



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

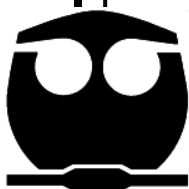
DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS DE TIERRAS
RARAS ENTRE AGUAS DE PERCOLACIÓN Y
CALCITA SECUNDARIA EN TERRENOS
KÁRSTICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICA

PRESENTA

MARÍA DEL PILAR ALIAGA CAMPUZANO



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: ALAIN QUERE THORENT

VOCAL: Profesor: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ

SECRETARIO: Profesor: JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU

1er. SUPLENTE: Profesor: ERIKA MARÍA RAMÍREZ MAYA

2° SUPLENTE: Profesor: ERNESTO SÁNCHEZ MENDOZA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM**

ASESOR DEL TEMA: JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU

SUPERVISOR TÉCNICO: ELENA LOUNEJEVA BATURINA

SUSTENTANTE: MARÍA DEL PILAR ALIAGA CAMPUZANO

“El presente es la clave del pasado”

*“Las leyes físicas, químicas y biológicas que
actúan hoy, lo han hecho también en el
pasado geológico”*

James Hutton

Padre de la geología moderna

Agradecimientos personales:

Primero que nada quiero agradecer a Dios y a mi familia por todo lo que me han dado. A mis papás y a mis hermanas Mari Fer, Marimar y Cecy por el cariño, apoyo y paciencia que me dan, por todos los momentos que hemos vivido juntos y por quererme a pesar de ser “el bicho raro de la familia”. A mis abuelos “consentidos” por tanto cariño y por darme una familia tan unida. Y, en general, a mis tíos y primos por todas las porras que siempre me echan.

Gracias a mis amigos de siempre Cucky, Juan Manuel, Roberto y Jorge por apoyarme y quererme aunque me haya alejado tanto durante la carrera. También agradezco a todos mis amigos de la Facultad de Química por tantos momentos que pasamos juntos, tareas, desveladas, exámenes, fiestas y, por supuesto, el tradicional dominó y las clases de baile. Son demasiadas las personas que marcaron mi vida durante mi estancia en la Facultad, sin embargo, he de agradecer de manera muy especial a mis amigos de primer semestre Vicky, Carlos, Otto, Chava y Tania; así como a mis amigos químicos de la 2002, a Mabel, Rudy, César, Martha, Tere y Juan Carlos.

Agradezco a mi novio, Esteban Padilla, tantos años de amistad, pláticas, uno que otro jalón de orejas, partidos de dominó y clases de salsa; pero en especial de cariño y apoyo. Gracias por acompañarme durante la desvelada en el Instituto esperando a que mis muestras de carbonatos terminaran de ser analizadas en el ICP. Gracias por tenerme la paciencia suficiente para discutir qué elemento debo utilizar como trazador en una muestra o porque los ETRP forman complejos más estables con carbonatos que los ETRL, incluso un viernes en la noche, porque no logro quitarme la idea de la cabeza.

Agradecimientos profesionales:

Agradezco a la UNAM el apoyo que me brindó para poder realizar mis estudios de licenciatura y el presente trabajo, en particular quiero agradecer a la Facultad de Química que me formó para ser la profesional que ahora soy y al Instituto de Geología por facilitarme todos los medios para la realización del proyecto. Así mismo agradezco al personal académico, técnico y administrativo de ambas entidades, que fue parte fundamental de mi formación tanto académica como humana. En especial quiero expresar mi gratitud al Dr. Helio Flores[†] de la Facultad de Química a quien mi generación recuerda con mucho aprecio y al Dr. Mario Alberto Maldonado[†] por sus observaciones durante la materia de Química Experimental Aplicada. Así como a la Q. María Eugenia Lugo por el apoyo y orientación que me dio, en el ámbito profesional, durante los últimos semestres de la licenciatura.

Al CONACYT y al PAPIIT tanto por el apoyo económico que se me concedió, como por el financiamiento otorgado durante la realización de este trabajo como parte de los proyectos "Estalagmitas cálcicas como archivos geoquímicos de cambio climático durante los últimos 50,000 años (número 44016) y "Elementos de tierras raras como trazadores de procesos hidrológicos y paleoambientales en terrenos kársticos" (clave IN112008) respectivamente.

También al municipio de Zapotitlán de Méndez por su consentimiento y apoyo para el desarrollo del trabajo de campo y, de manera muy especial, agradezco a la familia Manzano, a la familia Rojas y a todos los guías de las grutas "las Karmidas" (Grupo Xkit) todo el entusiasmo, cariño y apoyo incondicional que nos han dado.

A los integrantes del H. Jurado por el tiempo invertido en sus observaciones y comentarios para mejorar el trabajo de tesis.

Quiero agradecer a mi asesor, el Dr. Juan Pablo Bernal, por todo su apoyo, paciencia y dedicación durante todo este tiempo. Por todas esas horas frente a la computadora discutiendo mis resultados o alguna nueva idea que se nos ocurría para enriquecer el proyecto. Además, le agradezco las largas pláticas y consejos que me ha dado para crecer como persona y profesional.

Agradezco además a mi supervisora técnica, M. en C. Elena Lounejeva, por su paciencia, asesoría y tiempo en el tratamiento y análisis de las muestras, así como en la interpretación de resultados y validación del método analítico para el análisis de agua subterránea por ICP-MS. También agradezco al M. en C. Pedro Morales, a la M. en C. Edith Cienfuegos, al Q. Francisco Otero, a la M. en C. Sonia Ángeles García, a la M. en C. Kumiko Shimada y a la Dra. Lucy Mora por su colaboración en el análisis de muestras; así como a la I. Ma. Del Consuelo Macías, a la Dra. Margarita Reyes y a la Dra. Barbara M. Martiny por su apoyo en el préstamo y asesoría del microscopio óptico. Agradezco a la Dra. Leticia A. Alba por su amistad y apoyo, al Dr. Dante Morán y al I. Pedro Enrique Santillán por asesorarme en el ramo geológico y a la Dra. Lucia Capra por facilitarme el mapa geológico de Zapotitlán de Méndez. Igualmente agradezco a la Dra. Ana Luisa Carreño y a la Dra. Marisol Montellano por su apoyo durante mi estancia en el cubículo de estudiantes de Paleontología. Por último agradezco a la secretaria técnica y administrativa del Instituto, así como al personal de vigilancia que amablemente me asistió.

Finalmente agradezco a mis compañeros Sandra Briceño, Ernesto Hernández-Mendiola y Haydar Benyacub Martínez Izquierdo, al grupo de biólogos Miguel Ángel Hernández, Marisol Vega y al Dr. Juan B. Morales por todo su apoyo, ayuda, asesoría y amistad. En particular agradezco a Adriana Espino y al Dr. Ramón Espinasa por la elaboración del mapa topográfico de la gruta “Las Karmidas” realizado para el enriquecimiento del presente trabajo.

Índice

1. Índice de abreviaturas	3
2. Introducción	5
3. Antecedentes.....	8
3.1. Calcita, roca caliza y terrenos kársticos.....	8
3.1.1. Formación de estalagmitas (espeleogénesis)	11
3.2. Los ETR como indicadores hidrogeoquímicos	14
3.2.1. Los ETR	15
3.2.2. Normalización con condritas o NASC.....	16
3.2.3. La anomalía de Ce y Eu	17
3.2.4. ETR en disolución	18
3.2.5. ETR en rocas sedimentarias	20
3.3. Zapotitlán de Méndez	20
3.3.1. Geografía física	21
3.3.2. Geología.....	27
3.4. Gruta las Karmidas.....	27
4. Hipótesis.....	30
5. Objetivos.....	31
5.1. Objetivos particulares	31
6. Metodología.....	32
6.1. Espeleogénesis experimental <i>in-situ</i> (EEis).....	32
6.2. Colecta de muestras.....	34
6.2.1. Agua	34
6.2.2. Calcita secundaria neoformada	37
6.3. Medición E/Ca en aguas y calcita secundaria por USN-ICP-MS.....	40
6.3.1. Análisis de muestras de agua y calcita secundaria	44
6.3.2. Validación del método analítico	48
7. Resultados y discusión	52
7.1. Parámetros fisicoquímicos de la cueva	52
7.2. Espeleogénesis experimental <i>in situ</i>	55

7.3.	Relación E/Ca en agua de percolación y estancada	60
7.4.	Relación E/Ca en calcita secundaria neoformada	67
7.5.	Distribución ETR entre agua y calcita.....	76
7.5.1.	Verificación de condiciones de equilibrio.....	76
7.5.2.	Coeficientes de distribución ETR/CA.....	80
8.	Conclusiones	83
	Apéndice II. Preparación de estándar y solución control	86
	Apéndice III. Tablas de resultados.....	88
	Apéndice IV. Equilibrio en disolución para el sistema ETR-OH-HCO ₃ -CO ₃	106
	Apéndice V. Índice de Saturación de Langelier (ISL).....	112
10.	Referencias	113

1. Índice de abreviaturas

- **%HR:** humedad relativa (%HR)
- **%RSD:** desviación estándar relativa
- **(ETR/Ca)_N:** relación elemento calcio normalizado a condrita
- **AAS:** Absorción Atómica
- **CN:** nebulizador concéntrico
- **D_E:** coeficiente de distribución sólido-líquido de un elemento
- **E/Ca:** relación elemento calcio. En este trabajo E = Mg, Sr, ETR
- **EE_{is}:** espeleogénesis experimental *in-situ*
- **ET:** elementos traza. En este trabajo Ba, Mg, Sr y ETR
- **ETR:** elementos de tierras raras
- **ETRL:** ETR ligeros
- **ETR_N:** normalizado a condrita
- **ETRP:** ETR pesados
- **ICP-MS:** Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
- **IGLUNAM:** Instituto de Geología, UNAM
- **ISL:** índices de saturación de Langelier
- **LabQUP:** Laboratorio de Química Ultrapura del Instituto de Geología, UNAM
- **LDC:** límite de cuantificación del método

- **LDD:** límite de detección del método
- **MO⁺:** especie iónica compuesta de un elemento M y oxígeno formado dentro del ICP
- **NASC:** composición de las lutitas de Norte América (North America Shale Composite)
- **SOL-P:** estándar gravimétrico de Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca y ETR/Ca.
- **T:** Temperatura (°C)
- **USN:** nebulizador ultrasónico
- **IGLES-36:** estándar “in house” preparado a partir de CaCO₃ molido proveniente de una estalagmita

2. Introducción

La Tierra ha mantenido registros de climas pasados, o paleoclimas, de diferentes maneras, por ejemplo, los sedimentos y los fósiles depositados hace millones de años proporcionan información de las condiciones ambientales antiguas.

Recientemente se ha optado por utilizar estalagmitas como archivos paleoclimáticos de alta confiabilidad, dado a que este tipo de formaciones se encuentran protegidas contra posibles procesos diagenéticos (intemperismo, erosión, etc.), por encontrarse en el interior de cuevas. Por lo que son considerados los archivos paleoclimáticos de mayor confiabilidad.

Las estalagmitas son formaciones de calcita secundaria que crecen dentro de cuevas localizadas en terrenos kársticos (terrenos con abundancia en rocas compuestas principalmente de calcita, CaCO_3). Crecen debido a la filtración de agua meteórica y posterior precipitación de CaCO_3 por degasificación de CO_2 o evaporación de H_2O en el interior de la cueva. Asimismo, debido a su desarrollo vertical, presenta una estratigrafía cronológicamente ordenada, lo que les confiere un valor alto como archivos paleoclimáticos (Sasowsky y Mylroie, 2004; Verheyden, 2004; Mickler *et al.*, 2006).

Se ha demostrado que la composición de ET en las estalagmitas es un reflejo de la composición elemental del agua subterránea de la cual precipitó (Roberts *et al.*, 1998; Dreybrodt, 2008), que a su vez puede responder a diversos factores ambientales, tales como la disponibilidad de humedad en el suelo y la atmósfera (Fairchild *et al.*, 2006). Bajo estas condiciones, las estalagmitas pueden servir como indicadores de condiciones paleohidrológicas, e incluso aportar información a escala anual sobre cambios hidrológicos recientes, tales como cambios en la fuente, cantidad y temporalidad de la precipitación pluvial (Roberts *et al.*, 1998). Sin embargo, estudios recientes, han recalcado la necesidad de calibrar la respuesta de los distintos indicadores paleohidrológicos a partir del

comportamiento actual de éstos, de manera que el estudio de la variación estacional moderna en la composición de agua de percolación y la calcita precipitada de ella, permitan interpretar las variaciones observadas en las estalagmitas (Fairchild *et al.*, 2006; Dreybrodt, 2008).

Entre los ET más utilizados en geoquímica se encuentran los elementos de tierras raras (ETR) debido a que son transportados por los sedimentos reflejando la composición química de su origen (Rollinson, 1993). Además, todos los ETR tienen propiedades químicas y físicas muy similares entre sí, sin embargo, la contracción lantánida (pequeña disminución del radio iónico en función del número atómico, Z), les confiere un comportamiento químico congruente con Z y, por lo tanto, predecible. Comúnmente son utilizados en el estudio de procesos petrogénéticos, ya que los procesos de fraccionamiento de los ETR dan información vital sobre la génesis de la roca y los procesos petrológicos involucrados. De tal modo, la interpretación del comportamiento de los ETR en espeleotemas como indicadores hidrogeológicos está directamente relacionada con la composición de ETR en el agua de percolación. Sin embargo, poco se sabe del comportamiento de los ETR y su aplicación como trazadores hidrogeológicos en espeleotemas debido a que la mayoría de los estudios de la composición de la calcita neoformada y del agua de filtración de la cual precipitó que se han enfocado en isótopos estables (Mickler *et al.*, 2006), o elementos mayoritarios, como Mg, Sr y Ba (Fairchild *et al.*, 2000; Huang y Fairchild, 2001).

Basado en esta información, se ha estado realizando una EE*is* en la cueva de las Karmidas, Puebla, durante los últimos 15 meses. Con la finalidad de conocer posibles variaciones estacionales, tanto en la cantidad de calcita precipitada como de la distribución de los ETR, La EE*is* consta de la colecta periódica de calcita neoformada en una superficie controlada, y del agua de la cual precipitó, Se colocaron dos vidrios, uno horizontal y otro vertical, bajo el goteo de dos “popotes” cada uno. Mediante visitas trimestrales se realizaron muestreos de agua y calcita neoformada sobre los vidrios. Asimismo se monitoreó en cada vista la temperatura, la %HR y la concentración de CO₂, así como diversos

parámetros fisicoquímicos en el agua, tales como pH, alcalinidad del agua estancada y, ocasionalmente, conductividad eléctrica, así como la frecuencia del goteo. Una vez en las instalaciones de IGLUNAM, las muestras de agua fueron analizadas por AAS para establecer la concentración de Ca^{2+} en disolución. Finalmente las muestras de calcita neoformada y agua se analizaron por ICP-MS con la finalidad de conocer las relaciones E/Ca y poder determinar la distribución de los ETR entre ambas fases.

Así se cuenta con un amplio registro estacional del comportamiento de los ETR lo cual permitirá comparar esta información con la de una estalagmita colectada dentro de la misma cueva con el fin de relacionar la variación de los ETR a posibles procesos paleohidrogeológicos.

3. Antecedentes

3.1. Calcita, roca caliza y terrenos kársticos

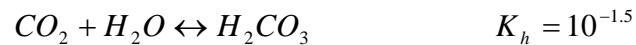
La calcita (CaCO_3) pertenece al grupo de los carbonatos (CO_3^{2-}). Su sistema cristalino es el trigonal. Presenta cristales romboédricos, escalenoédricos o prismáticos, frecuentemente solidificados o maclados, de coloración bastante variable (incolores, blancos, rojos, verdes, amarillos, etc.).

La calcita, es un mineral semiduro (tercero de la escala de Mohs), ligero, con exfoliación fácil y perfecta según las caras del romboedro y con posibilidad de producir polimaclas debido a la presión; transparente con brillo vítreo, iridiscente según las direcciones del cristal, traslúcido u opaco; polvo de color blanco. Presenta variedades fluorescentes a las radiaciones ultravioletas (con la emisión de luz roja, amarilla, rosa o azulada) y frecuentemente es muy termoluminiscente. Es soluble en HCl_{dil} frío, con intensa efervescencia; no funde pero se disocia a la elevada temperatura alcanzada mediante un mechero de Bunsen, produciendo CaO y CO_2 . Puede contener en solución sólida distintos cationes, como por ejemplo Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} a cuya presencia corresponden las variedades ferrocalcita (FeCO_3), manganocalcita (MnCO_3), estronciocalcita (SrCO_3) y calcita magnésica (MgCO_3), con características intermedias entre la de CaCO_3 y los correspondientes carbonatos puros. También existen variaciones polimórficas entre las que se encuentra la aragonita (rómboico) y la vaterita (hexagonal) las cuales, mediante calentamiento, pasan a calcita estable (Mottana *et al.*, 1980).

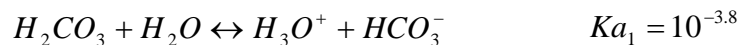
La superficie terrestre está compuesta principalmente de tres tipos de rocas; las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Las rocas sedimentarias se localizan en aquellos lugares donde los sedimentos de ríos, lagos y mares fueron enterrados debido a constante sedimentación. Estos sedimentos posteriormente se solidifican debido a las altas presiones y temperaturas en que se encuentran, o debido a procesos de diagénesis, son cementados, provocando la litificación de los sedimentos.

La roca caliza se forma a partir de depósitos de sedimentos de CaCO_3 en el suelo oceánico proveniente de fósiles de crustáceos y otros animales marinos cuyos esqueletos son ricos en carbonato de calcio. De éste modo la composición de la roca caliza varía según los fósiles que la formaron y, por consiguiente, de las condiciones ambientales bajo las cuales dichos organismos crecieron su esqueleto y/o caparazón. Además, la roca caliza nunca sedimenta pura, presenta una mezcla de calcita-dolomita donde la calcita es predominante. Las rocas calcáreas constituyen en peso el 4% de la corteza terrestre y recubren el 40% de la superficie.

En comparación con otros minerales, la calcita es sustancialmente más soluble en agua ($K_s = 10^{-8.35}$) por lo que, la exposición de rocas calizas en zonas con alta precipitación pluvial, permite la disolución del CaCO_3 , que, a largo plazo resulta en un paisaje con topografía kárstica. Lo anterior debido a facilidad con la que el ácido carbónico, H_2CO_3 se forma (Ecuación 1), por la reacción entre el agua y el CO_2 del aire para, posteriormente, formar HCO_3^- (Ecuación 2) en dichos ambientes.

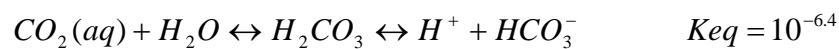


Ecuación 1. (Krauskopf y Bird, 1995)



Ecuación 2. (Roo et al., 1997)

Debido a que la concentración de H_2CO_3 en la disolución no puede ser mayor que 9.5×10^{-5} M, (Roo et al., 1997) el equilibrio de disolución del CO_2 puede expresarse de acuerdo a la Ecuación 3:



Ecuación 3. (Roo et al., 1997)

La Ecuación 4 está, por lo general, controlada por la solubilidad del CO_2 , la cual disminuye conforme la temperatura aumenta a razón de $1.3\%/^{\circ}\text{C}$ (Gillieson, 1996). A 25°C y 1 bar de presión, la solubilidad máxima del CO_2 en agua es de 0.0031 M (Krauskopf y Bird, 1995), lo que le confiere un pH ligeramente ácido al agua en equilibrio con la atmósfera.

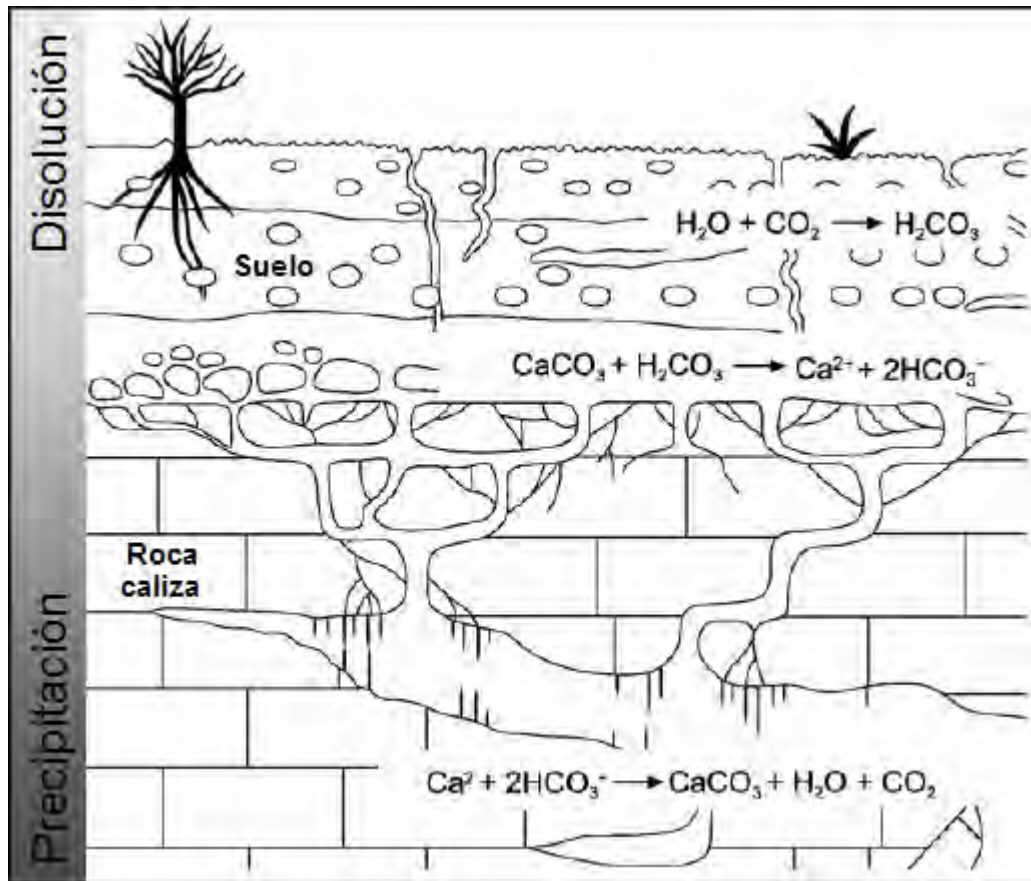


Figura 1. Disolución y precipitación del CaCO_3 en suelo kárstico. Modificado de (Fairchild *et al.*, 2006). La disolución de la roca caliza comienza con la formación del H_2CO_3 debida a la reacción del CO_2 del suelo y el agua infiltrada. Una vez formado el ácido carbónico, éste reacciona con el CaCO_3 disolviendo la roca y formando cavidades. En las cavidades formadas la concentración de CO_2 es menor que aquella en la disolución, por lo que, la disolución se desgasifica desplazando el equilibrio químico a la precipitación del CaCO_3 favoreciendo la formación de espeleotemas calcáreos.

Cuando el agua de lluvia, en equilibrio con CO₂ atmosférico, entra en contacto con suelos, ricos en CO₂, (debido a la descomposición de materia orgánica), aumenta la concentración de CO₂ en la disolución, lo que acidifica aun más el medio (primera reacción de la Figura 1).y favorece la disolución de CaCO₃ (segunda reacción de la Figura 1). Así, a mayor concentración de CO₂ atmosférico y mayor precipitación pluvial, mayor será la cantidad de H₂CO₃ en el agua y, por consiguiente, mayor será la disolución de CaCO₃ (Woo, 2005).

La formación de las cavidades (cuevas) comienza cuando el agua que fluye disuelve pequeñas acumulaciones de sales tales como el NaCl (halita), restos del pasado marino de la roca caliza, creando pequeñas cavidades donde el agua saturada en calcita puede comenzar a liberar CO₂, y precipitar o continuar con los procesos de disolución, ensanchando cada vez más las cavidades (Gillieson, 1996). En el momento en que éstas entran en contacto con la atmósfera, la presión parcial de CO₂ en su interior disminuye, favoreciendo la precipitación de calcita por degasificación (tercera reacción en Figura 1).

3.1.1. Formación de estalagmitas (espeleogénesis)

Una vez disuelto el CaCO₃ el agua se encuentra saturada en calcita de acuerdo al siguiente equilibrio (Ecuación 4):



Ecuación 4. (Krauskopf y Bird, 1995)

Lo anterior implica que al ingresar a la cueva el agua saturada, ésta puede degasificarse y perder el CO₂ disuelto, dado que la presión parcial del CO₂ en el interior de la cueva es, por lo general, menor a la del agua filtrada. La degasificación genera que el equilibrio de la Ecuación 4 se desplace a la formación de productos y precipite la calcita o aragonita. Por lo tanto, cuanto

mayor sea la concentración de CO_2 en el agua percolada, mayor será el CaCO_3 precipitado (Figura 2).

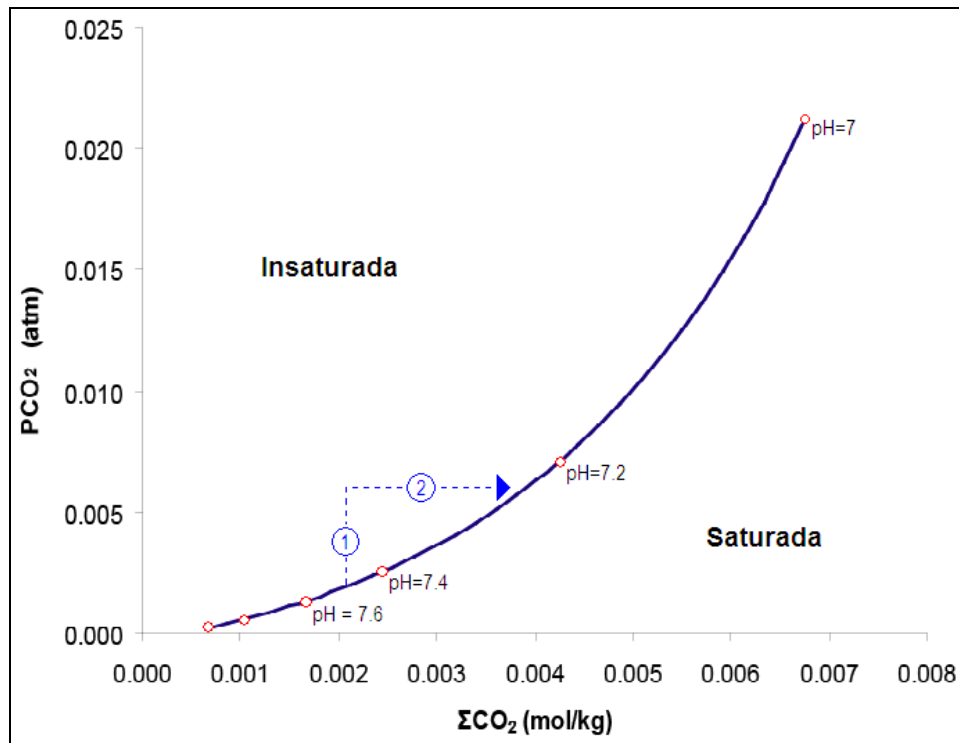


Figura 2. Efecto del cambio de la presión del CO_2 (PCO_2) en la disolución y precipitación de los carbonatos (ΣCO_2). La curva representa la PCO_2 atmosférico alrededor de una solución saturada en CaCO_3 en función de la concentración total de CO_2 . 1) La PCO_2 aumenta. 2) Disolución del CaCO_3 debido a la reacción con el agua acidificada por el incremento de CO_2 . El efecto inverso ocurriría (precipitación de CaCO_3) si la PCO_2 decrece en lugar de aumentar. Gráfico modificado de (Albarède, 2003).

Otro proceso importante en la precipitación del CaCO_3 secundario (CaCO_3 recristalizado) es la evaporación del H_2O . De manera similar a la degasificación del CO_2 , la calcita también puede precipitar por evaporación de agua (Ecuación 4). Por lo tanto, factores ambientales, tales como $p\text{CO}_2$, la %HR y la temperatura en el interior de la cueva, van a regular la tasa de reprecipitación del CaCO_3 .

El flujo de agua en la roca produce diversas formaciones en el interior de la gruta. Las cuales pueden ser causadas por disolución de la caliza preexistente o por la reprecipitación del CaCO_3 arrastrado por el agua. Estas formaciones se

conocen como espeleotemas. Entre las espeleotemas cálcicas se encuentran las columnas, cortinas, cascadas, estalactitas, estalagmitas, entre otras. Sin embargo, de entre las espeleotemas las estalagmitas son las más útiles como archivos paleoclimáticos.

Las estalagmitas se forman a partir de la sedimentación y recristalización del CaCO_3 disuelto del karst y filtrado al interior de la cueva. La degasificación provoca que los sedimentos se acumulen en capas consecutivas conservando la composición elemental e isotópica del agua de la cual precipitó (Figura 3). Ésta composición a su vez puede ser el resultado de una serie de procesos químicos y físicos que reflejan las condiciones climáticas a nivel regional. De esta manera, resulta de vital importancia poder elucidar cuáles son los principales procesos que controlan la composición química e isotópica de la calcita, con el fin de poder interpretar las variaciones observadas a lo largo del tiempo en una estalagmita (Figura 4).

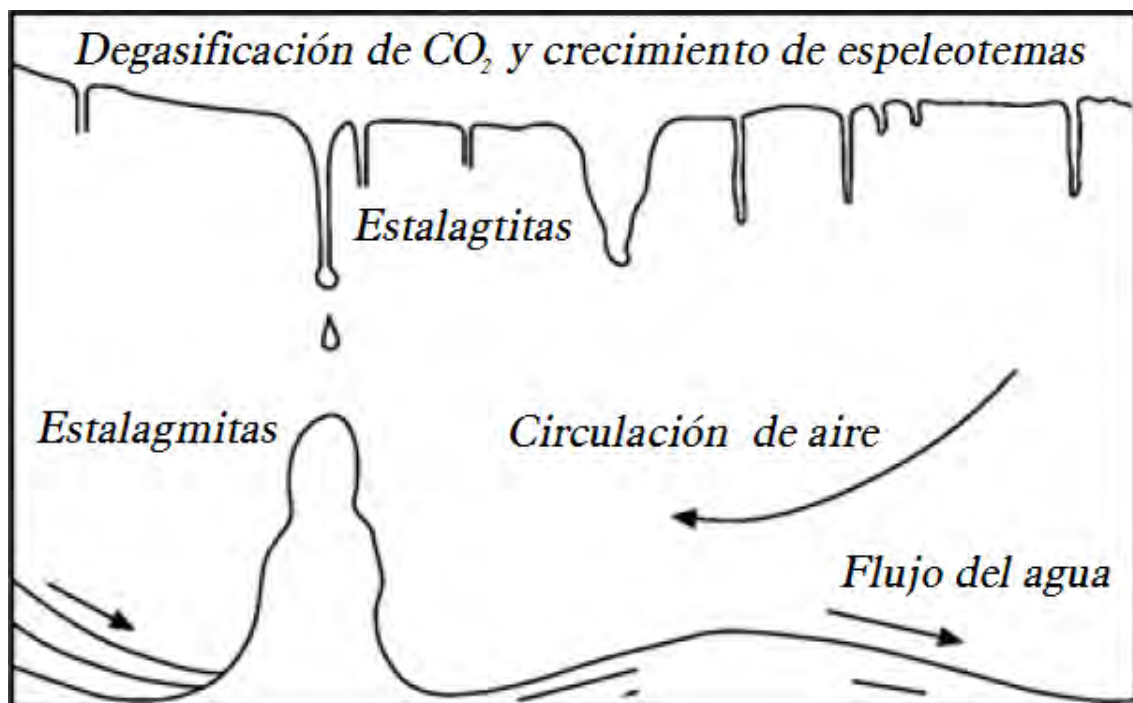


Figura 3. Espeleogénesis. Modificado de (Fairchild et al., 2006)

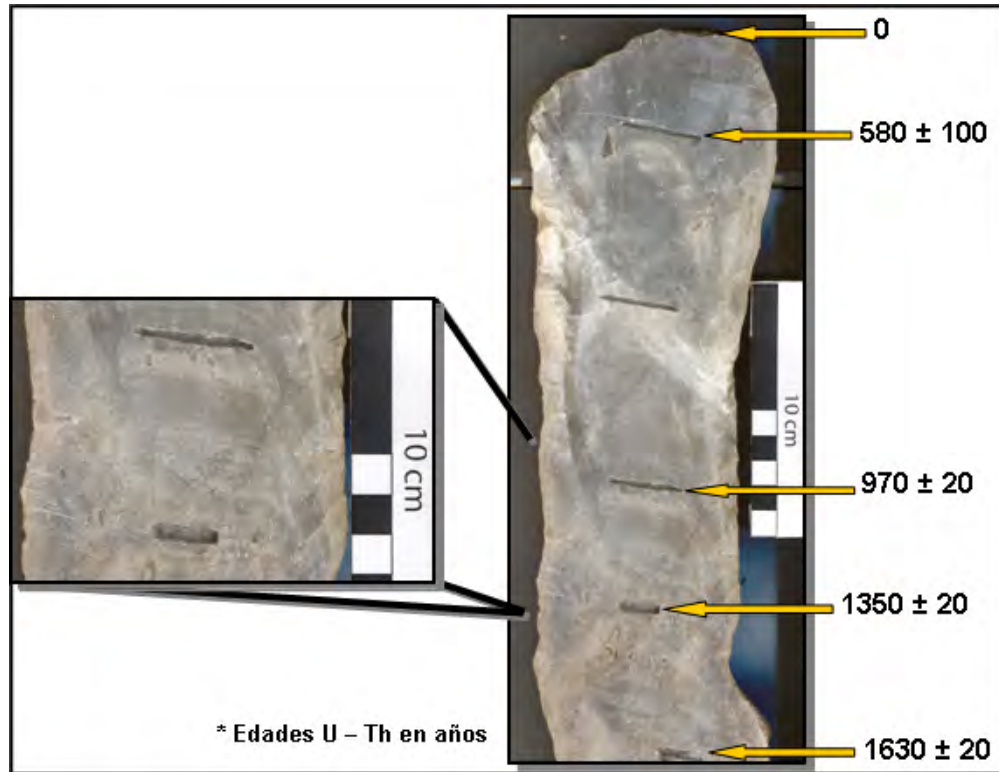


Figura 4. Estalagmita recolectada en las Karmidas (2006) y fechada por series de U-Th. El acercamiento de un trozo de la estalagmita muestra el bandeado secuencial debido a la precipitación cíclica, posiblemente anual, del CaCO_3 .

3.2. Los ETR como indicadores hidrogeoquímicos

La abundancia de los ET en agua es comúnmente utilizada como indicador de los distintos procesos en los que puede haber participado el agua como solvente o como reactivo. De esta manera, son frecuentemente utilizados para conocer determinados procesos geoquímicos de interacción fluido:roca. Entre los ET más estudiados se encuentran los ETR que, por encontrarse en bajas concentraciones (pg/g a ng/g) en aguas naturales, tiempos cortos de residencia, comportamiento geoquímico coherente con su radio iónico y su mínimo fraccionamiento durante procesos de diagénesis y metamorfismo, aportan gran información sobre los procesos de infiltración del agua, así como los procesos de interacción fluido:roca, (Rollinson, 1993).

3.2.1. Los ETR

Los ETR corresponden a los metales transicionales con número atómico entre 57 y 71, La a Lu, comúnmente referidos como “lantánidos” Tienen propiedades químicas y físicas muy similares entre sí debido a que todos forman iones estables de tamaño semejante con carga 3+. Debido a que los orbitales *s* y *p* de estos elementos son idénticos, y los electrones en los orbitales *f* no enmascaran tan eficientemente la carga del núcleo, se observa una disminución de tamaño iónico al incrementar el número atómico, fenómeno llamado contracción lantánida (Figura 5). Esta diferencia en tamaño y comportamiento se manifiesta en distintos procesos geoquímicos en donde los ETR se comportan de manera coherente con su tamaño iónico, lo que permite predecir el comportamiento geoquímico de los ETR como grupo y no de manera individual (Albarède, 2003).

