gieskes y su equipo (2002) con agua intersticial y fases sólidas en dos sitios en Escanaba Trough para entender y explorar la magnitud, génesis y evolución de los sistemas hidrotermales descubiertos en este lugar.

Gieskes y colaboradores (1982a) realizaron, en la Cuenca de Guaymas, un trabajo con agua intersticial, en el cual se estudió la interacción entre ésta y la fase sólida de los sedimentos, sólo para iones mayores. En este trabajo se encontraron dos sitios de particular interés; el sitio 477, localizado en la depresión Sur, caracterizado por intensa actividad hidrotermal y el sitio 481 ubicado en la depresión norte, cuyo hidrotermalismo se ha extinguido. En el sitio 477 se aprecia la existencia de un sill basáltico de 50 a 100 m de profundidad, en donde el agua

intersticial muestra los efectos de las altas temperaturas y de la interacción del agua de mar con la capa magmática, evidenciado en las altas concentraciones de litio, potasio y rubidio encontradas a una profundidad mayor a 200 m. En cambio, en el sitio 481, el sill se formó de 170 a 190 m, mostrando una distribución de la concentración metálica bastante compleja en las muestras cercanas al sill, caracterizada por altos niveles de litio, rubidio y estroncio, lo que sugiere que en alguna época había mayor temperatura en este sitio, posteriormente con el enfriamiento disminuyó la concentración de litio y potasio, lo cual indica que la señal del hidrotermalismo puede desaparecer del agua intersticial con relativa rapidez; sin embargo, en la fase sólida de los sedimentos podría permanecer (Gieskes *et al.*, 1982a). Los estudios realizados en la Cuenca de Guaymas indican que el agua intersticial puede ser útil para la evaluación de los procesos químicos que se llevan a cabo en la columna sedimentaria. Esta información a su vez puede ser utilizada para evaluar cambios diagenéticos en sedimentos profundos, cuando la señal hidrotermal haya desaparecido del agua intersticial de los sedimentos superficiales (Gieskes, 1983).

3. Modelación geoquímica

Una de las preguntas que resuelve este tipo de estudios es precisamente la cuantificación de las diferentes especies que están presentes en un sistema, el cual se asume que se encuentra en equilibrio químico para fines de reducir su complejidad. Una de las técnicas más utilizada con el fin de resolver esta problemática, es el método de iteración para sistemas simples, este procedimiento es probablemente el más utilizado y trabaja muy bien para sistemas que contienen pocas especies en solución (Anderson y Crerar, 1993).

De manera sucinta, los pasos que comprende el método de iteración para sistemas simples se describen como sigue:

- a. Definir el sistema de interés.
- b. Escribir las especies químicas más estables y abundantes
- c. Escribir todas las ecuaciones conocidas para las constantes de equilibrio del sistema.
- d. Escribir una ecuación para el balance de carga.
- e. Escribir todas las ecuaciones de los balances de masa conocidos.
- f. Es necesario tener el mismo número de ecuaciones como de especies desconocidas. Dichas ecuaciones, se reducen por sustitución algebraica hasta tener una o dos ecuaciones y así resolver las concentraciones desconocidas. En principio, se considera que los coeficientes de actividad son 1.0, asumiéndose que se trata de una solución ideal.
- g. Para corregir los coeficientes de actividad, se utilizan las concentraciones estimadas en el paso f. En este caso, las incógnitas son los coeficientes de actividad y al igual que en el paso anterior, el sistema de ecuaciones se reduce por sustitución algebraica hasta tener una o dos de éstas y así resolver los coeficientes desconocidos.
- h. Finalmente, se itera sobre los pasos f y g hasta que las variaciones sean reducidas al mínimo.

En la actualidad, con los recientes avances en química de soluciones, en termodinámica y en computación, es posible describir cuantitativamente los equilibrios químicos y la transferencia de masas entre minerales y soluciones de electrolitos, que se llevan a cabo en procesos geoquímicos, involucrando una gran cantidad de componentes, así como a diferentes temperaturas y presiones (Helgeson y Kirkham, 1974). Existen diversos programas diseñados para calcular la concentración de las diferentes especies metálicas, existentes en solución y sus propiedades termodinámicas al equilibrio químico de sistemas complejos y de multicomponentes como son: EQ3, WATEQ, SOLMIQED, GWB, EQBRM, SUPCRT92.

En este trabajo se utilizó el programa SUPCRT92 para calcular algunas constantes de equilibrio, ya que es un software que permite definir las variables de equilibrio de procesos geoquímicos de una amplia variedad de sistemas geológicos, el cual se puede obtener sin costo alguno. Este programa está escrito en FORTRAN y permite calcular las condiciones de equilibrio de las reacciones de formación de minerales, gases, disolución de especies acuosas; así como de cualquier tipo de reacción en función de la temperatura y la presión, utilizando la ecuación de Helgeson-Kirkham-Flowers. Este software fue diseñado con los avances más recientes para resolver problemas geoquímicos asociados a aguas subterráneas, sistemas diagénéticos, depósitos de oro hidrotermal, terrenos metamórficos, etc., es por ello que se consideró apropiado para este estudio. Para más detalles acerca de este programa consultar Johnson y colaboradores (1992) y el apéndice B.

Para calcular las concentraciones de las especies en solución y coeficientes de actividad, se utilizó el programa EQBRM, es un código escrito en FORTRAN que permite al usuario definir las reacciones y las especies de interés para cada aplicación. El programa se basa en la solución de un sistema de ecuaciones no lineal, en el cual las concentraciones o actividades al equilibrio se obtienen de balances de masa y cargas, y de las constantes de equilibrio del proceso. El sistema resultante de ecuaciones se resuelve utilizando el método numérico de iteración Newton-Raphson. Este programa es adecuado para sistemas geoquímicos en los que no se tienen datos de energía libre y que consideran pocas especies (menos de 30), ya que sí el sistema tiene más de éstas el programa pierde validez. Es un código de fácil uso y se puede obtener del website del autor, es útil para encontrar concentraciones al equilibrio de especies químicas disueltas en sistemas geoquímicos como ríos, aguas subterráneas, sistemas hidrotermales, etc. Para una descripción más detallada del programa consultar a Crerar (1975). Un ejemplo del procedimiento de cómo se introducen los datos al programa EQBRM se presenta en el apéndice A.

El Golfo de California se formó por la separación del continente de lo que hoy es la Península de Baja California, formando una cuenca intracontinental denominada “protogolfo”, debido a la expansión del piso oceánico que se inició hace cuatro millones de años (Moore, 1973). La expansión de la corteza en el Golfo de California se da en una serie de ejes dispersos y fallas transformes (“en echelon”) que se conectan al Norte con el sistema de la falla de San Andrés y al Sur con la Dorsal del Pacífico Oriental (Lonsdale y Lawver, 1980).

Algunas de las características más interesantes del Golfo de California son la existencia de alta actividad hidrotermal y la formación de hidrocarburos en la Cuenca de Guaymas, la cual se localiza al centro del Golfo en las coordenadas 27° N, 111.5° O, tiene 240 km de largo por 60 km de ancho aproximadamente (Fig. 4). Es una cuenca tectónicamente activa que forma parte del sistema de ejes de expansión y fallas transformes, que se extienden desde la dorsal del Pacífico Oriental hasta el sistema de la falla de San Andrés. La Cuenca de Guaymas está formada por dos depresiones, la depresión Norte y la depresión Sur, que están separadas por una falla transforme de 20 km (“en echelon”). Las depresiones tienen 40 y 20 km de longitud, respectivamente; de 3 a 4 km de ancho y una profundidad promedio de 2000 m (Lonsdale *et al.*, 1980).

La Cuenca de Guaymas se distingue por una columna sedimentaria de 400-500 m de espesor, rica en materia orgánica y carbonatos, a diferencia de otros sitios hidrotermales, en donde existen escasas partículas de material sedimentario (v. g.: 21° N). Sin embargo, en este sitio hidrotermal también se encuentran características morfológicas y químicas propias de otros campos hidrotermales marinos, por ejemplo: la presencia de chimeneas, anomalías térmicas y bajo contenido de oxígeno.

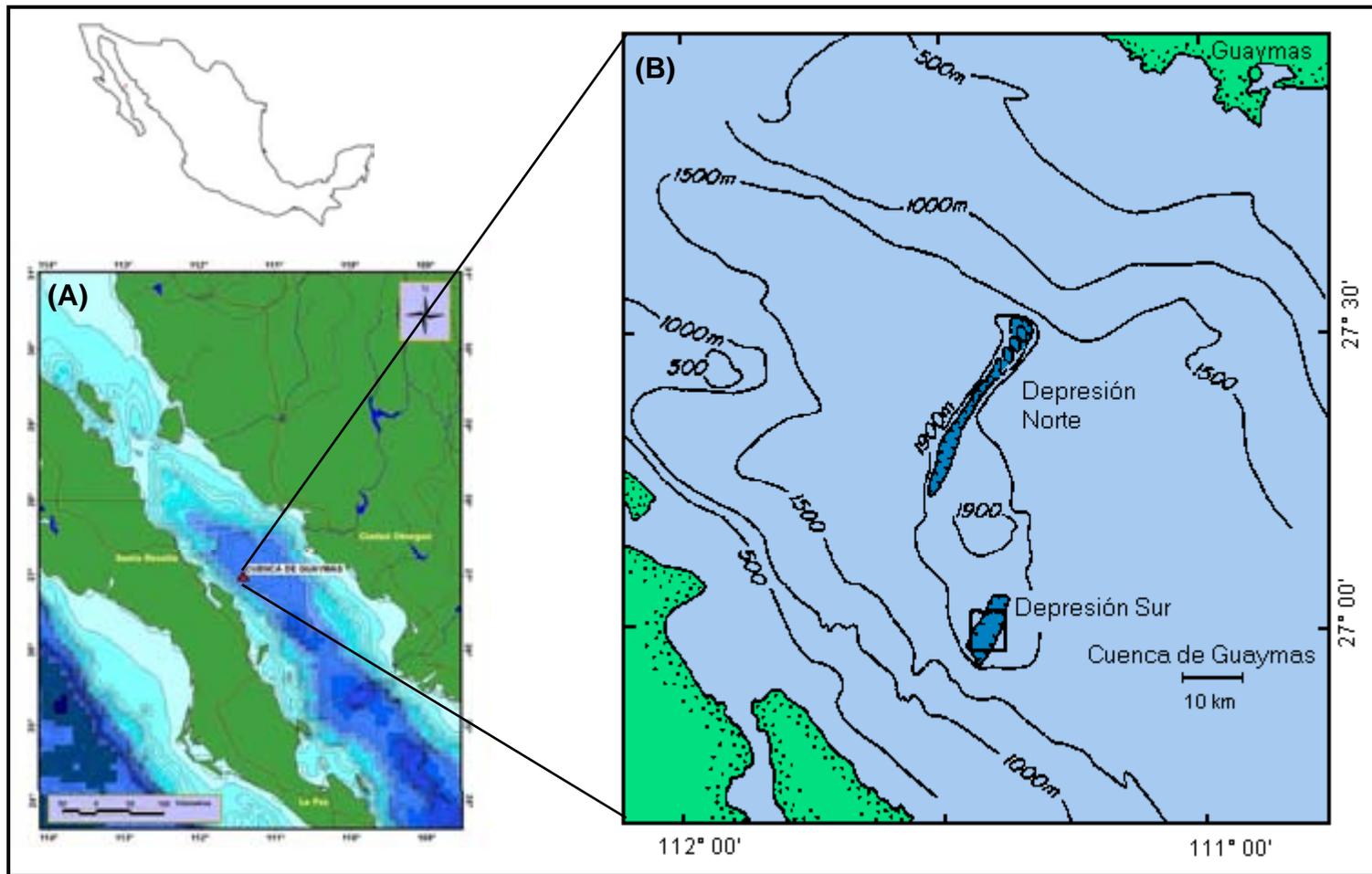


Figura 4. (A) Localización geográfica de la Cuenca de Guaymas en el Golfo de California (27° N, 111.5° O). (B) Mapa batimétrico de la Cuenca de Guaymas en el que se muestran las depresiones Norte y Sur (Modificado de Gieskes *et al.*, 1982a).

La tasa de sedimentación es alta (1-2 m/1000 años) y la materia orgánica que constituye parte de los sedimentos está formada principalmente por material orgánico terrígeno y diatomeas con un promedio del 2-3% de carbono orgánico (Simoneit, 1979, Simoneit, 1990), lo que hace evidente la alta productividad biológica de las aguas de esta zona. El contenido de materia orgánica terrígena es relativamente bajo, debido a la zona de desiertos adyacente al Golfo de California. El principal aporte de terrígenos lo dan los ríos Yaqui y Sonora, los cuales están formados principalmente por material arcillo-limoso. Debido a la baja concentración de oxígeno disuelto existen condiciones reductoras que permiten suponer cierta preservación de la materia orgánica (Ortega-Osorio y Páez-Osuna, 1989). La materia orgánica de los sedimentos recientes está formada principalmente por detritus, la cual es muy sensible a estrés térmico y es fácilmente transformada en productos formadores de petróleo (Simoneit, 1985b).

La formación de hidrocarburos es debida a la rápida maduración térmica de la materia orgánica presente en la columna sedimentaria, dichos compuestos a su vez son llevados a la superficie a través de los fluidos hidrotermales. La acción de los procesos hidrotermales sobre la materia orgánica presente en los sedimentos de la Cuenca de Guaymas, origina petróleo casi “instantáneamente” en una escala de tiempo geológico, formándose hidrocarburos de aproximadamente 4500 años de edad (Simoneit, 1985a, b; Simoneit, 1990) a diferencia de los depósitos convencionales de hidrocarburos que tardan millones de años en formarse (Hunt, 1995). Simoneit (1985b) reportó que en la Cuenca de Guaymas se han encontrado principalmente n-alcanos, gasolinas, olefinas e hidrocarburos aromáticos.

Stakes y colaboradores (2003) reportaron que en sedimentos ricos en hidrocarburos el mineral predominante fue la barita; en cambio en los sedimentos ricos en sulfuros encontraron la existencia de anhidrita, sílice amorfo, barita, pirrotita, galena, esfalerita, calcopirita y en menor cantidad pirita. Esta información concuerda con los resultados presentados por Koski y su equipo (1985); Scott (1985) y Ortega-Osorio y Páez-Osuna (1989), quienes citan la existencia de los

mismos minerales en el estudio que realizaron en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas.

1. Muestreo

Durante la campaña oceanográfica “*WF Expedition 2636 Leg 2*” realizada del 1 al 8 de marzo del 2003 a bordo del *R/V Western Flyer*, perteneciente a Monterey Bay Aquarium Research Institute (MBARI), fueron colectados 13 núcleos de sedimento en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas (Fig. 5) a través de muestreo directo utilizando el *Remotely Operated Vehicle (ROV) Tiburon*. Este ROV fue desarrollado por MBARI es un sumergible que se utiliza en investigaciones oceanográficas cuyas características garantizan la recolección de muestras y datos eficiente, precisa y confiablemente, está conformado por módulos que pueden intercambiarse según el tipo de investigación que se realice, cuenta con videocámaras de alta resolución, poderosos brazos mecánicos que permiten un muestreo confiable, sistema de flotabilidad variable y sensores científicos que permiten integrar los datos rápidamente (ver: http://www.mbari.org/DMO/vessels_vehicles/tiburon/tiburon.html).

La longitud de los núcleos fue variada, la máxima de 25 cm y se seccionaron cada 2.5 cm dependiendo de las características del sedimento. De cada sección fue tomada una alícuota que se colocó en tubos de polietileno y se centrifugó a 16 000 rpm durante 20 minutos para obtener el agua intersticial de los sedimentos, el sobrenadante fue guardado en frascos de polietileno de alta densidad (HDPE), que fueron lavados con HCl al 10%, agua destilada, HNO₃ al 10% y agua bidestilada; el material queda sumergido en cada disolución por 24 hr y al final se hace un último lavado enjuagando con agua desionizada para eliminar cualquier contenido metálico que pudieran tener los frascos. Las muestras de agua intersticial se almacenaron a 4° C hasta su análisis en tierra.

En la tabla 1 se detalla la posición y profundidad de las muestras, además de la descripción física de cada núcleo de sedimento y los parámetros que se midieron como son temperaturas superficial y de fondo de cada núcleo, pH y alcalinidad de cada sección.

2. Fundamento teórico

Con el fin de determinar la mejor técnica analítica que se utilizaría para analizar las muestras, se hizo una cuidadosa revisión bibliográfica sobre estudios con agua intersticial encontrándose dos trabajos en los que se sugiere hacer una preconcentración de los metales antes de la determinación por espectrometría de absorción atómica; uno realizado por Brooks y colaboradores (1968) en el que propone hacer una preconcentración con pirrolidinditiocarbamato amónico (APDC) como agente quelante y metilisobutilcetona (MIBK) como disolvente, el inconveniente encontrado en esta técnica es el volumen (250 mL) de muestra requerido.

El otro fue hecho por Rivera-Duarte y Flegal (1996), en donde el volumen de muestra no es limitante ya que se requieren 10 mL como máximo; ellos sugieren usar como agente quelante una combinación de APDC y dietilditiocarbamato dietilamónico (DDDC) y como disolvente cloroformo (CHCl_3). La dificultad al establecer esta técnica es la necesidad de trabajar en áreas completamente “limpias” de metales y material de laboratorio muy específico.

Debido a que en este estudio sólo se contaba con una cantidad limitada de muestra, así como la falta de un laboratorio con condiciones tan específicas, se recurrió a otra técnica basada en los trabajos realizados por Shaw y colaboradores (1990), Williamson y Parnell (1994) y Nolting y su equipo (1996), quienes analizaron metales “traza” por inyección directa de la muestra a un equipo de espectrometría de absorción atómica de flama (F-AAS) alcanzando a determinar valores del orden de micromoles.

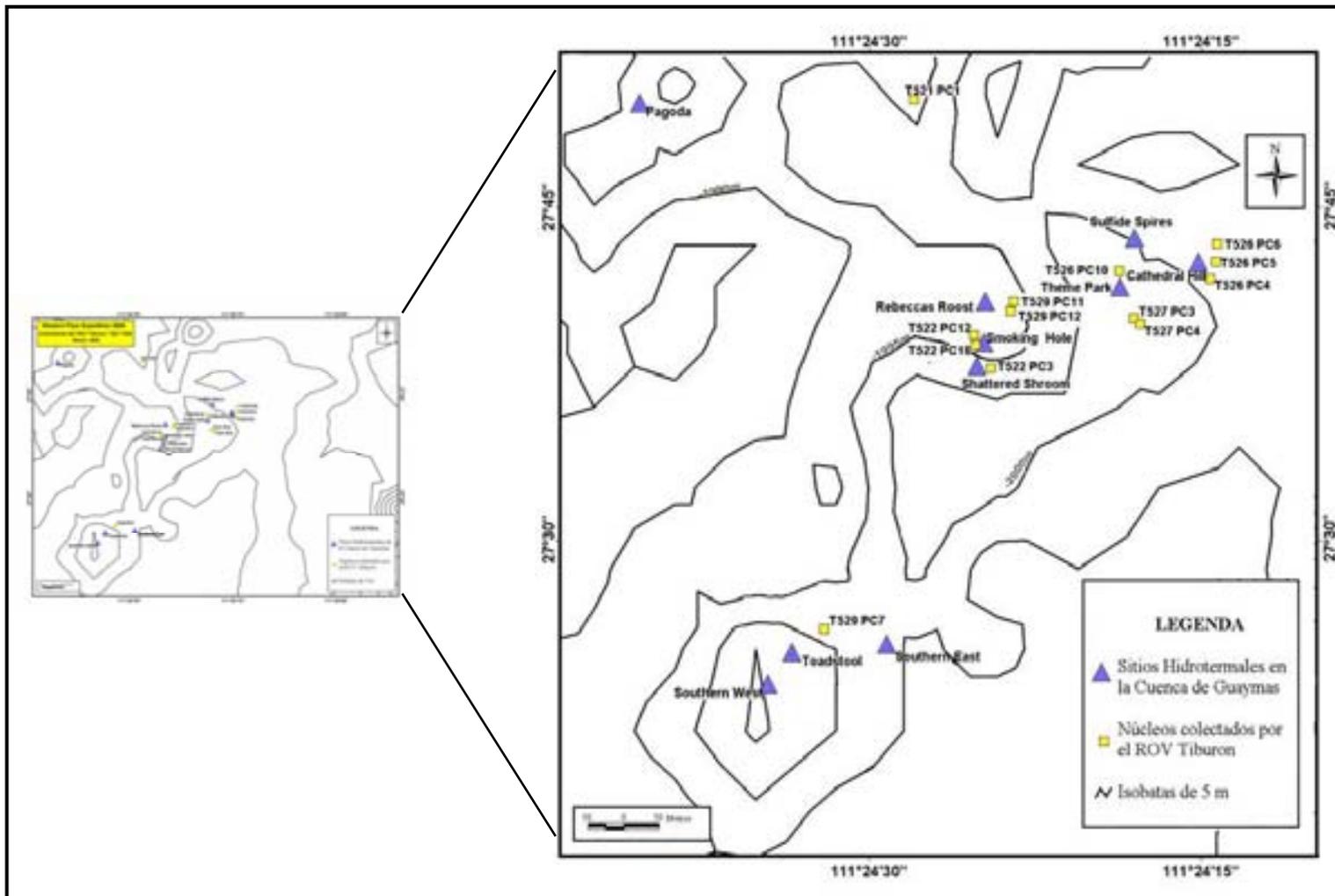


Figura 5. Localización geográfica de los núcleos de sedimento colectados durante la campaña oceanográfica “WF Expedition 2636” en marzo del 2003 (Modificado de MBARI, 2003).

TABLA 1. Localización y descripción física de núcleos de sedimento recolectados en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas para análisis de metales “traza” en agua intersticial (Tomado de MBARI, 2003).

Inmersión	Núcleo	Latitud	Longitud	Profundidad (m)	Longitud del núcleo (cm)	Temperatura (°C)	Secciones (cm)	pH	Alcalinidad (meq/kg)	Descripción del núcleo
T521	PC1	27° 00.83112'	111° 24.43560'	2009	12,5	< 50	0-2.5	7,4	6,6	Negro, olor a sulfuro e hidrocarburo, con manto bacteriano.
							11-12.5	7,3	51,4	Gris, sin manto bacteriano, duro
T522	PC3	27° 00.62940'	111° 24.40842'	2003	20		0-2.5	7,9	10,9	Negro y acuoso, manto bacteriano en la superficie del núcleo
							2.5-5	7,7	17,6	
							5.0-10	7,8	26,9	Olor a sulfuro
							12.5-15	7,6	26,8	Verdoso, arcilloso y acuoso
							15-17.5	7,7	24,4	
							17.5-20	7,5	22,2	
	PC12	27° 00.64680'	111° 24.41925'	2001	20		1-3.5	7,8	3,2	Espeso
							9.5-12	7,7	2,9	Duro en el fondo, más arenoso, líquido amarillo/naranja (hidrocarburo)
							13-15.5	7,8	2,9	
	PC18	27° 00.64644'	111° 24.41952'	2000	25		1-3.5	7,6	18,7	Negro y acuoso
11-13.5							7,5	26,6		
18.5-21							7,7	27,0	Verdoso, arcilloso y menos acuoso	
T526	PC4	27° 00.69636'	111° 24.24318'	2008,2	15	Superficie: 4.2 Fondo: 4.9	5.5-10.5	8,1	7,6	
							2.5-8	7,5	4,3	Aceitoso, arenoso
	PC5	27° 00.70854'	111° 24.23904'	2008,3	25	65	8-10.5	7,6	3,3	Verde, con rastros de sulfuro e hidrocarburo, comienza a ser duro y amarillo a 10.5 cm
							10.5-13	7,6	3,2	Cristales de sulfuro, duro
							13-15.5	7,6	3,3	Tiene gránulos, color violeta-naranja-amarillo
							15.5-18	7,6	3,3	Más arcilloso, ligeramente aceitoso
							18-20.5	7,7	3,2	Sedimento fino verde y suave.
	PC6	27° 00.72782'	111° 24.23778'	2009,5	25		0-2.5	7,6	11,8	Negro, acuoso, olor a sulfuro
							10-12.5	7,5	30,6	Sulfuro negro
							12.5-15	7,6	29,3	Negro, duro con sulfuros
15-17.5							7,5	29,0	Rojizo con rastros de sulfuro	
17.5-20							7,6	28,4	Olor a hidrocarburo	
PC10	27° 00.70128'	111° 24.31188	2017	25		0-5	7,3	33,8	Olor a hidrocarburo, color marrón	
						7.5-12.5	7,1	33,0		
T527	PC3	27° 00.66576'	111° 24.30114'	2015	17	Superficie: 2.5 Fondo: 20	0-2.5	7,3	3,0	Acuoso con manto bacterial esponjoso en la superficie, color negro con olor a hidrocarburo
							2.5-5	7,3	4,6	Un poco duro y color negro
							5-12.5	7,0	20,9	Lodo negro
	PC4	27° 00.66576'	111° 24.30144'	2015	25	Superficie: 18 Fondo: 80	0-2.5	6,4	6,7	Aceitoso con gránulos grandes
							2.5-10	6,7	17,6	
T529	PC7	27° 00.43356'	111° 24.53448'	1993,9	21		10-12.5	7,0	23,4	Arenoso, verde oliva
							0-2.5	7,8	3,1	Esponjoso en la superficie, acuoso, ligero manto bacterial
							2.5-10	7,9	4,0	
	PC11	27° 00.67932'	111° 24.37410'	2007	7,5	Superficie: 3 Fondo: 166	12.5-15	7,9	4,6	
							0-2	7,2	6,0	Con hidrocarburos, muy acuoso
	PC12	27° 00.67302'	111° 24.39264'	2007	16	Superficie: 4 Fondo: 29	2-3	7,0	6,2	
							2.5-5	7,6	8,0	
5-7.5							7,6	19,9	Duro	
						10-12.5	7,7	19,3		

En espectrometría de absorción atómica de flama, la muestra pasa a través de una flama y es atomizada hasta su grado de oxidación cero o estado basal, el elemento atomizado absorbe luz de una longitud de onda característica; de esta forma se sabe cual es la concentración del elemento en la muestra ya que es proporcional a la energía absorbida. Dicho de otra manera, si un rayo de longitud de onda característica pasa por un vapor que contiene átomos en estado basal, éstos absorben energía pasando al estado excitado: $M + h\nu \rightarrow M^*$, la cantidad de energía absorbida permite determinar la concentración del elemento de interés, usando una curva de calibración. Los átomos al regresar a su estado basal emiten fotones de la misma longitud de onda de la que absorbieron (Clesceri, 1998):



En el método de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias: 1) las interferencias espectrales que se producen cuando la absorbancia de una especie interferente se sobrepone o aparece muy próxima a la absorción del analito; y 2) las interferencias químicas que se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito (Skoog *et al.*, 2001). Las interferencias químicas son más frecuentes que las espectrales, éstas pueden ocurrir cuando la flama no es lo suficientemente caliente para disociar a las moléculas de analito o cuando el átomo disociado forma compuestos que no se pueden disociar a la temperatura de la flama aunque estos efectos pueden minimizarse escogiendo las condiciones de trabajo adecuadas o agregando a la muestra elementos o compuestos como agentes liberadores, agentes protectores o supresores de ionización (Clesceri, 1998 y Skoog *et al.*, 2001). Ramírez-Muñoz (1968) estudió las interferencias que provoca la alta concentración de sodio en agua de mar en la determinación de metales, encontrando que para K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn y Zn la sensibilidad, la precisión y la exactitud de la técnica analítica no son afectadas severamente, aunque admite que sería mejor realizar una preconcentración en la muestra para mejorar estos parámetros.

La concentración de los metales Fe, Mn, Cu, Pb, Zn y Ni en el agua intersticial se determinó por aspiración directa de la muestra, con un equipo de absorción atómica de flama Perkin-Elmer modelo 5000. Las condiciones de trabajo para cada elemento se muestran en la tabla 2. Para preparar la curva de calibración se hicieron diluciones con agua desionizada de estándares Merck® de 1000 ppm para absorción atómica, el rango de trabajo de cada curva varía dependiendo del elemento (Tabla 2).

El límite de detección se obtuvo usando la ecuación $LD = \frac{3\sigma[M]}{x_{abs}}$ (Ramírez-Muñoz, 1968).

Y el límite de cuantificación con la ecuación $LC = \frac{10\sigma[M]}{x_{abs}}$ (Ramírez-Muñoz, 1968).

Donde:

σ : desviación estándar de las lecturas obtenidas

[M]: concentración del metal en $\mu\text{mol/kg}$

x_{abs} : promedio de las lecturas de absorbancia

El rango de trabajo se determinó usando la ecuación: $L = \frac{A_n - A_{n-1}}{A_1 - A_B}$ (Ramírez-Muñoz, 1968).

Donde:

A_n : absorbancia de la solución de calibración de concentración más alta.

A_{n-1} : absorbancia de la solución de calibración de la segunda concentración más alta.

A_1 : absorbancia de la solución de calibración de concentración más baja.

A_B : absorbancia del blanco.

La concentración de cada metal se obtuvo aplicando la siguiente ecuación a los resultados de absorbancia obtenidos (Ramírez-Muñoz, 1968):

$$[M] = \left[\frac{(A_m - A_{p1})(C_{p2} - C_{p1})}{(A_{p2} - A_{p1})} \right] + C_{p1}$$

Donde:

[M] es la concentración del metal en $\mu\text{mol/kg}$ de muestra.

A_m es la absorbancia de la muestra.

A_{p1} es la absorbancia del patrón uno.

A_{p2} es la absorbancia del patrón dos.

C_{p1} es la concentración del patrón uno en $\mu\text{mol/kg}$.

C_{p2} es la concentración del patrón dos en $\mu\text{mol/kg}$.

TABLA 2. Condiciones de trabajo del equipo de absorción atómica para metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimentos de la Cuenca de Guaymas.

Parámetro	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni
Corriente de lámpara (mA)	29	19	15	460	15	24
Longitud de onda (nm)	249.3	280.4	325.5	218.0	214.9	233.0
Abertura (nm)	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.2
Intervalo de trabajo ($\mu\text{mol/kg}$)	8.9-178.6	3.6-90.9	3.1-78.1	2.4-48.3	1.5-15.4	8.5-169.5
Límite de detección ($\mu\text{mol/kg}$)	0.7	0.3	0.4	0.3	0.2	0.9
Límite de Cuantificación ($\mu\text{mol/kg}$)	2.2	0.9	1.4	0.9	0.7	3.2

Debido a que no se contaba con un estándar certificado de agua intersticial y a que la cantidad de las muestras era poca (≤ 7 ml) no fue posible obtener la exactitud y la precisión del método; sin embargo, se obtuvo la precisión haciendo cinco determinaciones del estándar de mínima concentración usado en la curva de calibración para cada metal (Tabla 3; Miller y Miller, 2002).

TABLA 3. Precisión de la técnica analítica usada en la medición de la concentración de metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimentos de la Cuenca de Guaymas.

Parámetro	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni
Promedio ($\mu\text{mol/kg}$)	8.9	3.6	3.1	2.6	1.5	8.2
Coefficiente de variación (%)	2.5	2.3	4.5	3.7	4.4	3.7
Límite de confianza al 95% (n=5 y t=2.78)	± 0.3	± 0.1	± 0.2	± 0.1	± 0.1	± 0.02

Con el propósito de verificar la validez de los datos obtenidos con F-AAS las muestras se analizaron con espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Este análisis se realizó en el laboratorio de metalografía de la Facultad de Química de la UNAM con un equipo Perkin Elmer Optima 4300 DV, según el protocolo establecido en el laboratorio, utilizando estándares internos y los límites de detección que ahí fueron proporcionados (Tabla 4). La comparación entre ambas técnicas analíticas se realizará en el capítulo de resultados y discusión.

TABLA 4. Límites de detección obtenidos en el equipo de emisión óptica para agua intersticial de la Cuenca de Guaymas.

	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni
Límite de Detección ($\mu\text{mol/kg}$)	0.6	0.6	0.5	0.2	0.5	0.5

Modelación geoquímica

En un proceso geoquímico hay un gran número de fases involucradas y lo ideal sería considerarlas todas, pero debido a la carencia de datos termodinámicos a altas temperaturas y presiones no es posible hacerlo, además se debe cuestionar la estabilidad y abundancia de las especies que se forman (Wood y Samson,

1998). Por lo tanto para hacer un modelo es necesario escoger las especies que mejor representen al proceso de interés (Anderson y Crerar, 1993).

En el supuesto de que las constantes de estabilidad han sido medidas experimentalmente y los datos son confiables, con el poder de las computadoras, sería una simple tarea incluir todas las especies en solución de un metal; sin embargo, se carece de un gran número de datos termodinámicos de especies importantes, especialmente a elevadas temperaturas y presiones. Y en algunos casos la estequiometría y aún la existencia de ciertas especies están en duda. Una especie dada puede contribuir en forma importante en la solubilidad de un metal cuando: a) su concentración estequiométrica es relativamente alta y b) la especie tiene una constante de estabilidad grande (Wood y Samson, 1998).

Debido a la falta de información sobre constantes de estabilidad, para determinarlas es posible hacer una valoración cualitativa de las estabilidades relativas de una especie usando la herramienta llamada HSAB (Hard-Soft Acid-Base), la cual dice que en una situación competitiva los ácidos fuertes tienden a reaccionar con bases fuertes y ácidos débiles con bases débiles (Wood y Samson, 1998).

Barnes (1979) reportó que los ligandos formadores de complejos más importantes en sistemas hidrotermales son el Cl^- , HS^- o H_2S y OH^- y que la formación de especies en solución de los metales está dada en mayor proporción por la actividad de dichos ligandos, que por la abundancia de los metales en las rocas madre; además de que la actividad de estas especies metálicas está en función de su concentración total analítica, temperatura, fuerza iónica en solución del par iónico con otras especies acuosas, acidez de la solución y del estado de oxidación de la solución.

