

Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra

Instituto de Geofísica

**PROCESOS GEOQUÍMICOS EN LAS MANIFESTACIONES HIDROTERMALES
UBICADAS EN ZONAS INTERMAREALES Y SUBMARINAS DE LAS COSTAS
DE BAHÍA CONCEPCIÓN (BAJA CALIFORNIA SUR) Y PUNTA MITA
(NAYARIT)**

T E S I S

**Que para obtener el título de Doctor en Ciencias
(Geoquímica)**

Presenta

M. EN C. RUTH ESTHER VILLANUEVA ESTRADA

Directora de tesis: Dra. Rosa María Prol Ledesma

Diciembre de 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Para entender sabiduría y doctrina,
Para conocer razones prudentes,
Para recibir el consejo de prudencia,
Justicia, juicio y equidad;
Para dar sagacidad a los simples
Y los jóvenes inteligencia y cordura.
Oirá el sabio, y aumentará el saber,
Y el entendido adquirirá consejo,
Para entender proverbio y declaración,
Palabras de sabios y sus dichos profundos.*

*El principio de la sabiduría es el temor de Jehová;
Los insensatos desprecian la sabiduría y enseñanza.*

Proverbios 2: 2-7

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Rosa María Prol Ledesma por su orientación en esta tesis y por confianza en los tiempos difíciles.

A mis tutores que a lo largo de estos años enriquecieron este trabajo con su experiencia: Dr. Carles Canet M., Dr. Ignacio Torres Alvarado, Dr. Octavio Reyes Salas, Dr. Antoni Camprubí, Dr. Raymundo Martínez, Dr. Eduardo González Partida y Dra. Ma. Aurora Armienta.

A las instituciones: CONACYT y DGEP que me brindaron una beca económica para realizar mis estudios de posgrado.

A los proyectos: CONACyT-SEP-2004-C01-46172, IMPULSA “Desalación de agua de mar con energías renovables” y DGAPA IN107003 y IN106907.

A la coordinadora del posgrado de Ciencias de la Tierra, Dra. Blanca Mendoza, por el apoyo en las distintas actividades realizadas durante los estudios de posgrado. Así mismo, agradezco a Mónica y Araceli, que son parte importante del posgrado.

A la M. en C. Alejandra Torres Ariño de la UMAR, Campus Puerto Ángel.

Al Ing. Ignacio Martínez y a Hidrobiol. Sergio, del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

Al Prof. Pedro Villanueva González por su incondicional apoyo.

A mi amiga Abigail por la ayuda en el muestreo y por su amistad.

A mis amigos del posgrado: Julia M., Flor, Iris, Azucena, Alejandro E., David, Augusto, Viridiana,

A todos mis amigos que de alguna forma me apoyaron y estuvieron conmigo en los tiempos difíciles.

A mis hermanos en Cristo de la Iglesia Bautista Filadelfia de la Cd. De México, por sus oraciones y por su apoyo espiritual.

Gracias, Hmno. Ricardo Zavala por su oración.

DEDICATORIAS

Gracias Gabriel por estar junto a mí en los tiempos difíciles. Ahora nos toca compartir la culminación de este trabajo que fue un esfuerzo de los dos. TE AMO CIELO.

Fernando, te dedico este trabajo como ejemplo de lo que tú puedes hacer cuando seas grande. TE AMO HIJO.

A mis papás, Pedro y Enriqueta, este es un fruto de la educación y amor que nos dieron. GRACIAS, LOS QUIERO MUCHO.

A mis hermanas, Edith y Mónica, LAS QUIERO MUCHO.

A mis abuelitos, Ramón y Enrique.

En memoria a mis abuelitas: Esther y Alicia.

A mis sobrinos, Toño y Adam.

A mis suegros, Pilar y Gabriel y a mi familia política.

CONTENIDO

RESUMEN

CAPÍTULO 1 Introducción.	i
1.1 Introducción.	1
1.2 Geoquímica del fluido y asociaciones minerales de los sistemas hidrotermales someros.	2
1.3 Modelación geoquímica aplicada a sistemas hidrotermales.	4
1.4 Objetivos.	5
CAPÍTULO 2. Áreas de estudio.	
2.1 Introducción.	6
2.2 Bahía Concepción.	6
2.3 Punta Mita.	17
CAPÍTULO 3. Modelación geoquímica.	
3.1 Introducción.	21
3.2 The Geochemist's Workbench.	24
3.3 Principios básicos de la modelación geoquímica.	25
CAPÍTULO 4. Muestreo y metodología.	
4.1 Introducción.	31
4.2 Trabajo en campo.	32
4.3 Procesamiento de datos geoquímicos.	35
CAPÍTULO 5. Resultados	
5.1 Introducción.	41
5.2 Caracterización química de los fluidos hidrotermales descargados.	41
5.3 Modelado geoquímico de tres componentes para el sistema hidrotermal de Bahía Concepción.	54
5.4 Modelado de mezcla lineal para el sistema hidrotermal de Punta Mita.	55
5.5 Índice de saturación mineral y especiación química.	58
CAPÍTULO 6. Discusión de resultados.	
6.1 Manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, Baja California Sur.	63
6.2 Manifestaciones hidrotermales de Punta Mita, Nayarit.	74

6.3 Comparación y modelo conceptual de las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita.	75
CAPÍTULO 7. Conclusiones.	80
APÉNDICE A. Métodos analíticos para la determinación de parámetros fisicoquímicos.	83
APÉNDICE B. Métodos analíticos para la determinación de elementos químicos disueltos.	88
APÉNDICE C. Validación de los métodos espectrofotométricos empleados.	102
APÉNDICE D. Aplicación de un análisis estadístico: ANOVA.	110
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribución mundial de los sistemas hidrotermales submarinos someros (<200 mbnm).	2
Figura 2.1 Mapa geológico de Bahía Concepción, localización de las manifestaciones hidrotermales (someras y submarinas) y de los depósitos de manganeso.	7
Figura 2.2 Corte geológico conceptual del área de Bahía Concepción.	10
Figura 2.3 Estructura del sistema de manifestaciones hidrotermales intermareales y submarinos de Bahía Concepción.	15
Figura 2.4 Localización de Punta Mita, Nayarit y tectónica regional de Punta Mita.	17
Figura 2.5 Geología superficial de la zona de Punta Mita, Punta Negra y Punta Pantoque, estado de Nayarit.	18
Figura 2.6 Fotografías de la geología de Punta Mita.	19
Figura 2.7 Sección esquemática de una manifestación gasohidrotermal submarina en Punta Mita y mineralogía.	20
Figura 3.1 Diagrama esquemático del modelo de reacción.	25
Figura 3.2 Reacciones independientes y dependientes en un sistema químico compuesto por bases y especies secundarias.	27
Figura 4.1 Mapa de localización de los manantiales hidrotermales en Bahía Concepción y Punta Mita.	32
Figura 4.2 Fotografías de las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción.	33
Figura 4.3 Fotografías de las manifestaciones submarinas de Punta Mita.	34
Figura 5.1 Gráficos de dispersión para manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción donde se representa la concentración de diferentes elementos químicos vs. Concentración de cloruros.	46
Figura 5.2 Gráficos de dispersión para manifestaciones hidrotermales submarinas de Punta Mita donde se representa la concentración de diferentes elementos químicos vs. Concentración de magnesio.	47

Figura 5.3 Composición isotópica de las manifestaciones hidrotermales intermareales y submarinas de Bahía Concepción, Baja California Sur.	48
Figura 5.4 Gráficas de correlación de [Cl] (mmol/kg) vs. $\delta^{18}\text{O}$ y δD para las descargas hidrotermales de Punta Mita.	49
Figura 5.5 Composición isotópica de las manifestaciones submarinas de Punta Mita, Nayarit correspondientes al muestreo de 2001 y 2004.	50
Figura 5.6 Diagramas de Piper y Stiff de elementos mayores para las descargas de las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, Baja California Sur.	51
Figura 5.7 Diagramas de Piper y Stiff de elementos mayores para las descargas de las manifestaciones hidrotermales de Punta Mita, Nayarit.	52
Figura 5.8 Contenido relativo de Na, K y Mg en las aguas descargadas en Bahía Concepción.	54
Figura 5.9 Contenido relativo de Na, K y Mg en las aguas descargadas en Punta Mita.	55
Figura 5.10 Índice de saturación mineral de calcita, cuarzo, barita y sílice amorfo para Punta Mita.	59
Figura 5.11 Diagramas calculados de potencial redox vs. pH para el sistema Mn-H ₂ O-HCO ₃ de las manifestaciones intermareales y manglar de Bahía Concepción.	60
Figura 5.12 Diagramas calculados de potencial redox vs. pH para el sistema Fe-H ₂ O-HCO ₃ de las manifestaciones submarinas de Bahía Concepción.	61
Figura 5.13 Diagramas calculados de potencial redox vs. pH para el sistema As-H ₂ O-SO ₄ de las manifestaciones submarinas, intermareales y manglar de Bahía Concepción.	62
Figura 6.1 Diagrama de abundancia relativa para el sistema de carbonatos para las manifestaciones submarinas.	66
Figura 6.2 Solubilidad del cuarzo y de la sílice amorfa con respecto a la temperatura.	67
Figura 6.3 Proceso químico por el cual se explica la adsorción del	73

arsénico en los minerales de oxihidróxidos de Fe (manifestaciones submarinas) y óxidos de Mn (manifestaciones intermareales) que ocurre en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción.

Figura 6.4 Cristales de barita, calcita y pirita depositados en la zona de descarga hidrotermal submarina de Punta Mita. 75

Figura 6.5 Modelo conceptual de la actividad hidrotermal en Bahía Concepción. 78

Figura 6.6 Modelo conceptual de la actividad hidrotermal en Punta Mita. 79

Figura B.1 Diagrama de abundancia relativa (Φ_0) vs. pH para el sistema de carbonatos a 25°C. 88

Figura B.2 Diseño de un equipo para medir absorción o transmitancia a una única longitud de onda. 94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Descripción de algunas manifestaciones hidrotermales submarinas someras.	3
Tabla 2.1 Algunas características de los depósitos minerales en Bahía Concepción.	10
Tabla 5.1 Resultados de parámetros fisicoquímicos determinados in situ en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita.	42
Tabla 5.2 Balance de iones para los análisis químicos de elementos mayores realizados a las aguas hidrotermales descargadas en las manifestaciones de Bahía Concepción y Punta Mita.	42
Tabla 5.3 Concentraciones de elementos mayores en las aguas hidrotermales descargadas en Bahía Concepción y Punta Mita.	43
Tabla 5.4 Concentraciones de elementos traza en las aguas hidrotermales descargadas en Bahía Concepción y Punta Mita.	44
Tabla 5.5 Composición química de elementos mayores (A) y traza (B) en descargas de manifestaciones submarinas de Bahía Concepción.	45
Tabla 5.6 Composición química de elementos mayores y traza en descargas submarinas de Punta Mita muestreadas en el año 2000.	45
Tabla 5.7 Resultados de los análisis isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD realizados a las aguas hidrotermales descargadas de las manifestaciones de Bahía Concepción y Punta Mita.	48
Tabla 5.8 Validación de la utilización de la ecuación de regresión lineal para la predicción de la composición isotópica del miembro final termal de Punta Mita con base en un modelo lineal de mezcla entre el fluido termal y el agua de mar.	49
Tabla 5.9 Porcentaje de agua termal calculada para las manifestaciones hidrotermales de Punta Mita.	50
Tabla 5.10 Temperaturas de equilibrio según los geotermómetros de SiO_2 , Na-K, Li-Mg, Na-K-Ca y Na-Li, para las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita.	53
Tabla 5.11 Valores de “t” calculados para evaluar el modelo de regresión lineal aplicado a las manifestaciones submarinas de Punta Mita.	56

Tabla 5.12 Composición química del miembro final para manifestaciones submarinas de Punta Mita.	57
Tabla 5.13 Valores de índice de saturación (log Q/K) para los minerales presentes en Bahía Concepción.	58
Tabla 5.14 Composición química de las diferentes formas químicas del manganeso, hierro y arsénico, disuelto descargado en los fluidos hidrotermales de Bahía Concepción.	59
Tabla 6.1 Concentración de hierro y manganeso en diferentes manifestaciones hidrotermales y la relación Mn/Fe.	69
Tabla 6.2 Comparación de las concentraciones de arsénico ($\mu\text{mol/kg}$) en manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, con otras manifestaciones hidrotermales submarinas de características similares a las manifestaciones presentadas en este trabajo.	72
Tabla A.1 Calibración de las mediciones de pH, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos (TDS).	86
Tabla B.1 Resultados de la determinación de cloruros en una muestra estándar de referencia interna.	92
Tabla B.2 Resultados de la determinación de calcio en una muestra estándar de referencia interna.	94
Tabla C.1 Sensibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados.	103
Tabla C.2 Proceso de la determinación de exactitud.	104
Tabla C.3 Exactitud de los métodos espectrofotométricos empleados.	105
Tabla C.4 Determinación de la linealidad de los métodos espectrofotométricos empleados.	106
Tabla C.5 Proceso de la determinación de repetibilidad.	106
Tabla C.6 Repetibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados.	107
Tabla C.7 Proceso de la determinación de reproducibilidad.	108
Tabla C.8 Reproducibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados.	108
Tabla C.9 Resultados de la exactitud para la determinación analítica de B, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, por el método de ICP-MS.	109
Tabla D.1 Resultados de la aplicación del modelo de ANOVA utilizando a las manifestaciones intermareales y submarinas de Bahía Concepción.	110

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio geoquímico y la modelación de los procesos de interacción fluido termal-roca en manifestaciones hidrotermales en dos zonas de estudio: Bahía Concepción (Baja California Sur) y Punta Mita (Nayarit). En Bahía Concepción se localizan manifestaciones intermareales y submarinas (5-10 m de profundidad), mientras que en Punta Mita sólo existen descargas submarinas a 10 m de profundidad. La presencia de las manifestaciones en ambos sitios (Bahía Concepción y Punta Mita) es el resultado, por un lado, de la apertura del Golfo de California (Bahía Concepción) y por el otro, de la tectónica extensional dentro del Bloque Jalisco (Punta Mita).

En el momento de la colecta del fluido hidrotermal de las descargas submarinas, el muestreo se realiza procurando que se mezcle lo menos posible con agua de mar. Para mejorar el muestreo, se compararon diferentes métodos de colecta: desplazamiento de aire, jeringas conectadas a un embudo colocado sobre la descarga y utilizando una botella especial de dos válvulas. Se calculó la fracción de agua termal mediante un modelo de mezcla lineal, usando la concentración del cloruro como elemento conservativo. Los resultados señalan que los métodos con los cuales se obtiene una muestra con el mayor porcentaje de fluido termal son usando las jeringas y la botella de dos válvulas. Estos dos métodos fueron

utilizados para el muestreo de las manifestaciones submarinas de Bahía Concepción y Punta.

De acuerdo a los resultados de los isótopos estables de ^{18}O y D en Bahía Concepción y Punta Mita, el origen del fluido termal es agua meteórica que es calentada por un gradiente geotérmico anómalo, interacciona con la roca y se mezcla con diferentes proporciones de agua de mar antes de ser descargada.

El tipo de agua que se descarga en Bahía Concepción y Punta Mita es sódico clorurado, con una salinidad menor a la del agua de mar (19-27 g/kg) y un pH cercano al neutro (6.5 para Bahía Concepción y 6.4 para Punta Mita) a la temperatura de descarga (Bahía Concepción: 60°C y Punta Mita: 85°C). La temperatura estimada para el reservorio en el caso de Bahía Concepción es de 215°C (geotermómetro de Na-K aplicado al miembro final termal), mientras que para Punta Mita, resultó de 158°C (geotermómetro de Na-K aplicado al miembro final termal). En ambas manifestaciones (Bahía Concepción y Punta Mita) no existen temperaturas de descarga cercanas al punto de ebullición del agua y el proceso por el que ocurre la separación de la fase gaseosa de la líquida puede ser por efervescencia.

En las descargas submarinas de Bahía Concepción, la fase gaseosa está enriquecida en CO_2 (44%) y N_2 (54%), mientras que la fase líquida de las manifestaciones intermareales y el manglar se

encuentra enriquecida con respecto al agua de mar en Ca, Si, Li, Sr, B, Mn, Fe, Ba y As.

Se aplicó un modelo de mezcla de tres componentes, utilizando el programa de modelación computacional The Geochemist's Workbench, para reconstruir el miembro final termal de los fluidos descargados en la zona submarina de Bahía Concepción. De los resultados de modelación geoquímica se concluye que el fluido termal pasa probablemente a través de un estrato sedimentario marino del Mioceno, porque se enriquece en los iones cloruro y calcio. Estos resultados se sustentan también en datos recientes de inclusiones fluidas que indican la presencia de salmuera en las vetas asociadas a la depositación de óxidos de manganeso.

Se realizó un análisis estadístico basado en la prueba ANOVA con base a la química del agua del fluido hidrotermal de Bahía Concepción. Se concluye que no existen diferencias significativas en la composición química del fluido entre las manifestaciones submarinas e intermareales de Bahía Concepción. Las diferencias entre las manifestaciones submarinas e intermareales en cuanto a los minerales depositados se deben a los procesos que se llevan a cabo antes de ser descargados.

Para Punta Mita, el N_2 (87%) y el CH_4 (11.8%) son los principales gases que se descargan. Se determinó la composición química del fluido termal de la descarga submarina de Punta Mita mediante un modelo de mezcla lineal entre el agua de mar y el fluido termal. Esto se realizó utilizando al magnesio como

trazador de la mezcla con agua de mar. El uso de este modelo se justifica con base en experimentos que señalan que el magnesio se deposita a temperaturas $\geq 150^\circ C$ y que el mayor aporte de este elemento proviene de la mezcla con agua de mar. Los resultados que arroja el modelo de mezcla señalan que el fluido hidrotermal aporta los elementos Ca, Si, Mn, Ba y B que se detectan en las muestras de las manifestaciones submarinas de Punta Mita.

La mineralogía en la zona intermareal de Bahía Concepción se caracteriza por cortezas de óxidos de manganeso y agregados detríticos cementados por ópalo-A, barita y calcita. La formación de estos minerales en la zona intermareal es producto del enfriamiento del fluido hidrotermal en el momento de la descarga y mezcla del fluido termal con agua de mar. En cambio, en la zona submarina, sólo se depositan oxihidróxidos de hierro debido a la mezcla del fluido termal con agua de mar. La formación de los óxidos de manganeso y oxihidróxidos de hierro podría llevarse a cabo también mediante la mineralización inducida biológicamente (BIM), en el cual los productos de desecho y las condiciones del medio favorecen la nucleación y crecimiento de minerales sobre la pared celular. Mediante este proceso se forman minerales poco cristalizados o amorfos como los minerales que se presentan en Bahía Concepción.

Bajo las condiciones de pH y temperatura de los fluidos descargados y valores de potencial redox entre 0.05 V y -0.125 V (valor calculado considerando el

fluido en equilibrio mediante el programa computacional The Geochemist's Workbench), la forma del As(III) es la que predomina. Una vez que el fluido rico en As(III) es transportado hacia la interfase agua-sedimento, el arsénico es retenido principalmente por los minerales amorfos o poco cristalizados de los oxihidróxidos de hierro (manifestaciones submarinas) y óxidos de manganeso (manifestaciones intermareales).

Se calculó el índice de saturación mineral en los fluidos hidrotermales de Punta Mita y el resultado se comparó con los minerales que se observan alrededor de la descarga. Los valores de saturación de calcita y barita presentan una variación temporal correlacionada entre ellos, mientras que uno aumenta el otro disminuye. Al efectuarse la oxidación del metano para formar la pirita mediada por la actividad bacteriana, el

fluido no se satura en barita, porque todo el sulfato es reducido y se genera la formación de pirita acoplada a la generación de CO₂ (que debido a las condiciones de pH se encuentra en forma de HCO₃⁻), el cual provoca la depositación de calcita. Cuando la reacción se limita por la cantidad de metano en el fluido, el sulfato del agua de mar en exceso reacciona con el bario del fluido termal para formar la barita.

Los modelos geoquímicos de los dos sistemas estudiados muestran que procesos químicos y biogeoquímicos tienen lugar a lo largo del transporte del fluido termal y determinan las características de la composición química de los gases disueltos y del agua termal, así como de la mineralogía relacionada con las manifestaciones geotérmicas. Estos resultados pueden ser generalizados a otras ventilas someras y manifestaciones intermareales.

ABSTRACT

The main aim of this work is the geochemical characterization and modeling of the fluid-rock interactions that take place in two geothermal areas: Bahía Concepción (Baja California Sur) and Punta Mita (Nayarit). Intertidal and submarine manifestations (5-10 m of depth) occur in Bahía Concepción, whereas only submarine vents occur in Punta Mita at a depth of 10 m. The presence of the manifestations in both sites (Bahía Concepción and Punta Mita) is the result of the extensional tectonics that caused the Gulf of California opening.

The sampling method is designed to avoid seawater mixing. Different sampling methods were tested and compared: air displacement in plastic bottles, a specially designed two-valve bottle and syringes, the last two were connected to a funnel placed on the vent to focus the discharge. Thermal water fraction was calculated using a linear mixing model, with the chloride concentration as a conservative element. The results indicate that the best sampling methods are the ones using the syringes and the bottle of two valves. These methods provide samples with a higher percentage of thermal end member. These were the methods used during the field campaigns of this work for the sampling of the submarine manifestations of Bahía Concepción and Punta Mita.

According to the results of stable isotopes of ^{18}O and D in Bahía Concepción and Punta Mita, the origin of the thermal fluid is meteoric water that is heated by an

anomalous geothermal gradient. The meteoric water interacts with the rock and before discharging mixes with different proportions of seawater.

The water type discharged in Bahía Concepción and Punta Mita is sodium-chloride with lower salinity than seawater (19-27 g/kg) and near neutral pH (6.5 for Bahía Concepción and 6.4 for Punta Mita). The estimated reservoir temperature using the Na-K geothermometer for the calculated end-member was 215 °C in Bahía Concepción whereas for the Punta Mita system it was 158°C. In both geothermal areas (Bahía Concepción and Punta Mita) the discharge temperature is not close to the boiling point of the water; therefore the separation of the gaseous phase could be due to effervescence.

In the submarine vents in Bahía Concepción, the gaseous phase is enriched in CO_2 (44%) and N_2 (54%), while the liquid phase is enriched in Ca, Si, Li, Sr, B, Mn, Fe, Ba, and As with respect to seawater.

A mixing model that includes three components was applied using the computational modeling program The Geochemist's Workbench in order to estimate the composition of the thermal end-member of the fluids discharged in the Bahía Concepción vents. The results of the geochemical modeling conclude that the thermal fluid chemical characteristics can be attained by the interaction with a marine sedimentary stratum from the Miocene, because it is enriched with chloride and calcium ions. These results are supported also by

recently available information from fluids inclusions microthermometry that indicate the presence of high salinity fluids.

ANOVA statistics analysis was performed with data of thermal water chemistry for the Bahía Concepción system. The results show that there is no significant difference between the submarine and intertidal manifestations. The differences observed in the minerals deposited in the submarine and intertidal manifestations are due the processes occurring before the fluid is discharged.

In Punta Mita, N_2 (87%) y el CH_4 (11.8%) are the main discharged gases. The chemical composition of the thermal end member in the Punta Mita vents was determined using a linear mixing model that has seawater and the thermal fluid as end members. This model includes magnesium as a tracer of seawater mixing. The use of this model is justified by experiments that indicate that magnesium is deposited at temperatures $\geq 150^\circ C$ and that Mg concentration in the thermal water samples comes from the mixture with seawater. On the other hand, the elements Ca, Si, Mn, Ba and B that are detected in the samples of the submarine manifestations of Punta Mita are contributed by the thermal end member.

The mineralogy in the intertidal zone of Bahía Concepción is characterized by crusts of manganese oxides and aggregates cemented by opal-A, barite and calcite. The formation of these minerals in the intertidal zone is a product of hydrothermal fluid cooling and mixing with seawater. Meanwhile, in the submarine

vents, only iron oxihydroxides occur due to sea water mixing. The formation process of the manganese oxides and iron oxihydroxides could be related to biological induced mineralization (BIM), in which waste products and the presence of a substratum favors the nucleation of minerals on the cell walls.

As(III) is the predominate species of arsenic under the pH and temperature conditions of the discharged fluids and the calculated values of redox potential between 0.05 V and -0.125 V. Once the As(III) fluid rich is transported to the water-sediment interface, the arsenic is adsorbed on the amorphous phases or the poorly crystallized minerals, like the iron oxyhydroxides (submarine vents) and manganese oxides (intertidal vents).

Mineral saturation index was calculated in the hydrothermal fluids of Punta Mita and the result obtained was compared with minerals occurring around the fluid discharge. The saturation values calculated for calcite and barite display a correlated temporary variation, whereas one increases the other decreases. When bacteria-mediated methane oxidation takes place, sulfate reduction also occurs, during these processes the fluid is not saturated in barite because sulphate is not available. Sulphide production and CO_2 generation (because the pH value of the fluid, the chemical form is HCO_3^-) from methane oxidation produces the calcite and pyrite deposition. Only when methane is not available sulphate from seawater is in excess and reacts with the barium transported by the thermal fluid to form barite.

The geochemical models of the studied systems show that chemical and biogeochemical processes take place during the whole transport of thermal fluid and determine the characteristics of the chemical composition of the dissolved gases and thermal water, as well as the mineralogy related to the thermal manifestations. These results can be generalized to other shallow vents and intertidal geothermal manifestations.

1.1 INTRODUCCIÓN

La importancia del estudio de los sistemas hidrotermales reside en que: (1) originan depósitos minerales importantes tales como los de óxidos, sulfuros y metales preciosos (Pichler y Veizer, 1999; Herzig y Hannington, 2000; Prol-Ledesma et al., 2002a, b; Canet et al., 2005a, b), (2) sostienen comunidades biológicas adaptadas a vivir en condiciones extremas de temperatura y oxígeno (Tunnicliffe, 1992; Cardigos et al., 2005; Tarasov, et al., 2005) y 3) aplicación de los sistemas hidrotermales en la generación de energía. El estudio de la mineralización en el fondo del mar comenzó hace casi un siglo para explicar los depósitos de hierro bandeados y de manganeso estratificado (Van Hise y Leith, 1911). En 1955, White profundizó en el estudio de los depósitos epitermales y señaló que estaban relacionados con manantiales calientes dominados por agua meteórica. Esa hipótesis se hizo extensiva a los depósitos de sulfuros masivos (Degens y Ross, 1969). En 1977, se descubrieron manifestaciones hidrotermales submarinas en la Dorsal de Galápagos, a profundidades de aproximadamente 2 500 m (Weiss et al., 1977) y temperaturas de 25°C. En 1979, se descubren manifestaciones hidrotermales con temperaturas de descarga de hasta 400°C ubicadas en la dorsal Rivera, segmento del sistema de dorsales del Pacífico Oriental (EPR, por sus siglas en inglés), a latitud 21°N y a 2500 m de profundidad, frente a las costas de Nayarit (Speiss et al., 1989). Estas

manifestaciones impactaron a la comunidad científica porque alrededor de estas chimeneas negras (black smoker, en inglés) existían depósitos de sulfuros polimetálicos (ricos en Fe, Zn y Cu) y estaban colonizados por comunidades biológicas que vivían sujetas a procesos quimiosintéticos y no a fotosintéticos. A partir de estos hallazgos, comenzó el estudio de las manifestaciones hidrotermales submarinas de gran profundidad.

Recientemente se ha desarrollado el estudio geoquímico, mineralógico y biológico de sistemas hidrotermales someros (Fitzsimons et al., 1997; Pichler et al., 1999a, b; Prol-Ledesma et al., 2002a, b; Prol-Ledesma et al., 2004; Canet et al., 2003; Canet et al., 2005 a y b; Cardigos et al., 2005; Tarasov, et al., 2005). Se define una manifestación somera aquella emplazada a 200 m o menos de profundidad (Prol-Ledesma et al., 2005). Esta profundidad coincide con el límite de la zona nerítica y con un cambio de pendiente en la curva de ebullición del agua de mar a una presión de 20 bares (Bischoff y Rosenbauer, 1984; Butterfield et al., 1990). Algunos ejemplos de estos sistemas se encuentran en Lihir (Pichler et al., 1999a, b) y Ambitle (Pichler y Dix, 1996) ambos ubicados en Papua Nueva Guinea, en Milos, Grecia (Fitzsimons et al., 1997), y en los montes marinos D. João de Castro, en las Azores (Cardigos et al., 2005). Todas estas manifestaciones están localizadas en islas volcánicas (Figura 1). En México se hallan manifestaciones hidrotermales someras relacionadas con procesos de la tectónica extensional causante de

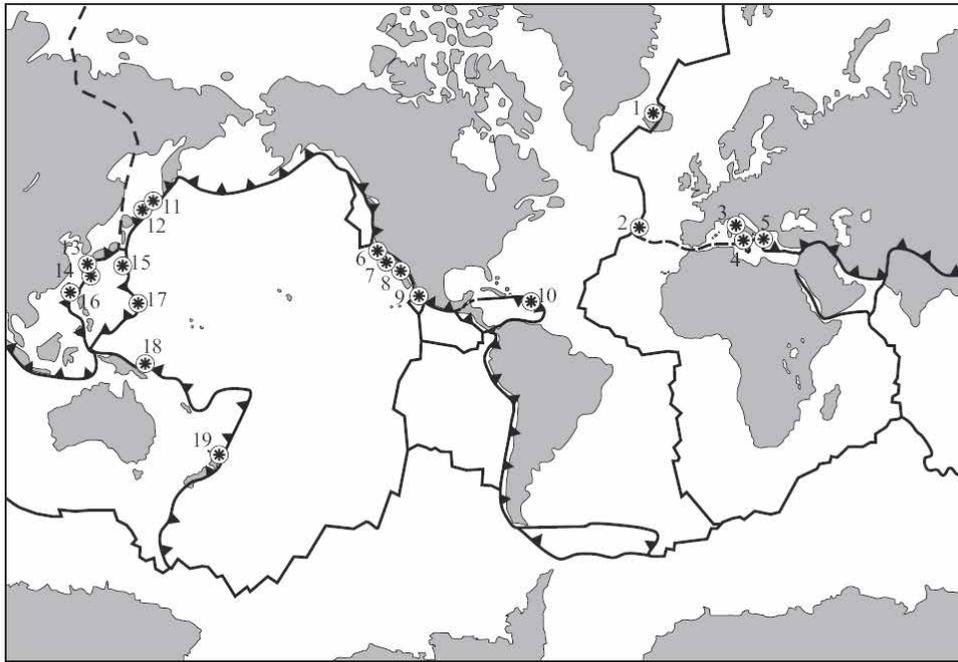


Figura 1.1 Distribución mundial de los sistemas hidrotermales submarinos someros (<200 m bnm) (Tomado de Canet y Prol-Ledesma, 2006). (1) Kolbeinsey, Islandia, (2) Las Azores, Portugal, (3) Cabos Palinuro y Messino, mar Tirreno, Italia, (4) Isla Vulcano, islas Eolias, Italia, (5) Islas Santorini y Milos, mar Egeo, Grecia, (6) White Point, California, EUA, (7) Punta Banda, Baja California, (8) Bahía Concepción, Baja California Sur, (9) Punta Mita, Nayarit, (10) Isla Dominica, (11) Rada de Kraternaya, (12) Isla Kunashir, islas Kuriles, Rusia, (13) Bahía de Kagoshima, (14) Islas Tokora e Iwo, (15) Isla Nishino, Japón, (16) Isla Kueishantao, Taiwán, (17) Volcán Esmeralda Bank, Islas Marianas, (18) Puerto de Matupi e islas de Ambitle y Lihir, Papua Nueva Guinea, (19) Bahía Plenty, Nueva Zelanda.

la apertura del Golfo de California en: Punta Banda (Vidal y Vidal, 1981) y Bahía Concepción (Prol-Ledesma et al., 2004) en la península de Baja California, y en Punta Mita en el estado de Nayarit (Prol-Ledesma et al., 2002a, b).

1.2 GEOQUÍMICA DEL FLUIDO Y ASOCIACIONES MINERALES DE LOS SISTEMAS HIDROTERMALES SOMEROS

Un sistema hidrotermal representa la circulación de alguna recarga local, que generalmente es de origen meteórico, la cual está sujeta a un gradiente geotérmico y reacciona con las rocas con las que tiene contacto,

cambiando así las propiedades químicas del fluido original. Por medio de fallas o fracturas el fluido asciende a la superficie, mezclándose con agua superficial y precipitando minerales. La depositación mineral se lleva a cabo por cambios en la temperatura, pH y potencial redox, provocados por diversos procesos tales como enfriamiento, mezcla con otro tipo de agua (marina o subterránea), o mediante la actividad bacteriana.