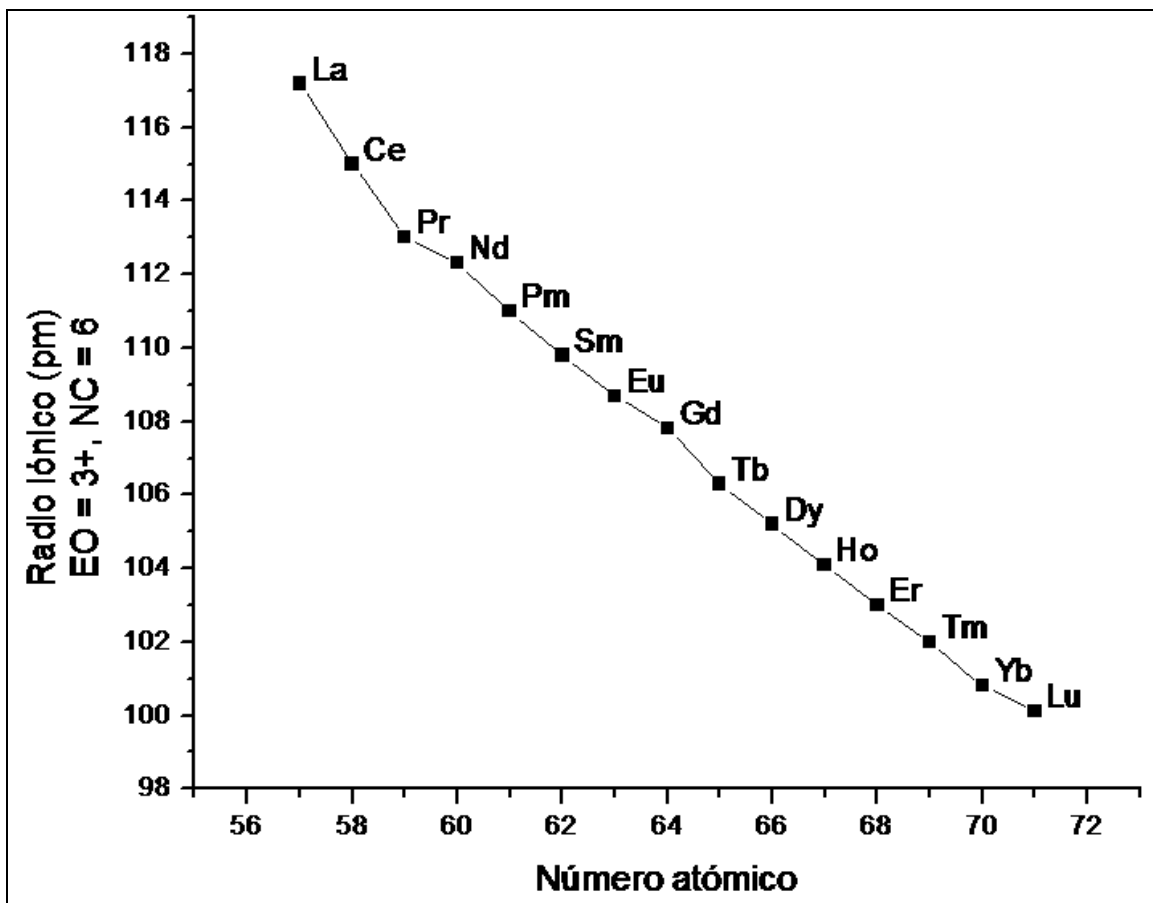


Figura 5. Relación del radio iónico de los ETR con el número atómico (Huheey, 1983).

3.2.2. Normalización con condritas o NASC

La abundancia natural de los ETR (Figura 6) en general es resultado de la estabilidad diferencial de los núcleos (efecto Oddo-Harkins): los ETR con número atómico par son más estables y, por lo tanto, más abundantes que aquellos con número atómico impar, lo que ocasiona que su abundancia en muestras naturales siga un patrón de zig-zag, o “dientes de sierra” (Rollinson, 1993). Con el fin de poder identificar diferencias en el comportamiento entre los ETR, resultado del transporte preferencial o selectivo de alguna ETR con respecto a otra, fraccionamiento, las concentraciones de ETR son, generalmente, normalizadas a un estándar de referencia, el cual comúnmente corresponde a los valores de ETR encontrados en condritas (meteoritos). Estas últimas se utilizan debido a que se cree que son muestras representativas del material primordial de la Tierra (McDonough y Sun, 1995).

Debido a que las condritas muestran el mismo patrón de “dientes de sierra” que presentan las muestras naturales, la normalización con condritas tiene dos objetivos: eliminar la variación de abundancias entre elementos con número atómico par e impar, y permitir la identificación del fraccionamiento relativo a condritas de los ETR en la muestra y entre sí. Los ETR_N generalmente se presentan en diagramas Masuda-Coryell los cuales tabulan los valores de concentración normalizados a condritas (expresados en logaritmo base 10) vs número atómico.

Además de condritas, comúnmente se utilizan rocas o sedimentos para normalizar la concentración de los ETR en muestras. Esto se debe a que la concentración de varios elementos en las rocas sedimentarias de la plataforma continental alrededor del mundo es similar, por tal motivo es posible utilizar la concentración promedio de las rocas sedimentarias como referencia. Entre los sedimentos de referencia frecuentemente utilizados se encuentra el NASC. El uso de rocas sedimentarias como NASC supone que el fraccionamiento de los

ETR que se produjo en la formación de las rocas ígneas se elimina debido a la homogenización de los suelos causada por el intemperismo.

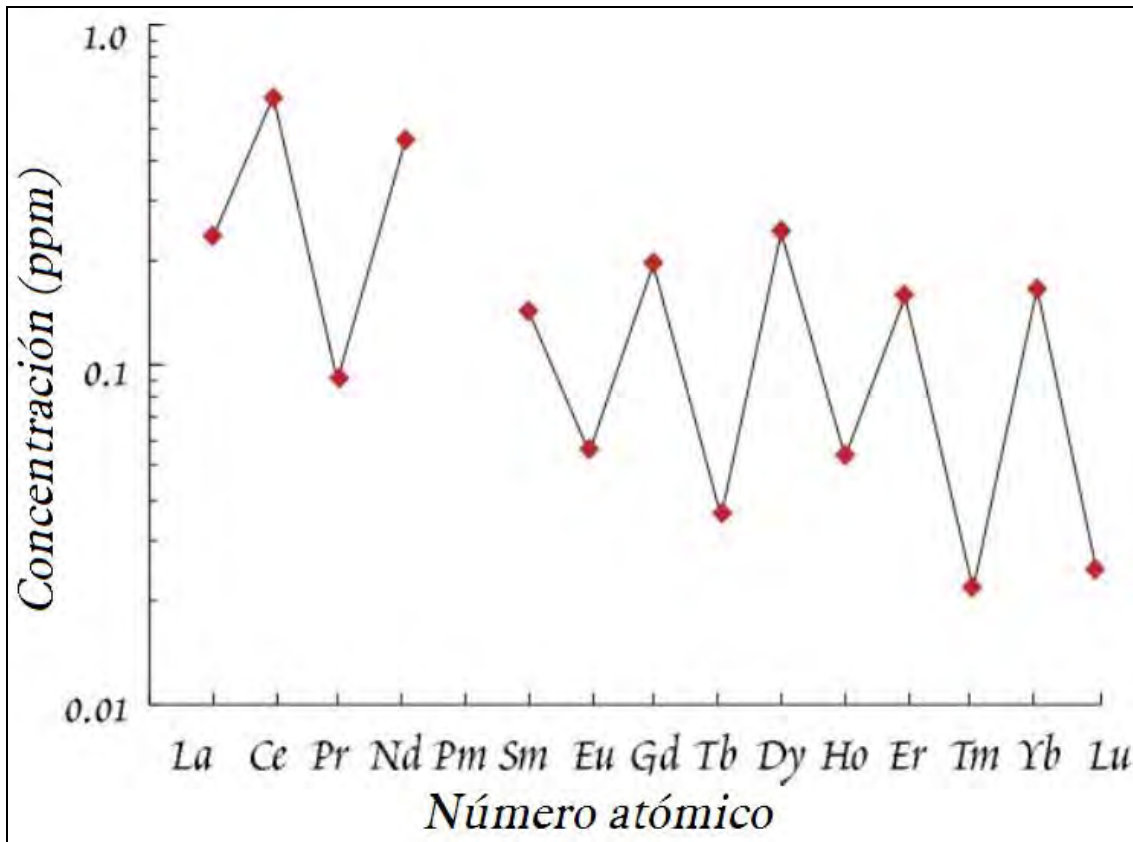


Figura 6. Concentración de los ETR (escala logarítmica) en la condrita meteórica carbonatada de Orgueil. Gráfico modificado de (White, 2005).

En comparación con las condritas, NASC, contiene 100 veces más ETRL y alrededor de 10 veces más ETRP, así como una ligera anomalía de Eu negativa (Rollinson, 1993). El normalizar respecto a NASC es indicativo de que tan común es un sedimento y el enriquecimiento o empobrecimiento de algún ETR en comparación al resto de los sedimentos.

3.2.3. La anomalía de Ce y Eu

Frecuentemente el Ce_N y el Eu_N no siguen el comportamiento de los demás ETR en los diagramas Masuda-Coryell debido a que estos elementos pueden presentar, además del estado de oxidación 3+, un estado de oxidación 4+ y 2+ respectivamente; lo que les confiere una particular importancia geológica. Puesto que el comportamiento del Ce y el Eu es diferente al del resto de los ETR se puede observar una anomalía de Ce y/o Eu.

Las anomalías de Ce (Figura 7) y Eu pueden ser positivas o negativas según la concentración que presente el elemento respecto a la tendencia de los demás ETR. De tal modo, si el metal presenta una concentración mayor que la que correspondería para el M^{3+} según la tendencia de los ETR, se tendría una anomalía del metal positiva y, si se encuentra empobrecido respecto a los demás sería una anomalía negativa. Así mismo, la magnitud de la anomalía se puede cuantificar determinando la diferencia entre la concentración del metal real y la calculada a partir de la extrapolación de los ETR vecinos al metal (por ejemplo para el Ce se promedian los valores de La y Pr).

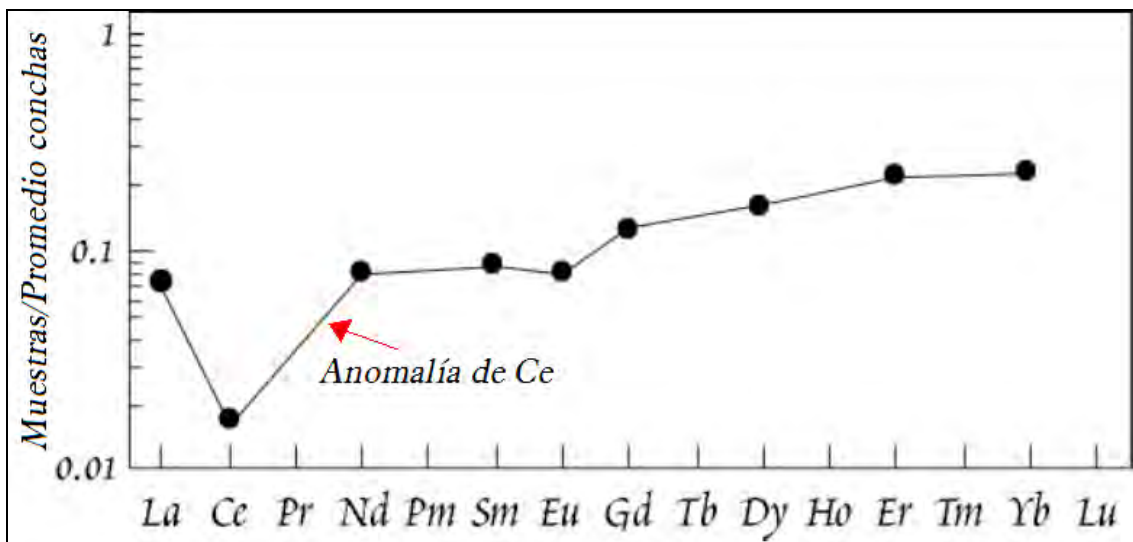


Figura 7. ETR normalizados con lutitas marinas, la tendencia de los ETR permite distinguir la anomalía de Ce debido a la presencia de Ce^{4+} . Gráfico modificado de (White, 2005).

3.2.4. ETR en disolución

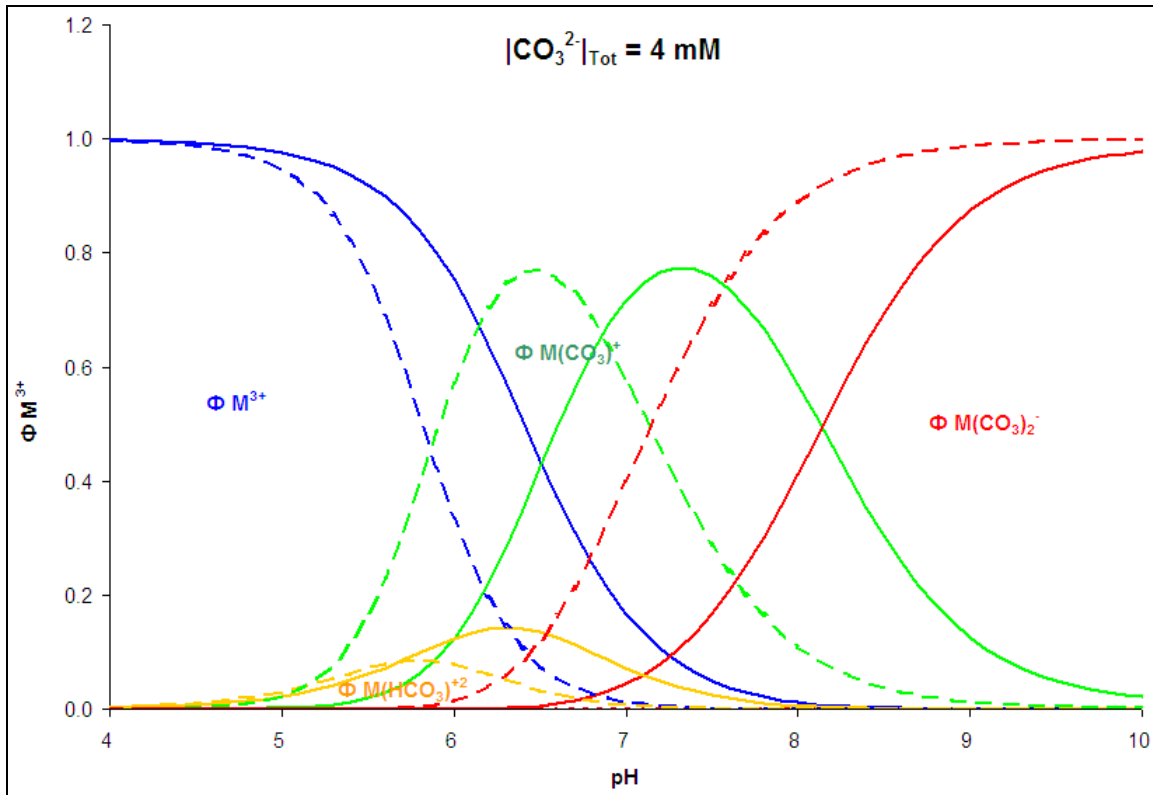


Figura 8. Diagrama de variación de especies carbonatadas del tipo: M^{3+} , $M(CO_3)^+$, $M(CO_3)_2^-$ y $M(HCO_3)^{2+}$ donde $M=ETR$ y $[CO_3^{2-}]_{Tot}=4\text{ mM}$ (Apéndice IV). La $[CO_3^{2-}]_{Tot}=4\text{ mM}$ y la F.I.=0.005 se estableció calculando el promedio de las mediciones de $[CO_3^{2-}]$ en campo del agua estancada (Apéndice III, Tabla 10). Las líneas continuas representan la formación de complejos carbonatados con La^{3+} y las punteadas aquellas con Lu^{3+} . Constantes de formación (Ribbe, 1989; Luo y Byrne, 2004).

Los ETR^{3+} pueden formar diversos complejos en una disolución saturada en $CaCO_3$ (Apéndice IV), entre los cuales se encuentran los complejos: $M(OH)^{2+}$, $M(OH)_2^+$, $M(OH)_3$, $M(OH)_4^-$, $M(CO_3)^+$, $M(CO_3)_2^{2-}$ y $M(HCO_3)^{2+}$ donde $M = ETR$ (Ribbe, 1989; Luo y Byrne, 2004). La estabilidad de los complejos varía significativamente, siendo los complejos carbonatados más estables que los hidroxilados, que son prácticamente inexistentes en el rango $4 < pH < 10$ (Figura 8). Por otra parte, la estabilidad de los complejos de $ETR-CO_3$ depende del metal que forme el complejo. Debido a que la contracción lantánida genera una

disminución periódica del radio iónico (Figura 5), la carga nuclear efectiva de los ETR incrementa significativamente al aumentar el número atómico. Lo anterior tiene como consecuencia que la estabilidad de especies del tipo $M(\text{CO}_3)^+$, $M(\text{CO}_3)_2^-$ y $M(\text{HCO}_3)^{2+}$ en la disolución este ligada al radio iónico, ya que se favorece la interacción electrostática ETR- CO_3 . Como se observa en la Figura 8, a un pH semejante al observado en agua de filtración en cuevas (p.ej. 7.5) los complejos ETRL- CO_3 serán menos abundantes que los ETRP, cuyos complejos mono y di carbonatados serán más abundantes que los de ETRL.

3.2.5. ETR en rocas sedimentarias

Los carbonatos son rocas sedimentarias que pueden ser disueltas en presencia de agua meteórica levemente acidificada. Sin embargo, puesto que los ETR son más compatibles con la fase sólida en comparación al agua (Taylor y McLennan, 1985), cuando el carbonato disuelto vuelve a precipitar los ETR se depositan en el CaCO_3 secundario. Sin embargo, el volumen de agua puede variar según las condiciones climáticas y consigo la cantidad de CaCO_3 disuelto y reprecipitado. De tal modo, la concentración de ETR en el CaCO_3 neoformado puede variar según la cantidad de agua que haya presente en el momento en que el CaCO_3 precipitó. Por lo que, al estudiar la química del CaCO_3 secundario se puede conocer las condiciones hidrogeológicas en las que cristalizó así como los orígenes de los sedimentos.

3.3. Zapotitlán de Méndez

El nombre de Zapotitlán proviene del Náhuatl, "tzapotl", zapote, y "titlan", que significa entre; así que Zapotitlán quiere decir "entre los zapotes". El municipio se localiza en la parte Norte del Estado de Puebla entre los paralelos $19^\circ 58' 10''$ y $20^\circ 01' 36''$ de latitud Norte y los meridianos $97^\circ 38' 36''$ y $97^\circ 44' 24''$ de longitud Occidental (Figura 9) ocupando una superficie de 35.72 km^2 .

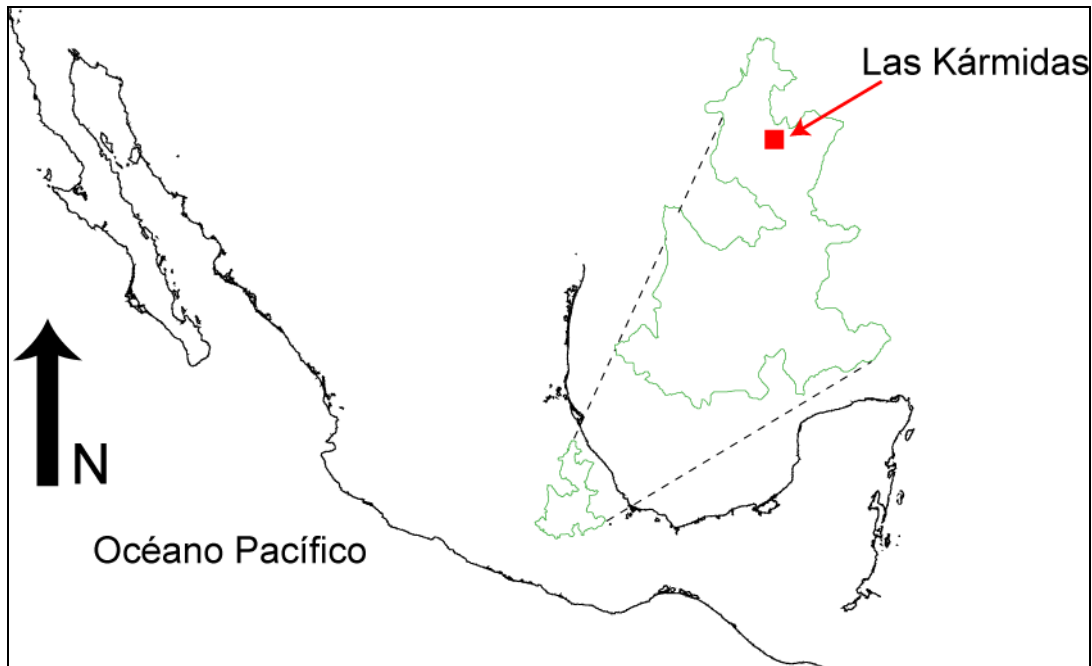


Figura 9. Localización de Las Kármidas, Zapotitlán de Méndez, Puebla.

3.3.1. Geografía física

El estado de Puebla presenta gran importancia económica debido a su posición geográfica, a su creciente industrialización y a su desarrollo agropecuario. Uno de los factores vitales para este desarrollo ha sido la presencia de cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos. La disposición del territorio ha ocasionado que la mayoría de sus corrientes sean las formadoras de los ríos más importantes de Veracruz y Oaxaca. (COREMI, 1995).

El poblado de Zapotitlán de Méndez (Figura 10) se localiza dentro de la cuenca del río Tecolutla y es cruzado por el río Zempoala que recorre de Este a Oeste la población, recibiendo a su paso numerosos arroyos intermitentes.



Figura 10. Poblado de Zapotitlán de Méndez, Puebla.

Orográficamente, el municipio pertenece a 2 regiones morfológicas: la porción central y norte, al declive del Golfo y la porción sur a la Sierra Norte. La Sierra Norte o Sierra de Puebla está formada por sierras más o menos individuales paralelas y comprimidas las unas contra las otras y que suelen formar Altiplanicies intermontañas que aparecen frecuentemente escalonadas hacia la costa; en tanto que el declive del Golfo es el norte de la Sierra Norte hacia la llanura costera del Golfo de México y que se caracteriza por sus numerosas chimeneas volcánicas y lomas aisladas. La principal característica orográfica que presenta es la planicie intermontaña que se localiza en la parte central, la cual presenta una altura de 800 metros sobre el nivel del mar asentándose en ella las poblaciones de Zapotitlán y Nanacatlán.



Figura 11. Río Zempoala y vegetación aledaña en Zapotitlán de Méndez (Julio 2008). Foto tomada desde el puente que atraviesa el río uniendo la cueva las Karmidas con el poblado.



Figura 12. Vista del cerro donde se encuentra la gruta las Karmidas (Marzo 2008). Foto tomada desde el puente que atraviesa el río uniendo la cueva las Karmidas con el poblado.

La Figura 13 muestra la precipitación mensual promedio registrada en la estación de la ciudad de Veracruz, para el periodo de 1962-1988 (IAEA, 2004).

La estación de Veracruz es una de las más cercanas a Zapotitlán de Méndez por lo que el registro es representativo para la región.

El municipio de Zapotitlán de Méndez se localiza en la transición de los climas templados de la Sierra Norte, y los cálidos del declive de Golfo; presentando así un clima semicálido húmedo con lluvias todo el año (Figura 14) y una precipitación anual promedio de entre 2000 a 3000 mm (Figura 15) debido a la acción de los vientos húmedos del mar. Sin embargo, el clima varía estacionalmente debido al cambio en la precipitación promedio mensual (Figura 11 y Figura 12).

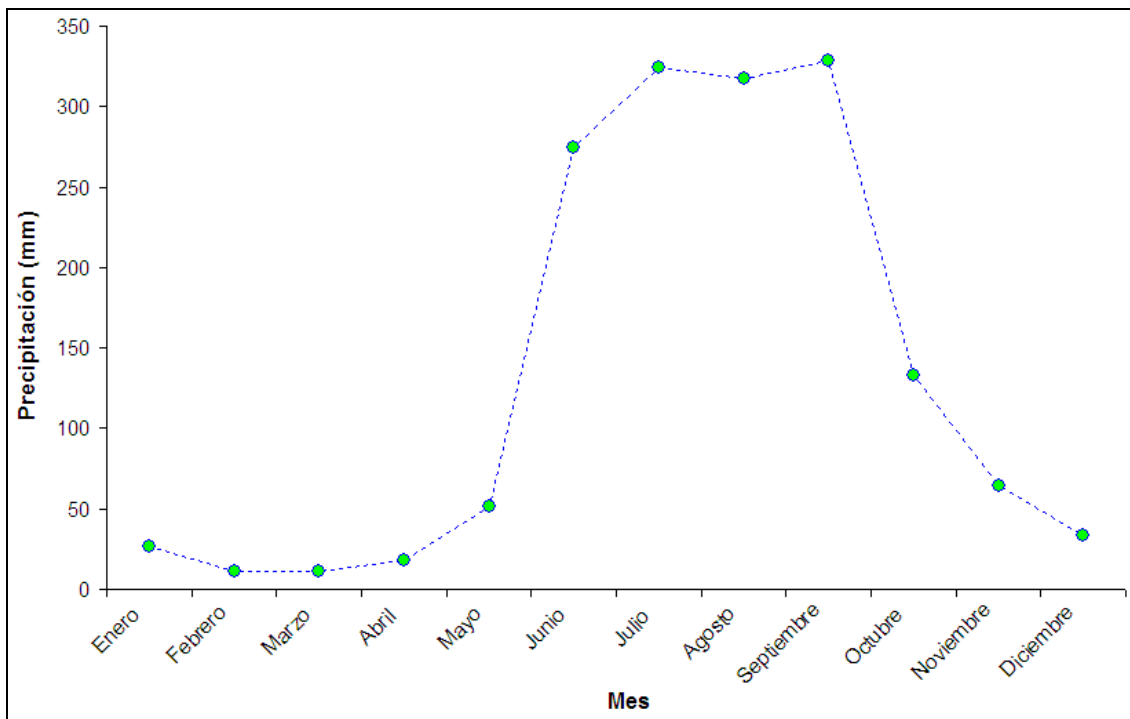


Figura 13. Precipitación promedio mensual para el periodo de 1962-1988 registrada de la estación de la ciudad de Veracruz (19°12' N, 96°7'48'' W), (IAEA, 2004).

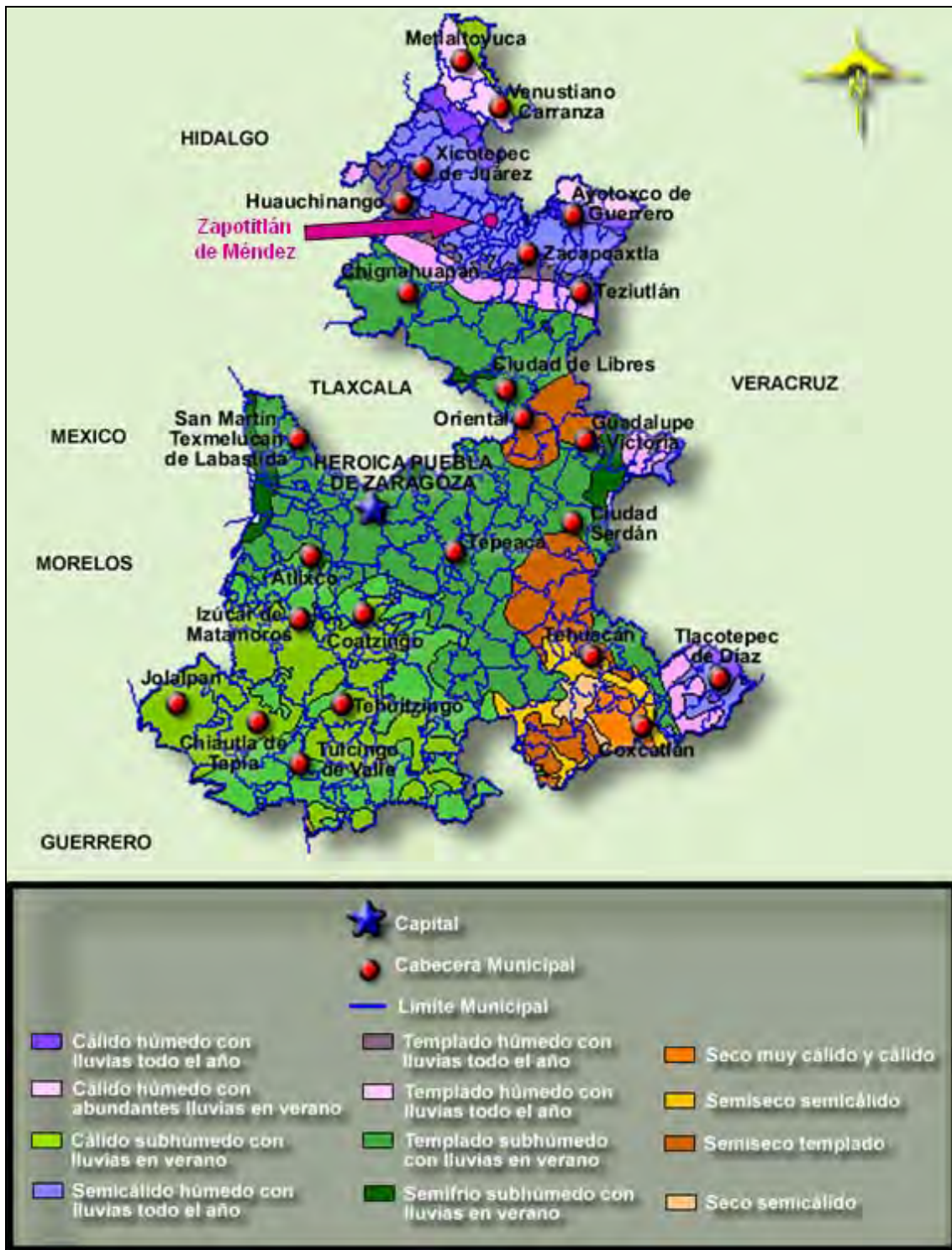


Figura 14. Clima del estado de Puebla. Modificado de (INEGI, 2008).

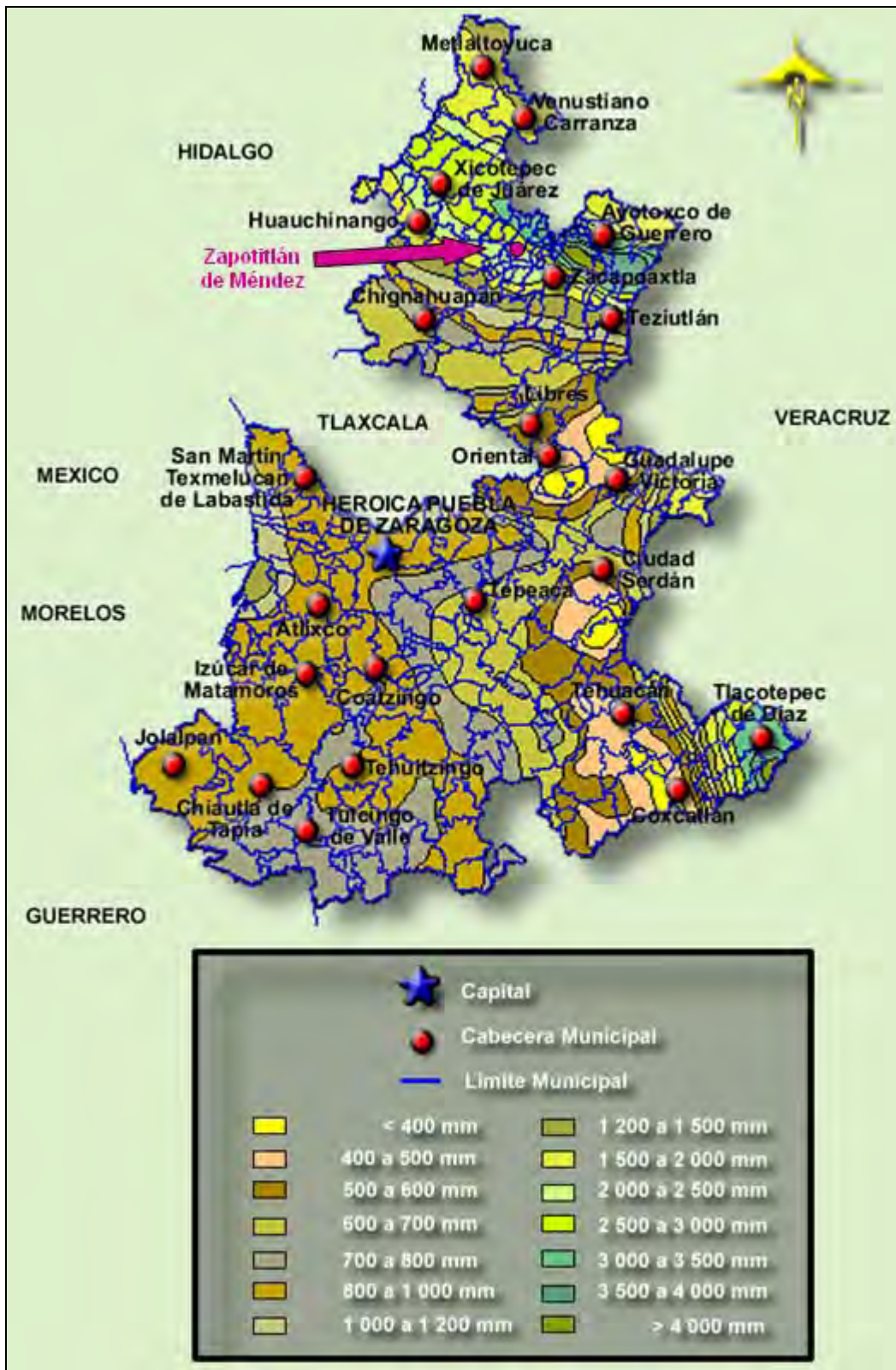


Figura 15. Precipitación anual del estado de Puebla. Modificado de (INEGI, 2008).

3.3.2. Geología

Las regiones montañosas se distinguen por presentar una geología muy diversa debido a los abundantes plegamientos que sufre la corteza terrestre al momento de colisionar dos placas tectónicas. Estos dobleces que sufre la corteza provocan que el suelo que se encontraba en estratos horizontales, se incline exhibiendo así suelos preexistentes con edades y composiciones diferentes unos de otros. Posteriormente la erosión modifica el relieve y el nuevo suelo hace menos evidente la variación composicional, sin embargo, estudios recientes (Capra *et al.*, 2003; Hernández, En revisión) han determinado que en las regiones cercanas a Zapotitlán afloran diversas formaciones geológicas (Figura 16) las cuales se distinguen por la presencia de roca caliza, lutita (rocas formadas de materia orgánica), y pedernal (SiO_2 amorfo) según el periodo en que el suelo expuesto fue formado. Del suelo mesozoico se distinguen dos periodos el Triásico-Jurásico Medio conformado por las formaciones de: Huayacocotla (Jhx), Cahuasas (Jcs), Tepéxic (Jtx), Santiago (Jsg), Tamán (Jt) y Pimienta (Jp) y el Jurásico Medio-Cretácico Superior que se muestra en las formaciones: Tamaulipas Inferior (Kti), Tamaulipas Superior (Kts) y Agua Nueva (Oomori *et al.*). Mientras que el Cenozoico, Terciario, se manifiesta en la presencia de rocas intrusivas, depósitos piroclásticos y depósitos de caída de ceniza.

3.4. Gruta las Karmidas

Las Karmidas se localizan sobre la formación Cahuasas ($20^{\circ} 0'21.34''\text{N}$, $97^{\circ}42'52.93''\text{O}$; Figura 16) la cual está constituida por una alternancia de lutitas de color gris verdoso, limolitas (Fe_2O_3) café rojizo y areniscas de color gris claro y gris verdoso, que intemperizan a café rojizo y amarillo. Sin embargo, las formaciones Tepéxic, Santiago, Tamán y Pimienta que rodean a la formación Cahuasas son ricas en calcita por lo que, al encontrarse la gruta en una

depresión del terreno, el relieve provoca que el agua arrastre el CaCO_3 disuelto, material volcánico y demás sedimentos de la parte superior de las montañas al interior de la cueva. Este CaCO_3 posteriormente recristaliza en las paredes y espeleotemas de la cueva.