Los datos analíticos de fluidos en sistemas hidrotermales indican que Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y Mg^{2+} son los cationes dominantes y que Cl^- , HCO_3^- y SO_4^{2-} son los aniones

dominantes, aunque los iones Na^+ y Cl^- son comúnmente los más abundantes y muchas de las propiedades de fluidos hidrotermales pueden entenderse en términos de las propiedades de las soluciones en el sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$. Por lo tanto en soluciones hidrotermales el efecto de solutos diferentes al NaCl puede despreciarse sin ningún problema, ya que mezclas de KCl y NaCl en soluciones hidrotermales se presentan en bajas presiones en el límite donde coexisten las fases líquido-vapor-sal, de la misma manera ocurre si existen pequeñas cantidades de CaCl_2 y MgCl_2 , los efectos son mínimos. Sí aumenta la concentración de CaCl_2 y MgCl_2 podrían existir ciertas complicaciones ya que empiezan a formarse sales hidratadas de estos metales pero afortunadamente el intervalo de concentración en que estos compuestos existen queda fuera del intervalo de concentración descrito para soluciones hidrotermales normales (Holland y Malinin, 1979). Por otro lado, Barnes (1979) ha visto que el apareamiento iónico entre el anión HS^- y los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} es mínimo por lo que en una modelación geoquímica estas especies pueden despreciarse. Así como Holland y Malinin (1979) encontraron que la formación de depósitos hidrotermales depende de procesos de solución, deposición y reemplazamiento de minerales y cada uno de estos procesos depende de la solubilidad de los minerales.

En el informe de la campaña oceanográfica “WF Expedition 2636 Leg 2” (MBARI; 2003) se reportó en el área de estudio la existencia de minerales como: calcita, anhidrita, barita y sulfuros especialmente pirrotita y esfalerita; esta información puede ayudar a diseñar el modelo geoquímico, tomando en cuenta la solubilidad de estos minerales principalmente los que se forman con los metales de interés.

Tomando en cuenta las condiciones antes mencionadas para determinar las especies metálicas en agua intersticial se debe considerar la mineralogía del área de estudio, ya que una fracción de la concentración de las especies disueltas metálicas que el fluido puede transportar está determinada por la solubilidad del mineral que forma, asumiendo que hay equilibrio (Wood y Samson, 1998). En la

Cuenca de Guaymas se ha reportado (Ver Capítulo 3) la existencia de pirrotita (FeS) y en menor cantidad pirita (FeS₂), calcopirita (CuFeS₂), galena (PbS) y esfalerita (ZnS) por lo que se tomaron en cuenta cada uno de estos minerales para llevar a cabo la modelación.

También es muy importante considerar cuáles especies en solución puede formar el metal con los aniones presentes en el sistema, en soluciones de sistemas hidrotermales el ión cloruro (Cl⁻) es el más abundante y forma complejos estables en solución; el segundo ión en importancia es el bisulfuro (HS⁻) y forma complejos relativamente estables; el ión hidróxilo está siempre presente en soluciones acuosas debido a la disociación del agua y puede ser importante en el transporte de metales a pH alto (Wood y Samson, 1998) y finalmente debido a que se ha reportado la presencia de especies carbonatadas también se considera al ión bicarbonato (HCO₃⁻) y al carbonato (CO₃²⁻).

Diseño de los equilibrios químicos

Para realizar la modelación geoquímica fueron planteados los equilibrios químicos de cada metal siguiendo el algoritmo descrito por Crerar (1975; Apéndice A). De acuerdo con la información antes descrita sólo se consideraron las especies más abundantes y con una constante de estabilidad alta, las especies que se tomaron en cuenta fueron: especies libres de cada metal, especies de sulfuros, especies de cloruros, especies de carbonatos y especies de sodio en solución. La simulación se hizo a tres temperaturas distintas: 25^o, 100^o y 200^o C, a continuación se detallan los parámetros utilizados para el diseño de dichos modelos.

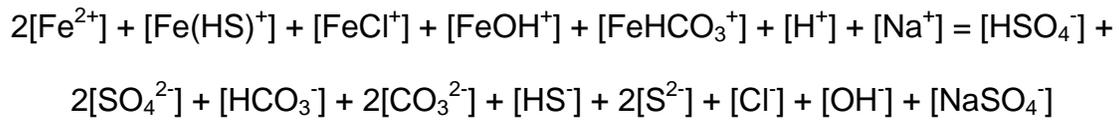
Equilibrio de hierro (II)

Especies en solución (N = 29)

Fe²⁺, Fe(HS)⁺, FeCl⁺, FeCl₂⁰, FeOH⁺, Fe(OH)₂⁰, FeHCO₃⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HS⁻, S²⁻, Cl⁻, OH⁻, H⁺, Na⁺, H₂SO₄⁰, H₂CO₃⁰, H₂S⁰, HCl⁰, H₂(aq), O₂(g), NaCl⁰, NaOH⁰, NaHSO₄, NaSO₄⁻, NaHCO₃⁰ y NaHS⁰.

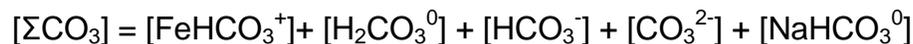
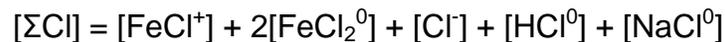
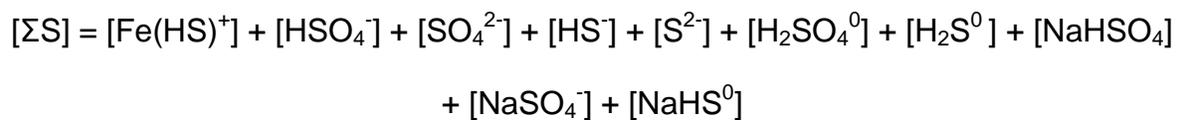
Una vez que se han determinado las especies más representativas del sistema, se establecen las ecuaciones de equilibrio que pueden formar entre ellas. En la tabla 5 se presentan las ecuaciones de equilibrio del hierro y logaritmo de las constantes de equilibrio (log K) a diferentes temperaturas.

Balace de cargas



Para establecer el número de balances de masa necesarios para definir el sistema se utiliza la ecuación: Número de especies en solución (N) – Número de ecuaciones o constantes de equilibrio (M) – 1.

Balances de masa (N – M – 1 = 5)



$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{\text{H}^+}}$$

TABLA 5. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 23) de hierro (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.

Reacción	Log K_T		
	25° C	100° C	200° C
1. $\text{FeS}_{(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}^0_{(aq)}$	3.27 ¹	2.29 ¹	1.55 ¹
2. $\text{FeS}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}^0_{(aq)} = \text{FeS}_{2(s)} + \text{H}_{2(aq)}$	2.42 ¹	1.14 ¹	-0.01 ¹
3. $\text{FeS}_{2(s)} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}^0_{(aq)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	-37.52 ²	-31.97 ²	-24.5 ³
4. $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})^+$	5.10 ⁴	4.07 ⁵	3.21 ⁵
5. $\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^+$	-0.16 ¹	0.21 ¹	1.09 ¹
6. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^0$	-2.45 ¹	-1.78 ¹	-0.17 ¹
7. $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-7.30 ⁶	-6.63 ⁶	-5.86 ⁷
8. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-16.12 ⁶	-14.69 ⁶	-13.0 ⁷
9. $\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{FeHCO}_3^+$	0.87 ⁶	1.74 ⁶	2.9 ⁷
10. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.00 ⁸	-12.16 ⁸	-11.27 ⁸
11. $\text{H}_2\text{SO}_4^0 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	4.17 ⁹	2.98 ¹⁰	1.28 ¹⁰
12. $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-1.99 ⁸	-2.99 ⁸	-4.49 ⁸
13. $\text{H}_2\text{CO}_3^0 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.35 ⁸	-6.45 ⁸	-7.08 ⁸
14. $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.32 ⁸	-10.16 ⁸	-10.68 ⁸
15. $\text{H}_2\text{S}^0 = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-6.99 ⁸	-6.63 ⁸	-6.96 ⁸
16. $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	-13.90 ⁸	-10.62 ⁸	-9.57 ⁸
17. $\text{HCl}^0 = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	6.10 ⁸	2.90 ⁸	0.06 ⁸
18. $\text{NaCl}^0 = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	0.13 ⁹	0.02 ¹⁰	-0.25 ¹⁰
19. $\text{NaHSO}_4 = \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$	-0.70 ¹¹	-1.07 ¹¹	-0.25 ¹²
20. $\text{NaSO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2.54 ⁹	0.09 ¹⁰	-1.59 ¹⁰
21. $\text{NaHS}^0 = \text{Na}^+ + \text{HS}^-$	0.13 ⁹	0.02 ¹⁰	-0.25 ¹⁰
22. $\text{NaOH}^0 = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	0.13 ⁹	0.02 ¹⁰	-0.25 ¹⁰
23. $\text{NaHCO}_3^0 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	0.13 ¹³	0.02 ¹³	-0.25 ¹³

¹ SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

² Extrapolación de Ohmoto *et al.*, (1983)

³ Ohmoto *et al.*, (1983)

⁴ Luther III *et al.*, (1996)

⁵ Se Utilizó la ecuación: $\log K_T = \left(\frac{T_r}{T} \right) \log K_{T_r}$; donde: K_T = Constante de Equilibrio a la Temperatura deseada,

K_{T_r} = Constante de Equilibrio a la Temperatura de Referencia, T_r = Temperatura de Referencia, T = Temperatura deseada (Wood y Samson, 1998)

⁶ Extrapolación Wood *et al.*, (1987)

⁷ Wood *et al.*, (1987)

⁸ Helgeson, (1969)

⁹ Extrapolación de Ohmoto y Lasaga, (1982)

¹⁰ Ohmoto y Lasaga, (1982)

¹¹ Extrapolación de Ohmoto *et al.*, (1994)

¹² Ohmoto *et al.*, (1994)

¹³ Se considero el mismo valor que el log K_T de NaCl

Equilibrio de manganeso (II)

Especies en solución (N = 26)

Mn^{2+} , $Mn(HS)^+$, $MnCl^+$, $MnCl_2^0$, $Mn(OH)_2^0$, $MnCO_3^0$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ , Na^+ , $H_2SO_4^0$, $H_2CO_3^0$, H_2S^0 , HCl^0 , $NaCl^0$, $NaOH^0$, $NaHSO_4^0$, $NaSO_4^-$, $NaHCO_3^0$ y $NaHS^0$.

Las ecuaciones de equilibrio de especies en solución del manganeso y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas se presentan en la tabla 6.

Balace de cargas

$$2[Mn^{2+}] + [Mn(HS)^+] + [MnCl^+] + [H^+] + [Na^+] + = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HS^-] + 2[S^{2-}] + [Cl^-] + [OH^-] + [NaSO_4^-]$$

Balances de masa (N – M – 1 = 5)

$$[\Sigma Mn] = [Mn^{2+}] + [Mn(HS)^+] + [MnCl^+] + [MnCl_2^0] + [Mn(OH)_2^0] + [MnCO_3^0]$$

$$[\Sigma S] = [Mn(HS)^+] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [HS^-] + [S^{2-}] + [H_2S^0] + [H_2SO_4^0] + [NaHSO_4^0] + [NaSO_4^-] + [NaHS^0] +$$

$$[\Sigma Cl] = [MnCl^+] + 2[MnCl_2^0] + [Cl^-] + [HCl^0] + [NaCl^0] +$$

$$[\Sigma CO_3] = [MnCO_3^0] + [H_2CO_3^0] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [NaHCO_3^0]$$

$$[H^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}}$$

TABLA 6. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 20) de manganeso (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.

Reacción	Log K _T		
	25° C	100° C	200° C
1. MnS _(s) + 2H ⁺ = Mn ²⁺ + H ₂ S	6.59 ¹	5.10 ¹	4.03 ¹
2. Mn ²⁺ + HS ⁻ = Mn(HS) ⁺	4.78 ²	3.82 ³	3.01 ³
3. Mn ²⁺ + Cl ⁻ = MnCl ⁺	-0.61 ⁴	0.58 ⁴	2.16 ⁴
4. Mn ²⁺ + 2Cl ⁻ = MnCl ₂ ⁰	No Existe	-1.21 ⁴	0.58 ⁴
5. Mn ²⁺ + 2H ₂ O = Mn(OH) ₂ ⁰ + 2H ⁺	-18.54 ⁵	-17.34 ⁵	-16.08 ⁵
6. Mn ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = MnCO ₃ ⁰	4.97 ⁵	5.38 ⁵	5.31 ⁵
7. H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻	-14.00 ⁶	-12.16 ⁶	-11.27 ⁶
8. H ₂ SO ₄ ⁰ = H ⁺ + HSO ₄ ⁻	4.17 ⁷	2.98 ⁸	1.28 ⁸
9. HSO ₄ ⁻ = H ⁺ + SO ₄ ²⁻	-1.99 ²	-2.99 ²	-4.49 ²
10. H ₂ CO ₃ ⁰ = H ⁺ + HCO ₃ ⁻	-6.35 ⁹	-6.45 ⁹	-7.08 ¹⁰
11. HCO ₃ ⁻ = H ⁺ + CO ₃ ²⁻	-10.32 ⁹	-10.16 ⁹	-10.68 ¹⁰
12. H ₂ S ⁰ = H ⁺ + HS ⁻	-6.99 ⁶	-6.63 ⁶	-6.96 ⁶
13. HS ⁻ = H ⁺ + S ²⁻	-13.90 ⁶	-10.62 ⁶	-9.57 ⁶
14. HCl ⁰ = H ⁺ + Cl ⁻	6.10 ⁶	2.90 ⁶	0.06 ⁶
15. NaCl ⁰ = Na ⁺ + Cl ⁻	0.13 ⁷	0.02 ⁸	-0.25 ⁸
16. NaHSO ₄ = Na ⁺ + HSO ₄ ⁻	2.54 ¹¹	0.09 ¹¹	-0.25 ¹²
17. NaSO ₄ ⁻ = Na ⁺ + SO ₄ ²⁻	-0.70 ⁷	-1.07 ⁸	-1.59 ⁸
18. NaHS ⁰ = Na ⁺ + HS ⁻	0.13 ⁷	0.02 ⁸	-0.25 ⁸
19. NaOH ⁰ = Na ⁺ + OH ⁻	0.13 ⁷	0.02 ⁸	-0.25 ⁸
20. NaHCO ₃ ⁰ = Na ⁺ + HCO ₃ ⁻	0.13 ¹³	0.02 ¹³	-0.25 ¹³

¹ SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

² Luther III *et al.*, (1996)

³ Se Utilizó la ecuación: $\log K_T = \left(\frac{T_r}{T} \right) \log K_{T_r}$; donde: K_T = Constante de Equilibrio a la Temperatura deseada,

K_{T_r} = Constante de Equilibrio a la Temperatura de Referencia, T_r = Temperatura de Referencia, T = Temperatura deseada (Wood y Samson, 1998)

⁴ Gammons y Seward, (1996)

⁵ Wolfram y Krupp, (1996)

⁶ Helgeson, (1969)

⁷ Extrapolación de Ohmoto y Lasaga, (1982)

⁹ Ohmoto y Lasaga, (1982)

⁹ Extrapolación Wood *et al.*, (1987)

¹⁰ Wood *et al.*, (1987)

¹¹ Extrapolación de Ohmoto *et al.*, (1994)

¹² Ohmoto *et al.*, (1994)

¹³ Se considero el mismo valor que el log K_T de NaCl

Equilibrio de cobre (I)

Especies en solución (N= 27)

Cu^+ , CuHS^0 , $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$, CuCl^0 , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ , Na^+ , H_2SO_4^0 , H_2CO_3^0 , H_2S^0 , HCl^0 , $\text{O}_{2(g)}$, NaCl^0 , NaOH^0 , NaHSO_4^0 , NaSO_4^- , NaHCO_3^0 y NaHS^0 .

Las ecuaciones de equilibrio de especies en solución del cobre y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas se presentan en la tabla 7.

Balance de cargas

$$[\text{Cu}^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cu}(\text{HS})_2^-] + [\text{CuCl}_2^-] + 2[\text{CuCl}_3^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{NaSO}_4^-]$$

Balances de masa (N – M – 1 = 5)

$$[\Sigma\text{Cu}] = [\text{Cu}^+] + [\text{CuHS}^0] + [\text{Cu}(\text{HS})_2^-] + [\text{CuCl}^0] + [\text{CuCl}_2^-] + [\text{CuCl}_3^{2-}]$$

$$[\Sigma\text{S}] = [\text{CuHS}^0] + 2[\text{Cu}(\text{HS})_2^-] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}^0] + [\text{H}_2\text{SO}_4^0] + [\text{NaHSO}_4^0] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{NaHS}^0] +$$

$$[\Sigma\text{Cl}] = [\text{CuCl}^0] + 2[\text{CuCl}_2^-] + 3[\text{CuCl}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}^0] + [\text{NaCl}^0]$$

$$[\Sigma\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3^0] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NaHCO}_3^0]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{\text{H}^+}}$$

TABLA 7. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 21) de cobre (I) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.

Reacción	Log K _T		
	25° C	100° C	200° C
1. $\text{CuFeS}_{2(s)} + \text{H}^+ + \frac{1}{4}\text{O}_{2(g)} = \text{FeS}_{2(s)} + \text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.59 ¹	7.62 ¹	6.4 ²
2. $8\text{CuFeS}_{2(s)} + 10\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = 8\text{FeS}_{2(s)} + \text{H}_2\text{S}^0 + 8\text{Cu}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	-31.04 ¹	-24.52 ¹	-15.4 ²
3. $\text{Cu}^+ + \text{HS}^- = \text{CuHS}^0$	13.03 ³	11.2 ³	9.6 ³
4. $\text{Cu}^+ + 2\text{HS}^- = \text{Cu}(\text{HS})_2^-$	15.72 ³	14.7 ³	12.5 ³
5. $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^0$	3.30 ⁴	3.35 ⁴	3.39 ⁴
6. $\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	5.57 ⁴	5.01 ⁴	5.18 ⁴
7. $\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-}$	4.86 ⁴	2.23 ⁴	1.59 ⁴
8. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.00 ⁵	-12.16 ⁵	-11.27 ⁵
9. $\text{H}_2\text{SO}_4^0 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	4.17 ⁶	2.98 ⁷	1.28 ⁷
10. $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-1.99 ⁵	-2.99 ⁵	-4.49 ⁵
11. $\text{H}_2\text{CO}_3^0 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.35 ⁸	-6.45 ⁸	-7.08 ⁹
12. $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.32 ⁸	-10.16 ⁸	-10.68 ⁹
13. $\text{H}_2\text{S}^0 = \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-6.99 ⁵	-6.63 ⁵	-6.96 ⁵
14. $\text{HS}^- = \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	-13.90 ⁵	-10.62 ⁵	-9.57 ⁵
15. $\text{HCl}^0 = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	6.10 ⁵	2.90 ⁵	0.06 ⁵
16. $\text{NaCl}^0 = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	0.13 ⁶	0.02 ⁷	-0.25 ⁷
17. $\text{NaHSO}_4^0 = \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$	-0.70 ¹⁰	-1.07 ¹⁰	-0.25 ¹¹
18. $\text{NaSO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2.54 ⁶	0.09 ⁷	-1.59 ⁷
19. $\text{NaHS}^0 = \text{Na}^+ + \text{HS}^-$	0.13 ⁶	0.02 ⁷	-0.25 ⁷
20. $\text{NaOH}^0 = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	0.13 ⁶	0.02 ⁷	-0.25 ⁷
21. $\text{NaHCO}_3^0 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	0.13 ¹²	0.02 ¹²	-0.25 ¹²

¹ Extrapolación de Ohmoto *et al.*, (1983)

² Ohmoto *et al.*, (1983)

³ Mountain y Seward, (1999)

⁴ Xiao *et al.*, (1998)

⁵ Helgeson, (1969)

⁶ Extrapolación de Ohmoto y Lasaga, (1982)

⁷ Ohmoto y Lasaga, (1982)

⁸ Extrapolación Wood *et al.*, (1987)

⁹ Wood *et al.*, (1987)

¹⁰ Extrapolación de Ohmoto *et al.*, (1994)

¹¹ Ohmoto *et al.*, (1994)

¹² Se considero el mismo valor que el log K_T de NaCl

Equilibrio de plomo (II)

Especies en solución (N = 29)

Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$, PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, PbCO_3^0 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ , Na^+ , H_2SO_4^0 , H_2CO_3^0 , H_2S^0 , HCl^0 , NaCl^0 , NaOH^0 , NaHSO_4^0 , NaSO_4^- , NaHCO_3^0 y NaHS^0 .

En la tabla 8 se presentan las ecuaciones de equilibrio de especies en solución del plomo y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.

Balace de cargas

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbOH}^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{PbCl}_3^-] + 2[\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{NaSO}_4^-]$$

Balances de masa (N – M – 1 = 5)

$$[\Sigma\text{Pb}] = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{HS})_2^0] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2^0] + [\text{PbCl}_3^-] + [\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2^0] + [\text{PbCO}_3^0]$$

$$[\Sigma\text{S}] = 2[\text{Pb}(\text{HS})_2^0] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}^0] + [\text{H}_2\text{SO}_4^0] + [\text{NaHSO}_4] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{NaHS}^0]$$

$$[\Sigma\text{Cl}] = [\text{PbCl}^+] + 2[\text{PbCl}_2^0] + 3[\text{PbCl}_3^-] + 4[\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}^0] + [\text{NaCl}^0]$$

$$[\Sigma\text{CO}_3] = [\text{PbCO}_3^0] + [\text{H}_2\text{CO}_3^0] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NaHCO}_3^0]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{\text{H}^+}}$$

TABLA 8. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 23) de plomo (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.

Reacción	Log K_T		
	25° C	100° C	200° C
1. $PbS_{(s)} + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S^0_{(aq)}$	-7.87 ¹	-5.65 ¹	-3.64 ¹
2. $Pb^{2+} + 2HS^- = Pb(HS)_2^0$	10.66 ²	11.56 ²	13.01 ³
3. $Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+$	1.60 ⁴	1.73 ⁴	2.64 ⁴
4. $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2^0$	1.78 ⁴	2.04 ⁴	3.97 ⁴
5. $Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$	1.68 ⁴	2.13 ⁴	3.94 ⁷
6. $Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-}$	1.38 ⁴	2.05 ⁴	3.52 ⁷
7. $Pb^{2+} + H_2O = PbOH^+ + H^+$	-6.15 ⁵	-4.86 ⁵	-3.78 ⁵
8. $Pb^{2+} + 2H_2O = Pb(OH)_2^0 + 2H^+$	-18.04 ⁶	-14.42 ⁶	-11.37 ⁷
9. $Pb^{2+} + H_2CO_3^0 = PbCO_3^0 + 2H^+$	-3.83 ²	-4.82 ²	-6.28 ³
10. $H_2O = H^+ + OH^-$	-14.00 ⁴	-12.16 ⁴	-11.27 ⁴
11. $H_2SO_4^0 = H^+ + HSO_4^-$	4.17 ⁸	2.98 ⁹	1.28 ⁹
12. $HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	-1.99 ⁴	-2.99 ⁴	-4.49 ⁴
13. $H_2CO_3^0 = H^+ + HCO_3^-$	-6.35 ²	-6.45 ²	-7.08 ³
14. $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$	-10.32 ²	-10.16 ²	-10.68 ³
15. $H_2S^0 = H^+ + HS^-$	-6.99 ⁴	-6.63 ⁴	-6.96 ⁴
16. $HS^- = H^+ + S^{2-}$	-13.90 ⁴	-10.62 ⁴	-9.57 ⁴
17. $HCl^0 = H^+ + Cl^-$	6.10 ⁴	2.90 ⁴	0.06 ⁴
18. $NaCl^0 = Na^+ + Cl^-$	0.13 ⁸	0.02 ⁹	-0.25 ⁹
19. $NaHSO_4^0 = Na^+ + HSO_4^-$	-0.70 ¹⁰	-1.07 ¹⁰	-0.25 ¹¹
20. $NaSO_4^- = Na^+ + SO_4^{2-}$	2.54 ⁸	0.09 ⁹	-1.59 ⁹
21. $NaHS^0 = Na^+ + HS^-$	0.13 ⁸	0.02 ⁹	-0.25 ⁹
22. $NaOH^0 = Na^+ + OH^-$	0.13 ⁸	0.02 ⁹	-0.25 ⁹
23. $NaHCO_3^0 = Na^+ + HCO_3^-$	0.13 ¹²	0.02 ¹²	-0.25 ¹²

¹ SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

² Extrapolación Wood *et al.*, 1987

³ Wood *et al.*, 1987

⁴ Helgeson, 1969

⁵ Tugarinov *et al.*, 1975

⁶ Se Utilizó la ecuación: $\log K_T = \left(\frac{T_r}{T} \right) \log K_{T_r}$; donde: K_T = Constante de Equilibrio a la Temperatura deseada,

K_{T_r} = Constante de Equilibrio a la Temperatura de Referencia, T_r = Temperatura de Referencia, T = Temperatura deseada (Wood y Samson, 1998)

⁷ Wood y Samson, 1998

⁸ Extrapolación de Ohmoto y Lasaga, 1982

⁹ Ohmoto y Lasaga, 1982

¹⁰ Extrapolación de Ohmoto *et al.*, 1994

¹¹ Ohmoto *et al.*, 1994

¹² Se considero el mismo valor que el log K_T de NaCl

Equilibrio de zinc (II)

Especies en solución (N = 29)

Zn^{2+} , $Zn(OH)(HS)_2^-$, $Zn(HS)_2^0$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ , Na^+ , $H_2SO_4^0$, $H_2CO_3^0$, H_2S^0 , HCl^0 , $NaCl^0$, $NaOH^0$, $NaHSO_4^0$, $NaSO_4^-$, $NaHCO_3^0$ y $NaHS^0$.

En la tabla 9 se indican las ecuaciones de equilibrio de las especies del zinc y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.

Balace de cargas

$$2[Zn^{2+}] + [ZnCl^+] + [ZnOH^+] + [H^+] + [Na^+] + [ZnHCO_3^+] = [Zn(OH)(HS)_2^-] + [ZnCl_3^-] + 2[ZnCl_4^{2-}] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HS^-] + 2[S^{2-}] + [Cl^-] + [OH^-] + [NaSO_4^-]$$

Balances de masa (N – M – 1 = 5)

$$[\Sigma Zn] = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)(HS)_2^-] + [Zn(HS)_2^0] + [ZnCl^+] + [ZnCl_2^0] + [ZnCl_3^-] + [ZnCl_4^{2-}] + [ZnOH^+] + [ZnHCO_3^+]$$

$$[\Sigma S] = 2[Zn(OH)(HS)_2^-] + 2[Zn(HS)_2^0] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [HS^-] + [S^{2-}] + [H_2S^0] + [H_2SO_4^0] + [NaHSO_4] + [NaSO_4^-] + [NaHS^0]$$

$$[\Sigma Cl] = [ZnCl^+] + 2[ZnCl_2^0] + 3[ZnCl_3^-] + 4[ZnCl_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCl^0] + [NaCl^0]$$

$$[\Sigma CO_3] = [ZnHCO_3^+] + [H_2CO_3^0] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [NaHCO_3^0]$$

$$[H^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}}$$

TABLA 9. Ecuaciones de equilibrio de especies en solución (M = 23) de zinc (II) y logaritmo de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y presión de vapor de agua saturada.

Reacción	Log K _T		
	25° C	100° C	200° C
1. $ZnS_{(s)} + H^+ = Zn^{2+} + HS^-$	-11.44 ¹	-10.37 ¹	-9.91 ¹
2. $ZnS_{(s)} + H_2O + HS^- = Zn(OH)(HS)_2^-$	-4.4 ²	-4.1 ²	-4.6 ²
3. $Zn^{2+} + 2HS^- = Zn(HS)_2^0$	8.81 ³	10.53 ³	12.9 ⁴
4. $Zn^{2+} + Cl^- = ZnCl^+$	0.43 ⁵	1.82 ⁵	3.9 ⁵
5. $Zn^{2+} + 2Cl^- = ZnCl_2^0$	0.61 ⁵	2.13 ⁵	4.4 ⁵
6. $Zn^{2+} + 3Cl^- = ZnCl_3^-$	0.53 ⁵	2.23 ⁵	4.8 ⁵
7. $Zn^{2+} + 4Cl^- = ZnCl_4^{2-}$	0.20 ⁵	2.14 ⁵	5.0 ⁵
8. $Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	-4.84 ³	-3.87 ³	-2.67 ⁴
9. $Zn^{2+} + HCO_3^- = ZnHCO_3^+$	1.04 ³	1.56 ³	2.71 ⁴
10. $H_2O = H^+ + OH^-$	-14.00 ⁶	-12.16 ⁶	-11.27 ⁶
11. $H_2SO_4^0 = H^+ + HSO_4^-$	4.17 ⁷	2.98 ⁷	1.28 ⁸
12. $HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	-1.99 ⁶	-2.99 ⁶	-4.49 ⁶
13. $H_2CO_3^0 = H^+ + HCO_3^-$	-6.35 ³	-6.45 ³	-7.08 ⁴
14. $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$	-10.32 ³	-10.16 ³	-10.68 ⁴
15. $H_2S^0 = H^+ + HS^-$	-6.99 ⁶	-6.63 ⁶	-6.96 ⁶
16. $HS^- = H^+ + S^{2-}$	-13.90 ⁶	-10.62 ⁶	-9.57 ⁶
17. $HCl^0 = H^+ + Cl^-$	6.10 ⁶	2.90 ⁶	0.06 ⁶
18. $NaCl^0 = Na^+ + Cl^-$	0.13 ⁷	0.02 ⁸	-0.25 ⁸
19. $NaHSO_4^0 = Na^+ + HSO_4^-$	-0.70 ⁹	-1.07 ⁹	-0.25 ¹⁰
20. $NaSO_4^- = Na^+ + SO_4^{2-}$	2.54 ⁷	0.09 ⁸	-1.59 ⁸
21. $NaHS^0 = Na^+ + HS^-$	0.13 ⁷	0.02 ⁸	-0.25 ⁸
22. $NaOH^0 = Na^+ + OH^-$	0.13 ⁷	0.02 ⁸	-0.25 ⁸
23. $NaHCO_3^0 = Na^+ + HCO_3^-$	0.13 ¹¹	0.02 ¹¹	-0.25 ¹¹

¹ SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

² Hayashi *et al.*, (1990)

³ Extrapolación de Wood *et al.*, (1987)

⁴ Wood *et al.*, (1987)

⁵ Barnes, (1979)

⁶ Helgeson, (1969)

⁷ Extrapolación de Ohmoto y Lasaga, (1982)

⁸ Ohmoto y Lasaga, (1982)

⁹ Extrapolación de Ohmoto *et al.*, (1994)

¹⁰ Ohmoto *et al.*, (1994)

¹¹ Se considero el mismo valor que el log K_T de NaCl

Para realizar la simulación geoquímica se utilizaron los siguientes datos experimentales: concentración total de cada metal $[\Sigma M]$, cloruros totales $[\Sigma Cl]$, sulfuros totales $[\Sigma S]$, alcalinidad de carbonatos $[\Sigma CO_3]$ y registros de pH, que se alimentaron al programa EQBRM para determinar la concentración de las especies en solución de cada metal estudiado.

Los datos de ΣCl fueron determinados por titulación utilizando una solución estándar de nitrato de plata 0.014 N como titulante y una solución de cromato de potasio como indicador (Clesceri, 1998). Los valores de ΣS (principalmente SO_4) se obtuvieron a través de plasma acoplado inductivamente con espectrometría de emisión óptica, esta información fue proporcionada por J. Seewald (comunicación personal).

Libes (1992) reporta que la alcalinidad del agua de mar está dada por la ecuación:

$$\text{Alcalinidad Total} = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] + [B(OH)_3] + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [NH_3]$$

Debido a que la concentración de los iones carbonato y bicarbonato es aproximadamente 1000 veces mayor que la de los otros iones, la alcalinidad del agua se puede representar con la ecuación:

$$\text{Alcalinidad de Carbonatos} = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

La alcalinidad de carbonatos se puede determinar titulando una muestra de agua de mar con un ácido fuerte, como HCl y generalmente se reporta como miliequivalentes de carga en un litro de solución (meq/L).

Los valores de pH y la alcalinidad fueron medidos a bordo a través de una titulación de la muestra con HCl 0.100 N. Con la información mencionada en el párrafo anterior se asume que el valor de la alcalinidad de cada sección de sedimento es igual a la ΣCO_3 que se utiliza en los balances de masa para diseñar los modelos geoquímicos.

1. Comparación de resultados entre F-AAS e ICP-OES

Los resultados obtenidos en el análisis de metales “traza” en agua intersticial realizado por espectrometría de absorción atómica de flama (F-AAS) y por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se muestran en la tablas 10 y 11 respectivamente. La concentración de la mayoría de las muestras analizadas por ICP-OES estuvo por debajo del límite de detección del equipo; dicho estudio se realizó 18 meses después a la recolecta de las muestras por lo que se intuye que la “pérdida” de metales fue debida a un proceso de adsorción e intercambio iónico en las paredes del recipiente de HDPE o bien por actividad microbiológica ya que las muestras no fueron acidificadas en el momento de la recolecta (Clesceri, 1998; y Moliner *et al.*, 2003). Actualmente existen un sinnúmero de estudios que demuestran este fenómeno y sugieren el tiempo adecuado de almacenamiento de las muestras sin la pérdida de metales (Batley y Gardner, 1977; Subramanian *et al.*, 1978; Helmers, 1997; Sekaly *et al.*, 1999 y Moliner *et al.*, 2003). Estos autores coinciden en que este fenómeno está determinado por la naturaleza de las muestras y por la capacidad misma de los metales a ser hidrolizados. Por lo que respecta al tiempo de almacenamiento existen diferencias: algunos autores dicen que hay pérdidas desde las primeras horas de la recolecta, mientras que otros recomiendan no almacenar las muestras más de seis meses, algunos otros apoyan la idea de que se pueden almacenar hasta dos años cuando la muestra se ha acidificado.