El fluido descargado en las manifestaciones hidrotermales submarinas someras es de tipo gasohidrotermal (Tarasov et al., 2005), porque está compuesto de agua y gas. Generalmente la fase

Tabla 1.1 Descripción de algunas manifestaciones hidrotermales submarinas someras.

Localidad	Profundidad (m)	Temperatura de descarga (°C)	Descripción del fluido hidrotermal
Bahía Plenty, Nueva Zelanda (Stoffers et al., 1999)	200	200	La fase gaseosa está enriquecida en CO ₂ y algo de hidrocarburos ligeros. La fase líquida está enriquecida en Au, Ag, As, Sb y Hg.
Lihir, Papua Nueva Guinea (Pichler et al., 1999a)	10 a 50	60-96	En la fase gaseosa se encuentra: CO ₂ , N ₂ y H ₂ S.
Ambitle, Papua Nueva Guinea (Pichler et al., 1999b)	5-10	88 y 98	Predomina el CO ₂ con traza de N ₂ , O ₂ , CH ₄ y He en la fase gaseosa. Fluido hidrotermal esta enriquecido en HCO ₃ ⁻ , B, Si, Li, Mn, Fe, Rb, Cs, Sb, Tl y As
Milos, Grecia (Fitzsimons, et al., 1997)	10	90	Descarga salina rica en Na, Ca, K, Cl ⁻ , SiO ₂ . La fase gaseosa es rica en H ₂ S y CO ₂
Antillas Menores, Dominica (McCarthy et al., 2005)	1-5	41-71.4	B, Fe, As, Sb, Mn, Si y Li se encuentran enriquecidos en el fluido hidrotermal. Los gases principales son CO ₂ , N ₂ y H ₂ S
Punta Banda, México (Vidal y Vidal, 1981)	40	105	Los gases están compuestos de igual proporción de N ₂ y CH ₄ . El fluido hidrotermal es rico en SiO ₂ , HCO ₃ ⁻ , Ca, K, Li, B, Ba, Rb, Fe, Mn, As y Zn.
Bahía Concepción, Baja California Sur, México (Prol-Ledesma et al., 2004)	5-15	85	El agua termal esta enriquecido en Ca, Mn, Si, Ba, B, As, Hg, I, Fe, Li, HCO ₃ ⁻ y Sr. La fase gaseosa esta enriquecida en CO ₂ y N ₂ con trazas de CH ₄
Punta Mita, Nayarit, México (Prol-Ledesma et al., 2002)	10	85	Los gases presentes en mayor proporción son: N ₂ y CH ₄ . El fluido esta enriquecido en Ca, I, Mn, Cs, Ba y Si.

gaseosa está constituida en su mayor parte de dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂), aunque algunas veces se encuentra en menor proporción metano (CH₄) y ácido sulfhídrico (H₂S) (Tabla 1).

En las descargas submarinas, la mezcla con agua de mar en el momento del muestreo es inevitable, por tanto el fluido que se colecta es una mezcla de agua de mar y fluido termal. Sin embargo, se puede obtener la composición del fluido termal mediante un modelo de mezcla lineal. Experimentos realizados por Bischoff y Seyfried (1978) sobre la interacción del basalto con agua de mar, muestran que el magnesio precipita a

temperaturas $\geq 150^{\circ}\text{C}$. Construyendo gráficos de [elemento] vs. [Magnesio] (los corchetes indican concentración) y extrapolando la ecuación de regresión lineal a Mg=0 mmol/kg, obtenemos la concentración de los iones en el fluido termal antes de ser mezclado con agua de mar. La proporción en que se encuentran los gases y los elementos químicos en solución (Tabla 1), reflejan el ambiente general de la roca, además que la concentración de algunos de estos componentes en el fluido hidrotermal dependen de la estabilidad y solubilidad de algunos minerales en particular.

Las asociaciones minerales más abundantes formadas por la descarga de los fluidos hidrotermales en ambientes submarinos someros son: barita (BaSO_4), óxidos de manganeso, oxihidróxidos de hierro (Canet et al., 2005 a y b; Pichler y Veizer, 1999). En algunos sistemas hidrotermales someros se han descrito depósitos laminados de tipo sínter, tanto silícicos y silicocalcáreos (Canet et al., 2005a), como calcáreos (Canet et al., 2003). Los sulfuros se encuentran en pequeña cantidad con respecto a las manifestaciones hidrotermales submarinas de gran profundidad y están representados por la pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2), cinabrio (HgS), carlinita (Tl_2S), realgar (AsS) y oropimente (As_2S_3) (Canet y Prol-Ledesma, 2006). El arsénico es un elemento químico tóxico adsorbido a los minerales de óxidos de manganeso y hierro en manifestaciones hidrotermales someras (Pichler y Veizer, 1999; Canet et al, 2005b; McCarthy et al., 2005).

1.3 MODELACIÓN GEOQUÍMICA APLICADA A SISTEMAS HIDROTERMALES

Los fluidos hidrotermales son altamente reactivos y por ello alteran la composición de las rocas con las que interaccionan. Los productos de la reacción entre la roca y el fluido hidrotermal son depósitos minerales que se forman y son fácilmente estudiados en las manifestaciones hidrotermales someras por su accesibilidad, siendo algunas veces de interés económico.

Una alternativa para entender los mecanismos que controlan la química del fluido hidrotermal y los procesos por los cuales se forman los depósitos observados alrededor de la descarga, es la aplicación de modelos geoquímicos basados en datos termodinámicos disponibles. Un modelo es una construcción teórica que presenta una descripción simplificada de la realidad y es útil como herramienta para comprender y predecir procesos naturales complejos.

Las aplicaciones de los modelos geoquímicos en estudios de manifestaciones hidrotermales, principalmente submarinas, varían desde la determinación del estado de saturación mineral de los fluidos y distribución de especies químicas (Reed, 1982; Reed y Spycher, 1984; Reed, 1998; Palandri y Reed, 2004), hasta la reconstrucción de la composición geoquímica del fluido original, los cuales pueden ser utilizados para descifrar la historia del fluido o como herramienta de predicción. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son: (1) estudio del proceso de enfriamiento de un fluido por conductividad o por mezcla con agua de mar (Bowers et al., 1985; Janecky y Shanks, 1988), (2) determinación de las reacciones que caracterizan las diferentes partes de la trayectoria del fluido a través de la corteza oceánica (Bowers et al., 1985; Bowers y Taylor, 1985), (3) estudio de los procesos físicos y químicos que originan la precipitación de sulfuros minerales (Reed y Palandri, 2006), (4) simulación de la interacción agua-roca que da origen a procesos de serpentización en la corteza oceánica

(Palandri y Reed, 2004), y (5) reconstrucción de la composición química de aguas de formación (Palandri y Reed, 2001).

1.4 OBJETIVOS

Para descifrar el origen y la historia de los fluidos hidrotermales, en este trabajo se estudian los procesos de formación mineral de los sistemas hidrotermales submarinos someros de Bahía Concepción y de Punta Mita. Para ello, se investiga el origen de los fluidos hidrotermales, los procesos de interacción con la roca, y los mecanismos de precipitación de la carga mineral en las zonas de descarga.

El presente trabajo tiene como objetivo principal:

Estudiar los procesos geoquímicos involucrados en las zonas de descarga de las manifestaciones hidrotermales costeras y

submarinas someras en Bahía Concepción, Baja California Sur, y en Punta Mita, Nayarit.

Para ello se tienen los siguientes objetivos particulares:

- Proponer y optimizar métodos de muestreo y análisis de fluidos para las manifestaciones submarinas someras.
- Caracterizar la geoquímica de las aguas descargadas para establecer su posible origen y las interacciones agua-roca que tienen lugar en el reservorio y durante el ascenso de fluidos.
- Establecer los mecanismos de precipitación mineral en las zonas de descarga, mediante procesos fisicoquímicos y biogeoquímicos.
- Proponer modelos conceptuales de los sistemas geotérmicos en las zonas de estudio.

2.1 INTRODUCCIÓN

Las áreas donde se realizaron los estudios incluidos en este trabajo de tesis comprenden dos zonas con actividad hidrotermal submarina: Bahía Concepción (Baja California Sur) y Punta Mita (Nayarit). En Bahía Concepción se localizan manifestaciones intermareales y submarinas (5-10 m de profundidad), mientras que en Punta Mita, sólo existen descargas submarinas a 10 m de profundidad. La presencia de las manifestaciones en ambos sitios (Bahía Concepción y Punta Mita) es el resultado por un lado de la apertura del Golfo de California para la zona de Bahía Concepción, y por el otro de la tectónica extensional relacionada con el Bloque Jalisco en el sistema estudiado en Punta Mita.

En este capítulo se explica brevemente la geografía, geología y mineralización de las zonas de estudio (Bahía Concepción y Punta Mita), para tener una base del contexto geológico y tectónico en el que se desarrollan las manifestaciones hidrotermales intermareales y submarinas estudiadas.

En Bahía Concepción se encuentran depósitos minerales de Mn, así como campos geotérmicos importantes, como el de Tres Vírgenes ubicado hacia el NO de Bahía Concepción. También se encuentran algunos manantiales calientes ubicados en la parte SE del área de estudio.

En Punta Mita, no se tienen registros de manantiales calientes ni de depósitos importantes de Mn, pero el fluido que descarga tiene alto contenido de metano (comunicación personal, Dr. Dando) y ácido sulfhídrico. Por lo que este sistema cobra importancia por los procesos que originan estos gases que también influyen en la precipitación de calcita biogénica alrededor de la descarga.

2.2 BAHÍA CONCEPCIÓN, BAJA CALIFORNIA SUR

A) Marco Geográfico de Bahía Concepción

Bahía Concepción se ubica en la parte noreste del estado de Baja California Sur, entre las coordenadas geográficas $26^{\circ}55'$ y $26^{\circ}30'$ N, y $112^{\circ}00'$ y $111^{\circ}40'$ O (Blanco-Florido, 2007). Es una bahía semicerrada que se comunica con el Golfo de California o Mar de Cortés (Fig. 2.1). Bahía Concepción tiene 40 Km de longitud y tiene profundidades de hasta 35 m. El área de estudio forma parte del municipio de Mulegé y está limitada por la población de Santa Rosalía al norte, y los municipios de Comondú y Loreto al sur, El Golfo de California al este y la Sierra de la Giganta al oeste (Rodríguez-Díaz, 2004). Bahía Concepción presenta un clima predominante árido y temperaturas medias anuales entre 28 y 32°C registrando la temperatura más alta en época de verano (48°C) (Rodríguez-Díaz, 2004). La precipitación pluvial es muy escasa y estacional, con una variación de 50 a 400 mm (Bustamante-García, 1999), siendo más abundante en los meses de julio a octubre, mientras que en los meses de diciembre a febrero se registra la menor precipitación pluvial (Rodríguez-Díaz, 2004).

Bahía Concepción queda comprendida en la subprovincia fisiográfica Sierra La Giganta. Esta subprovincia contiene un sistema montañoso de orientación noroeste-sureste que forma parte de la cordillera peninsular (Bustamante-García, 1999). Las montañas más elevadas se localizan al norte,

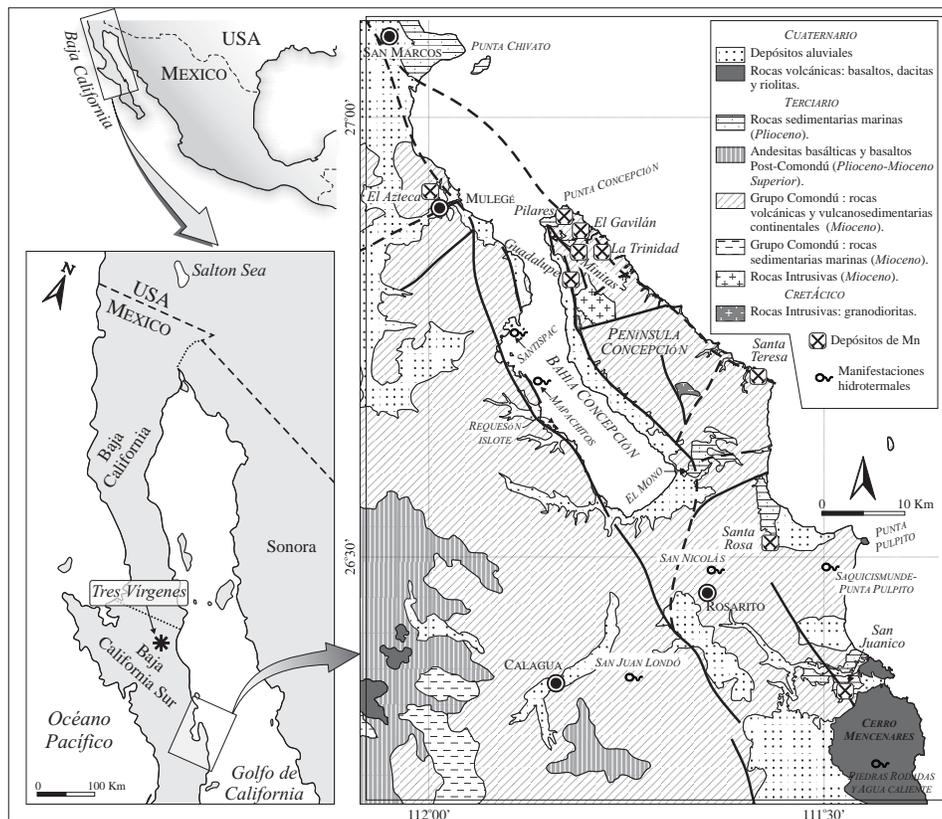


Figura 2.1 Mapa geológico de Bahía Concepción, donde también se muestra la localización de las manifestaciones hidrotermales (someras y submarinas), y la localización de los depósitos de manganeso (Tomado de Camprubí et al., 2007).

alcanzando 1920 m.s.n.m. en el complejo volcánico Tres Vírgenes, mientras que hacia el sur se observa una progresiva disminución hasta terminar en simples lomeríos (Raisz, 1962).

Bahía Concepción se ubica en el terreno tectonoestratigráfico Alisitos (Campa y Coney, 1982) o Yuma (Sedlock, 1993), que se encuentra cubierto en casi toda su extensión por rocas volcánicas y sedimentarias del Paleógeno.

B) Marco Geológico de Bahía Concepción

La evolución geodinámica durante el Paleógeno de la zona de Baja California es muy compleja y la forma actual de la península de Baja California obedece

a características estructurales y volcanismo asociado a un proceso de subducción que evolucionó hasta el rift oblicuo que generó el Golfo de California (Rodríguez-Díaz, 2004). En la región de Bahía Concepción afloran principalmente rocas volcánicas y volcanoclásticas del Grupo Comondú y rocas subvolcánicas asociadas (Oligoceno-Mioceno). También se presentan rocas sedimentarias marinas y flujos de lava, domos y rocas piroclásticas del Plioceno-Cuaternario (Fig. 2.1). El basamento de Bahía Concepción lo constituye una roca granodiorítica de 78 Ma (McFall, 1968).

Las rocas del Cenozoico están representadas por una secuencia volcánica y volcanoclástica del

Oligoceno-Mioceno del grupo Comondú (Umhoefer et al., 2001), que consiste de las siguientes formaciones (de base a techo):

Formación El Salto. Tiene un espesor entre 250 a 300 m y una edad de 28.1 ± 0.9 Ma (McFall, 1968). Esta formación aflora principalmente a 20 km al sur de las minas de manganeso de Punta Concepción, en el lugar llamado El Salto (Rodríguez-Díaz, 2004). Está compuesta por areniscas cuarzosas con estratificación cruzada, con intercalaciones de tobas, conglomerados y algunos derrames andesítico-basálticos (Umhoefer et al., 2001). Esta formación está afectada por fracturas en direcciones NE-SO y NO-SE (Bustamante-García, 1999).

Formación Pelones. Tiene un espesor promedio de 750 m y edades radiométricas entre 23 y 28 Ma (Umhoefer et al., 2001). Los afloramientos más completos de esta formación se encuentran en el centro y sureste de la Península de Concepción y en los alrededores de Mulegé (Rodríguez-Díaz, 2004). Presenta tobas, brechas volcánicas andesíticas, andesitas, basaltos, así como diques, sills y stocks de composición andesítica y basáltica (Umhoefer et al., 2001).

Formación Minitas. Tiene un espesor entre 30 a 150 m (Noble, 1950; Meldahl et al., 1997). Aflora en el sureste de la mina El Gavilán, al noreste de la Península Concepción, y contiene tobas cristalinas de color rojo en la base y brechas andesíticas en el techo (Rodríguez-Díaz, 2004; Camprubí et al., 2007).

Formación Pilares. El espesor promedio de esta formación es de aproximadamente 100 m (Noble,

1950; Meldahl et al., 1997). Se ha observado en los alrededores de la mina El Gavilán y se extiende hasta Punta Concepción (Fig. 2.1). Consiste en una secuencia de lavas andesíticas, andesíticas-basálticas, lavas almohadilladas e intrusivos en forma de diques y sills subverticales de pórfidos andesíticos (Noble, 1950; Meldahl et al., 1997). Esta formación contiene estructuras mineralizadas con óxidos de manganeso (Rodríguez-Díaz, 2004).

Formación Hornillos. El espesor que presenta esta formación es de 150 m en promedio y edades entre 13 y 16 Ma según McFall (1968), o entre 7 y 22 según Meldahl et al. (1997). Esta formación se ha observado en algunas áreas al este y, en su mayor parte, al sureste de Bahía Concepción (Rodríguez-Díaz, 2004). Presenta conglomerados tobáceos y brechas volcánicas andesítico-basálticas (Noble, 1950; McFall, 1968; Meldahl et al., 1997).

Formación Ricasón. Tiene un espesor promedio de 600 m y edades radiométricas entre 12 y 15 Ma (Umhoefer et al., 2001). Esta formación se ha identificado en toda la parte oeste y, localmente, al sureste de Bahía Concepción (Rodríguez-Díaz, 2004). La Fm. Ricasón está formada por derrames y brechas andesíticas, en menor proporción por los basaltos y de forma escasa por tobas (Rodríguez-Díaz, 2004; Camprubí et al., 2007).

En Punta Chivato, en el límite norte de Bahía Concepción, sobre el Grupo Comondú se presentan rocas de origen marino de la Formación de San Marcos (Plioceno Inferior) y de la Formación Marqués

(Plioceno Superior) (Johnson et al., 1997; Ledesma-Vázquez et al., 1997; Simian y Johnson, 1997; Ledesma-Vázquez, 2000).

En Bahía Concepción se presenta la Formación Infierno (Plioceno Superior) cubriendo discordantemente al Grupo Comondú, con delgados estratos de conglomerados, areniscas, limonitas, coquinas y calizas, con y sin pedernal (Wilson y Rocha, 1955; Ledesma-Vázquez y Johnson, 2001). Esta formación también se encuentra en las cercanías a Mulegé, al noroeste de la Bahía (Rodríguez-Díaz, 2004). La Formación Infierno consta de cuatro miembros, del más antiguo al más reciente:

Miembro Calabaza, compuesto por conglomerados de andesita cementados por carbonatos, areniscas, lodolitas y lutitas (mudstone), depositados en abanicos aluviales y con intercalaciones ricas en restos de conchas (Rodríguez-Díaz, 2004).

Miembro El Mono, formado por secuencias calcáreas, con fósiles de ambiente de manglar (corales, esponjas, gasterópodos, bivalvos y raíces) y con intercalaciones de pedernal blanco-beige (Rodríguez-Díaz, 2004).

Miembro Bahía Concepción, compuesto de calizas arcillosas con intercalaciones de areniscas aluviales. Presenta fósiles de rizolitos y lentes de calizas en los niveles de arenisca (Rodríguez-Díaz, 2004).

Miembro Cayuquitos, integrado por calizas con intercalaciones de pedernal blanco-beige (Johnson et al., 1997).

El *Miembro El Mono* (Fig. 2.1) tiene relevancia para el presente estudio por representar un

paleoambiente costero de manglar con posible actividad hidrotermal análoga a la que se manifiesta en la actualidad en Bahía Concepción, en áreas como Agua Caliente (Ensenada Mapachitos) o Playa Santispac (Rodríguez-Díaz, 2004). El Miembro El Mono presenta ópalo en forma de lentes, estratos y nódulos, y reemplaza raíces fósiles e icnofósiles, silicificados en un ambiente de manglar (Johnson et al., 1997; Rodríguez-Díaz, 2004). El ópalo en este miembro se ha caracterizado como ópalo A y ópalo CT (Johnson et al., 1997).

La tendencia NO-SE de las fallas que cortan al Grupo Comondú es la característica estructural principal de la zona. El resultado de éstas es el desarrollo de semigrabens de rumbo N (Fig. 2.2).

C) Depósitos Minerales en Bahía Concepción

El área con mineralización de manganeso en Bahía Concepción tiene una extensión de aproximadamente 2600 km² extendiéndose desde Punta Chivato en el norte y Mecenares en el sur (Fig. 2.1; Camprubí et al., 2007). Los depósitos que se encuentran en Bahía Concepción (Fig. 2.1) se resumen en la Tabla 2.1.

D) Manifestaciones hidrotermales alrededor de Bahía Concepción

La península de Baja California ha presentado actividad geotérmica desde el Terciario debido a los centros volcánicos que fueron generados por la subducción de la Placa Farallón bajo la Placa de Norteamérica. En la actualidad esta actividad se encuentra relacionada con fenómenos de extensión

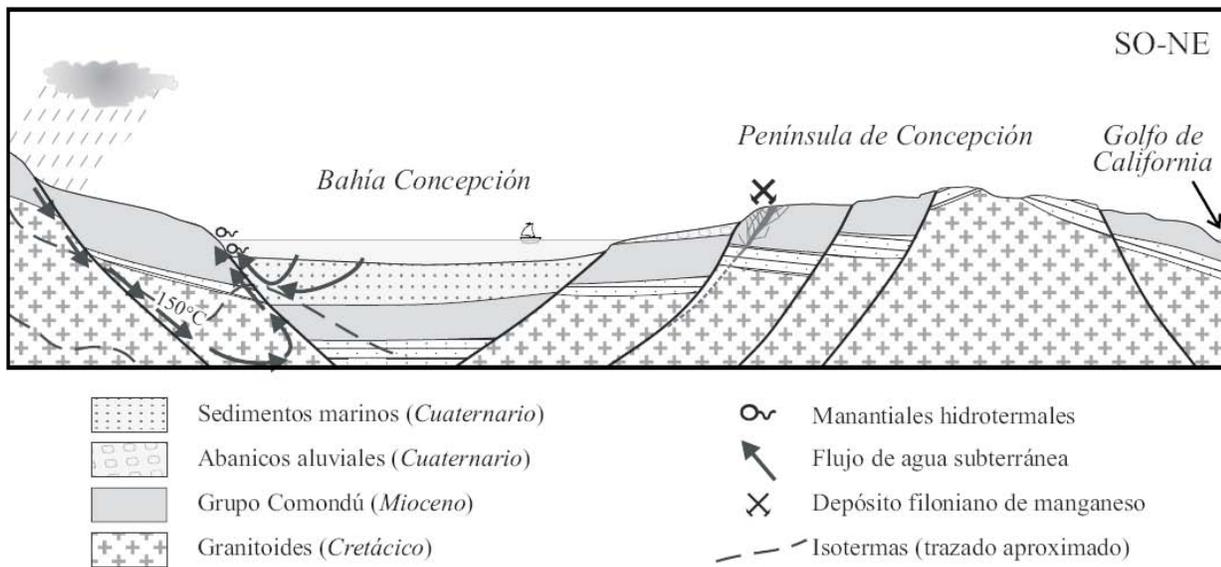


Figura 2.2 Corte geológico conceptual del área de Bahía Concepción (Tomado de Prol-Ledesma et al., 2004). En la figura se muestran los grábens presentes en la parte este y oeste de la Bahía Concepción.

Tabla 2.1 Algunas características de los depósitos minerales en Bahía Concepción.

Depósito	Leyes de Mn	Minerales
Mina El Gavilán	Es el depósito de manganeso de mayor tamaño, con recursos de aproximadamente 200,000 toneladas (González-Reyna, 1956) y leyes de hasta 55.81% en peso de Mn.	Los dos tipos mineralógicos de vetas reconocidos son (a) óxidos de Mn masivos o laminados, y (b) dolomita y cuarzo, laminadas, con o sin óxidos de manganeso. (Camprubí et al., 2007).
Mina Guadalupe o prospecto Mantitas	34.8% en peso de Mn (Terán-Ortega y Ávalos-Zermeño, 1993).	Pirolusita y otros óxidos de manganeso no identificados, acompañadas por óxidos e hidróxidos de Fe (hematites y goethita), calcita, cuarzo, barita, malaquita y azurita (González-Reyna, 1956).
Mina Pilares	Las estructuras mineralizadas tienen leyes de 3.8 a 7.8% en peso de Mn (Romero-Rojas y Terán-Ortega, 1993).	Contienen óxidos de Mn y Fe, cuarzo, azurita y crisocola (Romero-Rojas y Terán-Ortega, 1993).
Mina Trinidad	Presenta leyes de hasta 9.9% en peso de Mn (Romero-Rojas y Terán-Ortega, 1993)	Óxidos de Fe y Mn, cuarzo, azurita y crisocola (González-Reyna, 1956).
Mina Santa Teresa	Leyes de hasta 23% en peso de Mn (Terán-Ortega y Ávalos-Zermeño, 1993).	La mineralogía consiste en pirolusita y otros óxidos de manganeso no identificados y oxihidróxidos de Fe (Terán-Ortega y Ávalos-Zermeño, 1993).
San Juanico	Tiene leyes de hasta 34.0% en peso de Mn (Romero-Rojas y Terán-Ortega, 1993).	Contienen hematites, pirolusita y otros óxidos de manganeso no identificados, acompañadas de cuarzo y oxihidróxidos de hierro (Romero-Rojas y Terán-Ortega, 1993).
Mina Azteca	leyes entre 19.2 y 42.5% en peso de Mn (González-Reyna, 1956).	La mineralogía está representada por pirolusita y otros óxidos de manganeso no identificados, manganita, rodrosita, bustamita, rodonita, calcita, yeso, cuarzo, y más escasas epidota, malaquita y azurita (González-Reyna, 1956).

cortical y volcanismo relacionado, en la península, y de generación de corteza oceánica, en el Golfo de California.

Hacia la parte norte del área de estudio se encuentra el campo geotérmico de Tres Vírgenes, cuya importancia radica en la producción de energía eléctrica que es explotada actualmente por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) (Fig. 2.1). Además la CFE ha realizado trabajos de geología y de evaluación geotérmica en otras manifestaciones hidrotermales correspondientes a la parte sur de la región de Bahía Concepción (Fig. 2.1). Estas zonas de interés geotérmico se encuentran relacionadas con el sistema de fracturamiento con dirección NO-SE, perteneciente a la tectónica de apertura del Golfo de California (Bustamante-García, 1999).

Complejo Volcánico Tres Vírgenes

En este complejo se encuentra el campo geotérmico homónimo, con una instalada planeada de 10 MWe (Gutiérrez-Negrín y Quijano-León, 2005), al noreste del estado de Baja California Sur, 100 km al noroeste de Bahía Concepción (Fig. 2.1).

Tres Vírgenes es parte de un área extensional tectónicamente activa con una tendencia de fallamiento NO-SE, probablemente vinculado a una extensión lateral del sistema de falla de San Andrés que inició a finales del Mioceno (Coletta y Angelier, 1981). Este complejo está compuesto de tres volcanes alineados NE-SO, de más antiguo a más moderno, El Viejo, El Azufre y La Virgen. El volcanismo de Tres Vírgenes se considera activo y está asociado a una cámara magmática relativamente somera (Bustamante-García, 1999). La composición petrológica de estos tres volcanes varía de andesítica-basáltica a dacítica. En general la composición petrológica de las rocas volcánicas es homogénea, lo que indica que podría existir una cámara magmática regional común que genera dos sitios diferentes con gradientes geotérmicos anómalos, la zona de Aguajito y Tres Vírgenes (López et al., 1993).

Las rocas en la zona geotérmica y los alrededores son del Mioceno Medio al Holoceno (Gutiérrez, 1990) siendo el Grupo Comondú la unidad más antigua.

Portugal et al. (2000) analizaron la química de los fluidos hidrotermales provenientes de pozos domésticos, un pozo de irrigación y manifestaciones termales en la zona de Tres Vírgenes. Las muestras

fueron clasificadas en tres grupos de acuerdo a la química del agua:

Grupo A: Localizado en la parte NO del complejo volcánico de Tres Vírgenes. Los pozos y manifestaciones termales son caracterizados por altos contenidos en sulfatos, con pH neutro a ligeramente alcalino. Estos fluidos son una mezcla de vapor geotérmico con agua meteórica (Portugal et al., 2000).

Grupo B: Las muestras fueron colectadas en la zona NE y SE de Las Tres Vírgenes. Corresponden aguas de tipo sódico-clorurado y sódico-bicarbonatado. Son una mezcla de fluidos magmáticos con la presencia de agua meteórica (Portugal et al., 2000).

Grupo C: Las muestras son de la parte sur del complejo volcánico de Tres Vírgenes. Estos fluidos corresponden a aguas bicarbonatadas de origen meteórico (Portugal et al., 2000).

El principal componente de los fluidos geotérmicos es agua meteórica mezclada con agua magmática en menor proporción (Portugal et al., 2000).

De acuerdo al diagrama de Giggenbach (1988), el fluido del pozo geotérmico está en equilibrio con la roca, e indica una temperatura del reservorio entre 280 y 300°C por el geotermómetro de Na-K ($t_{(Na-K)}$) y entre 260 y 280°C para el geotermómetro K-Mg ($t_{(K-Mg)}$) (Portugal et al., 2000). De acuerdo a los datos reportados por estos pozos, el yacimiento debe encontrarse a más de 1000 m de profundidad, aparentemente alojado en el batolito granodiorítico (Bustamante-García, 1999).

Valle de San Juan Londó

Se encuentran manantiales hidrotermales dentro del Valle de San Juan Londó entre las coordenadas $26^{\circ}00'$ y $26^{\circ}30'N$, y $111^{\circ}20'$ y $111^{\circ}40'O$ (Fig. 2.1), que está limitado por la Sierra La Giganta al oeste y por el Golfo de California hacia el este. Herrera et al. (1986) encontraron grandes cantidades de boro en las aguas subterráneas de esta zona, que son utilizadas para fines agrícolas y ganaderos (Herrera et al., 1986). El valle está formado por tres estructuras de tipo graben, dos de las cuales presentan dirección NO-SE, y la tercera NE-SO. Dos de los grábenes forman acuíferos confinados porque no tienen conexión con el resto del valle (Herrera et al., 1986).

El sistema de fallas con dirección NO-SE a lo largo de la Sierra de La Giganta y del Cerro Mancenares puede ser por el cual ocurra la circulación profunda de las aguas subterráneas, además de actuar como zona de alta permeabilidad para las aguas termales en su camino hacia la superficie (Prol-Ledesma y Ortega, 1988).

Las aguas que descargan los manantiales calientes en el Valle de San Juan Londó son sódico-cloruradas (Prol-Ledesma y Ortega, 1988), con temperaturas entre 30° y $45^{\circ}C$. De acuerdo a la correlación positiva entre temperatura y la concentración de cloruros y sulfatos, esta relacionada con la componente termal que causa la anomalía térmica en las aguas subterráneas del valle de San Juan Londó. Esto también se coincide con un mínimo en los valores de magnesio para la zona de mayor temperatura y altas concentraciones del ion cloruro. Estas zonas de

anomalía térmica tienen su origen probablemente en la intrusión salina y en las fracturas en las cercanías del Cerro Mancenares.

Se calculó la temperatura de equilibrio somero, utilizando los geotermómetros de sílice y el de Na/K, siendo de $100^{\circ}C$ (Prol-Ledesma y Ortega, 1988). Se cree que la temperatura de reservorio es más alta, pero no se pudo estimar porque las aguas muestreadas son el producto de una mezcla de agua termal con agua subterránea fría (Prol-Ledesma y Ortega, 1988).

El Volcán

Se localiza a 60 km al NO de Loreto y 10 km al sur de la ranchería de San Nicolás, en las coordenadas $26^{\circ}27'30''N$ y $111^{\circ}33'30''O$ (Fig. 2.1). Las rocas que afloran en el lugar pertenecen al Grupo Comondú, del Mioceno, parcialmente cubiertas por rocas sedimentarias, posiblemente del Plioceno (Tovar, 1986; Casarrubias y Leal, 1993).

Las manifestaciones termales se localizan en dos áreas. Una de ellas se encuentra a lo largo de una pequeña falla normal de dirección N-S, sobre la cual se localizan de forma puntual fumarolas (se tienen detectadas 18) y con temperaturas entre 40° y $62^{\circ}C$. También hay fumarolas con temperaturas entre 40° y $58^{\circ}C$ (Casarrubias y Leal, 1993). Otras manifestaciones termales se observan al sur de Punta Púlpito. Estas manifestaciones son fumarolas y algunos manantiales en la zona intermareal (Lira, 1985).