La geología interna de la cueva muestra que, en su mayoría, las paredes están formadas por ceniza volcánica consolidada por la recristalización del CaCO_3 a excepción del fondo derecho, nombrado “Derecha Laguna” (Figura 17), donde se aprecian paredes formadas por conglomerado rico en rocas ígneas. Además, se ubican en diversos puntos de la cueva acumulaciones de rocas ígneas y carbonatadas en su mayoría arrastradas y recubiertas de CaCO_3 recristalizado, así como un gran derrumbe en el costado derecho de “la bóveda”. La bóveda es un gran salón, con gran cantidad de formaciones, que une a los distintos ramales de la cueva con la entrada de la gruta. Es ahí, donde se puede apreciar el crecimiento del manantial que fluye por gran parte de la cueva hasta salir de ella por la entrada de la gruta.



Figura 16. Mapa geológico de Zapotitlán de Méndez y alrededores. El mapa muestra las formaciones que afloran en las regiones aledañas a la zona de estudio: Huayacocotla (Jhx), Cahuasas (Jcs), Tepéxic (Jtx), Santiago (Jsg), Tamán (Jt), Pimienta (Jp), Tamaulipas Inferior (Kti), Tamaulipas Superior (Kts), Agua Nueva (Oomori *et al.*) y depósitos de material volcánico; así como la localización de las Karmidas. Mapa modificado de (Hernández, En revisión).

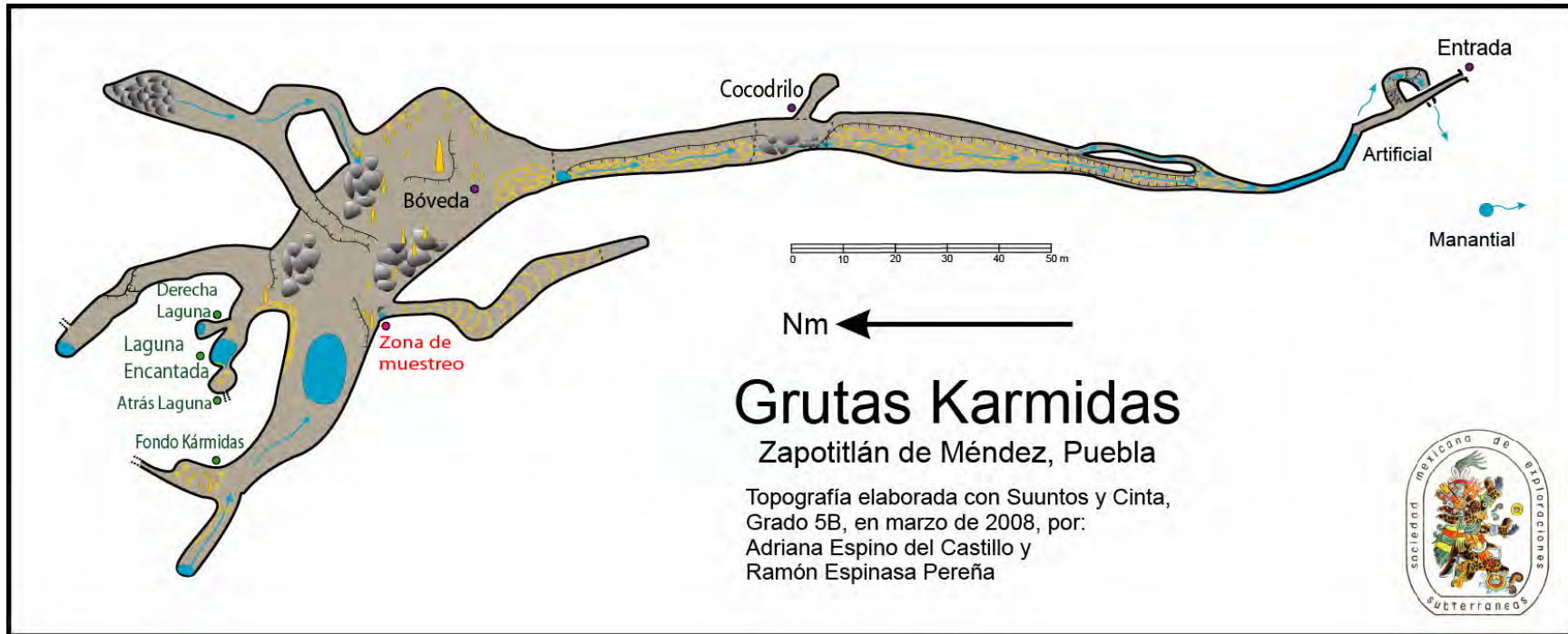


Figura 17. Mapa interno de las grutas las Karmidas, Zapotitlán de Méndez, Puebla (Espinaza y Espino, 2008). Muestra la distribución espacial del interior de la cueva así como las diversas zonas de monitoreo que se han establecido. Los óvalos azules representan los principales cuerpos de agua estancada, las flechas azules le paso del manantial que fluye dentro de la cueva, los círculos en gris corresponden a derrumbes o acumulaciones grandes de rocas, por último, en amarillo se muestran los lugares donde ha precipitado el CaCO_3 . Los rótulos en negro corresponden a los lugares donde únicamente se monitorea la Temperatura, la %HR y la concentración de CO_2 : la entrada de la cueva, el cocodrilo (el nombre se refiere a una formación de rocas ígneas acumuladas a un costado del camino que asemejan la forma de un cocodrilo) y bóveda. Los rótulos verdes representan los lugares donde además de medir los parámetros físicos, se determina el pH y la dureza del agua aunado a la colecta de muestras de agua para cuantificar la concentración de Ca^{2+} y ET: Derecha Laguna, Laguna Encantada, Atrás Laguna y Fondo Kármidas. Finalmente, en color rojo, se presenta la Zona de muestreo donde además de medir los parámetros fisicoquímicos ya mencionados, se realiza el experimento de espeleogénesis *in-situ*.

4. Hipótesis

- El análisis cuantitativo con ICP-MS de los ET en muestras de agua de percolación y CaCO_3 secundario colectados en el interior de la cueva mediante una EE i s, permite establecer los coeficientes de distribución sólido-líquido para cada ET.
- La determinación de la distribución sólido-líquido del Mg, Sr y ETR puede aportar información estacional sobre las condiciones hidrológicas y climáticas en que precipitó el CaCO_3 , así como información de la tasa de crecimiento de las espeleotemas en el interior de la gruta.
- La posible información estacional observada en la distribución de los ET por medio de la EE i s, puede servir como trazador paleohidrogeológico para la interpretación de las posibles variaciones composicionales observadas en una estalagmita.

5. Objetivos

Determinar la distribución del Mg, Sr y ETR entre agua de percolación y calcita durante el proceso de génesis de estalagmitas cálcicas.

Identificar posibles variaciones estacionales que permitan utilizar los ETR como trazadores paleohidrológicos en la interpretación de dichas estalagmitas como archivos paleoclimáticos.

5.1. Objetivos particulares

- Conocer como afectan los parámetros fisicoquímicos (%HR, Temperatura, CO_2 , pH, $[\text{CO}_3^{2-}]$) al crecimiento de la estalagmita.
- Establecer la metodología analítica para la determinación de los ETR por ICP-MS en aguas subterráneas (pg/g, ppt).
- Analizar por medio del ICP-MS la relación E/Ca que presentan en diferentes regiones dos estalagmitas experimentales crecidas trimestralmente en la gruta las Karmidas.
- Analizar la relación E/Ca en muestras de agua de percolación utilizando el ICP-MS y AAS, tanto de filtración como estancada, recolectadas del interior de la cueva cada tres meses.
- Conocer los principales procesos de fraccionamiento de los ETR.
- Determinar si las disoluciones se encuentran o no en equilibrio químico con el CaCO_3 precipitado a fin de establecer los coeficientes de distribución sólido-líquido entre el agua de percolación y el CaCO_3 secundario.
- Identificar posibles cambios estacionales en la distribución de los ETR.

6. Metodología

Con el fin de identificar posibles patrones estacionales en los parámetros fisicoquímicos de la cueva, y su influencia en la precipitación de carbonatos secundarios neoformados, se realizaron muestreos trimestrales de agua de goteo y estancada en el interior de la cueva, así como la calcita que creció a partir de éstas sobre una superficie controlada. Durante cada muestreo se midieron en campo distintos parámetros físicos y químicos de la cueva como en el agua, tales como temperatura (T), concentración de CO₂ en aire, %HR, pH, alcalinidad, y sólo en algunas ocasiones, presión atmosférica al interior de la cueva, así como conductividad y temperatura del agua. Las muestras fueron transportadas a las instalaciones del IGLUNAM, donde fueron procesadas y analizadas, siguiendo los procedimientos de colecta, procesamiento y análisis que se detallan a continuación:

6.1. Espeleogénesis experimental *in-situ* (EE*is*)

Con la finalidad de establecer el comportamiento de los ETR y su aplicación como trazadores hidrogeológicos en espeleotemas, se ha estado realizando una EE*is* en la cueva de las Karmidas durante los últimos 15 meses.

La EE*is* consta de la colecta periódica de calcita neoformada en una superficie controlada, y del agua de la cual precipitó (Figura 18). Mediante visitas trimestrales se realizaron seis muestreos en los cuales se colectó agua, tanto de filtración como estancada, así como la calcita precipitada sobre dos vidrios, uno horizontal y otro vertical, colocados bajo el goteo de dos “popotes”.

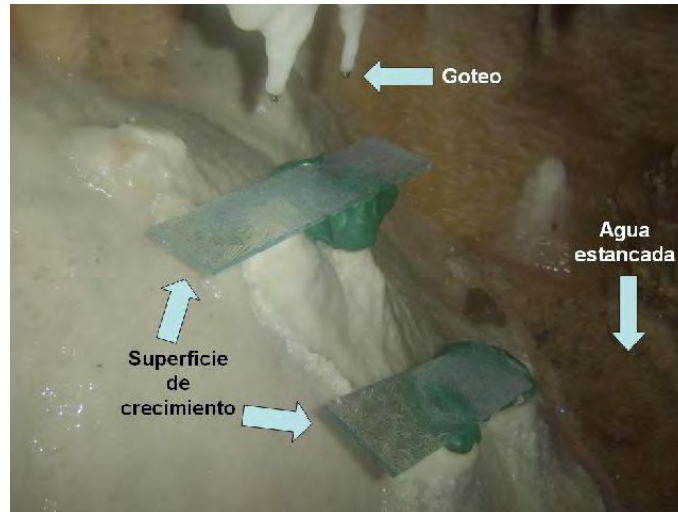


Figura 18. Disposición general de una EEís en el momento de la instalación dentro de una cueva, debajo del goteo procedente de un “popote”. La superficie de crecimiento se encuentra soportada por plastilina. Aspecto de la EEís tras tres meses de goteo constante en el interior de la cueva.

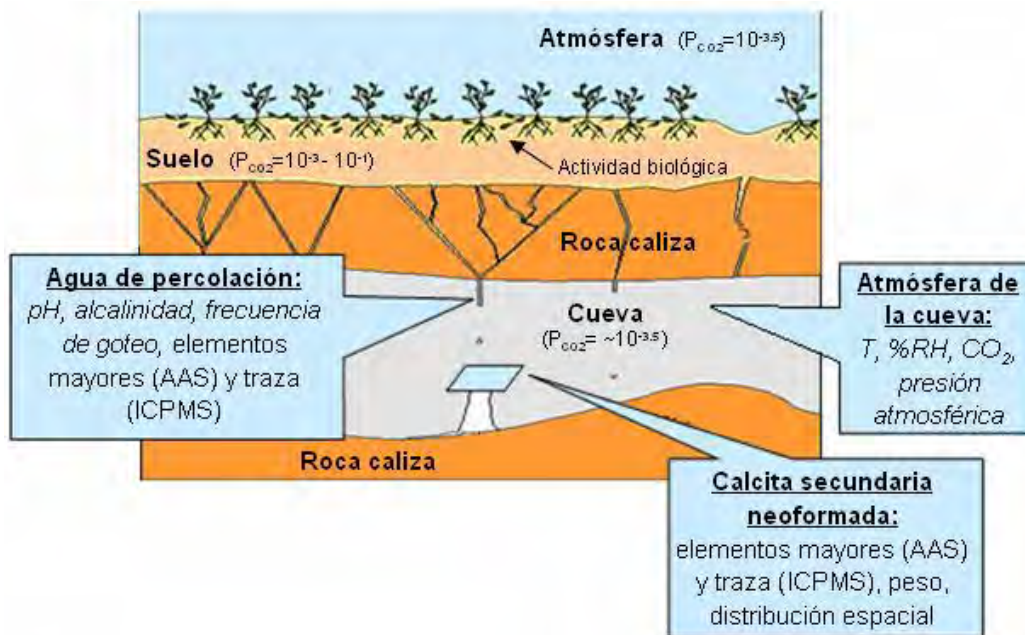


Figura 19. Resumen de los parámetros que se miden durante la EEís. Los recuadros azules indican aquellas fases que se miden/caracterizan con frecuencia estacional o mayor. Aquellos parámetros en letras *itálicas* se miden *in situ*, mientras que el resto se mide en los laboratorios del IGLUNAM.

Simultáneamente, se miden diversos parámetros fisicoquímicos involucrados en el equilibrio de precipitación del CaCO_3 (Ecuación 4.): temperatura, %HR, concentración de CO_2 , pH, alcalinidad del agua estancada y, ocasionalmente, conductividad eléctrica y frecuencia del goteo (Figura 19).

Una vez en las instalaciones del IGLUNAM las muestras de agua fueron analizadas por AAS para establecer la concentración de Ca^{2+} en disolución. Posteriormente las muestras de calcita y agua se analizaron por ICP-MS utilizando los procedimientos que se detallan a continuación.

6.2. Colecta de muestras

6.2.1. Agua

Se colectaron 38 muestras de agua en distintas localidades de la cueva (Figura 17), las cuales se separaron en dos tipos diferentes:

- Agua de filtración (26 muestras): colectada directamente del goteo de un popote (Figura 20 y Figura 21)



Figura 20. Colecta de agua de filtración en zona de muestreo



Figura 21. Colecta de agua de filtración a la derecha de la laguna encantada

- Agua estancada (12 muestras): colectada de distintos cuerpos de agua al interior de la cueva (Figura 22, Figura 23 y Figura 24).



Figura 22. Agua estancada en zona de muestreo

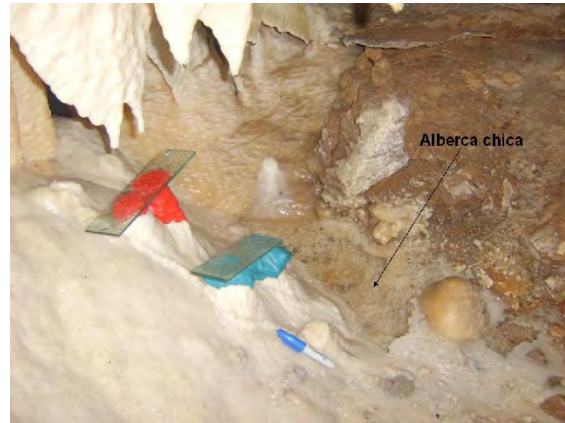


Figura 23. Agua estancada en la alberca chica



Figura 24. Laguna encantada

Para ambos tipos de muestra se midió el pH con un pH-metro digital (Horiba twin pH B-213) el cual fue calibrado previamente con 2 soluciones amortiguadoras a pH 4.01 y 6.86 (pH Standard Solution 4 (4.01) a 25°C Horiba Ltd. Kyoto Japan y pH Standard Solution 7 (6.86) a 25°C Horiba Ltd. Kyoto Japan). Asimismo, se midió la alcalinidad del agua estancada utilizando un kit de alcalinidad LaMotte Alkalinity test, (5893), el cual permite obtener la concentración total de carbonato disuelto en mg/L ($[\text{CO}_3^{2-}]'$), con una precisión de ± 20 mg/L (Figura 25).



Figura 25. Prueba de campo de alcalinidad del agua.

Debido a que la filtración del agua en el interior de la cueva es muy variable a lo largo del ciclo hidrológico, el volumen de agua de filtración colectado estacionalmente, así como el tiempo requerido para su colecta, fluctúa demasiado. Por tal motivo, a partir del muestreo de octubre 2007, comenzó a realizarse un conteo del número de gotas por minuto, flujo del agua, en la zona de muestreo.

Las muestras fueron colectadas en frascos de polietileno previamente lavados en HNO₃/HCl y enjuagados con agua MilliQ (18.2 MΩ). Posterior a la colecta, las muestras fueron acidificadas con una o dos gotas de HNO₃ concentrado tri-distilado (el volumen de agua colectada varía entre 5 mL y 80 mL según el flujo de goteo estacional) y selladas en campo. Una vez en el IGLUNAM fueron refrigeradas a 2°C hasta el momento de su análisis por AAS y/o ICP-MS en los laboratorios del IGLUNAM.

6.2.2. Calcita secundaria neoformada

Puesto que, la EE*is* se ha realizado con una frecuencia trimestral durante un periodo de 15 meses, se cuenta con un total de 10 muestras, cinco horizontales y cinco inclinadas, de la calcita neoformada en la cueva (Figura 26 y Figura 27).

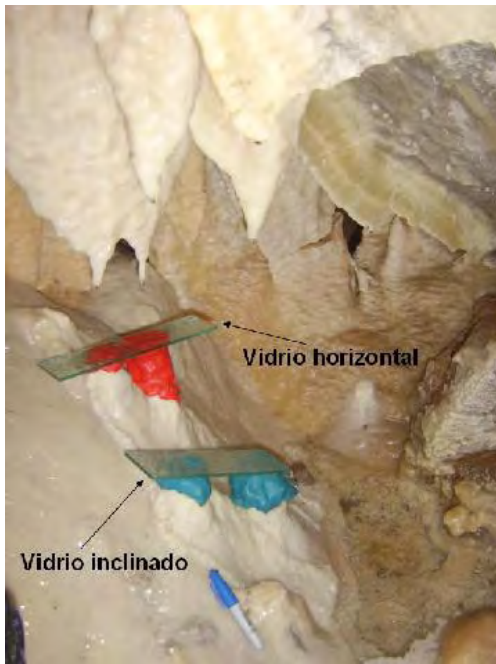


Figura 26. Vidrio horizontal e inclinado en la cueva



Figura 27. Colecta de calcita secundaria en vidrio horizontal

En todos los casos, con la idea de igualar las condiciones de cristalización de la calcita, los vidrios se han estandarizado tanto en textura como en dimensión, 20 x 5 cm. Los vidrios son fijados debajo del mismo goteo utilizando plastilina, la cual se renueva junto con los vidrios para evitar posible contaminación entre las muestras o por la misma plastilina. Una vez colocada la plastilina los vidrios son enjuagados varias veces con agua MilliQ (18.2 M Ω) y colocados en su posición.

Transcurridos los tres meses, los vidrios colectados con calcita neoformada son transportados en bolsas cerradas y contenedores individuales (Figura 28). Una vez en el laboratorio, se realiza un registro fotográfico de los vidrios. La calcita fue inspeccionada y fotografiada bajo el microscopio (estereoscopio LEICA MZ 12.5) a fin de separar posibles impurezas, tales como arcillas y restos biogénicos. El procedimiento de análisis se resume en la Figura 29.



Figura 28. Traslado y almacenamiento de los vidrios con calcita secundaria.

Con la finalidad de identificar posibles fraccionamientos espaciales, cada vidrio fue seccionado en ocho diferentes cuadrantes (Figura 30) y la calcita depositada en cada uno fue separada de las impurezas evidentes (tales como arcillas, materia orgánica) bajo el microscopio utilizando una aguja de acero inoxidable. La calcita se colectó de cada cuadrante con un pincel del # 1, asimismo, se separaron algunos cristales de calcita euédricos¹ (SGM, 2006) para posterior análisis de inclusiones fluidas (Figura 31). Las tres fracciones de calcita

¹ Sólido cristalino que presenta las caras bien desarrolladas.

(contaminada, euédrica y para análisis) fueron almacenadas en tubos eppendorf de polietileno, previamente lavados en HNO_3/HCl y enjuagados con agua MilliQ.



Figura 29. Tratamiento de vidrios con calcita secundaria.

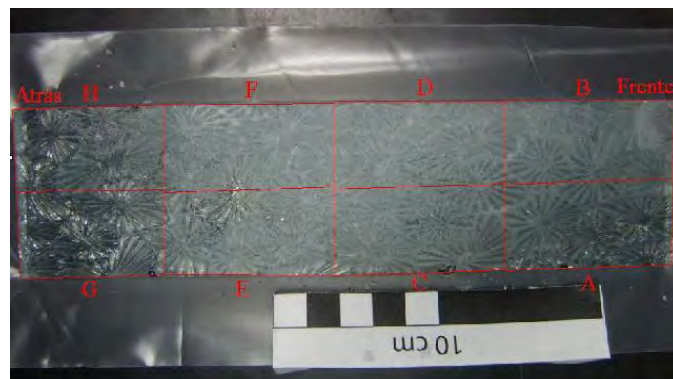


Figura 30. Vidrio seccionado en cuadrantes.

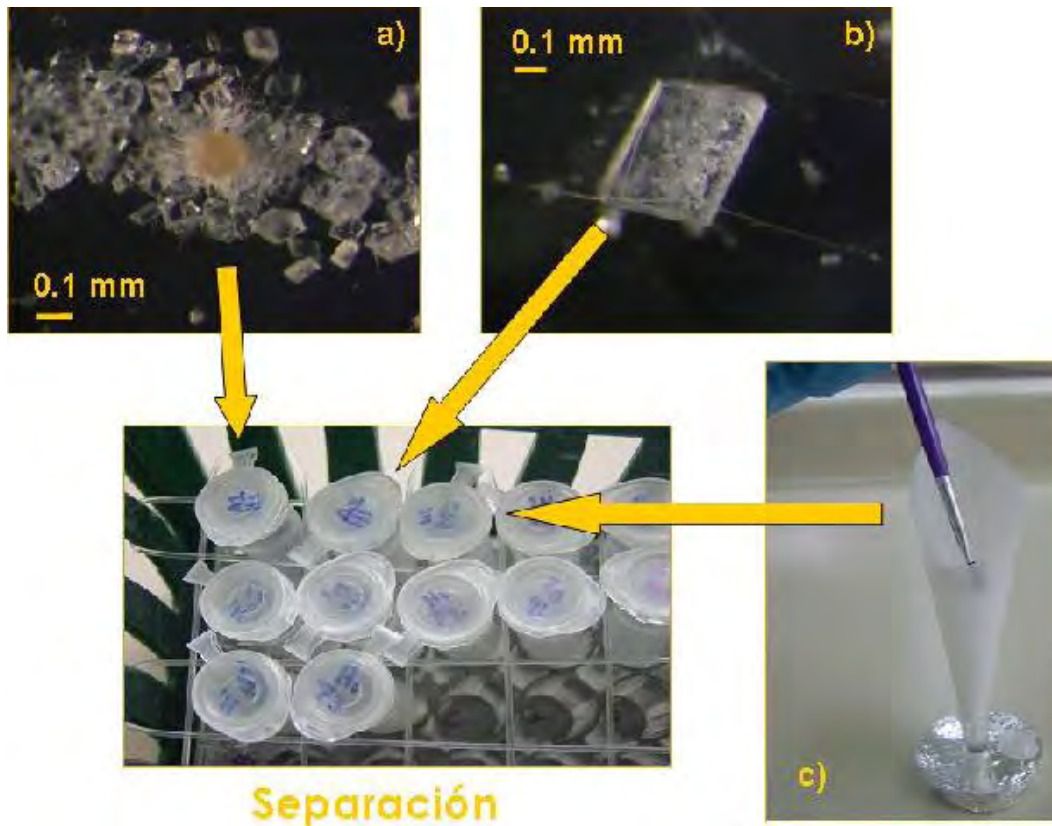


Figura 31. Separación por cuadrante de A) impurezas, B) 10 cristales euédricos y C) calcita secundaria restante sobre los vidrios.

6.3. Medición E/Ca en aguas y calcita secundaria por USN-ICP-MS

Debido a que en ambientes kársticos los ETR se encuentran típicamente en bajas concentraciones (pg/g), cercanas o por debajo del límite de detección del ICP-MS, es necesario desarrollar una metodología analítica que permita cuantificar con precisión la concentración de los ETR (Loubet *et al.*, 1972; Pin y Zaldueguil, 1997; Smirnova *et al.*, 2003).

Existen en la literatura diversos métodos de preconcentración de los ETR que permitirían mejorar los límites de detección aparentes (Lawrence y Kamber, 2007). Sin embargo, éstas técnicas, además de aumentar la complejidad del análisis, requieren del uso de reactivos que, potencialmente, pueden contaminar

la muestra. De esta manera, con la finalidad de mejorar los límites de detección del ICP-MS, se acopló un nebulizador ultrasónico al espectrómetro (Figura 32) como sistema de introducción de muestra, el cual permite mejorar los límites de detección en un factor de 10x (Halicz *et al.*, 1999).



Figura 32. Nebulizador ultrasónico (USN) U5000AT acoplado a ICP-MS

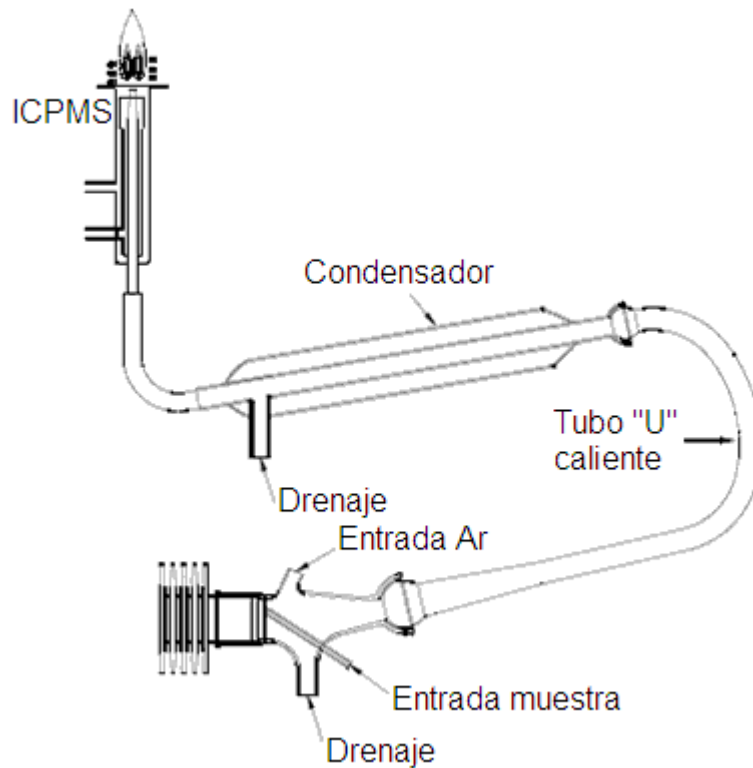


Figura 33 Esquema simplificado del nebulizador ultrasónico U5000AT+ utilizado en este trabajo. Modificado de (CETAC, 2006).

El nebulizador ultrasónico (USN) utilizado en este trabajo (CETAC U5000AT Figura 33) consta de una membrana transductora sobre la cual una bomba peristáltica deposita la muestra de manera continua. Debido a que el transductor vibra a alta frecuencia, genera un aerosol el cual es acarreado por una corriente de Ar. El aerosol es calentado a 140 °C con el fin de eliminar el disolvente de la muestra y posteriormente enfriado a 2°C en un condensador. Una bomba de drenaje extrae el solvente condensado eliminando la mayor parte del agua, generando un aerosol seco el cual es introducido al ICP. Lo anterior resulta en incremento en la sensibilidad del análisis, debido a que se introduce mayor cantidad de muestra al ICP. Asimismo, debido a que el ICP-MS digiere un aerosol seco, se disminuye significativamente el nivel de interferencias del tipo MO^+ .

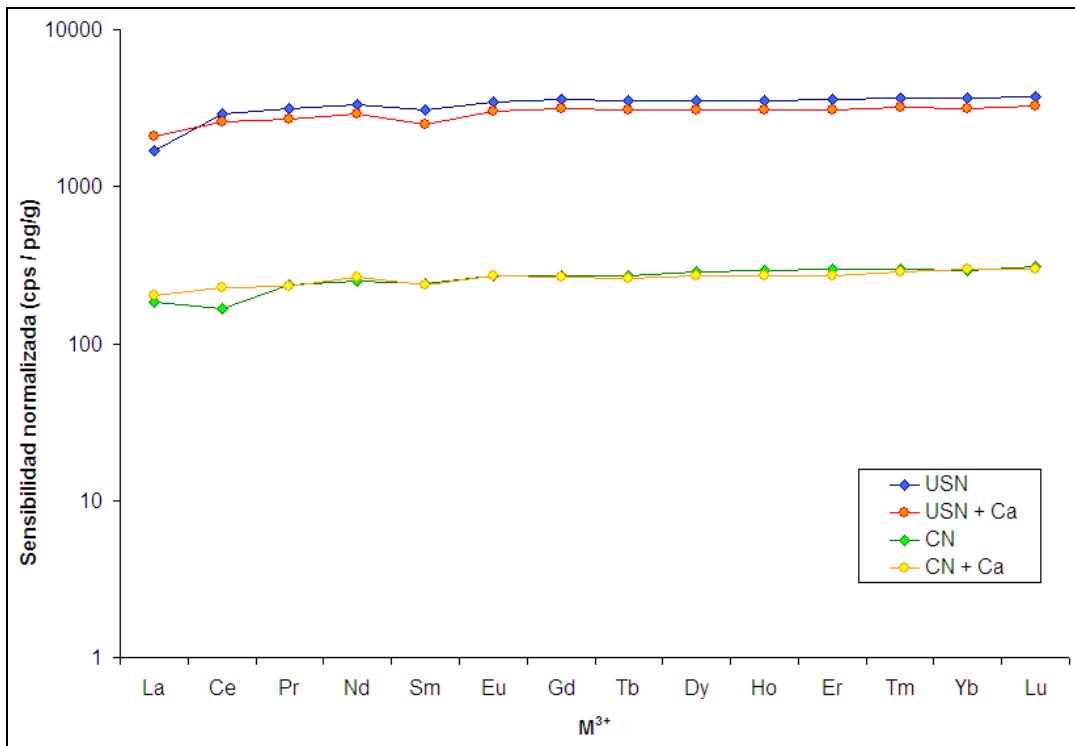


Figura 34. Comparación de la Sensibilidad del análisis con CN y USN

Mediante curvas patrón, se comparó la sensibilidad normalizada a la abundancia de cada isótopo, entre CN y ultrasónico, así como el posible efecto que pudiera generar una matriz de Ca de 50 mg/g (Figura 34).

Asimismo, se cuantificó y comparó la generación de especies del tipo MO^+ con y sin USN aspirando una solución de 5 ng/g (Figura 35).

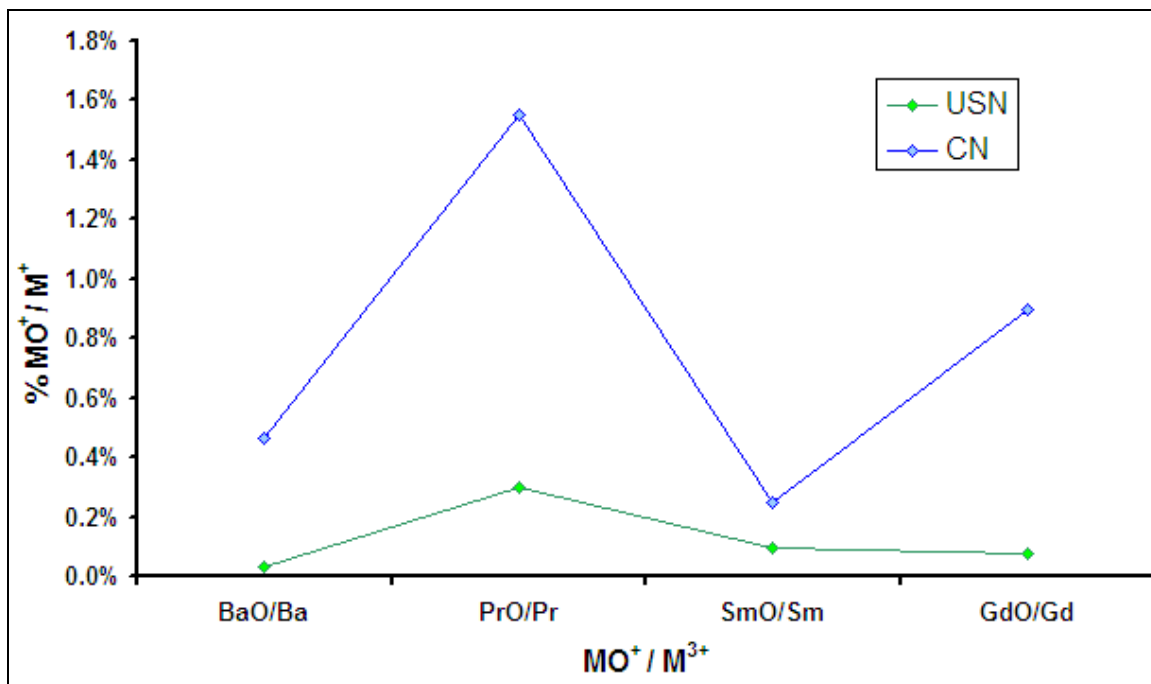


Figura 35. Generación de especies del tipo MO^+ con CN y USN.

De éste modo, el nebulizador ultrasónico disminuye las interacciones del disolvente con la muestra dentro del ICP-MS reduciendo la formación de interferencias del tipo MO^+ . Asimismo, el uso del USN introduce una mayor fracción de la muestra al ICP-MS, lo que se refleja en un aumento de más de un orden de magnitud en la sensibilidad del análisis.

6.3.1. Análisis de muestras de agua y calcita secundaria

Se analizaron 32 muestras de agua (20 de filtración y 12 de agua estancada) y 40 de calcita neoformada (una de cada cuadrante) colectadas durante 15 meses utilizando USN-ICP-MS.

Después de ser separada la calcita, se pesó el material colectado utilizando una balanza analítica (Mettler Toledo AB 135-S) de alta precisión (10^{-5} g). Cuando en un cuadrante la muestra de CaCO_3 era escasa, la redisolución se realizó con toda la muestra colectada directamente en el tubo eppendorf agregando 2.5 mL de HNO_3 al 2%. Por el contrario, aquellas muestras con calcita abundante se molieron en un mortero de ágata y se pesaron 0.005 g de CaCO_3 los cuales se redisolvieron en recipientes de teflón con 4 mL de HNO_3 al 2%. Una vez redisolto el CaCO_3 , se diluyeron las muestras con la finalidad de asemejar la concentración de las diluciones. Todo el manejo de estándares y muestras se realizó en el LabQUP, bajo campanas de flujo laminar horizontal en aire Clase 100.

Las muestras de agua se analizaron directamente, sin haber realizado ningún tratamiento previo. En ninguno de los dos casos se determinaron concentraciones absolutas, sino que se midieron las concentraciones relativas al Ca (E/Ca). Con tal fin, se preparó un estándar gravimétrico (SOL-P), con las relaciones molares E/Ca de los elementos de interés (E = Mg, Sr, Ba, ETR) en una matriz de HNO_3 al 2% (v/v) a partir de estándares gravimétricos y, con proporciones esperadas en las muestras (Apéndice II). Sin embargo, dado que la concentración de ETR en las muestras era mucho más baja que la estimada, previo a cada análisis, se realizó una dilución 1:100 de la SOL-P, aunque lo anterior afectó la concentración, no presenta efecto alguno en la relación E/Ca establecida gravimétricamente.