Con base en la revisión de la literatura disponible, se intuye que las diferencias de concentración entre las dos técnicas analíticas son debidas a la adsorción de metales en las paredes de los frascos donde se almacenaron y la diferencia de tiempo entre los análisis, ya que el de F-AAS se realizó seis meses después de la

recolecta y el de ICP-OES 18 meses después de la misma. Sin embargo, se observó cierta consistencia en los resultados entre ambos análisis, tal es el caso del Fe y Mn, que presentaron mayor concentración con ambas técnicas (Tabla 11).

Con el propósito de corroborar la situación antes descrita, se analizó una muestra problema por los dos métodos analíticos (Tabla 12). La muestra problema se preparó haciendo un multiestándar a partir de estándares Merck® de 1000 ppm para absorción atómica, dicha muestra contenía todos los elementos analizados en el presente estudio. Para Cu, Pb y Ni se encontraron diferencias de concentración entre los dos métodos $\leq 6\%$, Fe de 14 %, Mn de 47% y Zn de 52%; aunque los dos análisis se realizaron con un lapso de tiempo de una semana entre cada uno, para el caso de Mn y Zn la diferencia de concentración entre cada técnica analítica es considerable, se piensa que esta situación fue debida muy probablemente a que la muestra problema se contaminó en el laboratorio donde se hicieron los análisis de ICP-OES, ya que la concentración metálica por esta técnica fue mayor que la de F-AAS.

Considerando los resultados obtenidos se puede decir que el tiempo de análisis entre una técnica y otra fue suficiente para que los metales se adsorbieran en las paredes del frasco contenedor y que la diferencia de concentración entre ICP-OES y F-AAS de las muestras de agua intersticial, es debida al tiempo de almacenamiento de las muestras y a que los metales se adsorbieron en las paredes de los recipientes contenedores, ocasionando una aparente pérdida en la concentración.

2. Zonas en el área de estudio

Considerando la localización geográfica y las características físicas de los sedimentos se observó que en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas se presentan diversas condiciones medioambientales que permiten establecer arbitrariamente cuatro regiones (Fig. 6):

TABLA 10. Concentración en [µmol/kg] de metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimento recolectados en la Cuenca de Guaymas y analizados por espectrometría de absorción atómica de flama (F-AAS).

Inmersión	Núcleo	Sección (cm)	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni
T521	PC1-1	0-2.5	8.6	23.1	0.8	1.4	0.5	4.3
	PC1-2	11-12.5	4.4	70.0	0.8	1.5	0.5	4.7
T522	PC3-1	0-2.5	3.8	27.1	0.8	1.4	0.5	4.4
	PC3-2	2.5-5	3.2	2.8	0.7	1.3	0.4	4.4
	PC3-3	5.0-10	2.9	0.5	0.6	1.3	0.4	4.1
	PC3-4	12.5-15	2.7	0.6	0.6	1.3	0.4	4.3
	PC3-5	15-17.5	2.9	0.5	0.6	1.3	0.4	4.1
	PC3-6	17.5-20	3.0	0.6	0.6	1.2	0.4	4.3
	PC12-1	1-3.5	2.7	242.9	0.6	1.4	0.5	4.0
	PC12-2	9.5-12	3.2	108.8	0.7	1.3	0.5	3.8
	PC12-3	13-15.5	3.2	121.2	0.6	1.5	0.4	3.8
	PC18-1	1-3.5	3.0	0.7	0.7	1.5	0.5	4.1
	PC18-2	11-13.5	2.9	0.6	0.6	1.4	0.5	4.0
	PC18-3	18.5-21	2.9	0.6	0.6	1.2	0.4	3.7
T526	PC4-1	5.5-10.5	3.0	2.8	0.8	1.6	0.5	3.8
	PC5-1	2.5-8	3.0	6.1	0.8	1.7	0.5	3.8
	PC5-2	8-10.5	2.9	1.9	0.6	1.5	0.4	3.8
	PC5-3	10.5-13	2.7	1.9	0.7	1.3	0.4	4.0
	PC5-4	13-15.5	3.0	1.8	0.6	1.3	0.4	4.0
	PC5-5	15.5-18	2.9	1.8	0.6	1.4	0.4	3.4
	PC5-6	18-20.5	2.9	1.4	0.7	1.2	0.5	3.7
	PC6-1	0-2.5	3.3	37.2	0.8	1.4	0.4	3.7
	PC6-2	10-12.5	3.0	0.6	0.6	1.5	0.5	3.8
	PC6-3	12.5-15	3.5	0.6	0.6	1.5	0.5	4.3
	PC6-4	15-17.5	3.2	0.6	0.7	1.6	0.5	4.3
	PC6-5	17.5-20	3.2	0.6	0.7	1.3	0.5	4.4
PC10-1	0-5	4.5	1.3	0.8	1.5	0.5	4.4	
	7.5-12.5	3.6	0.7	0.8	1.7	0.6	4.4	
T527	PC3-1	0-2.5	7.1	64.5	0.7	1.4	0.5	3.7
	PC3-2	2.5-5	11.4	67.4	0.6	1.4	0.4	3.4
	PC3-3	5-12.5	3.5	13.2	0.8	1.6	0.5	3.5
	PC4-1	0-2.5	4.2	105.2	1.0	1.7	0.6	4.6
	PC4-2	2.5-10	4.8	22.6	0.8	2.2	x	5.2
	PC4-3	10-12.5	4.5	8.4	<0.4	2.0	0.7	5.0
T529	PC7-1	0-2.5	2.7	161.7	<0.4	1.5	0.5	3.2
	PC7-2	2.5-10	2.8	290.0	0.7	1.3	0.5	3.5
	PC7-3	12.5-15	2.7	229.5	0.7	1.5	0.4	3.5
	PC11-1	0-2	2.9	28.7	0.6	1.2	0.4	3.7
	PC11-2	2-3	3.1	25.8	0.8	1.5	0.5	3.8
	PC12-1	2.5-5	3.7	185.3	0.6	1.5	0.5	3.4
	PC12-2	5-7.5	2.4	3.4	0.6	x	x	3.7
	PC12-3	10-12.5	2.7	15.0	0.7	1.4	0.5	4.0
Máximo			11.4	290.0	1.0	2.2	0.7	5.2
Mínimo			2.4	0.5	0.6	1.2	0.4	3.2
Promedio			3.6	44.8	0.7	1.5	0.5	4.0
Desviación Estándar			0.6	0.9	0.1	0.2	0.1	0.4

NOTA: x = Muestra Insuficiente

TABLA 11. Comparación de resultados en [$\mu\text{mol/kg}$] obtenidos por F-AAS e ICP-OES de metales “traza” en agua intersticial de núcleos de sedimento recolectados en la Cuenca de Guaymas

Inmersión	Núcleo	ICP-OES Fe	FAAS Fe	ICP-OES Mn	FAAS Mn
T521	PC1-1	0.8	8.6	19	23.1
T522	PC3-1	< 0.6	3.8	17	27.1
	PC12-1	< 0.6	2.7	173	242.9
	PC12-2	< 0.6	3.2	81	108.8
	PC12-3	< 0.6	3.2	90	121.2
T526	PC5-2	< 0.6	2.9	1	1.9
	PC6-1	< 0.6	3.3	21	37.2
T527	PC3-1	1.6	7.1	39	64.5
	PC3-2	1.9	11.4	40	67.4
	PC4-1	< 0.6	4.2	71	105.2
T529	PC7-1	< 0.6	2.7	116	161.7
	PC7-2	< 0.6	2.8	211	290.0
	PC7-3	< 0.6	2.7	169	229.5
	PC11-1	< 0.6	2.9	23	28.7
	PC11-2	< 0.6	3.1	15	25.8
	PC12-1	< 0.6	3.7	133	185.3
Límite de Detección		0.6	0.7	0.6	0.3

TABLA 12. Concentración en [$\mu\text{mol/kg}$] de metales “traza” de la muestra problema analizada por dos técnicas analíticas.

Técnica Analítica	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni
F-AAS	20.0	7.8	17.5	5.6	6.9	19.3
ICP-OES	23.4	11.5	17.3	5.3	10.5	20.5
% de Diferencia	14	47	1	5	52	6

Área 1. La primera corresponde al núcleo T521PC1, recolectado aproximadamente a 385 m del campo hidrotermal y la más distante de todas, es por ello que esta muestra se consideró como núcleo de referencia.

Área 2. Muestras próximas a la fuente hidrotermal “Theme Park”, se recolectaron tres núcleos completamente saturados en hidrocarburos (T526PC10, T527PC3 y PC4) y en “Cathedral Hill” tres más (T526PC4, PC5 y PC6), cuyo contenido de hidrocarburos es aparentemente menor a los anteriores. Debido a que la presencia de hidrocarburos es una característica constante y no obstante la

presencia menor de sulfuros, a esta región se le clasificó como “zona de hidrocarburos”. Aquí se observó una temperatura máxima en el fondo del núcleo de 80° C.

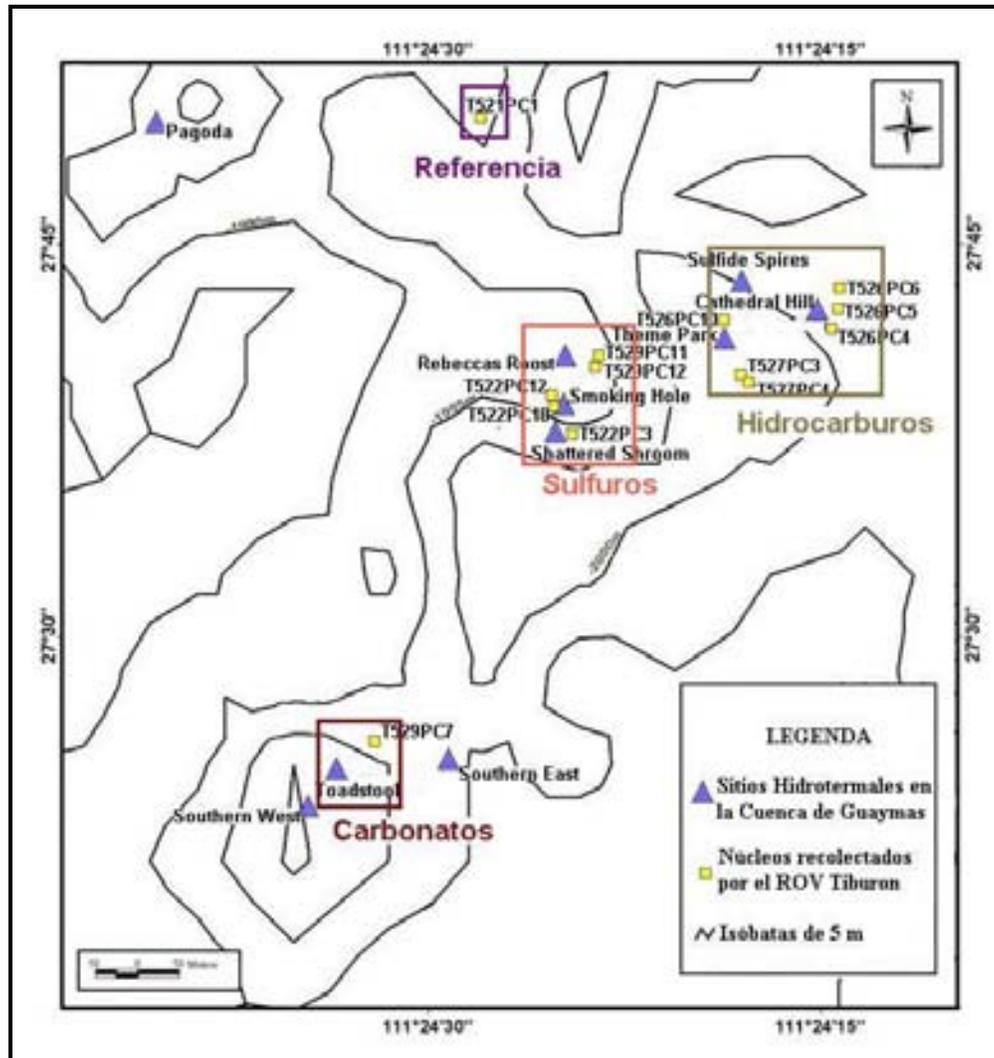


Figura 6. Mapa de zonas en el área de estudio según características físicas y localización geográfica de los núcleos (Modificado de MBARI, 2003).

Área 3. Una de las características más importantes de las muestras recolectadas cerca de “Rebecca’s Roost” y “Shattered Shroom” fue que se observó la presencia evidente de sulfuros en los sedimentos junto con los registros de temperatura en el fondo del núcleo más elevados (máximo 166° C); a este sitio se le denominó “zona

de sulfuros” y está formado por los núcleos de sedimento T522PC3, PC12 y PC18 y T529PC11 y PC12.

Área 4. Finalmente, en el sitio hidrotermal “Toadstool” se recolectó un núcleo (T529PC7) en donde se observó la existencia de montículos formados por carbonatos superficiales, por lo que a este lugar se le llamó “zona de carbonatos”.

3. Distribución vertical de metales “traza” en agua intersticial

En la Tabla 10 se muestra la concentración obtenida en el análisis de las muestras de agua intersticial. En las muestras T527PC4-3 y T529PC7-1 la concentración de cobre estuvo por debajo del límite de detección (0.4 $\mu\text{mol/kg}$) y en el caso de las muestras T527PC4-2 y T529PC12-2 la cantidad disponible fue insuficiente, por lo que no fue posible determinar Pb y Zn.

En las Figuras 7 a 18 se muestra el patrón de distribución vertical que presentó cada uno de los metales estudiados en agua intersticial de los sedimentos hidrotermales en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas, igualmente se muestran los valores de pH y de alcalinidad.

Hierro

El hierro es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre y es importante en los procesos biológicos. Se ha reportado que la concentración normal de Fe total en mar abierto va de 0.1 a 2.5 nmol/kg (Bruland, 1983). En agua de mar oxigenada el estado de oxidación estable es Fe (III) se encuentra formando $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Por otra parte el Fe (II) es una especie termodinámicamente estable en condiciones anóxicas, se encuentra principalmente como ión libre y también formando el complejo FeCl^+ (Bruland, 1983). En este estudio el intervalo de concentración encontrado del hierro total fue

de 2.4 a 11.4 $\mu\text{mol/kg}$ con un promedio de $3.6 \pm 0.6 \mu\text{mol/kg}$; el valor máximo se encontró en la sección T527PC3-2 localizada en la zona de hidrocarburos y el mínimo en la T529PC12-2 ubicada en la región de sulfuros (Tabla 10; Figs. 7 a 18).

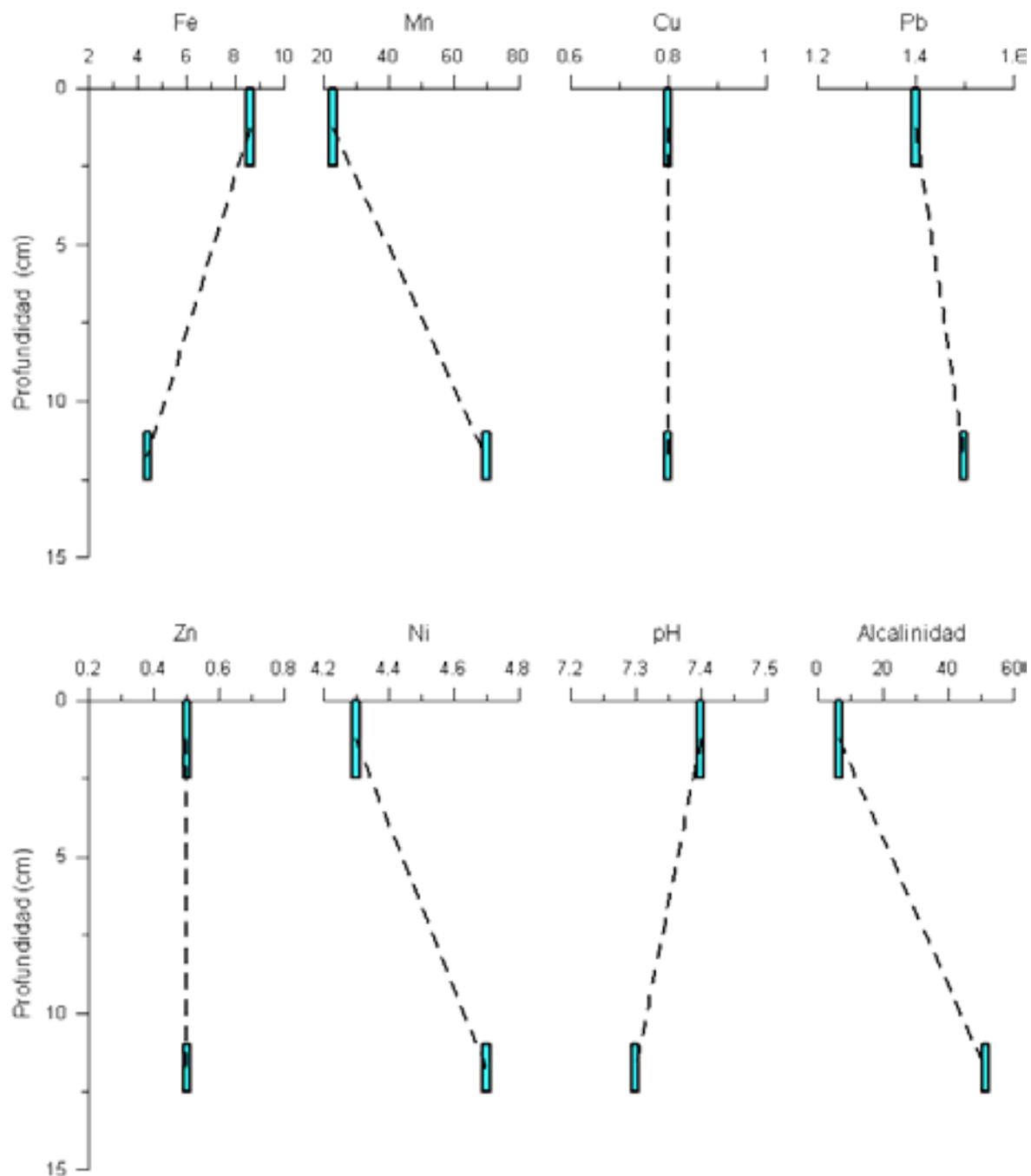


Figura 7. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T521PC1, recolectado en la zona de referencia.

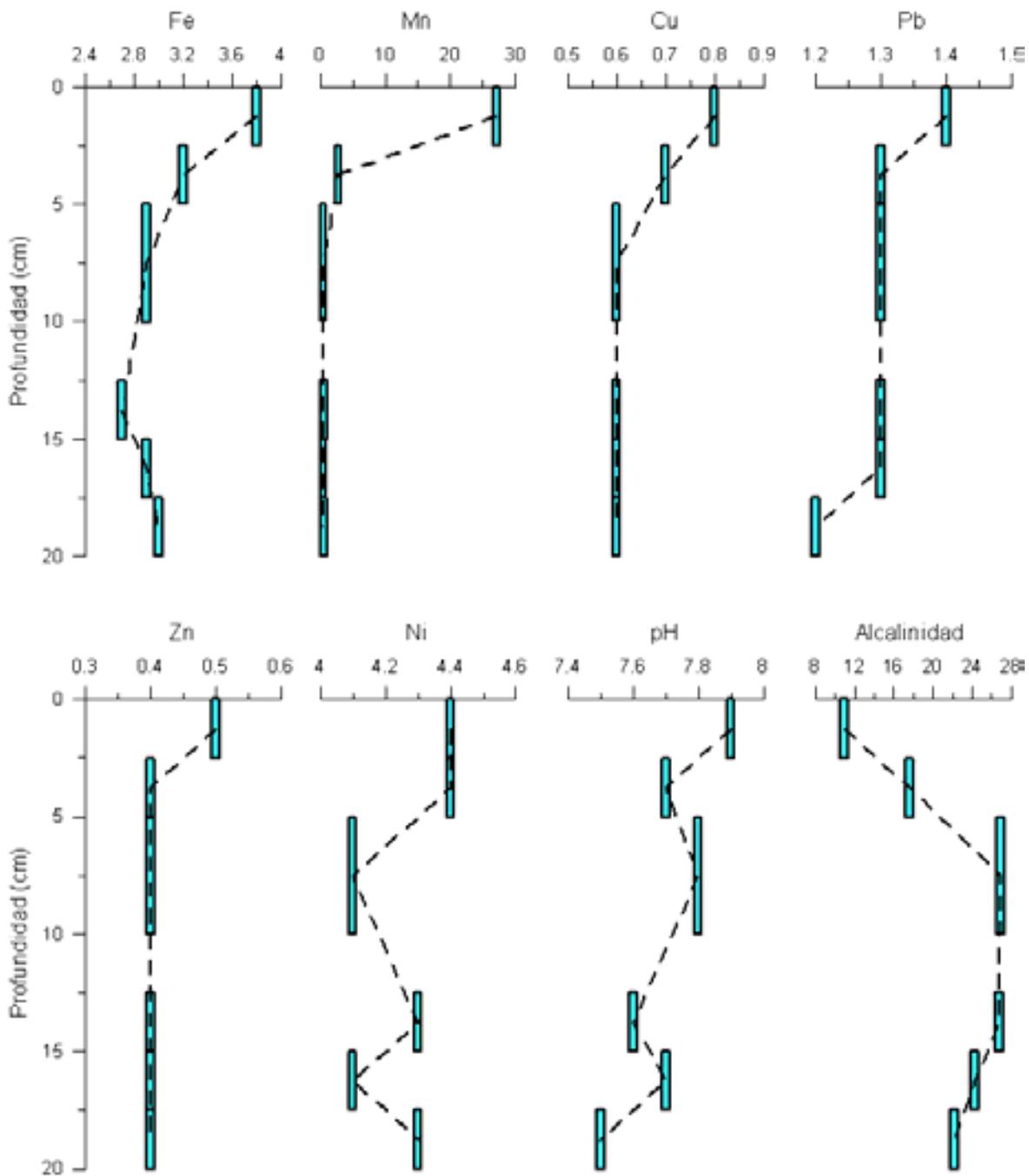


Figura 8. Concentración de metales “traza” en agua intersticial (µmol/kg), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T522PC3, recolectado en la zona de sulfuros.

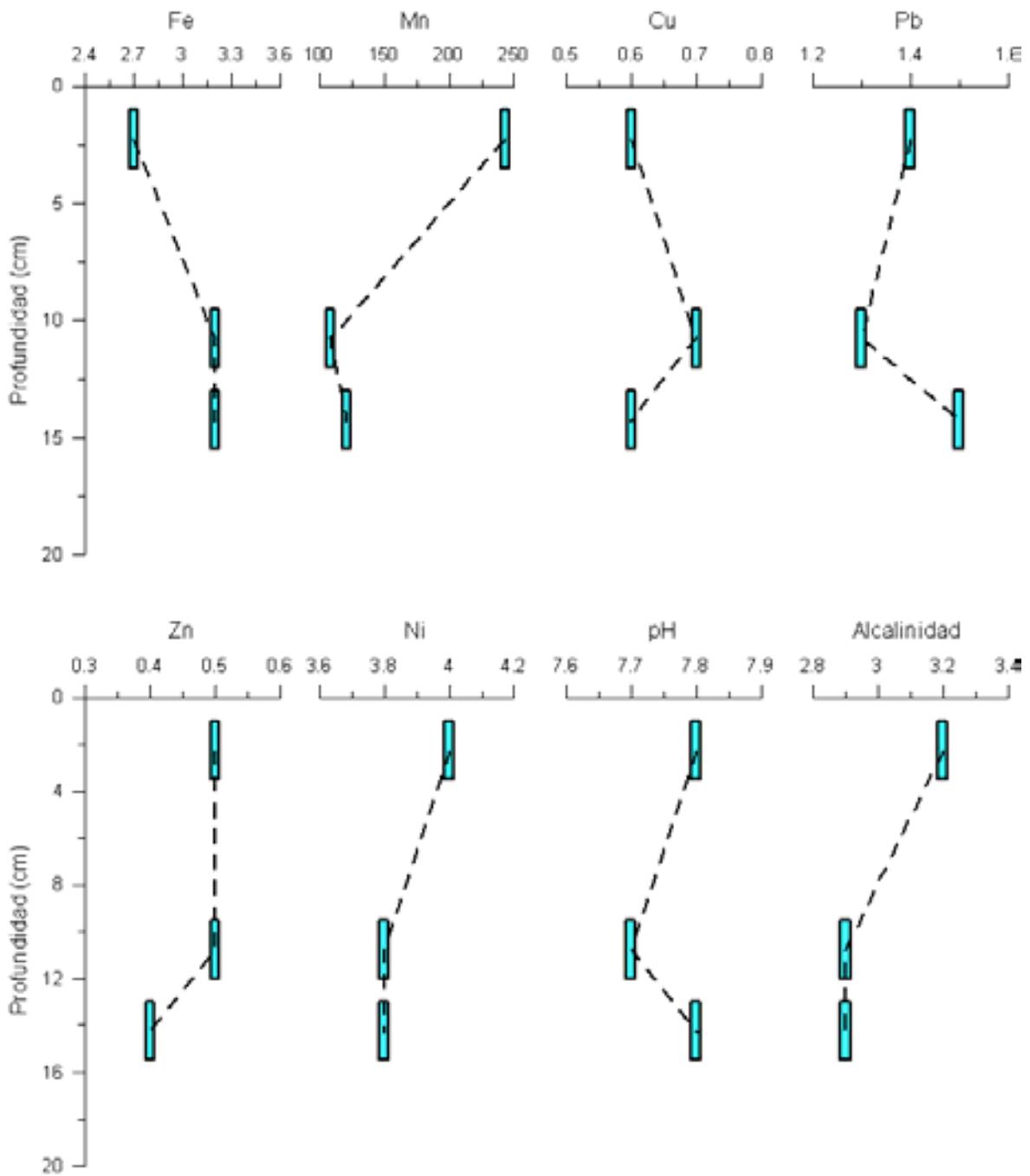


Figura 9. Concentración de metales “traza” en agua intersticial (µmol/kg), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T522PC12, recolectado en la zona de sulfuros.

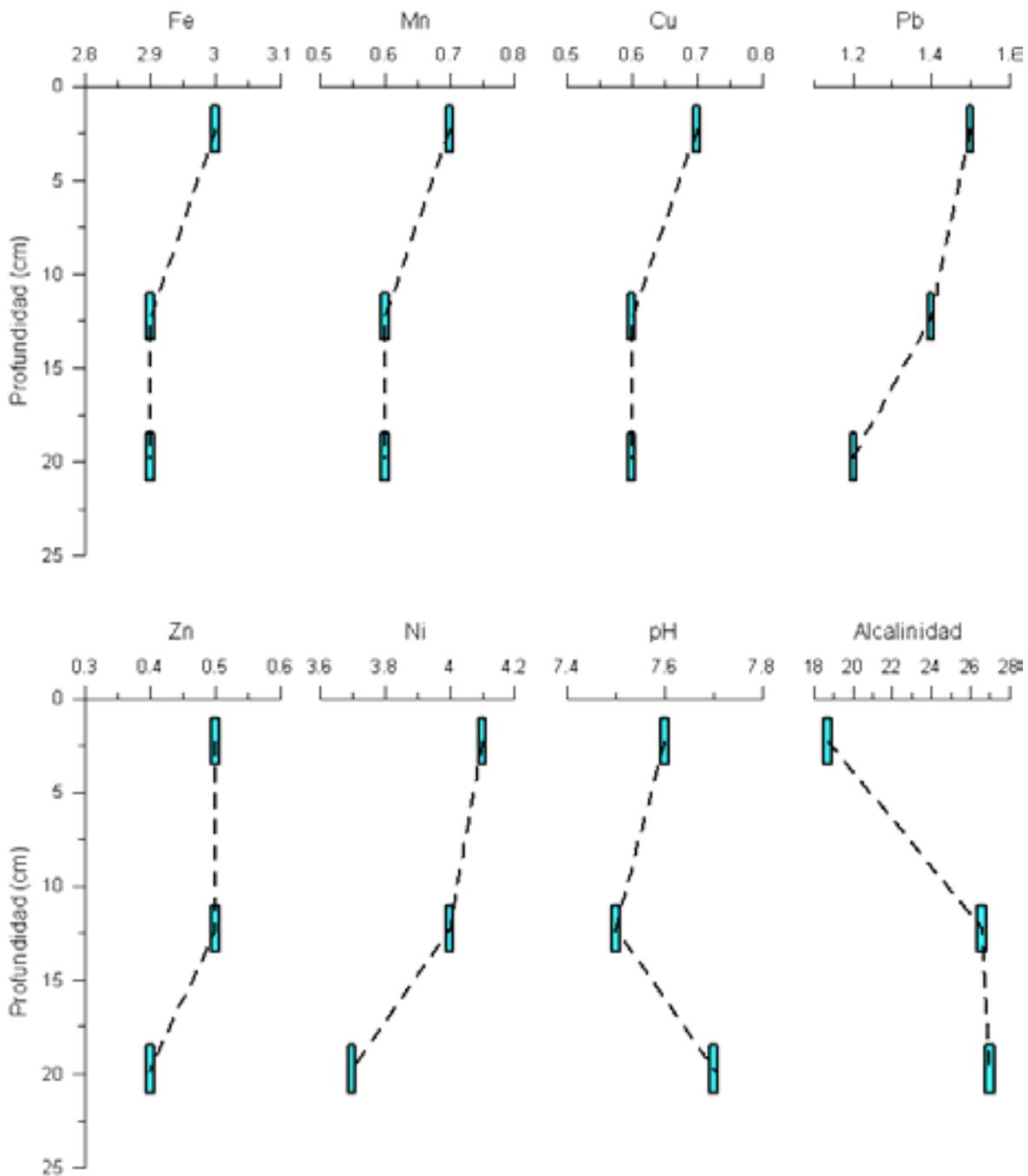


Figura 10. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T522PC18, recolectado en la zona de sulfuros.

En la tabla 13 se muestran las concentraciones de hierro en agua intersticial obtenidas por diversos autores, se puede observar que en la mayoría de dichos trabajos el contenido de este elemento es menor que el que se encontró en el presente estudio; con excepción de los datos presentados por Brumsack y Gieskes (1983) quienes realizaron su investigación con agua intersticial de sedimentos laminados recolectados al N de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California y Klinkhammer (1980) que utilizó muestras de agua intersticial de sedimentos recolectados al E del Pacífico ecuatorial.

Manganeso

En solución el manganeso tiene un estado de oxidación de 2^+ y tiende a formar complejos relativamente débiles, principalmente existe como Mn^{2+} y como $MnCl^+$ (Bruland, 1983). La concentración normal en agua de mar es 0.2-3.0 nmol/kg, la concentración obtenida en el agua intersticial de la Cuenca de Guaymas en este estudio fue de 0.5 a 290.0 $\mu\text{mol/kg}$, que es $\cong 280$ veces mayor a la reportada para el agua de mar; el promedio fue de $44.8 \pm 0.9 \mu\text{mol/kg}$. La concentración máxima se reportó en la sección T529PC7-2 hallada en la zona de carbonatos y la mínima en las secciones T522PC3-3 y 5 localizadas en la región de sulfuros (Tabla 10; Figs. 7 a 18).

Al comparar con los datos presentados en la tabla 13 se observa que ninguno de los autores reporta concentraciones mayores a las que mostraron las muestras analizadas en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California.

Cobre

En medio acuoso el grado de oxidación estable del cobre es Cu (I) teniendo un intervalo de concentración de 0.5-6.0 nmol/kg, las principales especies que se han reportado en agua de mar son CuCO_3^0 , Cu(OH)^+ y Cu^{2+} (Bruland, 1983). La concentración del cobre total en agua intersticial de núcleos de sedimento de la

Cuenca de Guaymas fue de 0.6 a 1.0 $\mu\text{mol/kg}$ con un promedio de 0.7 ± 0.1 $\mu\text{mol/kg}$; el dato mínimo se encontró en varias secciones de sedimento de toda el área de estudio y el máximo en la sección T527PC4-1 perteneciente a la zona de hidrocarburos (Tabla 10; Figs. 7 a 18).

En el caso del cobre, sólo en el estudio de Williamson y Parnell (1994) realizado en un lago alcalino (Lago Pacheta) ubicado al S de Arizona, Nuevo México, se observaron valores ligeramente mayores a las reportadas en este trabajo (Tabla 13).

Tabla 13. Concentración de metales “traza” en agua intersticial en [$\mu\text{mol/kg}$], agua de mar en [nmol/kg] y sedimentos marinos de diversos estudios.

Referencia	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Lugar de muestreo
Brooks <i>et al.</i> , 1968	0.010 - 0.342	--	0.011 - 0.245	--	0.018 - 0.595	--	Plataforma continental al S de California
Klinkhammer, 1980	0.060 - 21.000	0.020 - 62.000	0.007 - 0.047	--	--	0.010 - 3.380	Al E del Pacífico ecuatorial
Brumsack y Gieskes, 1983	0.105 - 37.998	0.035 - 1.811	--	--	--	--	Golfo de California, al N de la Cuenca de Guaymas
Williamson y Parnell, 1994	--	0.239 - 20.386	0.037 - 1.534	--	0.015 - 1.145	--	Lago Pacheta, lago alcalino localizado al S de Arizona-Nuevo México
Nolting <i>et al.</i> , 1996	0.034 - 7.411	0.051 - 15.243	--	--	0.001 - 0.109	--	Río Lena y Mar Laptev (Océano Ártico)
Chester, 2000	--	0.050- 0.066	0.014 - 0.073	--	0.257 - 0.296	--	Arcillas del Pacífico central
Goody <i>et al.</i> , 2002	0.103 - 11.468	0.017 - 1.982	--	0.001 - 0.018	--	--	En un acuífero al Sr de Inglaterra
Lee <i>et al.</i> , 2002	--	0.054 - 0.212	--	--	--	0.299 - 0.725	Costa ubicada al N de Chile
Este trabajo, 2003	2.4 - 11.4	0.5 - 290.0	0.6 - 1.0	1.2 - 2.2	0.4 - 0.7	3.2 - 5.2	Depresión Sur de la Cuenca de Guaymas, Golfo de California
Agua de Mar (Bruland, 1983)	0.10 - 2.50	0.20 - 3.00	0.50 - 6.00	5.00 - 175.00	0.05 - 9.00	2.00 - 12.00	Promedio mundial
Arcillas del mar profundo (Chester, 2000)	1.056*	0.105*	3147	965	1835	3408	Promedio mundial
Carbonatos del mar profundo (Chester, 2000)	0.158*	0.018*	787	43	535	596	Promedio mundial

Nota: * = Concentración en mol/kg

Plomo

Los datos experimentales del plomo total fueron de 1.2 a 2.2 $\mu\text{mol/kg}$ con un promedio de 1.5 ± 0.2 $\mu\text{mol/kg}$; el valor máximo se encontró en la sección T527PC4-2 perteneciente a la zona de hidrocarburos y el mínimo en las secciones T522PC3-6; T522PC18-3 y T529PC11-1 ubicadas en la zona de sulfuros (Tabla 10; Figs. 7 a 18). El intervalo de concentración del plomo total en mar abierto es de 5.0-175.0 pmol/kg, su distribución en el océano es afectada por las actividades

humanas. Se encuentra principalmente formando $PbCO_3^0$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$ y $PbCl^+$ (Bruland,1983).