Las manifestaciones termales de El Volcán son el resultado de un gradiente termal anómalo y de un fracturamiento de origen reciente. Tovar (1986)

caracterizó el contenido en especies volátiles de los gases tomados en las fumarolas, en que CO₂, N₂ y H₂S fueron los mayoritarios (64.67, 25.25 y 2.22 % en volumen, respectivamente). Se estimó la temperatura del reservorio utilizando el geotermómetro de gases de D'Amore y Panichi (1980) usando las concentraciones de CO₂, H₂S, H₂ y CH₄. La temperatura calculada con este geotermómetro fue de 125°C, aunque este valor debe ser tomado con reservas porque la muestra estuvo contaminada con gases atmosféricos.

Se estima que el basamento granítico y poco permeable se encuentra entre 500 y 700 m de profundidad, por lo que esta zona se considera de escasa posibilidad geotérmica (Casarrubias y Leal, 1993).

Saquicismunde o Sansiquismunde (Punta Púlpito)

Se ubica a 56 km al NO de Loreto, al sur de la desembocadura del Arroyo Saquicismunde (Casarrubias y Leal, 1993). Los manantiales se encuentran en las coordenadas 26°28'26'' N y 111°27'58'' O (Fig. 2.1). La zona de Saquicismunde se encuentra en una área que presenta volcanismo reciente, con andesitas y basaltos del Plio-Cuaternario del complejo volcánico San Juan (Tovar, 1986).

En la zona de Saquicismunde se encuentran manifestaciones hidrotermales en la zona intermareal, con temperaturas de descarga entre 67° y 82°C (Tovar, 1986). El agua que se descarga es del tipo sódico-clorurada, posiblemente agua de mar calentada (Tovar, 1986). Se estimó la temperatura del reservorio

utilizando el geotermómetro de K-Na entre 210° y 202°C (Tovar, 1986), lo cual le confiere a esta zona un interés geotérmico (Tovar, 1986).

Al oeste de la manifestación intermareal se encuentran fumarolas a 47°C (Casarrubias y Gómez-López, 1994). El termalismo de esta zona está asociado a sistemas de fallas con orientación NO-SE y N-S.

Zona de Agua Caliente, Comondú

Está ubicada a 30 km al NO de Loreto y a 6 km al este del rancho San Juan Bautista, sobre el arroyo El Caballo, cerca de Boca de San Bruno, en las coordenadas 26°14'15'' N y 111°24'45'' O (Fig. 2.1). El manantial se encuentra localizado en areniscas de grano grueso de color amarillento con gran cantidad de fósiles, del Plioceno (Lozano, 1975). El manantial fluye a través de una pequeña fractura de rumbo N20° O, posiblemente relacionado con el sistema de fallas de rumbo análogo al norte del área (Lira, 1985). Este manantial es una poza de agua con a 38°C que sólo fluye en los años que llueve (Casarrubias y Leal, 1993). El agua que descarga esta manifestación es sódico-clorurada (Quijano, 1985; Tovar, 1986). La temperatura de reservorio fue estimada usando un geotermómetro de Na/K en 176°C (Quijano, 1985). Dicho autor también compara el contenido en varias especies químicas en el agua de mar y en los manantiales y concluye que los fluidos hidrotermales de Agua Caliente es agua de mar. Debido a que en esta zona existen vulcanismo reciente y estructuras del Cuaternario tales como fallas y fracturas de rumbo

N-S, y considerando la relativamente elevada temperatura del reservorio, se considera que esta zona pudiera tener potencial geotérmico (Lira, 1985).

Piedras Rodadas

Los manantiales calientes de esta zona se encuentran al NO de Loreto, a 3 km al norte de la estación de Microondas de Loreto, en las coordenadas 26°07'15'' N y 111°23' O (Fig. 2.1; Lira, 1985). Según Fonseca (1984), en los manantiales hay precipitación de sílice, presenta 7 fumarolas con temperaturas entre 92° y 94°C (Casarrubias y Gómez-López, 1994).

E) Manifestaciones hidrotermales en Bahía Concepción

La actividad hidrotermal en Bahía Concepción se localiza en la parte oeste de la misma, sobre la Fm. Ricasón del Grupo Comondú (Rodríguez-Díaz, 2004), entre las coordenadas 26°45'20'' y 26°45'30'' N, y 111°53'48'' y 111°53'41'' O (Fig. 2.3).

Prol-Ledesma et al. (2004) describen estas manifestaciones como:

1) *Manifestaciones submarinas someras* que consisten en infiltraciones difusas de fluidos gasohidrotermales a una profundidad de 5 a 15 m. Estas manifestaciones se ubican en la Ensenada Mapachitos (denominada localmente Agua Caliente, como muchas otras en la zona). La temperatura de descarga de las manifestaciones submarinas varía en-

tre 50°C en el fondo marino y 87°C a 10 m de profundidad en el sedimento marino (Fig. 2.3).

2) *Manifestaciones intermareales*, localizadas en la zona cubierta por el agua de mar por efectos de la marea. Estas manifestaciones se ubican en la playa de Santispac (Fig. 2.3). Adicionalmente a las manifestaciones intermareales, se localiza una manifestación hidrotermal en la zona de manglar.

La distancia entre las manifestaciones submarinas y las intermareales es de aproximadamente de 3.5 km.

Prol-Ledesma et al. (2004) presentan un estudio geoquímico de manifestaciones submarinas ubicadas en la Ensenada Mapachitos y una manifestación intermareal ubicada en la playa Santispac. El agua que descargan ambas manifestaciones es sódico-clorurada, enriquecida en Ca, As, Mn, Ba, HCO₃⁻, Li, Sr, B, I, Cs, Fe y Si, y tienen pH entre 6.2 (submarinas) y 6.7 (intermareales) (Prol-Ledesma et al., 2004). Estos autores proponen que los fluidos descargados son aguas meteóricas infiltradas y calentadas que se mezclaron con agua de mar antes de su descarga. La temperatura del reservorio se calculó en 200°C mediante los geotermómetros de Na/Li, Na/K/Ca y Si (Prol-Ledesma et al., 2004), y se estimó una temperatura somero usando los geotermómetros de K/Mg y Na/Li (Prol-Ledesma et al., 2004).

Forrest et al. (2005) reportan que la composición química de la fase gaseosa en las manifestaciones submarinas está compuesta principalmente por N₂ (53%), CO₂ (43%) y CH₄ (2.2%). Forrest et al. (2005) calculan la temperatura de reservorio usando el

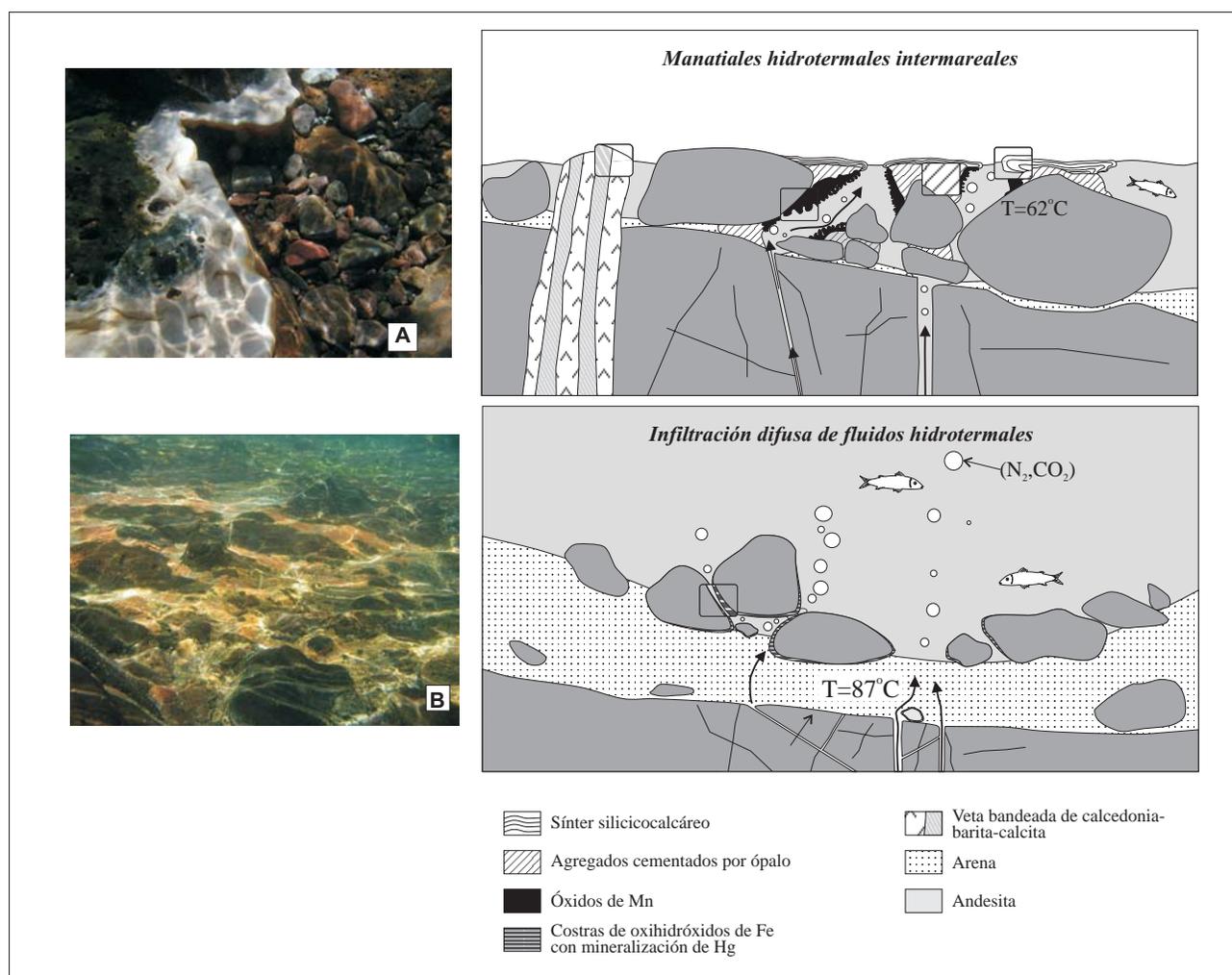


Figura 2.3. Estructura del sistema de manifestaciones hidrotermales intermareales y submarinas de Bahía Concepción (Baja California Sur) (A) fotografía de la manifestación en la zona intermareal (1 m de profundidad), con depositación de calcita y ópalo, (B) manifestación submarina aproximadamente a 5 m de profundidad, con costras de óxidos de hierro (modificado de Canet y Prol-Ledesma, 2006).

geotermómetro de $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (Darling, 1998) en 209°C , comparable al obtenido por Prol-Ledesma et al. (2004). Esta temperatura de reservorio es suficientemente alta ($>100^\circ\text{C}$) para descomponer la materia orgánica (Forrest et al., 2005). Mediante los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (-34.3% en promedio), las relaciones $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ (89 en promedio), y la temperatura de reservorio, se propone que el origen de estos gases en Bahía Concepción es termogénico, es decir, debido a alteración térmica de materia orgánica sedimentaria (Forrest et al., 2005).

Cerca de las manifestaciones intermareales se encuentran depósitos estromatolíticos¹ fósiles de sílice-carbonato de color amarillo pálido, constituidos por sílice opalina, calcita y barita. Estos depósitos se localizan en un acantilado cerca del área de las manifestaciones hidrotermales, sobre la misma fractura que las manifestaciones intermareales, y están distribuidos en forma de parche con una longitud total de 75 m (Canet et al., 2005b).

Alrededor de las descargas de en zonas intermareales se observan cortezas de óxidos de manganeso y depósitos detríticos cementados por ópalo-A, barita y calcita (Fig. 2.3b). Estos depósitos detríticos están revestidos por una capa fina de agregados estromatolíticos de sílice-carbonato que se extienden hasta algunos metros fuera de la zona de descarga (Canet et al., 2005a).

En los depósitos estromatolíticos de sílice-carbonato, actuales y fósiles, abundan restos de actividad microbiana y microfósiles (Canet et al., 2005b). Esta actividad biológica tiene un papel importante en el desarrollo del ópalo-A depositado como microesferas (Canet et al., 2005b). La calcita es la fase cristalina más abundante en las manifestaciones hidrotermales y es posiblemente debida a procesos puramente inorgánicos y/o fisicoquímicos (Canet et al., 2005b).

Las costras de óxidos de manganeso están compuestas de romanechita $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$, mineral relativamente rico en Ba, y todorokita $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg})(\text{Mn}^{4+}\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O})$, ambas pobremente cristalizadas (Canet et al., 2005a). A partir del análisis mediante FRX a muestras de roca de manifestaciones intermareales (Canet et al., 2005a) se observa que el contenido de Mn en dichas costras

es superior a 24.2% como MnO. En cambio, el contenido en Mn de los agregados cementados por ópalo es de 0.3% como MnO, y en estas muestras el contenido de SiO_2 es alto (56.3 y 51.2%) y consistente con la abundancia de sílice opalina (Canet et al., 2005a). Todas las muestras analizadas presentaban un enriquecimiento de Ba (> 3% como BaO), lo que coincide con la presencia de diseminaciones de cristales de barita y la presencia de óxidos de Mn con altos contenidos en Ba.

En la zona submarina, donde hay descargas difusas de fluidos hidrotermales a profundidades entre 5 y 15 m, la formación de precipitados a partir de las descargas es menos evidente. La zona submarina está caracterizada por un recubrimiento de oxihidróxidos de hierro de color rojo y amarillo (Fig. 2.3a; Canet et al., 2005a). Mediante análisis de difracción de rayos X (XRD), Canet et al. (2005b) determinaron que las cortezas de oxihidróxidos de hierro están compuestas por ferrihidrita pobremente cristalizada.

Los precipitados submarinos e intermareales de Bahía Concepción presentan altas concentraciones de As, entre 962 y 5112 ppm. No se observaron minerales de As, lo que sugiere que el arsénico está adsorbido en los sustratos de óxidos de manganeso y hierro en las manifestaciones intermareales y submarinas, respectivamente (Canet et al., 2005a).

¹ Los estromatolitos son depósitos laminados macroscópicamente que son construidos en aguas someras por la actividad de microbios (Riding, 1991).

2.3 PUNTA MITA, NAYARIT

A) Marco Geográfico de Punta Mita

Punta Mita está localizada en el Estado de Nayarit, dentro del municipio de Bahía Banderas, cuya cabecera municipal es Valle de Banderas.

La zona de estudio se encuentra dentro de la subprovincia Sierras de la Costa de Jalisco y Colima de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre del Sur (INEGI, 2007). Estas sierras jaliscienses-colimenses están constituidas en más de la mitad de su extensión por batolitos graníticos, que conforman una sierra de mediana altitud. Hacia el Este de Punta Mita se encuentra la Sierra Vallejo, con una altitud de 1420 msnm. (INEGI, 2007).

El clima que predomina en la zona de Punta Mita es cálido subhúmedo con lluvias en verano. La temperatura media anual es mayor a 22°C, con una precipitación media anual de 1200 a 1500 mm (INEGI, 2007).

B) Marco Geológico de Punta Mita

El principal rasgo geotectónico regional es la subducción de la Placa Rivera bajo la Placa Norteamericana (Fig. 2.4), proceso que controla la actividad sísmica y volcánica, así como la deformación tectónica en el área (Bandy et al., 1999).

La zona de subducción en las costas de Jalisco es la parte más al norte de la trinchera de América Central y abarca desde las Islas Tres Marías al norte hasta el Graben de Colima al sur, cuya parte continental está

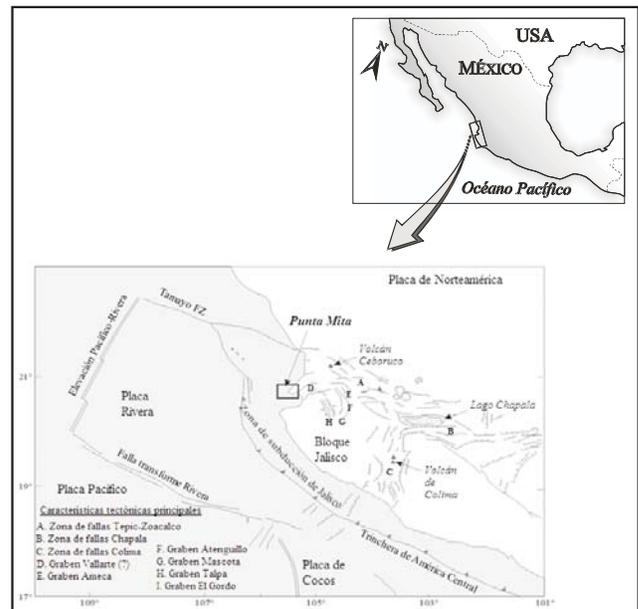


Figura 2.4 Localización de Punta Mita, Nayarit, donde también se muestra la tectónica regional de Punta Mita (modificado de Prol-Ledesma et al., 2002).

dominada por el Bloque de Jalisco (Fig. 2.5; Prol-Ledesma et al., 2002b).

En la zona de Punta Mita se han registrado valores altos de flujo de calor ($>250 \text{ mW/m}^2$) debido a la actividad tectónica y sísmica que se ha producido en la región desde el Terciario (Ziagos et al., 1985; Prol-Ledesma y Juárez, 1986; Prol-Ledesma et al., 1989).

El vulcanismo en la región está representado por la Sierra Madre Occidental y por la Faja Volcánica Mexicana. En la provincia de la Sierra Madre Occidental se desarrollaron dos secuencias volcánicas durante el Terciario. La primera está formada por rocas de composición intermedia del Terciario Inferior, que muestra fallas y fracturas normales, así como deformación y alteración hidrotermal. En la segunda secuencia, del Oligoceno-Mioceno, el vulcanismo es de composición ácida y de carácter ignimbrítico. En

la Faja Volcánica Mexicana el vulcanismo calcalcalino se desarrolló a finales del Plioceno, y durante el Cuaternario hasta la actualidad se han originado rocas de composición mayoritariamente basáltica y andesítica (Prol-Ledesma et al., 2002b).

Las rocas que afloran alrededor de la zona de estudio tienen edades entre el Paleozoico y el Cuaternario (Fig. 2.5). El Paleozoico está representado por rocas metamórficas: esquistos

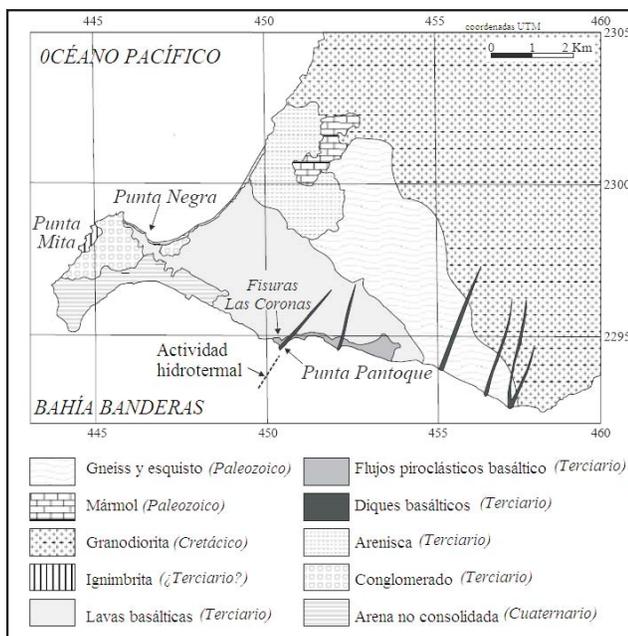


Figura 2.5 Geología superficial de la zona de Punta Mita, Punta Negra y Punta Pantoque, estado de Nayarit (tomado de Prol-Ledesma et al., 2002).

calcáreos y gneiss de cuarzo-feldespatos. Estas rocas subyacen a una secuencia del Cretácico que contiene calizas y areniscas con una matriz carbonatada en la parte superior (Canet et al., 2003). Dichas rocas son intruidas por granodioritas de edad cretácica (Canet et al., 2003).

La secuencia del Terciario incluye unidades volcánicas y sedimentarias. La base de dicha secuencia consiste en basaltos, flujos piroclásticos y depósitos de caída, con algunas unidades detríticas intercaladas. Estas rocas volcánicas están relacionadas con la tectónica extensional en el área (Canet et al., 2003). Las unidades detríticas del Terciario consisten en areniscas y conglomerados con fragmentos de granodioritas, granitos, gneiss, ignimbritas y basaltos. Estas unidades están localmente silicificadas y presentan abundantes fallas verticales, especialmente entre Punta Mita y Punta Negra (Prol-Ledesma et al., 2002b).

Las rocas sedimentarias del Cuaternario y actuales afloran en las playas de la porción oeste del área de estudio y muestran evidencias de haber sido levantadas recientemente (Prol-Ledesma et al., 2002b). Estas rocas consisten en lechos de areniscas no consolidadas, estratificadas de grano mediano.

La geología submarina está poco documentada porque el fondo marino está cubierto por una gruesa capa de sedimentos no consolidados. Sin embargo, se cree que las rocas basálticas que afloran en tierra se encuentran también en la zona submarina (Fig. 2.6; Prol-Ledesma et al., 2002b).

C) Manifestaciones hidrotermales en Punta Mita

Las manifestaciones submarinas están alineadas NO-SE, misma orientación que las fracturas observadas en los basaltos en tierra (Canet et al., 2003). Estas manifestaciones son gasohidrotermales y se descargan a una profundidad de aproximadamente

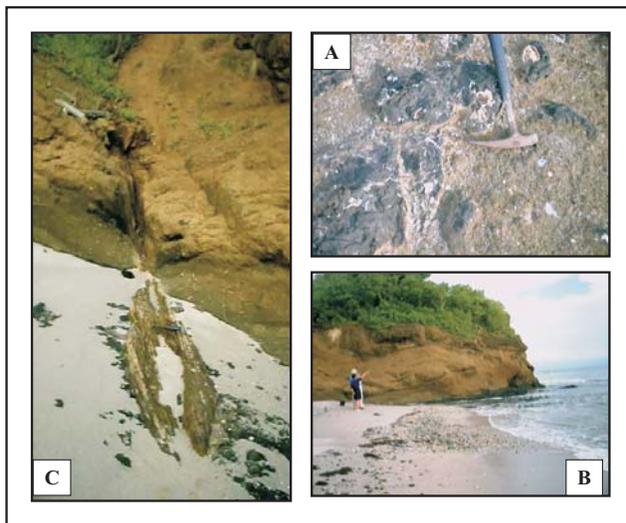


Figura 2.6 Fotografías donde se muestra la geología de Punta Mita, (A) clastos de roca volcánica, (B) afloramiento de basalto terciario, (C) falla de dirección NNE.

10 m (Prol-Ledesma et al., 2002b; Canet et al., 2003). Los gases descargados en las manifestaciones submarinas de Punta Mita se componen principalmente de N_2 (87-88%) y CH_4 (11.5-12.2%) (Prol-Ledesma et al., 2002b).

De los minerales depositados en estas zonas de descarga hidrotermal, la calcita es la más abundante (Fig. 2.7; Prol-Ledesma et al., 2002b), con crecimientos arborescentes (Canet et al., 2003). El montículo más grande de calcita descrito en esta zona presenta aproximadamente 2.5 m de diámetro y 0.75 m de altura (Canet et al., 2003). En zonas más lejanas a la zona de descarga se presentan fragmentos detríticos y bioclásticos cementados por calcita de grano fino (Canet et al., 2003). El tamaño relativamente pequeño de los montículos se debe a la acción de las corrientes marinas. Así, las manifestaciones hidrotermales más pequeñas están

cubiertas de arena y sólo se observan por las infiltraciones de gases que emanan del piso marino (Canet et al., 2003).

Además de la calcita, se encuentra carbonato-hidroxilapatita $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(F,OH,Cl)$ depositada en la parte interna del conducto de la descarga formando bandas de aproximadamente 50 μm de grosor intercaladas con calcita (Prol-Ledesma et al., 2002). También se encuentra barita rellenando las vetillas (hasta de 10 μm de grosor) o en forma de cristales tabulares llenando espacios vacíos (Prol-Ledesma et al., 2002b).

La pirita es el mineral precipitado más común después de la calcita (Fig. 2.7). Una capa delgada de pirita se encuentra en la parte interna del conducto de las descargas y también alrededor de las manifestaciones, casi siempre cubriendo agregados de calcita (Prol-Ledesma et al., 2002b; Canet et al., 2003). El cinabrio HgS está en asociación con la pirita, en forma de agregados con un tamaño de hasta 10 μm , diseminados en capas de pirita y rellenando pequeñas fracturas (Prol-Ledesma et al., 2002b). También se encuentran pequeñas cantidades de galena PbS y de un sulfuro de talio no identificado (Prol-Ledesma et al., 2002b). Asimismo, los basaltos alterados y los precipitados hidrotermales están enriquecidos en Sb, As, Ba, Hg, Tl, Cs y Mo respecto al basalto no alterado (Prol-Ledesma et al., 2002b).

Se considera que el mercurio y talio provienen del lixiviado de las ignimbritas, rocas sedimentarias y basálticas que se encuentran en el área de Punta Mita (Prol-Ledesma et al., 2002b).

En Punta Mita, la presencia de sulfuros en los precipitados y de metano descargado en las manifestaciones indican que las condiciones ambientales durante la precipitación mineral fueron eminentemente reductoras (Prol-Ledesma et al., 2002b).

Las texturas y la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de -39.2‰) de la calcita en muestras de la descarga gasohidrotermal de Punta Mita, sugieren que ésta precipitó por medio de oxidación microbiana de CH_4 (Canet et

al., 2003). Asimismo, la composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ de -13.3 a -4.9 ‰) de la pirita sugiere igualmente un origen biogénico para ésta (Alfonso et al., 2005). Así, puede argumentarse que los sulfuros que se forman en Punta Mita son producto de reducción microbiana del sulfato del agua de mar. Aunque los procesos de oxidación del metano para producir calcita y la reducción del sulfato para producir pirita pudieran estar acoplados, no se tiene evidencia hasta el momento de ello (Canet et al., 2003).

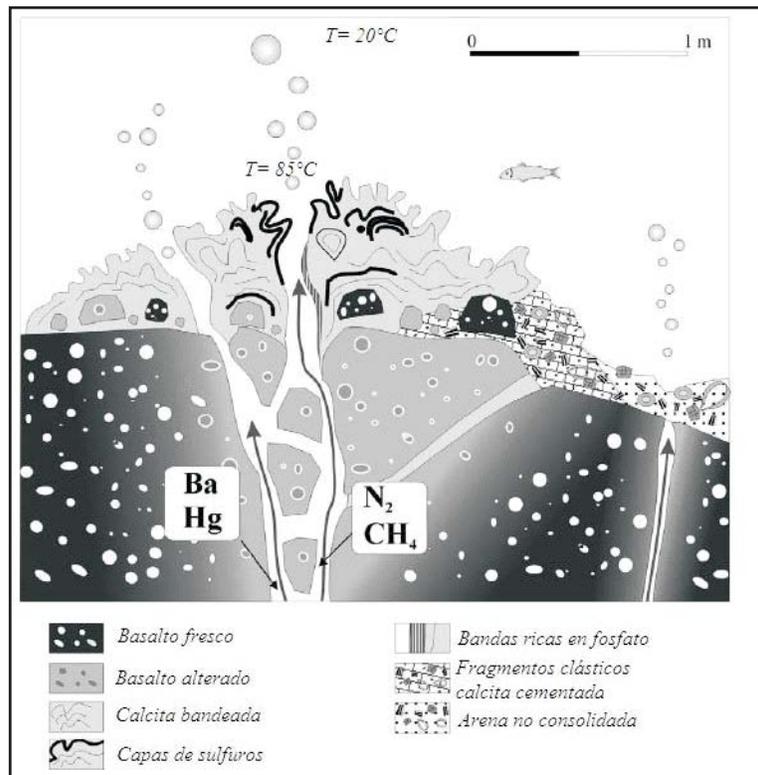


Figura 2.7 Sección esquemática de una manifestación gasohidrotermal submarina en Punta Mita, con su mineralogía (tomada de Canet et al., 2003).

3.1 INTRODUCCIÓN

Un modelo es una construcción teórica que presenta una descripción simplificada de la realidad y es útil como herramienta para comprender y predecir procesos naturales complejos (Bethke, 1996). Con la aplicación de un modelo geoquímico para los sistemas de interacción fluido-roca se pueden contestar a las siguientes interrogantes:

- ¿Cuál es la distribución de las especies químicas de interés en una fase acuosa, gaseosa o mineral?
- ¿Existe alguna especie potencialmente tóxica que pudiera encontrarse en solución?
- ¿Cuáles minerales pueden estar en equilibrio en el sistema o bien encontrarse sobresaturados o subsaturados?
- ¿Puede un mineral disolverse o precipitar bajo ciertos valores de temperatura o presión o por procesos de evaporación?
- ¿Cómo varía la distribución de las especies en equilibrio cuando se adicionan o eliminan cantidades variables de un gas, un mineral o una especie química?
- ¿Se puede inferir si el agua en estudio es resultado de la mezcla de otros tipos de aguas y en qué proporción?
- ¿Qué tipo de fluido se obtiene si se mezclan dos tipos de aguas?, ¿Qué minerales se pudieran formar?
- ¿Cómo está afectando la cinética de las reacciones en la precipitación de un mineral?

- ¿Se puede explicar la formación de un mineral por actividad microbiana?

La aplicación reciente de modelos geoquímicos ha permitido estudiar y algunas veces explicar procesos complejos tales como los planteados arriba.

Originalmente, los primeros en aplicar la modelación con fines geoquímicos fueron Garrels y Thompson (1962) cuando, a partir de los análisis químicos de aguas subterráneas, calcularon la distribución de las especies químicas en solución, los estados de saturación de minerales y fugacidades de los gases en el sistema estudiado. Este tipo de modelos refleja la composición de la solución y la distribución de las especies químicas en la misma. Actualmente, estos denominados *modelos de equilibrio* pueden ser calculados con programas como SOLMINEQ (Kharaka y Barnes, 1973) y WATEQ (Truesdell y Jones, 1974).

Garrels y McKenzie (1967) propusieron un segundo tipo de modelo al simular las reacciones que ocurren cuando se evapora agua de un manantial. Empezaron por calcular la distribución de las especies químicas en el manantial. Posteriormente, removieron una alícuota y recalcularon la nueva distribución de las especies químicas en solución. De esta manera, de los conceptos de equilibrio y transferencia de masa nacieron los *modelos de trayectoria de reacción* (Bethke, 1996).

Helgeson (1968) introdujo un modelo computarizado aplicado a la geoquímica. Inspirado en los trabajos anteriores, representó la distribución

de especies y los efectos de transferencia de masa en ecuaciones matemáticas que fueron codificadas en un programa computacional. El programa que desarrolló, denominado PATHI es usado para estudios de intemperismo, diagénesis, evaporación, alteración hidrotermal y depositación mineral.

Helgeson et al. (1970) propusieron un modelo de trayectoria de reacción mediante la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. Karpov y Kaz'min (1972) y Karpov et al. (1973) propusieron para este mismo modelo una solución algebraica resolviendo en iteraciones el estado de equilibrio del sistema variando la composición o la temperatura. El programa EQ3/EQ6 de Wolery (1979) y los programas de Reed (1977 y 1982), SOLVEQ y CHILLER, se elaboraron mediante formulaciones algebraicas similares. Este procedimiento simplificó los códigos y las formulaciones, separó transferencia de calor y masa de cálculos de equilibrio químico, y eliminó errores implícitos en la integración de ecuaciones diferenciales numéricas (Bethke, 1996).

El paquete computacional The Geochemist's Workbench (Bethke, 1996) se desarrolló en 1980. Estos programas constituyen un conjunto de herramientas computacionales para manipular reacciones químicas, calcular diagramas de estabilidad y estados de equilibrio de diferentes soluciones acuosas, trazar procesos de reacción y graficar los resultados de éstos cálculos.

Actualmente, en el mercado existen diversos programas computacionales para desarrollar modelos geoquímicos, algunos de ellos creados para aplicaciones específicas. A continuación, se explicarán muy brevemente algunos de los programas más utilizados (Zhu y Anderson, 2002):

- MINTEQA2 (Allison et al., 1991). Este programa está diseñado para determinar la distribución de las especies químicas en equilibrio, incluyendo óxido-reducción, intercambio iónico y modelos de complejación superficial. No permite el cálculo de modelos de reacción para explicar procesos más complejos (Zhu y Anderson, 2002). Sólo es aplicable a soluciones cuya salinidad se encuentra entre 0.1 y 0.5 molal, ya que calcula los coeficientes de actividad con la ecuación de Davies (Zhu y Anderson, 2002).
- PhreeqC (Parkhurst y Appello, 1999). Es un programa escrito en lenguaje C, actualmente para el ambiente Windows, lo que facilita el trabajo. Está diseñado para realizar cálculos geoquímicos acuosos a bajas temperaturas (25°C). Es capaz de realizar modelos de especiación química y solubilidad, progreso de reacción, balance de masa inverso y de transporte. Una de sus limitaciones es que no da resultados consistentes en fluidos con una fuerza iónica elevada, ya que no incorpora los modelos de coeficientes de actividad utilizados para soluciones con fuerza iónica (I) arriba de 1 molal. Las bases de datos que utiliza este programa son las mismas que usan los programas Wateq4f y Minteq. Cuenta con un

programa para realizar los gráficos con los resultados de la modelación geoquímica.