Aunque el análisis por ICP-MS de las muestras de agua y calcita neoformada se realizó por separado, en ambos casos se utilizaron las mismas condiciones de

análisis (Tabla 1). Se introdujo en línea una solución de 300 ng/g de In y Re como estándares internos, con un factor de dilución 1:20, lo cual se refleja en una disminución en la intensidad de la señal analítica del 5%. La concentración de los elementos de interés se midió utilizando los siguientes isótopos ^{26}Mg , ^{43}Ca , ^{46}Ca , ^{88}Sr , ^{115}In , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu y ^{187}Re . De manera previa al análisis se determinó la abundancia de especies del tipo MO^+ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sm}, \text{Pr}$ y Gd) formadas en el espectrómetro, con la finalidad de estimar y restar la contribución de estas interferencias. (^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , Tm^{169} , Yb^{172} y Lu^{175}).

Potencia (W)		1350
		Flujo (L/min.)
Plasma		15
Auxiliares		0.68
	Consumo de muestra	1.6 mL/min.
Temperatura del USN	Desolvatación:	140
	Condensación	2

Tabla 1. Características instrumentales de operación

A pesar de que el USN genera menor cantidad de especies del tipo MO^+ , se realizó una corrección fuera de línea de las contribuciones en la señal analítica debido a estas especies. La corrección por especies de óxidos generadas elimina la aportación del MO^+ en la señal del isótopo pesado y se lleva a cabo utilizando la Ecuación 5:

$$I_T - (\% \text{MO}^+)(I_P) = I_C$$

Ecuación 5. Corrección por especie de MO^+ . (Aries *et al.*, 2000)

Donde I_T es la intensidad total medida, I_P es la intensidad del isótopo generador de la interferencia (p.ej: ^{137}Ba), y $\%MO^+$ es la proporción de óxidos generados por el elemento interferente, de manera que el producto $I_P \times \%MO$, es un estimado muy cercano a la intensidad neta de la especie interferente p. ej, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $m/z^+ = 153$); por lo que la substracción del producto a la intensidad total, da como resultado la intensidad neta del isótopo interferido.

Generalmente la corrección por especies del tipo MO^+ fue satisfactoria, sin embargo, la alta concentración de Ba en solución (~ 200 ng/g) y la concentración tan baja de ETR (pg/g) no permitió eliminar la interferencia de BaO^+ sobre ^{151}Eu ni al ^{153}Eu de manera confiable por lo que no se reporta la abundancia de este elemento.

Las muestras se analizaron en grupos de seis, intercalando entre cada grupo el análisis de la SOL-P. Con el fin de contar con una solución control se analizó por duplicado alguna de las muestras de cada grupo. Además, se utilizó el estándar "in house" IGLES-36 (Apéndice II) en el análisis de las muestras de CaCO_3 , el cual se analizó en cada grupo de muestras. La incertidumbre en la relación elemental corresponde a la calculada tras la medición de las muestras duplicadas (muestras de agua) y aquella correspondiente a las diferentes mediciones de IGLES-36. Dicha incertidumbre depende de la concentración de cada elemento, y por lo general es alrededor del 25% para las ETR y menor al 5% para Mg y Sr.

Debido a que se analizaron tanto elementos mayoritarios (Mg, Sr, y Ca) como traza (Ba y ETR), el análisis se realizó tanto en modo análogo como pulsos respectivamente. Lo anterior pudiera introducir un error adicional al análisis, por tal motivo se analizaron dos isótopos de Ca. El Ca es el elemento más abundante de entre todos los metales analizados, sin embargo, la abundancia relativa de ambos isótopos, ^{43}Ca (0.14%) y ^{46}Ca (0.004%), permite que el detector determine la intensidad del ^{43}Ca en modo análogo y del ^{46}Ca en modo pulsos.

Posteriormente, se realizaron las correcciones por In-Re, con el fin de eliminar la desviación del análisis debido a la deriva instrumental. Una vez corregidas las intensidades de cada elemento, se determinó el factor $F_{E/Ca}$ (Ecuación 6) el cual relaciona las intensidades obtenidas para la SOL-P con las relaciones E/Ca establecidas gravimétricamente (Rosenthal *et al.*, 1999):

$$(F_{E/Ca}) = \left[\frac{(E/Ca)_{SOL-P}}{(I_E/I_{Ca})_{SOL-P}} \right]$$

Ecuación 6. Factor $F_{E/Ca}$

Donde $F_{E/Ca}$ es el factor de discriminación por masa; $(E/Ca)_{SOL-P}$ es la relación molar E/Ca en la SOL-P; I_E es la intensidad obtenida por ICP-MS del isótopo en la SOL-P; I_{Ca} es la intensidad del isótopo de Ca en la SOL-P.

Finalmente las relaciones E/Ca de cada muestra fueron determinadas utilizando la Ecuación 7:

$$(E/Ca)_{Muestra} = (F_{E/Ca})_{Interpolado} \times (I_E/I_{Ca})_{Muestra}$$

Ecuación 7. Relación E/Ca

Para cada muestra, $F_{E/Ca}$ fue calculado a partir de una interpolación lineal en función del tiempo, entre los valores medidos en la SOL-P al principio y al final del grupo correspondiente. Lo anterior permite corregir por la discriminación de masa intrínseca a la medición, así como la deriva instrumental.

Habiendo establecido las relaciones E/Ca para cada muestra se normalizaron a condrita utilizando los valores reportados por McDonough y Sun (McDonough y Sun, 1995). Lo anterior con la finalidad de eliminar las diferencias entre elementos “nonés” y “pares”, así como poder identificar cualquier fraccionamiento de los ETR. Las relaciones E/Ca normalizadas, $(E/Ca)_N$, de las muestras se clasificaron estacionalmente, se promediaron y graficaron.

Finalmente, la determinación de los D_{ETR} entre agua de percolación y calcita secundaria se establecieron a partir de los valores de $(ETR/Ca)_N$ obtenidos estacionalmente utilizando la Ecuación 8 (Zhong y Mucci, 1995; Wyndham *et al.*, 2004):

$$D_{ETR} = \frac{\left(\frac{ETR}{Ca} \right)_{N_{calcita}}}{\left(\frac{[ETR]}{[Ca]} \right)_{N_{agua}}}$$

Ecuación 8. Cálculo de los D_{ETR} entre agua de percolación y calcita secundaria.

Donde $(ETR/Ca)_{N_{calcita}}$ es la relación $(ETR/Ca)_N$ en la calcita neoformada; $(ETR/Ca)_{N_{agua}}$ es la relación $(ETR/Ca)_N$ en agua de percolación.

6.3.2. Validación del método analítico

A continuación se presentan y discuten puntualmente los diferentes pasos para la correcta validación de la metodología analítica implementada:

- **Exactitud:** debido a que la aplicación de los ETR como indicador paleoclimáticos se basa en la distribución de los ETR relativa entre las estaciones no es necesario conocer la concentración absoluta de ETR en cada muestra sino, que es necesario establecer la variación estacional en la concentración. Por tal motivo, las muestras fueron analizadas el mismo día bajo las mismas condiciones de análisis y utilizando las mismas soluciones de referencia y de matriz.
- **Precisión:** mediante el análisis por duplicado de diversas muestras elegidas al azar y el continuo análisis de la muestra IGLES 36 fue posible determinar la incertidumbre en el análisis de las muestras. La Tabla 2 muestra la %RSD calculada a partir del análisis repetitivo del estándar “in

house” IGLES 36 durante el análisis de las muestras de CaCO₃. La precisión en las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca, evaluada a partir del análisis repetido (n = 4) de la muestra IGLES36, los datos presentan una incertidumbre menor al 15%, mientras que para los ETR, cuyas concentraciones se encuentran en unas cuantas pg/g, la incertidumbre siempre es menor al 30%, con excepción del Gd. Cabe mencionar que tales valores de incertidumbre se encuentran dentro de los lineamientos definidos por la AOAC (AOAC, 1998).

²⁶ Mg	⁸⁸ Sr	¹³⁷ Ba	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm
7 %	14 %	26 %	24 %	22 %	22 %	24 %	26 %
¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
37 %	30 %	24 %	25 %	25 %	24 %	27 %	24 %

Tabla 2. Desviación estándar (% RSD) calculada a partir del análisis repetitivo del estándar “in house” IGLES 36 (Apéndice II).

- Especificidad: El análisis de ETR por ICPMS es sumamente específico para el tipo de muestras concernientes a este trabajo, ya que, con excepción del Eu, no se generan interferencias moleculares no controladas, que generen resultados falsos.
- Robustez: No se realizó un estudio exhaustivo del efecto de diversas variables instrumentales sobre la precisión, exactitud y reproducibilidad de la metodología de análisis por salir de los objetivos del presente trabajo.
- Linealidad y rango: El ICPMS tiene, por lo general, un rango de linealidad de 9 órdenes de magnitud (Thomas, 2004). La Figura 36 muestra la respuesta lineal del detector en el rango de concentraciones relevantes al presente trabajo (0.1 a 10 pg/g o ppt) para un ETRL (La), un ETR medio

(Tb) y un ETRP (Lu), así como sus respectivas ecuaciones de la recta y R^2 (Apéndice II Tabla 6). En todos los casos se obtienen coeficientes $R^2 > 0.99$.

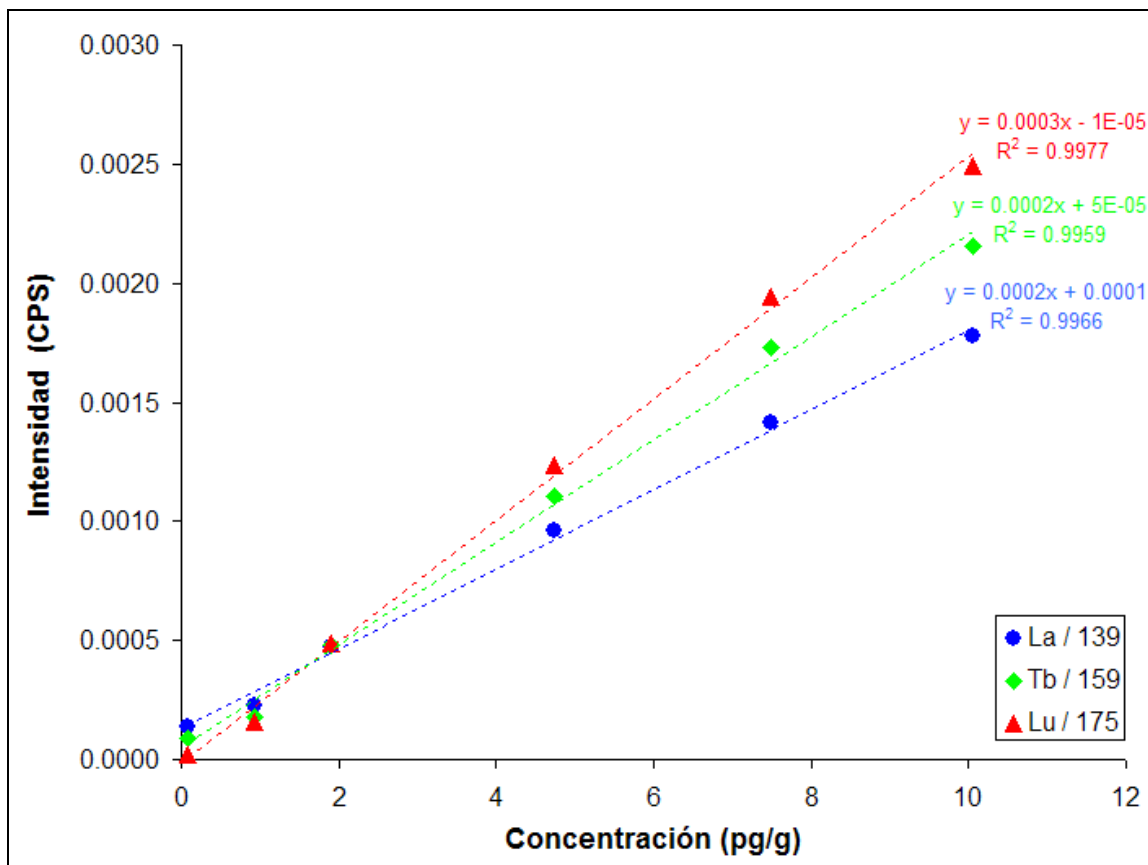


Figura 36. Curva de calibración de ETR. El gráfico muestra los valores obtenidos para un ETRL (La, en azul), un ETR medio (Tb, en verde) y un ETRP (Lu, en rojo), así como sus respectivas ecuaciones de la recta y R^2 . Lo anterior para concentraciones de ETR: 0.1, 1, 2, 5, 8 y 10 pg/g.

- Determinación del límite de detección y límite de cuantificación: el análisis aleatorio y repetido de un blanco (matriz de HNO_3 al 2%) permitió establecer el LDD y LDC del método.

	²⁶ Mg	⁴³ Ca	⁸⁸ Sr	¹³⁷ Ba	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr
LDD	10.14	194.10	0.79	0.78	0.32	0.05	0.23
LDC	45.53	557.28	2.94	2.90	1.20	0.29	0.83

	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er
LDD	0.26	2.15	0.42	0.12	0.26	0.02	0.14
LDC	1.17	6.99	1.45	0.79	1.01	0.15	0.59

	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu
LDD	0.04	0.24	0.05
LDC	0.18	0.78	0.18

Tabla 3. LDD y LDC (pg/g) calculados a partir del análisis aleatorio y repetitivo del blanco (matriz de HNO₃ al 2%).

7. Resultados y discusión

7.1. Parámetros fisicoquímicos de la cueva

La Figura 37 muestra la variación estacional de los parámetros fisicoquímicos de la cueva (Apéndice III, Tabla 7 a Tabla 9), incluyendo: Temperatura de la cueva (a), %HR (b) y concentración de CO₂ (c), medidos en la zona de muestreo los cuales se comparan con aquellos medidos en el exterior de la cueva graficados en color gris.

La gráfica a muestra el registro estacional de la concentración de CO₂ dentro y fuera de la gruta. Puesto que no se pudo realizar medición de CO₂ en abril 2007, los valores graficados para esa estación se asumieron semejantes a aquellos registrados en marzo 2008. Lo anterior fue posible debido a que los valores de %HR y T son semejantes en abril 2007 y marzo 2008 y, por lo tanto, es posible suponer que la concentración de CO₂ es también equivalente. La anterior aproximación se realizó con la finalidad de establecer una tendencia estacional y una relación con el resto de los parámetros monitoreados.

Por otro lado, debido a que la concentración de CO₂ dentro de la cueva en octubre 2007 y julio 2008 se encontraba por arriba del límite de detección superior del detector (5,000 ppmv), no se reporta un valor específico para dichas estaciones y únicamente se muestra un incremento en la tendencia estacional.

Las diferencias significativas observadas entre los datos tomados en la boca de la cueva y aquellos tomados en el interior, indican que la atmósfera alrededor del sitio donde se lleva a cabo la EE/s se encuentra prácticamente aislada del exterior. Por lo que las variaciones en el ambiente externo a la cueva presentarán un efecto mínimo en la composición elemental de la calcita neoformada.

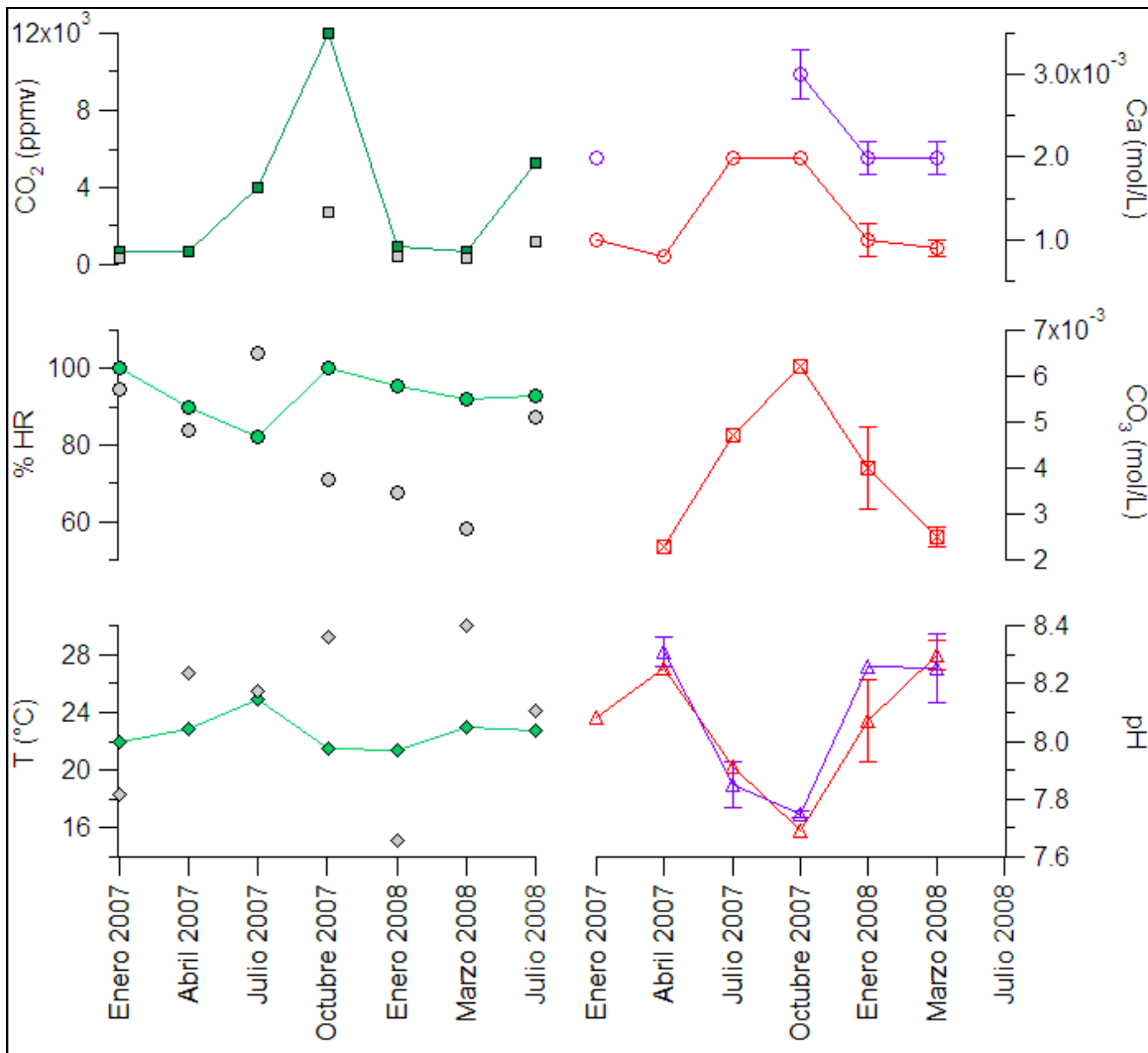


Figura 37. Comportamiento estacional de los parámetros fisicoquímicos de la cueva. Del lado izquierdo, en color verde se presentan los valores registrados en la zona de muestreo de a) T (°C), b) %HR y c) CO₂ (ppmv); mientras que, aquellos medidos en la entrada de la cueva se representan en color gris. Puesto que son mediciones estacionales únicas los valores no presentan incertidumbre alguna. Del lado derecho se muestran los parámetros químicos: d) pH, e) CO₃ y f) Ca; monitoreados estacionalmente en la zona de muestreo tanto en agua estancada (color rojo) como de filtración (color azul). En caso de haber más de una muestra de agua de filtración o estancada en alguna estación, el valor graficado corresponde al promedio de las muestras y la incertidumbre a su desviación estándar.

La Figura 37 también muestra el comportamiento promedio estacional de los parámetros químicos: pH (d), concentración de Ca^{2+} (e) y dureza, expresada como de CO_3^{2-} (f) registrados tanto en agua estancada y de filtración colectada en la zona de muestreo (Apéndice III, Tabla 10 a Tabla 13). Los valores promedio del agua estancada, así como sus incertidumbres, se calcularon a partir de los datos obtenidos para la alberca chica y la alberca grande (Figura 22 y Figura 23), mientras que, los del agua de filtración se obtuvieron a partir de los popotes que alimentan tanto a la estalagmita horizontal como a la inclinada (Figura 20).

El pH registrado en agua estancada y de filtración en la zona de muestreo en temporada de secas (invierno-primavera) es menor que temporada de lluvias (verano-otoño). De manera similar, la concentración de Ca^{2+} (e) en agua estancada como de filtración presenta un comportamiento estacional: tanto en agua de filtración como estancada presentan concentraciones de Ca^{2+} menores en temporada seca (invierno-primavera) que en aquellas estaciones con lluvia abundante. A pesar de que la concentración de Ca^{2+} en el agua estancada es sistemáticamente menor que en el agua de filtración, en época de lluvias los niveles de Ca^{2+} en el agua estancada igualan a aquellos del agua de filtración en temporada seca.

Los parámetros físicos y químicos, medidos en el interior de la cueva también muestran cierta correlación. Comparando el comportamiento estacional del pH (d) con el del CO_2 (c) se encuentra una clara relación inversa: en aquellas estaciones en que el agua es ligeramente más ácida (verano-otoño) la concentración de CO_2 en el interior de la cueva, así como la concentración de CO_3^{2-} tot y Ca^{2+} se encuentran más altas, mientras que en aquellos periodos cuando el agua es más alcalina (invierno-primavera) se observa lo contrario. Lo anterior es congruente con el equilibrio de disolución de la calcita (Apéndice I), y sugiere que el agua de percolación está en equilibrio con el CO_2 del interior de la cueva.

7.2. Espeleogénesis experimental *in situ*

La Figura 38 a Figura 46 presenta los vidrios con calcita neoformada. La muestra del vidrio inclinado correspondiente al periodo julio – octubre 2007 cayó al interior de la alberca chica contaminándolo, por tal motivo ese vidrio se descartó y no se presentan resultados correspondientes.

Al observar los vidrios cuidadosamente puede observarse gran diferencia estacional en la cantidad de CaCO_3 precipitada (Tabla 14). Se aprecia como en los meses secos, vidrios de enero 2007 – abril 2007 (Figura 38 y Figura 39), octubre 2007 – enero 2008 (Figura 43 y Figura 44) y enero 2008 – marzo 2008 (Figura 45 y Figura 46) la cantidad de CaCO_3 formado es claramente superior a aquella en los meses de abundantes lluvias, vidrios de abril 2007 – julio 2007 (Figura 40 y Figura 41), julio 2007 – octubre 2007 (Figura 42). Lo anterior implica que el crecimiento de las estalagmitas corresponde a un proceso estacional, centrado al final de la época de lluvias y comienzo de la época de secas.



Figura 38. Vidrio horizontal enero 2007-abril 2007.



Figura 39. Vidrio inclinado enero 2007-abril 2007.

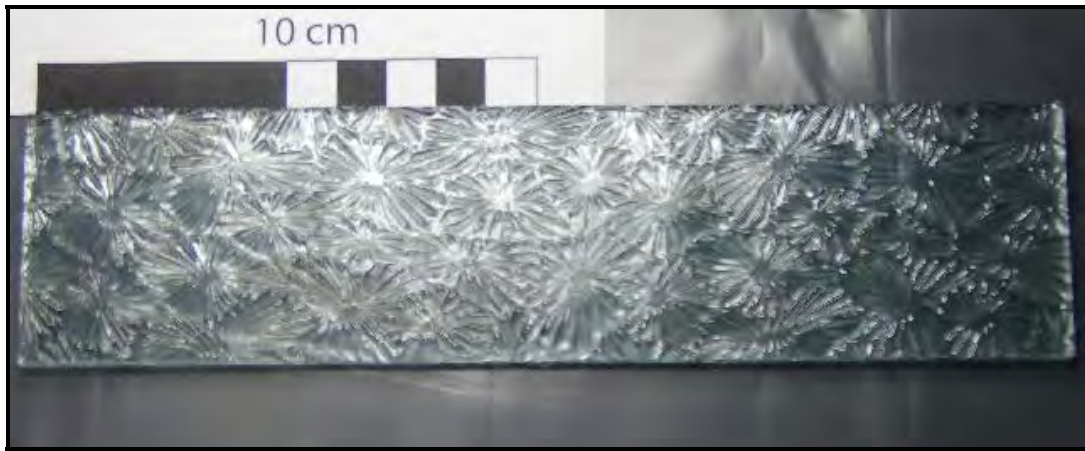


Figura 40. Vidrio horizontal abril 2007-julio 2007.



Figura 41. Vidrio inclinado abril 2007-julio 2007.



Figura 42. Vidrio horizontal julio 2007-octubre 2007



Figura 43. Vidrio horizontal octubre 2007-enero 2008.

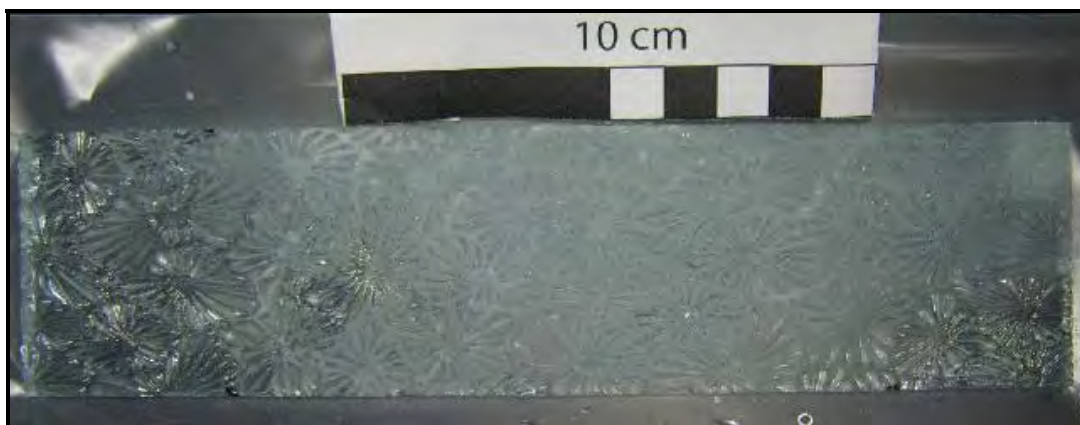


Figura 44. Vidrio inclinado octubre 2007-enero 2008.

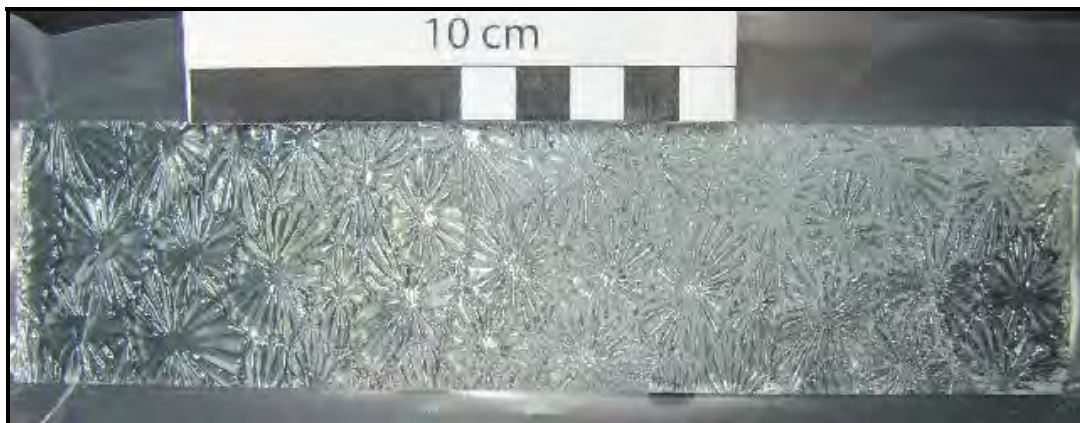


Figura 45. Vidrio horizontal enero 2008-marzo 2008.

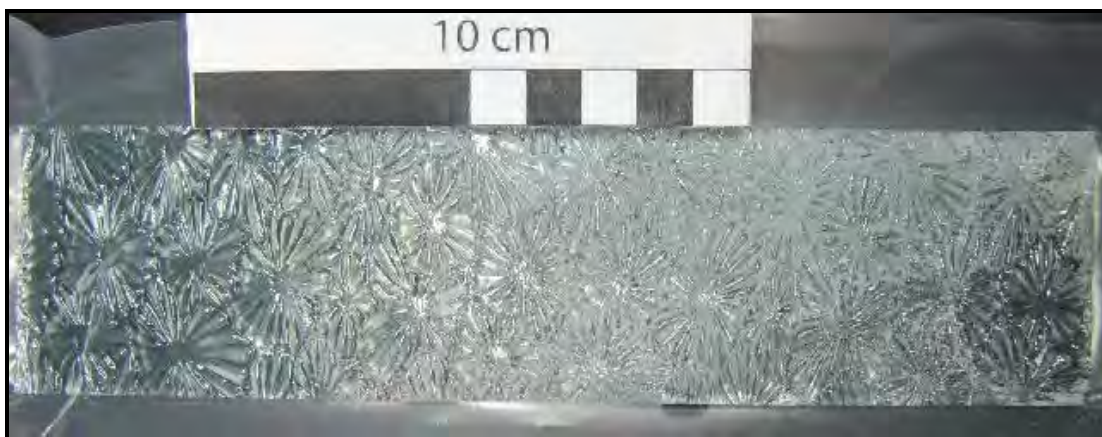


Figura 46. Vidrio inclinado enero 2008-marzo 2008.

Una observación más detallada de la calcita neoformada (Figura 47 a Figura 51) muestra la abundante presencia de cristales euédricos de CaCO_3 (Figura 47), lo cual sugiere que la cristalización de la calcita se dio en condiciones cercanas al equilibrio. Tales cristales se presentan en los vidrios horizontal e inclinado de enero-abril 2007, octubre 2007-enero 2008 y enero-marzo 2008, es decir en las épocas en donde el crecimiento de calcita es mayor. Un análisis detallado permite observar con claridad su estructura (Figura 48) e identificar la presencia de inclusiones fluidas (Figura 49). En contraste, los vidrios de abril 2007-julio 2007 y julio 2007-octubre 2007 además de ser poco abundantes, en general,

son de menor tamaño y estructura poco definida (Figura 50), sugiriendo que las condiciones de crecimiento de dichos cristales son diferentes a los formados en los periodos octubre-marzo.

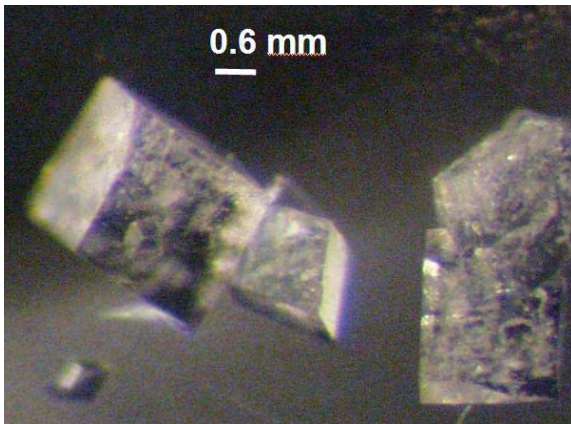


Figura 47. Cristales euédricos de calcita en vidrio horizontal de enero 2007-abril 2007

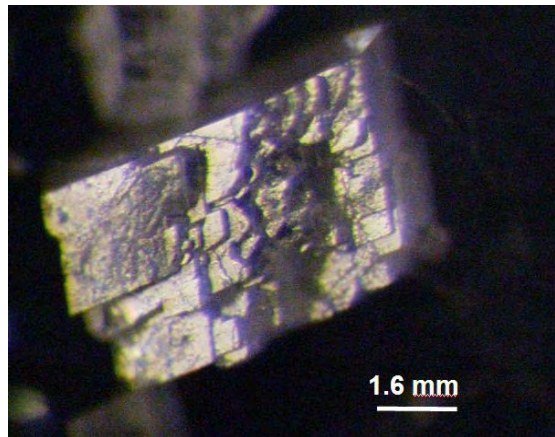


Figura 48. Planos de exfoliación en calcita del vidrio horizontal de enero 2007-abril 2007

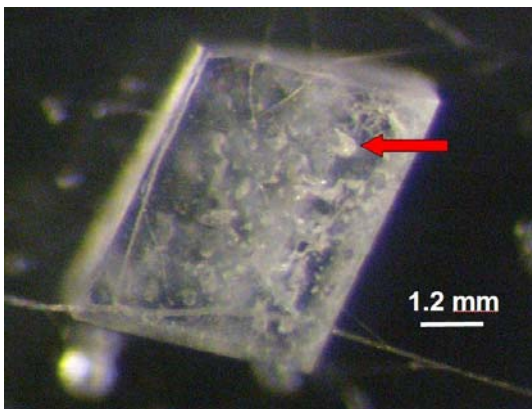


Figura 49. Cristal euédrico de calcita con inclusiones fluidas en vidrio horizontal de enero 2007-abril 2007

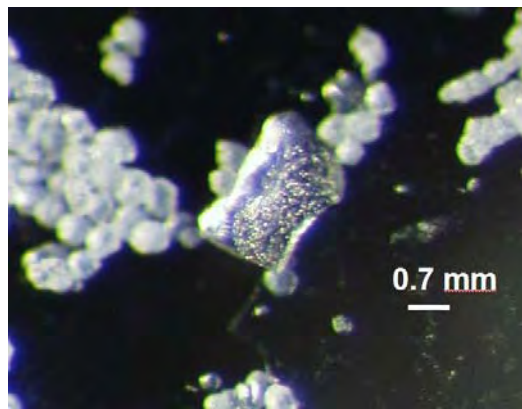


Figura 50. Cristales en vidrio inclinado abril 2007-julio 2007

En todos los vidrios se observa la precipitación de ópalo ($\text{SiO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$) (Figura 51), cuyo origen se puede deber a la disolución de fases minerales aluminosilicatadas que componen la matriz de la cueva. (ver 3.3.2. Geología) (Krauskopf y Bird, 1995).

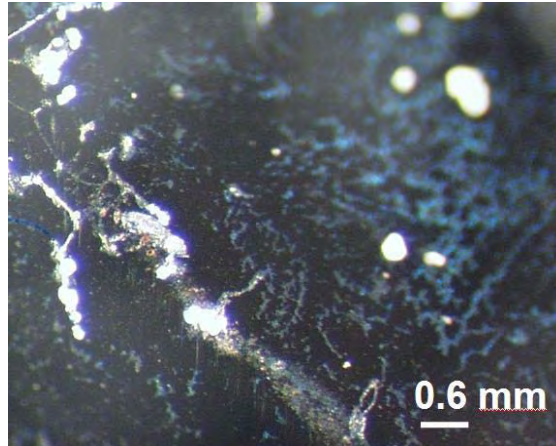


Figura 51. Ópalo en vidrio inclinado abril 2007-julio 2007

7.3. Relación E/Ca en agua de percolación y estancada

Las Figura 52 y Figura 53 muestran la variación estacional de las relaciones Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$), respectivamente, en agua estancada y de filtración en la zona de muestreo. Ambos elementos presentan un comportamiento estacional similar, el cual se caracteriza por un enriquecimiento del elemento en el agua estancada en comparación al agua de filtración. Cabe recalcar que en el muestreo de enero 2007 únicamente se colectó una muestra de agua de filtración y una de agua estancada por lo que los datos reportados para ambos goteos corresponden a la misma muestra.