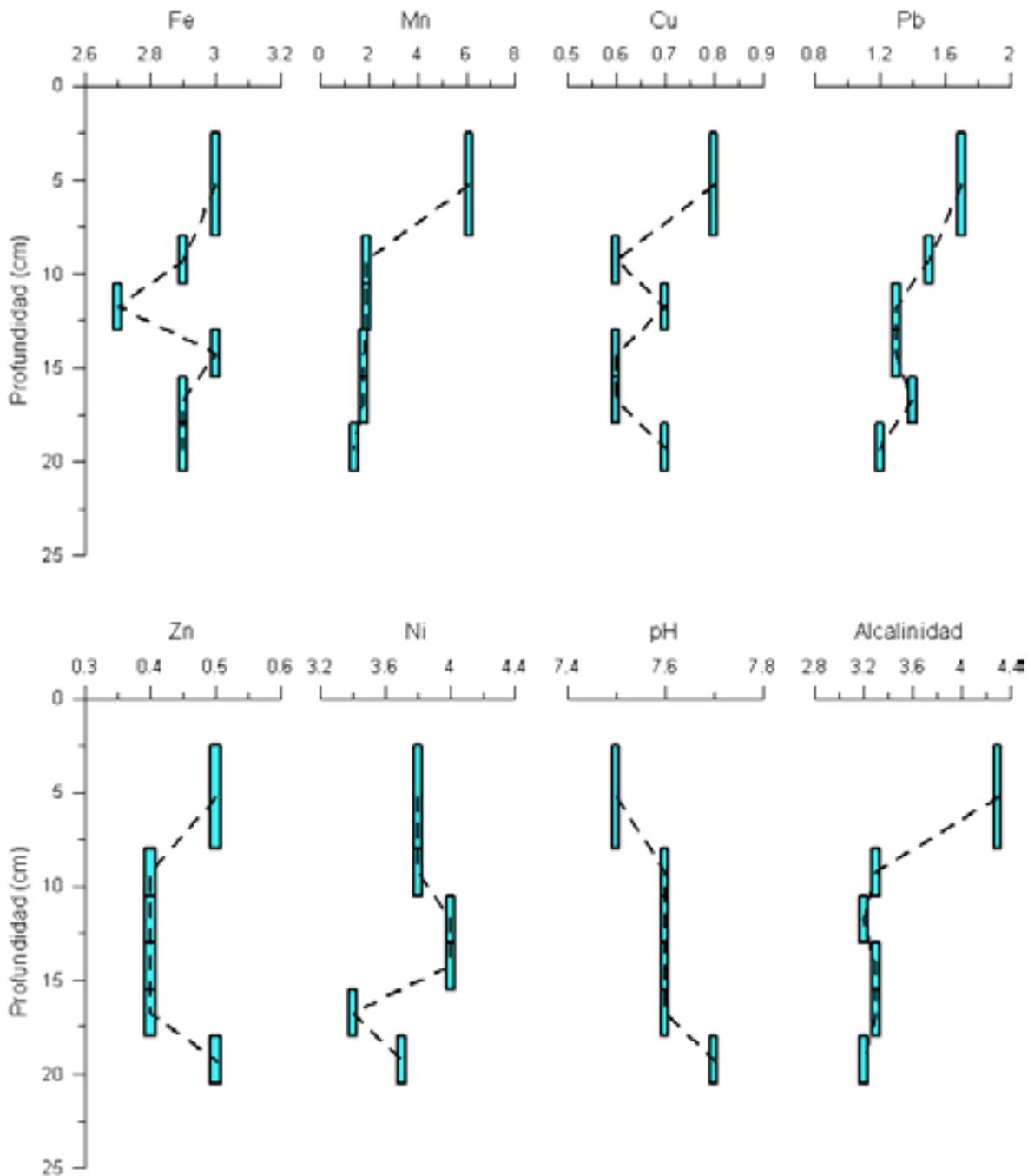


Figura 11. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T526PC5, recolectado en la zona de hidrocarburos.

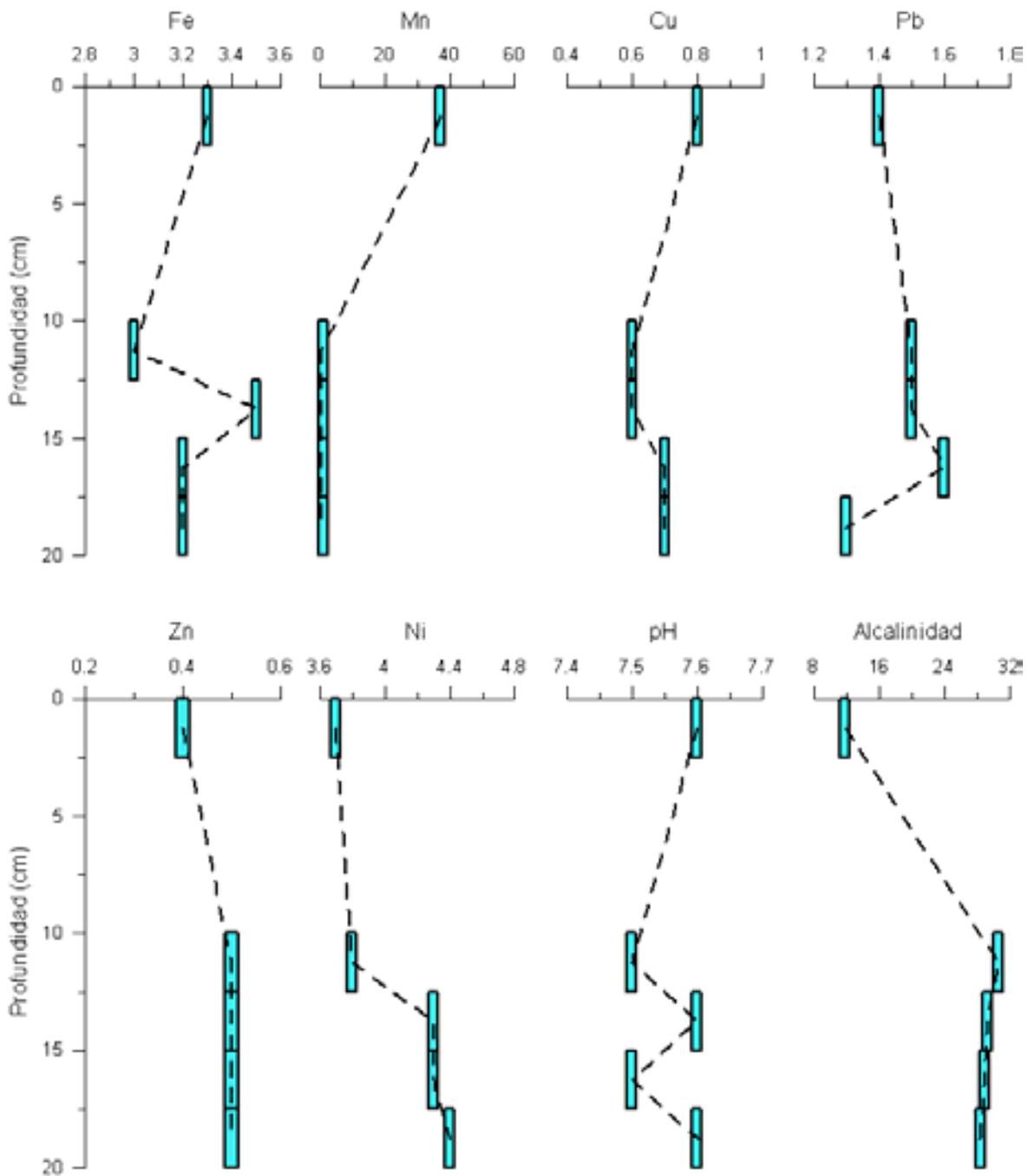


Figura 12. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T526PC6, recolectado en la zona de hidrocarburos.

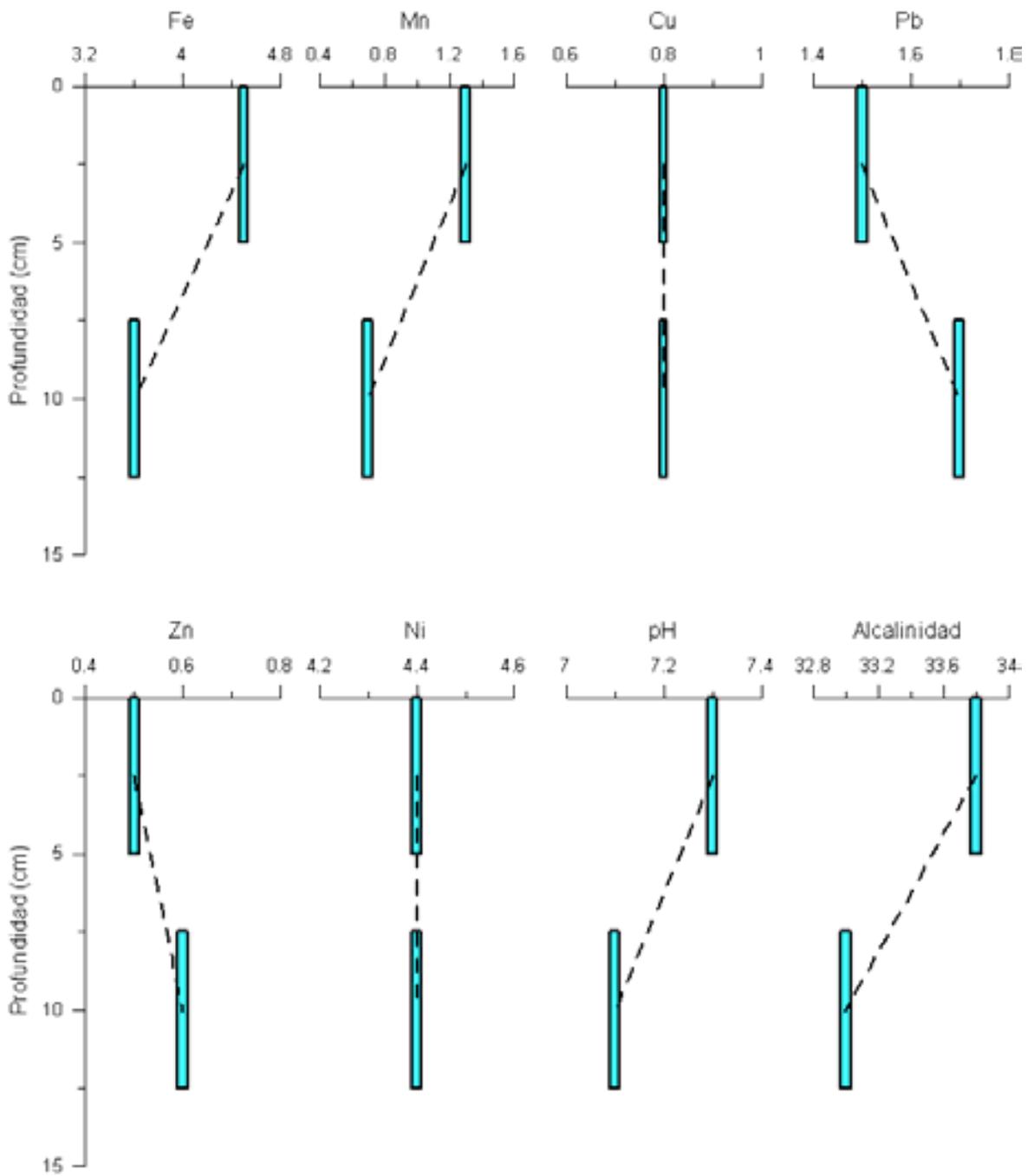


Figura 13. Concentración de metales “traza” en agua intersticial (µmol/kg), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T526PC10, recolectado en la zona de hidrocarburos.

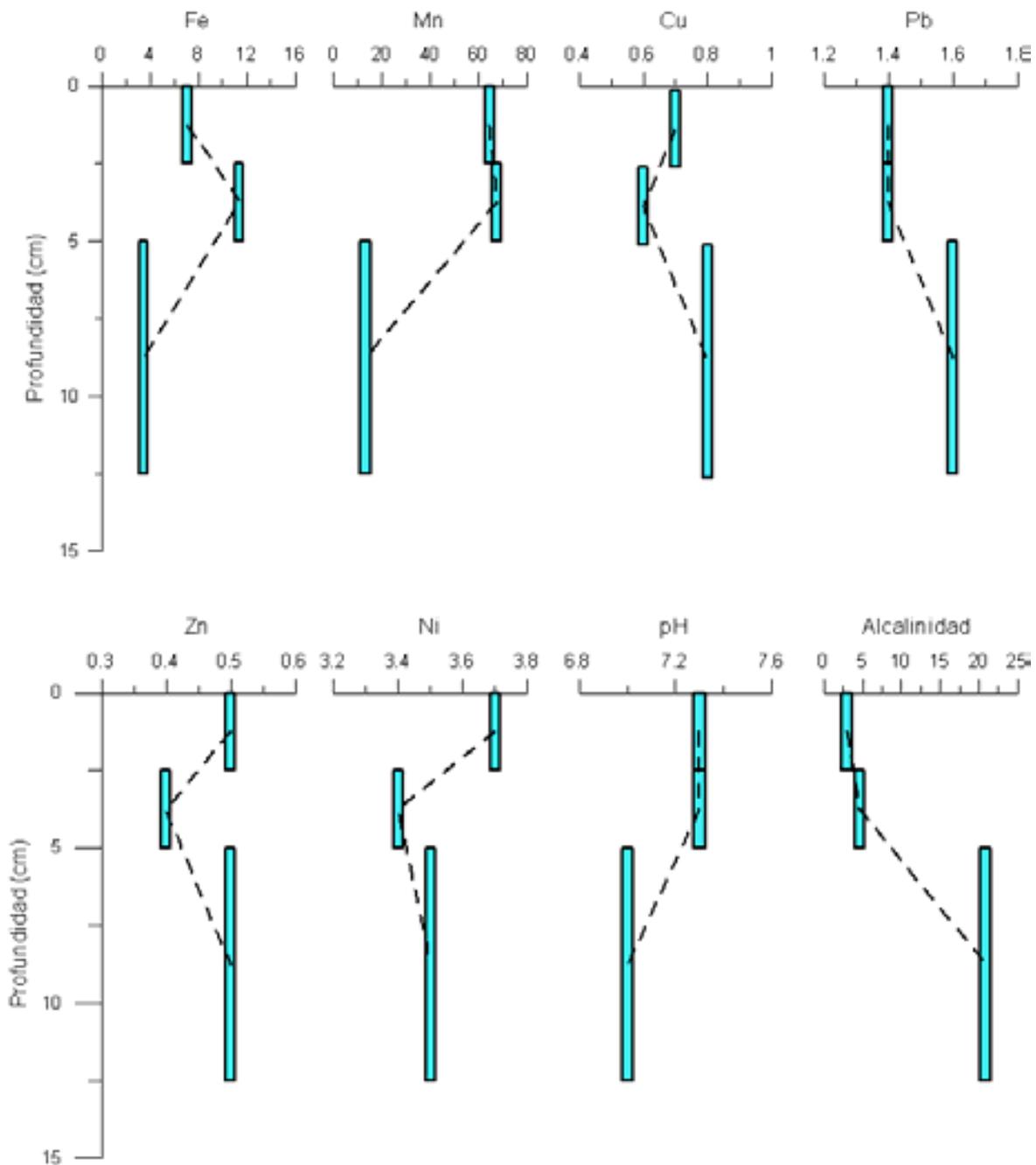


Figura 14. Concentración de metales “traza” en agua intersticial (µmol/kg), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T527PC3, recolectado en la zona de hidrocarburos.

Goody y colaboradores (2002) analizaron la concentración de plomo total en agua intersticial de sedimentos recolectados en un acuífero localizado al S de Inglaterra, el intervalo de concentración que ellos encontraron fue 0.001 a 0.018 $\mu\text{mol/kg}$, que es menor al que se obtuvo en el presente estudio que estuvo entre 1.2 y 2.2 $\mu\text{mol/kg}$ (Tabla 13).

Zinc

El zinc tiene una distribución vertical tipo nutriente parecida a la del silicato, se ha reportado que su concentración normal en agua de mar es de 0.05 a 9.0 nmol/kg. Las especies en solución acuosa que forma el zinc son Zn^{2+} , ZnOH^+ , ZnCO_3^0 y ZnCl^+ (Bruland, 1983). En el presente estudio la concentración obtenida (0.4 a 0.7 $\mu\text{mol/kg}$) es $\cong 290$ veces mayor que la reportada para agua de mar, el promedio encontrado fue $0.5 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$. La concentración mínima se reportó en varias secciones de núcleos de sedimento del área de estudio y la máxima en la T527PC4-3 hallada en la zona de hidrocarburos (Tabla 10; Figs. 7 a 18).

En la tabla 13 se presentan los resultados de varios estudios realizados en agua intersticial, en dicha tabla se observa que sólo en el trabajo realizado por Williamson y Parnell (1984), el intervalo de concentración del zinc en agua intersticial fue mayor que el obtenido en este estudio.

Níquel

El intervalo de concentración del níquel total en este estudio fue de 3.3-5.2 $\mu\text{mol/kg}$ con un promedio de $3.2 \pm 0.4 \mu\text{mol/kg}$; el valor máximo se obtuvo en la sección T527PC4-2 ubicada en la zona de hidrocarburos y el mínimo en la T529PC7-1 perteneciente a la zona de carbonatos (Tabla 10; Figs. 7 a 18). Se ha citado que el níquel existe en el océano como ion libre (Ni^{2+}) y formando complejos clorados y carbonatados, su concentración normal en agua de mar es de 2.0-12.0 nmol/kg. Al igual que el zinc, su distribución vertical en la columna de agua es tipo

nutriente, cuando es regenerado a profundidad somera es parecida a la del fosfato y a profundidad a la del silicato (Bruland, 1983).

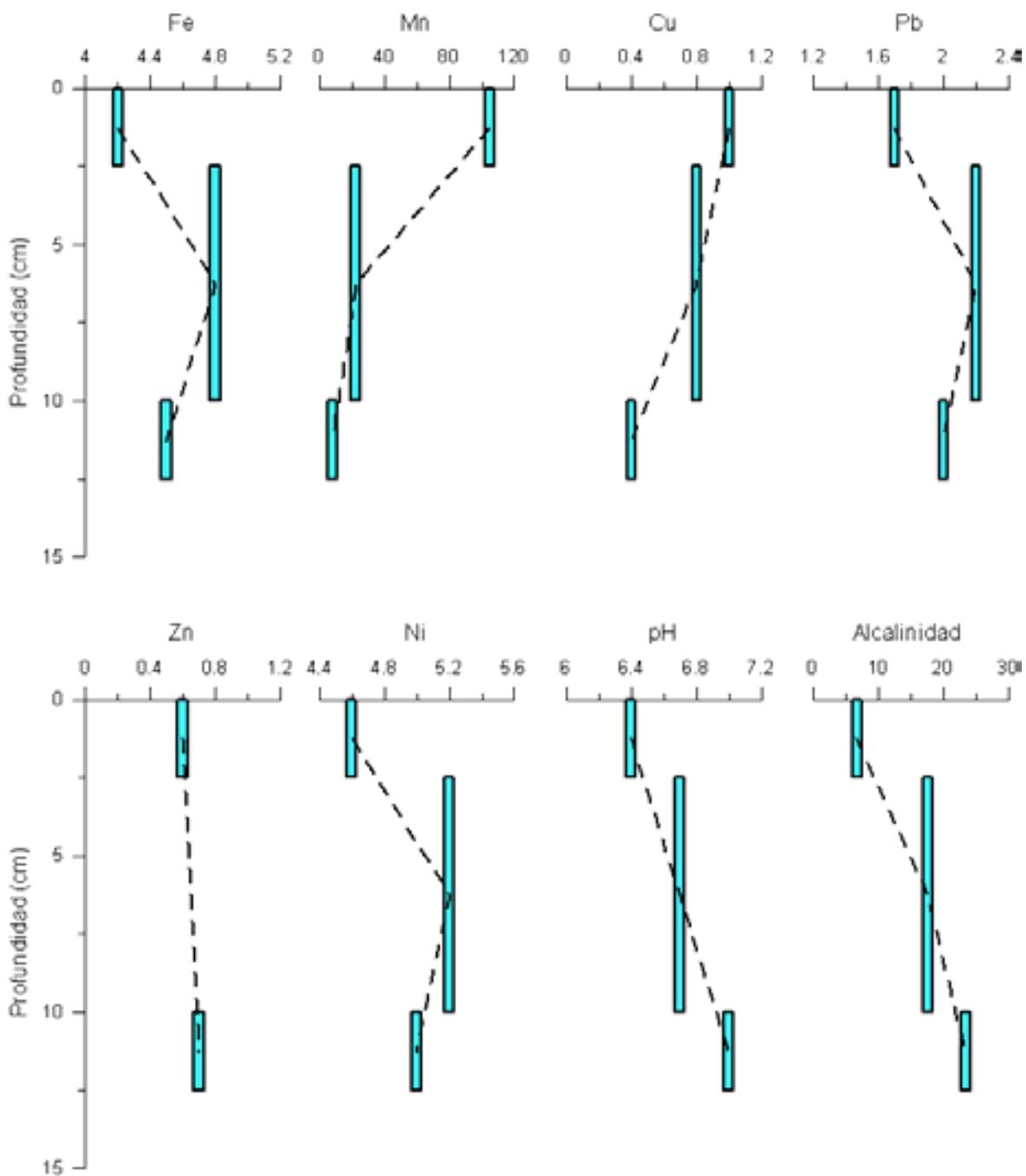


Figura 15. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T527PC4, recolectado en la zona de hidrocarburos.

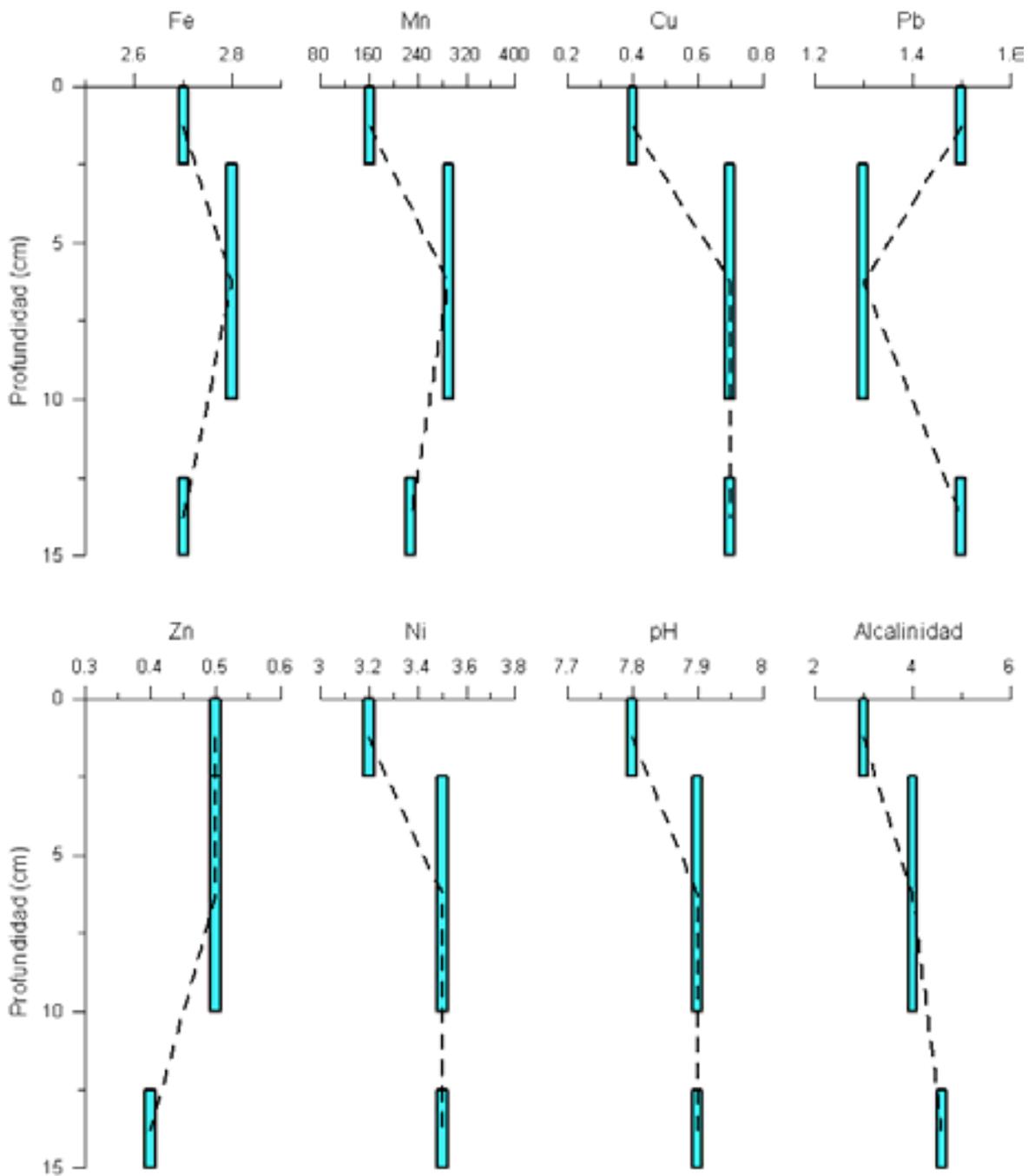


Figura 16. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T529PC7, recolectado en la zona de carbonatos.

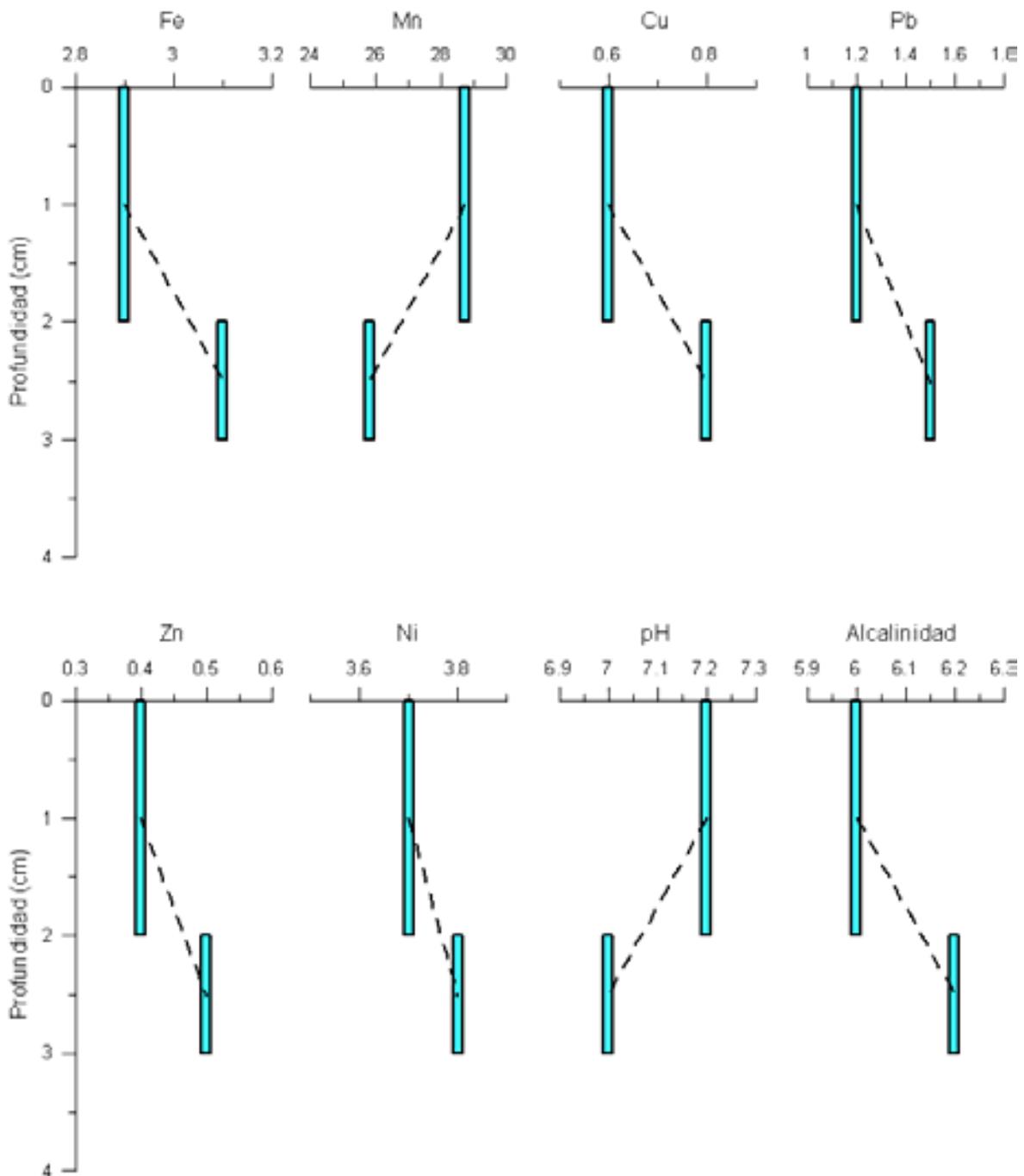


Figura 17. Concentración de metales “traza” en agua intersticial ($\mu\text{mol/kg}$), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T529PC11, recolectado en la zona de sulfuros.

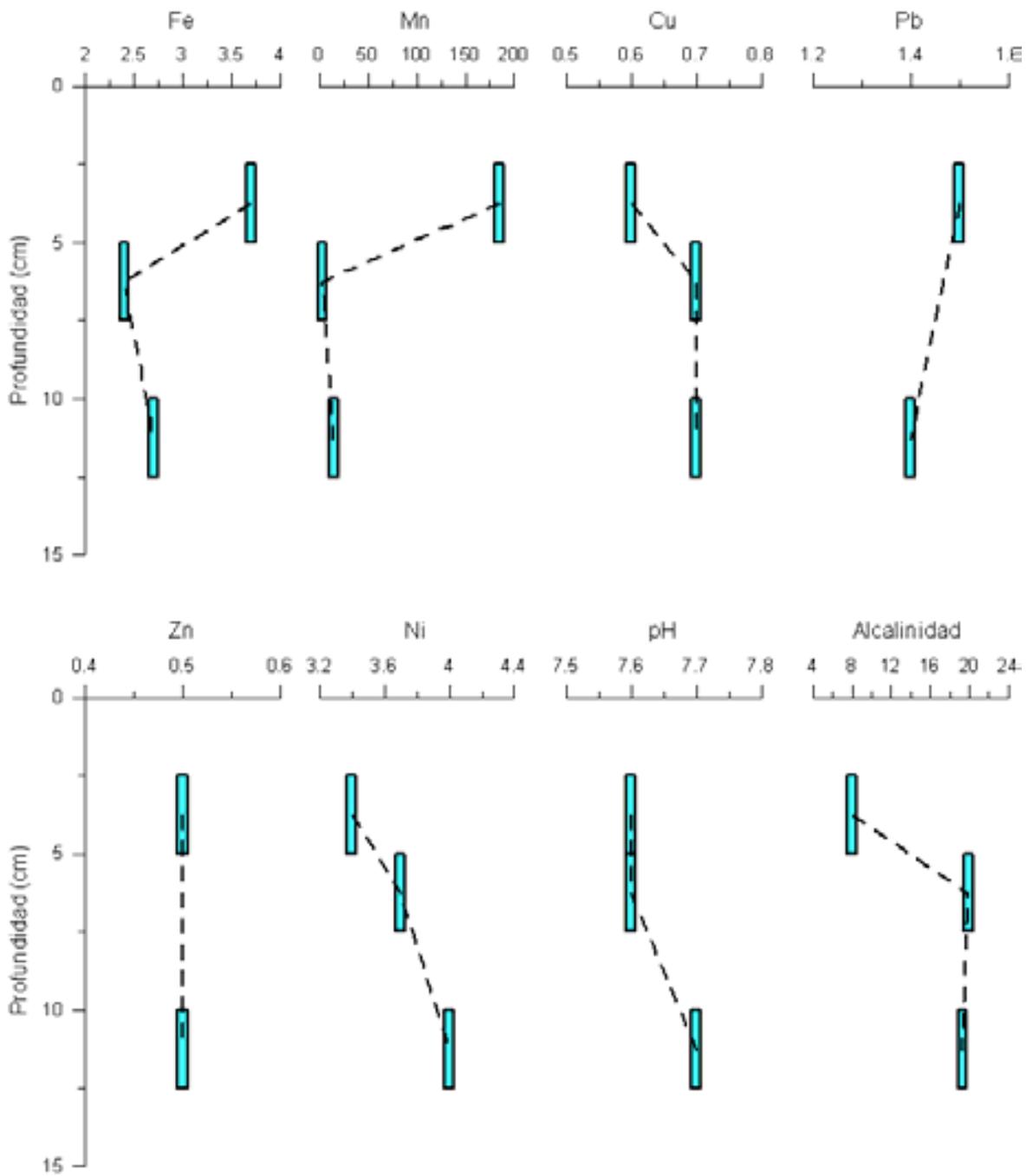


Figura 18. Concentración de metales “traza” en agua intersticial (µmol/kg), pH y alcalinidad (mmol/kg) del núcleo T529PC12, recolectado en la zona de sulfuros.