- EQ3/6 (Wolery, 1992). Es un programa computacional para realizar especiación química. Tiene la opción de realizar modelos cinéticos, pero no considera el intercambio iónico ni reacciones de complejación superficial. La base de datos que utiliza fue preparada por miembros del Laboratorio Nacional de Lawrence Livermore (LLNL por sus siglas en inglés).

- NETPATH (Plummer et al., 1994). Este programa es útil para interpretar las reacciones de balance de masa geoquímicas entre agua inicial y final a través de un flujo hidrológico. También es útil para modelar la fraccionación isotópica de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD y $\delta^{34}\text{S}$. Considera los procesos de disolución, precipitación, intercambio iónico, oxidación/reducción, degradación de compuestos orgánicos, intercambio de gases, evaporación, dilución, fracción isotópica e intercambio de isótopos.

- EQBRM (Anderson y Crerar, 1993). Este programa determina la distribución de las especies químicas en equilibrio. Calcula las concentraciones y los coeficientes de actividad usando la ecuación de Davies ($0.5 \text{ m} < I < 1 \text{ m}$). Este paquete computacional sólo se limita a la aplicación de fluidos con baja salinidad. No tiene una base de datos, así que se requiere que se introduzca las constantes de equilibrio necesarias.

- SOLVEQ y CHILLER (Reed y Spycher, 2006a y b). Este programa de modelación está diseñado para determinar la distribución de las especies

acuosas, minerales y fugacidades de los gases del fluido en equilibrio especialmente para sistemas hidrotermales. También es útil para calcular el valor de pH a altas temperaturas. El programa computacional CHILLER modela: mezclas de fluidos a diferentes temperaturas, procesos de ebullición y condensación y alteración de la roca (para más detalles ver Reed y Spycher, 2006b). La base de datos empleada es el SOLTHERM.

- The Geochemist's Workbench (Bethke, 1996), GWB. Es una colección de cinco programas y es el programa computacional más completo que existe en el mercado (Zhu y Anderson, 2002). THERMO, SUPCRT y LLNL son las bases de datos que utiliza el GWB e incluyen temperaturas que van desde los 0°C a los 300°C . Puede calcular coeficientes de actividad de las especies químicas en equilibrio si la salinidad del fluido es muy alta (arriba de 1 molal de NaCl). Además cuenta con un programa que grafica los modelos de reacción.

En general todos los programas aquí presentados determinan la distribución de las especies acuosas, minerales y gases en equilibrio. La elección del programa computacional depende de la calidad de la base de datos termodinámicos que contenga. Además, para fluidos de alta temperatura se requiere que el programa computacional contenga modelos de cálculo de coeficientes de actividad de las especies químicas a valores de fuerza iónica elevada; así como, que incluya también en su base de datos valores de constantes de equilibrio a temperaturas arriba de 25°C .

3.2 THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH

El programa empleado para la elaboración de la parte de modelación geoquímica de esta tesis doctoral fue el Geochemist's Workbench versión 3.0 (Bethke, 1996). Por lo cual, la descripción de los procesos de modelación geoquímica se basará en dicho programa computacional.

Para modelar el fenómeno observado, primero es necesario representar el proceso geoquímico por medio de un modelo de reacción (Bethke, 1996). Los modelos que presenta el Geochemist's Workbench se resumen a continuación:

1) *Modelos de sistemas cerrados*: sólo describen el estado de equilibrio de un sistema compuesto por un fluido, uno o más minerales y un componente gaseoso, sin intercambio de masa.

2) *Modelos de titulación*: representan un sistema abierto. Se considera que inicialmente el fluido se encuentra subsaturado con respecto a un mineral, por ejemplo calcita (CaCO_3). En este modelo se adiciona al fluido inicial una especie química, por ejemplo calcio o bario. La composición del fluido es determinada en el transcurso de la reacción. Durante este proceso, se puede causar la saturación mineral y su consecuente precipitación o por el contrario, la disolución de otros minerales preexistentes.

3) *Modelo de fugacidad fija o móvil*: el primer caso se aplica cuando un líquido permanece en contacto con un gas y se quiere determinar la distribución de las especies acuosas, minerales y

gaseosas. El modelo de fugacidad móvil calcula las especies en equilibrio cuando varían las fugacidades de uno o más gases a lo largo del progreso de la reacción. Un ejemplo de fugacidad fija podría ser la determinación de las especies del carbonato en solución acuosa y mineral si se pone en contacto un fluido con dióxido de carbono a una cierta presión parcial. El modelo de fugacidad móvil es aplicable, por ejemplo, cuando el fluido asciende a la superficie y se quiere determinar la saturación de un mineral preexistente al modificar la fugacidad del dióxido de carbono. También se encuentran dentro de éstos los modelos de actividad fija o móvil, sólo que se aplican a especies acuosas en lugar de especies gaseosas.

4) *Modelos de reacción cinética*: se aplican para determinar las velocidades de disolución o precipitación de un mineral. Aquí, el progreso de la reacción se da en unidades de tiempo.

5) *Modelos de equilibrio local*: se utilizan para las reacciones que ocurren entre la roca y un fluido que está en movimiento. Un ejemplo de la aplicación de una variante de este modelo (modelo de reacción *flow-through*) sería la formación de evaporitas como resultado de dos procesos: 1) formación de minerales por un proceso de evaporación de agua de mar y 2) redisolución en agua de mar de los minerales anteriormente precipitados. Otra variante de este modelo es el modelo de reacción *flush*, que es aplicable cuando se estudia la evolución del sistema si se adiciona otro fluido (por ejemplo, cuando se estudian las reacciones diagenéticas producidas por

el flujo de agua subterránea en una cuenca sedimentaria).

6) *Modelos continuos*: Es la unión entre el modelo de equilibrio local y cinético. Predice la distribución en tiempo y en espacio de las reacciones químicas que ocurren, por ejemplo, en el agua subterránea en movimiento continuo. Estas reacciones pueden ser, por ejemplo, precipitación-disolución de minerales o la adsorción superficial a través del tiempo.

El paquete computacional GWB Consiste en 5 programas:

- *Rxn*: balancea reacciones químicas, calcula constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y proporciona las reacciones en un formato de notación química para un procesador de textos.

- *Act2*: calcula y grafica diagramas de estabilidad en función de la actividad y las fugacidades de los gases en el sistema. Traza los resultados del modelo de reacción calculado usando el programa REACT.

- *Tact*: calcula y grafica diagramas de fugacidad vs. temperatura y actividad vs. temperatura. Al igual que Act2 también grafica los resultados del modelo de reacción del programa REACT.

- *React*: calcula la distribución de las especies en solución acuosa. También se aplica a los modelos de reacción que involucran fluidos y minerales. Toma en cuenta también la adsorción de las especies en superficies minerales y predice la fraccionación de isótopos estables durante el proceso de reacción.

- *Gtplot*: proyecta en pantalla los resultados de la trayectoria de reacción trazado por REACT.

3.3 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA MODELACIÓN GEOQUÍMICA

Cuando se aplica la modelación geoquímica, el primer paso crítico es definir o conocer el sistema¹ o proceso de interés de una manera útil. Un sistema se compone por un fluido que contiene disueltos elementos químicos, minerales (saturados, subsaturados o sobresaturados) y gases (Fig. 3.1).

Es importante conocer del sistema:

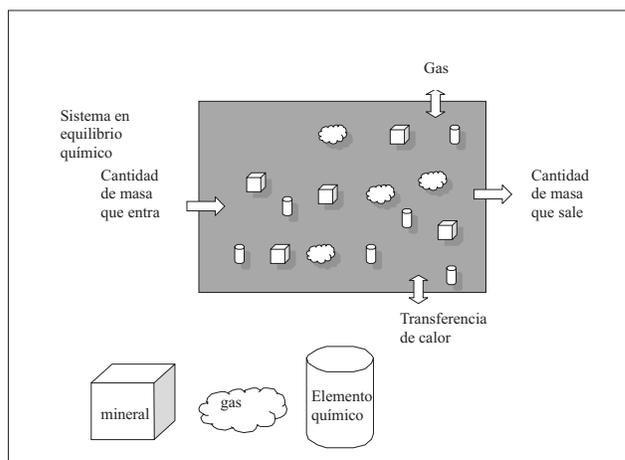


Figura 3.1 Diagrama esquemático del modelo de reacción (tomado de Bethke, 1996).

1. Naturaleza del estado de equilibrio que presenta el sistema. El sistema puede estar en (a) equilibrio, cuando el sistema no presenta una tendencia a cambiar espontáneamente, (b) equilibrio meta-estable, cuando la reacción avanza hacia el equilibrio muy lentamente, y (c) equilibrio parcial, en el que un componente-1 del sistema está en equilibrio con

respecto a un componente-2, pero no con respecto a un componente-3.

2. Composición inicial y temperatura del sistema de equilibrio que contiene un fluido acuoso y, opcionalmente, uno o más minerales. En este punto, el sistema se considera como cerrado y puede calcularse la distribución de masa a través de las actividades de las especies químicas en solución, el estado de saturación respecto de los minerales y las fugacidades de los diferentes gases que pueden existir en el sistema.

3. Transferencia de masa o variación de la temperatura a lo largo del avance de la reacción. El modelo calcula cómo se ve afectado el sistema inicial debido a la cantidad de masa que entra o sale del sistema, o a cambios de la temperatura y/o presión.

El avance de la reacción representa el curso que sigue el sistema inicial hacia el equilibrio cuando es afectado por procesos de transferencia de masa o calor. La medición del avance de la reacción desde el estado inicial hasta que ya no hay transferencia de masa o calor es definida con la variable ξ . Por lo tanto, el avance de reacción es expresado en términos de la masa de reactivos que son añadidos o sustraídos del sistema por unidad de ξ . Los resultados después de que el sistema fue afectado por cambios de masa o calor se reflejan en la química del fluido, masa de minerales precipitados y fugacidad de los gases en cada punto del avance de la reacción. Cuando a la variable ξ se le asignan valores de temperatura, los

modelos de reacción se denominan *modelos politermales*.

Estado de equilibrio

El estado de equilibrio de un sistema se describe mediante un conjunto de ecuaciones que están en función de las especies existentes en el sistema. Dichas ecuaciones se plantean de la siguiente forma (Bethke, 1996):

1.- Escribir las reacciones independientes entre especies: acuosas, minerales y gases del sistema.

2.- Escribir la ecuación de acción de masas para cada reacción que relaciona las actividades de las especies en solución con la constante de equilibrio.

3.- Derivar la ecuación de balance de masas para cada especie en el sistema.

4.- Sustituir la ecuación de acción de masas en la ecuación de balance de masas para obtener las ecuaciones que gobiernan cada componente.

Se llama componente a las herramientas matemáticas para describir la composición de sistema. Cada componente está compuesto por las bases que describen al sistema, como por ejemplo los resultados de los análisis químicos de los elementos traza y mayores en solución. Los componentes se distribuyen en:

- Componente agua, **W**: compuesto por el agua que se encuentra como solvente, A_w , y por el agua requerida para la formación de especies químicas, como por ejemplo minerales hidratados.

- Componente de las especies, **E**: está constituida por las bases E_i que son iones o moléculas que se encuentran en solución acuosa en el sistema inicial. También se compone por las especies secundarias, **A_j**, que son todas las especies químicas en las que se podría encontrar la especie base. Es el caso de, por ejemplo, el calcio, cuya concentración se determina por volumetría, que representaría la base. El modelo geoquímico incluirá para efectos de cálculo de la concentración de todo el componente calcio, las especies secundarias como CaHCO_3^+ , CaCO_3 , CaCl^+ , CaCl_2 , etc.

- Componente de los minerales, **K**: incluye todos los minerales que se pueden formar a partir de las bases, por ejemplo, los minerales en que pudiera estar la especie base calcio como calcita, aragonita, etc.

- Componentes de los gases, **G**: incluye todos los gases que se pueden formar a partir de las bases. Por ejemplo, el gas en que pudiera estar la especie base de carbonatos, CO_3^{2-} , sería el dióxido de carbono, CO_2 .

Los constituyentes de un modelo geoquímico, de acuerdo a la naturaleza del problema, están dados por el agua como solvente, A_w , las bases correspondientes a las especies acuosas (E_i), minerales en sistema (K_i) y los gases de fugacidad conocida (G_i):

$$B = (A_w, E_i, K_i, G_i)$$

Las reacciones que se consideran en el modelo son aquellas posibles de ser formadas a partir de las especies base y son independientes entre ellas (Fig. 3.2)

Por ejemplo,

Especies base: H^+ , HCO_3^- , H_2O

Especies secundarias: $\text{CO}_{2(\text{ac})}$, CO_3^{2-}

Reacciones posibles:

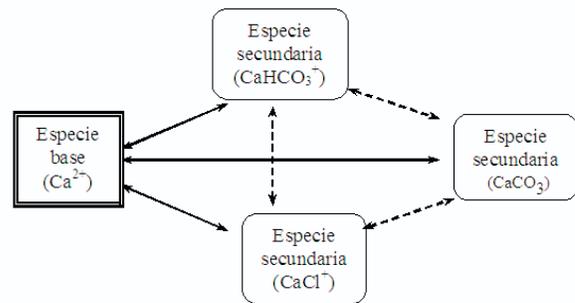
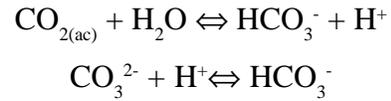
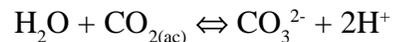


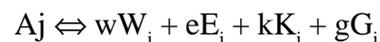
Figura 3.2 Reacciones independiente (línea sólida) y dependientes (líneas punteadas) en un sistema químico compuesto por bases y especies secundarias (tomado de Bethke, 1996).

Ambas reacciones son independientes (en la teoría del modelo geoquímico) y comprende una especie secundaria formada a partir de bases. Restando ambas reacciones tenemos:



Esta última reacción indica una relación entre dos especies secundarias que, por lo tanto, son dependientes. En el modelado geoquímico no se considera a las reacciones dependientes.

Las bases y las especies secundarias están relacionadas por la reacción:



Donde w es el coeficiente estequiométrico del agua; e , es el coeficiente estequiométrico de las especies acuosas; k , es el coeficiente estequiométrico de los minerales y g , es el coeficiente estequiométrico de los gases.

A esta reacción está asociada una constante de equilibrio a la temperatura de interés:

$$K_j = \frac{a_w^w a_{Ei}^e a_{Ki}^k a_{Gi}^g}{a_{Aj}} = \frac{a_w^w \prod (\gamma_E m_E)^e \prod a_K^k \prod f_G^g}{\gamma_j m_j} \quad (3.1)$$

Donde a significa actividad de las bases correspondientes a los componentes según el subíndice representado. Los subíndices: W, E, K, G se refieren a los componentes agua, bases acuosas, minerales y gases.

Las actividades de las bases acuosas y de la especie secundaria se calculan con las siguientes relaciones:

$$a_E = \gamma_E m_E$$

$$a_{Aj} = \gamma_j m_j$$

Donde γ corresponde al coeficiente de actividad y m es la molalidad (mol/kg) de la especie correspondiente. Dependiendo de la fuerza iónica que presente la solución se determinan los coeficientes de actividad y por consiguiente las actividades (ver Apéndice). Los coeficientes de actividad están en función de la temperatura, de ahí que se puedan aplicar modelos politermales. El símbolo \prod se refiere a la multiplicación de las actividades de todas las bases que pudieran representar a la especie secundaria.

Para poder determinar las concentraciones de las especies secundarias a partir de las bases, se despeja de la Ec. 3.1 m_j y la ecuación de acción de masas queda en la forma:

$$m_j = \frac{1}{K_j \gamma_j} a_w^w \prod (\gamma_E m_E)^e \prod a_K^k \prod f_G^g \quad (3.2)$$

Balance de masas

El balance de masa se calcula para cada componente (agua, especie, mineral y gas). Se establece que la concentración total del componente es igual a la suma de las concentraciones al equilibrio de las especies en que está distribuido dicho componente. Así por ejemplo, hay un mol del componente Na^+ por mol de la base Na^+ , como del compuesto $NaCl$ y hay dos moles del componente Na^+ por mol del compuesto Na_2SO_4 ; como pueden ser las especies y minerales que conforman el sistema. El balance de masas se expresará en términos de componente de las bases.

El balance de masas para el *componente agua*, está distribuida como moléculas de agua libre del solvente, cuya concentración es constante, 55.55 m (molalidad, mol/kg) y como asociada a las especies secundarias:

Balance de masas para el agua:

$$\frac{mol_{H_2O}}{Kg_{H_2O}} = [H_2O] + [H_2O]_{Aj}$$

Los corchetes significan concentraciones en molalidad ($m = \text{mol/Kg}$ de solvente).

El primer término de la suma se refiere a la concentración del agua como solvente. La concentración del agua es constante y tiene un valor de 55.5 m.

El segundo término de la suma se refiere a las aguas asociadas a la especie secundaria. Por cada mol de agua asociada a la especie secundaria, hay “w” moles de A_j :

$$\frac{mol_{H_2O}}{Kg_{H_2O}} = 55.55 \frac{mol}{Kg} + \sum_j w m_j$$

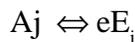
m_j es la concentración de la especie secundaria en molalidad. Más adelante se representa como $[A_j]$.

Multiplicando la ecuación anterior por la masa del solvente tenemos:

$$mol_{H_2O} = n_W = Kg_{H_2O} \left(55.55 \frac{mol}{Kg} + \sum_j w m_j \right) \quad (3.3)$$

donde n_W es el componente del agua en moles.

Para el *componente especie*, la masa de las especies del sistema están distribuidas en bases, E_i , y en especies secundarias, A_j :



Balance de masas:

$$\frac{n_E}{Kg_{H_2O}} = [E_i] + [A_j]$$

n_E es el componente de las especies acuosas en moles.

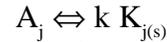
$[E_i]$ se refiere a la concentración de las bases en molalidad, expresada posteriormente como m_{E_i} .

Partiendo de que por cada mol de E_i hay “e” moles de A_j , el balance de masa con respecto a la

componente, n_E queda de la siguiente forma después de multiplicar por la masa del solvente:

$$n_E = Kg_{H_2O} \left(m_{E_i} + \sum_E e m_j \right) \quad (3.4)$$

El *componente mineral* n_K está distribuido a lo largo de la masa del mineral presente (moles del mineral, n_K) en el sistema y la cantidad de especies disueltas para formar el mineral. Por ejemplo, el mineral cuarzo se forma por el sílice acuoso ($SiO_{2(ac)}$). Así el balance de masas para el componente mineral es n_K :



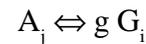
Balance de masas para los minerales:

$$n_K = n_K + Kg_{H_2O} [K_j]$$

K_j tiene “k” moles de A_j , es decir: $K_j = k A_j$ y la expresión resultante es:

$$n_K = n_K + Kg_{H_2O} \left(\sum_K k m_j \right) \quad (3.5)$$

El balance de masa para el *componente gas*, n_g , incluye las especies acuosas asociadas al componente gas:



La concentración de G_j es g veces la de A_j , por tanto: $G_j = g A_j$, y la expresión del balance de masa resulta:

Balance de masas para los gases:

$$n_G = [G_j]$$

Y la expresión queda:

$$n_G = \sum_g g m_j \quad (3.6)$$

Finalmente se sustituye la Ec. 3.2 en las Ecs. 3.3,

3.4, 3.5 y 3.6 y se obtiene:

$$n_W = K_{g_{H_2O}} \left(5555 \frac{mol}{Kg} + \sum_j \frac{w}{K_j \gamma_j} \left\{ a_w^w \prod (\gamma_E m_E)^E \prod a_K^k \prod f_G^g \right\} \right) \quad (3.7)$$

$$n_E = K_{g_{H_2O}} \left(m_E + \sum_E \frac{e}{K_j \gamma_j} \left\{ a_w^w \prod (\gamma_E m_E)^E \prod a_K^k \prod f_G^g \right\} \right) \quad (3.8)$$

$$n_K = n_K + K_{g_{H_2O}} \left(\sum_K k \frac{k}{K_j \gamma_j} a_w^w \prod (\gamma_E m_E)^E \prod a_K^k \prod f_G^g \right) \quad (3.9)$$

$$n_G = \sum_g \frac{g}{K_j \gamma_j} \left(a_w^w \prod (\gamma_E m_E)^E \prod a_K^k \prod f_G^g \right) \quad (3.10)$$

La ecuación 3.8 sólo se determina una vez. Las ecuaciones 3.9 a 3.10 se desarrollan para cada especie secundaria. De esta forma se tiene un conjunto de ecuaciones que describen el estado de equilibrio del sistema químico. Se asume que a_K es igual a 1, mientras que los coeficientes de actividad se calculan para cada una de las iteraciones. Como estas ecuaciones no son lineales, el sistema de ecuaciones se resuelve en diferentes iteraciones utilizando el método de Newton-Raphson (Bethke, 1996).

1

Entiéndase como sistema una porción del universo que es de nuestro interés. Un sistema puede ser cerrado (la cantidad de masa es fija) o abierto (la cantidad de masa puede variar).

4.1 INTRODUCCIÓN

Para obtener resultados representativos y confiables en el estudio de fluidos hidrotermales, el desarrollo de la recolección de muestras es una parte importante del trabajo de investigación. El muestreo en manifestaciones hidrotermales submarinas se debe realizar de forma apropiada porque la mezcla del fluido hidrotermal con agua de mar es inevitable (Tivey, 1995). En descargas hidrotermales submarinas profundas, la toma de muestra se realiza con ayuda de sumergibles equipados con brazos mecánicos. En manifestaciones submarinas someras, el muestreo puede ser en algunos casos realizado por un buzo. La recolección de muestras se puede hacer por tres métodos diferentes: (a) por medio del desplazamiento de aire en botellas, (b) usando una botella de dos válvulas o (c) mediante jeringas. Villanueva et al. (2006) realizaron un estudio extenso comparando los tres diferentes tipos de muestreo para manifestaciones someras y concluyeron que los métodos que generan mejores resultados son aquellos en los que se utiliza la botella de dos válvulas y las jeringas. La elección del tipo de muestreo va a depender de los objetivos que se persigan en la investigación y del tipo de descarga.

La determinación de la concentración de elementos sensibles a variaciones de la acidez o de las condiciones óxido-reductoras del sistema es importante que se realice inmediatamente después de obtener la muestra. Tal es el caso para la determinación

de los iones bicarbonato y carbonato, cuyas concentraciones cambian de acuerdo al valor de acidez (pH) de la muestra. Dado que el dióxido de carbono (CO_2) tiene propiedades ácidas, el valor de pH varía por intercambio del CO_2 atmosférico con la disolución. La concentración de sulfato puede variar por la oxidación del ácido sulfhídrico inicial presente en el fluido hidrotermal. Las condiciones óxido-reductoras de la muestra cambian por intercambio con el oxígeno atmosférico. Asimismo, al ser el sulfuro de hidrógeno un gas disuelto en el agua, puede éste escaparse al ambiente si no se determina inmediatamente, siendo posteriormente detectado en muy bajas concentraciones o no detectado. Sin embargo hay elementos cuya determinación in situ está sobreestimada o subestimada, y esto se debe a la metodología analítica empleada. Por ejemplo, la medición de silicio en campo se realiza por métodos espectrofotométricos, mediante los que se mide sólo la concentración de silicio monomérico. Sin embargo, generalmente la concentración de silicio detectada es mayor cuando se emplea el método de espectrofotometría de plasma, ya que determina la concentración de silicio total presente en el fluido hidrotermal (Villanueva et al., 2006).

Se presenta también la metodología en el procesamiento de datos geoquímicos, como el balance de iones aplicado a los análisis químicos de elementos mayores, la determinación del tipo de agua que se descarga en las manifestaciones hidrotermales con base

en la composición química de los elementos mayoritarios y el cálculo de la temperatura de equilibrio en el yacimiento usando geotermómetros catiónicos y de silicio.

Para las muestras de agua de las manifestaciones de Punta Mita, se incluye la aplicación de un modelo de mezcla lineal entre agua de mar y fluido hidrotermal para determinar las características químicas e isotópicas del miembro final termal. Para las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, este cálculo está reportado por Prol-Ledesma et al. (2004), por lo cual se utilizan los valores determinados para su composición química e isotópica y aquí se propone un modelo geoquímico que ilustre los procesos que generan el miembro final termal que posteriormente es descargado en las manifestaciones submarinas y costeras en Bahía Concepción. Este modelo propone la mezcla de tres componentes (agua de mar, agua meteórica y fluido hidrotermal) para reconstruir el miembro final termal. La hipótesis se basa en el calentamiento de agua meteórica para formar un fluido hidrotermal que al penetrar en las capas sedimentarias presentes en la zona cambia sus características químicas antes de mezclarse con el agua de mar en la zona de Bahía Concepción.

Por último, se modela la especiación química y la solubilidad mineral de los fluidos hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita en condiciones de equilibrio. Adicionalmente, se construyen diagramas de actividad a las condiciones de temperatura del fluido para

explicar la depositación mineral de algunos elementos químicos como el Fe, Mn y As.

4.2 TRABAJO EN CAMPO

El muestreo se realizó en dos diferentes zonas (Fig. 4.1). La zona hidrotermal que se localiza en Bahía Concepción, Baja California Sur, fue muestreada en agosto de 2004. La otra zona de estudio ubicada en Punta Mita, Nayarit, y se muestreó en septiembre del mismo año.

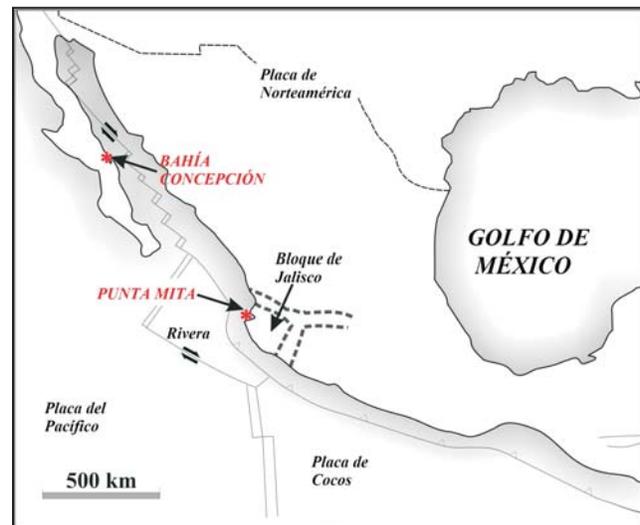


Figura 4.1 Mapa de localización de los manantiales hidrotermales en Bahía Concepción y Punta Mita.

Manantiales en Bahía Concepción

Se localizaron dos manifestaciones en la zona intermareal (franja del litoral sometida a la acción de las mareas) localizadas en las playas de Santispac y de Posada Concepción. Estas manifestaciones se

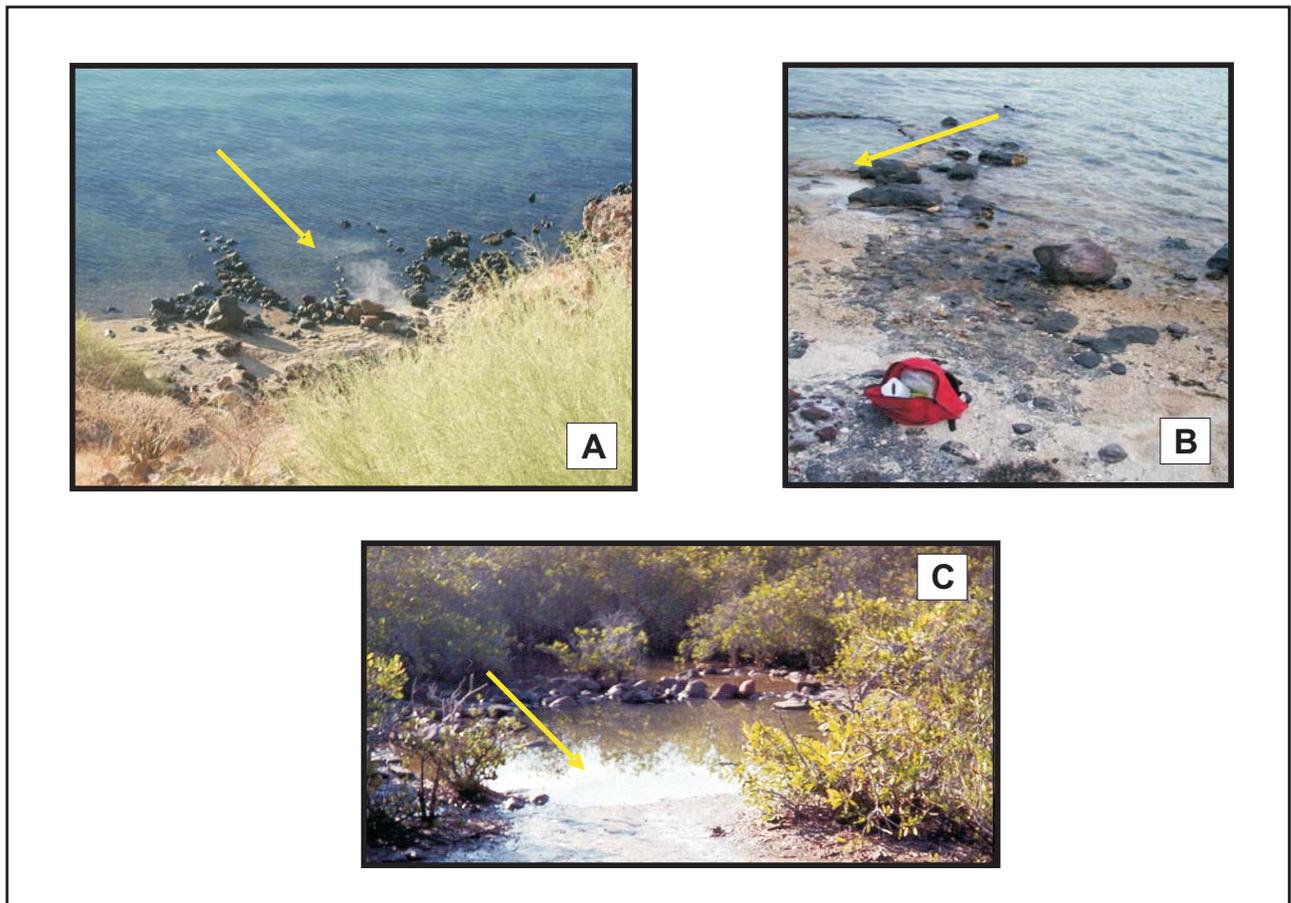


Figura 4.2 Fotografías de las manifestaciones hidrotermales (la flecha amarilla indica la descarga) en: A) Zona intermareal en la playa de Santispac, B) zona intermareal en la playa de Posada Concepción, y C) manglar ubicado en la playa Santispac (foto cedida por M. en C. Alejandra Torres Ariño).

encontraron físicamente en pozas construidas como bardas de piedra, con lo cual quedan aisladas del mar cuando la marea es baja (Fig. 4.2). También se estudió una manifestación hidrotermal en un manglar de la playa Santispac. Las manifestaciones en las tres localidades fueron muestreadas usando frascos de polietileno NALGENE colocándolo directamente a la descarga.

Manantiales en Punta Mita

En Punta Mita se estudiaron dos manifestaciones hidrotermales localizadas a 10 m de profundidad.