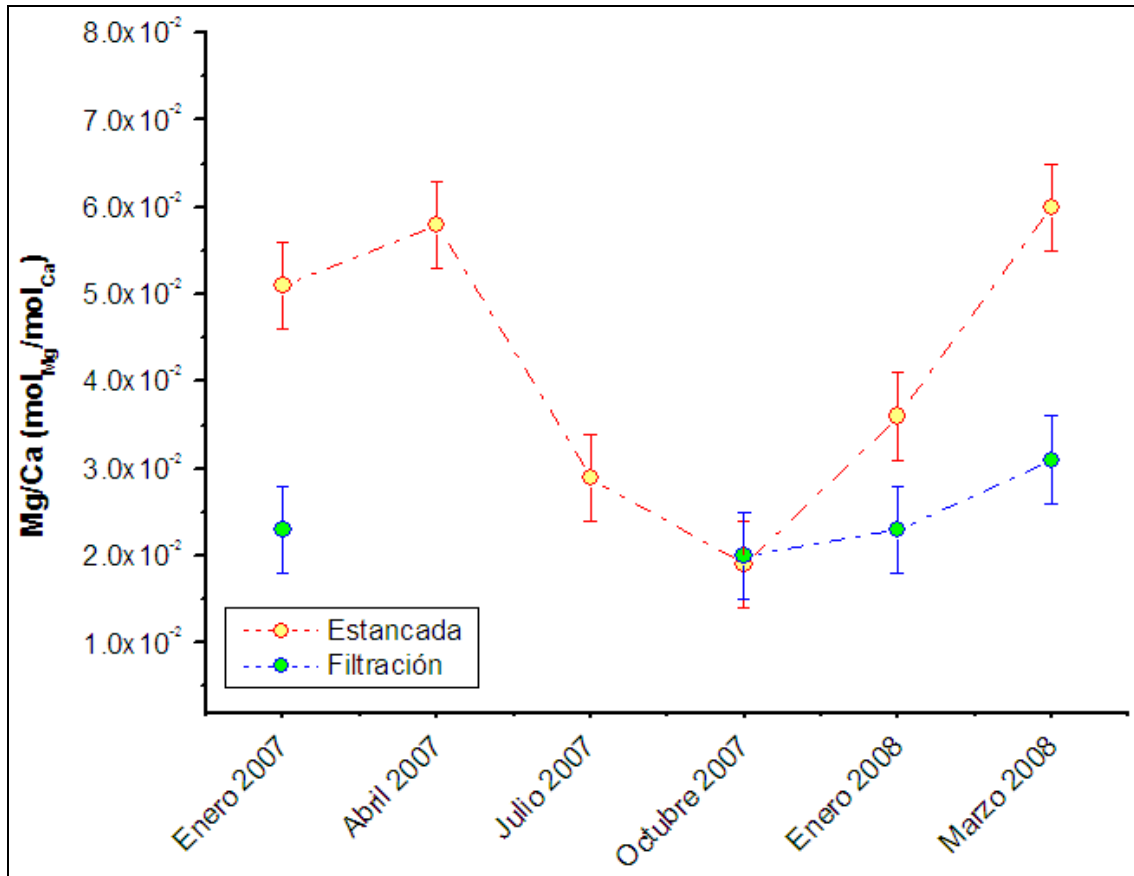


Figura 52. Relación Mg/Ca (mol_{Mg}/mol_{Ca}) en agua estancada y de filtración en la zona de muestreo

Existen diferentes interpretaciones del enriquecimiento de la relación Mg/Ca y Sr/Ca. Originalmente se atribuía esta variación de concentraciones a un ligero aumento (hasta de $\sim 1^\circ\text{C}$) en la temperatura de la cueva (Gascoyne, 1983), sin embargo, al comparar el comportamiento estacional de la concentración de Mg y Sr con la temperatura en el interior de la cueva (Figura 37 (a)), no se puede establecer ninguna relación entre ambos parámetros. Aunado a lo anterior, dicho cambio implicaría que la reacción de precipitación de la calcita es sumamente endotérmica, sin embargo el $\Delta H^0_{\text{formación}}$ a 25°C es sólo 2.9 kcal/mol..

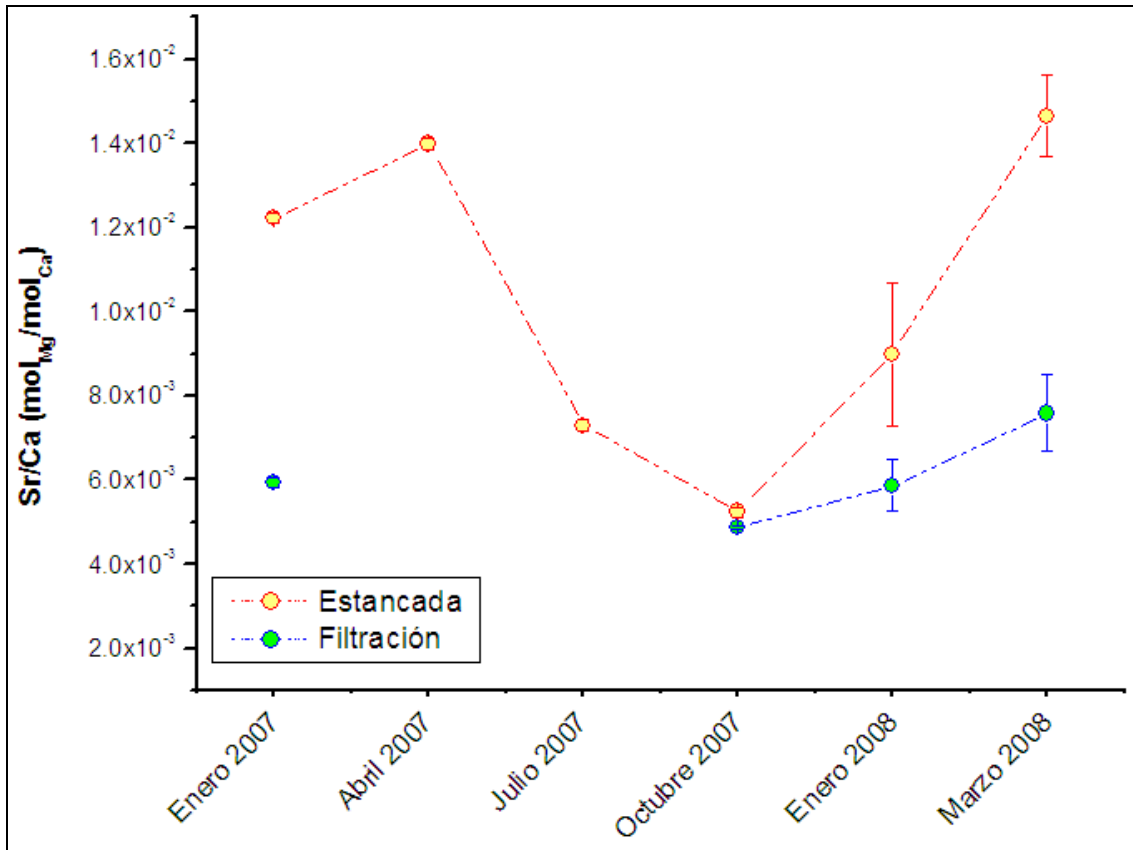


Figura 53. Relación Sr/Ca (mol_{Sr}/mol_{Ca}) en agua estancada y de filtración en la zona de muestreo

Otra interpretación relaciona la concertación de ambos metales con el tiempo de residencia del agua en el karst, la precipitación previa de CaCO₃, y el hecho de que el Sr y el Mg tienen coeficientes de distribución entre la solución y la calcita $D \ll 1$ (Fairchild *et al.*, 2000; Mcmillan *et al.*, 2005). Como se observa en ambos gráficos, cuando la filtración al interior de la cueva es mayor (octubre 2007) Mg y Sr se enriquecen con respecto a Ca, mientras que, cuando hay poca agua en el interior de la cueva (abril 2007 y 2008) la concentración relativa al Ca²⁺ de ambos elementos disminuye. Debido a que el Sr y el Mg son elementos relativamente incompatibles con la calcita, la precipitación de CaCO₃ en el epikarst arriba de la cueva se refleja en un enriquecimiento del Mg y el Sr en relación al Ca en el agua. Por lo tanto, en condiciones de sequía el agua de

filtración se enriquece en Mg y Sr al haber mayor precipitación de CaCO_3 previa al goteo, en comparación a las estaciones más húmedas cuando el epikarst se encuentra saturado (en agua) no es posible la precipitación de calcita.

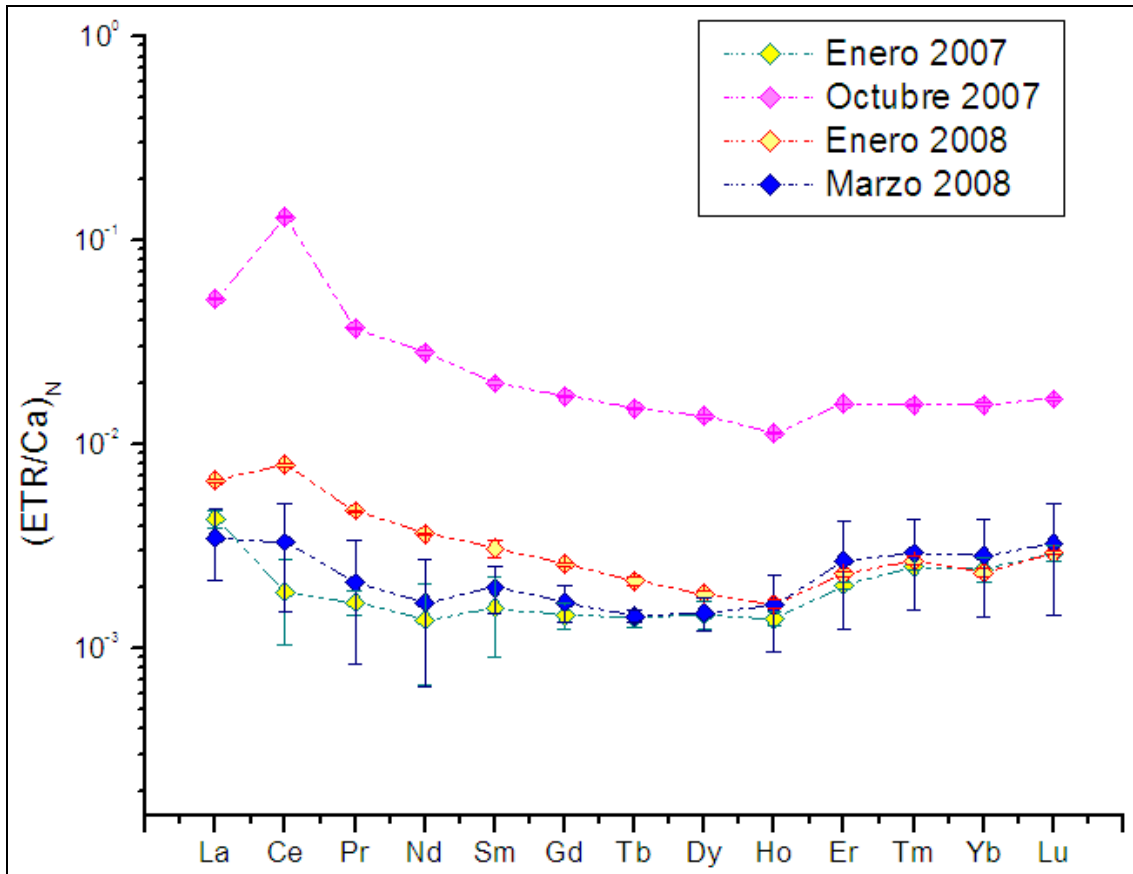


Figura 54. Composición estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en agua de filtración sobre el vidrio horizontal.

Una interpretación similar puede ser utilizada para explicar las diferencias entre el agua de filtración y el agua estancada, ya que esta última corresponde a acumulaciones de agua procedente de los vidrios donde precipita el CaCO_3 secundario colectado (Figura 18). De esta manera la precipitación de calcita en el vidrio es el proceso responsable del enriquecimiento de Mg y Sr en el agua

estancada con respecto al agua de filtración. Nótese que cuando la precipitación de calcita es mínima (octubre 2007) las diferencias en composición entre el agua de percolación y estancada es inexistente.

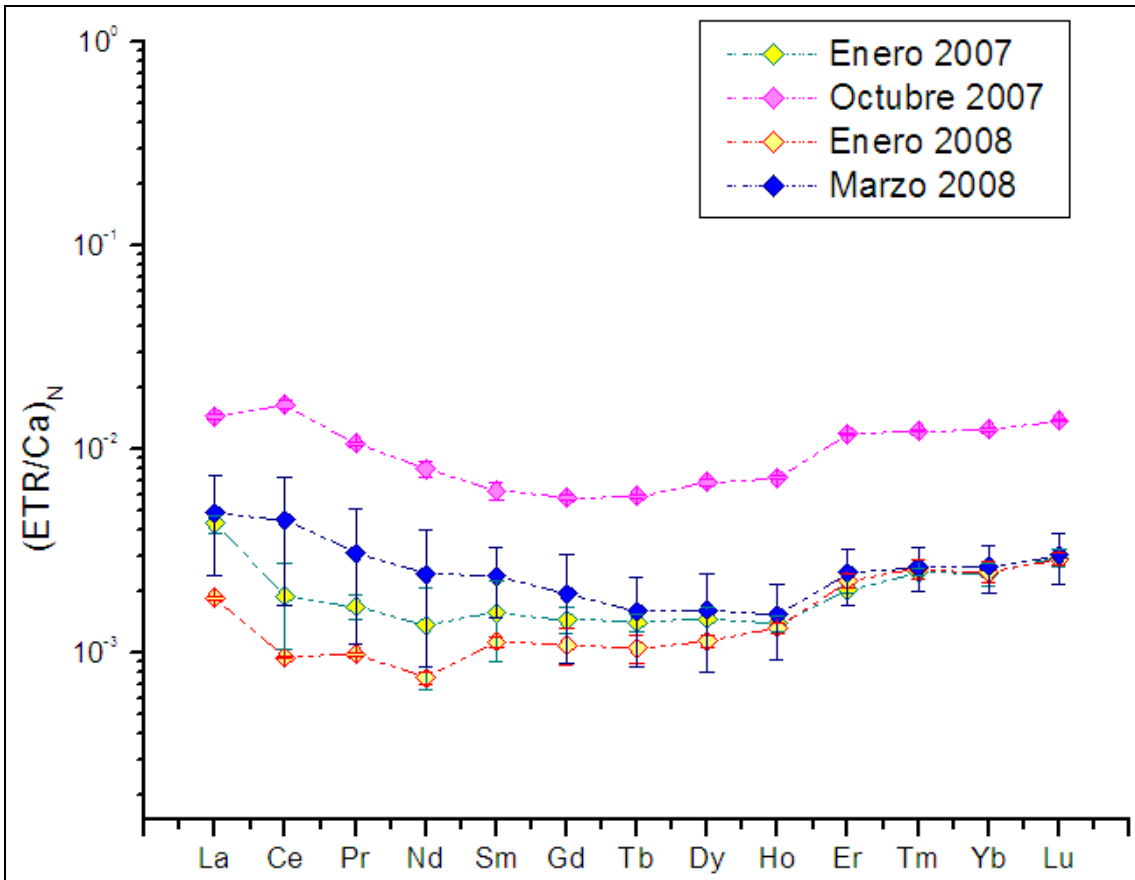


Figura 55. Composición estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en agua de filtración sobre el vidrio inclinado.

En el agua de filtración sobre ambos vidrios, los ETR mantienen una concentración similar durante todo el año a excepción de otoño donde todas los ETR se encuentran enriquecidas en un factor ~10x (Figura 54 y Figura 55). La concentración de ETRP prácticamente es constante todo el año a excepción del otoño, mientras que, la concentración de los ETRL sí varía estacionalmente. Por

lo tanto, es en los ETRL donde puede distinguirse un comportamiento estacional. Por otra parte, en el agua estancada la concentración de los elementos entre una estación y otra varía significativamente, siendo ambos inviernos los extremos mayor y menor de la variación de concentraciones (Figura 56).

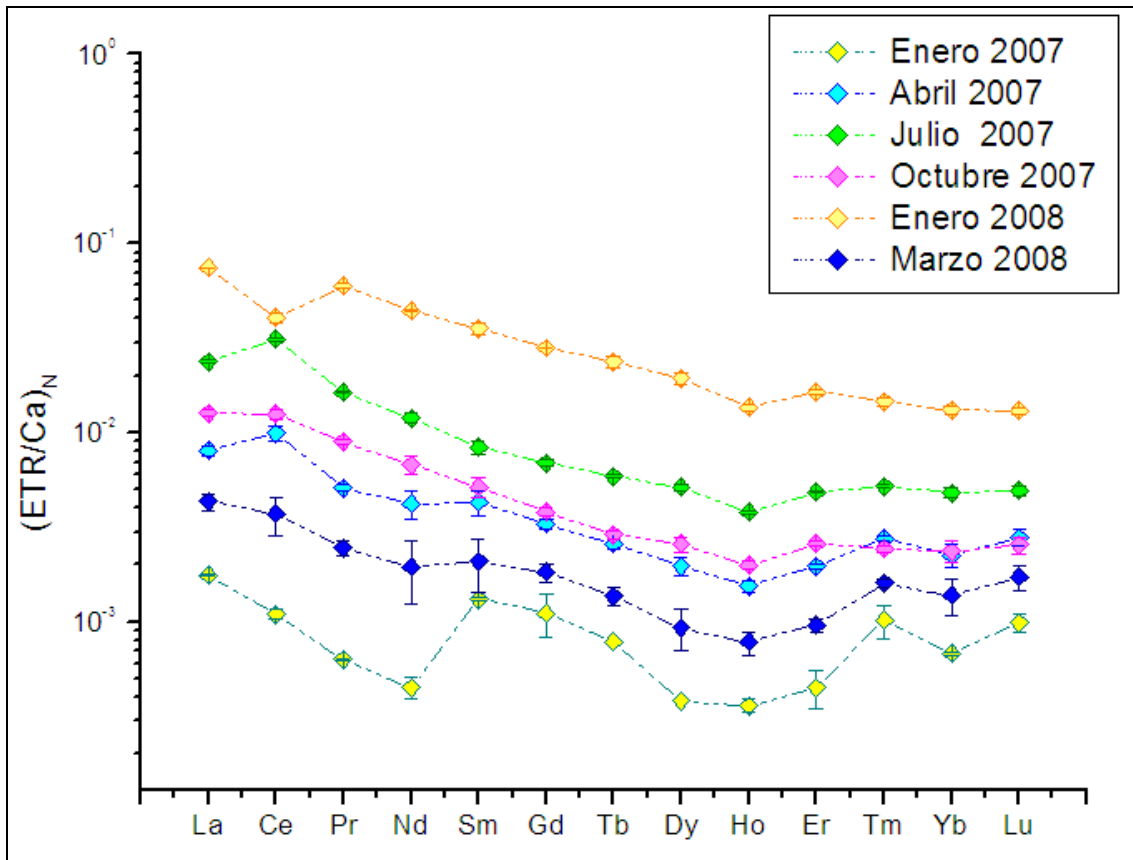


Figura 56. Composición estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en agua estancada de la zona de muestreo.

La relación La/Yb (Figura 57) muestra con mayor claridad el fraccionamiento entre ETRL y ETRP. Es evidente que el fraccionamiento de los ETR en el agua estancada y de filtración es muy diferente. En la primera se aprecia un ligero

enriquecimiento los ETRL en comparación a los ETRP el cual se ve evidenciado por la relación La/Yb mientras que en el agua de filtración tales diferencias no son tan evidentes. A pesar de que la relación La/Yb se mantiene positiva a lo largo del ciclo estudiado, para ambos tipos de muestra, el agua de filtración tiene una relación La/Yb relativamente constante, mientras que el agua estancada se incrementa de manera gradual a lo largo del periodo de estudio.

Asimismo, la anomalía de Ce (Figura 58, Tabla 20) varía estacionalmente observándose una anomalía positiva en primavera, verano y octubre del 2007 y marzo del 2008, mientras que, en enero 2007 y 2008 la anomalía de Ce es negativa. Lo anterior puede ser el resultado de las condiciones de óxido-reducción bajo las cuales se lleva a cabo la disolución de los ETR. Sin embargo, la variabilidad observada también pueden ser el resultado de la afinidad del Ce(IV) hacia material particulado (Alibo y Nozaki, 1999).

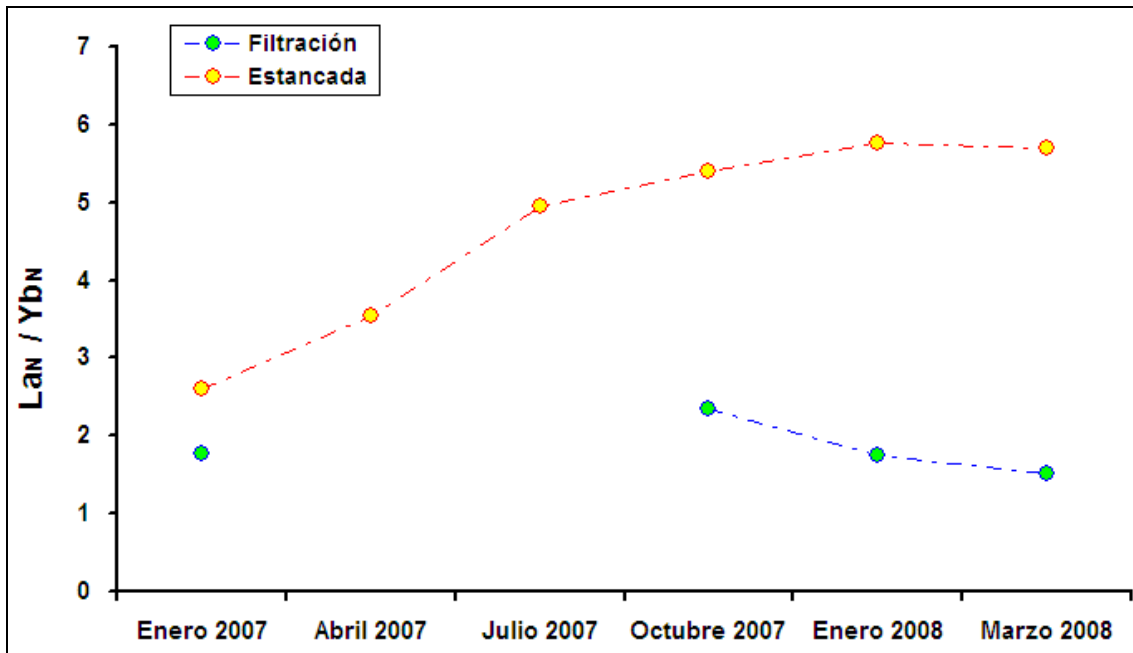


Figura 57. Relación La_N / Yb_N en agua estancada y de filtración.

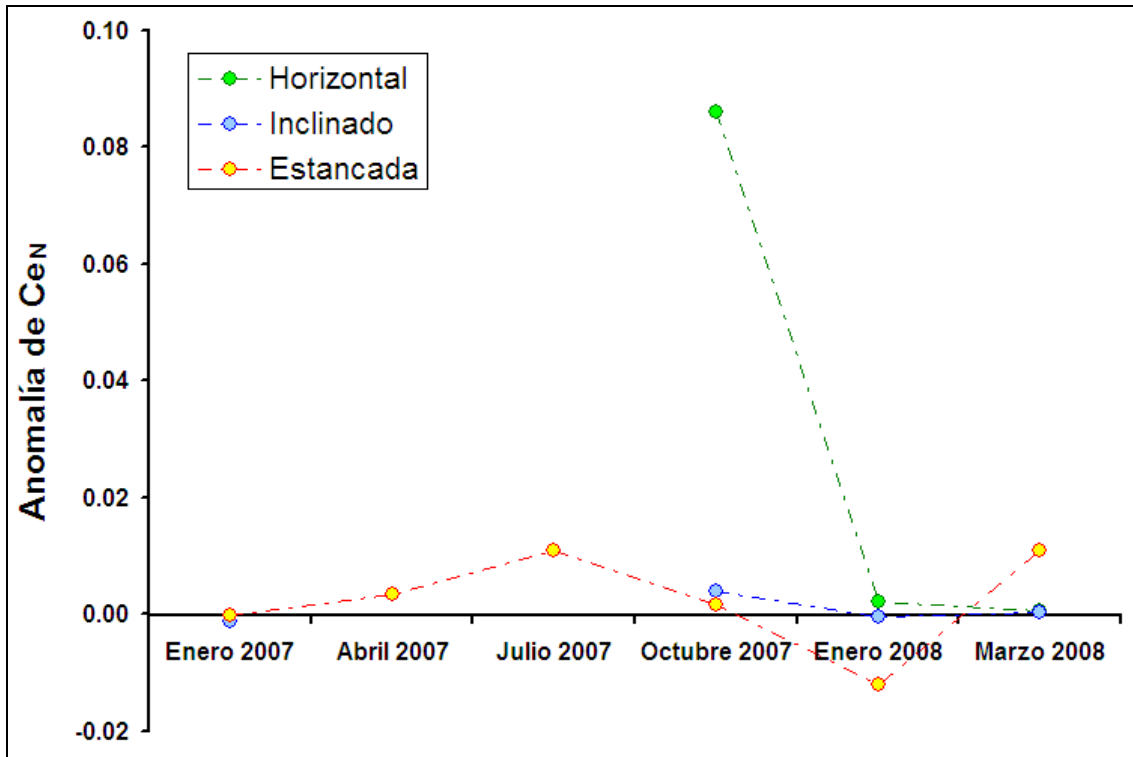


Figura 58. Anomalía de Ce en agua estancada y de filtración.

7.4. Relación E/Ca en calcita secundaria neoformada

Después de interpretar las muestras de agua se analizó el CaCO_3 secundario. Sin embargo, dada la escasez de precipitado en los vidrios de abril 2007 – julio 2007 y julio 2007 – octubre 2007, no se cuenta aún con la concentración de ETR en el CaCO_3 recolectado en estos periodos.

Siguiendo el orden en que se presentaron los vidrios con CaCO_3 , a continuación se muestran los gráficos del fraccionamiento por cuadrante de $(\text{ETR}/\text{Ca})_N$ en CaCO_3 precipitado (Figura 59 a Figura 64). La relación Mg/Ca en el CaCO_3 permite establecer la ruta del agua de filtración sobre el vidrio, mientras que, la relación Sr/Ca muestra las condiciones en que precipitó el CaCO_3 , es decir, si la precipitación se llevó o no en condiciones de equilibrio (Huang y Fairchild, 2001); por tal motivo se presenta el comportamiento estacional de los ETR junto con un

diagrama de la variación por cuadrante de la relación Mg/Ca y otro de la Sr/Ca. En ambos diagramas se ha representado el goteo de agua sobre el cristal mediante circunferencias rojas punteadas, además en los vidrios inclinados se trazó una línea roja punteada como indicación del lugar donde comienza a observarse precipitación de CaCO₃. Puesto que estos vidrios se colocaron en posición inclinada, los cuadrantes se encuentran en la parte inferior del vidrio mientras que, la parte sin precipitado, se sitúa en la parte superior.

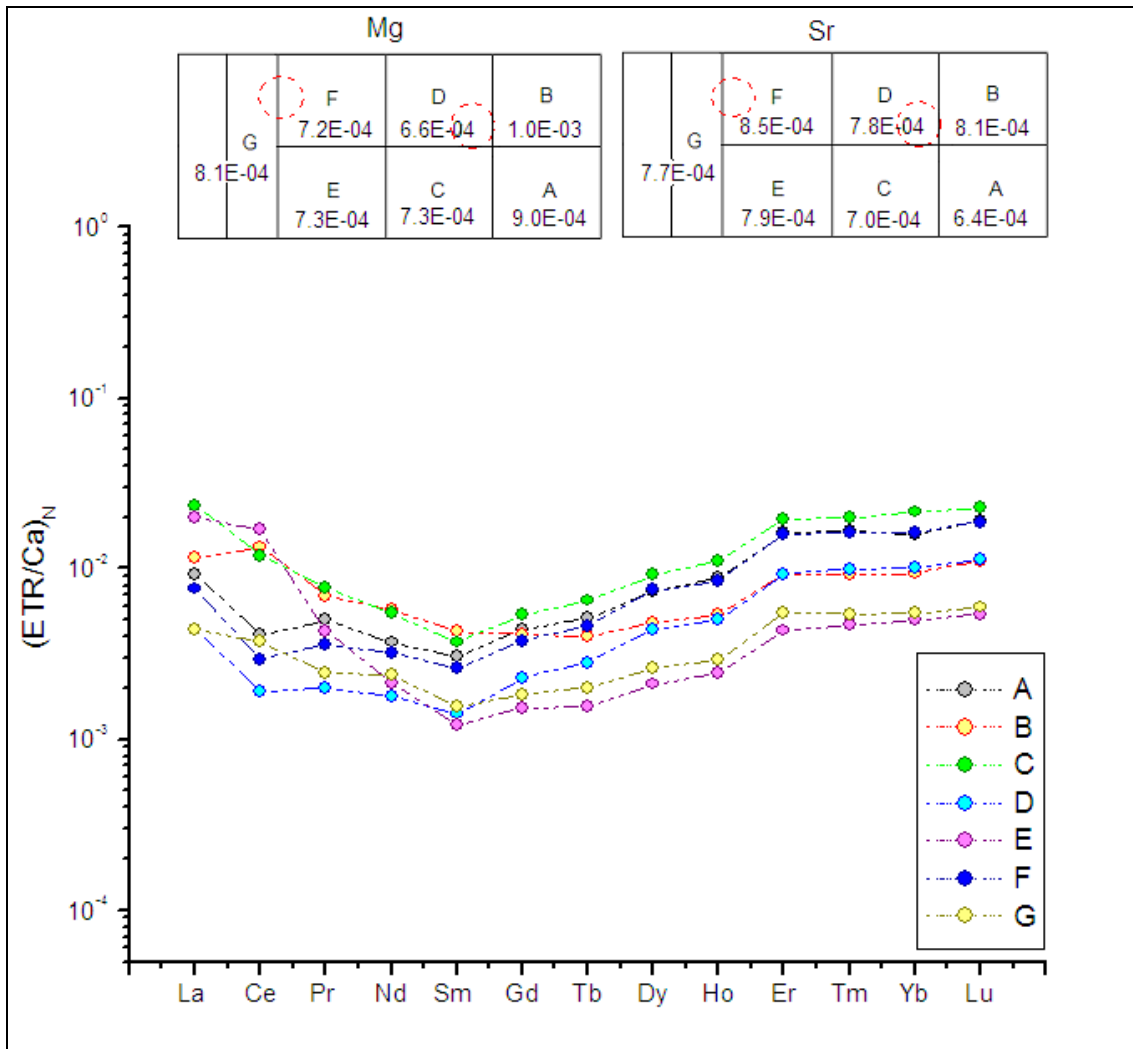


Figura 59. Relación por cuadrante de la concentración de Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) con el fraccionamiento estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el vidrio horizontal de enero 2007 – abril 2007.

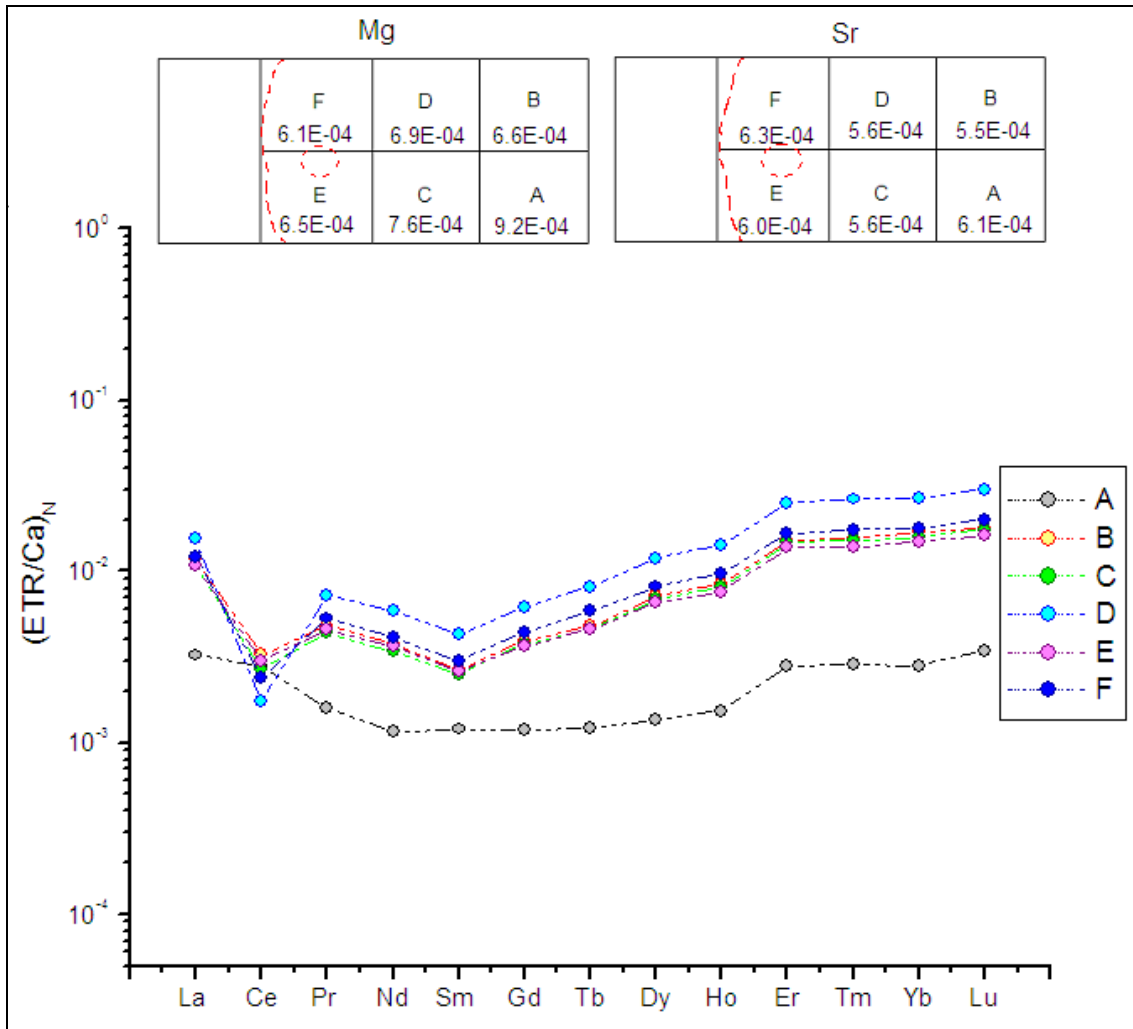


Figura 60. Relación por cuadrante de la concentración de Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) con el fraccionamiento estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el vidrio inclinado de enero 2007 – abril 2007.

Los vidrios horizontales presentan concentraciones similares de Sr/Ca en todos los cuadrantes, sin embargo, la relación Mg/Ca tiende a disminuir en los cuadrantes centrales y a incrementar en los cuadrantes exteriores (Figura 59, Figura 61 y Figura 63). Lo anterior indica que el agua sobre el vidrio fluye de los cuadrantes centrales F al exterior del vidrio puesto que el CaCO_3 precipita primeramente en los cuadrantes cercanos al goteo enriqueciendo el agua en Mg/Ca y ocasionando que el CaCO_3 que precipita posteriormente cristalice de agua enriquecida en Mg. El enriquecimiento de Mg/Ca en los cuadrantes

exteriores en comparación a los interiores es evidencia de que la cristalización en los vidrios horizontales se lleva a cabo bajo condiciones de equilibrio. En cambio, los vidrios inclinados presentan un enriquecimiento de Sr/Ca en A y B mientras que el Mg/Ca no presenta una clara tendencia, lo que sugiere que en los cuadrantes inferiores del vidrio inclinado la precipitación del CaCO_3 está controlada por factores cinéticos y posiblemente no se haya formado bajo condiciones de equilibrio químico. Por tal motivo, estos cuadrantes no se consideraron para determinar los coeficientes de distribución entre el CaCO_3 secundario y el agua de percolación.