Klinkhammer (1980) analizó níquel en agua intersticial en muestras recolectadas al E del Pacífico ecuatorial y Lee y colaboradores (2002) en muestras provenientes de la costa N de Chile, obteniendo un intervalo de concentración de 0.01 a 3.38 $\mu\text{mol/kg}$ y 0.299 a 0.725 $\mu\text{mol/kg}$ respectivamente, en ambos casos el intervalo reportado fue menor al que se encontró en las muestras recolectadas en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas que estuvo entre 3.2 y 5.2 $\mu\text{mol/kg}$ (Tabla 13).

La mayoría de las muestras que se localizan en la parte superficial del núcleo (interfase agua de mar-sedimento) presentan una concentración mayor con respecto a las muestras que se encuentran a profundidad, debido muy probablemente al fenómeno que ocurre durante el choque térmico cuando el fluido hidrotermal caliente entra en contacto con el agua de mar fría, provocando que los metales que se encuentran en solución precipiten en forma de sulfuros. Al mismo tiempo, a medida que la nube hidrotermal cubre un área mayor, el material particulado (MP) que se encuentra en dicha nube, se sedimenta. Las situaciones antes descritas inducen un enriquecimiento de los sedimentos con metales traza, lo cual a su vez provoca que el agua intersticial presente concentraciones más elevadas, debido a la difusión (ley de Fick) que se origina entre las fases sólida y líquida de los sedimentos (Morales-Villafuerte y Ortega-Osorio, 2004a y Morales-Villafuerte *et al.*, 2004).

Principalmente, entre 5 y 12 cm de profundidad de los núcleos se presenta una disminución de la concentración en donde muy posiblemente se refleja la actividad biológica, ésta idea se apoya en el informe de la campaña oceanográfica “*WF Expedition 2636 Leg 2*” (MBARI, 2003), en el que se reportó la presencia de algunos organismos en los sitios de muestreo; como son almejas, gusanos tubícolas, mantos bacteriales, entre otros. Ruelas-Inzunza y su equipo (2005) estudiaron gusanos tubícolas (*Riftia pachyptila*), encontrando que la trofosoma y el vestimentum acumulan metales tales como el Fe, Zn, Cu, Hg, Ni, Mn, Cr, Co, Pb y Cd. Otro estudio realizado con almejas (*Vesicomya gigas*) también reportó la

acumulación de metales pesados en tejidos de éstas (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2003); ambas investigaciones se realizaron con organismos recolectados en la Cuenca de Guaymas. Con base en la información obtenida en el muestreo y en los estudios mencionados con anterioridad, se sugiere que la disminución de la concentración metálica con la profundidad, es debida a la acumulación de metales en los tejidos de los organismos representativos de la cuenca.

En algunos núcleos como el T526PC5, T526PC6 y T529PC11 se observa un enriquecimiento de los metales traza a una profundidad de 12.5 a 15 cm aproximadamente, lo cual se podría explicar a través de los flujos difusos ascendentes que están aportando mayor concentración de metales a los sedimentos y a su vez al agua intersticial; esta propuesta se fundamenta en las observaciones de campo que se reportan en el informe de la campaña oceanográfica “*WF Expedition 2636 Leg 2*” (MBARI, 2003).

Al comparar las concentraciones obtenidas entre cada zona, no se observaron a simple vista diferencias contrastantes entre las mismas; no obstante, de acuerdo con la figura 19 las muestras de agua intersticial localizadas en la zona de sulfuros presentaron menor concentración de Fe ($2.4-3.8 \pm 0.3 \mu\text{mol/kg}$), Cu ($0.6-0.8 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$), Pb ($1.2-1.5 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$) y Zn ($0.4-0.5 \pm 0.0 \mu\text{mol/kg}$) que las muestras que se encuentran en la zona de hidrocarburos (Fe: $2.7-11.4 \pm 0.7 \mu\text{mol/kg}$, Cu: $0.6-1.0 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$, Pb: $1.2-2.2 \pm 0.3 \mu\text{mol/kg}$ y Zn: $0.4-0.7 \pm 0.1 \mu\text{mol/kg}$), siendo esta zona en la que se observan los valores promedio y máximos de mayor magnitud.

Con el propósito confirmar diferencias significativas entre las zonas identificadas en el área de estudio con respecto a la concentración de los metales analizados, se realizó un análisis multivariado de la varianza (MANOVA) de dos factores con el software STATISTICA 6.0. Se escogió este método ya que permite probar la igualdad de dos o más medias de población analizando varianzas de muestra para el caso de más de una variable dependiente (Triola, 2000). En la tabla 14 se

presentan los resultados obtenidos de la F calculada utilizando un nivel de confianza del 95 % ($\alpha = 0.05$); además de la F teórica, la cual tiene un valor de $F_{0.95,3,37} = 2.839$. El análisis se realizó tanto multivariado como univariado, obteniéndose para el primer caso una $F_{\text{calculada}} > F_{\text{teórica}}$, por lo que se concluye que las cuatro zonas identificadas en el área de estudio son significativamente diferentes al 95 % de confianza.

Tabla 14. Valores de la $F_{\text{calculada}}$, aplicando un MANOVA de dos factores con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$)

	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	pH	Alcalinidad	Multivariado	$F_{\text{Teórica}}$ $F_{0.95, 3, 37}$
Zona	5.508 ^{β}	17.107 ^{α}	1.750 ^{δ}	2.709 ^{δ}	1.034 ^{δ}	3.721 ^{χ}	7.033 ^{α}	2.114 ^{δ}	4.311 ^{α}	2.839
Núcleo	3.346 ^{χ}	2.957 ^{χ}	0.138 ^{δ}	0.605 ^{δ}	1.099 ^{δ}	2.400 ^{δ}	9.258 ^{α}	2.408 ^{γ}	3.028 ^{α}	

Nota: α $p \leq 0.001$, β $p \leq 0.01$, χ $p \leq 0.03$, δ $p \geq 0.05$

Una vez realizado el MANOVA se puede decir que los resultados obtenidos concuerdan con la clasificación establecida inicialmente, ya que las muestras de agua intersticial localizadas en la zona de sulfuros poseen la concentración suficiente de Fe, Cu, Pb y Zn y las condiciones fisicoquímicas adecuadas para la precipitación de los sulfuros estables en las fases sólidas. Y que las muestras que se encuentran en la zona de hidrocarburos presentan mayor concentración de estos metales, ya que aquí la concentración de H_2S y las condiciones fisicoquímicas no favorecen la formación de sulfuros, por lo que los metales permanecen en solución (Morales-Villafuerte y Ortega-Osorio, 2004a y Morales-Villafuerte *et al.*, 2004).

La concentración de hierro disuelto en el agua intersticial, en todas las muestras, fue menor que la obtenida para el manganeso; lo anterior es debido a que el $FeS_{(s)}$ presenta una constante de equilibrio mayor que la K_{equil} del $MnS_{(s)}$, por lo tanto la estabilidad del primer mineral es más grande que la del segundo, lo que origina que el FeS precipite a la fase sólida de los sedimentos y su concentración disminuya en la fase líquida y el manganeso permanezca en solución como ión

libre o formando complejos con los aniones Cl^- , HS^- , CO_3^{2-} y OH^- , por lo que su concentración es mayor en el agua intersticial (Duchart *et al.*, 1973).

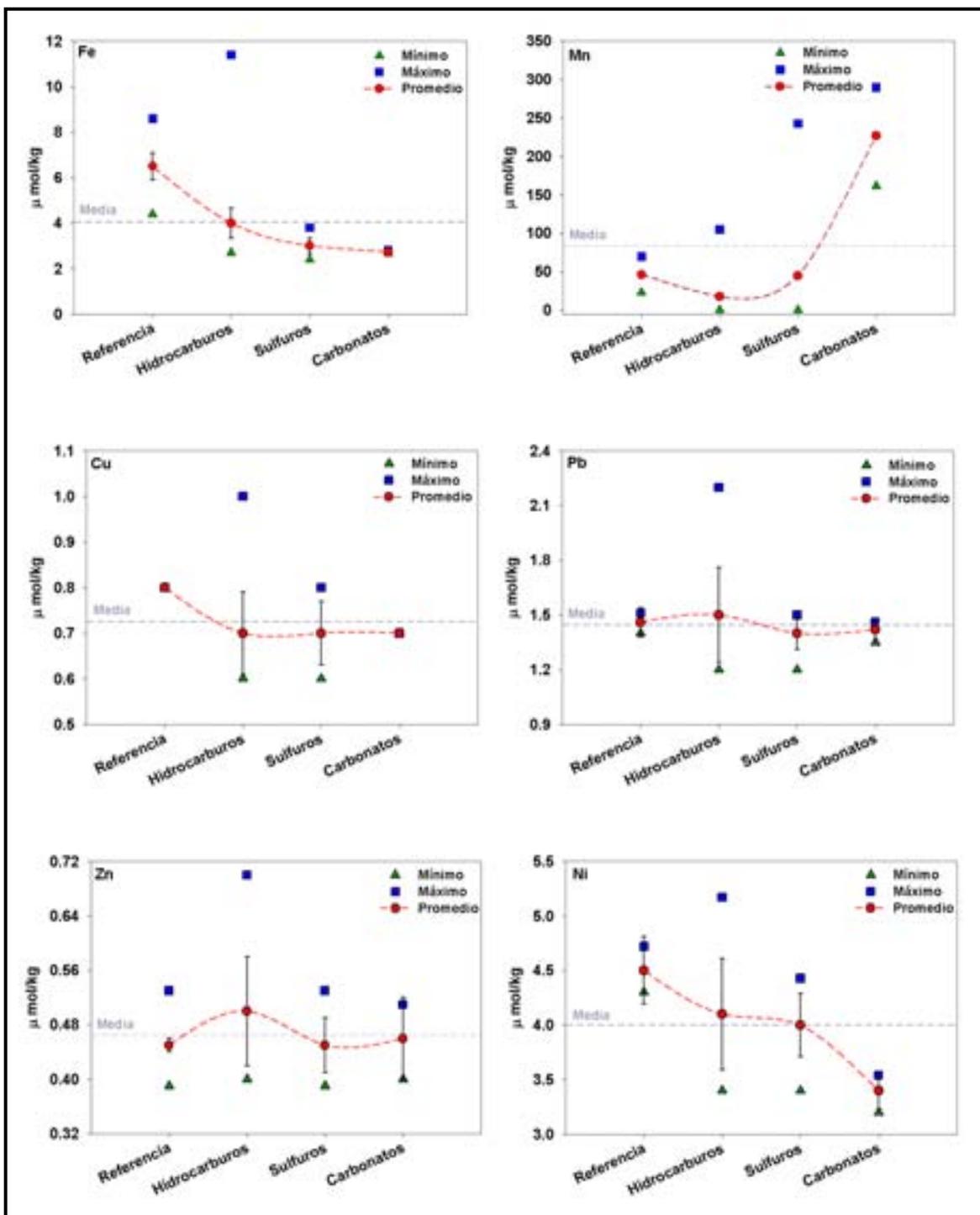


Figura 19. Comparación de los promedios, máximos y mínimos de los metales traza obtenidos en cada una de las zonas identificadas en la Cuenca de Guaymas.

Por otro lado, en algunas muestras se observó una disminución en la concentración de níquel, principalmente en núcleos localizados en la zona de hidrocarburos; este escenario tiene dos posibles explicaciones: la primera es que en sedimentos con condiciones reductoras, el níquel es removido del agua intersticial para precipitar a la fase sólida de los sedimentos en forma de carbonatos o sulfuros (Brooks *et al.*, 1968). La segunda explicación es que durante la diagénesis, las moléculas de tetrapirrol pierden el átomo de magnesio que tienen en el centro de su anillo, formando el grupo de petroporfirinas que se encuentran en sedimentos y petróleo crudo; cuando níquel, cobre o vanadio ocupan el espacio que dejó el Mg se forma el tipo de petroporfirinas encontradas en kerógeno, bitumen y petróleo (Louda y Baker, 1986 y Hunt, 1995); debido a que el decremento en la concentración de Ni se observó principalmente en las muestras localizadas en la zona de hidrocarburos, se cree que este elemento es atrapado por los hidrocarburos presentes en la Cuenca de Guaymas durante su formación.

4. Modelación geoquímica

Los resultados obtenidos a través de la simulación geoquímica se representan en gráficas de pH vs. abundancia relativa (AR), ésta última se calculó obteniendo el cociente de la concentración de cada especie metálica entre la concentración total del metal (Anderson y Crerar, 1993).

Hierro

En la figura 20 se muestra la abundancia relativa de las especies de hierro (II) en solución en función del pH a distintas temperaturas (25°, 100° y 200° C), los resultados obtenidos con la modelación reflejan que a 25° C, una de las especies que se encuentra en mayor proporción es el Fe^{2+} , presentando un intervalo de estabilidad de $7.6 < \text{pH} < 7.9$ y $0.4 < \text{AR} < 0.5$; seguida de la especie FeHS^+ ,

resultando más estable con un $\text{pH} < 7.6$ y $\text{AR} > 0.4$. En segundo lugar, predominan los complejos que forma con el ión hidroxilo, en la gráfica se observa que la abundancia relativa del FeOH^+ es mayor a 0.4, sí el $\text{pH} > 7.9$; es decir, la concentración aumenta con el pH ; el ión $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ mostró una abundancia relativa máxima (0.15) cuando el $\text{pH} = 8.1$, siendo el complejo monohidroxilado el más abundante. Finalmente, en mucho menor magnitud, se observó la formación de FeCl^+ y FeHCO_3^+ , observándose que el complejo monoclorado es más estable a pH 's bajos, siendo la máxima abundancia relativa (0.05) a un $\text{pH} = 7.3$. En el caso del complejo bicarbonatado se pudo observar un máximo en la abundancia (0.02) a $\text{pH} = 7.4$. En la figura 20 se aprecia que las especies de hierro más estables pueden coexistir en un intervalo de pH que va de 7.4 a 8.0 aproximadamente.

A 100°C las condiciones descritas con anterioridad cambian, ya que la concentración del FeHS^+ disminuyó considerablemente, presentando con $\text{pH} = 6.4$, una $\text{AR}_{\text{max}} = 0.1$, la situación antes descrita se debe a que este complejo es menos estable a mayor temperatura por lo que probablemente tiende a precipitar formando FeS . Referente al FeOH^+ , se observó un predominio de dicha especie a $7.3 < \text{pH} < 7.8$ y una $0.4 < \text{AR} < 0.5$, condición en la que seguramente es más estable; posterior a este intervalo comienza a decrecer su abundancia probablemente porque precipita formando oxihidróxidos de hierro que son más estables a pH más alto (Fig. 20). En cuanto a la especie Fe^{2+} , se observa que ésta predomina cuando el $\text{pH} < 7.3$ presentando una abundancia relativa mayor a 0.4. Referente al FeCl^+ se reporta un máximo ($\text{AR} = 0.1$) cuando el pH es 6.4 y con respecto al FeHCO_3^+ una $\text{AR}_{\text{max}} = 0.15$ a $\text{pH} = 7.3$. Las especies más abundantes a 100°C , pueden coexistir en un intervalo aproximado de pH entre 7.2 y 7.8 (Fig. 20).

A 200°C , se encontró que la concentración del ión libre es menor que la que se obtuvo a 25° y 100°C , con un pH mayor a 6.6 la abundancia relativa es mayor a 0.3. En cambio, los complejos hidroxilados son más abundantes, con un $\text{pH} > 6.6$ predomina el $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, presentando una $\text{AR} > 0.3$. Con respecto al FeOH^+ , se

observa que el intervalo de estabilidad es con un $6.6 < \text{pH} < 6.8$, presentando una $0.3 < \text{AR} < 0.35$. Al igual que a 100°C , el FeOH^+ muestra un máximo en su concentración a $\text{pH} = 7$ y el $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ un máximo a 8.1 unidades de pH , lo que hace suponer que además de que precipitan formando oxihidróxidos, también existe una competencia entre estos dos complejos (Fig. 20). Los complejos monoclorado y bicarbonatado también aumentan su concentración, esta situación indica que el incremento en la temperatura favorece su formación, siendo el máximo ($\text{AR} = 0.23$) del FeCl^+ a un $\text{pH} = 6.4$ y el FeHCO_3^+ a $\text{pH} 7.3$ mostró un $\text{AR} = 0.15$ (Fig. 20). En este caso el intervalo de coexistencia de las especies más estables disminuyó, siendo con un pH de 6.6 a 7.0 aproximadamente (Morales-Villafuerte y Ortega-Osorio, 2004b y Morales-Villafuerte *et al.*, 2004).

El complejo que forma con el bisulfuro (FeHS^+) prácticamente ya no existe, debido a que la constante de equilibrio de dicha especie disminuye cuando aumenta la temperatura, lo que muestra que la estabilidad de este complejo es menor (Tabla 15). Por otro lado, la constante de formación de la especie $\text{FeS}_{(s)}$ aumenta cuando se presenta un incremento en la temperatura, indicando que este compuesto es más estable (Tabla 15); sabiendo que a $\text{pH} < 7$ predomina el $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ sobre el HS^- se asume que el FeHS^+ precipita para formar pirrotita (FeS), sulfuro de hierro que prevalece en la Cuenca de Guaymas (Koski *et al.*, 1985; Ortega-Osorio y Paez-Osuna, 1989 y MBARI, 2003).

Los resultados obtenidos concuerdan con el estudio realizado por Crerar y su equipo (1978), ya que ellos sugieren que a temperaturas mayores a 200°C el ión libre y el FeHS^+ no resultan importantes en la especiación de sistemas hidrotermales y que el hierro (II) se encuentra formando hidroxicomplejos y FeHCO_3^+ , cuando la concentración de bicarbonatos es grande.

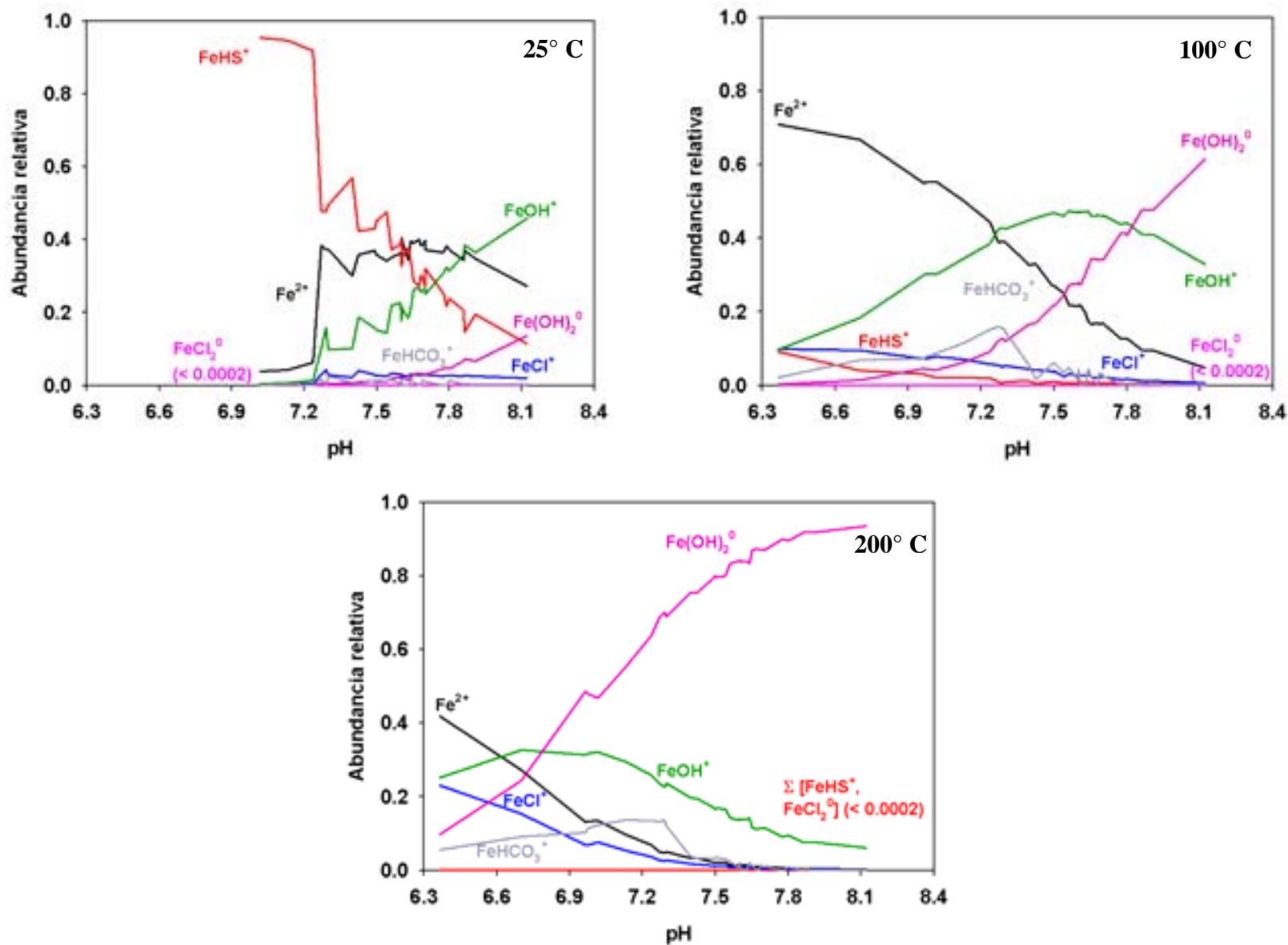


Figura 20. Abundancia relativa de especies de hierro (II) en disolución en función del pH, a diferentes temperaturas.

Tabla 15. Constantes de equilibrio de las especies FeHS⁺ y FeS_(s) a diferentes temperaturas.

T (° C)	Fe ²⁺ + HS ⁻ → FeHS ⁺	³⁾ Fe ²⁺ + H ₂ S _(aq) → FeS _(s) + 2H ⁺
25	¹⁾ 1.26 x 10 ⁵	5.37 x 10 ⁻⁴
100	²⁾ 1.17 x 10 ⁴	5.13 x 10 ⁻³
200	²⁾ 1.62x 10 ³	2.80 x 10 ⁻²

¹⁾ Luther III *et al.*, 1996; ²⁾ $\log K_T = \left(\frac{T_r}{T}\right) \log K_{T_r}$ (Wood y Samson, 1998); ³⁾ SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

En el caso del complejo bicarbonatado se observa un máximo en su concentración en el intervalo de pH de 7 a 7.5, considerando las tres temperaturas, lo cual concuerda con las muestras en donde se encontró mayor alcalinidad y con el rango de pH en el que el HCO₃⁻ es más estable (Libes, 1992).

Manganeso

Las especies dominantes de manganeso (II) a 100° C son: el ión libre Mn²⁺, el cual predomina cuando se encuentra en un 7.4 < pH < 7.8 con una abundancia relativa de 0.4 a 0.6 y el complejo MnHS⁺, que aumenta su concentración cuando el pH < 7.4, presentando una AR > 0.4. En segundo lugar, se asoció con el ión carbonato, para esta especie en solución se observa una abundancia relativa máxima (0.45) cuando el pH = 7.7. En menor grado forma un complejo monoclorado (MnCl⁺), observándose una AR_{max} = 0.2 cuando el pH = 7.7 (Fig. 21).

En cambio a mayor temperatura (200° C), la especie más estable fue el complejo que formó con el ión cloruro, siendo la abundancia relativa máxima (0.85) cuando el pH = 6.37. El ión libre y el complejo de HS⁻ disminuyen su concentración, presentando a pH = 7.8 una AR_{max} = 0.15 y a pH 7.4 una AR_{max} = 0.15 respectivamente (Fig. 21; Morales-Villafuerte y Ortega-Osorio, 2004b y Morales-Villafuerte *et al.*, 2004).

Aparentemente este comportamiento no depende del pH ya que la concentración de las especies no presenta patrón de distribución alguno; sin embargo, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Gammons y Seward (1996), que reportan que el Mn^{2+} predomina sobre la especie $MnCl^+$ a $100^\circ C$; mientras que a mayor temperatura ($200^\circ C$) el comportamiento es inverso.

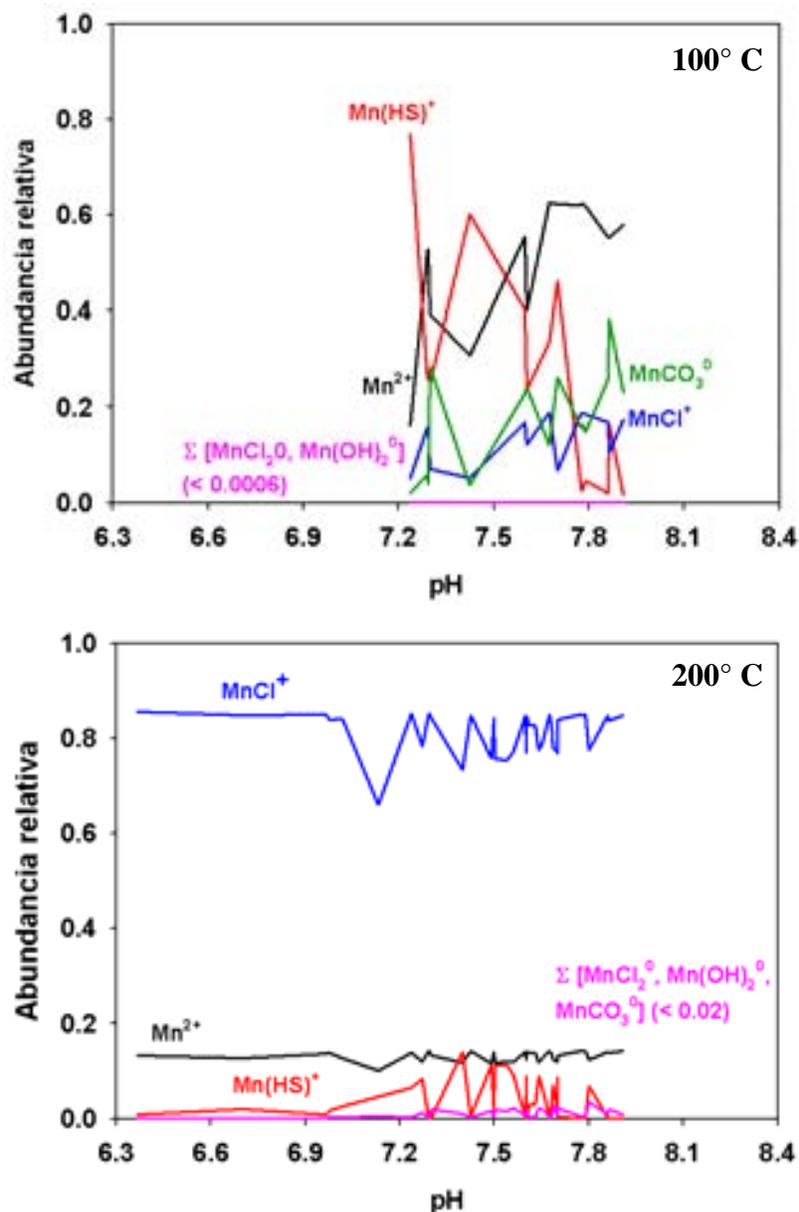


Figura 21. Abundancia relativa de especies de manganeso (II) en disolución en función del pH, a diferentes temperaturas.

Cobre

La distribución para las especies de cobre (I) resultó bastante compleja; siendo las especies predominantes a 25° C, los complejos CuHS^0 y $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$; los cuales coexisten en la misma proporción. A medida que aumenta la temperatura (100° C) se observa el predominio del $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ sobre el CuHS^0 , siendo estas dos las más abundantes. La especie $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ presenta una $\text{AR}_{\text{max}} = 0.99$ cuando el pH es 7.6 y el complejo CuHS^0 a pH = 7.1 exhibe una abundancia relativa máxima de 0.35 (Fig. 22).

A 200° C se observa la formación del complejo diclorado de cobre coexistiendo con las especies que forma con el HS^- (Fig. 22). En este caso, el CuHS_2^- es más estable cuando el pH < 6.6 mostrando una abundancia relativa mayor a 0.5 y la especie CuHS^0 predomina a pH > 6.6, siendo la AR > 0.5. Por último, el complejo que forma con el ión cloruro (CuCl_2^-) muestra una abundancia relativa máxima de 0.25 cuando el pH es de 7.4 (Morales-Villafuerte y Ortega-Osorio, 2004b y Morales-Villafuerte *et al.*, 2004).

Tabla 16. Constantes de equilibrio de especies de Cu (I) con los iones HS^- y Cl^- a diferentes temperaturas.

Reacción	$K_{\text{equilibrio}}$		
	25° C	100° C	200° C
¹⁾ $\text{Cu}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{CuHS}^0$	1.07×10^{13}	1.58×10^{11}	3.98×10^9
¹⁾ $\text{Cu}^+ + 2\text{HS}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{HS})_2^-$	5.24×10^{15}	5.01×10^{14}	3.16×10^{12}
²⁾ $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}^0$	1.99×10^3	2.24×10^3	2.45×10^3
²⁾ $\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$	3.71×10^5	1.02×10^5	1.51×10^5
²⁾ $\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$	7.24×10^4	1.69×10^2	3.89×10^1

¹⁾ Mountain y Seward, 1999; ²⁾ Xiao *et al.*, 1998

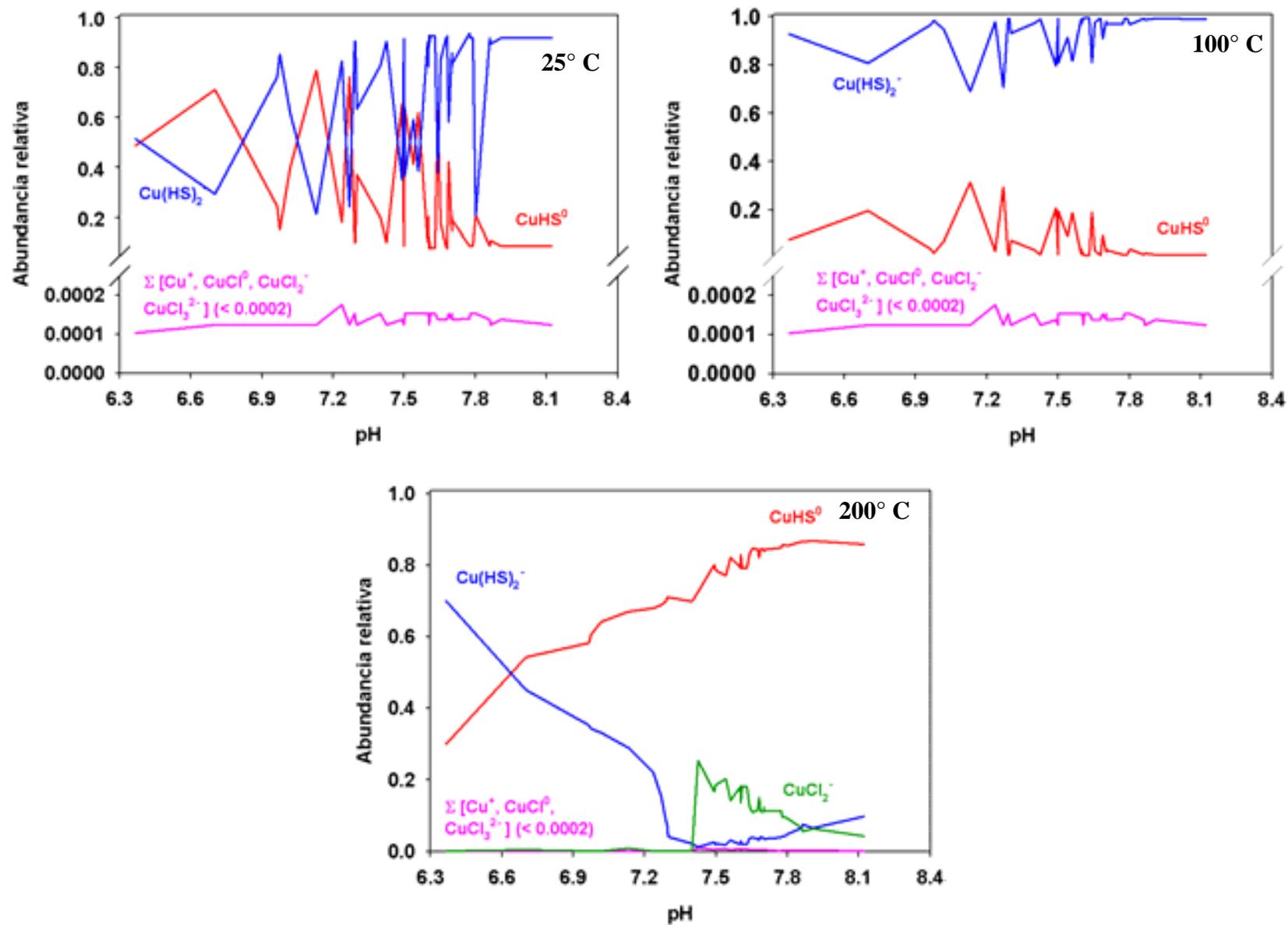


Figura 22. Abundancia relativa de especies de cobre (I) en disolución en función del pH, a diferentes temperaturas.

La situación antes descrita se explica con el hecho de que la constante de estabilidad de los complejos hidrosulfurados es mayor, aproximadamente seis órdenes de magnitud, que la de las especies cloradas (Mountain y Seward, 1999); por lo que dichos complejos predominan en la especiación de cobre (I). Sin embargo, la $K_{\text{equilibrio}}$ del CuCl_2^- presenta un aumento de 100 a 200° C por lo que su estabilidad es mayor y por lo tanto adquiere importancia en la especiación de cobre cuando se observa un incremento en la temperatura (Tabla 16).