Las descargas hidrotermales submarinas se encuentran a 400 m de la línea de costa y la distancia entre las descargas muestreadas es de aproximadamente 5 m. Su localización fue posible por que se observó en la superficie del mar el burbujeo producido por el escape de los gases (Fig. 4.3A) y además se detectó un ligero olor a ácido sulfhídrico. Para muestrear las manifestaciones submarinas se colocó un embudo de vidrio *pyrex* en el lugar de la descarga. Se conectó al embudo una manguera de látex seguida de una jeringa de plástico de la marca

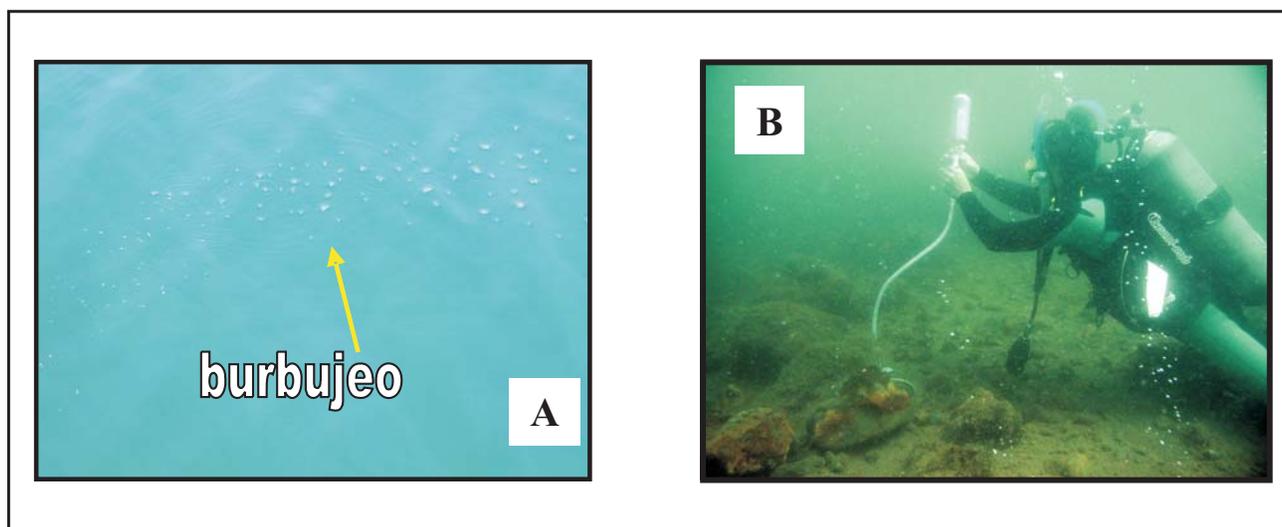


Figura 4.3 Fotografías de las manifestaciones submarinas de Punta Mita: A) Burbujeo en el lugar de muestreo de Punta Mita, Nayarit, y B) recolección de muestra de ventilas submarinas con la botella de dos válvulas.

Millipore con una capacidad de 60 mL (Fig. 4.3B). Se llenaron de esta forma 10 jeringas en cada zona de muestreo.

En ambas zonas de estudio se colectó agua de mar lejos de la descarga. Para un mejor manejo de datos, las muestras fueron etiquetadas de la siguiente forma:

Muestra	Etiqueta	Coordenadas	Ubicación
Manantial intermareal ubicado en la playa La Posada	LP-1	26°45'20" N y 111°53'48" O	<i>Bahía Concepción, Baja California Sur.</i>
Manantial intermareal ubicado en la playa de Santispac	SAN-1	26°45'30" N y 111°53'41" O	
Manglar ubicado en la playa de Santispac	MAN-1		
Agua de mar lejos de la descarga	AM-BC		
Manifestaciones submarinas ubicadas en Punta Mita	SUB-1 SUB-2	20° 44.916' N y 105° 28.645' O	<i>Punta Mita, Nayarit.</i>
Agua de mar lejos de la descarga	AM-PM		

Método de muestreo

En ambas zonas de estudio el trabajo de campo fue similar. Se llenaron 5 frascos de polietileno nuevos de 120 ml para cada manifestación hidrotermal

muestreada. Cada frasco se etiquetó de la siguiente forma de acuerdo a su análisis, anotando siempre la clave para la estación de muestreo correspondiente:

Frasco 1: Determinación de los parámetros fisicoquímicos inmediatamente después de tomada la muestra: pH, temperatura, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos (TDS), usando un equipo multiparámetro SensION1 de la marca HACH. El potencial redox se midió con un potenciómetro CORNING usando un electrodo de platino. Como se requería que el electrodo bajara a una profundidad de 5 m, se adaptó una extensión de 6 m. Los fundamentos de las técnicas se muestran en el apéndice A.

Frasco 2: Determinación de algunos elementos químicos disueltos inmediatamente después de tomada la muestra, tales como: bicarbonato/carbonato por medio de la técnica volumétrica; los sulfatos se analizaron con la técnica turbidimétrica, el amonio y

los sulfuros se analizaron por la técnica espectrofotométrica. Las técnicas se encuentran en el apéndice B.

Frasco 3: Determinación en el campamento (horas después del muestreo) de elementos disueltos como: fluoruros, hierro, manganeso y silicio, por medio de la técnica espectrofotométrica; y cloruro y calcio, por técnicas volumétricas. Las técnicas se encuentran en el apéndice B.

Frasco 4: El agua que se almacenó en este frasco fue filtrada usando papel de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 0.45 μm marca MILLIPORE. El filtrado fue llevado a $\text{pH} = 2$ con ácido nítrico al 35% (p), para su posterior análisis de metales traza disueltos por el método de plasma acoplado inductivamente a un espectrómetro de masas (ICP-MS).

Frasco 5: Para el análisis de $\delta^{18}\text{O}$ y δD , el frasco se llenó totalmente con el fluido a analizar, evitando que hubiera un espacio libre ocupado por aire. Después de recolectar la muestra en este frasco, se cerró inmediatamente y se selló con papel Parafilm.

El trabajo analítico para los frascos 1 y 2 se repartió entre dos personas para ser analizados inmediatamente después de colectada la muestra. Esto se hizo así con el fin de asegurar que no hubiera cambios en la composición química de las muestras.

Las especies químicas para ser analizadas en la muestra del frasco 3 no varían su composición con el tiempo, de tal forma que se realizaron en el campamento el mismo día de la recolección.

Las muestras de los frascos 4 y 5 se almacenaron en una hielera para mantenerlas a baja temperatura. Posteriormente fueron enviadas a los laboratorios de ACTLABS en Ontario, Canadá, para el análisis de cationes mayores y traza. Los análisis isotópicos fueron realizados en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) en el Instituto de Geología, UNAM.

Para la determinación de la composición isotópica de oxígeno e hidrógeno se utilizó el espectrómetro de masas Finnigan MAT 253 con entrada dual. Para medir la relación de oxígeno isotópico se usó el equipo GasBench II con el método de flujo continuo para equilibrar el CO_2 para 0.5 mL a 25 °C. La relación isotópica de hidrógeno se determinó usando el equipo Delta Plus XL y HDevice (Werner y Brand, 2001) con el método de reducción de Cr a 860°C. Los resultados de los isótopos se expresan como partes por mil y son normalizados usando los estándares VSMOW y SLAP de acuerdo a Coplen (1988)

4.3 PROCESAMIENTO DE DATOS

GEOQUÍMICOS

Balance iónico

Se calculó el porcentaje del balance de iones mayoritarios para los análisis realizados a las muestras de Bahía Concepción y Punta Mita. Para el cálculo se usó la fórmula:

$$\% \text{ Balance de iones} = \frac{\sum[\text{cationes}] - \sum[\text{aniones}]}{\sum[\text{cationes}] + \sum[\text{aniones}]} \times 100$$

Los corchetes indican concentraciones en meq/L

Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ .

Aniones: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

El cálculo del balance de iones indica que la suma de las concentraciones (meq/L) de cationes debe ser igual a la suma de las concentraciones (meq/L) de los aniones, es decir que la solución está eléctricamente balanceada.

Determinación del tipo de agua

Con el objeto de clasificar el tipo de agua que descargan las manifestaciones en las dos áreas de estudio, se realizaron los diagramas de Piper y Stiff para elementos mayores. Los diagramas fueron hechos por medio del programa hidrogeológico ROCK WORKS versión 99.

En el diagramas de Stiff (1951) se representa la concentración (meq/L) de elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3^- y SO_4^{2-}) para ver diferencias entre muestras. En el diagrama de Piper (1944), los cationes y aniones son graficados en un diagrama triangular como porcentaje a partir de la concentración en meq/L. El diagrama puede ser usado para definir que aniones y cationes predominan en el fluido y para calcular la mezcla resultante entre dos tipos de aguas (Lloyd y Heathcote, 1984).

Aplicación de un modelo lineal de mezcla

La colecta de los fluidos hidrotermales submarinos es una parte importante para obtener resultados confiables. Aunque esta parte del estudio en las

manifestaciones hidrotermales submarinos se realiza evitando la contaminación de agua de mar, las muestras obtenidas son una mezcla de agua termal con agua de mar. Suponiendo que se tiene una mezcla lineal entre dos miembros finales, se puede obtener la composición química del fluido termal previo a su mezcla con agua de mar bajo el siguiente supuesto: la contaminación de muestras por agua de mar está directamente relacionada con su contenido de magnesio (52.7 mmol/kg).

Esta hipótesis se basa en los resultados de experimentos de laboratorio que han probado que el Mg es rápidamente removido del agua de mar en un sistema cerrado hasta una temperatura de 350°C (Bischoff y Seyfried, 1978). Por lo cual, el agua termal no debe presentar Mg en solución.

El fluido hidrotermal que corresponde al “miembro final termal” está cerca de la temperatura calculada del reservorio antes de mezclarse con agua de mar. Este valor es hipotético, por lo tanto se infiere la presencia de éste fluido a altas temperaturas.

Se utilizó el análisis estadístico de regresión lineal para estimar la concentración de los elementos disueltos en el “miembro final” de Punta Mita. Debido a que todos los resultados de Punta Mita presentados en esta tesis y los que presentan Prol-Ledesma et al. (2002b) corresponden al mismo sitio de muestreo, se analizaron los datos de los tres diferentes muestreos (2000, 2001 y 2004) en conjunto. En este análisis de regresión lineal se incluye la concentración del agua de mar.

Se determinó el coeficiente de determinación, r^2 (proximidad del ajuste de la ecuación de regresión de la muestra a los valores observados de “y”).

Como la ecuación de regresión lineal obtenida se usará para fines de predicción y estimación, es conveniente evaluarla mediante métodos estadísticos. Después de obtener el valor de la ordenada al origen (a) y de la pendiente (b), se usó la prueba estadística de “t” de student (con un nivel de validez de 95%) para probar las siguientes hipótesis:

$$H_0: \beta = 0 \text{ (“y” no depende de “x”)}$$

$$H_a: \beta \neq 0 \text{ (“y” depende de “x”)}$$

H_0 es la hipótesis nula,

H_a es la hipótesis alternativa y

β es el valor de la pendiente poblacional

Si se acepta la hipótesis nula indica que aunque la relación entre “x” y “y” es lineal no es lo suficientemente estrecha para permitir que “x” sea de gran valor y poder estimar o predecir a “y”.

Si se rechaza la hipótesis nula, la relación es lineal y de suficiente fuerza para justificar el uso de la ecuación de regresión para predecir y estimar “y” con base en los valores dados de “x”.

La regla de decisión es la siguiente:

$$\text{Se rechaza } H_0 \text{ si } t_{\text{tablas}} < t_{\text{calculado}}$$

$$\text{Se acepta } H_0 \text{ si } t_{\text{tablas}} > t_{\text{calculado}}$$

Para el caso de Punta Mita, se calculó la composición isotópica del miembro final termal mediante un modelo de mezcla lineal considerando la composición isotópica y la concentración de cloruro porque se considera elemento conservativo. Para lo cual se graficaron las señales isotópicas de ^{18}O y D de las descargas de agua termal versus la concentración de cloruro (mmol/kg). Se puede estimar la

composición isotópica del miembro final de la ecuación de regresión lineal ya que tiene un valor alto de coeficiente de determinación (>92%), para lo cual se extrapola el valor de $x=0$. Un procedimiento estadístico similar al empleado para validar el uso de la regresión lineal y estimar la composición química del miembro final termal se utilizó para determinar la composición isotópica para el sistema geotérmico de Punta Mita. Se realizaron gráficas de la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de las descargas de agua termal contra la concentración de Cl.

Fracción de agua termal

Se determinó el porcentaje de agua de termal presente en las descargas submarinas utilizando un modelo lineal de mezcla entre el agua marina y el agua termal de la descarga. Para realizar este cálculo, primero se determina la composición del miembro final termal a partir de la suposición de que el miembro termal tiene una concentración cero de magnesio; posteriormente y con base en los valores calculados se utilizó la concentración del ion cloruro considerado como elemento conservativo en el modelo lineal de mezcla. Los miembros finales que se supone se mezclan para dar origen al fluido que se descarga en las ventilas submarinas son el agua de mar y el agua termal.

$$\text{Fracción agua termal: } \frac{[\text{Cl}]_{\text{mezcla}} - [\text{Cl}]_{\text{agua de mar}}}{[\text{Cl}]_{\text{agua termal}} - [\text{Cl}]_{\text{agua de mar}}}$$

$[\text{Cl}]_{\text{mezcla}}$ = concentración de cloruro en la descarga.

$[\text{Cl}]_{\text{agua de mar}}$ = concentración de cloruro en el agua de mar.

$[Cl]_{\text{agua termal}}$ = concentración de cloruro proveniente del agua termal. Después de establecer la concentración del ion cloruro en el miembro final, para lo cual se utilizó el ion Mg como trazador de la mezcla.

Geotermómetros catiónicos y de silicio

El uso de los geotermómetros catiónicos para determinar la temperatura del reservorio se fundamenta en el cálculo de la temperatura a la cual alcanzan el equilibrio ciertas reacciones químicas. La temperatura estimada con geotermómetros es afectada por procesos de mezcla y la falta de equilibrio químico para las reacciones entre el fluido y la roca (Giggenbach, 1988). Así por ejemplo el geotermómetro de Na-K se basa en la reacción de intercambio iónico:



La expresión de la constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_{eq} =$$

Donde a representa la actividad de las especies químicas en solución.

La temperatura se calcula según:

Las concentraciones de Na y K están en mg/kg.

$$T (^{\circ}C) = \frac{1217}{\log \frac{Na}{K} - 1.483} + 273$$

Se graficaron las concentraciones de Na, K y Mg de las descargas hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita en el diagrama ternario de

Giggenbach (1988) para determinar si el fluido está en equilibrio con la roca y poder calcular la temperatura del reservorio usando el geotermómetro de Na-K-Mg. Las gráficas se realizaron con el programa Aqplot (Bethke, 2005) del paquete computacional GWB (versión Standard 6.0). Para graficar los puntos que delimitan las aguas en equilibrio de las aguas parcialmente equilibradas y a su vez de las inmaduras se usaron las ecuaciones presentadas por Giggenbach (1988).

Se calculó la temperatura del reservorio aplicando los geotermómetros químicos de SiO₂ (Fournier, 1981) considerando que no hay pérdida de vapor, Na-K (Fournier, 1979), Li-Mg (Kharaka y Mariner, 1989), Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973) y Na-Li (Kharaka et al., 1982). Para poder aplicar los geotermómetros, se transformaron las unidades de concentración de mmol/kg a ppm (mg/kg). Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la temperatura son las siguientes:

Aplicación de un modelo de mezcla de diferentes tipos de agua.

$$T_{SiO_2} (^{\circ}C) = \frac{1390}{5.19 \log SiO_2} + 273.15$$

$$T_{Li-Mg} (^{\circ}C) = \frac{2200}{\log \frac{Li}{\sqrt{Mg}} - 5.47} + 273.15$$

$$T_{Na-K-Ca} (^{\circ}C) = \frac{1647}{\log \frac{Na}{K} + \frac{4}{3} \log \sqrt{Ca}} + 273.15$$

$$T_{Na-Li} (^{\circ}C) = \frac{1590}{\log \frac{Na}{Li} - 0.779} + 273.15$$

Las manifestaciones submarinas costeras son producto de una circulación profunda de agua meteórica mezclada con agua de mar (Pichler et al., 1999b; Prol-Ledesma et al., 2002b, 2004; Pichler, 2005). En algunos sistemas hidrotermales submarinos el fluido que se descarga puede ser una mezcla de agua meteórica “vieja” con agua de mar “vieja” (Vidal y Vidal, 1981) o connata. En cambio en otros sistemas hidrotermales submarinos, el agua meteórica se encuentra en mayor proporción debido a diferentes causas como la topografía del lugar y a un aporte importante de agua de lluvia (Nahm, 1966; Chuck, 1967) o a un mecanismo de sellado que evita la entrada de agua de mar (Giggenbach et al., 1989).

De los resultados de la composición isotópica, se infiere que el fluido termal de Bahía Concepción tiene una componente de agua meteórica (Prol-Ledesma et al., 2004). En el modelo que se propone se reconstruye la mezcla entre en fluido termal con agua meteórica. Posteriormente el fluido resultante de esta mezcla se combina con agua de mar. Los procesos de mezcla considerados para el programa computacional fueron:

Paso 1.- Proceso de mezcla entre agua de un pozo geotérmico con agua meteórica. Debido a que no se cuenta con perforaciones en la zona de estudio de Bahía Concepción, se decidió utilizar la composición química de un pozo del campo geotérmico de Tres Vírgenes, por ser el campo más cercano a la zona (a 100 km de distancia) y porque las unidades litológicas que predominan en el campo geotérmico son similares

a las presentes en Bahía Concepción (Formación Comondú).

Paso 2.- El fluido resultante del paso 1 se mezcla con agua de mar.

Se consideró que el proceso de mezclado fuera politermal, es decir que la temperatura variara desde 259 °C, que es la temperatura del pozo geotérmico estimada con el geotermómetro de Na-K (Portugal et al., 2000), hasta 50°C que es la temperatura medida en la descarga en las manifestaciones submarinas (Prol-Ledesma et al., 2004).

Cálculo teórico de la especiación química y solubilidad mineral

Se determinaron y cuantificaron las formas diferentes químicas en que se presenta un elemento y el cálculo de la solubilidad mineral del fluido usando el programa computacional GWB (versión 6.0) considerando que el agua termal descargado está en equilibrio químico y las actividades de las especies químicas en solución las calcula usando el modelo de Debye-Hückel. Los datos que se consideraron fueron la composición química del fluido (elementos mayores y traza), el pH y la temperatura de descarga.

Para determinar si el fluido hidrotermal está subsaturado, saturado o sobresaturado en los minerales depositados alrededor de la descarga, se calculó el índice de saturación de calcita, barita, ópalo y cuarzo para las manifestaciones intermareales de Bahía Concepción y para las manifestaciones

submarinas de Punta Mita (muestreos 2000, 2001 y 2004).

Para explicar las condiciones en que se depositan los óxidos de Mn en las manifestaciones intermareales, los oxihidróxidos de Fe en las submarinas y cómo varía la estabilidad del arsénico de acuerdo al pH y potencias redox de la zona de Bahía Concepción, se realizaron diagramas de estabilidad del As, Mn y Fe para cada una de las descargas en donde se depositan usando el programa computacional GWB. Las variables que se consideraron fue la concentración del hierro y bicarbonato en las manifestaciones submarinas para construir el diagrama estabilidad del Fe, la

concentración del manganeso y bicarbonato de las manifestaciones intermareales para construir el diagrama de estabilidad del Mn y para realizar el diagrama de estabilidad del As, se consideraron las concentraciones de As y SO_4^{2-} de cada una de las descargas medidas en campo.

La especiación química se realizó para el Mn, Fe y As en las descargas hidrotermales de Bahía Concepción para conocer cómo se distribuye la concentración total de estos elementos y cómo se precipitan para formar los minerales que se encuentran alrededor de las descargas hidrotermales.

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, en campo y en laboratorio, de los muestreos realizados en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción (Baja California Sur) y Punta Mita (Nayarit). Sondas campañas de muestreo se realizaron en el año 2004. Adicionalmente, se incluyen datos inéditos de muestreos anteriores (campaña de 2001) de las mismas manifestaciones submarinas de Punta Mita. Las muestras de las campañas de 2000 y 2001 fueron colectadas mediante la botella de dos válvulas (ver capítulo 4) y analizadas por medio de la técnica analítica de absorción atómica de flama en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, mientras que las de 2004 fueron muestreadas con jeringas y analizadas *in situ* y en el laboratorio. Los resultados comprenden los parámetros fisicoquímicos determinados *in situ*, análisis de elementos traza, iones mayores determinados *in situ* y en el laboratorio e isótopos estables.

También se presenta una recopilación de datos de otras manifestaciones cercanas al área de estudio de Bahía Concepción, tales como descargas submarinas localizadas aproximadamente a 20 m de las descargas intermareales (Prol-Ledesma et al., 2004). Para el caso de Punta Mita se presenta una tabla con los resultados de las mismas manifestaciones submarinas obtenidos por Prol-Ledesma et al. (2002b), que fueron colectadas en 2000.

Las manifestaciones estudiadas están en contacto con el agua de mar. Por tanto, al momento de colectar las muestras de las manifestaciones submarinas no se puede evitar que se mezcle el agua termal con el agua de mar. Por tal razón se calculó la composición del miembro final termal y, a partir de

ella, la fracción de agua termal de las manifestaciones submarinas de Punta Mita antes de mezclarse con el agua de mar.

Asimismo se anexan los resultados de la estimación de la temperatura del reservorio utilizando geotermómetros basados en solubilidad mineral (sílice) y en reacciones de intercambio iónico (Na-K, Na-K-Ca, etc.). El uso de dichos geotermómetros es indispensable para estimar las temperaturas de los fluidos en sus reservorios a profundidad.

Se anexan los resultados de la modelación de mezcla para las descargas de Bahía Concepción y Punta Mita, así como los resultados de la especiación química del fluido bajo condiciones de equilibrio.

Por último, se agregan en un apéndice los resultados del análisis estadístico ANOVA, con el cual se determinó que las diferencias químicas e isotópicas entre las manifestaciones submarinas e intermareales de Bahía Concepción son significativas estadísticamente y no corresponden a una variación al azar.

5.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS FLUIDOS HIDROTERMALES DESCARGADOS

Parámetros fisicoquímicos

Los parámetros físico-químicos que se midieron en las muestras de agua termal fueron: temperatura, pH, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos. La metodología que se siguió se describió en el capítulo 3 y en el Apéndice A. Los resultados de la determinación de parámetros fisicoquímicos en las

descargas hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Resultados de parámetros fisicoquímicos determinados in situ en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita. Se presentan también las características químicas del manantial frío ubicado en el continente cerca de las manifestaciones submarinas de Punta Mita.

	Muestra	Temperatura de descarga (°C)	pH	conductividad (mS/cm)	Salinidad (g/kg)
<i>Bahía Concepción</i>	LP-1	61	6.5	36	24
	SAN-1	66	6.2	40	27
	MAN-1	40	7.0	43	27
	AM-BC	30	8.1	53	33
<i>Punta Mita</i>	SUB-1	85	7.2	33	21
	SUB-2	85	6.8	30	19
	AM-PM	25	8.2	51	33
<i>Punta Mita 2001</i>	Manantial frío	25	7.8	1	No determinado
	SUB-3	84-86	7.3	49	
	SUB-4	84-86	7.2	39	
	SUB-5	84-86	6.7	37	
	SUB-6	84-86	7.3	35	

El fluido hidrotermal que se descarga en Bahía Concepción tiene un valor de pH neutro de 6.5 a la temperatura descargada que es de 60°C (Tabla 5.1); puesto que el producto iónico del agua (pK_w) a una temperatura de 60°C es 13.02 (dato en la base de datos termodinámicos del GWB), con lo que el pH neutro es de 6.51.

El agua descargada por la actividad hidrotermal en Punta Mita es neutra (pH neutro ≈ 7), considerando que el pK_w del agua a una temperatura de 100°C es de 12.264. Los datos de salinidad que se tienen para las muestras colectadas en el 2004 (tabla 5.1) indican que las aguas termales son salobres (salinidad 20 g/kg).

Iones mayores y elementos traza

El balance iónico aplicado para el análisis químico de elementos mayores se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Balance de iones para los análisis químicos de elementos mayores realizados a las aguas hidrotermales descargadas en las manifestaciones de Bahía Concepción y Punta Mita.

	Muestra	% Balance de iones
<i>Bahía Concepción</i>	LP1	-11
	SAN-1	-11
	MAN-1	-10
	AM-BC	-6
<i>Punta Mita, 2004</i>	SUB-1	-9
	SUB-2	-13
	AM-PM	-3
<i>Punta Mita, 2001</i>	manantial frío	13
	SUB-3	-2
	SUB-4	-2
	SUB-5	-9
	SUB-6	-7

Los resultados del análisis de elementos mayores obtenidos para las muestras de Bahía Concepción y Punta Mita se muestran en la Tabla 5.3. En la Tabla 5.4 se presentan los resultados de los análisis de elementos traza en las descargas hidrotermales de las zonas de estudio.

Los fluidos termales de las manifestaciones intermareales de la zona de Santispac y La Posada (Tablas 5.2 y 5.3) muestran un enriquecimiento en Ca, Si, Li, Sr, B, Mn, Fe, Ba y As relativo al agua de mar.

La manifestación hidrotermal ubicada en el manglar en la playa de Santispac presenta una química de elementos mayores y traza muy parecida a la manifestación intermareal ubicada en la misma playa. Sin embargo, la concentración de Mn, Fe, Ba y As es

Tabla 5.3 Concentraciones de elementos mayores en las aguas hidrotermales descargadas en Bahía Concepción y Punta Mita. En el muestreo de 2004, los iones Ca^{2+} , Cl^- y HCO_3^- se determinaron por volumetría y el SO_4^{2-} mediante la técnica de UV-VIS. Los resultados para el resto de los elementos del muestreo del 2004 se obtuvieron mediante la técnica de ICP-MS por el laboratorio de ACTLABS (Ancaster, Ontario). Los análisis del muestreo del 2001 fueron realizados mediante la técnica de EAA por el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM, excepto el ion HCO_3^- y el SO_4^{2-} que fueron analizados por volumetría y UV-VIS respectivamente.

		Concentraciones en mmol/kg							
		Ca	Mg	K	Na	Cl	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Si
Bahía Concepción, 2004	Muestra								
	LP-1	34.68	8.52	14.76	249.78	424.12	5.42	2.46	2.42
	SAN-1	30.19	18.48	14.68	298.09	497.35	6.04	1.52	1.83
	MAN-1	32.44	16.67	15.02	303.31	497.35	5.10	1.40	1.56
	AM-BC	10.48	51.03	15.22	465.62	624.06	26.60	2.40	0.02
Punta Mita, 2004	SUB-1	48.60	3.93	6.14	187.99	319.61	7.29	23.41	0.73
	SUB-2	46.00	2.97	5.73	181.03	311.52	5.99	46.77	0.73
	AM-PM	8.11	46.91	9.49	491.73	571.90	35.15	5.34	<0.002
	L.D.		0.004	0.003	0.004		0.03		0.002
Punta Mita, 2001	manantial frío	1.43	2.66	0.10	2.58	4.96	0.22	2.97	0.89
	SUB-3	30.79	27.60	8.20	337.35	449.12	17.07	1.43	0.41
	SUB-4	45.07	9.86	5.33	241.85	353.08	7.83	1.02	0.69
	SUB-5	52.22	<0.004	3.99	192.97	351.67	6.02	0.56	0.81
	SUB-6	50.99	1.48	4.14	191.25	336.13	5.01	1.23	0.86
		L.D.	0.12	0.004	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02

<L.D. (límite de detección).

ICP-MS = Plasma acoplado inductivamente-espectrómetro de masas.

EAA = Espectrometría de absorción atómica.

UV-VIS = Ultravioleta-visible

mínima en el manglar, contrariamente a la composición de los fluidos en manifestaciones intermareales.

El fluido hidrotermal descargado en Punta Mita está enriquecido con respecto al agua de mar en Ca y Si (elementos mayores) y en los elementos traza: Li, Sr, B, NH^+ , F, Mn, Fe y Ba (Tablas 5.3 y 5.4).

En la zona de Punta Mita, se tomó una muestra de un manantial frío ubicado a aproximadamente 5 km al este de la zona de las manifestaciones termales submarinas y que fluye entre las rocas de la playa. Este manantial descarga agua neutra a temperatura ambiente con muy baja conductividad (1 mS/cm), los elementos que más abundan son el magnesio y el bicarbonato y todos los elementos traza se encuentran

en bajas concentraciones (Tabla 5.3 y 5.4). Esto se refleja en el diagrama de Stiff (Fig. 5.7B). De acuerdo con sus características químicas e isotópicas (Fig. 5.5), se infiere que el agua descargada en este manantial es agua meteórica (Prol-Ledesma et al., 2002a).

Datos de otras manifestaciones en bahía concepción y punta mita.

Las manifestaciones hidrotermales intermareales de Bahía Concepción se compararán con datos de manifestaciones submarinas de la misma zona (Tabla 5.5; Prol-Ledesma et al., 2004). Ambas manifestaciones (intermareales y submarinas) de Bahía Concepción se representan en las gráficas de

Tabla 5.4 Concentraciones de elementos traza en las aguas hidrotermales descargadas en Bahía Concepción y Punta Mita. Los resultados para el resto de los elementos del muestreo del 2004 se obtuvieron mediante la técnica de ICP-MS por el laboratorio de ACTLABS (Ancaster, Ontario), excepto el NH_4^+ y el F que fueron analizados por UV-VIS. Los análisis del 2001 fueron realizados mediante la técnica de EAA, así como los análisis del B mediante la técnica de espectrometría de UV-VIS ambos por el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

		Concentraciones en mol/kg								
Muestra		<i>Li</i>	<i>Sr</i>	<i>B</i>	NH_4^+	<i>F</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ba</i>	<i>As</i>
Bahía Concepción, 2004	LP-1	814.00	292.17	899.08	83.33	52.66	28.76	4.83	2.5	4.81
	SAN-1	583.49	243.10	763.11	55.56	57.93	50.97	19.87	1.6	3.60
	MAN-1	612.30	256.79	823.24	44.44	52.66	2.00	0.90	0.4	2.00
	AM-BC	36.02	77.49	289.52	327.78	89.52	<0.18	0.36	<0.1	<0.4
Punta Mita, 2004	SUB-1	425.01	299.02	648.41	355.56	94.79	1.46	7.16	3.1	<0.4
	SUB-2	432.21	305.87	654.89	372.22	110.58	1.46	6.27	3.1	<0.4
	AM-PM	28.81	77.04	425.49	269.44	115.85	<0.18	<0.18	<0.1	<0.4
	L.D.	14.41	0.11	0.09	1.67	4.74	0.18	0.18	0.1	0.4
Punta Mita, 2001	manantial frío	59.07		<		23.28	<0.02	2.33	0.68	
	SUB-3	4070.02		599.39		75.30	1.82	13.79	38.23	
	SUB-4	4981.99		678.01		103.21	1.82	12.71	60.14	
	SUB-5	5128.94		690.96		115.85	1.82	12.00	62.76	
	SUB-6	5200.98		738.14		116.38	1.82	12.71	65.53	
		L.D.						0.02		0.1

<L.D. (límite de detección)

dispersión donde se muestra la concentración (mmol/kg) de cloruros contra la concentración de cada elemento químico (Fig. 5.1). También en estas gráficas se representa la composición química del agua meteórica sugerida por Portugal et al. (2000).

En el caso de Punta Mita, junto con los resultados obtenidos en el presente estudio se graficaron datos reportados por Prol-Ledesma et al. (2002b) (Tabla 5.6). Las gráficas de dispersión realizadas igual que en el caso de Bahía Concepción, se muestran en la Fig. 5.2. Las manifestaciones submarinas que reportan Prol-Ledesma et al. (2002b) son las mismas que se muestrearon para este estudio pero el muestreo se realizó en el año 2000.

Isótopos

Los resultados de las relaciones isotópicas de $\delta^{18}O$ y δD obtenidas en el laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geología de la UNAM se presentan en la Tabla 5.7. Las variaciones isotópicas de ^{18}O y D , de las manifestaciones intermareales de Bahía Concepción se muestran en la Figura 5.3. Se presentan en la misma gráfica, los datos isotópicos de las manifestaciones intermareales y submarinas muestreadas en Santispac durante el 2002 (Prol-Ledesma et al., 2004). Se traza la línea de agua meteórica global según Craig (1963) y la línea de agua meteórica local con datos reportados según Portugal et al. (2000). Por comparación, se incluyen en la misma figura datos isotópicos de

Tabla 5.5 Composición química de elementos mayores (A) y traza (B) en descargas de manifestaciones submarinas de Bahía Concepción (tomado de Prol-Ledesma et al., 2004). Se presenta la composición química del miembro final obtenido mediante un modelo de mezcla lineal (concentración de Mg vs. concentración del elemento químico) e interpolando la concentración de Mg a cero.

	Concentraciones en mmol/kg								
	pH	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Si
BC1	5.95	23.3	35.78	12.7	394.5	458.4	17.0	4.9	3.1
BC4	6.02	19.4	41.91	12.5	414.7	500.7	21.2	4.3	2.1
BC6	5.97	20.6	40.20	12.5	408.9	493.6	20.6	4.5	2.4
Miembro-final	n.d.	44.5	0.0 ^a	13.0	243.9	380.3	4.1	10.3	7.8

	Concentraciones en mol/kg											
	I	Hg	Mn	Cs	Ba	Br	B	As	Li	Fe	Rb	Sr
BC1	3.63	0.49	64.80	4.35	2.98	2203	829	10.41	344	41	299	174
BC4	3.31	0.69	43.14	3.76	2.59	2178	646	6.14	254	33	290	150
BC6	2.66	6.93	52.06	4.26	2.88	2215	631	9.34	275	36	306	173
Miembro-final	5.48	n.d.	165.07	12.21	8.14	1550	1460	26.91	762	76	375	353

Tabla 5.6 Composición química de elementos mayores (A) y traza (B) en descargas submarinas de Punta Mita muestreadas en el año 2000 (Prol-Ledesma et al., 2002). Se presenta la composición química del miembro final obtenido mediante un modelo de mezcla lineal (concentración de Mg vs. concentración del elemento químico) e interpolando la concentración de Mg a cero.