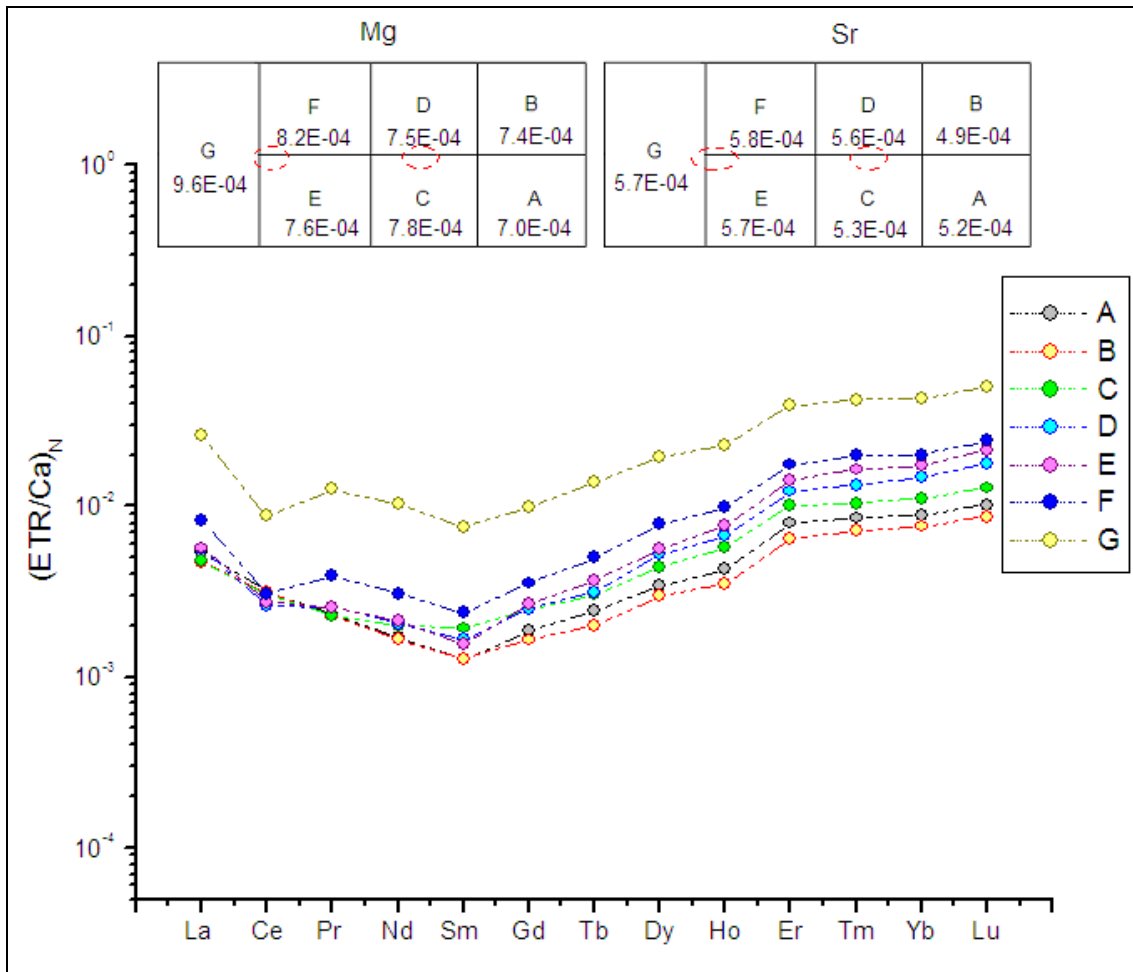


Figura 61. Relación por cuadrante de la concentración de Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) con el fraccionamiento estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el vidrio horizontal de octubre 2007 – enero 2008.

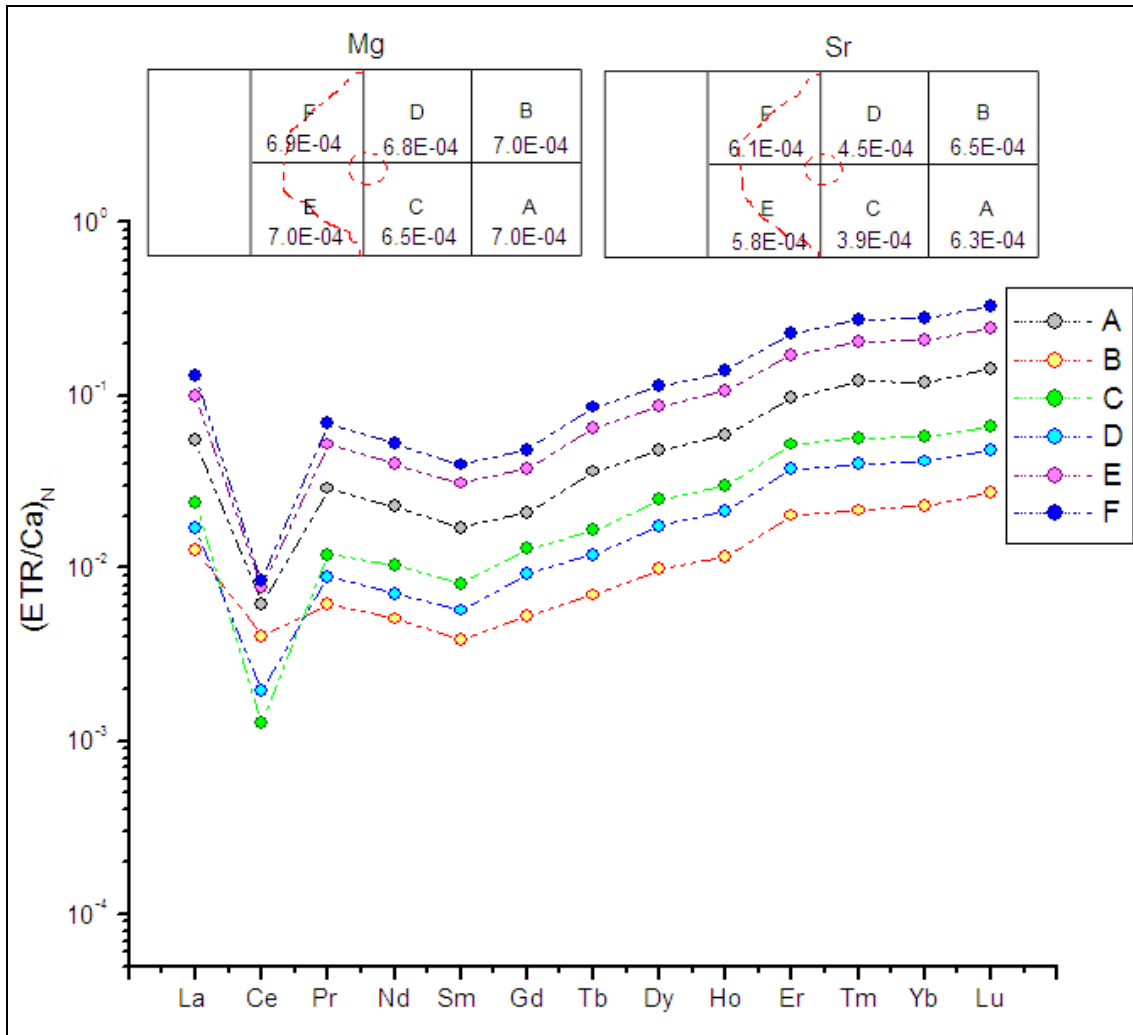


Figura 62. Relación por cuadrante de la concentración de Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) con el fraccionamiento estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el vidrio inclinado de octubre 2007 – enero 2008.

Conociendo las condiciones de precipitación del CaCO_3 y el flujo del agua sobre el vidrio, es posible interpretar la variación en la concentración y el fraccionamiento de los ETR en el CaCO_3 por cuadrantes. En general el fraccionamiento de ETR entre los cuadrantes de cada vidrio mantiene un comportamiento constante y se caracteriza por un patrón de $(\text{ETR}/\text{Ca})_N$ similar entre cuadrantes, pero con distintos grados de enriquecimiento. Otra característica general es que la concentración de ETR en los cuadrantes

exteriores (A, B y, según sea el caso E, F, G y/o H) es similar en cada vidrio, es decir, repetidamente la mayor o menor concentración de ETR se presenta en los cuadrantes de los extremos, mientras que, los cuadrantes centrales tienen concentraciones intermedias de ETR. En general, aquellos cuadrantes donde la concentración de ETR es anómala al resto de los cuadrantes de un mismo vidrio, coincide con valores altos de Mg/Ca y Sr/Ca, lo que indica que el CaCO_3 en esos cuadrantes precipitó a partir de agua enriquecida en elementos poco compatibles por precipitación previa de calcita, posiblemente en los cuadrantes adyacentes.

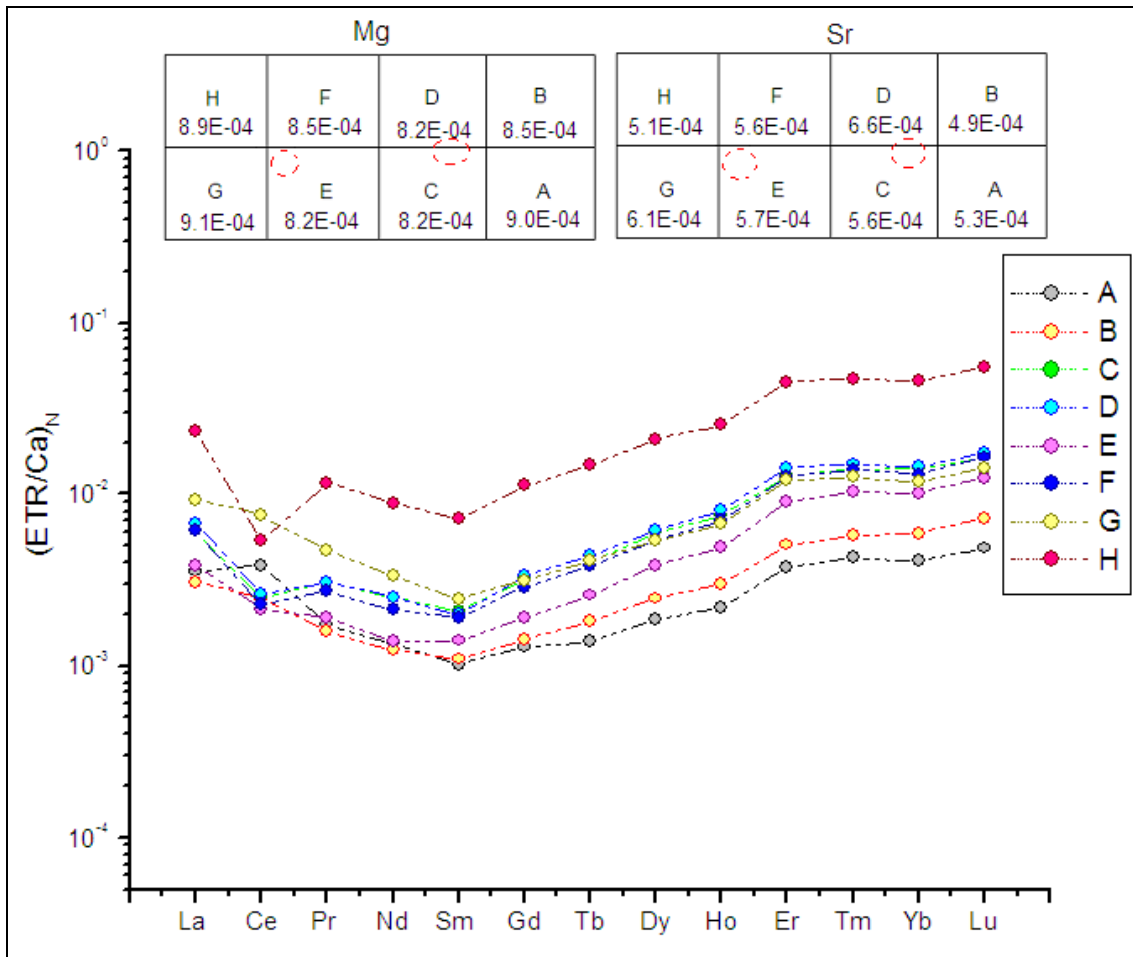


Figura 63. Relación por cuadrante de la concentración de Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) con el fraccionamiento estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el vidrio horizontal de enero 2008 – marzo 2008.

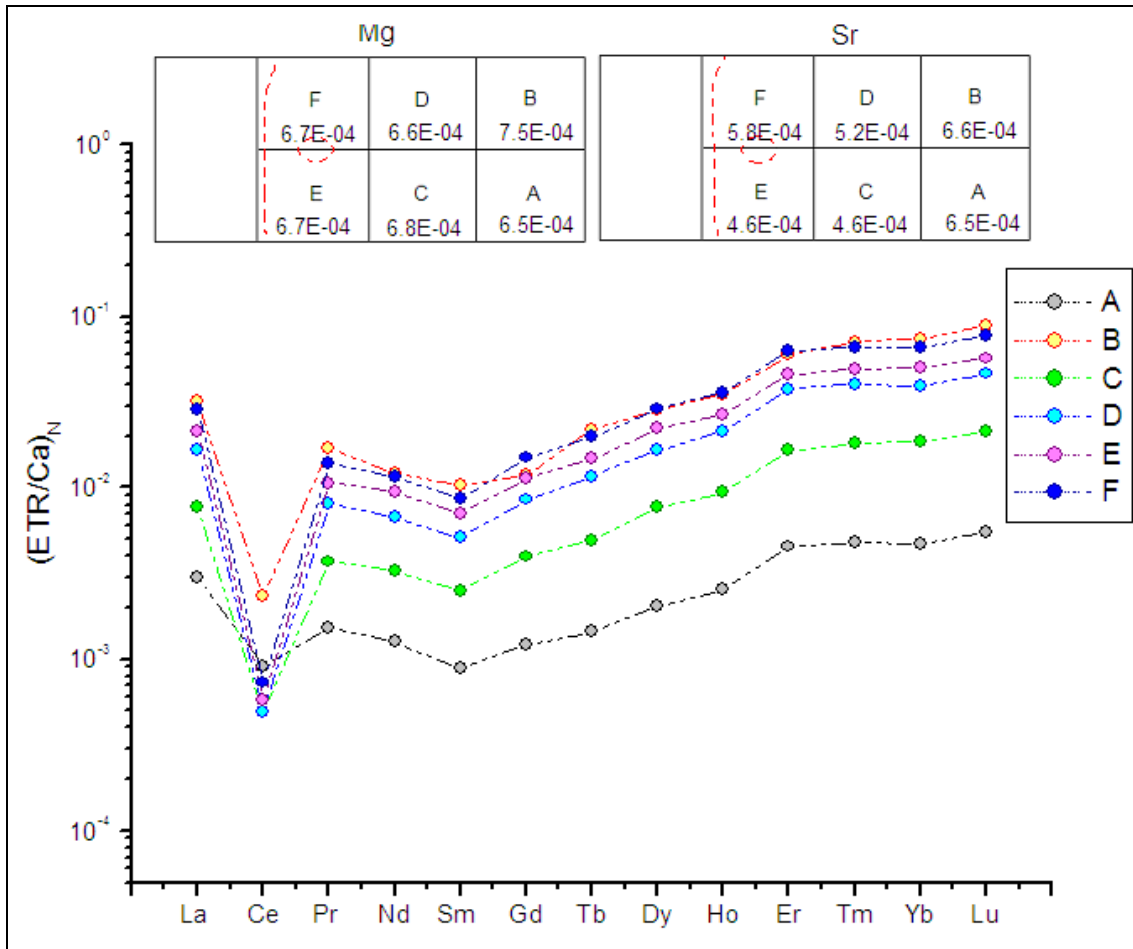


Figura 64. Relación por cuadrante de la concentración de Mg/Ca ($\text{mol}_{\text{Mg}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) y Sr/Ca ($\text{mol}_{\text{Sr}}/\text{mol}_{\text{Ca}}$) con el fraccionamiento estacional de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el vidrio inclinado de enero 2008 – marzo 2008.

Al comparar el fraccionamiento de ETR en los vidrios horizontales e inclinados por separado es posible observar ciertas diferencias estacionales entre los vidrios (Figura 65 y Figura 66 respectivamente). Los horizontales se caracterizan por tener concentraciones de ETR similares entre una estación y otra, en cambio, los vidrios inclinados se distinguen por presentar concentraciones de ETR diferentes según la estación del año. La relación $\text{La}_N / \text{Yb}_N$ en el CaCO_3 neoformado muestra como en invierno el fraccionamiento de ETR entre el vidrio

horizontal y su correspondiente vidrio inclinado aumenta, mientras que en otoño el fraccionamiento de ETR en ambos vidrios es muy similar (Figura 67).

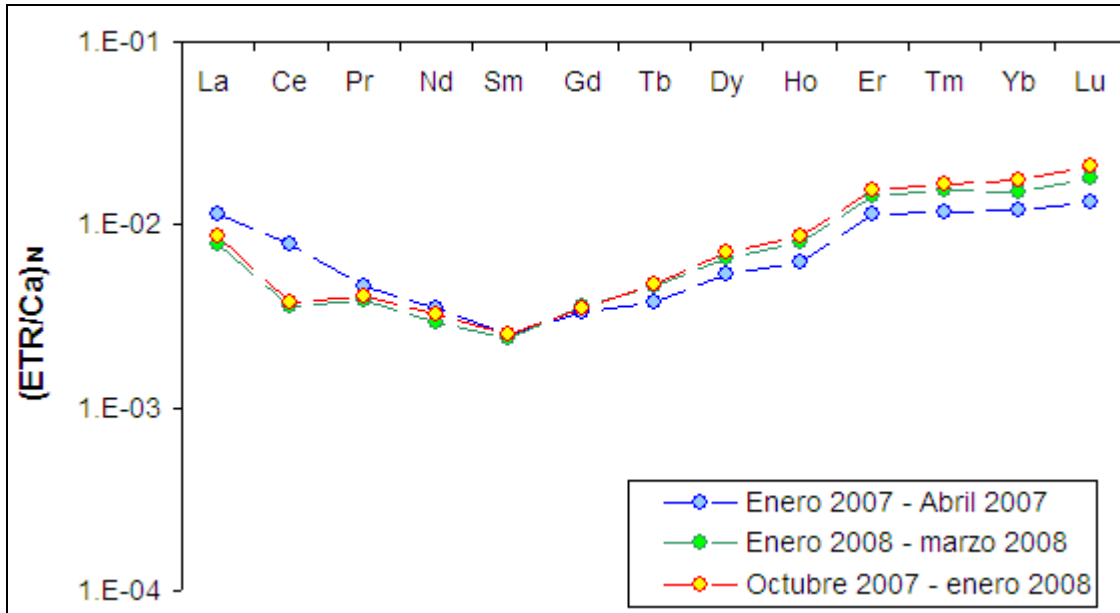


Figura 65. Composición estacional promedio de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el CaCO_3 precipitado sobre el vidrio horizontal. Para el promedio de la concentración de ETR en el vidrio de octubre 2007 – enero 2008 no se considero el cuadrante G así como para el vidrio de enero 2008 – marzo 2008 no se tomó en cuenta el cuadrante H por presentar concentraciones de ETR anómalas en comparación a los demás cuadrantes de sus respectivos vidrios.

Con respecto a la anomalía de Ce los vidrios horizontales presentan un comportamiento errático (variando incluso entre anomalía positiva o negativa). En contraparte con los vidrios inclinados que se distinguen por una marcada anomalía negativa que se mantiene a lo largo del ciclo hidrológico analizado (Figura 68, Tabla 27), y que se hace más pronunciada en el periodo Octubre-Enero.

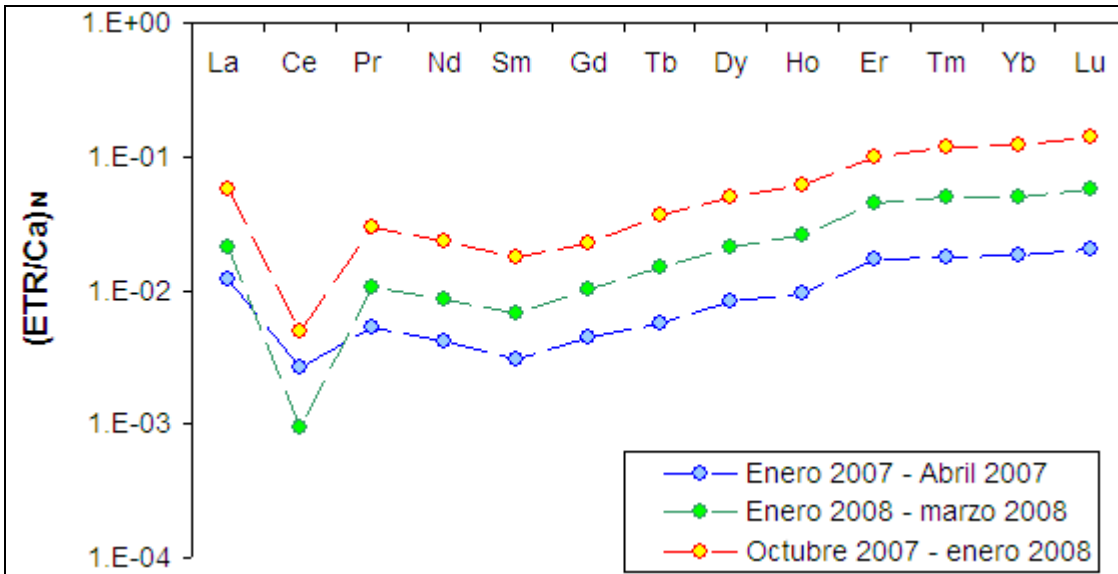


Figura 66. Composición estacional promedio de ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el CaCO_3 precipitado sobre el vidrio inclinado. Para el promedio de la concentración de ETR en los vidrios de enero 2007 – abril 2007 y enero 2008 – marzo 2008 no se consideró el cuadrante A por presentar concentraciones de ETR anómalas en comparación a los demás cuadrantes de sus respectivos vidrios.

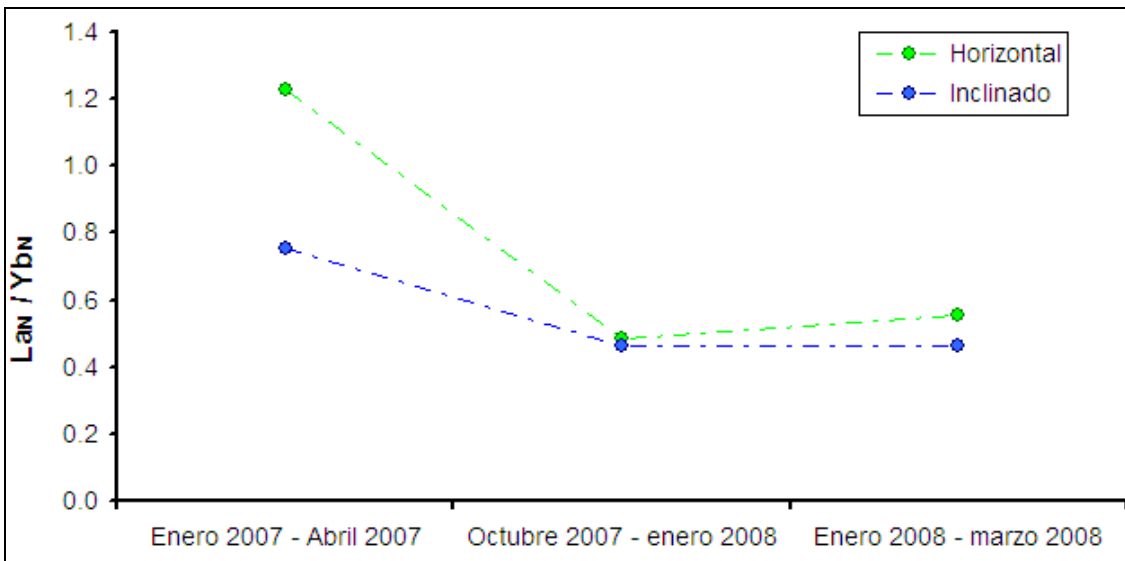


Figura 67. Relación La / Ybn ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en el CaCO_3 precipitado sobre los vidrios horizontal e inclinado.

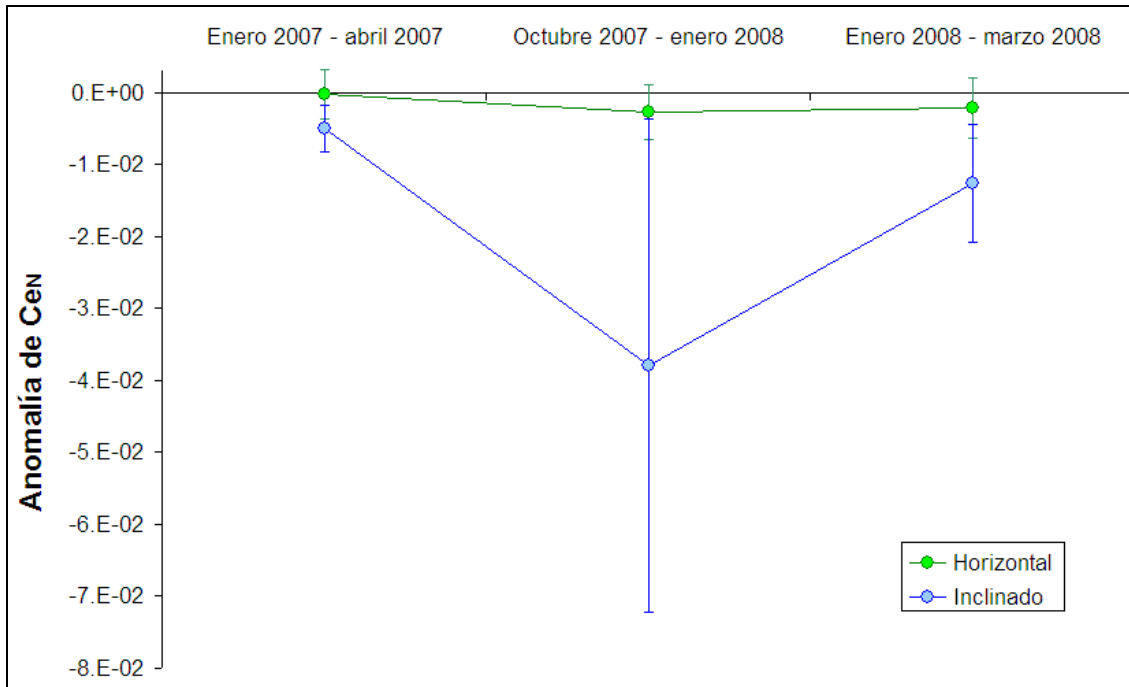


Figura 68. Anomalía de Ce ETR/Ca normalizado a condrita (McDonough y Sun, 1995) en CaCO_3 precipitado sobre los vidrios horizontal e inclinado.

7.5. Distribución ETR entre agua y calcita

7.5.1. Verificación de condiciones de equilibrio

El coeficiente de distribución (D) $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCO}_3$ para cualquier elemento se define como:

$$D_E = \frac{\left(\frac{E}{Ca}\right)_{\text{Calcita}}}{\left(\frac{[E]}{[Ca]}\right)_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(Zhong y Mucci, 1995; Wyndham *et al.*, 2004)

Donde $E/\text{Ca}_{\text{calcita}}$ es la concentración relativa de E con respecto al Ca en la calcita neoformada y $E/\text{Ca}_{\text{H}_2\text{O}}$ es la concentración relativa de E con respecto al

Ca en agua una vez alcanzado el equilibrio químico. De esta manera, resulta de vital importancia determinar si las muestras de agua colectadas se encuentran, o no, en equilibrio químico con el CaCO_3 .

Existen diversos índices de saturación del agua respecto al CaCO_3 tales como el de Langelier (ISL), el de Ryznar, el de la escala de Puckorius, el de Larson-Skold, el de Staff-Davies y el de Oddo-Tomson (InterCorr, 2000). De entre ellos el más utilizado es el ISL (Apéndice V), sin embargo, no fue posible calcularlo debido a que no se cuenta con la cantidad total de sólidos disueltos ni con la conductividad eléctrica. No obstante, es posible determinar si el agua se encuentra sobre saturada o saturada respecto al CaCO_3 al comparar la composición del agua ($[\text{Ca}^{2+}]$, pH, $[\text{CO}_3^{2-}]$) contra la composición esperada estimada a partir del equilibrio $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}\text{-CaCO}_3$ (Apéndice I).

La Figura 69 muestra la concentración de Ca^{2+} en función del pH de la disolución para las muestras de agua de filtración y estancada, y las compara con las composiciones que se esperarían para soluciones saturadas en CaCO_3 . En las muestras de agua de percolación, la concentración de Ca^{2+} es independiente del pH y prácticamente constante (~ 100 mg/L). De manera contrastante, la concentración de Ca^{2+} en el agua estancada presenta mayor variabilidad, y una clara dependencia con el pH y la dureza del agua. Además, muestra la composición esperada para soluciones saturadas en CaCO_3 (líneas punteadas) bajo diferentes condiciones de dureza ($[\text{CO}_3^{2-}]$).

Los datos en la Figura 69 claramente indican que el agua de filtración puede o no estar en equilibrio con la calcita, mientras que la composición del agua estancada es congruente con la de soluciones saturadas en CaCO_3 . Así, es razonable asumir que el agua estancada se encuentra en equilibrio con la calcita y, por lo tanto, son las relaciones $(\text{ETR}/\text{Ca})_N$ en agua estancada las que se utilizaron para calcular los D_{ETR} y no los del agua de filtración.

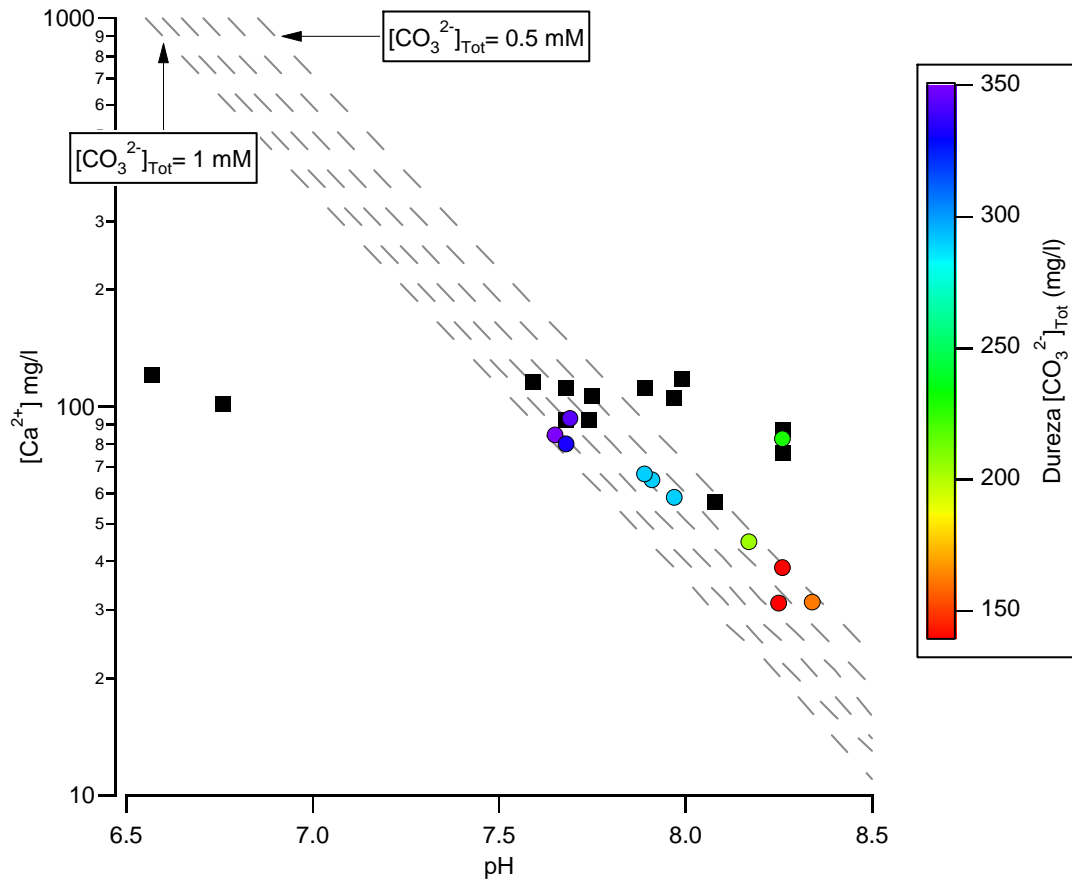


Figura 69. Relación de la concentración de Ca^{2+} (mg/L), de CO_3^{2-} (mM) y pH en muestras de agua de filtración y estancada. Las líneas punteadas muestran el comportamiento teórico de diversas disoluciones de carbonato de calcio en agua ($1\text{mM} \leq [\text{CO}_3^{2-}] \leq 0.5\text{mM}$), los puntos coloreados corresponden a muestras de agua estancada, mientras que los cuadros negros muestras de agua de filtración. Dado a que sólo se cuenta con mediciones de la dureza en las muestras estancadas, dichas muestras presentan como tercer parámetro la alcalinidad del agua.

Con el fin de verificar que el agua estancada se encuentra en equilibrio con calcita se calcularon los coeficientes de distribución para el Mg (D_{Mg}) y Sr (D_{Sr}) obtenido en las condiciones de la EE*is*, y se comparan con los previamente obtenidos bajo condiciones de campo y laboratorio (Gascoyne, 1983; Howson *et al.*, 1987; Mucci, 1987; Oomori *et al.*, 1987; Burton y Walter, 1991; Hartley y

Mucci, 1996; Huang y Fairchild, 2001; Huang *et al.*, 2001). La Figura 70 muestra que los coeficientes de distribución D_{Mg} obtenidos a 22-23 °C, son similares a los obtenidos por otros autores bajo diferentes condiciones experimentales. De igual manera, como se aprecia en la Figura 71, la D_{Sr} obtenida en este trabajo presenta una dependencia similar con la tasa de precipitación de $CaCO_3$ a la observada en trabajos previos (Lorens, 1981; Mucci y Morse, 1983; Tesoriero y Pankow, 1996; Huang y Fairchild, 2001; Huang *et al.*, 2001).

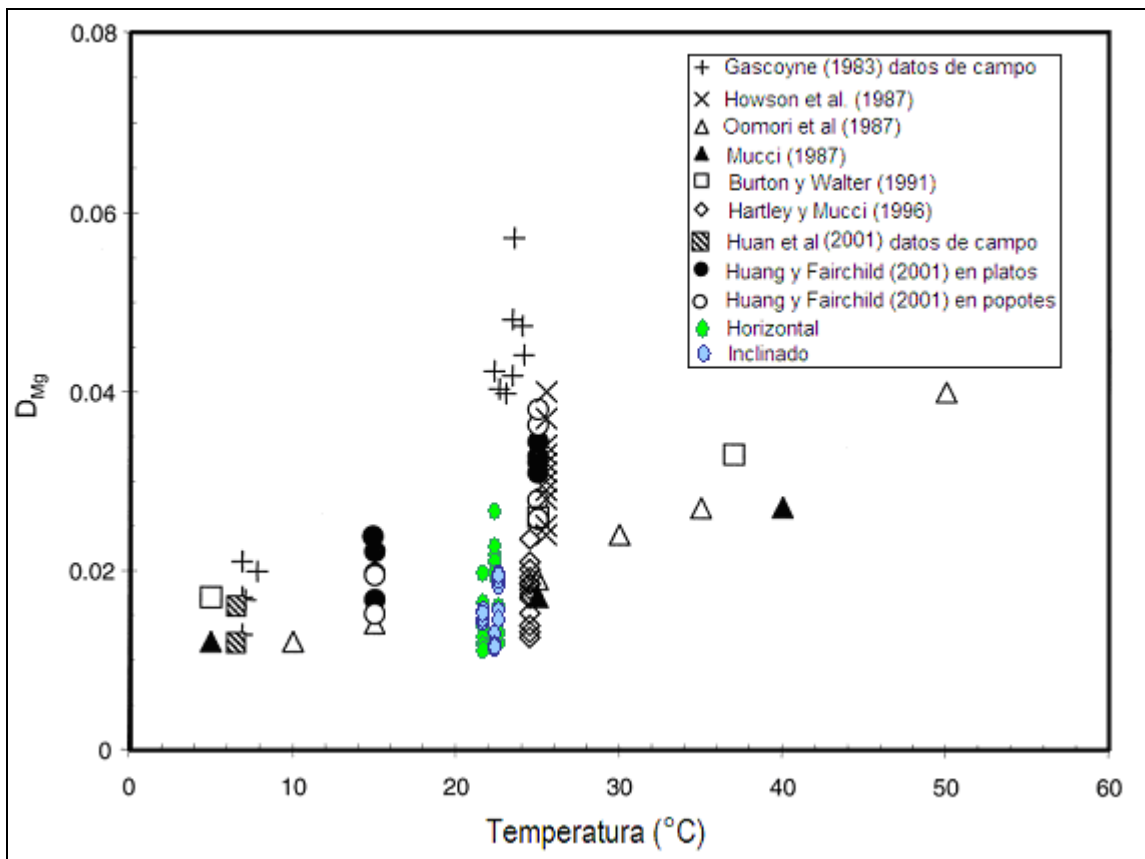


Figura 70. Relación entre la D_{Mg} entre el agua estancada y el $CaCO_3$ secundario (Tabla 16) y la Temperatura (°C). Los valores de temperatura graficados son el promedio de los datos de Temperatura (°C) registrados en la estación en que se colocaron los vidrios y en que se colectaron con el $CaCO_3$ secundario, puesto que la calcita cristalizó durante esta diferencia de Temperaturas. Gráfico modificado de (Gascoyne, 1983; Howson *et al.*, 1987; Mucci, 1987; Oomori *et al.*, 1987; Burton y Walter, 1991; Hartley y Mucci, 1996; Huang y Fairchild, 2001; Huang *et al.*, 2001).