Plomo

En la figura 23 se muestran los resultados obtenidos con la simulación geoquímica del plomo (II), en ella se puede observar que en las tres temperaturas analizadas el complejo predominante es el PbCO_3^0 y que la concentración de las demás especies consideradas en la modelación, no es significativa. Los resultados obtenidos en el presente trabajo concuerdan con los estudios realizados por Wood y su equipo (1987), ya que ellos encontraron que el plomo existe predominantemente como PbCO_3^0 cuando la temperatura es menor a 300° C y como $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$ cuando la temperatura es mayor a 300° C (Tabla 17).

De acuerdo con la tabla 18 el complejo $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$ es más estable con el aumento de la temperatura mientras que el mineral PbS es más soluble, por lo que se esperaba que ambos estuvieran en solución; sin embargo, se sabe que a $\text{pH} < 7$ predomina el $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ sobre el HS^- por lo tanto se asume que el $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$ precipita para formar sulfuro de plomo (PbS), mineral que se encuentra en la Cuenca de Guaymas (Koski *et al.*, 1985; Ortega-Osorio y Paez-Osuna, 1989 y MBARI, 2003).

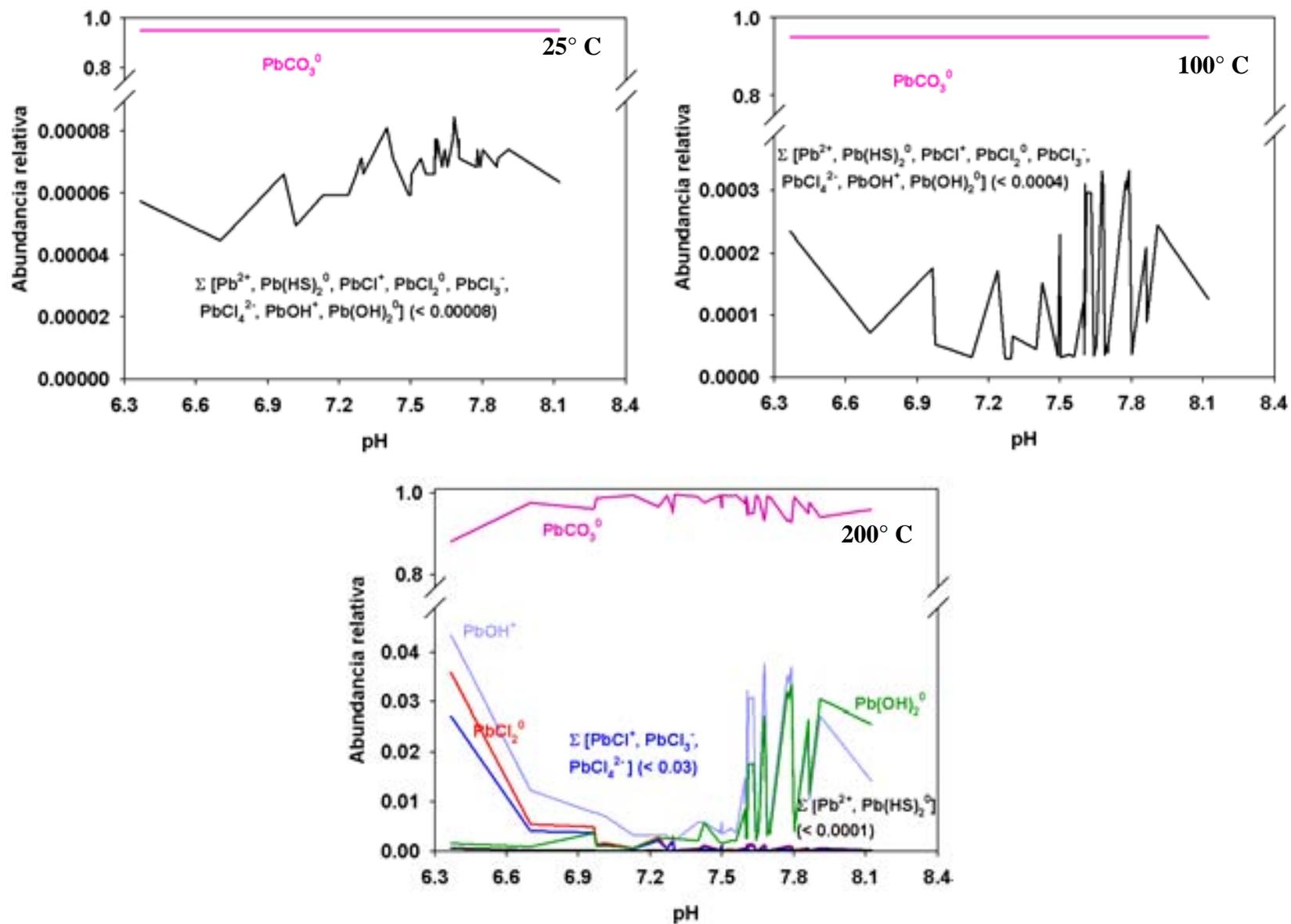


Figura 23. Abundancia relativa de especies de plomo (II) en disolución en función del pH, a diferentes temperaturas.

Tabla 17. Concentración en [mol/kg] de especies de plomo (II) a diferentes temperaturas (Wood *et al.*, 1987).

Especie	200° C	250° C	300° C	350° C
PbCO ₃ ⁰	3.3 x 10 ⁻⁶	1.7 x 10 ⁻⁶	2.7 x 10 ⁻⁸	1.1 x 10 ⁻⁹
Pb(HS) ₂ ⁰	2.3 x 10 ⁻⁸	2.1 x 10 ⁻⁷	4.2 x 10 ⁻⁸	4.1 x 10 ⁻⁷
Pb(OH) ⁺	4.1 x 10 ⁻⁸	3.0 x 10 ⁻⁷	1.9 x 10 ⁻⁸	3.8 x 10 ⁻⁸

Tabla 18. Constantes de equilibrio de las especies Pb(HS)₂⁰ y PbS_(s) a diferentes temperaturas.

T (° C)	Pb ²⁺ + 2HS ⁻ → Pb(HS) ₂ ⁰	³⁾ Pb ²⁺ + H ₂ S ⁰ → PbS _(s) + 2H ⁺
25	¹⁾ 4.57 x 10 ¹⁰	7.41 x 10 ⁷
100	¹⁾ 3.63 x 10 ¹¹	4.47 x 10 ⁵
200	²⁾ 1.02 x 10 ¹³	4.37 x 10 ³

¹⁾ Extrapolación de Wood *et al.*, 1987; ²⁾ Wood *et al.*, 1987; ³⁾ SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992)

En la figura 23 se observa la formación de complejos diclorados e hidroxilados a 200°C, predominando el PbOH⁺. En el trabajo realizado por Wood y colaboradores (1987) se describe que en sistemas hidrotermales a temperaturas mayores a 200° C el complejo clorado que se encuentra en mayor proporción es precisamente el que tiene dos moléculas del ión cloruro, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio. Por otro lado, Tugarinov y colaboradores (1975) encontraron que a la misma temperatura la especie que predomina es el PbOH⁺, situación consistente con lo obtenido en la modelación del presente estudio.

Zinc

En la figura 24 se presentan los resultados obtenidos en la simulación de las especies en disolución del zinc (II), observándose que el complejo que se forma en mayor abundancia es el Zn(OH)(HS)₂⁻, reflejando que el resto de las especies consideradas son poco estables bajo las condiciones existentes en el agua intersticial de la Cuenca de Guayamas, excepto a 200° C. A dicha temperatura se observa una competencia entre la especie antes mencionada y el complejo Zn(HS)₂⁰, ya que se encontró que a pH < 7.3 el Zn(HS)₂⁰ presenta una AR > 0.5 y el Zn(OH)(HS)₂⁻ presenta una AR > 5 cuando el pH > 7.3 (Morales-Villafuerte y Ortega-Osorio, 2004b y Morales-Villafuerte *et al.*, 2004).

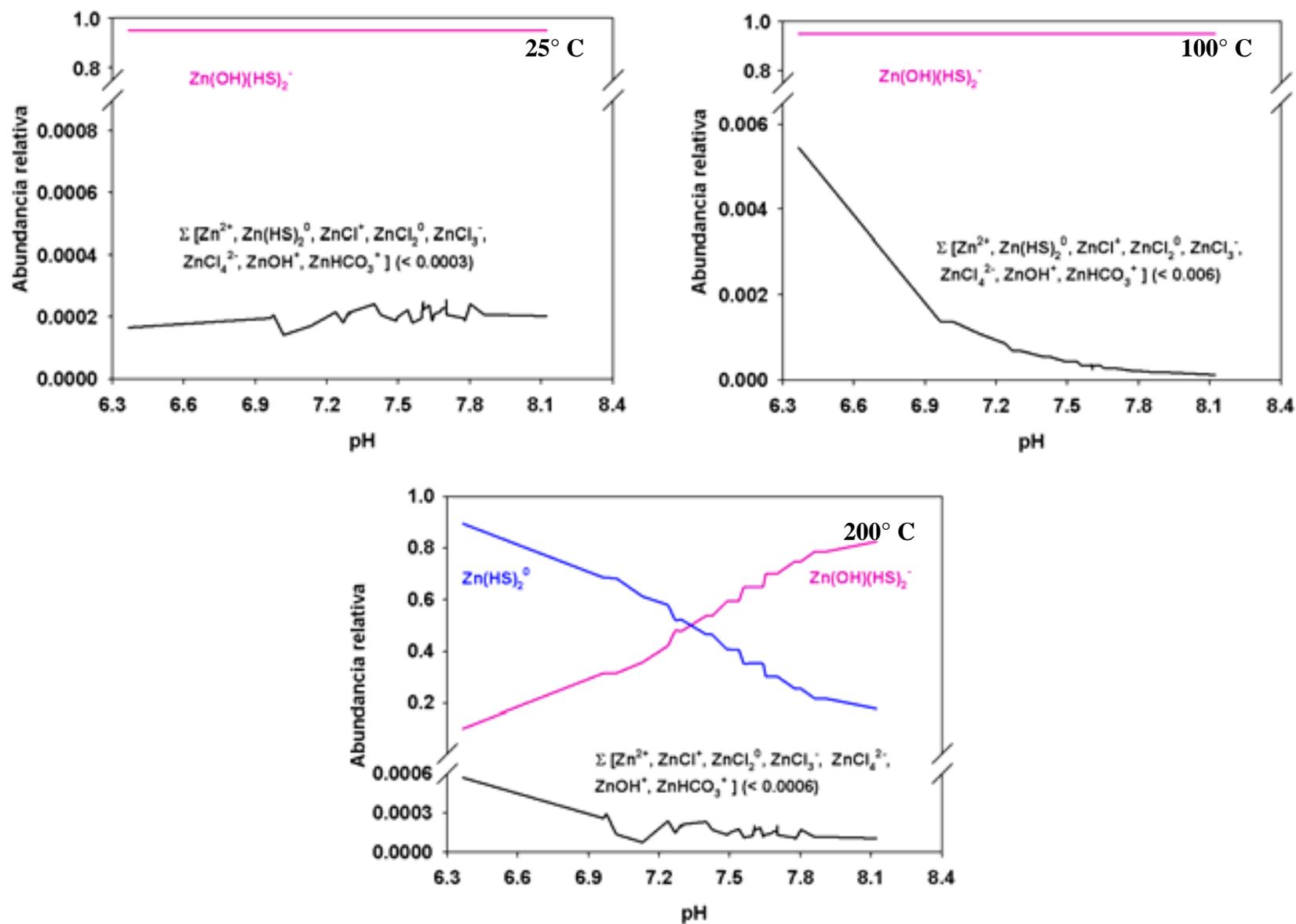


Figura 24. Abundancia relativa de especies de zinc (II) en disolución en función del pH, a diferentes temperaturas.

Al hacer una valoración cualitativa de la estabilidad de los complejos utilizados en la modelación se observa que los resultados obtenidos se explican a través de la regla de Pearson de ácidos y bases; que dice que ácidos blandos, como el Cu^+ , tienden a reaccionar con ligandos básicos blandos como el ión bisulfuro y iones metálicos intermedios como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} , prefieren unirse al agua a iones cloruro, hidroxilo, bicarbonato o carbonato (Wood y Samson, 1998).

Níquel

El níquel y el vanadio se encuentran presentes en los hidrocarburos formando metaloporfirinas, se piensa que las porfirinas de vanadio se forman durante la diagénesis en presencia de macromoléculas y de kerógeno y que las porfirinas de níquel se crean cuando existe bitumen; aunque aún no se tiene claro cuál es el proceso de formación de estos compuestos (Baker y Louda, 1986). Como ya se mencionó, en la Cuenca de Guaymas se ha reportado la presencia de hidrocarburos, prevalecen las condiciones anóxicas, la presencia de ácido sulfhídrico y consecuentemente existen las condiciones fisicoquímicas para que se formen compuestos sulfurados de níquel y por su asociación con los hidrocarburos es complejo realizar un modelo teórico de las posibles especies de níquel existentes en agua intersticial, por dicha situación sólo se hace una somera descripción al respecto sin considerar a las porfirinas de níquel.

Se ha demostrado que el níquel en solución existe principalmente como ión libre y que forma complejos en menor grado con el OH^+ , SO_4^{2-} , Cl^- y NH_3 a pH neutro y condiciones aeróbicas. En caso de existir condiciones anaerobias, la especiación del níquel esta dominada por los sulfuros los cuales controlan su solubilidad (Richter y Theis, 1980). En la figura 25 se muestra una gráfica de la concentración de las especies de níquel en función del pH, se observa que la concentración del ión libre, del complejo clorado y del complejo sulfatado disminuye conforme aumenta el pH, caso contrario sucede con el complejo hidroxilado, ya que ésta es

mayor a partir de pH 6, debido a la tendencia de dicho elemento a hidrolizarse; por lo tanto, la adsorción y precipitación del níquel está controlada principalmente por el pH.

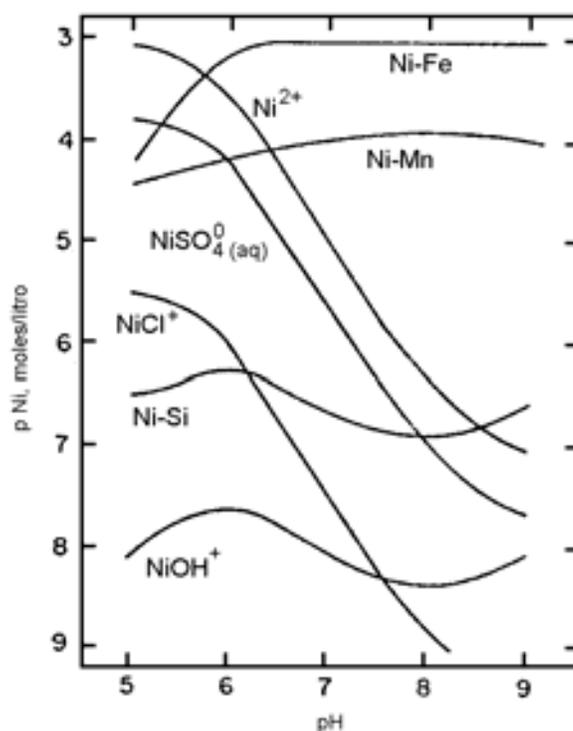


Figura 25. Especiación del níquel en función del pH (Modificado de Richter y Theis, 1980).

5. Distribución vertical de las especies metálicas

Con el propósito de comparar la concentración total de cada elemento analizado con la concentración de las especies acuosas obtenidas para cada metal, con respecto a la profundidad de cada núcleo de sedimentos, se realizaron gráficas de distribución vertical a diferentes temperaturas (25, 100 y 200° C); para lo cual se escogió un núcleo representativo de cada una de las zonas identificadas en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas; de acuerdo a dicha clasificación se tiene: para la zona de sulfuros se escogió el núcleo T522PC3, para la zona de hidrocarburos se eligió la muestra T526PC5 y en la zona de carbonatos se seleccionó el T529PC7.

Hierro

La figura 26 presenta la distribución vertical de las especies de hierro a 25° C, en ésta se observa que la especie de Fe que predomina en la zona de sulfuros es el ión libre, seguida de los complejos FeHS^+ y FeOH^+ . En la distribución de dichos complejos se observa la influencia del pH, ya que el primero muestra una distribución inversa a la que se encontró para el pH en el núcleo T522PC3; en cambio el FeOH^+ , muestra una distribución vertical similar a la del pH.

En la zona de hidrocarburos, la especie que se encuentra en mayor proporción es el FeHS^+ , aparentemente la distribución de dicha especie no se ve influenciada por la del pH. En menor proporción se encuentra el Fe^{2+} , el cual presenta una distribución vertical inversa a la del pH; por último, se observa una concentración significativa del complejo FeOH^+ , dicho complejo presenta una distribución vertical semejante a la que se observa para el pH en el núcleo T526PC5. En la zona de carbonatos la especie que exhibe la mayor concentración es el FeOH^+ , seguida del ión libre y en menor proporción, comparando con la concentración que se obtuvo en las zonas anteriores, se encuentra la especie FeHS^+ .

A 100° C, el complejo más abundante fue el FeOH^+ , seguido del $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ y en menor proporción se presenta el ión libre, esto para la zona de sulfuros. En el caso de la zona de hidrocarburos, las especies dominantes fueron las mismas que en la zona anterior; a diferencia de que en esta zona, el complejo monoclorado (FeCl^+), presenta mayor estabilidad lo que se ve reflejado en el incremento en su concentración, ya que ésta es mayor a la que se obtuvo en la zona de sulfuros. En la zona de carbonatos, las especies que predominan son los complejos hidroxilados y en menor grado se observa la presencia del ión libre (Fig. 27).

A 200° C, se observa que la especie predominante, en las tres zonas, es el $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$; seguido del complejo FeOH^+ , el resto de las especies presenta concentraciones menores a 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Fig. 28).

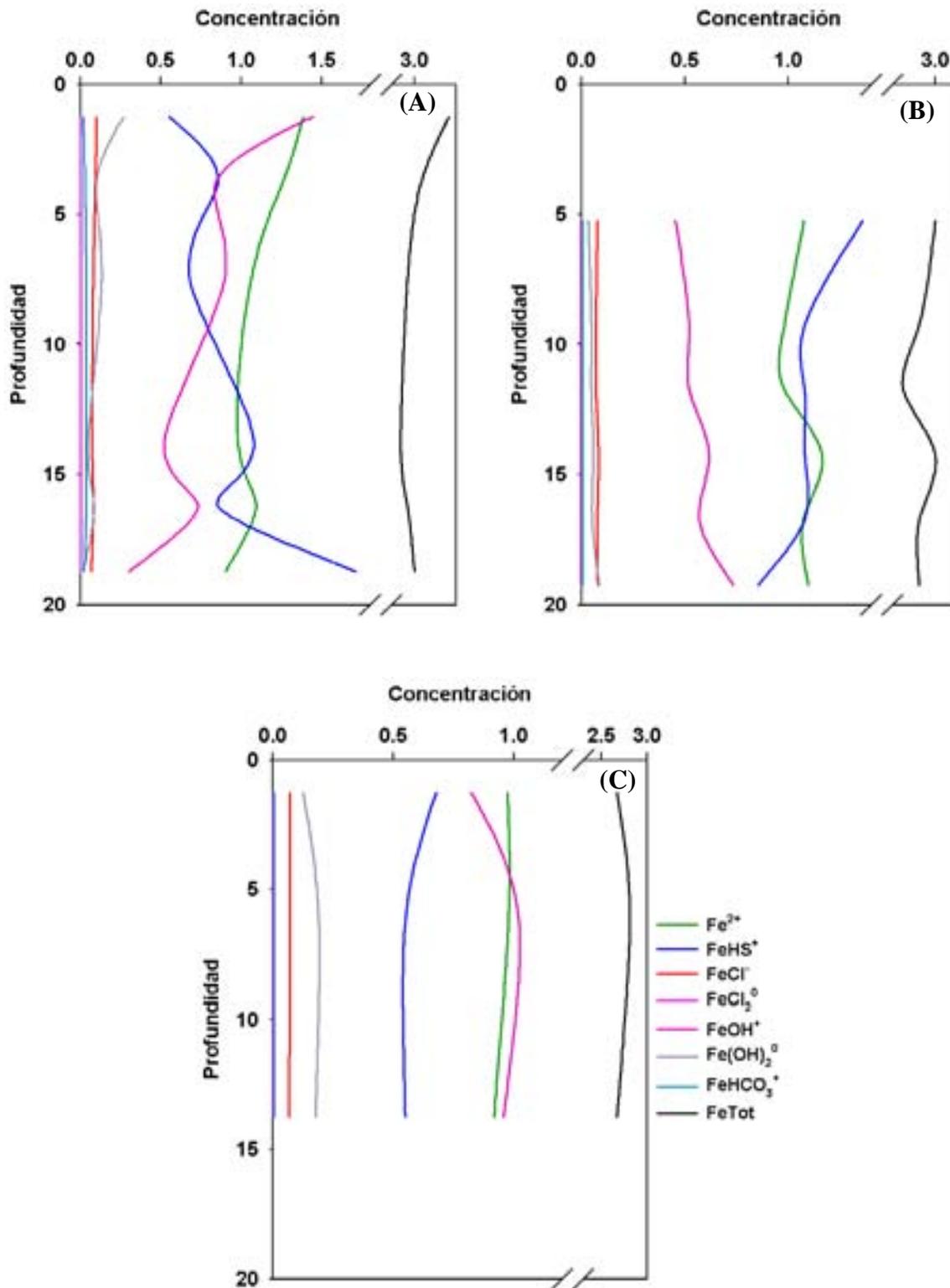


Figura 26. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de hierro (II) en función de la profundidad (cm) a 25°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

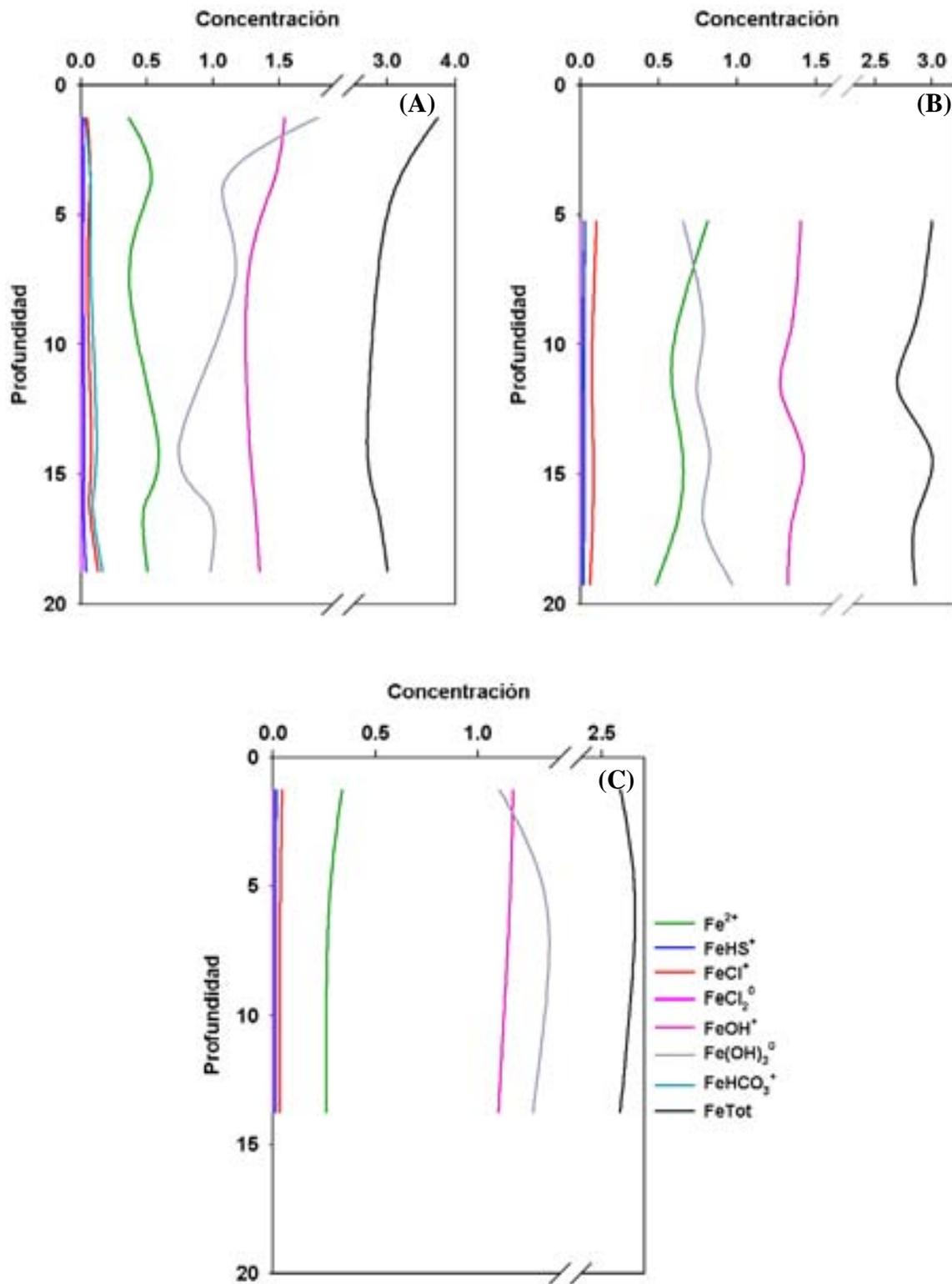


Figura 27. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de hierro (II) en función de la profundidad (cm) a 100°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

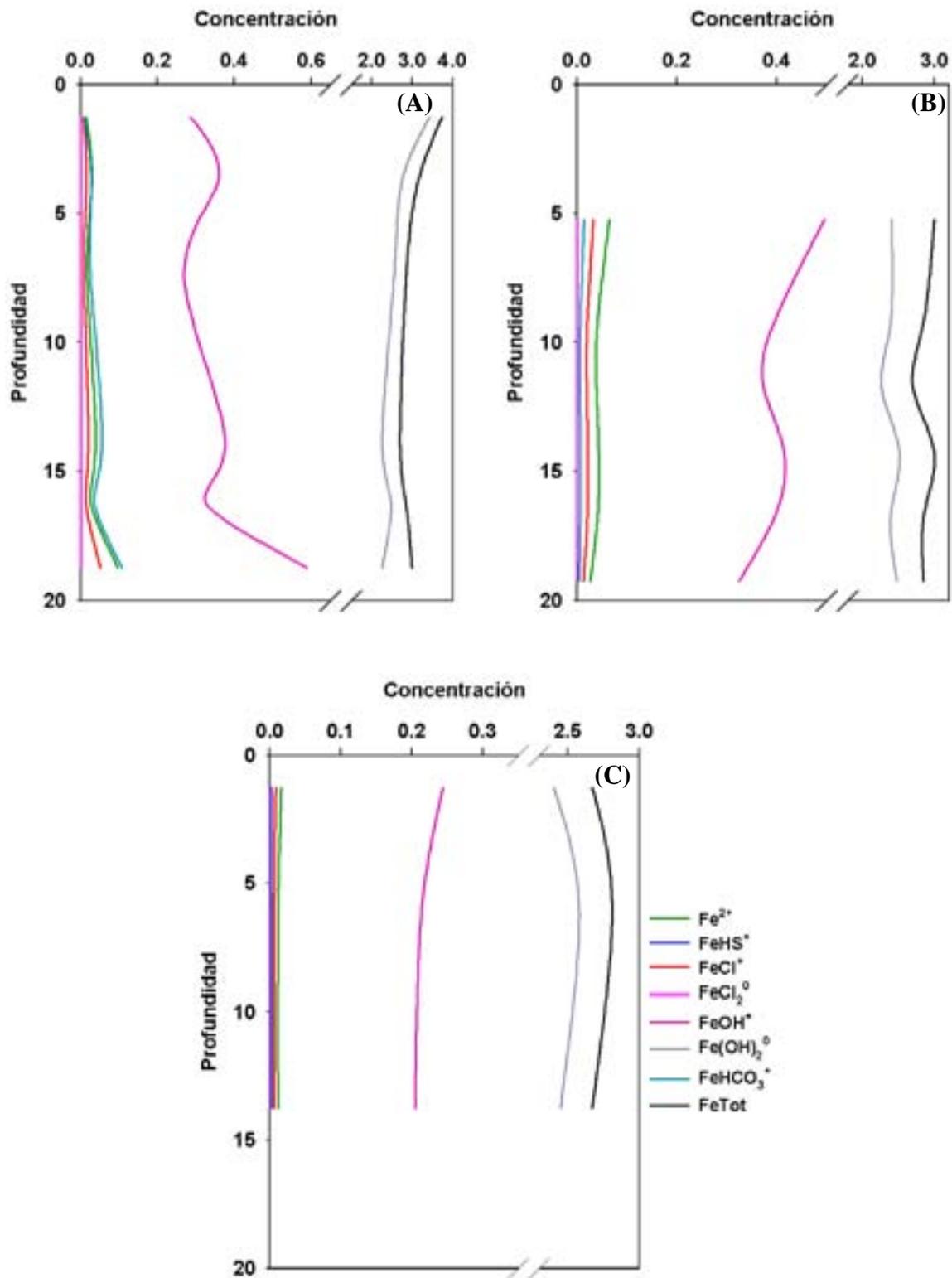


Figura 28. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de hierro (II) en función de la profundidad (cm) a 200°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

Manganeso

A 200° C se observa que en las tres zonas, el complejo que se encuentra en mayor proporción es el que forma con el ión cloruro (MnCl^+), seguido del ión libre (Mn^{2+}); no obstante en la zona de sulfuros, el complejo MnHS^+ muestra concentraciones en el orden de $0.1 \mu\text{g/kg}$, presentando una distribución inversa a la que tuvo el pH en el núcleo T522PC3. En la zona de carbonatos, además de las dos especies mencionadas al inicio del párrafo, se reporta la formación de los complejos MnCO_3^0 y MnCl_2 (Fig. 29).

La principal diferencia que se aprecia en la distribución vertical de las especies de manganeso es el valor de la concentración que presenta cada una de ellas, dependiendo de la zona en la que se haga el análisis; por ejemplo, la concentración del complejo MnCl_2^0 , en la zona de hidrocarburos es en promedio $0.005 \mu\text{g/kg}$, en la de sulfuros menor a $0.0001 \mu\text{g/kg}$ y en la de carbonatos en promedio de $0.6 \mu\text{g/kg}$; lo cual indica que dependiendo de las características fisicoquímicas del área de estudio, la concentración de las especies será diferente (Fig. 29).

Cobre

En los tres sitios identificados en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas, a 25° C, se observa el predominio de la especie $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$, seguida del complejo CuHS^+ (Fig. 30). La principal diferencia que se aprecia en la distribución vertical de las especies de cobre es el valor de la concentración que presenta cada una de ellas, dependiendo de la zona en la que se haga el análisis; por ejemplo, la concentración del complejo $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$, en la zona de hidrocarburos es en promedio $0.7 \mu\text{g/kg}$, en la de sulfuros $0.5 \mu\text{g/kg}$ y en la de carbonatos en promedio de $0.5 \mu\text{g/kg}$; lo cual indica que dependiendo de las características fisicoquímicas del área de estudio, el valor de la concentración de cada especie será diferente.