	Concentraciones en mmol/kg							
	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄	HCO ₃	Si
PM1	32.44	22.22	5.88	218.06	394.89	13.53	0.88	1.25
PM2	42.42	10.70	5.37	193.38	338.48	7.60	0.46	1.74
PM3	29.94	24.27	7.16	263.32	423.10	15.61	1.23	1.07
PM4	34.93	18.51	6.14	267.43	394.89	12.49	0.95	1.35
PM5	44.91	4.11	3.58	197.49	310.27	5.52	0.23	1.92
Miembro-final	51.27	0.0 ^a	3.17	110.36	283.91	2.81	0.0	2.23

	Concentraciones en mol/kg				
	I	Mn	Cs	Ba	Br
PM1	8.67	1.82	3.54	3.20	540
PM2	11.03	1.42	5.42	4.73	440
PM3	8.67	1.11	3.16	2.91	590
PM4	14.97	1.02	3.91	3.57	510
PM5	14.97	1.38	5.49	4.94	430
Miembro-final	17.35	1.87	6.55	5.84	380

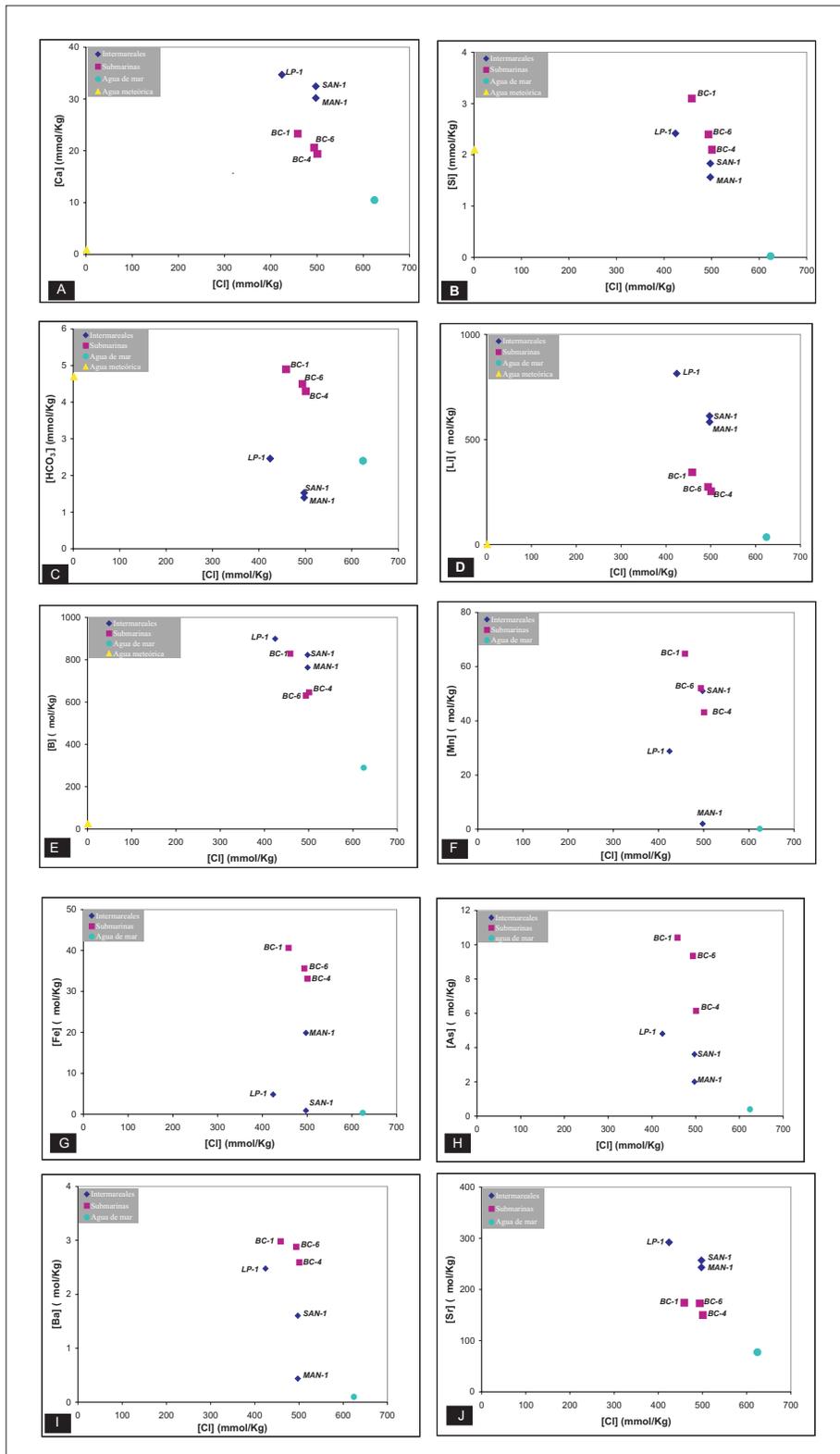


Figura 5.1 Gráficos de dispersión para manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción donde se representa la concentración de diferentes elementos químicos (enriquecidos en los fluidos hidrotermales con respecto al agua de mar) vs. concentración de cloruros (elemento conservativo): (A) Ca, (B) Si, (C) HCO₃⁻; (D) Li, (E) B, (F) Mn, (H) As, (I) Ba y (J) Sr. Se grafica también la concentración del agua de mar y agua meteórica (Barragán et al., 2001) (esta última sólo para Ca, Si, HCO₃⁻ y Li).

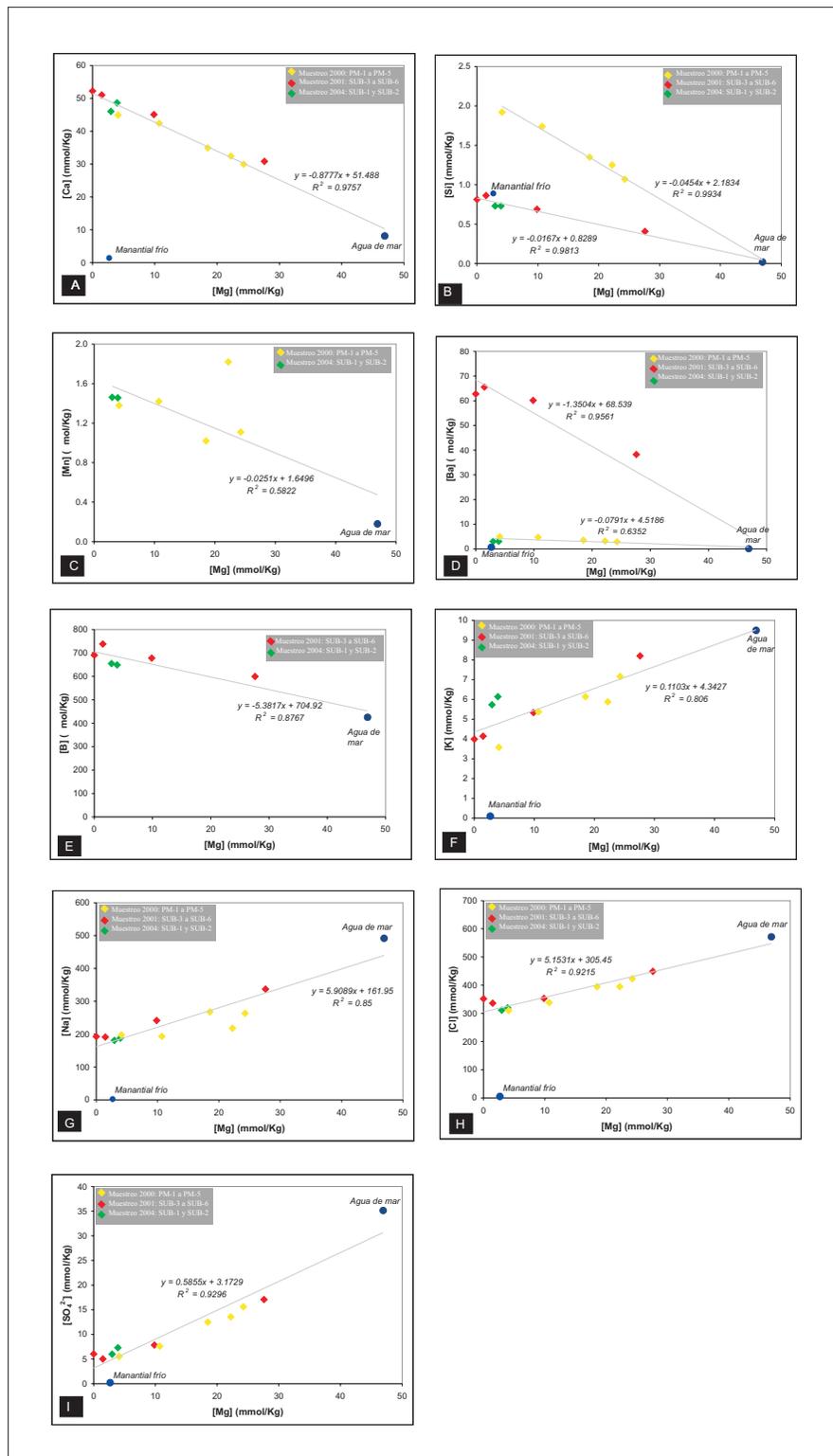


Figura 5.2 Gráficos de dispersión para manifestaciones hidrotermales submarinas de Punta Mita donde se representa la concentración de diferentes elementos químicos vs. concentración de magnesio. Se incluyen los datos de los tres diferentes muestreos (SUB 3 a SUB-6: 2000, PM-1-PM-5: 2001 y SUB-1 y SUB-2: 2004). También se presenta la composición química del manantial frío y agua de mar ubicado en las cercanías de las manifestaciones submarinas de Punta Mita. En todos los gráficos se presenta la ecuación de regresión lineal con el valor de coeficiente de determinación obtenido. Los gráficos: A-E son elementos termales, F-I son elementos marinos.

manantiales y pozos ubicados en la zona del campo geotérmico de Tres Vírgenes (Portugal et al., 2000).

Las manifestaciones intermareales de playa Santispac y La Posada presentan valores de δD

Tabla 5.7 Resultados de los análisis isotópicos de $\delta^{18}O$ y δD realizados a las aguas hidrotermales descargadas de las manifestaciones de Bahía Concepción y Punta Mita.

	Muestra	$^{18}O_{VSMOW}$	D_{VSMOW}
<i>Bahía Concepción</i>	LP-1	-3.9	-35.5
	SAN-1	-2.9	-26.8
	MAN-SAC	-2.7	-26.1
	AM-BC	-0.2	0.8
<i>Punta Mita, 2004</i>	SUB-1	-3.4	-19.3
	SUB-2	-3.6	-19.9
	AM-PM	0.3	6.2
<i>Punta Mita, 2001</i>	SUB-3	-1.9	-11.2
	SUB-4	-2.8	-15.6
	SUB-5	-3.5	-16.2
	SUB-6	-3.4	-13.5
	Manantial frío	-6.1	-34.2

similares al agua meteórica local, pero con valores de $\delta^{18}O$ más altos (corrimiento en el oxígeno provocado por interacción agua-roca) y obviamente una menor componente de agua marina (Fig. 5.3).

Los resultados de la aplicación de la prueba estadística de t de student (Tabla 5.8) para validar el uso de la ecuación de regresión lineal muestran que se puede estimar la composición del miembro final termal de Punta Mita .

El miembro final termal de Punta Mita tiene una composición isotópica de $\delta^{18}O = -8.2\text{‰}$ y $\delta D = -47.7\text{‰}$ (Fig. 5.4), lo que significa que esta empobrecido en los isótopos pesados ($\delta^{18}O$ y δD) con respecto al manantial de agua fría y por tanto, la

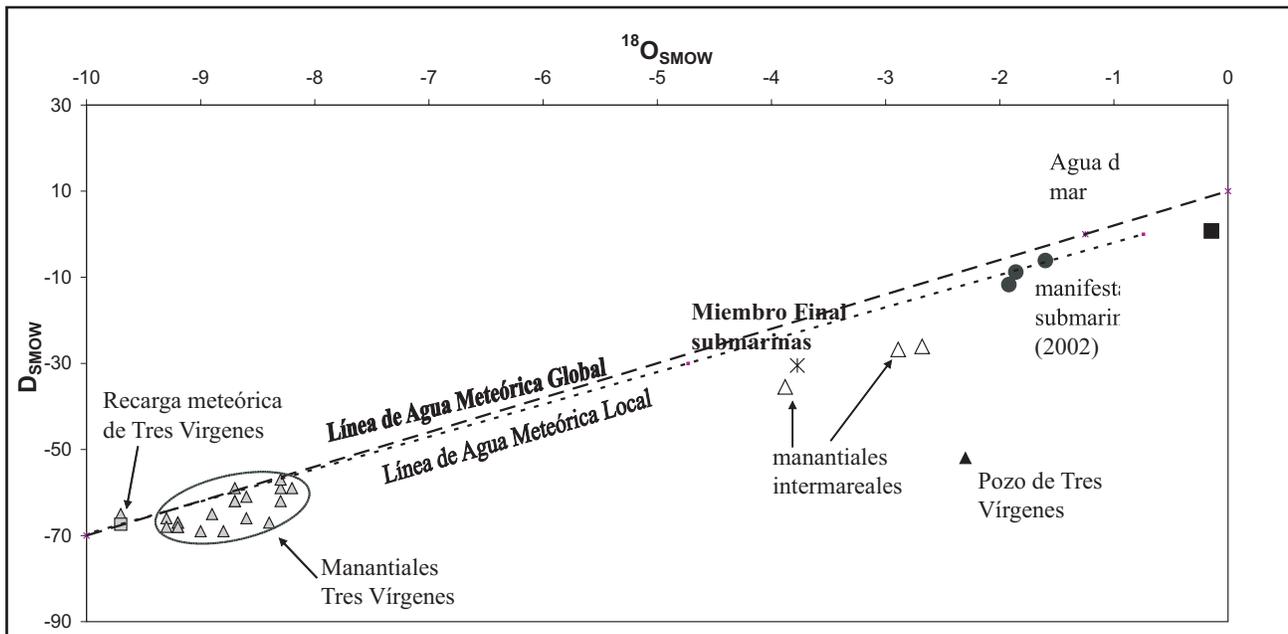


Figura 5.3 Composición isotópica de las manifestaciones hidrotermales intermareales (este trabajo) y submarinas (Prol-Ledesma et al., 2004) de Bahía Concepción, Baja California Sur. Se muestra también la composición isotópica del agua de mar de la zona de Bahía Concepción, lejos de la presencia de las manifestaciones hidrotermales. Se presenta la línea que define la composición de agua meteórica global (Craig, 1963) y local (Portugal et al., 2000). También se graficó la composición isotópica del miembro final calculado para las manifestaciones submarinas (Prol-Ledesma et al., 2004). Con el fin de comparar el tipo de agua que dio origen a otras manifestaciones hidrotermales, se presenta la composición isotópica de: manantiales, posible recarga meteórica fósil y pozo geotérmico de la zona de Tres Vírgenes (Portugal et al., 2000).

Tabla 5.8 Validación de la utilización de la ecuación de regresión lineal para la predicción de la composición isotópica del miembro final termal de Punta Mita con base en un modelo lineal de mezcla entre el fluido termal y el agua de mar.

	t calculada	t tablas g.l. = 5 α= 0.05	Regla de decisión	Conclusión
¹⁸ O vs. [Cl]	6.62	2.571	Ho: β = 0	Se acepta la Ha porque t calculada > t tablas y por tanto "y" depende de "x"
D vs. [Cl]	5.99		Ha: β ≠ 0	

g.l. = grados de libertad.
Ho: hipótesis nula
Ha: hipótesis alternativa
α = nivel de confianza
β= pendiente poblacional
t parámetro estadístico de student

recarga meteórica que origina el miembro final termal de las manifestaciones hidrotermales submarinas de

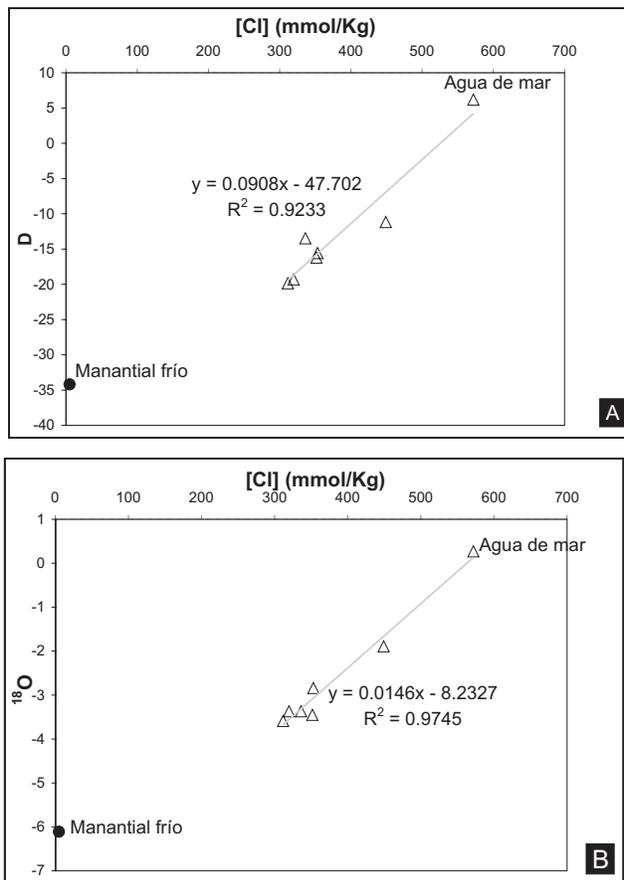


Figura 5.4 Gráficas de correlación de: (A) [Cl] (mmol/kg) vs. δ¹⁸O y (B) [Cl] (mmol/kg) vs. δD para las descargas hidrotermales de Punta Mita. En ambas figuras se observa que las manifestaciones submarinas tienen influencia de agua meteórica y agua de mar.

Punta Mita podría ubicarse a mayor altitud y/o más adentro del continente que el manantial frío muestreado.

Se muestra en la Figura 5.5 la composición isotópica de las manifestaciones submarinas de Punta Mita muestreadas en el 2001 y 2004, de agua de mar y de agua proveniente de un manantial frío. También se muestran los valores isotópicos del miembro final termal obtenido. En la misma figura también se trazó la línea de agua meteórica global (Craig, 1963).

Las manifestaciones hidrotermales de Punta Mita presentan una composición isotópica intermedia entre el agua de mar y el manantial frío.

Determinación del tipo de agua

Los resultados de la determinación del porcentaje de la componente termal en las descargas de las manifestaciones submarinas de Punta Mita se muestran en la Tabla 5.9. El porcentaje varía desde el 50 hasta más del 90%.

De acuerdo a la clasificación de las aguas existentes en sistemas geotérmicos (Henley et al., 1984), el tipo de agua que descargan las manifestaciones intermareales de Bahía Concepción, es sódico clorurada como se observa en el diagrama de Piper (Fig. 5.6A). Del diagrama de Stiff (Fig. 5.6B) y de los datos de salinidad de los fluidos hidrotermales (Tabla 5.1) se observa que la cantidad de sales que éstos presentan es menor a la que presenta el agua de mar, por lo que las aguas de las descargas son salobres (salinidad menor a 35 g/kg). Esto se apoya

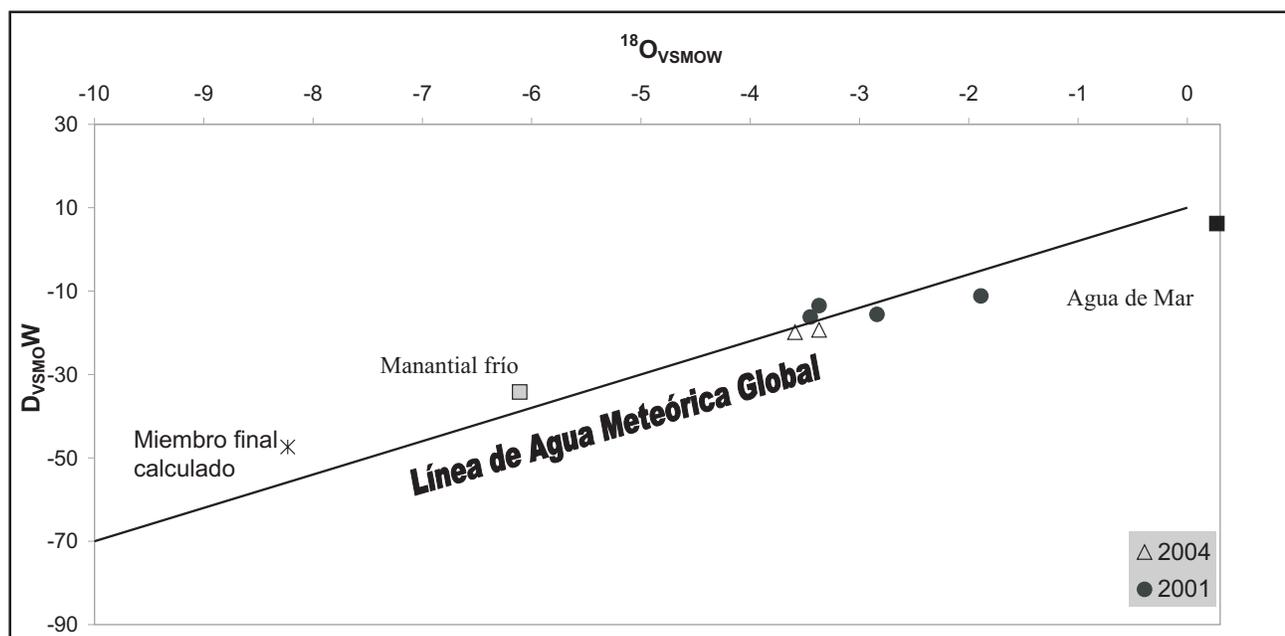


Figura 5.5 Composición isotópica de las manifestaciones submarinas de Punta Mita, Nayarit correspondientes al muestreo de 2001 y 2004. Se graficó la línea de agua meteórica global (Craig, 1963). También se muestra la composición isotópica del un manantial frío ubicado cerca de las manifestaciones submarinas y de agua de mar lejos de las manifestaciones. Se presenta la composición isotópica del miembro final, el cual fue obtenido extrapolando a cero las gráficas de [Cl] vs. $\delta^{18}\text{O}$ y δD .

también en el contenido de cloruros, considerando que la cantidad de cloruros en agua de mar suele ser de aproximadamente 560 mmol/kg (Sverdrup et al., 2004) mientras que en el agua termal es de 461 mmol/kg en promedio.

Tabla 5.9 Porcentaje de agua termal calculada para las manifestaciones hidrotermales de Punta Mita.

	Muestra	Porcentaje agua termal
Punta Mita, 2004	SUB-1	92
	SUB-2	95
Punta Mita, 2001	SUB-3	50
	SUB-4	90
	SUB-5	90
	SUB-6	97

Las manifestaciones hidrotermales submarinas en Punta Mita descargan agua de tipo sódico-clorurado (Fig. 5.7: A y B) con diferentes proporciones de

magnesio y calcio. La cantidad de Mg en las muestras está relacionado con la proporción de mezcla de fluido termal con agua de mar. La muestra SUB-3 es la que tiene mayor cantidad de Mg (Fig. 5.7B) y contiene sólo el 50% de agua termal (Tabla 5.9). Las demás muestras (SUB-1, SUB-2, SUB-4, SUB-5 y SUB-6) tienen menor cantidad de Mg, mayor cantidad de Ca, y la fracción de agua termal está por arriba del 90%.

La muestra de manantial frío es magnésica-bicarbonatada con una baja concentración de iones mayores. Los datos de salinidad que se tienen para las muestras colectadas en el 2004 (tabla 5.1) indican que son salobres.

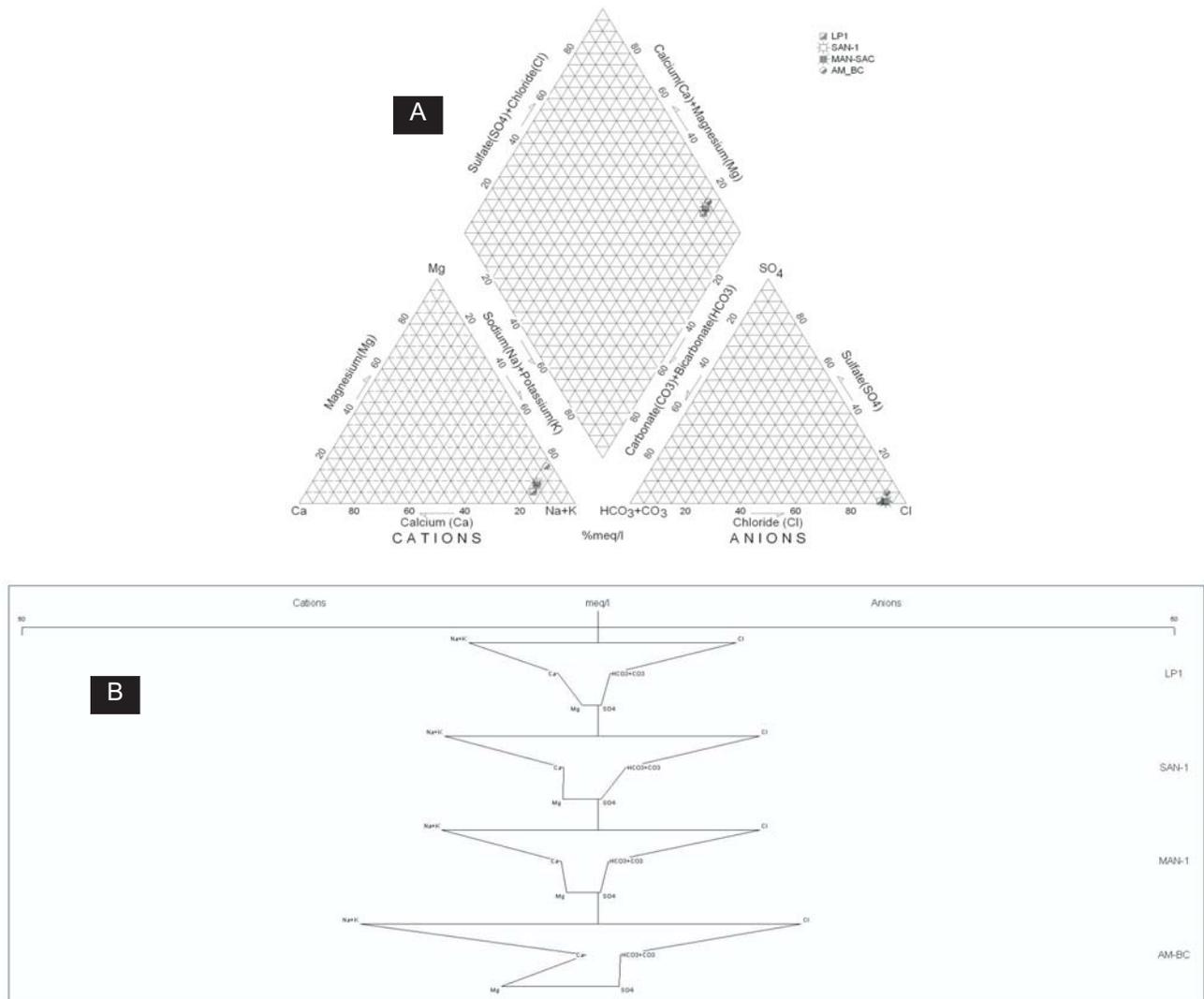


Figura 5.6 Diagramas de Piper (A) y Stiff (B) de elementos mayores para las descargas de las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, Baja California Sur.

Temperaturas estimadas con los geotermómetros

Se aplicaron 5 geotermómetros: T (SiO₂-sin pérdida de vapor), T (Na-K), T (Li-Mg), T (Na-K-Ca) y T (Na-Li). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.10. Dada la disparidad de temperaturas obtenidas mediante estos geotermómetros, es preciso ponderar cuáles de ellas son más aproximadas a la temperatura real del reservorio. Los fluidos hidrotermales descargados en Bahía Concepción y

Punta Mita están en equilibrio parcial con la roca, como lo muestran las figuras 5.8 y 5.9.

El geotermómetro de Na-K (Fournier, 1979), el cual idealmente no es afectado por procesos de dilución, proporciona temperaturas más altas que los otros geotermómetros aplicados a las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita (Tabla 5.10). El geotermómetro de Na-K puede ser aplicado en las manifestaciones hidrotermales de Bahía

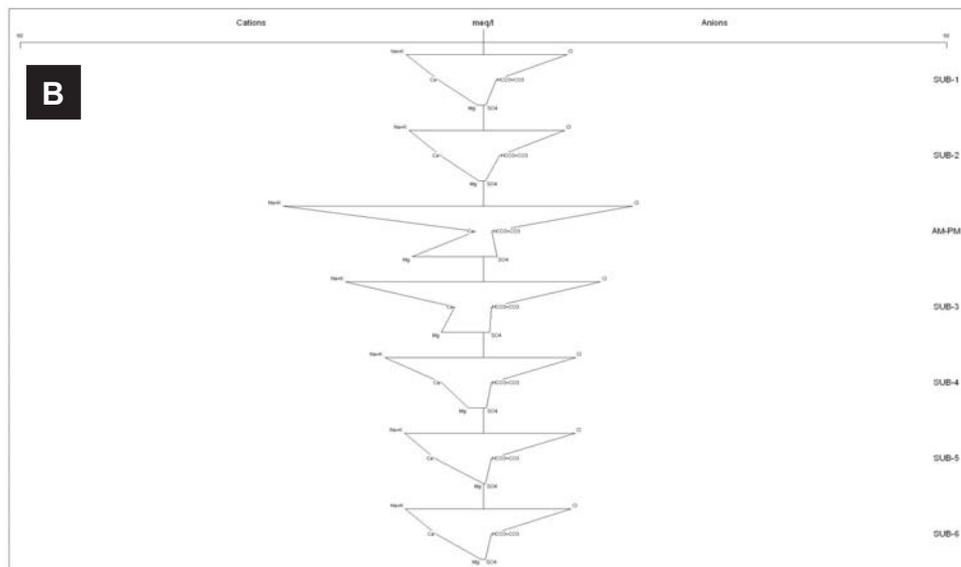
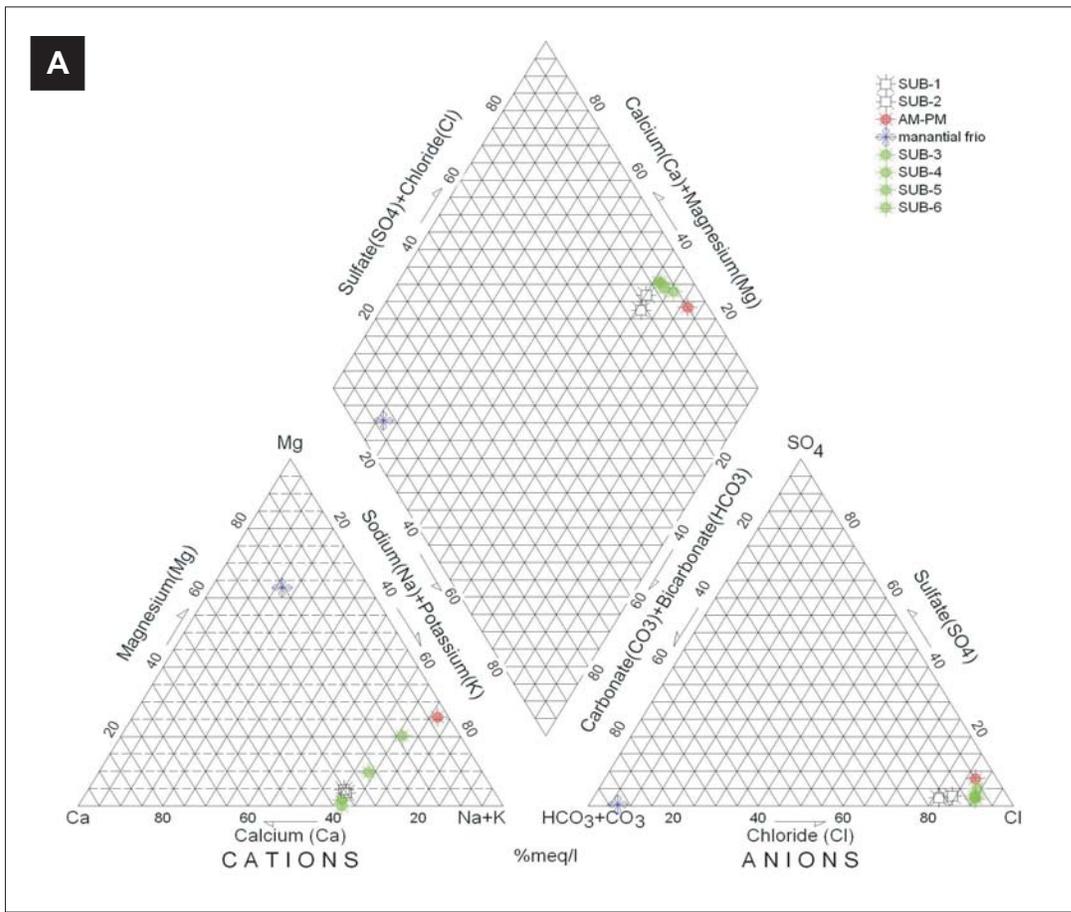


Figura 5.7 Diagramas de Piper (A) y Stiff (B) de elementos mayores para las descargas de las manifestaciones hidrotermales de Punta Mita, Nayarit. Los diagramas de Stiff y Piper muestran los datos de la campaña 2001 (SUB-3 a SUB-6) y 2004 (SUB-1 y 2). Se presenta también la composición química del manantial frío.