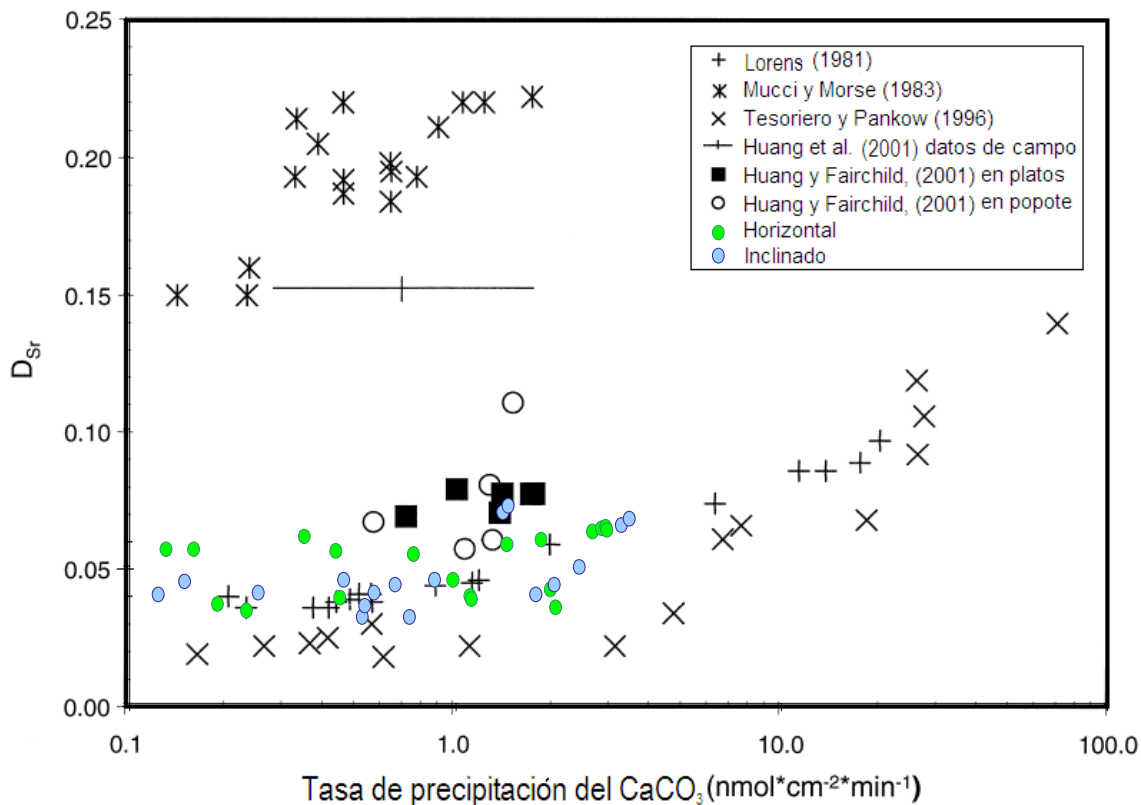


Figura 71. Relación entre la D_{Sr} entre agua de percolación y CaCO_3 neoformado (Tabla 16) y la tasa de precipitación del CaCO_3 ($\text{nmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$). La tasa de precipitación del CaCO_3 se determinó a partir del número de días en que se dejaron los vidrios en la cueva colectando calcita (Tabla 28) y la cantidad de CaCO_3 precipitando sobre cada vidrio (Tabla 14) durante éste tiempo. Modificado de (Lorens, 1981; Mucci y Morse, 1983; Tesoriero y Pankow, 1996; Huang y Fairchild, 2001; Huang *et al.*, 2001).

7.5.2. Coeficientes de distribución ETR/CA

Con base en los resultados anteriores, se calcularon los coeficientes de distribución para los ETR entre agua y calcita utilizando la composición de ETR en calcita para los diferentes cuadrantes (Figura 59 a Figura 64) y agua estancada (Figura 56), correspondientes a la estación de colecta. Las Figura 72 y Figura 73 muestran los valores de D_{ETR} promedio así como su desviación

estándar para cada uno de los ETR, para los vidrios horizontales e inclinados, respectivamente (Tabla 23 y 24).

Los D_{ETR} calculados a partir de la composición de la calcita del vidrio horizontal son prácticamente constantes a lo largo del periodo de estudio, mientras que aquellos calculados utilizando la composición de la calcita del vidrio inclinado muestran cierta variación estacional: entre Octubre del 2007 y Enero del 2008 los D_{ETR} son significativamente menores a los que se observan en el periodo Enero-Abril 2007. Lo anterior implica que la calcita en el vidrio horizontal entre Octubre 2007-Enero 2008 y Enero 2008-Marzo 2008 no creció en condiciones de equilibrio.

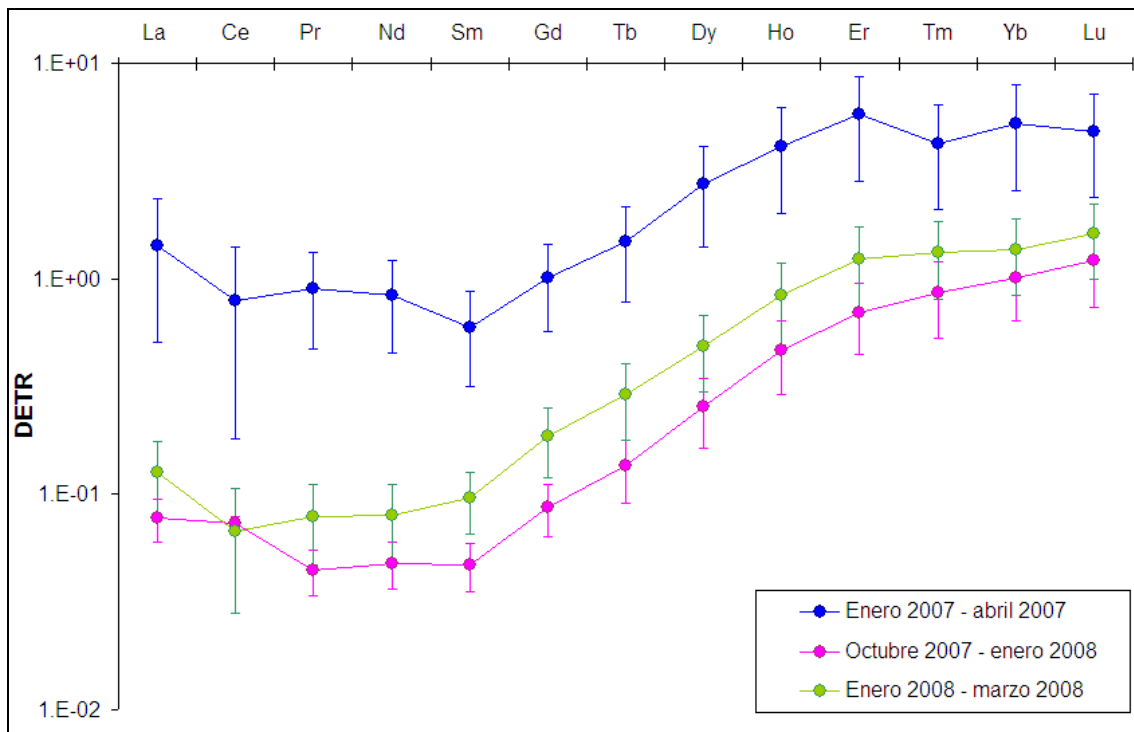


Figura 72. Distribución estacional de los ETR (D_{ETR}) entre agua de percolación y CaCO_3 secundario en el vidrio horizontal. La incertidumbre corresponde a una desviación estándar de los valores de los cuadrantes de los vidrios. Tanto para el promedio como para la incertidumbre se eliminaron los cuadrantes que presentaban concentraciones anómalas de ETR (Figura 65).

La Figura 72 y la Figura 73 muestran que D_{ETR} para ETRL son sistemáticamente menores que para los ETRP. Lo anterior puede ser explicado a partir de la mayor afinidad de ETRP por CO_3^{2-} en disolución (Apéndice IV), ya que en el rango de pH en el que se encuentra el agua de filtración las especies $[\text{ETRCO}_3]^+$ y $[\text{ETR}(\text{CO}_3)_2]^-$ son más abundantes al aumentar el número atómico.

En cuanto a la anomalía de Ce, en el vidrio horizontal se preserva la variación presentándose anomalías tanto positivas como negativas. En contraste, el vidrio inclinado conserva la anomalía negativa de Ce observándose valores cada vez más negativos a lo largo del tiempo los cuales no pueden relacionarse estacionalmente. Asimismo, debido a que la distribución de Ce puede estar afectada por la alta afinidad por material particulado, los valores D_{Ce} deben ser tomados con cautela (Alibo y Nozaki, 1999).

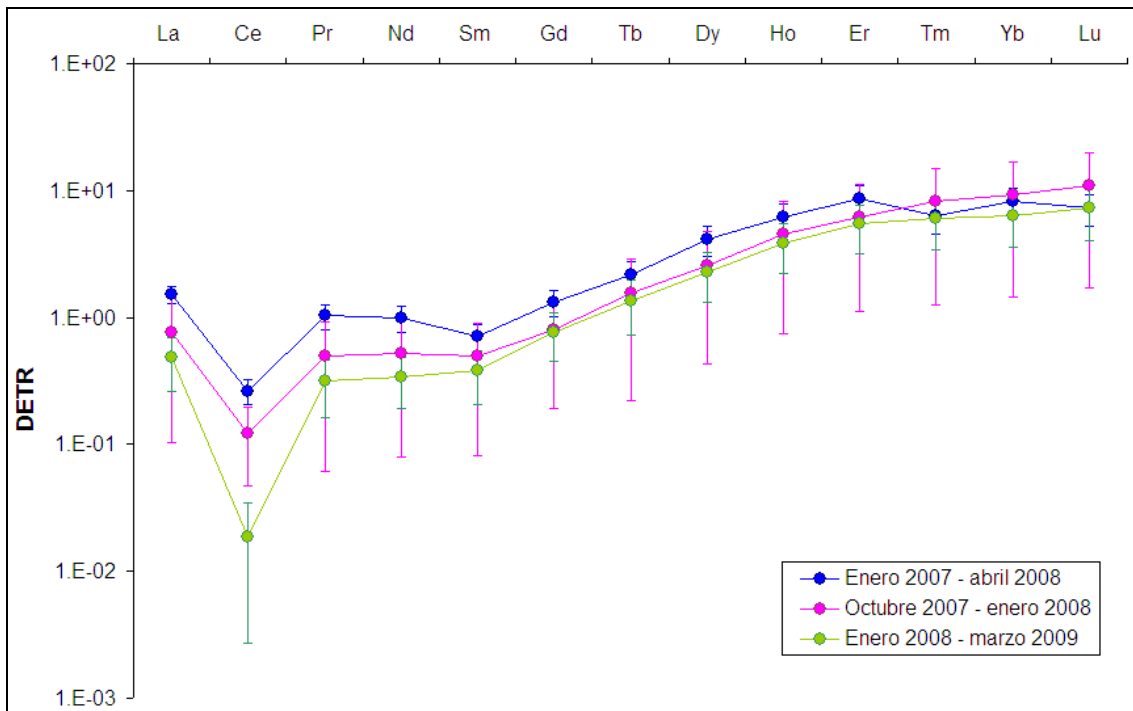


Figura 73. Distribución estacional de los ETR (DETR) entre agua de percolación y CaCO_3 secundario en el vidrio inclinado. La incertidumbre corresponde a una desviación estándar de los valores de los cuadrantes de los vidrios. Tanto para el promedio como para la incertidumbre se eliminaron los cuadrantes que presentaban concentraciones anómalas de ETR (Figura 66).

8. Conclusiones

La EEis realizada en la gruta “Las Karmidas” durante el periodo enero 2007 – marzo 2008 permitió monitorear el comportamiento estacional de los parámetros fisicoquímicos involucrados en el proceso de precipitación del CaCO_3 (%HR, Temperatura, CO_2 , pH, $[\text{Ca}^{2+}]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$) a lo largo del ciclo hidrológico estudiado. Así como conocer el efecto que presentan en la tasa de precipitación del CaCO_3 .

Aunado a esto, a pesar de las bajas concentraciones en que se encuentran los ETR en el agua de peroración (pg/g, ppt), fue posible establecer los coeficientes de distribución sólido-líquido del Mg, Sr y los ETR satisfactoriamente. Lo anterior mediante la optimización de la metodología analítica para el análisis de aguas subterráneas por ICP-MS al utilizar el USN U5000AT+ como sistema de introducción de muestra. Además de establecer del tratamiento y análisis de las muestras de CaCO_3 secundario colectado trimestralmente en el interior de la cueva.

Éste trabajo aún no permite conocer si hay o no algún comportamiento estacional de los D_{ETR} , sin embargo, establece la metodología de trabajo de campo y laboratorio, manejo y tratamiento de muestras; así como la metodología analítica para la correcta determinación de los D_{ETR} entre agua de percolación calcita secundaria. Permitiendo posteriormente indagar la aplicación de los D_{ETR} como trazadores paleohidrológicos estacionales en estalagmitas.

9. Referencias

Albarède, F., 2003. Geochemistry, An Introduction. Cambridge University Press, Cambridge, 248 pp.

Alibo, D.S. y Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3-4): 363-372

Peer-Verified Methods Program, Manual on policies and procedures, AOAC, <http://www.aoac.org/vmeth/PVM.pdf> Febrero 15 de 2009

Aries, S., Valladon, M., Polvé, M. y Dupré, B., 2000. A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples. *Geostandards Newsletter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 24(1): 19-31.

Burton, E.A. y Walter, L.M., 1991. The effects of P_{CO_2} and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and $MgCl_2$ - $CaCl_2$ solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 777-785.

Capra, Lugo-Hubp y Dávila-Hernández, 2003. Fenómenos de remoción en masa en el poblado de Zapotitlán de Méndez, Puebla: relación entre litología y tipo de movimiento. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20(2): 95-106.

Nebulizers, CETAC, www.cetac.com, Mayo de 2008

- COREMI, C.d.R.M., 1995. Monografía Geológico-Minera del Estado de Puebla, México, 9 – 15 pp.**
- Dreybrodt, W., 2008. Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating H₂O–CO₂–CaCO₃ solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 4712–4724.**
- Espinaza, R. y Espino, A., 2008. Gruta Kármidas, Zapotitlán de Méndez, Puebla. Sociedad Mexicana de Exploraciones Subterráneas.**
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F. y Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166(3-4): 255-269.**
- Fairchild, I.J., Smith, C.L., Baker, A., Fuller, L., Spotl, C., Matthey, D., McDermott, F. y E.I.M.F., 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Isotopes in Palaeoenvironmental reconstruction (ISOPAL)*, 75(1-4): 105-153.**
- Gascoyne, 1983. Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology*, 61: 213-222.**
- Gillieson, D., 1996. Caves: Processes and Deposition Mechanisms. Blackwell Publishers Ltd., Oxford, 324 pp.**

- Halicz, L., Segal, I. y Yoffe, O., 1999. Direct REE determination in fresh waters using ultrasonic nebulization ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 1579–1581.
- Hartley, G. y Mucci, A., 1996. The influence of P_{CO_2} on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25 degrees and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 315–324.
- Hernández, Z., En revisión. Procesos de remoción de masa en la región de Zapotitlán de Méndez, Puebla. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Howson, M.R., Pethybridge, A.D. y House, W.A., 1987. Synthesis and distribution coefficient of low-magnesium calcites. . *Chemical Geology*, 64: 79–87.
- Huang, Y. y Fairchild, I.J., 2001. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1): 47–62.
- Huang, Y., Fairchild, I.J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N.J., McDermott, F. y Hawkesworth, C.J., 2001. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175: 429–448.
- Huheey, J.E., 1983. *Inorganic Chemistry*. Harper & Row, NY.
- International Atomic Energy Agency, IAEA, <http://www.iaea.org/>, Noviembre de 2007

Mapas INEGI, INEGI, <http://mapserver.inegi.gob.mx>, 11 de Noviembre de 2008

Corrosion Source, InterCorr, <http://www.corrosionsource.com/>, Febrero 15 de 2009

Krauskopf, K.B. y Bird, D.K., 1995. Introduction to Geochemistry. McGraw Hill, Inc., Nueva York, 647 pp.

Lawrence, M.G. y Kamber, B.S., 2007. Rare Earth Element Concentrations in the Natural Water Reference Materials (NRCC) NASS-5, CASS-4 and SLEW-3. *Geostandards And Research Geoanalytical*, 31(2): 95 - 103.

Li, W.-M., Hänninen, T., Leskelä, M., Saari, J. y Hase, A., 2001. Luminescence of divalent europium-doped calcium carbonate and oxalate. *Journal of Alloys and Compounds*, 323–324: 236–238.

Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 553–561.

Loubet, M., Bernat, M., Javoy, M. y Allegre, C.J., 1972. Rare earth contents in carbonatites. *Earth And Planetary Science Letters*, 14 226-232.

Luo, Y.-R. y Byrne, R.H., 2004. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4): 691-699.

McDonough, W.F. y Sun, S.-s., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120: 223-253.

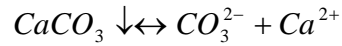
- Mcmillan, E.A., Fairchild, I.J., Frisia, S., Borsato, A. y Mcdermott, F., 2005. Annual trace element cycles in calcite–aragonite speleothems: evidence of drought in the western Mediterranean 1200–1100 yr BP. *Journal Of Quaternary Science*, 20(5): 423–433.**
- Mickler, P.J., Stern, L.A. y Banner, J.L., 2006. Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *Geological Society of America Bulletin*, 118(1/2): 65–81.**
- Mottana, Crespi y Liborio, 1980. *Guía de Minerales y Rocas*. Ediciones Grijalbo, S.A., Barcelona, 605 pp.**
- Mucci, A., 1987. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitation from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1977–1984.**
- Mucci, A. y Morse, J.W., 1983. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 217–233.**
- Oomori, T., Kaneshima, H., Maezato, Y. y Kitano, Y., 1987. Distribution coefficient of Mg^{2+} ions between calcite and solution at 10–50°C. *Marine Chemistry*, 20: 327–336.**
- Pin, C. y Zaldueguil, J.F.S., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 339: 79-89.**

- Ribbe, P.H., 1989. Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements, Washington D.C, 348 pp.**
- Roberts, M.S., Smart, P.L. y Baker, A., 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. Earth and Planetary Science Letters, 154(1-4): 237-246**
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical, Harlow, UK, 315 pp.**
- Roo, L.S., Vermeire y Görller-Walrand, C., 1997. Ionization Constants, Letters. Journal of Chemical Education, 74(10): 1160-1161.**
- Rosenthal, Y., Field, M.P. y Sherrell, R.M., 1999. Precise Determination of Element/Calcium Ratios in Calcareous Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Analytical Chemistry, 71: 3248-3253.**
- Sasowsky, I.D. y Mylroie, J., 2004. Studies of Cave Sediments: Physical and Chemical Records of Paleoclimate. Plenum Publishers, N.Y., 329 pp.**
- Léxico Geológico Mexicano, SGM, S.G.M., <http://satori.geociencias.unam.mx/LGM/>, Enero 28 de 2009**
- Smirnova, E.V., Fedorova, I.N., Sandimirova, G.P., Petrov, L.L. y Balbekina, N.G., 2003. Determination of rare earth elements in black shales by inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 58: 329–340.**

- Taylor, S.R. y McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: its Composition and Evolution An examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. Geoscience Texts. Bñackwell Scientific Publications, Oxford, Londres, Edinburgo, Boston, Palo Alto, Melbourne, 312 pp.**
- Tesoriero, A.J. y Pankow, J.F., 1996. Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(6): 1053-1063.**
- Thomas, R., 2004. Practical Guide to ICP-MS. Marcel Dekker, Inc., New York, 323 pp.**
- Verheyden, S., 2004. Trace elements in speleothems: a short review of the state of the art. International Journal of Speleology, 33(1/4): 97-104.**
- White, W.M., 2005. Geochemistry. Cornell University, pp. 701.**
- Woo, K.S., 2005. Caves a Wonderful Underground. Hollynm, Seoul, 230 pp.**
- Wyndham, McCulloch, Fallon y Alibert, 2004. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(9): 2067-2080.**
- Zhong, S. y Mucci, A., 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(3): 443-453.**

Apéndice I. Solubilidad condicional del CaCO₃ en función del pH

Considerando que el equilibrio de disolución de la calcita es:



Ecuación 9

Cuya constante de solubilidad (K_s) es:

$$K_s = |CO_3^{2-}| |Ca^{2+}| = 10^{-8.35}$$

Ecuación 10

Y considerando que el carbonato puede estar presente, principalmente de la siguiente manera:

$$|CO_3^{2-}|' = |CO_3^{2-}| + |HCO_3^{-}|$$

Ecuación 11

Se establece entonces el equilibrio condicional de solubilidad de la calcita, cuya solubilidad queda expresada por:

$$K_s' = |Ca^{2+}| |CO_3^{2-}|'$$

Ecuación 12

Considerando la primera constante del equilibrio CO_3^{2-} / HCO_3^{-}

$$K_a = \frac{|CO_3^{2-}| |H^+|}{|HCO_3^-|}$$

Entonces:

$$|HCO_3^-| = \frac{|CO_3^{2-}| |H^+|}{K_a}$$

Y sustituyendo en la Ecuación 11 se tiene que:

$$|CO_3^{2-}'| = |CO_3^{2-}| + \frac{|CO_3^{2-}| |H^+|}{K_a}$$

Re-arreglando:

$$|CO_3^{2-}'| = |CO_3^{2-}| \left[1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right]$$

Ahora bien, sustituyendo $[CO_3^{2-}]$ en la Ecuación 12 se obtiene:

$$K_s' = |Ca^{2+}| |CO_3^{2-}| \left[1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right]$$

$$K_s' = K_s \left[1 + \frac{|H^+|}{K_a} \right]$$

Ecuación 13

Apéndice II. Preparación de estándar y solución control

- SOL-P:

El estándar primario, SOL-P, fue preparado a partir de los estándares:

- a) Ca: Patrón de calcio 1000 ppm Ca, 0.1% para Absorción Atómica, Sigma de México, S.A. de C.V.
- b) Sr: Patrón de estroncio 1000 ppm Sr, 0.1% para Absorción Atómica, Sigma de México, S.A. de C.V.
- c) Ba: Standard Reference Material 2122-1, 1000 ppm, Barium Standard Solution, U.S. Department Bureau of Standards.
- d) Mg: Patrón de calcio 1000 ppm Mg, 0.1% para Absorción Atómica, Sigma de México, S.A. de C.V.
- e) ETR (10 $\mu\text{g/g}$): Multi-Element Calibration Standard-1 (MEC), 10 ppm, 0.05%, Agilent, UL ISO 9001 Q.A.S.

No. LabQUP	Solución	Conc. en solución (ng/g)	Conc. en stock ($\mu\text{g/g}$)	Masa (g)	Solución (mL)
1745	Ca	49,660	1,000	12.41550	250
	Sr	196	1,000	0.04892	250
	Ba	1,040	10,000	0.02605	250
	ETR	0.99	10	0.02468	250
	Mg	4,916	1,000	1.22896	250

Tabla 4. Preparación SOL-P

- IGLES-36

La disolución control IGLES-36 se preparó como se muestra en la Tabla 5 a partir de CaCO₃ molido proveniente de una estalagmita.

Muestra	Coefficiente Dilución	Tipo geológico	Masa (g)	Solución (mL)
IGLES-36	781.94387	CALCITA	0.07447	58.23136

Tabla 5. Preparación de la disolución control IGLES-36

- Curva de calibración:

La curva de calibración se preparó gravimétricamente a partir de los siguientes estándares:

- ETR (10 µg/g): Multi-Element Calibration Standard-1 (MEC), Agilent, UL ISO 9001 Q.A.S.
- Ca, Mg, Sr y Ba (1000 mg/L): Custom Assurance Standards (Huang *et al.*), SPEX Certi Prep, UL ISO 9001 Q.A.S.

Nombre	pg/g
MEC 0.1 PPT + CAS 100 PPT	0.089
MEC 1 PPT + CAS 1 PPB	0.926
MEC 2 PPT + CAS 2 PPB	1.909
MEC 5 PPT + CAS 5 PPB	4.745
MEC 8 PPT + CAS 8 PPB	7.494
MEC 10 PPT + CAS 10 PPB	10.046

Tabla 6. Preparación de la curva de calibración de ETR para concentraciones de ETR: 0.1, 1, 2, 5, 8 y 10 pg/g.

Apéndice III. Tablas de resultados

- *Parámetros fisicoquímicos de la cueva*

Las siguientes tablas presentan los datos de T (Tabla 7), HR (Tabla 8) y CO₂ (Tabla 9) registrados tanto fuera, como para las diversas zonas analizadas en el interior de la cueva. Finalmente, cada tabla presenta el valor promedio, con su respectiva desviación estándar para cada uno de los tres parámetros físicos los cuales se calcularon considerando todos los datos reportados en el interior de la cueva a excepción de la bóveda.

Lugar de muestreo	Enero 2007	Abril 2007	Julio 2007	Octubre 2007	Enero 2008	Marzo 2008	Julio 2008
Afuera de la cueva	18.3	26.7	25.5	29.2	15.1	30	24.1
Bóveda	21.8	-	26.7	-	19.3	25	22.4
Atrás de la zona de muestreo	22.7	-	-	-	-	-	-
Zona de muestreo	22	22.9	24.9	21.5	21.4	23	22.75
Laguna	-	-	23.1	-	22.2	22.5	23
Atrás laguna	-	-	23.2	22.1	22.4	-	-
Fondo Karmidas	-	-	22.6	-	21.9	22	24
Derecha laguna	-	-	23	22.3	22.2	22	-
Promedio Cueva	22.2	22.9	23.4	22.0	22.0	22.4	23.3
Desviación estándar	0.5	-	0.9	0.4	0.4	0.5	0.7

Tabla 7. Datos estacionales de Temperatura (°C)

Lugar de muestreo	Enero 2007	Abril 2007	Julio 2007	Octubre 2007	Enero 2008	Marzo 2008	Julio 2008
Afuera de la cueva	94.7	83.9	103.9	71	67.6	58	87.2
Bóveda	100	-	73.3	-	91.5	90	94.3
Atrás de la zona de muestreo	100	-	-	-	-	-	-
Zona de muestreo	100	90	82.2	100	95.6	92	93
Laguna	-	-	89.7	-	94.8	96	94
Atrás laguna	-	-	88.6	100	94.8	-	-
Fondo Karmidas	-	-	90.5	-	93.1	95	97
Derecha laguna	-	-	90.8	100	91.1	95	-
Promedio Cueva	100	90	88	100	94	95	95
Desviación estándar	0.0	-	3.5	0.0	1.8	1.7	2.1

Tabla 8. Datos estacionales de %HR

Lugar de muestreo	Enero 2007	Abril 2007	Julio 2007	Octubre 2007	Enero 2008	Marzo 2008	Julio 2008
Afuera de la cueva	304	-	-	2700	420	373	1216
Bóveda	580	-	2713	-	924	549	5224
Atrás de la zona de muestreo	750	-	-	-	-	-	-
Zona de muestreo	640	-	4010	-	945	674	5274
Laguna	-	-	4471	-	989	668	-
Atrás laguna	-	-	4514	-	1119	-	-
Fondo Karmidas	-	-	4381	-	1101	724	-
Derecha laguna	-	-	4960	-	1011	695	-
Promedio Cueva	695	-	4467	-	1033	690	5274
Desviación estándar	77.8	-	339.7	-	74.5	25.3	-

Tabla 9. Datos estacionales de CO₂ (ppm)

Las tablas Tabla 10 y Tabla 11 muestran los parámetros químicos analizados en el agua estancada y de filtración. La Tabla 10 presenta la dureza del agua medida en campo mediante la prueba de alcalinidad (ver metodología experimental), CO_3^{2-} (mol/L), la concentración de Ca^{2+} (mol/L) determinada por AAS (Li *et al.*), el pH y la fuerza iónica molar (I_M) estimada para cada una de las muestras de agua estancada.

Estación	Clave muestra	Dureza CO_3^{2-} (mol/L)	Ca^{2+}_{AA} (mol/L)	pH	Fuerza iónica (I_M)
Invierno 07	KAR 02		1.4E-03	8.08	
Primavera 07	KA-AB-04	0.002	7.8E-04	8.25	0.003
Verano 07	KA-AB-07	0.005	1.6E-03	7.91	0.006
Verano 07	KA-LA-07	0.005	1.7E-03	7.89	0.006
Otoño 07	KA-AB-10	0.006	2.3E-03	7.69	0.008
Otoño 07	KA-LA-10	0.006	2.1E-03	7.65	0.007
Invierno 08	KA-AB-01/08	0.005	1.5E-03	7.97	0.005
Invierno 08	KA-ABG-01/08	0.003	1.1E-03	8.17	0.004
Invierno 08	KA-LA-01/08	0.005	2.0E-03	7.68	0.007
Primavera 08	KA-ABC-03/08	0.002	9.6E-04	8.26	0.003
Primavera 08	KA-ABG-03/08	0.003	7.9E-04	8.34	0.003
Primavera 08	KA-LA-03/08	0.004	2.1E-03	8.26	0.006

Tabla 10. Datos de dureza CO_3^{2-} (mol/L), concentración de Ca^{2+} (mol/L) obtenidos por AAS (Li *et al.*), pH y fuerza iónica molar (I_M) en muestras de agua estancada.

La Tabla 11 presenta los valores de Ca^{2+}_{AA} (mol/L) y de pH en muestras de filtración. Los demás parámetros químicos no pudieron determinarse debido al volumen limitado de éstas muestras.

Estación	Clave muestra	Ca^{2+}_{AA} (mol/L)	pH
Invierno 07	TRAZA KAR	1.8E-03	-
Primavera 07	KA-HO1-04/07	-	8.34
Primavera 07	KA-HO2-04/07	-	8.34
Primavera 07	KA-IN-04/07	-	8.25
Verano 07	KA-AL-07	2.8E-03	7.59
Verano 07	KA-DL-07	2.7E-03	7.89
Verano 07	KA-FO-07	2.8E-03	7.99
Verano 07	KA-HOA-07/07	-	7.89
Verano 07	KA-HOF-07/07	-	7.9
Verano 07	KA-IN-07/07	-	7.76
Otoño 07	KA-AL-10	2.9E-03	6.57
Otoño 07	KA-DL-10	2.5E-03	6.76
Otoño 07	KA-HO-10	2.9E-03	7.75
Otoño 07	KA-IN-10	2.5E-03	7.74
Invierno 08	KA-AL-01/08	1.5E-03	7.68
Invierno 08	KA-DL-01/08	2.6E-03	7.97
Invierno 08	KA-FO-01/08	1.8E-03	7.68
Invierno 08	KA-HO-01/08	1.9E-03	8.26
Invierno 08	KA-IN-01/08	2.2E-03	8.26
Primavera 08	KA-AL-03/08	3.2E-03	7.48
Primavera 08	KA-DL-03/08	3.3E-03	7.48
Primavera 08	KA-FO-03/08	3.8E-03	7.29
Primavera 08	KA-HOF-03/08	1.8E-03	8.33
Primavera 08	KA-INA-03/08	2.1E-03	8.16

Tabla 11. Datos de concentración de Ca^{2+} (mol/L) obtenidos por AAS (Li et al.) y pH en muestras de agua filtración.

Estación	Dureza CO_3^{2-} (mol/L)	$\text{Ca}^{2+}_{\text{AA}}$ (mol/L)	pH	Fuerza iónica (I_M)
Enero 2007	-	1.E-03	8.08	-
Abril 2007	2.E-03	8.E-04	8.25	3.E-03
Julio 2007	5.E-03	2.E-03	7.91	6.E-03
Octubre 2007	6.E-03	2.E-03	7.69	8.E-03
Enero 2008	4.E-03±9.E-04	1.E-03±2.E-04	8.07± 0.14	5.E-03±9.E-04
Marzo 2008	3.E-03±2.E-04	9.E-04±1.E-04	8.30± 0.05	3.E-03±1.E-04

Tabla 12. Valores promedio de dureza CO_3^{2-} (mol/L), concentración de $\text{Ca}^{2+}_{\text{AA}}$ (mol/L), pH y fuerza iónica molar (I_M) en muestras de agua estancada de la zona de muestreo.

Estación	$\text{Ca}^{2+}_{\text{AA}}$ (mol/L)	pH
Enero 2007	2.E-03	
Abril 2007		8.31±0.05
Julio 2007		7.85±0.08
Octubre 2007	3.E-03±3.E-04	7.75±0.01
Enero 2008	2.E-03±2.E-04	8.26
Marzo 2008	2.E-03±2.E-04	8.25±0.12

Tabla 13. Valores promedio de concentración de $\text{Ca}^{2+}_{\text{AA}}$ (mol/L) y pH en muestras de agua de filtración de la zona de muestreo.

Estación	Cuadrante	CaCO ₃ (g)	
		Horizontal	Inclinado
Enero 2007 - abril 2008	A	0.07958	0.01103
	B	0.01759	0.10465
	C	0.06371	0.12118
	D	0.02402	0.15968
	E	0.02928	0.02271
	F	0.00540	0.04619
	G	0.00486	-
Octubre 2007 - enero 2008	A	0.19144	0.45511
	B	0.24382	0.26861
	C	0.00137	0.43214
	D	0.38485	0.31878
	E	0.37545	0.18605
	F	0.35195	0.19453
	G	0.19793	-
Enero 2008 - marzo 2008	A	0.03381	0.02172
	B	0.16456	0.07813
	C	0.14529	0.07651
	D	0.28786	0.26196
	E	0.16615	0.06689
	F	0.30032	0.10710
	G	0.02751	-
	H	0.06543	-

Tabla 14. Cantidad de CaCO₃ (g) precipitado por cuadrante en cada vidrio.

Agua	Estación	Mg/Ca	Sr/Ca
		(mol _{Mg} /mol _{Ca})	(mol _{Sr} /mol _{Ca})
Estancada	Enero 2007	5.1E-02 ± 2.7E-04	1.2E-02 ± 1.2E-04
	Abril 2007	5.8E-02 ± 2.7E-04	1.4E-02 ± 1.2E-04
	Julio 2007	2.9E-02 ± 2.7E-04	7.3E-03 ± 1.2E-04
	Octubre 2007	1.9E-02 ± 2.7E-04	5.2E-03 ± 1.2E-04
	Enero 2008	3.7E-02 ± 7.1E-03	9.0E-03 ± 1.7E-03
	Marzo 2008	6.0E-02 ± 3.6E-03	1.5E-02 ± 9.6E-04
Filtración	Enero 2007	2.3E-02 ± 2.7E-04	5.9E-03 ± 1.2E-04
	Abril 2007	-	-
	Julio 2007	-	-
	Octubre 2007	2.0E-02 ± 2.4E-03	4.9E-03 ± 2.8E-05
	Enero 2008	2.3E-02 ± 1.6E-03	5.9E-03 ± 6.2E-04
	Marzo 2008	3.1E-02 ± 4.2E-03	7.6E-03 ± 9.1E-04

Tabla 15. Relación Mg/Ca (mol_{Mg}/mol_{Ca}) y Sr/Ca (mol_{Sr}/mol_{Ca}) en agua estancada y de filtración en la zona de muestreo

Estación	Cuadrante	Horizontal		Inclinado	
		DMg	DSr	DMg	DSr
Enero 2007 - abril 2007	A	1.6E-02	4.6E-02	1.6E-02	4.3E-02
	B	1.8E-02	5.8E-02	1.1E-02	3.9E-02
	C	1.3E-02	5.0E-02	1.3E-02	4.0E-02
	D	1.2E-02	5.6E-02	1.2E-02	4.0E-02
	E	1.3E-02	5.6E-02	1.1E-02	4.3E-02
	F	1.2E-02	6.1E-02	1.1E-02	4.5E-02
	G	1.4E-02	5.5E-02	-	
Octubre 2007 - enero 2008	A	1.9E-02	5.8E-02	1.9E-02	7.0E-02
	B	2.0E-02	5.4E-02	1.9E-02	7.2E-02
	C	2.1E-02	5.9E-02	1.8E-02	4.3E-02
	D	2.1E-02	6.2E-02	1.8E-02	5.0E-02
	E	2.1E-02	6.4E-02	1.9E-02	6.5E-02
	F	2.2E-02	6.5E-02	1.9E-02	6.7E-02
	G	2.6E-02	6.3E-02	-	
Enero 2008 - marzo 2008	A	1.5E-02	3.6E-02	1.1E-02	4.4E-02
	B	1.4E-02	3.4E-02	1.2E-02	4.5E-02
	C	1.4E-02	3.8E-02	1.1E-02	3.1E-02
	D	1.4E-02	4.5E-02	1.1E-02	3.5E-02
	E	1.4E-02	3.9E-02	1.1E-02	3.1E-02
	F	1.4E-02	3.8E-02	1.1E-02	4.0E-02
	G	1.5E-02	4.1E-02	-	
	H	1.5E-02	3.5E-02		

Tabla 16. Coeficientes de distribución del Mg y el Sr entre el agua de percolación y la calcita secundaria.