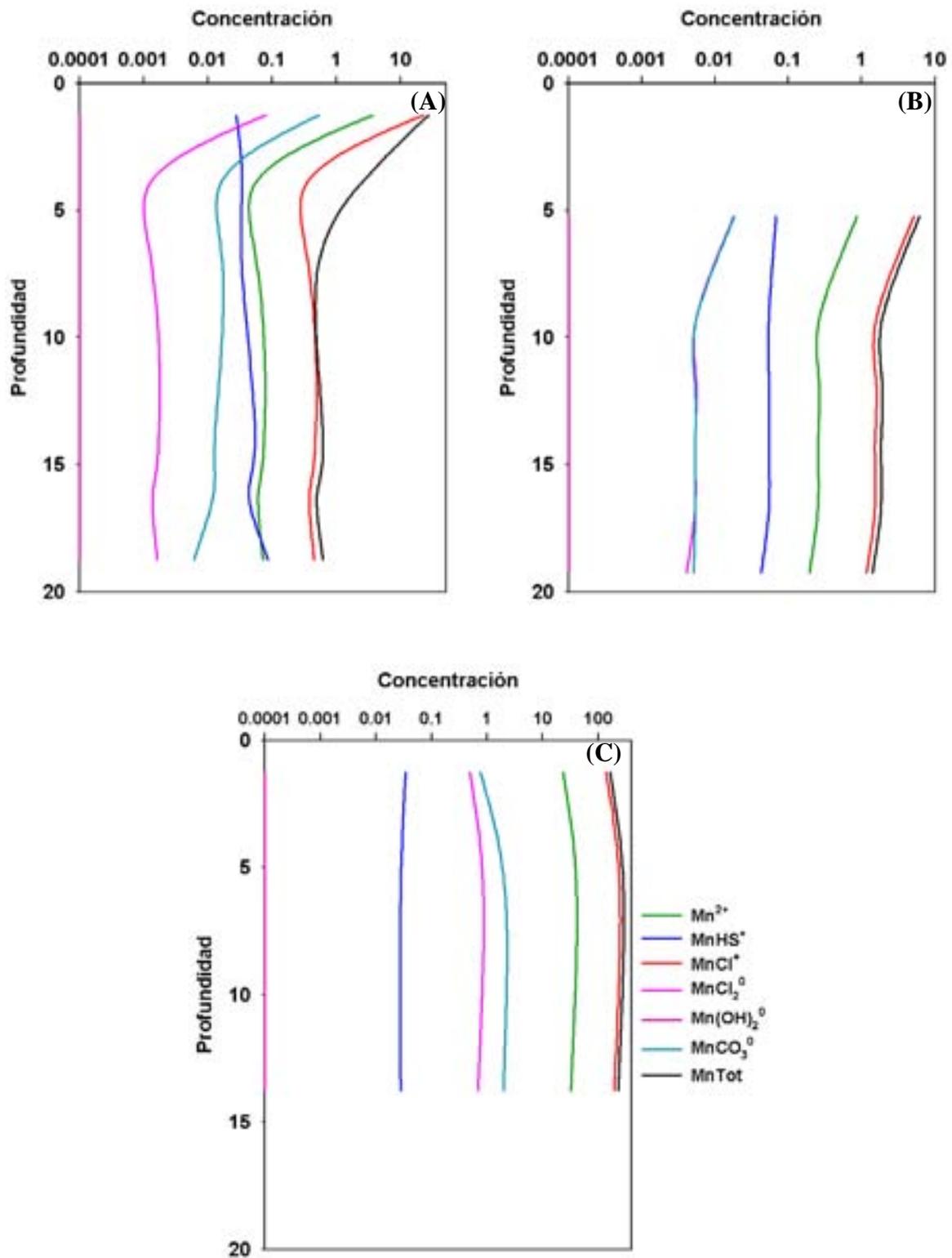


Figura 29. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de manganeso (II) en función de la profundidad (cm) a 200°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

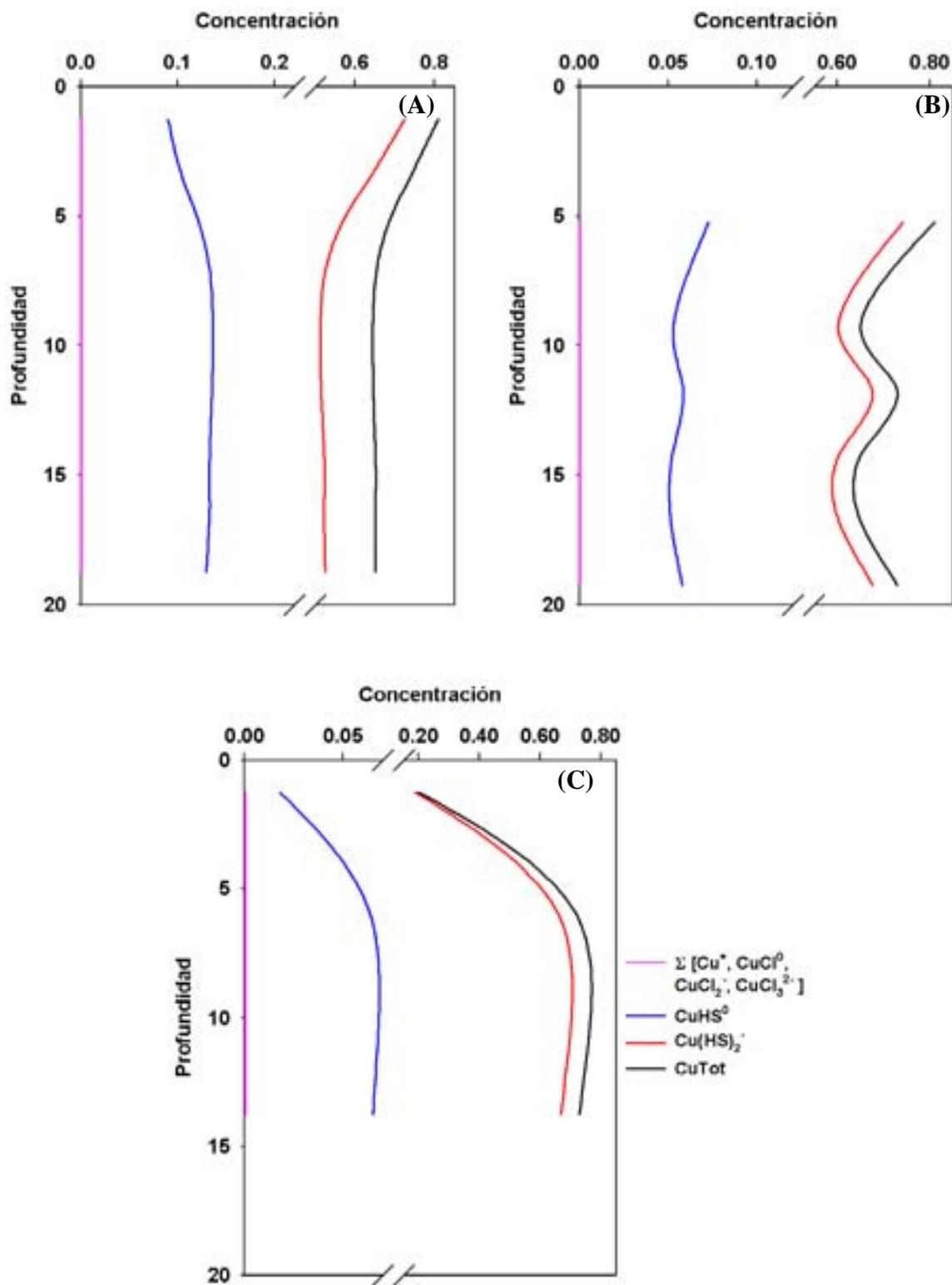


Figura 30. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de cobre (I) en función de la profundidad (cm) a 25°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

La figura 31 muestra la distribución de las especies de cobre a 100° C, en esta gráfica se observa que el complejo $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$ es más estable a mayor temperatura, a diferencia de las demás especies consideradas. La existencia de este complejo bajo diferentes condiciones termodinámicas sugiere su amplio intervalo de estabilidad en las tres zonas identificadas en la Cuenca de Guaymas.

A 200° C, el complejo más estable es el CuHS^+ , en la zona de sulfuros; el $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$ muestra una disminución considerable en su concentración comparado con las temperaturas anteriores, además a dicha temperatura se observa la presencia de la especie CuCl_2^- . En las zonas de hidrocarburos y de carbonatos se aprecia un comportamiento semejante al del sitio anterior, la especie predominante es el CuHS^+ , con la diferencia en el valor promedio de la concentración, ya que es distinto dependiendo de la zona de la que se trate (Fig. 32).

Plomo

En la figura 33 se observa la distribución vertical de las especies de plomo a 200° C. En las tres zonas identificadas en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas se encuentra que la especie predominante es la que forma con el ión carbonato (PbCO_3^0), lo anterior sugiere que esta especie presenta un amplio intervalo de estabilidad bajo diferentes condiciones termodinámicas. También se aprecia la formación del complejo PbOH^+ y en menor proporción el $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, observándose que la concentración de éstos es menor en la zona de sulfuros, que en los sitios de hidrocarburos y de carbonatos.

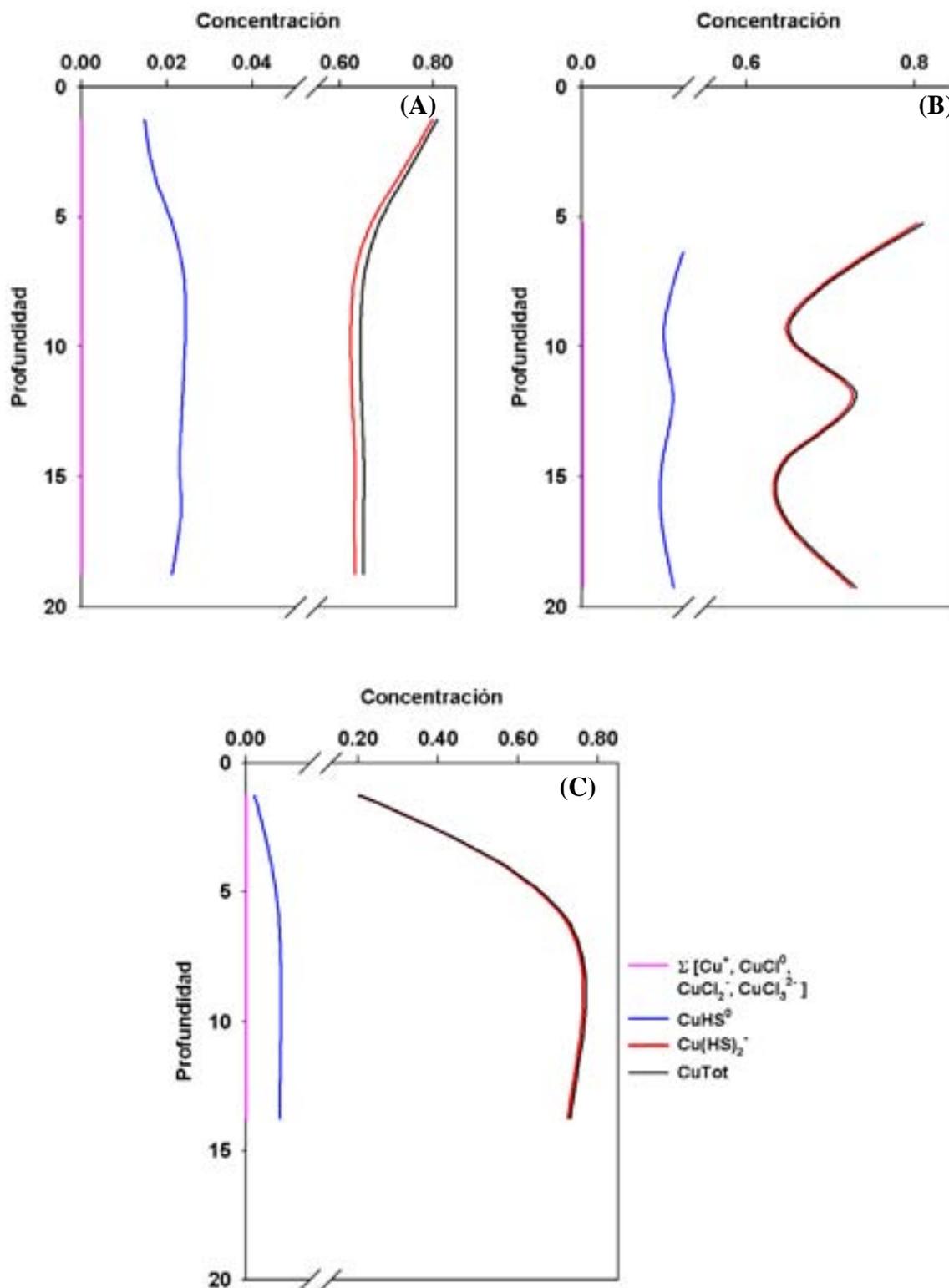


Figura 31. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de cobre (I) en función de la profundidad (cm) a 100°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

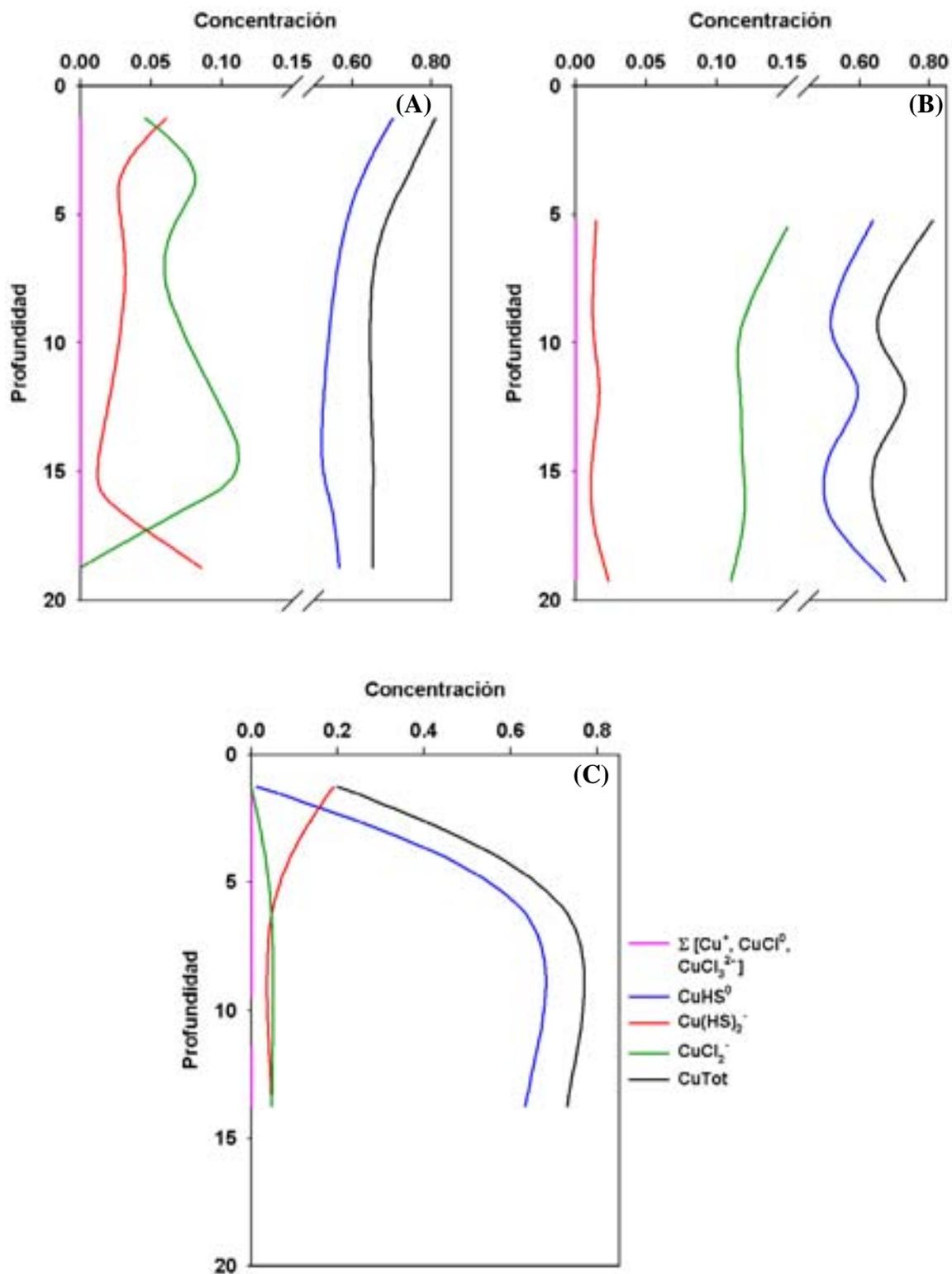


Figura 32. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de cobre (I) en función de la profundidad (cm) a 200°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

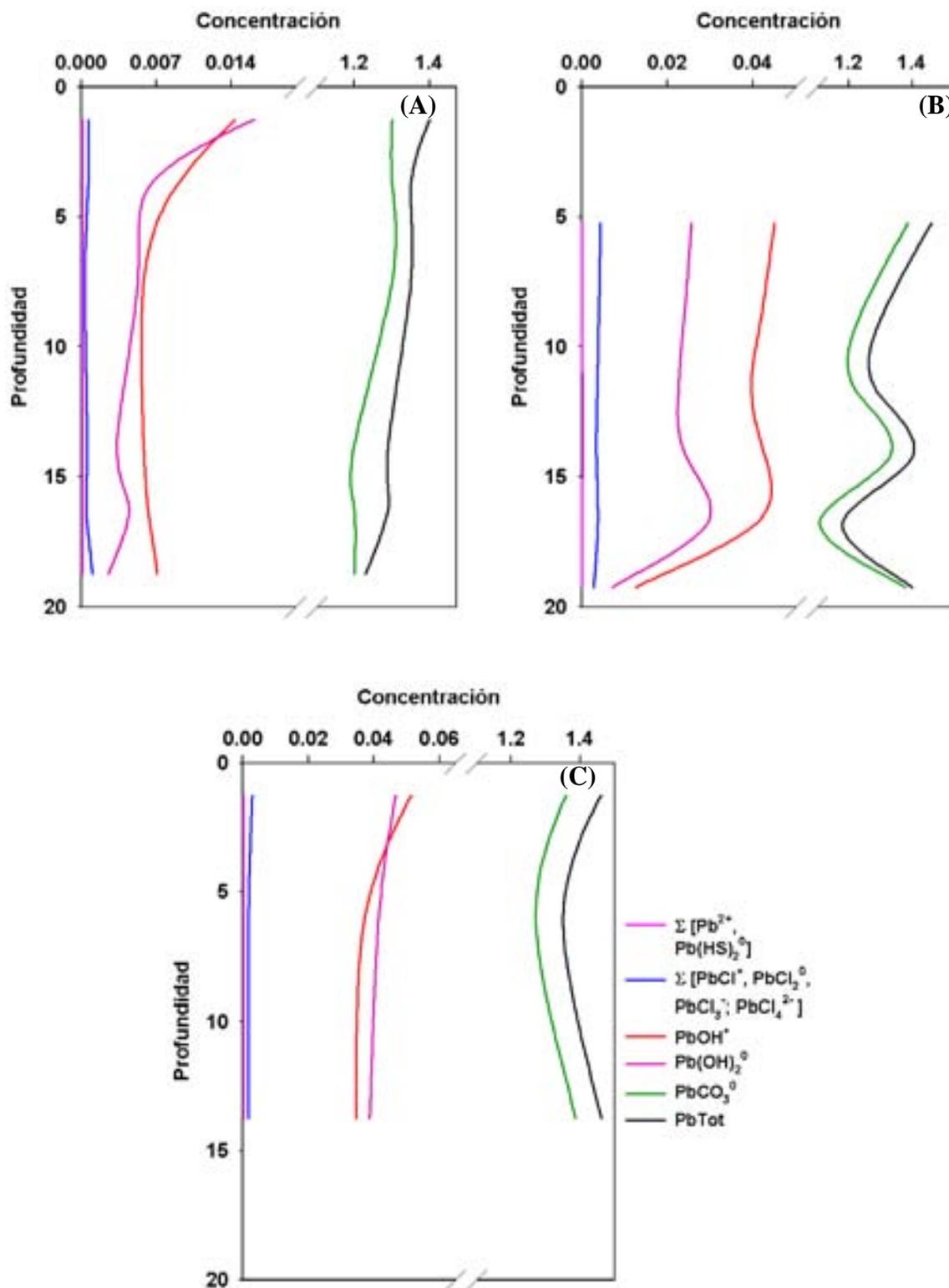


Figura 33. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de plomo (II) en función de la profundidad (cm) a 200°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

Zinc

La distribución vertical de las especies de zinc a 200° C se muestra en la figura 34. Las especies que predominan en las tres zonas son: el Zn(OH)(HS)_2^- y el Zn(HS)_2^0 , siendo la primera la que exhibe la mayor concentración en los tres sitios identificados. El complejo Zn(OH)(HS)_2^- presenta un comportamiento inverso al del Zn(HS)_2^0 , en la zona de sulfuros. En la zona de hidrocarburos el Zn(OH)(HS)_2^- presenta una distribución semejante a la que tiene el pH en el núcleo T526PC5. En la zona carbonatada ambos complejos tuvieron una concentración constante a lo largo de todo el núcleo.

6. Modelo Conceptual de la distribución de metales “traza”

Con base en el análisis realizado se propone un modelo conceptual de los procesos que afectan la distribución de los metales traza en el agua intersticial de los núcleos de sedimentos recolectados en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas (Fig. 35):

- Enriquecimiento metálico de las muestras que se encuentran en la interfase agua de mar-sedimento, debido a que las partículas provenientes de la nube hidrotermal, ricas en metales, sedimentan y precipitan en la parte superficial de los sedimentos; causando que la fase sólida de éstos presente una mayor concentración, lo que a su vez provoca contenidos metálicos más elevados en el agua intersticial, producidos por el proceso de difusión que se lleva a cabo entre estas fases.
- Enriquecimiento metálico de las muestras que se encuentran a una profundidad entre 12.5 y 15 cm debido a los flujos difusos ascendentes que se identificaron en el muestreo, los cuales son ricos en metales, ocasionando que la concentración del agua intersticial a dicha profundidad sea mayor.

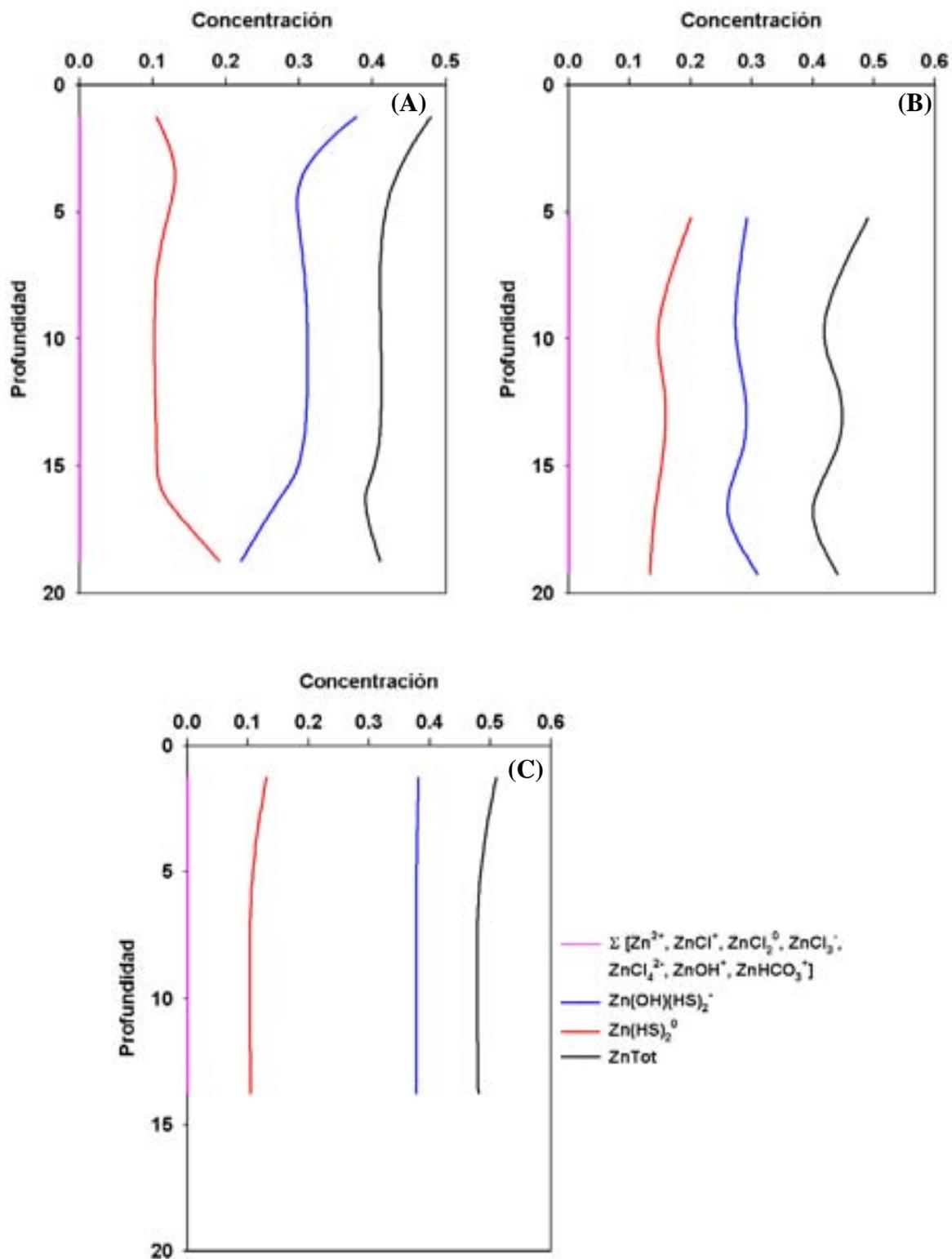


Figura 34. Distribución vertical de la concentración ($\mu\text{mol/kg}$) de especies de zinc (II) en función de la profundidad (cm) a 200°C ; (A) sulfuros, (B) hidrocarburos y (C) carbonatos.

- Empobrecimiento metálico de las muestras que se ubican a una profundidad del núcleo de 5 a 12 cm originado por la actividad biológica, ya que los organismos presentes en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas acumulan metales en sus tejidos, provocando que la concentración metálica del agua intersticial disminuya.
- Demostrado a través de la modelación geoquímica, existe un empobrecimiento metálico de las muestras localizadas en la zona de sulfuros, ya que las condiciones fisicoquímicas identificadas en esta región favorecen la precipitación de minerales sulfurados, siendo éstos más estables en fase sólida que en solución.
- Con respecto a la especiación por zonas considerando todas las temperaturas estudiadas, se observa que como ión libre se encuentran: el hierro, presentando una concentración mayor en la zona de hidrocarburos y el manganeso siendo más abundante en la zona de carbonatos. Los complejos que se forman con el anión HS^- tienen una abundancia mayor en la zona de hidrocarburos y los que se forman con el Cl^- se encuentran tanto en la zona de sulfuros como en la de hidrocarburos. Finalmente, los complejos hidroxilados y carbonatados se encuentran en mayor concentración en la zona de carbonatos.

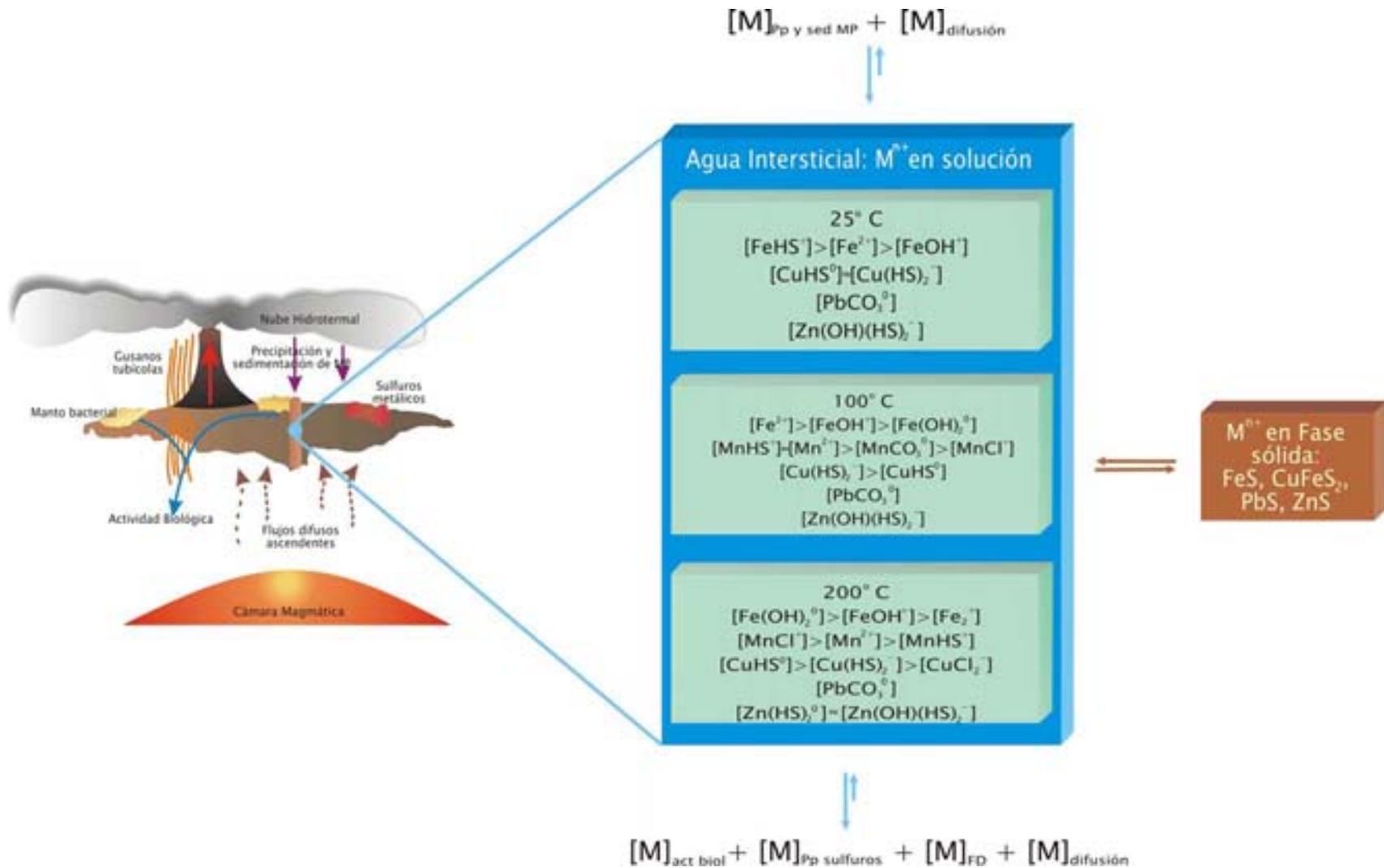


Figura 35. Modelo conceptual de los procesos que afectan la distribución vertical de metales “traza” en agua intersticial en núcleos de sedimento colectados en la Cuenca de Guaymas ($[M]$: concentración metálica, MP: material particulado, sed: sedimentación, Pp: precipitación, FD: flujos difusos ascendentes, M^{n+} : metal, act biol: actividad biológica).

En la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas se identificaron tres sitios diferentes, caracterizados por la localización geográfica y características físicas de los sedimentos presentes en cada región. Una de las zonas se caracterizó por la existencia de hidrocarburos en los sedimentos y una temperatura máxima de 80° C. La zona de sulfuros se caracterizó por la presencia de minerales sulfurados y temperatura máxima de 166° C. Por último, en el sitio hidrotermal “Toadstool” se observó la presencia de montículos constituidos por carbonatos localizados en la superficie del núcleo, por lo que a esta zona se le denominó zona de carbonatos.

Los procesos que afectan la distribución vertical de metales “traza” en el agua intersticial de los núcleos de sedimento recolectados en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas son:

- Enriquecimiento metálico debido a que partículas provenientes de la nube hidrotermal sedimentan y precipitan en la parte superficial de los sedimentos, causando que la fase sólida de éstos presente una mayor concentración, lo que a su vez provoca contenidos metálicos más elevados en el agua intersticial, producidos por el proceso de difusión que se lleva a cabo entre estas fases.
- Enriquecimiento metálico a una profundidad del núcleo de sedimento entre 12.5 y 15 cm debido a flujos difusos ascendentes, ricos en metales, ocasionando que la concentración del agua intersticial a dicha profundidad sea mayor.
- Empobrecimiento metálico a una profundidad del núcleo de 5 a 12 cm originado probablemente por los organismos presentes en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas que acumulan metales en sus tejidos, provocando que la concentración metálica del agua intersticial disminuya.

- Empobrecimiento metálico en la zona de sulfuros, ya que las condiciones fisicoquímicas identificadas en esta región favorecen a la formación de minerales sulfurados, siendo dichos minerales más estables en fase sólida que en solución.

De acuerdo con la modelación geoquímica de las especies químicas predominantes en el agua intersticial de los sedimentos recolectados en la depresión Sur de la Cuenca de Guaymas se encontró que:

- El pH, la temperatura y la constante de equilibrio son factores determinantes en la especiación de los metales “traza” analizados en el agua intersticial de los sedimentos hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, ya que de éstos depende la estabilidad y concentración de las especies acuosas de cada metal.
- La especie de hierro FeHS^+ es más estable a 25°C , predominando a un $\text{pH} < 7.6$. A 100°C los complejos que presentaron mayor estabilidad fueron el Fe^{2+} , a un $\text{pH} < 7.3$ y el FeOH^+ , en un intervalo de pH entre 7.3 y 7.8. Finalmente, a 200°C la especie de hierro que presentó mayor estabilidad fue el $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ($\text{pH} > 6.8$) y la concentración del FeCl^+ ($\text{pH} = 6.4$) y FeHCO_3^+ ($\text{pH} = 7.4$) aumentó a dicha temperatura.
- A 100°C , las especies dominantes del manganeso fueron el MnHS^+ a un $\text{pH} < 7.4$, el ión libre (Mn^{2+}) cuando el pH estuvo entre 7.4 y 7.8 y en menor proporción la especie carbonatada (MnCO_3^0) siendo más estable a $\text{pH} = 7.7$. A 200°C , la especie predominante fue el MnCl^+ en todo el intervalo de pH obtenido en el presente estudio.

- Referente al cobre se encontró que a 100° C el complejo $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ predomina en todo el intervalo de pH medido en las muestras de agua intersticial. A 200° C, la especie dominante fue el CuHS^- en un intervalo de pH de 6.6 a 8.1 y el CuCl_2^- presentó un incremento en su concentración.
- A las tres temperaturas analizadas se encontró que el plomo existe principalmente en solución como PbCO_3^0 . A 200° C, se observó en menor proporción la presencia de los complejos diclorado y monohidroxilado.
- La especie de zinc más estable a 25 y 100° C fue el complejo $\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})^-$ y a 200° C se observa un competencia entre la especie mencionada con anterioridad y el $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, predominando a un pH < 7.3.

Referente a la especiación por zonas y tomando en cuenta todas las temperaturas analizadas, se observó que como ión libre se encuentran: el hierro, con una concentración mayor en la zona de hidrocarburos y el manganeso, siendo más abundante en la zona de carbonatos. Los complejos que se forman con el HS^- fueron más abundantes en la zona de hidrocarburos y los que se forman con el Cl^- se encuentran tanto en la zona de sulfuros como en la de hidrocarburos. Finalmente, los complejos hidroxilados y carbonatados presentaron mayor concentración en la zona de carbonatos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran una amplia visión del comportamiento de las especies acuosas de Fe, Mn, Cu, Pb, Zn y Ni en el agua intersticial de los sedimentos hidrotermales de la Cuenca de Guaymas, lo cual ayuda al mejor entendimiento de los procesos que ahí están sucediendo y a explicar en parte la existencia de las fases sólidas que estos metales forman.

- Anderson G. M. y Crerar D. A., 1993. Thermodynamics in geochemistry: The equilibrium model. Estados Unidos. Oxford University Press, 588 pp.
- Anschutz P., Blanc G., Monnin C. y Boulègue J., 2000. Geochemical dynamics of the Atlantis II Deep (Red Sea): II Composition of metaliferous sediment pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64:3995-4006**.
- Baker E. A. y Louda J. W., 1986. Porphyry geochemistry of Atlantic Jurassic-Cretaceous black shales. *Advances in Organic Geochemistry*, **10:905-914**.
- Barnes H. L., 1979. Solubilities of ore minerals. En: Barnes H. L. editor. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2ª edición. Estados Unidos. Wiley-Interscience, **404-460**.
- Batley G. E. y Gardner D., 1977. Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. *Water Research*, **11:745-756**.
- Bjorlykke K., 1994. Pore-water flow and mass transfer of solids in solutions in sedimentary basins. En: Rarker A. y Sellwood B. W. editores. *Quantitative Diagenesis: Recent Developments and Applications to Reservoir Geology*. Holanda. Kluwer Academic Publishers. **Capítulo 6:189-222**.
- Bowers T. S., Von Damm K. L. y Edmond J. M., 1985. Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49:2239-2252**.
- Brooks R. R., Presley B. J. y Kaplan R., 1968. Trace elements in the interstitial waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32:397-414**.
- Bruland K. W., 1983. Trace elements in sea-water. En: Riley J. P. y Chester R. editores. *Chemical Oceanography*. Gran Bretaña. Academic Press. **Vol 8:215-220**.