Tabla 5.10 Temperaturas de equilibrio según los geotermómetros de SiO₂, Na-K, Li-Mg, Na-K-Ca y Na-Li, para las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita. Se calculó la temperatura para el miembro final de

	Muestra	Temperatura de equilibrio (°C)				
		^a SiO ₂	^b Na-K	^d Li-Mg	Na-K-Ca ^e	^f Na-Li
<i>Bahía Concepción</i>	LP-1	159.2	217.4	161.3	189.2	146.8
	SAN-1	142.6	202.3	189.9	180.5	123.6
	MAN-1	133.7	202.7	185.7	180.1	125.0
<i>Punta Mita</i>	SUB-1	95.8	171.3	171.3	155.6	129.9
	SUB-2	95.8	169.1	165.3	154.6	132.4
	SUB-3	71.2	151.4	No hay datos de Li	145.4	No hay datos de Li
	SUB-4	93.2	145.2		138.1	
	SUB-5	100.8	141.2		134.2	
	SUB-6	103.5	144.1		136.4	
	miembro final-Punta Mita	101.6	157.8		145.9	

Concepción y Punta Mita porque el $\frac{[Ca^{1/2}]}{[Na]} < 0.01$ (los corchetes indican concentraciones en mmol/kg) en vez del geotermómetro de Na-K-Ca que es útil para agua ricas en Ca (Fournier y Truesdell, 1973).

El geotermómetro de Si proporciona temperaturas relativamente bajas para los fluidos hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita (Tabla 5.10), debido a que se tienen procesos de mezcla del fluido hidrotermal con agua meteórica y/o agua de mar, lo cual genera una dilución en la concentración de SiO₂.

En el caso de las manifestaciones submarinas de Punta Mita, las temperaturas obtenidas con el geotermómetro de Li-Mg de Kharaka y Mariner (1989) y con el geotermómetro de Na-K de Fournier (1979) para las muestras SUB-1 y SUB-2 son comparables, teniendo valores en promedio de 171 y 167°C respectivamente para cada muestra. Aplicando

el geotermómetro de Na-K (Fournier, 1979), se obtiene una temperatura del miembro final de 158°C (Tabla 5.10).

Para el caso de las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, los geotermómetros de Li-Mg y Na-Li proporcionan valores de temperatura bajos. Debido a la cinética de las reacciones involucradas en estos geotermómetros, la relación Li/Mg es representativa de condiciones de equilibrio recientes antes de ser descargada el agua termal (Nicholson, 1993); por tanto, las temperaturas calculadas usando los geotermómetros de Li-Mg (161-190°C) y Na-Li (124-147°C) indican la temperatura de equilibrio más tardía en el ascenso del agua. Aplicando el geotermómetro de Na-K al miembro final termal se obtienen las temperaturas más altas, en promedio 207°C.

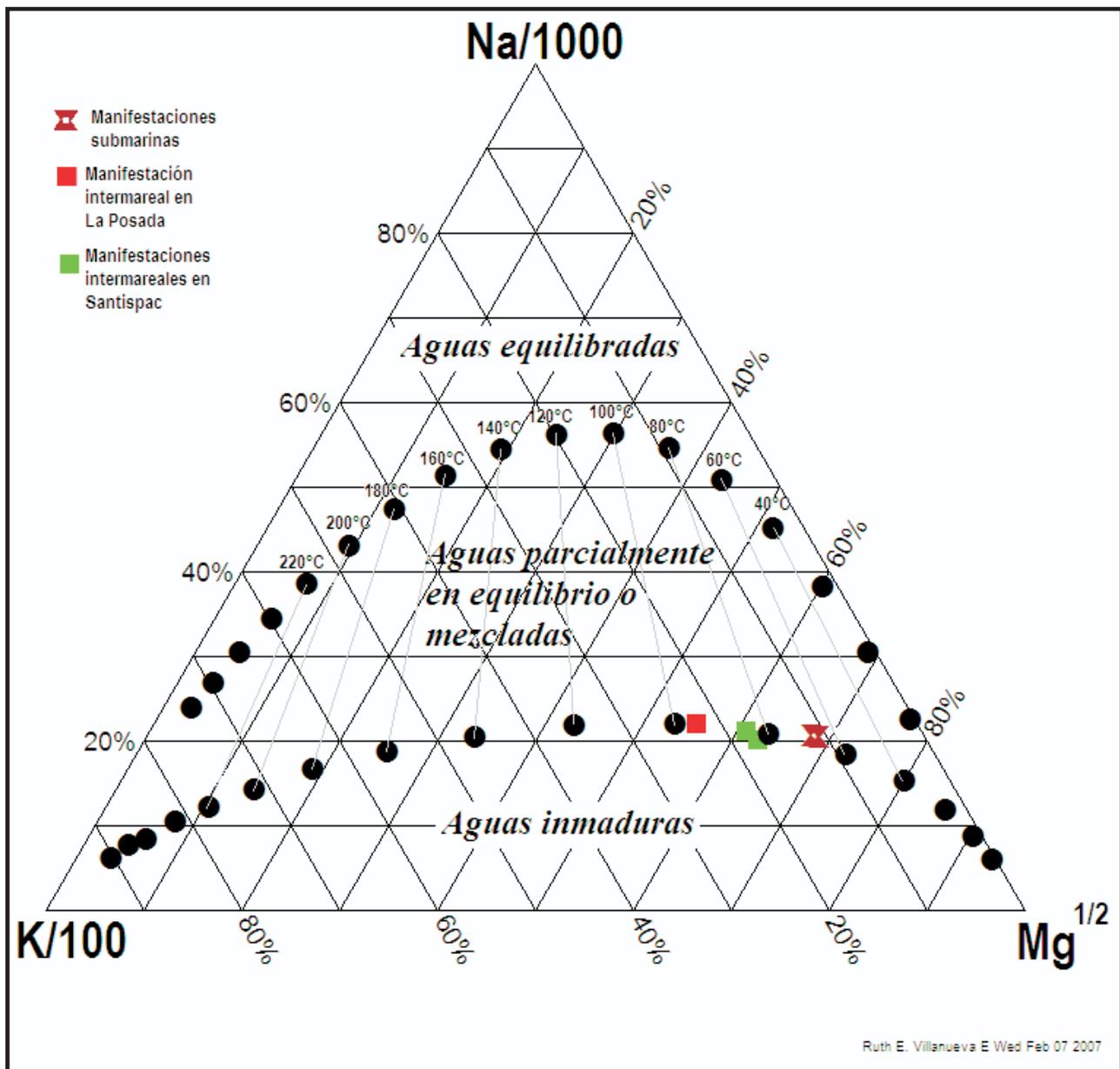


Figura 5.8 Contenido relativo de Na, K y Mg en las aguas descargadas en Bahía Concepción (después de Giggenbach, 1988).

5.3 MODELADO GEOQUÍMICO DE TRES COMPONENTES PARA EL SISTEMA HIDROTHERMAL DE BAHÍA CONCEPCIÓN

El modelo de la mezcla de tres componentes incluye en el primer paso la mezcla creciente de agua termal con agua meteórica partiendo de una

temperatura de 259°C. Posteriormente se supone que existe una mezcla profunda con agua de mar, debido a que el fluido termal cruza un espesor considerable de sedimentos no consolidados para posteriormente aflorar en el fondo marino y en la costa. Esta mezcla tiene como temperatura final 50°C, que fue la temperatura medida en las zonas de descarga. Como

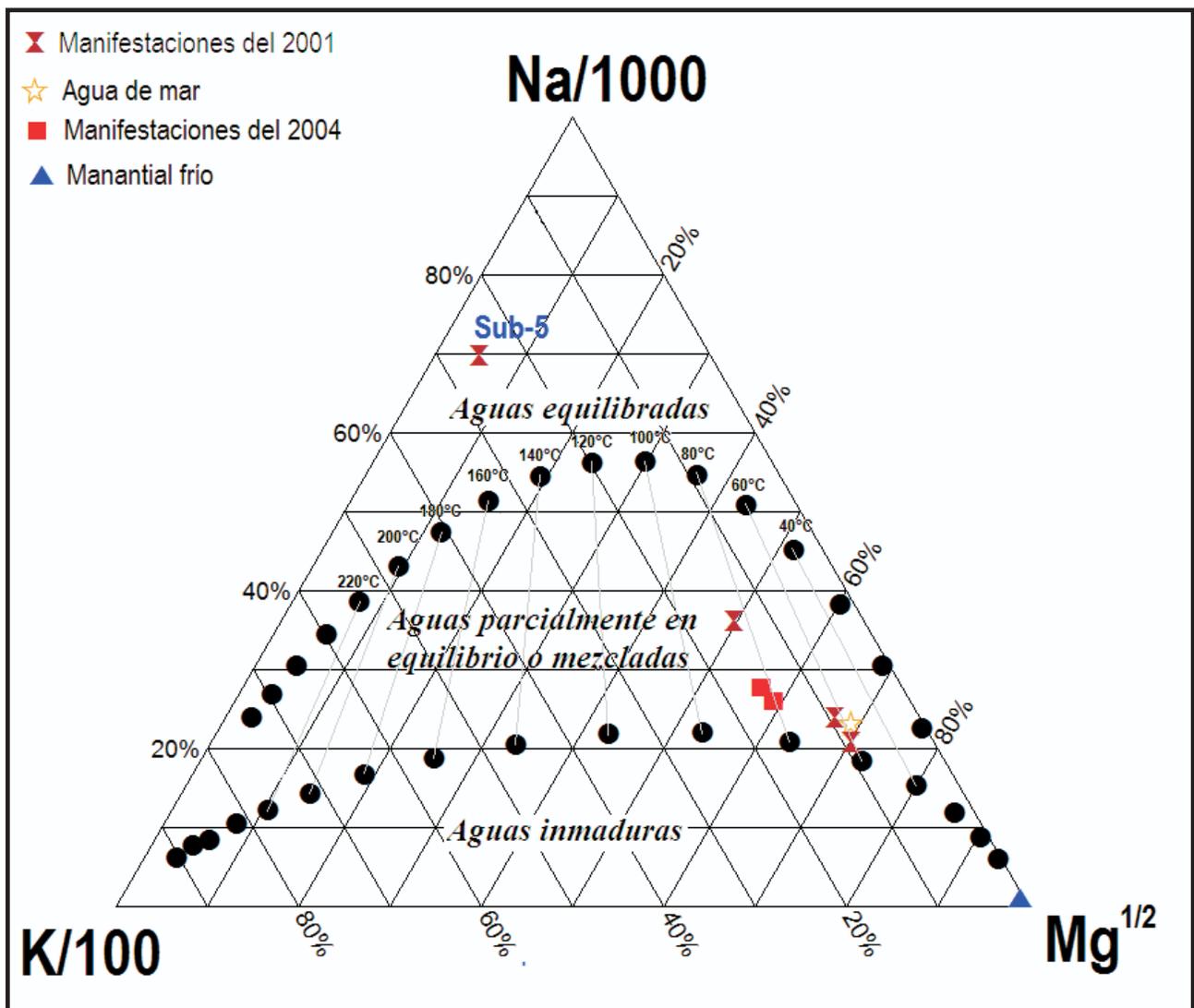


Figura 5.9 Contenido relativo de Na, K y Mg en las aguas descargadas en Punta Mita (después de Giggenbach, 1988).

resultado del modelo de mezcla del fluido hidrotermal con agua meteórica y posteriormente con agua de mar se obtiene un fluido de composición similar al miembro final termal obtenido por Prol-Ledesma et al. (2004). Los resultados se representan en una gráfica de concentraciones de Si, Ca y Cl vs. Mg (referirse al artículo: Villanueva et al., 2005).

5.4 MODELADO DE MEZCLA LINEAL PARA EL SISTEMA HIDROTERMAL DE PUNTA MITA

La estimación de las características geoquímicas del miembro final termal en manifestaciones de Punta Mita incluyeron todos los análisis disponibles, por esta razón era necesario efectuar un análisis estadístico que nos demostrara que los resultados tienen validez para ser usados en la predicción de la composición del agua termal antes de mezclarse con el agua de mar. En la

Tabla 5.11 Valores de “t” calculados para evaluar el modelo de regresión lineal aplicado a las manifestaciones submarinas de Punta Mita. Para el muestreo del 2000 se tienen 5 datos (PM-1 a PM-5); para el muestreo del 2001 hay 4 datos en total (SUB-3 a SUB-6) y para el muestreo del 2004, sólo hay dos datos (SUB-1 y SUB-2).

Elemento	T calculada	T tablas	No. de muestras	Muestras	Conclusión
Ca K Na Cl SO ₄ ²⁻	20.1 6.5 7.5 20.5 11.5	2.228	12	Incluyen todas las muestras del año: 2000 2001 2004	Se acepta Ha
Si	16.2	2.57	7	Incluye sólo las muestras del año 2001 y 2004: SUB-1 a SUB-6	Se acepta Ha
	24.6	2.776	6	Incluye sólo las muestras del año 2000 (Prol-Ledesma et al., 2002): PM-1 a PM-5	Se acepta Ha
Mn	-2.88	2.447	8	Incluye datos de los muestreos del 2000 (PM-1 a PM-5) (Prol-Ledesma et al., 2002) y 2004 (SUB-1 y SUB- 2):	Se acepta Ha
Ba	3.23	2.447	8	Incluye datos de los muestreos del 2000 (PM-1 a PM-5) (Prol-Ledesma et al., 2002) y 2004 (SUB-1 y SUB- 2):	Se acepta Ha
	8.02	3.182	5	Incluye datos del muestreo 2001: SUB-3 a SUB-6	Se acepta Ha
B F Fe	5.96 0.42 1.41	2.57	7	Incluye sólo las muestras del año 2001 y 2004: SUB-1 a SUB-6	Se acepta Ha Se acepta Ho

Tabla 5.11 se muestra el valor de “t” calculado (grados de libertad= n-2, n= número de mediciones para cada variable) para la zona de Punta Mita. Los resultados de la validación estadística muestran que la ecuación de regresión lineal puede ser aplicada para estimar la composición química del miembro final termal. La prueba estadística de “t” de student no se aplicó para los elementos Sr, Li, NH₄⁺ y Hg porque sólo se cuenta con dos datos de concentración muy cercana de las manifestaciones hidrotermales (Tabla 5. 4). Esto daría

como resultado una concentración del miembro final poco confiable.

Para el caso del ion HCO₃⁻, no se aplicó el modelo lineal de mezcla en los fluidos hidrotermales de Punta Mita debido a que en el caso del muestreo del 2004 el análisis se realizó *in situ* y para los muestreos del 2000 y 2001 (Prol-Ledesma et al., 2002b) se realizó días después en el laboratorio. Por lo tanto, no se puede llegar a una conclusión confiable acerca de la presencia de bicarbonato en las descargas submarinas

cuando se tienen sólo dos datos del mismo sitio, aunque el análisis químico sea el adecuado.

Se realizaron las gráficas de dispersión para los elementos con los que se puede explicar el modelo de mezcla lineal y se aplicará el método de regresión lineal sólo para los elementos: Ca, K, Na, Cl, SO_4^{2-} , Si, Mn, Ba y B (ver Tabla 5.11). Para los elementos: F y Fe no es aplicable el método de regresión lineal para fines de predicción.

Los datos del Si y Ba, se agruparon de acuerdo al valor del coeficiente de determinación. De esta forma para el Si, los datos de los muestreos del 2001 y 2004 se agruparon entre sí ($r^2 = 0.98$) y se separaron del muestreo del 2000 ($r^2 = 0.99$). Por otra parte, para el Ba, los datos de los muestreos del 2000 y 2004 ($r^2 = 0.63$) se agruparon entre sí, siendo diferentes del muestreo del 2001.

El comportamiento de elementos mayores y traza con respecto al magnesio presentan pendientes positivas y negativas (Fig. 5.2). Una pendiente negativa indica que la concentración disminuye conforme disminuye el contenido de magnesio, por lo tanto estos elementos son adicionados en el fluido de descarga debido a la actividad hidrotermal. Los elementos de origen termal son: Ca, Si, Mn, Ba y B y casi todos muestran un coeficiente de determinación alto (> 0.9). Aproximadamente el 60% de la concentración de Mn y Ba (muestreo 2000 y 2004), es explicado por la actividad hidrotermal. Esto indica que la relación entre estos elementos (Ba de los muestreos 2000 y 2004, y Mn) y el magnesio no es tan estrecha, sin embargo estadísticamente es válido aplicar el método de regresión lineal para fines de estimación de la composición química del miembro final.

Tabla 5.12 Composición química del miembro final para manifestaciones submarinas de Punta Mita. (A) Componentes termales y (B) componentes marinos. Las concentraciones están reportadas en mmol/kg.

A) Elementos químicos que provienen de la componente termal									
Ca		Si		Mn		Ba		B	
51.5	1.9	0.8	0.06	1.7	0.46	4.5	1.3	704.9	48.7
		2.2	0.13			68.5	13.2		

B) Elementos químicos que provienen de la componente marina							
Na		K		Cl		SO_4^{2-}	
162	34.4	4.3	0.8	305.5	20.8	3.2	2.2

La concentración de los elementos químicos que presentan pendiente positiva es proporcional a la concentración de magnesio; es decir que su presencia en las descargas hidrotermales se debe a la mezcla con agua de mar. Estos elementos son: K, Na, Cl y SO_4^{2-} . La relación entre estos elementos y el magnesio presenta valores del coeficiente de determinación arriba de 0.8.

Si extrapolamos la ecuación de regresión lineal a cero, obtenemos la composición química del miembro final termal a partir de las gráficas de dispersión (Fig. 5.2). Se presenta la composición química del miembro final para Punta Mita (Tabla 5.12) con el intervalo de confianza calculado para 95% de validez (para más detalle del cálculo del intervalo de confianza, consultar: Daniel, 2005).

5.5 ÍNDICE DE SATURACIÓN MINERAL Y ESPECIACIÓN QUÍMICA

Los resultados del cálculo del índice de saturación para los fluidos hidrotermales de Bahía Concepción se presentan en la Tabla 5.13, donde también se comparan con los valores del índice de saturación de fluidos submarinos de la zona de estudio (Canet et al., 2005b). Para el muestreo del 2000, no se tienen datos de índice de saturación de calcita porque no se determinó in situ la concentración del bicarbonato. Los resultados muestran que efectivamente los fluidos de las descargas intermareales están subsaturados en barita, a excepción de la muestra LP-1 que si presenta sobresaturación, mientras que las muestras de las

Tabla 5.13 Valores de índice de saturación (log Q/K) para los minerales presentes en Bahía Concepción. Se muestran los valores de IS para las manifestaciones submarinas y una manifestación intermareal reportadas por Canet et al. (2005b).

Muestra	Origen	Índice de saturación, IS (log Q/K)				Referencia
		Calcita	Barita	Ópalo	Cuarzo	
BC1	Manifestación submarina	-0.61	0.43	-0.04	No	Canet et al., 2005b
BC4		-0.76	0.52	-0.15	determinado	
BC6		-0.76	0.53	-0.11		
BC10	Manifestación intermareal	0.10	0.27	0.11		
LP-1	Manifestación intermareal	0.13	0.06	-0.16	0.90	Este estudio
MAN-1		0.10	-0.56	-0.18	1.00	
SAN-1		-0.52	-0.20	-0.31	0.73	

manifestaciones submarinas están sobresaturadas en barita.

Para determinar la concentración mínima de SO_4^{2-} para que precipite $BaSO_4$ en las descargas hidrotermales de Bahía Concepción utilizando el valor de K_s , se tomó como referencia la concentración mínima de bario ($0.4 \mu\text{mol/kg}$) que presenta la muestra MAN-1 (Tabla.5.4):

$$K_s = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_s}{[Ba^{2+}]}$$

Los corchetes indican concentraciones en mol/L, considerando la densidad del fluido de 1 g/cm^3 .

Después de hacer la transformación de mol/L a mmol/kg, el resultado fue una concentración de 0.27 mmol/kg de sulfatos.

Para las manifestaciones submarinas de Punta Mita, los resultados del cálculo del índice de saturación se muestran en la Figura 5.10.

Los resultados obtenidos de la especiación química del Mn, Fe y As en los fluidos hidrotermales

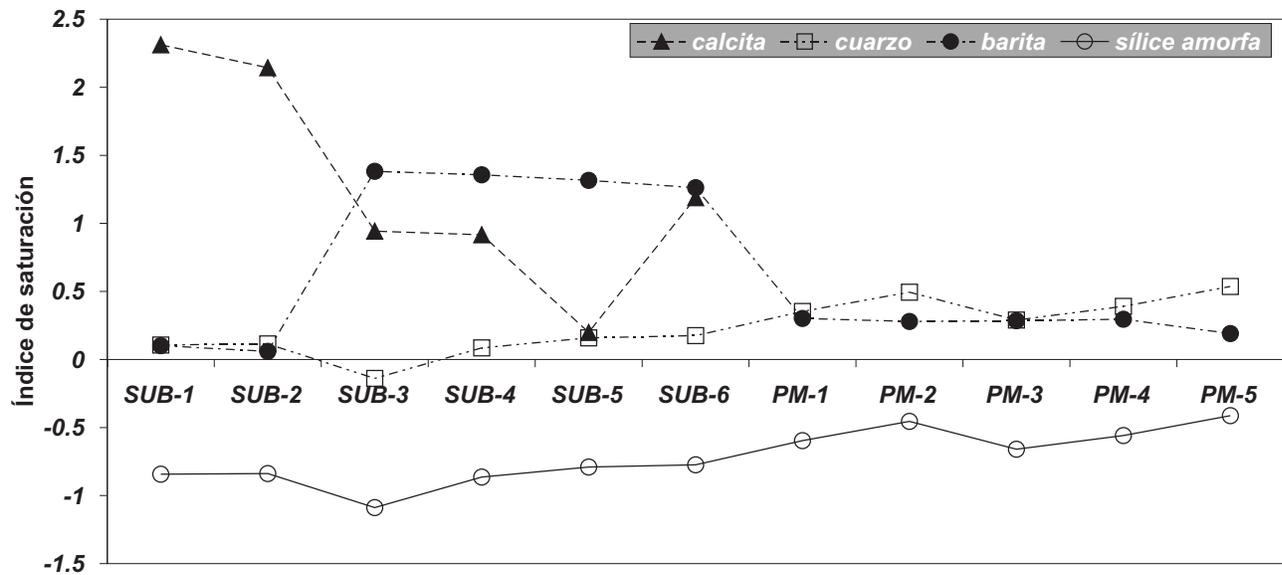


Figura 5.10 Índice de saturación mineral de calcita, cuarzo, barita y sílice amorfo para los muestreos 2000 (PM-1 a PM-5), 2001 (SUB-3 a SUB-6) y 2004 (SUB-1 y SUB-2) de Punta Mita.

se presentan en la Tabla 5.14. De la concentración de Mn y Fe total, la especie química que predomina es la forma reducida de ambos elementos: Mn^{2+} y Fe^{2+} . El complejo de $MnSO_4$ y $FeCl^+$ que se forma en las manifestaciones hidrotermales submarinas indican la influencia del agua de mar. Los resultados de la especiación química del arsénico muestran que más del 99% de la concentración de arsénico total, se encuentra como As (III).

Los diagramas de estabilidad del Mn para las manifestaciones intermareales se muestran en la Figura 5.11. Los diagramas de estabilidad del Fe en las manifestaciones submarinas se presentan en la Figura 5.12. Por último, los diagramas de estabilidad de As en las descargas intermareales y submarinas se encuentran en la Figura 5.13.

Tabla 5.14 Composición química de las diferentes formas químicas del manganeso, hierro y arsénico, disuelto descargado en los fluidos hidrotermales de Bahía Concepción. El dato entre paréntesis representa el porcentaje de esa especie química con respecto al total.

		Mn^{2+}	$MnSO_4$	$FeCl^+$	Fe^{2+}	$FeCl_2$	As^{3+}
<i>Submarina</i>	BC1	54.0 (83%)	10.3 (16%)	24.7 (69%)	2.2 (6%)	8.5 (24%)	10.4 (99.6%)
	BC4	34.8 (81%)	8.03 (19%)	22.7 (69%)	2.0 (6%)	7.7 (23%)	6.1 (99.5%)
	BC6	42.1 (81%)	9.5 (18%)	28.2 (69%)	2.4 (6%)	9.8 (24%)	9.3 (99.6%)
<i>Intermareal</i>	LP1	26.9 (94%)	1.6 (6%)	2.1 (44%)	0.1 (3%)	2.5 (51%)	4.8 (99.2%)
	SAN-1	47.8 (94%)	3.0 (6%)	10.2 (51%)	0.8 (4%)	8.6 (44%)	3.6% (99.5%)
<i>Manglar</i>	MAN-1	1.9 (96%)	0.1 (4%)	0.3 (29%)	0.02 (3%)	0.6 (66%)	2.0 (98.6%)

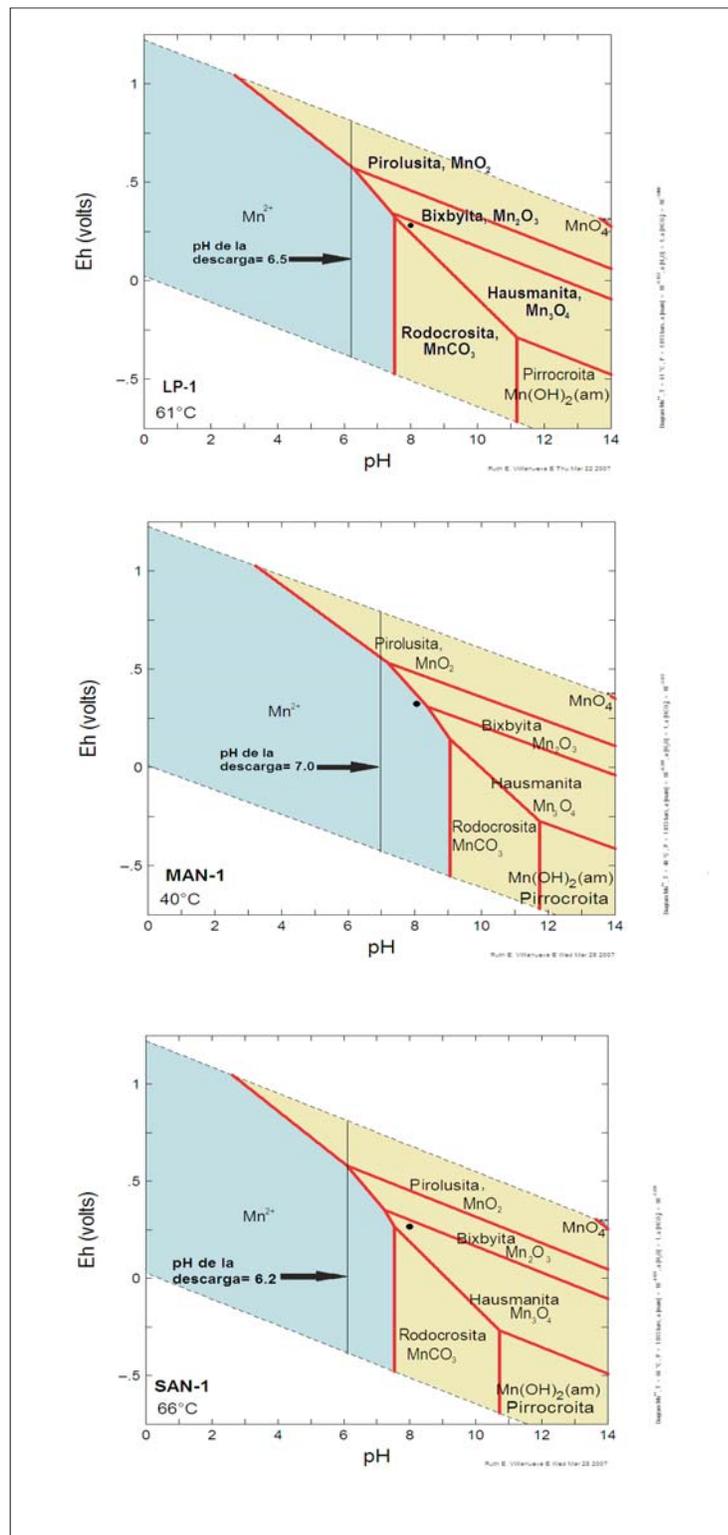


Figura 5.11 Diagramas calculados de potencial redox vs. pH para el sistema Mn-H₂O-HCO₃ a la temperatura descargada de las manifestaciones intermareales y manglar de Bahía Concepción. Las líneas punteadas diagonales de color negro, representan la estabilidad química del agua. Los campos en color azul indican las especies químicas en solución del Mn. Los campos en color rosa pálido indican la estabilidad de las especies minerales del manganeso. El círculo de color negro indica los valores de pH (8) y potencial redox (0.3 v) del agua de mar. Se muestra en cada gráfica el pH de la descarga con el objeto de conocer la especie química en la que pudiera estar el manganeso.

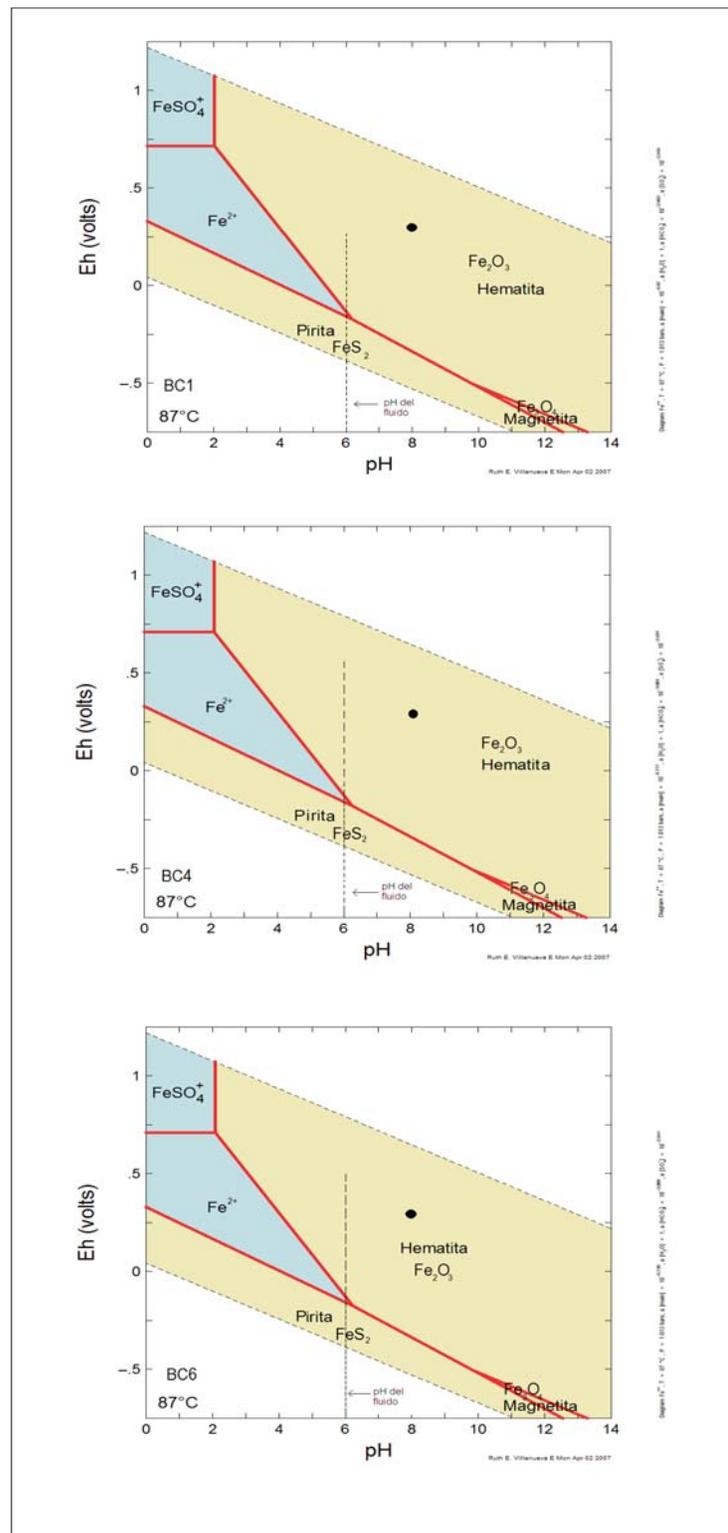


Figura 5.12 Diagramas calculados de potencial redox vs. pH para el sistema Fe-H₂O-HCO₃ a la temperatura descargada de las manifestaciones submarinas (BC-1, BC-4, BC-6) de Bahía Concepción. Las líneas punteadas diagonales de color negro representan la estabilidad química del agua. Los campos en color azul indican las especies químicas en solución. Los campos en color rosa pálido indican la estabilidad de las especies minerales del hierro. El círculo de color negro indica los valores de pH (8) y potencial redox (0.3 v) del agua de mar. Se muestra en cada gráfica el pH de la descarga con el objeto de conocer la especie química en la que pudiera estar el hierro.