ETR	Enero 2007	Abril 2007	Julio 2007
La	1.8E-03 ± 2.0E-05	8.0E-03 ± 4.3E-04	2.4E-02 ± 4.3E-04
Ce	1.1E-03 ± 6.0E-05	1.0E-02 ± 8.5E-04	3.1E-02 ± 8.5E-04
Pr	6.3E-04 ± 1.0E-05	5.1E-03 ± 2.3E-04	1.6E-02 ± 2.3E-04
Nd	4.5E-04 ± 6.0E-05	4.2E-03 ± 7.1E-04	1.2E-02 ± 7.1E-04
Sm	1.3E-03 ± 2.0E-05	4.3E-03 ± 6.6E-04	8.4E-03 ± 6.6E-04
Gd	1.1E-03 ± 2.8E-04	3.3E-03 ± 2.1E-04	6.9E-03 ± 2.1E-04
Tb	7.8E-04 ± 0.0E+00	2.6E-03 ± 1.4E-04	5.9E-03 ± 1.4E-04
Dy	3.8E-04 ± 0.0E+00	2.0E-03 ± 2.3E-04	5.2E-03 ± 2.3E-04
Ho	3.6E-04 ± 3.0E-05	1.5E-03 ± 1.1E-04	3.8E-03 ± 1.1E-04
Er	4.5E-04 ± 1.0E-04	2.0E-03 ± 7.0E-05	4.8E-03 ± 7.0E-05
Tm	1.0E-03 ± 2.1E-04	2.8E-03 ± 9.0E-05	5.2E-03 ± 9.0E-05
Yb	6.8E-04 ± 1.0E-05	2.3E-03 ± 3.1E-04	4.8E-03 ± 3.1E-04
Lu	9.9E-04 ± 1.0E-04	2.8E-03 ± 2.7E-04	5.0E-03 ± 2.7E-04
ETR			
ETR	Octubre 2007	Enero 2008	Marzo 2008
La	1.3E-02 ± 4.3E-04	7.4E-02 ± 2.0E-05	4.3E-03 ± 4.3E-04
Ce	1.3E-02 ± 8.5E-04	4.1E-02 ± 2.3E-03	3.7E-03 ± 8.5E-04
Pr	9.0E-03 ± 2.3E-04	6.0E-02 ± 1.7E-03	2.5E-03 ± 2.3E-04
Nd	6.8E-03 ± 7.1E-04	4.4E-02 ± 5.7E-04	2.0E-03 ± 7.1E-04
Sm	5.2E-03 ± 6.6E-04	3.5E-02 ± 2.7E-03	2.1E-03 ± 6.6E-04
Gd	3.8E-03 ± 2.1E-04	2.8E-02 ± 1.2E-04	1.8E-03 ± 2.1E-04
Tb	2.9E-03 ± 1.4E-04	2.4E-02 ± 1.7E-03	1.4E-03 ± 1.4E-04
Dy	2.6E-03 ± 2.3E-04	1.9E-02 ± 1.5E-03	9.3E-04 ± 2.3E-04
Ho	2.0E-03 ± 1.1E-04	1.4E-02 ± 5.7E-04	7.8E-04 ± 1.1E-04
Er	2.6E-03 ± 7.0E-05	1.6E-02 ± 6.0E-04	9.6E-04 ± 7.0E-05
Tm	2.4E-03 ± 9.0E-05	1.5E-02 ± 7.7E-04	1.6E-03 ± 9.0E-05
Yb	2.4E-03 ± 3.1E-04	1.3E-02 ± 6.1E-04	1.4E-03 ± 3.1E-04
Lu	2.6E-03 ± 2.7E-04	1.3E-02 ± 5.2E-04	1.7E-03 ± 2.7E-04

Tabla 17. Relación ETR/Ca en agua estancada de la zona de muestreo.

ETR	Enero 2007		Octubre 2007	
La	4.3E-03	± 4.3E-04	5.1E-02	± 4.3E-04
Ce	1.9E-03	± 8.5E-04	1.3E-01	± 8.5E-04
Pr	1.7E-03	± 2.3E-04	3.7E-02	± 2.3E-04
Nd	1.4E-03	± 7.1E-04	2.8E-02	± 7.1E-04
Sm	1.6E-03	± 6.6E-04	2.0E-02	± 6.6E-04
Gd	1.5E-03	± 2.1E-04	1.7E-02	± 2.1E-04
Tb	1.4E-03	± 1.4E-04	1.5E-02	± 1.4E-04
Dy	1.5E-03	± 2.3E-04	1.4E-02	± 2.3E-04
Ho	1.4E-03	± 1.1E-04	1.1E-02	± 1.1E-04
Er	2.0E-03	± 7.0E-05	1.6E-02	± 7.0E-05
Tm	2.5E-03	± 9.0E-05	1.6E-02	± 9.0E-05
Yb	2.4E-03	± 3.1E-04	1.6E-02	± 3.1E-04
Lu	2.9E-03	± 2.7E-04	1.7E-02	± 2.7E-04
ETR	Enero 2008		Marzo 2008	
La	6.6E-03	± 1.7E-04	3.5E-03	± 1.3E-03
Ce	7.9E-03	± 1.2E-04	3.3E-03	± 1.8E-03
Pr	4.7E-03	± 5.0E-05	2.1E-03	± 1.3E-03
Nd	3.6E-03	± 3.0E-05	1.7E-03	± 1.0E-03
Sm	3.1E-03	± 3.1E-04	2.0E-03	± 5.1E-04
Gd	2.6E-03	± 6.0E-05	1.7E-03	± 3.3E-04
Tb	2.1E-03	± 1.1E-04	1.4E-03	± 1.0E-04
Dy	1.8E-03	± 6.0E-05	1.5E-03	± 2.7E-04
Ho	1.6E-03	± 8.0E-05	1.6E-03	± 6.7E-04
Er	2.3E-03	± 8.0E-05	2.7E-03	± 1.5E-03
Tm	2.7E-03	± 1.5E-04	2.9E-03	± 1.4E-03
Yb	2.4E-03	± 1.0E-04	2.9E-03	± 1.4E-03
Lu	2.9E-03	± 5.0E-05	3.3E-03	± 1.8E-03

Tabla 18. Relación ETR/Ca en agua de filtración del vidrio horizontal.

ETR	Enero 2007		Octubre 2007	
La	4.3E-03	± 4.3E-04	1.5E-02	± 4.3E-04
Ce	1.9E-03	± 8.5E-04	1.6E-02	± 8.5E-04
Pr	1.7E-03	± 2.3E-04	1.1E-02	± 2.3E-04
Nd	1.4E-03	± 7.1E-04	8.0E-03	± 7.1E-04
Sm	1.6E-03	± 6.6E-04	6.2E-03	± 6.6E-04
Gd	1.5E-03	± 2.1E-04	5.8E-03	± 2.1E-04
Tb	1.4E-03	± 1.4E-04	5.9E-03	± 1.4E-04
Dy	1.5E-03	± 2.3E-04	6.9E-03	± 2.3E-04
Ho	1.4E-03	± 1.1E-04	7.2E-03	± 1.1E-04
Er	2.0E-03	± 7.0E-05	1.2E-02	± 7.0E-05
Tm	2.5E-03	± 9.0E-05	1.2E-02	± 9.0E-05
Yb	2.4E-03	± 3.1E-04	1.2E-02	± 3.1E-04
Lu	2.9E-03	± 2.7E-04	1.4E-02	± 2.7E-04
ETR	Enero 2008		Marzo 2008	
La	1.9E-03	± 3.0E-05	4.9E-03	± 2.5E-03
Ce	9.5E-04	± 1.0E-05	4.5E-03	± 2.8E-03
Pr	9.8E-04	± 2.0E-05	3.1E-03	± 2.0E-03
Nd	7.5E-04	± 5.0E-05	2.4E-03	± 1.6E-03
Sm	1.1E-03	± 6.0E-05	2.4E-03	± 9.0E-04
Gd	1.1E-03	± 2.2E-04	2.0E-03	± 1.1E-03
Tb	1.1E-03	± 1.7E-04	1.6E-03	± 7.5E-04
Dy	1.1E-03	± 7.0E-05	1.6E-03	± 8.2E-04
Ho	1.3E-03	± 8.0E-05	1.5E-03	± 6.2E-04
Er	2.3E-03	± 2.0E-04	2.5E-03	± 7.6E-04
Tm	2.6E-03	± 3.0E-04	2.6E-03	± 6.5E-04
Yb	2.5E-03	± 3.0E-04	2.7E-03	± 7.2E-04
Lu	2.9E-03	± 2.1E-04	3.0E-03	± 8.5E-04

Tabla 19. Relación ETR/Ca en agua de filtración del vidrio inclinado.

Estación	Agua estancada	Agua de Filtración	
		Horizontal	Inclinada
Enero 2007	-1.0E-04	-1.1E-03	-1.1E-03
Abril 2007	3.4E-03		
Julio 2007	1.1E-02		
Octubre 2007	1.6E-03	8.6E-02	3.9E-03
Enero 2008	-1.2E-02	2.3E-03	-4.7E-04
Marzo 2008	1.1E-02	5.3E-04	5.1E-04

Tabla 20. Anomalía de Ce en agua de percolación en la zona de muestreo.

	A	B	C	D	E	F	Incertidumbre
La	3.3E-03	1.2E-02	1.1E-02	1.5E-02	1.1E-02	1.2E-02	± 1.9E-02
Ce	2.8E-03	3.3E-03	2.7E-03	1.7E-03	3.0E-03	2.4E-03	± 1.2E-02
Pr	1.6E-03	4.8E-03	4.4E-03	7.2E-03	4.6E-03	5.3E-03	± 1.2E-02
Nd	1.2E-03	3.8E-03	3.4E-03	5.8E-03	3.6E-03	4.1E-03	± 1.0E-02
Sm	1.2E-03	2.7E-03	2.5E-03	4.3E-03	2.6E-03	3.0E-03	± 5.0E-03
Gd	1.2E-03	3.9E-03	3.8E-03	6.2E-03	3.6E-03	4.4E-03	± 6.4E-03
Tb	1.2E-03	4.8E-03	4.6E-03	8.1E-03	4.6E-03	5.9E-03	± 7.6E-03
Dy	1.3E-03	7.2E-03	6.9E-03	1.2E-02	6.7E-03	8.2E-03	± 6.5E-03
Ho	1.5E-03	8.5E-03	8.1E-03	1.4E-02	7.6E-03	9.6E-03	± 6.7E-03
Er	2.8E-03	1.5E-02	1.5E-02	2.5E-02	1.4E-02	1.7E-02	± 1.0E-02
Tm	2.9E-03	1.6E-02	1.5E-02	2.6E-02	1.4E-02	1.7E-02	± 1.0E-02
Yb	2.8E-03	1.7E-02	1.6E-02	2.7E-02	1.5E-02	1.8E-02	± 9.7E-03
Lu	3.5E-03	1.8E-02	1.8E-02	3.0E-02	1.6E-02	2.0E-02	± 1.1E-02

Tabla 21. Relación ETR/Ca en CaCO₃ precipitado sobre el vidrio inclinado de enero 2007 – abril 2007.

	A	B	C	D
La	9.3E-03	1.1E-02	2.3E-02	4.4E-03
Ce	4.1E-03	1.3E-02	1.2E-02	1.9E-03
Pr	5.0E-03	6.9E-03	7.8E-03	2.0E-03
Nd	3.7E-03	5.8E-03	5.5E-03	1.8E-03
Sm	3.1E-03	4.3E-03	3.7E-03	1.4E-03
Gd	4.4E-03	4.1E-03	5.3E-03	2.3E-03
Tb	5.1E-03	4.0E-03	6.5E-03	2.8E-03
Dy	7.4E-03	4.8E-03	9.2E-03	4.4E-03
Ho	8.9E-03	5.4E-03	1.1E-02	5.0E-03
Er	1.6E-02	9.2E-03	1.9E-02	9.3E-03
Tm	1.7E-02	9.3E-03	2.0E-02	9.9E-03
Yb	1.6E-02	9.4E-03	2.2E-02	1.0E-02
Lu	1.9E-02	1.1E-02	2.3E-02	1.1E-02
	E	F	G	Incertidumbre
La	2.0E-02	7.7E-03	4.4E-03	± 1.9E-02
Ce	1.7E-02	3.0E-03	3.7E-03	± 1.2E-02
Pr	4.3E-03	3.6E-03	2.5E-03	± 1.2E-02
Nd	2.1E-03	3.2E-03	2.4E-03	± 1.0E-02
Sm	1.2E-03	2.6E-03	1.6E-03	± 5.0E-03
Gd	1.5E-03	3.8E-03	1.8E-03	± 6.4E-03
Tb	1.6E-03	4.6E-03	2.0E-03	± 7.6E-03
Dy	2.1E-03	7.5E-03	2.6E-03	± 6.5E-03
Ho	2.4E-03	8.5E-03	2.9E-03	± 6.7E-03
Er	4.3E-03	1.6E-02	5.5E-03	± 1.0E-02
Tm	4.7E-03	1.6E-02	5.4E-03	± 1.0E-02
Yb	5.0E-03	1.6E-02	5.5E-03	± 9.7E-03
Lu	5.4E-03	1.9E-02	6.0E-03	± 1.1E-02

Tabla 22. Relación ETR/Ca en CaCO₃ precipitado sobre el vidrio horizontal de enero 2007 – abril 2007.

	A	B	C	D
La	5.4E-03	4.8E-03	4.8E-03	5.6E-03
Ce	3.2E-03	3.1E-03	3.0E-03	2.6E-03
Pr	2.3E-03	2.3E-03	2.3E-03	2.6E-03
Nd	1.7E-03	1.7E-03	2.0E-03	2.0E-03
Sm	1.3E-03	1.3E-03	1.9E-03	1.7E-03
Gd	1.9E-03	1.6E-03	2.5E-03	2.5E-03
Tb	2.4E-03	2.0E-03	3.0E-03	3.1E-03
Dy	3.4E-03	3.0E-03	4.4E-03	5.2E-03
Ho	4.3E-03	3.5E-03	5.7E-03	6.7E-03
Er	8.0E-03	6.5E-03	1.0E-02	1.2E-02
Tm	8.5E-03	7.2E-03	1.0E-02	1.3E-02
Yb	8.8E-03	7.6E-03	1.1E-02	1.5E-02
Lu	1.0E-02	8.7E-03	1.3E-02	1.8E-02
	E	F	G	Incertidumbre
La	5.7E-03	8.3E-03	2.6E-02	± 1.9E-02
Ce	2.7E-03	3.1E-03	8.8E-03	± 1.2E-02
Pr	2.6E-03	3.9E-03	1.3E-02	± 1.2E-02
Nd	2.1E-03	3.1E-03	1.0E-02	± 1.0E-02
Sm	1.6E-03	2.4E-03	7.6E-03	± 5.0E-03
Gd	2.7E-03	3.5E-03	9.8E-03	± 6.4E-03
Tb	3.7E-03	5.0E-03	1.4E-02	± 7.6E-03
Dy	5.6E-03	7.9E-03	2.0E-02	± 6.5E-03
Ho	7.8E-03	9.9E-03	2.3E-02	± 6.7E-03
Er	1.4E-02	1.8E-02	3.9E-02	± 1.0E-02
Tm	1.6E-02	2.0E-02	4.2E-02	± 1.0E-02
Yb	1.7E-02	2.0E-02	4.3E-02	± 9.7E-03
Lu	2.1E-02	2.4E-02	5.0E-02	± 1.1E-02

Tabla 23. Relación ETR/Ca en CaCO₃ precipitado sobre el vidrio horizontal de octubre 2007 – enero 2008.

	A	B	C	D	E	F	Incertidumbre
La	5.5E-02	1.3E-02	2.4E-02	1.7E-02	9.9E-02	1.3E-01	± 1.9E-02
Ce	6.2E-03	4.0E-03	1.3E-03	1.9E-03	7.8E-03	8.4E-03	± 1.2E-02
Pr	2.9E-02	6.2E-03	1.2E-02	8.8E-03	5.2E-02	6.9E-02	± 1.2E-02
Nd	2.3E-02	5.1E-03	1.0E-02	7.1E-03	4.0E-02	5.2E-02	± 1.0E-02
Sm	1.7E-02	3.9E-03	8.1E-03	5.7E-03	3.1E-02	4.0E-02	± 5.0E-03
Gd	2.1E-02	5.3E-03	1.3E-02	9.3E-03	3.7E-02	4.8E-02	± 6.4E-03
Tb	3.6E-02	7.0E-03	1.6E-02	1.2E-02	6.4E-02	8.5E-02	± 7.6E-03
Dy	4.8E-02	9.8E-03	2.5E-02	1.7E-02	8.6E-02	1.1E-01	± 6.5E-03
Ho	5.9E-02	1.2E-02	3.0E-02	2.1E-02	1.1E-01	1.4E-01	± 6.7E-03
Er	9.7E-02	2.0E-02	5.2E-02	3.7E-02	1.7E-01	2.3E-01	± 1.0E-02
Tm	1.2E-01	2.2E-02	5.6E-02	4.0E-02	2.0E-01	2.7E-01	± 1.0E-02
Yb	1.2E-01	2.3E-02	5.7E-02	4.1E-02	2.1E-01	2.8E-01	± 9.7E-03
Lu	1.4E-01	2.7E-02	6.5E-02	4.8E-02	2.4E-01	3.2E-01	± 1.1E-02

Tabla 24. Relación ETR/Ca en CaCO₃ precipitado sobre el vidrio inclinada de octubre 2007 – enero 2008.

	A	B	C	D	E	F	Incertidumbre
La	3.0E-03	3.2E-02	7.7E-03	1.7E-02	2.1E-02	2.8E-02	± 1.9E-02
Ce	9.2E-04	2.3E-03	5.0E-04	4.9E-04	5.8E-04	7.3E-04	± 1.2E-02
Pr	1.5E-03	1.7E-02	3.7E-03	8.1E-03	1.1E-02	1.4E-02	± 1.2E-02
Nd	1.3E-03	1.2E-02	3.3E-03	6.7E-03	9.4E-03	1.2E-02	± 1.0E-02
Sm	8.8E-04	1.0E-02	2.5E-03	5.1E-03	7.1E-03	8.7E-03	± 5.0E-03
Gd	1.2E-03	1.2E-02	4.0E-03	8.5E-03	1.1E-02	1.5E-02	± 6.4E-03
Tb	1.4E-03	2.2E-02	5.0E-03	1.2E-02	1.5E-02	2.0E-02	± 7.6E-03
Dy	2.0E-03	2.8E-02	7.7E-03	1.7E-02	2.2E-02	2.9E-02	± 6.5E-03
Ho	2.5E-03	3.5E-02	9.4E-03	2.1E-02	2.6E-02	3.6E-02	± 6.7E-03
Er	4.5E-03	5.9E-02	1.6E-02	3.8E-02	4.6E-02	6.3E-02	± 1.0E-02
Tm	4.8E-03	7.1E-02	1.8E-02	4.0E-02	4.9E-02	6.6E-02	± 1.0E-02
Yb	4.7E-03	7.4E-02	1.9E-02	3.9E-02	5.0E-02	6.6E-02	± 9.7E-03
Lu	5.4E-03	8.8E-02	2.1E-02	4.6E-02	5.7E-02	7.7E-02	± 1.1E-02

Tabla 25. Relación ETR/Ca en CaCO₃ precipitado sobre el vidrio inclinado enero 2008 – marzo 2008.

	A	B	C	D	
La	3.5E-03	3.1E-03	6.1E-03	6.8E-03	
Ce	3.9E-03	2.5E-03	2.5E-03	2.6E-03	
Pr	1.7E-03	1.6E-03	3.1E-03	3.1E-03	
Nd	1.4E-03	1.2E-03	2.5E-03	2.5E-03	
Sm	1.0E-03	1.1E-03	2.1E-03	2.0E-03	
Gd	1.3E-03	1.4E-03	3.2E-03	3.3E-03	
Tb	1.4E-03	1.8E-03	4.1E-03	4.4E-03	
Dy	1.9E-03	2.5E-03	6.0E-03	6.2E-03	
Ho	2.2E-03	3.0E-03	7.5E-03	8.0E-03	
Er	3.8E-03	5.1E-03	1.3E-02	1.4E-02	
Tm	4.3E-03	5.8E-03	1.4E-02	1.5E-02	
Yb	4.1E-03	5.9E-03	1.4E-02	1.5E-02	
Lu	4.9E-03	7.2E-03	1.6E-02	1.7E-02	
	E	F	G	H	Incertidumbre
La	3.9E-03	6.1E-03	9.3E-03	2.3E-02	± 1.9E-02
Ce	2.1E-03	2.3E-03	7.6E-03	5.4E-03	± 1.2E-02
Pr	1.9E-03	2.7E-03	4.7E-03	1.2E-02	± 1.2E-02
Nd	1.4E-03	2.1E-03	3.4E-03	8.9E-03	± 1.0E-02
Sm	1.4E-03	1.9E-03	2.5E-03	7.2E-03	± 5.0E-03
Gd	1.9E-03	2.9E-03	3.2E-03	1.1E-02	± 6.4E-03
Tb	2.6E-03	3.9E-03	4.1E-03	1.5E-02	± 7.6E-03
Dy	3.9E-03	5.4E-03	5.4E-03	2.1E-02	± 6.5E-03
Ho	4.9E-03	7.0E-03	6.7E-03	2.5E-02	± 6.7E-03
Er	9.1E-03	1.3E-02	1.2E-02	4.5E-02	± 1.0E-02
Tm	1.0E-02	1.4E-02	1.3E-02	4.7E-02	± 1.0E-02
Yb	1.0E-02	1.3E-02	1.2E-02	4.5E-02	± 9.7E-03
Lu	1.2E-02	1.6E-02	1.4E-02	5.5E-02	± 1.1E-02

Tabla 26. Relación ETR/Ca en CaCO₃ precipitado sobre el vidrio horizontal enero 2008 – marzo 2008.

Estación	Horizontal		Inclinado	
Enero 2007 - abril 2007	-2.00E-04	± 3.47E-03	-5.02E-03	± 3.19E-03
Octubre 2007 - enero 2008	-2.64E-03	± 3.79E-03	-3.79E-02	± 3.43E-02
Enero 2008 - marzo 2008	-2.17E-03	± 4.19E-03	-1.26E-02	± 8.12E-03

Tabla 27. Anomalía de Ce promedio en CaCO₃ secundario.

Vidrios	Días
Enero 2007 - abril 2007	103
Octubre 2007 - enero 2008	74
Enero 2008 - marzo 2008	82

Tabla 28. Número de días en que se dejaron los vidrios dentro de la cueva colectando CaCO₃ secundario.

	Enero 2007 - abril 2007		Octubre 2007 - enero 2008		Enero 2008 - marzo 2008	
D _{La}	1.58	± 0.92	0.08	± 0.02	0.11	± 0.04
D _{Ce}	0.86	± 0.63	0.07	± 0.01	0.05	± 0.01
D _{Pr}	0.97	± 0.42	0.04	± 0.01	0.07	± 0.02
D _{Nd}	0.88	± 0.39	0.05	± 0.01	0.07	± 0.02
D _{Sm}	0.64	± 0.29	0.05	± 0.01	0.09	± 0.03
D _{Gd}	1.09	± 0.43	0.09	± 0.02	0.18	± 0.07
D _{Tb}	1.59	± 0.68	0.14	± 0.04	0.28	± 0.12
D _{Dy}	3.00	± 1.31	0.25	± 0.09	0.47	± 0.20
D _{Ho}	4.47	± 2.04	0.46	± 0.17	0.81	± 0.37
D _{Er}	6.27	± 2.87	0.70	± 0.25	1.19	± 0.54
D _{Tm}	4.62	± 2.06	0.86	± 0.33	1.29	± 0.56
D _{Yb}	5.75	± 2.63	1.01	± 0.37	1.34	± 0.57
D _{Lu}	5.27	± 2.31	1.22	± 0.48	1.58	± 0.67

Tabla 29. Distribución estacional promedio de los ETR entre agua de percolación y CaCO₃ secundario del vidrio horizontal.

	Enero 2007 - abril 2007		Octubre 2007 - enero 2008		Enero 2008 - marzo 2008	
D_{La}	1.34	± 0.50	0.76	± 0.65	0.41	± 0.26
D_{Ce}	0.27	± 0.05	0.12	± 0.07	0.02	± 0.01
D_{Pr}	0.91	± 0.35	0.49	± 0.43	0.27	± 0.17
D_{Nd}	0.87	± 0.36	0.52	± 0.44	0.29	± 0.17
D_{Sm}	0.64	± 0.23	0.50	± 0.41	0.33	± 0.20
D_{Gd}	1.17	± 0.49	0.79	± 0.60	0.65	± 0.39
D_{Tb}	1.89	± 0.87	1.55	± 1.33	1.14	± 0.75
D_{Dy}	3.58	± 1.74	2.57	± 2.14	1.93	± 1.20
D_{Ho}	5.35	± 2.63	4.50	± 3.75	3.25	± 2.02
D_{Er}	7.43	± 3.61	6.15	± 5.03	4.64	± 2.86
D_{Tm}	5.51	± 2.73	8.16	± 6.91	5.11	± 3.22
D_{Yb}	7.02	± 3.42	9.16	± 7.71	5.44	± 3.47
D_{Lu}	6.28	± 3.05	10.88	± 9.15	6.25	± 4.03

Tabla 30. Distribución estacional promedio de los ETR entre agua de percolación y CaCO₃ secundario del vidrio inclinado.

Cuadrante	Enero 2007 - abril 2007	Octubre 2007 - enero 2008	Enero 2008 - marzo 2008	
	G	G	G	H
D_{La}	0.00	0.00	0.00	0.00
D_{Ce}	0.37	0.22	0.15	0.11
D_{Pr}	0.48	0.21	0.14	0.34
D_{Nd}	0.57	0.23	0.13	0.35
D_{Sm}	0.37	0.21	0.14	0.41
D_{Gd}	0.56	0.35	0.24	0.85
D_{Tb}	0.78	0.58	0.38	1.36
D_{Dy}	1.33	1.01	0.59	2.29
D_{Ho}	1.89	1.66	1.00	3.80
D_{Er}	2.81	2.36	1.49	5.58
D_{Tm}	1.97	2.89	1.54	5.80
D_{Yb}	2.42	3.26	1.52	5.88
D_{Lu}	2.13	3.86	1.79	6.95

Tabla 31. Distribución estacional de los ETR entre agua de percolación y CaCO₃ secundario de de los cuadrantes G y H del vidrio horizontal.

Apéndice IV. Equilibrio en disolución para el sistema ETR-OH-HCO₃-CO₃.

En disolución acuosa, saturada en carbonato de calcio, los metales se encuentran libres o formando diversos complejos:

$$[M^{III}] = [M^{3+}] + \sum_{i=1}^n [M(OH)_n^{3-n}] + \sum_{i=1}^n [M(CO_3)_n^{3-2n}] + [M(HCO_3)^{2+}]$$

Ecuación 14

Estableciendo los equilibrios correspondientes para cada especie se tiene:

a) Para el $M(OH)_n^{3-n}$ donde $n = 1, 2, 3$ y 4 :

Se establece primeramente el equilibrio de disociación del complejo (K_{D_n})

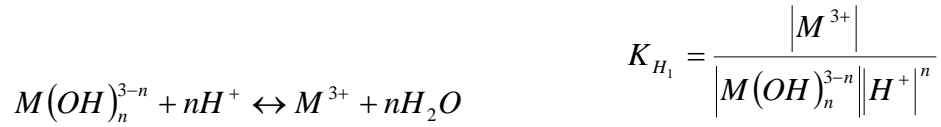


Por lo tanto:

$$|M(OH)_n^{3-n}| = \frac{|M^{3+}| |OH^-|^n}{K_{D_n}}$$

Ecuación 15

Posteriormente se establece el equilibrio de estabilidad del complejo en presencia de ácido (K_H):



Ecuación 16

Sustituyendo $[M(OH)_n^{3-n}]$ de la Ecuación 15 en la Ecuación 16 y re-arreglando se obtiene el valor de K_H :

$$K_{H_n} = \frac{K_{D_n}}{|OH^-|^n |H^+|^n}$$

$$K_w = 10^{-14} = |OH^-| |H^+|$$

$$K_{H_n} = \frac{K_{D_n}}{K_w}$$

Ecuación 17

Finalmente sustituye K_H de la Ecuación 17 en la Ecuación 16 y se despeja $[M(OH)_n^{3-n}]$:

$$|M(OH)_n^{3-n}| = \frac{|M^{3+}|}{K_{D_n} |H^+|^n}$$

Ecuación 18

b) Para los complejos con carbonato ha de establecerse de igual manera el equilibrio de disociación de cada especie:

a. Para $M(CO_3)_n^{3-2n}$ donde $n = 1$ y 2 :

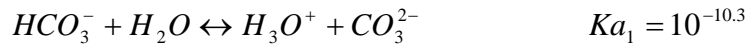


Re-arreglando:

$$|M(CO_3)_n^{3-2n}| = \frac{|M^{3+}| |CO_3^{2-}|^n}{K_{D_n}}$$

Ecuación 19

Sin, embargo, para conocer $[CO_3^{2-}]$ ha de considerarse primeramente el equilibrio de disociación del H_2CO_3 (Ecuación 3) y, posteriormente el del ión bicarbonato (Ecuación 20).



Ecuación 20. (Krauskopf y Bird, 1995)

Re-arreglando la Ecuación 3 y la Ecuación 20:

$$|HCO_3^-| = \frac{|H^+| |CO_3^{2-}|}{K_{a_2}}$$

Ecuación 21

$$|H_2CO_3| = \frac{|HCO_3^-||H^+|}{K_{a_1}} = \frac{|H^+|^2|CO_3^{2-}|}{K_{a_1}K_{a_2}}$$

Ecuación 22

En una disolución saturada en carbonatos se encuentran las siguientes especies:

$$|CO_3^{2-}| = |H_2CO_3| + |HCO_3^-| + |CO_3^{2-}|$$

Ecuación 23

Sustituyendo Ecuación 21 y Ecuación 22 en Ecuación 23:

$$|CO_3^{2-}| = \frac{|H^+|^2|CO_3^{2-}|}{K_{a_1}K_{a_2}} + \frac{|H^+||CO_3^{2-}|}{K_{a_2}} + |CO_3^{2-}|$$

Re-arreglando:

$$|CO_3^{2-}| = |CO_3^{2-}| \left[1 + \frac{|H^+|}{K_{a_2}} + \frac{|H^+|^2}{K_{a_1}K_{a_2}} \right]$$

$$|CO_3^{2-}| = \frac{|CO_3^{2-}|}{\left[1 + \frac{|H^+|}{K_{a_2}} + \frac{|H^+|^2}{K_{a_1}K_{a_2}}\right]}$$

Ecuación 24

b. Para $[M(HCO_3)^{2+}]$ también debe establecerse el equilibrio de disociación del complejo:



Ecuación 25

Sustituyendo la Ecuación 21 en la Ecuación 25 y re-arreglando:

$$|M(HCO_3)^{2+}| = \frac{|M^{3+}||HCO_3^-|}{K_{D_m}} = \frac{|M^{3+}||H^+||CO_3^{2-}|}{K_{a_2}K_{D_m}}$$

Ecuación 26

Sustituyendo en Ecuación 14 la Ecuación 18, Ecuación 19 y Ecuación 26; y simplificando:

$$|M^{III}| = |M^{3+}| \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{K_{H_n} |H^+|^n} + \sum_{i=1}^n \frac{|CO_3^{2-}|^n}{K_{D_n}} + \frac{|H^+||CO_3^{2-}|}{K_{a_2}K_{D_m}} \right]$$

Lo que es igual a:

$$|M^{III}| = |M^{3+}| \alpha$$

Para poder establecer el predominio de cada especie se determina la relación de cada especie respecto a $[M^{III}]$, ϕ , para cada caso:

$$\phi_{M^{3+}} = \frac{|M^{3+}|}{|M^{III}|} = \frac{|M^{3+}|}{|M^{3+}| \alpha} = \frac{1}{\alpha}$$

$$\phi_{M(OH)_n^{3-n}} = \frac{M(OH)_n^{3-n}}{|M^{3+}| \alpha} = \frac{1}{K_{H_n} |H^+|^n \alpha}$$

$$\phi_{M(CO_3)_n^{3-2n}} = \frac{|CO_3^{2-}|^n}{K_{D_n} \alpha}$$

$$\phi_{M(HCO_3)^{2+}} = \frac{|H^+| |CO_3^{2-}|}{K_{a_2} K_{D_m} \alpha}$$

La corrección por fuerza iónica (F.I.) de las constantes de equilibrio de Luo y Byrne (2004) y Ribbie (1989) se realizó utilizando la ecuación de Davies:

$$-\log \gamma = Az^2 \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} - 0.2I \right)$$

Ecuación 27. (Krauskopf y Bird, 1995).

Donde γ es el coeficiente de actividad, A es la constante de Debye-Hückel en agua a 25°C (0.51), I es la fuerza iónica (F.I. promedio de las muestras = 0.005) y z es la carga del ion.

Apéndice V. Índice de Saturación de Langelier (ISL)

El índice de saturación de Langelier (ISL) puede ser utilizado como criterio de saturación del agua respecto al CaCO_3 . Debido a que el ISL usa el pH como variable principal, es posible interpretar al ISL como el cambio de pH necesario para que la disolución se encuentre en equilibrio. De tal modo, si el agua tiene un ISL de uno, se requiere disminuir una unidad el pH de la disolución para que ésta se encuentre en equilibrio (InterCorr, 2000).

El ISL únicamente indica si el agua se encuentra sobresaturada ($\text{ISL} > 0$), saturada ($\text{ISL} \sim 0$, algún cambio en T o evaporación puede cambiar el índice) o insaturada ($\text{ISL} < 0$) y, por consiguiente, si habrá o no precipitación o disolución de CaCO_3 . Sin embargo, no permite conocer la tasa de precipitación del mineral.

Para calcular el ISL es necesario conocer la cantidad total de sólidos disueltos (mg/L, SDT), la temperatura del agua ($^{\circ}\text{C}$), la concentración de Ca^{2+} como CaCO_3 (mg/L) y la alcalinidad como $[\text{CO}_3^{2-}]$ (mg/L). Puesto que, el ISL se define como:

$$LSI = pH - pH_s$$

Donde pH es el pH medido en agua y pH_s es el pH de saturación de CaCO_3 , el cual se define como:

$$pH_s = (9.3 + A + B) - (C + D)$$

Donde:

$$A = \frac{\log_{10}[\text{SDT}] - 1}{10}$$

$$C = \log_{10}[\text{Ca}^{2+}] - 0.4$$

$$B = -13.12 \times \log_{10}(^{\circ}\text{C} + 273) + 34.55$$

$$D = \log_{10}[\text{CO}_3^{2-}]$$