- Brumsack H. J. y Gieskes J. M., 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. *Marine Chemistry*, **14:89-106**.
- Bufflap S. E. y Allen H. E., 1995. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Water Research*, **29:165-177**.
- Carignan R., Rapin F. y Tessier A., 1985. Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49:2493-2497**.
- Cavanaugh C. M., Gardiner S. L., Jones M. L., Jannasch H. W. y Waterbury J. B., 1981. Prokaryotic cells in the hydrothermal vent tube worm *Riftia pachyptila* Jones: Possible chemoautotrophic symbionts. *Science*, **213:340-342**.
- Chester R., 2000. Marine geochemistry. 2^a edición. Inglaterra. Blackwell Science, 506 pp.
- Clesceri L. S. editor, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Estados Unidos. American Public Health Association, 849 pp.
- Crerar D. A., 1975. A method for computing multicomponent chemical equilibria based on equilibrium constants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39:1375-1384**.
- Crerar D. A., Susak N. J. y Borcsik M., 1978. Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42:1427-1437**.
- Duchart P., Calvert S. E. y Price N. B., 1973. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **18:605-610**.
- Gammons C. H. y Seward T. M., 1996. Stability of manganese (II) Chloride complexes from 25 to 300° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60:4295-4311**.
- Gieskes J. M., 1983. The chemistry of interstitial waters of deep sea sediments: Interpretation of Deep Sea Drilling Data. En: Riley J. P. y Chester R.

editores. *Chemical Oceanography*. Gran Bretaña. Academic Press. **Vol 8:222-269.**

- Gieskes J. M., Elderfield H., James R.L, Jonhson J., Meyers B. y Campbell A., 1982a. Geochemistry on interstitial waters and sediments, Leg 64, Gulf of California. En: Curray J. R., Moore D. G., *et al.* editores. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. U.S. Government Printing Office, **54:675-694.**
- Gieskes J. M., Kastner M., Einsele G., Kelts K. y Niemitz J., 1982b. Hydrothermal activity in the Guaymas Basin, Gulf of California: A synthesis. En: Curray J. R., Moore D. G., *et al.* editores. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. U.S. Government Printing Office, **54:1159-1167.**
- Gieskes J. M., Simoneit B. R. T., Goodfellow W. D., Baker P. A. y Mahn C., 2002. Hydrothermal geochemistry of sediments and pore waters in Escanaba Trough ODP Leg 169. *Applied Geochemistry*, **17:1435-1456.**
- Goody D. C., Clay J. W. y Bottrell S. H., 2002. Redox-driven changes in porewater chemistry in the unsaturated zone of the chalk aquifer beneath unlined cattle slurry lagoons. *Applied Geochemistry*, **17:903-921.**
- Grassle J. F., 1985. Hydrothermal vents animals: Distribution and biology. *Science*, **229:713-717.**
- Grassle J. F., 1986. The ecology of deep-sea hydrothermal vent communities. *Advances in Marine Biology*, **23:302-363.**
- Hayashi K., Sugaki A. y Kitakaze A., 1990. Solubility of sphalerite in aqueous sílfide solutions at temperatures between 25 and 240° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54:715-725.**
- Helgeson H. C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32:853-877.**
- Helgeson H. C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **267:729-804.**

- Helgeson H. C. y Kirkham D. H., 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *American Journal of Science*, **274:1089-1198**.
- Helmers E., 1997. Sampling of sea and fresh water for the analysis of trace elements. En: Stoeppler M. editor. *Sampling and Sample Preparation*. Alemania. Elsevier. **Capítulo 4:26-42**.
- Holland H. D. y Malinin S. D., 1979. The solubility and occurrence of non-ore minerals. En: Barnes H. L. editor. *Geochemistry of hidrothermal ore deposits*. 2ª edición. Estados Unidos. Wiley-Interscience, **461-508**.
- Hunt J. M., 1995. Petroleum geochemistry and geology. 2ª edición. Estados Unidos. W. H. Freeman and Company, 743 pp.
- Jahnke R., Heggie D., Emerson S. y Grundmanis V., 1982. Pore waters of the central Pacific Ocean: nutrient results. *Earth and Planetary Science Letters*, **61:233-256**.
- Jannasch H. W. y Mottl M. J., 1985. Geomicrobiology of deep-sea hydrothermal vents. *Science*, **229:717-725**.
- Jannasch H. W. y Nelson D. C., 1989. Massive natural occurrence of unusually large bacteria (*Beggiatoa* sp.) at a hydrothermal deep-sea vent site. *Nature*, **342:834-836**.
- Johnson J. W., Oelkers E. H. y Helgeson H. C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1-5000 bars and 0-1000° C. *Computers & Geosciences*, **18:899-947**.
- Karuppiah M. y Gupta G., 1996. Impact of point and nonpoint source pollution on pore waters of two Chesapeake Bay tributaries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **35:81-85**.
- Klinkhammer G. P., 1980. Early diagenesis in sediments from the Eastern Equatorial Pacific, II. Pore water metal results. *Earth and Planetary Science Letters*, **49:81-101**.

- Koski R. A., Lonsdale P. F., Shanks W. C., Berndt M. E. y Howe S. S., 1985. Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulfide deposit from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California. *Journal of Geophysical Research*, **90:6695-6707**.
- Kot A. y Namiesnik J., 2000. The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, **19:69-79**.
- Lee M. R., Correa J. A. y Zhang H., 2002. Effective metal concentrations in porewater and seawater labile metal concentrations associated with copper mine tailings disposal into the coastal waters of the Atacama region of northern Chile. *Marine Pollution Bulletin*, **44:956-976**.
- Lerman A., 1988. Geochemical processes water and sediment environments. Estados Unidos. Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., **Capítulo 8, 369-408 pp.**
- Libes S. M., 1992. An introduction to marine biogeochemistry. Canadá. John & Wiley Sons. Inc., 734 pp.
- Lonsdale P. y Becker K., 1985. Hydrothermal plumes, hot springs, and conductive heat flow in the Southern Trough of Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, **73:211-225**.
- Lonsdale P. y Lawver L. A., 1980. Immature plate boundary zones studied with a submersible in the Gulf of California. *Geological Society of America Bulletin*, **91:555-569**.
- Lonsdale P., Bischoff J. L., Burns V. M., Kastner M. y Sweeney R. E., 1980. A high-temperature hydrothermal deposit on the seabed at Gulf of California spreading center. *Earth and Planetary Science Letters*, **49:8-20**.
- Louda J. W. y Baker E. W., 1986. The biogeochemistry of chlorophyll. En: Sohn M. L. editor. *Organic Marine Geochemistry*. Estados Unidos. American Chemical Society. **107-126**.
- Luther III G. W., Rickard D. T. y Olroyd A., 1996. Determination of metal (bi)sulfide stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} by voltammetric methods. *Environmental Science & Technology*. **30:671-679**.

- Manheim F. T., 1976. Intertstitial waters of marine sediments. En: Riley J. P. y Chester R. editores. *Chemical Oceanography*. Gran Bretaña. Academic Press. **Vol 6:115-186**.
- MBARI, 2003. Informe de la campaña oceanográfica "WF Expedition 2636 Leg 2", sin publicar.
- Miller J. N. y Miller J. C., 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. 4ª edición. España. Prentice Hall, 278pp.
- Moliner M. Y., Meseguer L. S, Tortajada G. L. A. y Campíns F. P., 2003. Influence of water sample storage protocols in chemiluminescence detection of trace metals. *Talanta*, **60:257-268**.
- Moore D. G., 1973. Plate-edge deformation and crustal growth Gulf of California structural province. *Geological Society of America Bulletin*, **84:1883-1906**.
- Morales-Villafuerte M. y Ortega-Osorio A., 2004a. Determinación de metales traza en agua intersticial de sedimentos aledaños a ventilas hidrotermales en la Cuenca de Guaymas, Golfo de California. *Actas INAGEQ*. **10(1):9**.
- Morales-Villafuerte M. y Ortega-Osorio A., 2004b. Especiación de metales traza en agua intersticial de sedimentos hidrotermales en la Cuenca de Guaymas, Golfo de California. *Geos*. **24(2):150**.
- Morales-Villafuerte M., Ortega-Osorio A., Wheat G. y Seewald J., 2004. Trace metal distribution and speciation in pore water of hydrothermal sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California. *Eos Transaction AGU Fall Meeting*. **85(47):OS43A-0530**.
- Morford J., Kalnejais L., Martin W., Francois R. y Karle I., 2003. Sampling marine pore waters for Mn, Fe, U, Re and Mo: Modifications on diffusional equilibration thin film gel probes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **285/286:85-103**.
- Mountain B. W. y Seward T. M., 1999. The hydrosulphide/sulphide complexes of copper (I): Experimental determination of stoichiometry and stability at 22° C and reassessment of high temperature data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63:11-29**.

- Nolting R. F., van Dalen M. y Helder W., 1996. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry*, **55:285-299**.
- Ohmoto H. y Lasaga A. C., 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46:1727-1745**.
- Ohmoto H., Hayashi K. y Kajisa Y., 1994. Experimental study of pyrite in NaCl-bearing aqueous solutions at 250-350° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58:2169-2485**.
- Ohmoto H., Mizukami M., Drummond S. E., Eldridge C. S., Pisutha-Arnond V. Y Lenagh T. C., 1983. Chemical processes of Kuroko formation. En: Ohmoto H. y Skinner B. J. editores. *The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits*. Economic Geology Monograph 5. The Economic Geology Publishing Company, **570-604**.
- Ortega-Osorio A. y Paez-Osuna F., 1989. Composición geoquímica y mineralógica de depósitos hidrotermales de la Dorsal del Pacífico Mexicano (21° N) y Cuenca de Guaymas. *Geofísica Internacional*, **28:737-762**.
- Prol-Ledesma R. M., 2003. Similarities in the chemistry of shallow hydrothermal vents. *Geothermics*. **32:639-644**.
- Prol-Ledesma R. M., Canet C., Torres-Vera M. A., Forrest M. J. y Armienta M. A. 2004. Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. **137:311-328**.
- Ramírez-Muñoz J., 1968. Atomic-absorption spectroscopy and analysis by atomic-absorption flame photometry. Holanda. Elsevier Publishing Company, 493 pp.
- Richter R. O. y Theis T. L., 1980. Nickel speciation a soil/water system. En: Nriagu J. O. Editor. *Nickel in the Environment*. Estados Unidos. Wiley Interscience Publication, **189-202**.

- Rivera-Duarte I. y Flegal A. R., 1996. Microtechniques for the determination of nanomolar concentrations of trace elements in ≤ 10 mL of sediment porewater. *Analytica Chimica Acta*, **328:13-17**.
- Ruelas-Inzunza J., Soto L. A. y Páez-Osuna F., 2003. Heavy-metal accumulation in the hydrothermal vent clam *Vesicomya gigas* from Guaymas basin, Gulf of California. *Deep Sea Research Part I*. **50:757-761**.
- Ruelas-Inzunza J., Páez-Osuna F. y Soto L. A. 2005. Bioaccumulation of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in trophosome and vestimentum of the tube worm *Rifita pachyptila* from Guaymas basin, Gulf of California. *Deep Sea Research Part I*. **52:1319-1323**.
- Scott S. D., 1985. Seafloor polymetallic sulfide deposits: Modern and Ancient. *Marine Mining*, **5:191-211**.
- Scott S. D., 1992. Polymetallic sulfide riches from deep: Fact or fallacy? En: Hsü K. J. y Thiede J. editores. *Use and Misuse of the Seafloor*. John Wiley & Sons Ltd. **Capítulo 4:87-115**.
- Sekaly A. L. R., Chakrabarti C. L., Back M. H., Grégoire D. C., Lu J. Y. y Schroeder W. H., 1999. Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. *Analytica Chimica Acta*, **402:223-231**.
- Shaw T. J., Gieskes J. M. y Jahnke R., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54:1233-1246**.
- Simoneit B. R. T., 1979. Organic geochemistry of recent sediments from Guaymas Basin, Gulf of California. *Deep-Sea Research*. **26A:879-891**.
- Simoneit B. R. T., 1985a. Hydrothermal petroleum: Composition and utility as a biogenic carbon source. *Biological Society of Washington Bulletin*, **6:49-56**.
- Simoneit B. R. T., 1985b. Hydrothermal petroleum: genesis, migration, and deposition in Guaymas Basin, Gulf of California. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **22:1919-1929**.

- Simoneit B. R. T., 1990. Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview. *Applied Geochemistry*, **5:3-15**.
- Simoneit B. R. T., Lonsdale P. F., Edmond J. M. y Shanks III W. C., 1990. Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas Basin, Gulf of California. *Applied Geochemistry*, **5:41-49**.
- Skoog D. A., Holler F. J. y Nieman T. A., 2001. Principios de análisis instrumental. 5ª edición. España. Mc Graw Hill, 1028 pp.
- Stakes D. S., Tivey M. K., Koski R. A., Ortega-Osorio A., Preston C. M., McCulloch M. T., Nakamura K., Seewald J., Wheat C. G. y Wheat C. G., 2003. Hydrothermal deposits in the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California: Observations and preliminary results from the 2003 MBARI dive program. *Eos Transaction AGU Fall Meeting*. **84(46):OS32A-0234**.
- Subramanian K. S., Chakrabarti C. L., Sueiras J. E. y Maines I. S., 1978. Preservation of some trace metals in samples of natural waters. *Analytical Chemistry*, **50:444-448**.
- Tugarinov I. A., Ganeyev I. G. y Khodakovskiy I. L., 1975. Experimental Determination of hydrolysis constants of lead ions in aqueous solutions at temperatures up to 300° C. *Geochemistry International*, **12:47-55**.
- Triola M. F., 2000. Estadística elemental. México. Adison Wesley Longman, 791 pp.
- Von Damm K. L., Edmond J. M. Measures C. I. y Grant B., 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49:2221-2237**.
- Williamson M. A. y Parnell Jr R. A., 1994. Partitioning of copper and zinc in the sediments and porewaters of a high-elevation alkaline lake, east-central Arizona, U. S. A. *Applied Geochemistry*, **9:597-608**.
- Wolfram O. y Krupp R. E., 1996. Hydrothermal solubility of rhodochrosite, Mn (II) speciation, and equilibrium constants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60:3981-3994**.
- Wood S. A. y Samson I. M., 1998. Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solutions. En: Richards J. P. y Larson P. B.

- editores. *Techniques in hydrothermal ore deposits geology*. Society of economic Geologists, INC. *Reviews in Economic Geology*. **10:33-80**.
- Wood S. A., Crerar D. A. y Borcsik M. P., 1987. Solubility of the assemblage pyrite - pyrrhotite - magnetite - sphalerite - galena - gold - stibnite-bismuthinite - argentite - molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200° to 350° C. *Economic Geology*. **82:1864-1887**.
- Wright J. y Rothery D. A., 2004. The oceans basins: Their structure and evolution. 2^a edición. Singapur. The Open University, 185 pp.
- Xiao Z., Gammons C. H. y Williams-Jones E., 1998. Experimental study of copper (I) chloride complexing in hydrothermal solutions at 40 to 300° C and saturated water vapor pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62:2949-2964**.

El programa EQBRM calcula las concentraciones de las especies acuosas de un sistema en equilibrio y los coeficientes de actividad de las especies iónicas usando la ecuación de Debye-Hückel revisada por Davies (Crerar, 1975):

$$\log \gamma_i = \frac{-Z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2 A Z_i^2 I$$

donde I es la fuerza iónica verdadera: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i Z_i^2$.

El programa fue diseñado para que permita definir las especies, las reacciones y las concentraciones del sistema de interés.

Para alimentar los datos al programa es necesario seguir los siguientes pasos:

1. Escribir las especies de interés y asignarles números del 1 hasta N.
2. Escribir las ecuaciones de las constantes de equilibrio ($j = 1, 2, \dots, M$)
3. Elaborar una tabla donde estén los coeficientes estequiométricos de las especies de interés dependiendo del número de veces que aparecen en cada reacción. Los coeficientes estequiométricos para los reactivos son negativos y para productos son positivos.
4. Escribir los balances de masa ($N - M - 1$), dando la concentración total del elemento en el sistema para el cual se hizo el balance, (por ejemplo, Na total o Cl total).
5. Elaborar una tabla donde aparezca el número de átomos de las especies que se consideraron en cada balance de masa.
6. Escribir el balance de cargas y asignar el número de oxidación de cada especie.
7. Suponer una concentración apropiada para cada especie.

8. Escoger el valor del término A de la ecuación del coeficiente de actividad

Ejemplo:

Se desea calcular la solubilidad de la galena (PbS) a 200° C, pH=6, $[\Sigma S]=0.02$ molal y $[\Sigma Cl]=0.5$ molal.

Paso 1.

Se deben considerar todas las especies que tengan una concentración significativa en la especiación del sistema (N = 21):

Pb^{2+} , $Pb(HS)_2^0$, $PbS(H_2S)_2^0$, $PbCl^+$, $PbCl_2^0$, $PbCl_3^-$, $PbCl_4^{2-}$, $PbOH^+$, $Pb(OH)_2^0$, $Pb(OH)_3^-$, HS^- , S^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ , Na^+ , $H_2S^0_{(aq)}$, HCl^0 , $NaCl^0$, $NaOH^0$ y $NaHS^0$.

Paso 2.

Las reacciones y las constantes de equilibrio a 200° C son (M = 17):

Reacción	Log $K_{200^\circ C}$
1. $PbS_{(s)} + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S^0_{(aq)}$	-3.64 ⁷
2. $PbS_{(s)} + H_2S^0_{(aq)} = Pb(HS)_2^0$	-4.78 ¹
3. $PbS_{(s)} + 2H_2S^0_{(aq)} = PbS(H_2S)_2^0$	-4.88 ¹
4. $Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+$	2.64 ⁶
5. $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2^0$	3.97 ⁶
6. $Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$	3.94 ⁶
7. $Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-}$	3.52 ⁶
8. $Pb^{2+} + H_2O = PbOH^+ + H^+$	-3.78 ⁵
9. $Pb^{2+} + 2H_2O = Pb(OH)_2^0 + 2H^+$	-11.37 ⁶
10. $Pb^{2+} + 3H_2O = Pb(OH)_3^- + 3H^+$	-20.76 ⁶
11. $H_2O = H^+ + OH^-$	-11.27 ²
12. $H_2S^0_{(aq)} = H^+ + HS^-$	-6.96 ²
13. $HS^- = H^+ + S^{2-}$	-9.57 ²
14. $HCl^0 = H^+ + Cl^-$	0.06 ²
15. $NaCl^0 = Na^+ + Cl^-$	-0.25 ³
16. $NaHS^0 = Na^+ + HS^-$	-0.25 ³
17. $NaOH^0 = Na^+ + OH^-$	-0.25 ³

Paso 3.

Matriz de coeficientes estequiométricos de las reacciones para representar la solubilidad de la galena.

No.	Pb ²⁺	Pb(HS) ₂	PbS(H ₂ S) ₂ ⁰	PbCl ⁺	PbCl ₂ ⁰	PbCl ₃ ⁻	PbCl ₄ ²⁻	PbOH ⁺	Pb(OH) ₂ ⁰	Pb(OH) ₃ ⁻	HS ⁻	S ²⁻	Cl ⁻	OH ⁻	H ⁺	Na ⁺	H ₂ S ⁰ _(aq)	HCl ⁰	NaCl ⁰	NaOH ⁰	NaHS ⁰
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	1	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	0
4	-1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
5	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0
6	-1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	-3	0	0	0	0	0	0	0	0
7	-1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	0	0	0
8	-1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
9	-1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
10	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	-1	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	-1	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	-1	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-1
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	-1	0

Paso 4.

Los balances de masa son 3 ($N - M - 1 = 21 - 17 - 1$)

$$[\Sigma S] = 0.02 = [HS^-] + [S^{2-}] + [H_2S_{(aq)}] + [NaHS^0] + 2[Pb(HS)_2] + 3[PbS(H_2S)_2^0]$$

$$[\Sigma Cl] = 0.5 = [Cl^-] + [HCl^0] + [NaCl^0] + [PbCl^+] + 2[PbCl_2^0] + 3[PbCl_3^-] + 4[PbCl_4^{2-}]$$

$$[H^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}}$$

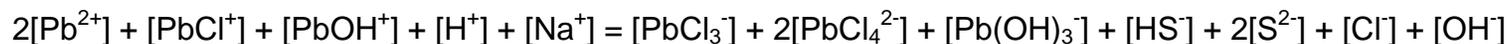
Paso 5.

Tabla del número de átomos para los balances de masa

	Pb ²⁺	Pb(HS) ₂	PbS(H ₂ S) ₂ ⁰	PbCl ⁺	PbCl ₂ ⁰	PbCl ₃ ⁻	PbCl ₄ ²⁻	PbOH ⁺	Pb(OH) ₂ ⁰	Pb(OH) ₃ ⁻	HS ⁻	S ²⁻	Cl ⁻	OH ⁻	H ⁺	Na ⁺	H ₂ S ⁰ _(aq)	HCl ⁰	NaCl ⁰	NaOH ⁰	NaHS ⁰	
[ΣS]	0	2	3	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
[ΣCl]	0	0	0	1	2	3	4	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0
[H ⁺]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0

Paso 6

Balace de cargas y número de oxidación



	Pb ²⁺	Pb(HS) ₂	PbS(H ₂ S) ₂ ⁰	PbCl ⁺	PbCl ₂ ⁰	PbCl ₃ ⁻	PbCl ₄ ²⁻	PbOH ⁺	Pb(OH) ₂ ⁰	Pb(OH) ₃ ⁻	HS ⁻	S ²⁻	Cl ⁻	OH ⁻	H ⁺	Na ⁺	H ₂ S ⁰ _(aq)	HCl ⁰	NaCl ⁰	NaOH ⁰	NaHS ⁰	
Cargas	2	0	0	1	0	-1	-2	1	0	-1	-1	-2	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0

Paso 7.

La primera aproximación para la concentración de cada especie debe ser diferente de cero y en este caso se puede suponer que es 1.0 molal para todas las especies.

Paso 8.

El término A de la ecuación de Debye-Hückel para calcular el coeficiente de actividad se debe escoger a la temperatura y presión de interés. A 200° C “A” es igual a 0.8099 (Helgeson y Kirkham, 1974).

Creación del archivo de entrada al programa EQBRM

El código EQBRM lee la información mencionada anteriormente por medio de un archivo de datos llamado EQBRM.DAT el cual puede ser editado usando un procesador de textos.

En el primer renglón se escribe el número de especies y el número de constantes de equilibrio separados por una coma. En el segundo, se escriben los coeficientes estequiométricos separados por comas de la primera reacción que aparece en la matriz de la tabla 1, el programa permite sólo 20 coeficientes por renglón así que el coeficiente 21 se escribe en el siguiente renglón, se repite este procedimiento hasta que se hayan completado todas las reacciones de la tabla 1. En el siguiente renglón se pone la concentración total del primer balance de masa en notación decimal o científica (v. g.: 0.003 o 3E-3), seguido del número de átomos de cada especie, así hasta que se completen todos los balances de masa. En el renglón siguiente se escriben los logaritmos de las constantes de equilibrio de cada reacción separados por comas, el programa acepta 8 por renglón. En el siguiente, se ponen los números de oxidación de cada especie, separados por comas con un máximo de 20. En el penúltimo renglón se escriben las concentraciones supuestas de cada especie, deben estar en notación decimal con un máximo de 8 por renglón y separadas por comas. En el último renglón se pone el término “A” de la ecuación de Debye-Hückel a la temperatura y presión de interés.

Archivo de salida del programa EQBRM

Los valores finales de la concentración y de los coeficientes de actividad de cada especie en disolución aparecen en un archivo llamado EQBRM.OUT, el cual puede ser leído en cualquier procesador de texto. Si se desea guardar esta

información el archivo EQBRM.OUT debe ser renombrado ya que cada vez que se corra el programa los resultados anteriores se borrarán.

Contenido del archivo EQBRM.DAT

21,17	N, M (no. de especies, no de K's)
1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-2,0,1,0,0,0	En el siguiente renglón se escriben los
0	coeficientes estequiométricos de cada
0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,0,0,0	reacción separados por comas, el
0	programa permite sólo 20 coeficientes por
0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-2,0,0,0	renglón, la especie número 21 se escribe
0	en el siguiente renglón
-1,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,0,0,0,0,0,0	
0	
-1,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,0,-2,0,0,0,0,0,0	
0	
-1,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0,-3,0,0,0,0,0,0	
0	
-1,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,-4,0,0,0,0,0,0	
0	
-1,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0	
0	
-1,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,2,0,0,0,0,0	
0	
-1,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,3,0,0,0,0,0	
0	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,1,0,0,0,0,0	
0	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,1,0,-1,0,0,0,0	
0	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,0,0,1,0,0,0,0,0,0	
0	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,1,0,0,-1,0,0,0,0	
0	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,1,0,0,-1,0,0,0	
0	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,1,0,0,0,0	
0,-1	
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,1,0,0,0,-1	
0	
0.02	Concentración total de ΣS
0,2,3,0,0,0,0,0,0,0,1,1,0,0,0,0,1,0,0,0	No. de átomos de las especies de ΣS
1	
0.5	Concentración total de ΣCl
0,0,0,1,2,3,4,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,1,1,0	No. de átomos de las especies de ΣCl
0	
1.64E-07	Concentración total de $[H^+]$
0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0	No. de átomos de las especies de $[H^+]$
0	
-3.64,-4.78,-4.88,2.64,3.97,3.94,3.52,-3.78	Logaritmos de las constantes de equilibrio.
-11.37,-20.76,-11.27,-6.96,-9.57,0.06,-0.25,-0.25	Se escriben 8 por renglón separados por
-0.25	comas
2,0,0,1,0,-1,-2,1,0,-1,-1,-2,-1,-1,1,1,0,0,0,0	No. de oxidación de cada especie
0	
1,1,1,1,1,1,1,1,1	Concentración de cada especie. Van 8 por
1,1,1,1,1,1,1,1,1	renglón separados por comas
1,1,1,1,1,1	Término "A" de la ec. de Debye-Hückel
0.8099	

Los resultados de la solubilidad de galena se muestran a continuación, $\text{GAMMA}(i)$ representa el coeficiente de actividad y $A(i)$ es la concentración de la especie i . A cada especie se le asignó un número, el cual se basa en la posición que ocupa en la matriz de coeficientes estequiométricos.

Especie	Coficiente de Actividad	Concentración (mol/kg)
Pb^{2+}	$\text{GAMMA}(1) = 1.404\text{D}-01$	$A(1) = 1.000\text{D}-10$
$\text{Pb}(\text{HS})_2^0$	$\text{GAMMA}(2) = 1.000\text{D}+00$	$A(2) = 1.014\text{D}-05$
$\text{PbS}(\text{H}_2\text{S})_2^0$	$\text{GAMMA}(3) = 1.000\text{D}+00$	$A(3) = 4.922\text{D}-06$
PbCl^+	$\text{GAMMA}(4) = 6.122\text{D}-01$	$A(4) = 1.000\text{D}-10$
PbCl_2^0	$\text{GAMMA}(5) = 1.000\text{D}+00$	$A(5) = 1.000\text{D}-10$
PbCl_3^-	$\text{GAMMA}(6) = 6.122\text{D}-01$	$A(6) = 1.000\text{D}-10$
PbCl_4^{2-}	$\text{GAMMA}(7) = 1.404\text{D}-01$	$A(7) = 1.000\text{D}-10$
PbOH^+	$\text{GAMMA}(8) = 6.122\text{D}-01$	$A(8) = 1.000\text{D}-10$
$\text{Pb}(\text{OH})_2^0$	$\text{GAMMA}(9) = 1.000\text{D}+00$	$A(9) = 1.000\text{D}-10$
$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$\text{GAMMA}(10) = 6.122\text{D}-01$	$A(10) = 1.000\text{D}-10$
HS^-	$\text{GAMMA}(11) = 6.122\text{D}-01$	$A(11) = 1.090\text{D}+00$
S^{2-}	$\text{GAMMA}(12) = 1.404\text{D}-01$	$A(12) = 1.274\text{D}-02$
Cl^-	$\text{GAMMA}(13) = 6.122\text{D}-01$	$A(13) = 2.608\text{D}-01$
OH^-	$\text{GAMMA}(14) = 6.122\text{D}-01$	$A(14) = 8.738\text{D}-05$
H^+	$\text{GAMMA}(15) = 6.122\text{D}-01$	$A(15) = 1.640\text{D}-07$
Na^+	$\text{GAMMA}(16) = 6.122\text{D}-01$	$A(16) = 1.376\text{D}+00$
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}^0$	$\text{GAMMA}(17) = 1.000\text{D}+00$	$A(17) = 6.111\text{D}-01$
HCl^0	$\text{GAMMA}(18) = 1.000\text{D}+00$	$A(18) = 1.396\text{D}-08$
NaCl^0	$\text{GAMMA}(19) = 1.000\text{D}+00$	$A(19) = 2.392\text{D}-01$
NaOH^0	$\text{GAMMA}(20) = 1.000\text{D}+00$	$A(20) = 8.015\text{D}-05$
NaHS^0	$\text{GAMMA}(21) = 1.000\text{D}+00$	$A(21) = 1.000\text{D}-10$

Para calcular la solubilidad de la galena es necesario sumar las concentraciones de todas las especies que contienen plomo en su fórmula, en este caso son de la $A(1)$ a la $A(10)$, la cual da $5.93\text{E}-6$ molal.

Apéndice B	Instrucciones para utilizar el programa SUPCRT92.
-----------------------	--

El programa SUPCRT92 se ejecuta desde MS DOS y enseguida se dará una breve descripción de su uso. En letra cursiva se pone la información que va solicitando el programa.

Welcome to SUPCRT92 Version 1.1

Author: James W. Johnson

Abandoned: 13 November 1991

Would you like to use the default thermodynamic database? (y/n)

Si la respuesta es sí se teclaea la letra “y”, si se desea usar una base de datos diferente se teclaea la letra “n” y después el nombre del archivo que se desea utilizar.

choose file option for specifying reaction-independent parameters:

1 = select one of three default files

2 = select an existing non-default file

3 = build a new file:

En esta instrucción se especifican los parámetros de la reacción. En la opción 1 se selecciona uno de los tres archivos que contiene el programa. En la opción 2 se puede utilizar un archivo que no esté presente en el programa y que fue definido con anterioridad. En la opción 3 se puede construir un nuevo intervalo de presión y temperatura para calcular las propiedades termodinámicas. Suponiendo que se escoge la primera opción aparece la siguiente instrucción

input solvent phase region

1 = one-phase region

2 = liq-vap saturation curve:

3 = EQ3/6 one-phase/sat grid:

La opción 1 proporciona datos de P-T en la región de una fase del agua pura. Los datos de P-T de la segunda opción son en la curva de saturación de líquido-vapor del agua. La tercera opción provee datos de P-T correspondientes a la región de la curva del agua empleada por el software EQ3/6.

choose file option for specifying reactions

1 = use an existing reaction file

2 = build a new reaction file:

Sí se escoge la opción 1 se puede entrar a un archivo ya existente. En la opción 2 se construye un archivo nuevo.

specify number of reactions to be processed:

En esta instrucción se determina el número de reacciones a procesar. El programa no puede procesar más de 8.

input title for reaction 1 of 1:

Se teclea un título para distinguir la reacción.

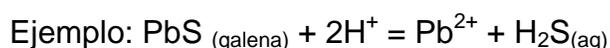
Ejemplo: Solubilidad de Galena

enter [coeff species] pairs, separated by

blanks, one pair per line, for reaction 1

(conclude with [0 done])

En esta opción se transcribe la reacción deseada en forma de matriz para que el programa la pueda leer. Los coeficientes de los productos de la reacción se escriben con números positivos y los de los reactivos con números negativos, cuando se termina de introducir esta información se concluye con un cero.



-1 GALENA

-2 H+

1 Pb+2

1 H2S,aq

0

El formato para introducir la información anterior es:

- Iones: El signo del grado de oxidación (+ o -) se escribe antes del número, ejemplo: Pb+2 y no Pb2+.
- Especies neutras: Si la especie es acuosa, después de la fórmula se escribe “,aq” y si es gaseosa se pone “,g”, ejemplo: H2S,aq y no H2S(aq) o H2S.
- Minerales: El nombre de los minerales se teclea con letras mayúsculas, ejemplo: GALENA y no galena o PbS.

Con un procesador de textos se puede consultar el archivo dprons92.dat en donde se encuentra la lista de especies disponibles para el programa.

Después de teclear 0, el programa responde con la siguiente información

reaction 1 stoichiometry:

-1.000	GALENA	PbS
-2.000	H+	H(+)
1.000	Pb+2	Pb(+2)
1.000	H2S,aq	H2S(0)

is this correct? (y/n)

En esta opción se pueden revisar y corregir los coeficientes estequiométricos y compuestos de la reacción.

would you like to save these reactions to a file (y/n)

Si se desea guardar la reacción en un archivo se teclea la letra “y” y se le asigna un nombre al archivo.

specify name for tabulated output file:

Este debe ser un nombre de archivo válido con la extensión “.dat”, el cual no exista en la carpeta SUPCRT92, ejemplo: galena.dat

specify option for x-y plot files:

logK, G, H, S, Cp, and V of reaction:

1 = do not generate plot files

2 = generate plot files in generic format

3 = generate plot files in Kaleida Graph format

La mayoría de los usuarios escoge la opción 1, si se desea información sobre las otras opciones consultar Johnson *et al.*,1992.

Finalmente aparece el siguiente mensaje:

execution in progress ...

calculating H2O properties ...

calculating properties for reaction 1 of 1 ...

... execution completed.

Cuando la ejecución se haya completado se pueden consultar los resultados en el archivo galena.dat usando un procesador de texto.