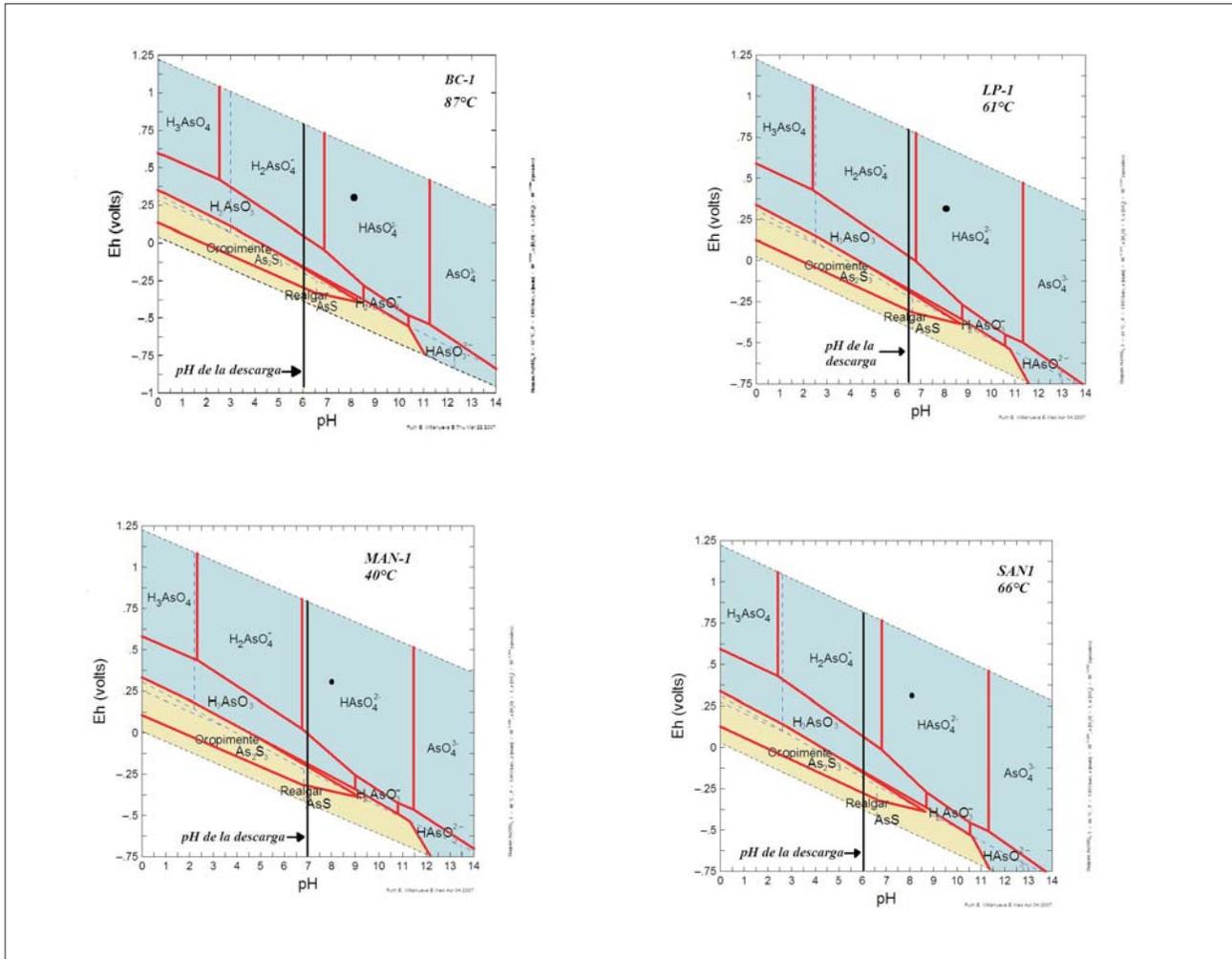


Figura 5.13 Diagramas calculados de potencial redox vs. pH para el sistema As-H₂O-SO₄ a la temperatura descargada de las manifestaciones submarinas (BC-1), intermareales (LP-1 y SAN-1) y manglar (MAN-1) de Bahía Concepción. En el caso de las manifestaciones submarinas sólo se presenta para una descarga, ya que el diagrama es muy parecido para las tres y tienen un pH de aproximadamente 6.0. Las líneas punteadas diagonales de color negro, representan la estabilidad química del agua. Las líneas punteadas de color azul indican la estabilidad química del sistema HSO₄⁻/SO₄²⁻. Los campos en color azul indican las especies químicas en solución del As. Los campos en color rosa pálido indican la estabilidad de las especies minerales del As. La línea en color amarillo indica el pH medido en la descarga. El círculo de color negro indica los valores de pH (8) y potencial redox (0.3 v) del agua de mar. Se muestra en cada gráfica el pH de la descarga con el objeto de conocer la especie química en la que pudiera estar el arsénico.

6.1 MANIFESTACIONES HIDROTERMALES DE BAHÍA CONCEPCIÓN, BAJA CALIFORNIA SUR

Los datos geoquímicos generados por este estudio han proporcionado información que permite establecer los patrones característicos de las manifestaciones submarinas y costeras de la zona de Bahía Concepción. Con base en estos resultados es posible definir las diferencias entre ellas y asociarlas con los procesos que predominan en unas y otras.

Las manifestaciones intermareales presentan un menor grado de mezcla con agua de mar y los valores isotópicos de δD y $\delta^{18}O$ de la manifestación intermareal ubicada en La Posada son muy cercanos a los valores que presenta el miembro final calculado por Prol-Ledesma et al. (2004). Por esta razón puede inferirse que el agua termal descargada por las manifestaciones intermareales es similar química e isotópicamente al miembro final calculado a partir de un modelo de mezcla simple entre el agua termal y el agua de mar (Fig. 5.3).

Para los fluidos hidrotermales intermareales de Bahía Concepción, los geotermómetros de SiO_2 , Li-Mg y Na-Li dan temperaturas de reservorio bajas comparadas con la temperatura de los otros geotermómetros (Tabla 5.10), el geotermómetro de Na-K-Ca es fuertemente afectado por la concentración de Mg. En el diagrama ternario de Na-K-Mg (Fig. 5.8), los fluidos hidrotermales se ubican en la zona de equilibrio parcial y se ubican entre las

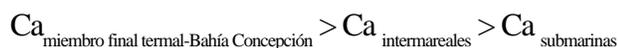
isolíneas de 80 y 100°C, lo cual puede ser debido al magnesio que proviene del agua de mar. El geotermómetro de Na-K indica temperaturas de reservorio calculadas de aproximadamente 215°C (promedio de las tres manifestaciones; ver tabla 5.10) y similar al que calcula Prol-Ledesma et al. (2004) para el miembro final termal de las manifestaciones submarinas.

El miembro final termal (Prol-Ledesma et al., 2004) tiene una componente meteórica local con el desplazamiento en la señal isotópica del oxígeno (*oxygen shift*) típico de sistemas hidrotermales (Ellis y Mahon, 1977). En cambio, los fluidos correspondientes a las manifestaciones submarinas sólo tienen aproximadamente el 40% del miembro final termal, y el resto corresponde a agua de mar (Prol-Ledesma et al., 2004). De acuerdo a los resultados del modelo geoquímico, el fluido intermareal tiene menos porcentaje de agua de mar (10%) que el que tienen las manifestaciones submarinas (35 a 60%).

Al comparar el resultado del modelo geoquímico de tres componentes (Villanueva et al., 2005) con el miembro final obtenido por el proceso de mezcla (Prol-Ledesma et al., 2004), se observa que las concentraciones de Cl y Ca del miembro final reportado por Prol-Ledesma et al. (2004) son más altas que las obtenidas con el modelo de mezcla de tres componentes. Por lo tanto, se propone que el miembro final que reporta Prol-Ledesma et al. (2004) debe haber pasado por procesos de mezcla con fluidos con salinidad mayor que el agua de mar (Villanueva et

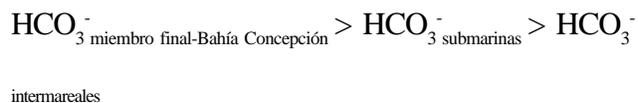
al., 2005). Recientemente se han obtenido datos de inclusiones fluidas (A. Rodríguez-Díaz, comunicación personal) que respaldan la conclusión del modelo. Estas inclusiones fluidas corresponden a vetas con depositación de óxidos de manganeso en la vecindad de las manifestaciones hidrotermales submarinas de Bahía Concepción. La salinidad de las inclusiones fluidas tiene un rango de 2.74 a 11.58% wt% NaCl eq.

El contenido de Ca en una manifestación hidrotermal varía porque va a depender del pH del fluido y de la concentración de HCO_3^- , así como de los procesos de ebullición, efervescencia y mezcla. Los procesos de ebullición o efervescencia provocan el aumento relativo en la concentración de Ca en el líquido, mientras que la dilución o mezcla pueden inducir tanto aumento como disminución en la concentración de Ca. El contenido de Ca en los fluidos termales de los diferentes tipos de manifestaciones en Bahía Concepción sigue el siguiente orden (Fig. 5.1A):



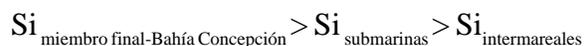
La cantidad de Ca está relacionada con la cantidad de bicarbonatos en solución, porque de acuerdo a las condiciones fisicoquímicas pueden precipitar juntos para formar carbonato de calcio. En las manifestaciones intermareales el contenido de HCO_3^- es igual o menor que en el agua de mar, mientras que en las manifestaciones submarinas se encuentra enriquecido (ver Tabla 5.3, Fig. 5.1C) (Prol-Ledesma et al., 2004) con respecto al agua de mar. El contenido de bicarbonatos en los fluidos termales de los diferentes

tipos de manifestaciones en Bahía Concepción sigue el siguiente orden (Fig. 5.1C):



El miembro final termal de Bahía Concepción es rico en Ca y bicarbonato comparado con la concentración de los fluidos descargados (Tabla 5.3). Una hipótesis que se propone es que durante el trayecto ascendente del fluido hidrotermal el Ca se estuvo depositando en forma de carbonatos. La depositación de calcita es más evidente en las descargas intermareales que en las submarinas (Canet et al., 2005a y 2005b). El contenido de bicarbonato es mayor en las descargas submarinas debido al proceso de mezcla con agua de mar.

El Si es otro elemento químico que se encuentra enriquecido en las manifestaciones hidrotermales submarinas e intermareales (Fig. 5.1B) respecto al contenido presente en el agua de mar. En general, su concentración es muy parecida para los dos tipos de manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, aunque puede diferenciarse una tendencia:



Mn, Fe, As y Ba (Figs. 5.1: F a I) se encuentran en mayor concentración en las descargas submarinas que en las intermareales. El contenido en estos elementos traza posiblemente se ve afectado por los minerales presentes alrededor de ambas descargas. La concentración de Ba, Mn y As disuelto es menor en la zona intermareal porque al momento de que el líquido terma se descarga, se depositan minerales

(barita y óxidos de Mn con As adsorbido al óxido) que contienen estos elementos alrededor de la descarga (Canet et al., 2005b). El manglar de Santispac es el que presenta fluidos con menor concentración de Mn, As y Ba. Una posible causa de las bajas concentraciones de estos elementos es que se estén depositando minerales que los contengan durante el ascenso o en la zona de la descarga.

En lo que respecta a la temperatura del reservorio estimada para las manifestaciones hidrotermales costeras, el geotermómetro de Na-K indica un valor de 215°C, el cual es comparable con la temperatura de 200°C, valor estimado para el miembro final termal de las descargas submarinas de Bahía Concepción (Prol-Ledesma et al., 2004).

De los resultados de la Tabla A4.1 (apéndice 4), se observa que las manifestaciones hidrotermales intermareales y submarinas no muestran diferencias significativas con base en la química de los fluidos y posiblemente tienen un origen común. Bajo este esquema, durante su ascenso, el miembro final termal habría seguido dos trayectorias diferentes. El fluido que se descarga en la zona marina interacciona con diferentes estratos sedimentarios de tal forma que se enriquece en HCO_3^- , Si, Mn, Fe, As, I y Hg, como lo concluyen Prol-Ledesma et al. (2004). En cambio, las manifestaciones hidrotermales descargadas en la zona intermareal tienen interacción con aguas meteóricas.

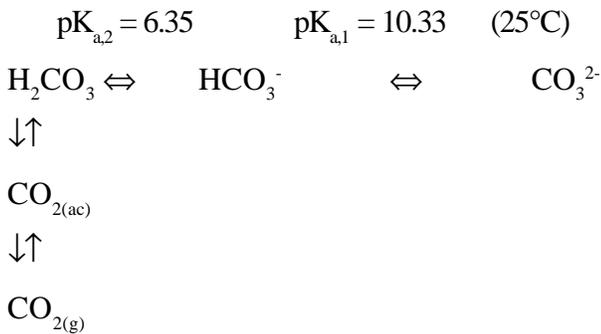
Deposición mineral .

a) Formación de la calcita

La depositación de la calcita se ve favorecida por varios procesos, entre ellos los más importantes son el aumento de la temperatura y la pérdida de CO_2 como resultado de fenómenos de ebullición o de efervescencia. La calcita presenta una solubilidad inversa, es decir a mayor temperatura menor es la solubilidad del carbonato de calcio. Si el fluido hidrotermal que originalmente estaba muy cerca de la saturación con calcita se sobresatura rápidamente al ocurrir un proceso de ebullición o efervescencia, se produce precipitación de carbonatos. Este proceso conlleva la pérdida de dióxido de carbono (CO_2), lo que provoca un aumento en el pH del fluido y una saturación de carbonatos.

Otro proceso de depositación por el cual se explica la formación de calcita es la mezcla del fluido hidrotermal submarino con agua de mar, descrito para los depósitos en la fosa de Okinawa (Glasby y Notsu, 2003). El pH del fluido hidrotermal que se descarga en esta zona es de 5.2 a 5.6 (el carbonato está en las formas químicas de H_2CO_3 y HCO_3^-), el cual se mezcla con agua de mar con pH = 8 y aproximadamente 80% de HCO_3^- y 20% de CO_3^{2-} . La mezcla provoca que al entrar en contacto el fluido hidrotermal del Canal de Okinawa rico en Ca y Mn con el agua de mar, precipiten CaCO_3 y MnCO_3 (Glasby y Notsu, 2003).

Los equilibrios químicos representados en las siguientes fórmulas explican el posible proceso por el que precipita la calcita.



Alrededor de las manifestaciones submarinas en Bahía Concepción no se observa calcita depositada, lo que hace suponer que el fluido no está sobresaturado en carbonato de calcio (Canet et al., 2005a y b) o que no existen las condiciones necesarias para que precipite la calcita disuelta. Por el contrario, en las manifestaciones intermareales se observan agregados detríticos cementados por calcita (Canet et al., 2006).

El índice de saturación de calcita obtenido para las manifestaciones intermareales se comparó con el calculado por Canet et al. (2005a) para las manifestaciones submarinas y una intermareal en la playa de Santispac.

Los resultados del modelo demuestran que de acuerdo a su composición química, los fluidos hidrotermales en las manifestaciones submarinas no alcanzan la sobresaturación en carbonato de calcio (CaCO_3). En cambio, las manifestaciones intermareales si se encuentran sobresaturadas en CaCO_3 , a excepción de la manifestación ubicada en la playa de Santispac (en este estudio con valor de pH del fluido de la descarga 6.2), la cual no muestra

depositación de minerales. En las descargas submarinas la especie dominante es el ácido carbónico, de acuerdo con el diagrama de abundancia de especies químicas del carbonato (Fig. 6.1) para el valor de pH de los fluidos, Esto se confirma con el análisis químico de los gases descargados, ya que el gas colectado en las manifestaciones submarinas se compone principalmente de CO_2 (44%) y N_2 (54%) (Forrest y Melwani, 2003).

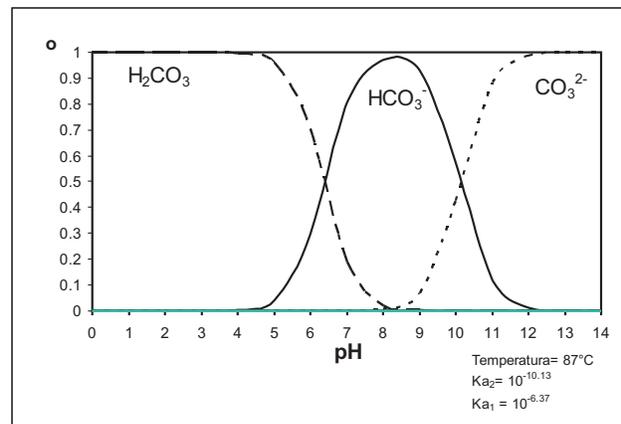


Figura 6.1 Diagrama de abundancia relativa para el sistema de carbonatos para las manifestaciones submarinas.

Para que ocurra la ebullición se requiere que la temperatura de descarga fuera mayor a 100°C , lo cual no ocurre. En cambio, durante la efervescencia se produce desgasificación sin precisar de un calentamiento adicional de los fluidos.

En las manifestaciones intermareales, es probable que el proceso dominante por el cual ocurre la depositación de calcita sea la mezcla con agua de mar. El Ca, que es más abundante en los fluidos hidrotermales de las manifestaciones intermareales que

en las submarinas, se mezcla con el bicarbonato del agua de mar y produce la precipitación autigénica de CaCO_3 .

b) Formación de la barita

La barita se forma frecuentemente como resultado de la mezcla de agua de mar (con sulfato disuelto) con agua termal (con Ba disuelto), según la reacción



El sulfato es un reactivo en exceso, de acuerdo al resultado de la concentración de sulfato que se requiere para que reaccione con el Ba presente en las manifestaciones hidrotermales y precipite la barita (BaSO_4). Por tanto, es más factible que se deposite la barita al mezclarse el fluido hidrotermal con agua de mar en las manifestaciones submarinas porque hay mayor cantidad de bario, que en las descargas intermareales. Tal y como lo describen Canet et al. (2005b), la depositación de la barita en algunas manifestaciones intermareales es un ejemplo de la formación autigénica de este mineral.

c) Formación de ópalo

En las manifestaciones intermareales se observa la depositación de ópalo. Se calculó que para que un fluido deposite ópalo-A, la concentración de silicio en el fluido a una temperatura de aproximadamente 75°C , debe ser de por lo menos 4.41 mmol/kg , por lo que el valor de la temperatura de un fluido en equilibrio con la sílice y que contenga esa concentración se puede

calcular usando el geotermómetro de cuarzo sin pérdida de vapor (Henley, 1984):

$$t \text{ (}^\circ\text{C)} = \frac{1309}{5.19 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$$

Este fluido en equilibrio con cuarzo presenta una temperatura en el reservorio de aproximadamente 206°C (Fig. 6.2).

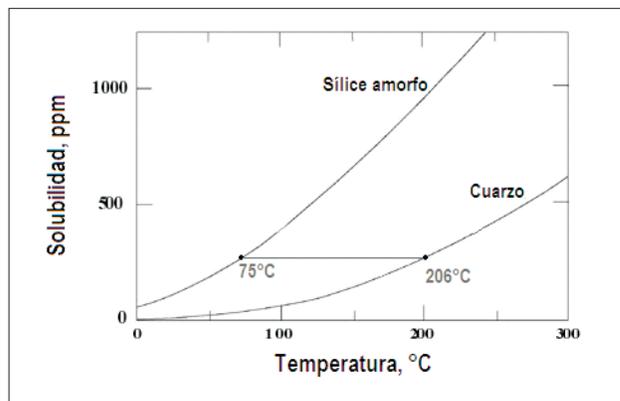


Figura 6.2 Solubilidad del cuarzo y de la sílice amorfa con respecto a la temperatura (Tomado de Rimstidt y Cole, 1983). En las gráficas se muestran los puntos que indican la temperatura calculada para el yacimiento (206°C) y la promedio de la descarga de los manantiales submarinos e intermareales (75°C).

En Bahía Concepción los fluidos intermareales están sobresaturados en cuarzo de acuerdo al cálculo del índice de saturación (Tabla 5.13) pero sin llegar a la saturación en ópalo. Sin embargo, la concentración de sílice en las descargas intermareales está muy por debajo de la necesaria para precipitar ópalo, del orden de 1.6 a 2.4 mmol/kg de Si. Las manifestaciones submarinas tienen un índice de saturación de ópalo un poco más alto que las intermareales; sin embargo, no se observa depositación de ópalo en la zona submarina, ya que la descarga difusa impide que se forme la suspensión de sílice coloidal, siendo más rápida la

velocidad de disolución que la de precipitación. En las descargas intermareales, el proceso de enfriamiento produce la precipitación del ópalo. Aunque las descargas intermareales no llegan a estar saturadas en ópalo, puede ocurrir que procesos bióticos favorezcan la precipitación. Hay tres pasos principales para la formación de aglomerados silíceos (Rimstidt y Cole, 1983). El primero es la interacción del fluido hidrotermal con la roca dando como resultado el ascenso a la superficie de un fluido sobresaturado con sílice amorfa. Segundo, las partículas de sílice amorfa se aglomeran para producir una suspensión coloidal (proceso de nucleación). Esta etapa puede ser catalizada por diatomeas (Rimstidt y Cole, 1983; Renaut y Owen, 1988), hidróxido de hierro (III), hidróxidos de manganeso o carbonatos (Rimstidt y Cole, 1983). Y tercero, estas partículas de sílice son cementadas para formar un aglomerado. En las manifestaciones intermareales de Bahía Concepción, a pesar de que no se alcanza la saturación de ópalo, la aglomeración de partículas suspendidas se ve favorecida porque no hay una turbulencia o un flujo cerca de la descarga, dando oportunidad a la formación de la suspensión coloidal mediada por diatomeas que son abundantes en la zona de manifestaciones intermareales (Canet et al., 2005a). La depositación en Bahía Concepción es lenta pero las condiciones para la misma (tales como la temperatura, contenido de silicio y la existencia de un núcleo de silicio como las diatomeas) son favorables. Hacia el sur de Bahía Concepción se reportó un

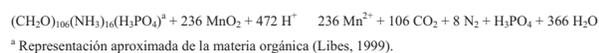
depósito de ópalo formado en un manglar por la posible descarga de fluidos hidrotermales (Ledesma-Vázquez et al., 1997). Este proceso se ha observado en un sistema hidrotermal activo que descarga en una zona de manglar (muestra MAN-1).

d) Formación de óxidos de hierro y manganeso

Mn, Fe y As son elementos aportados por la actividad hidrotermal costera y la concentración de estos elementos es mayor que en el agua de mar en los dos tipos de manifestaciones de Bahía Concepción (Prol-Ledesma et al., 2004; y tablas 5.4 y 5.5B).

El Mn es un elemento que puede ser encontrado en el agua de mar en una concentración de 0.002 $\mu\text{mol/kg}$ (Libes, 1992) y es resultado de la removilización diagenética en la columna sedimentaria. Es decir, las reacciones de oxidación de la materia orgánica en el sedimento (proceso de diagenésis), que ocurren en los 5 cm más cercanos a la superficie del sedimento en zonas costeras por la rápida depositación de la materia orgánica, producen la reducción de los óxidos de manganeso según

El Mn es el segundo metal de transición más abundante después del Fe en algunas descargas hidrotermales (Tabla 6.1). En la Tabla 6.1 se comparan



las concentraciones de Fe y Mn en Bahía Concepción con las reportadas para: (1) algunas manifestaciones hidrotermales submarinas profundas, donde se han

reportado depósitos de óxidos de Fe y Mn (Rona, 1988; Rona y Scott, 1993), (2) una manifestación hidrotermal somera en Tutum Bay, Papúa - Nueva Guinea, donde hay depósitos de oxihidróxidos de Fe (Pichler y Veizer, 1999). Por ejemplo, existen concentraciones mucho mayores de hierro y manganeso disuelto con respecto al agua de mar (la concentración de Fe y Mn en agua de mar es menor a 0.001 μmol/kg; Von Damm, 1990) en las descargas de las manifestaciones hidrotermales de mar profundo (Von Damm, 1990, 2000) (Tabla 6.1). Rona (1988) y Rona y Scott (1993) han compilado la mineralización hidrotermal de mar profundo en más de 100 localidades, encontrando depósitos de óxidos de Fe y Mn, entre otros.

En las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, la relación Mn/Fe (Tabla 6.1) es alta, siendo mayor en las descargas intermareales que en las submarinas. Esta diferencia en la relación de Mn/Fe se refleja en los minerales precipitados en ambas descargas de Bahía Concepción, habiendo cortezas

de óxido de Mn en las descargas intermareales y oxihidróxidos de Fe en las descargas submarinas (Canet et al., 2005b). En las manifestaciones hidrotermales del área de estudio existen condiciones para que se depositen óxidos de Mn, ya que el agua termal está enriquecida en este elemento. Una evidencia de ello son los depósitos minerales fósiles de manganeso como los que se encuentran en la mina “El Gavilán” en la Península de Concepción, Baja California Sur (Rodríguez-Díaz, 2004; Camprubí et al., 2007) (ver capítulo 2).

De los diagramas de estabilidad del manganeso (Fig. 5.11), se observa que las condiciones para que se forme el óxido de manganeso deben ser muy oxidantes o valores de pH ≥ 7.5 aproximadamente. La oxidación de Mn (II) a Mn (IV) es espontánea, desde un punto de vista termodinámico:

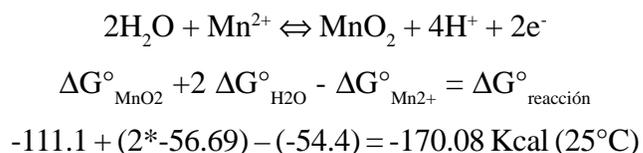


Tabla 6.1 Concentración de hierro y manganeso en diferentes manifestaciones hidrotermales y la relación Mn/Fe. Se observa que los fluidos de Bahía Concepción presentan la concentración más alta de las ventilas someras y una relación Mn/Fe similar a la de las ventilas profundas.

Localización	Tipo de manifestación	Mn (mol/Kg)	Fe (mol/Kg)	Mn/Fe	Referencias
21°N	Submarina profunda de	878 – 1002	750 - 2429	0.4 a 1.2	Von Damm, 1990
Sur de Juan de Fuca	alta temperatura (aprox.	2611 - 4480	10 349 – 18 739	0.2 a 0.3	
Cuenca de Guaymas	350°C)	128-236	17 - 180	1.3 a 8.7	
Tutum Bay, Papua Nueva Guinea	Submarina somera	6.1 - 8.7	17 – 30	0.3 y 0.4	Pichler et al., 1999b
	Costeras	0.03 y 0.04	0.3 y 0.4	0.1 y 0.08	
Bahía Concepción	Submarina somera	43.14- 64.80	33 – 41	1.3 a 1.6	Prol Ledesma et al., 2004
	intermareales	2 – 50.97	0.4 – 19.9	2.2 a 6.0	Este trabajo

Las condiciones de pH y potencial redox necesarias para la formación de los óxidos de Mn no se presentan en las descargas. De acuerdo a los resultados de la especiación del manganeso disuelto, más del 81% se encuentra como Mn^{2+} (Tabla 5.14), por lo tanto la oxidación debe ocurrir en el momento en que el fluido es descargado.

La forma en que pudiera aumentar de valor de pH y potencial redox al momento de la descarga, es mezclando el fluido hidrotermal con agua de mar. Se tiene documentado que los fluidos descargados del canal de Okinawa en la manifestación hidrotermal llamada CLAM al mezclarse con agua de mar, depositan rodocrosita ($MnCO_3$) (Glasby y Notsu, 2003) a una profundidad de 1392 m. Esto se explica en la Figura 5.11 pues, de acuerdo al valor de pH y potencial redox del agua de mar, el Mn se encuentra en equilibrio con la rodocrosita ($MnCO_3$) y hausmanita (Mn_3O_4).

Las condiciones para que se formen los óxidos de Mn deben ser muy oxidantes, lo que pudiera ocurrir en las manifestaciones intermareales ya que están descubiertas cuando la marea baja. Sin embargo, para llegar a tales condiciones la oxidación del Mn (II) a MnO_2 en las manifestaciones intermareales puede ser mediada por microorganismos para acelerar o favorecer la depositación de estos minerales en las descargas, y no sólo por procesos puramente fisicoquímicos, según:



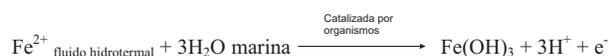
Por otro lado, una vez formados los óxidos de Mn poco cristalinos, éstos tienen una alta capacidad de retener elementos traza debido a su gran área superficial (del orden de cientos de m^2/g) y a su gran capacidad de intercambio catiónico (CEC por sus siglas en inglés= 150 meq/100 g) (Hall, 1998).

Con respecto al Fe, en la Tabla 6.1 se comparan las manifestaciones submarinas de Bahía Concepción con las de Tutum Bay, ambas con depositación de oxihidróxidos de Fe. En las manifestaciones hidrotermales de Tutum Bay hay formación de cortezas microcristalinas de oxihidróxidos de Fe sobre sustratos de coral muerto y fragmentos de roca (Pichler y Dix, 1996; Pichler y Veizer, 1999; Pichler et al., 1999a, b; Price y Pichler, 2005), las cuales presentan características similares a las de Bahía Concepción (profundidad, temperatura de descarga, composición química de los gases y origen), y la relación Mn/Fe en los fluidos descargados es de aproximadamente 0.3 (Tabla 6.1).

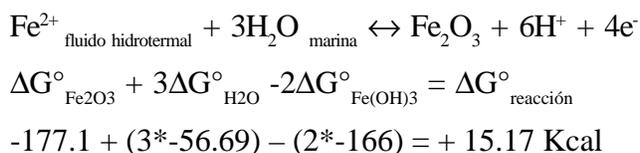
La precipitación directa de los oxihidróxidos de Fe puede ocurrir al mezclarse el fluido hidrotermal (portador de Fe^{2+}) con agua de mar, la cual tiene un pH alcalino, es oxigenada y con una temperatura menor a la de la descarga ($25^\circ C$). Durante esta mezcla, ocurre la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} y su posterior precipitación como oxihidróxido (Alt, 1988; Puteanus et al., 1991; Pichler y Veizer, 1999).

El hierro disuelto que proviene de las descargas submarinas se encuentra principalmente como Fe (II) (Tabla 5.14), formando complejos clorurados (69%), posiblemente por la mezcla con agua de mar. Mientras que en las descargas intermareales, la especie química del hierro es Fe²⁺ en un porcentaje del 44 al 66%.

Del diagrama de estabilidad para cada una de las descargas submarinas (Fig. 5.12), se observa que de acuerdo al valor de pH del fluido descargado, el hierro al mezclarse con agua de mar podría dar lugar a la formación de hematites (Fe₂O₃), sin antes pasar por la rápida precipitación del oxihidróxido de hierro:



Calculando la energía libre de formación a 25°C de la reacción de formación de hematites:



Por tanto, la formación de una especie cristalina como hematites en las descargas hidrotermales a partir de un oxihidróxido de hierro no es espontánea. Es por esta razón que predomina la estructura amorfa del Fe (III) depositado alrededor de las manifestaciones intermareales. Este óxido de hierro amorfo (Fe (OH)₃.nH₂O) es químicamente más reactivo que las formas pseudocristalinas y cristalinas del hierro (Bowell, 1994), y por tanto tiene gran capacidad para retener metales traza en su superficie (Herbel y Fendorf, 2006).

Alrededor de las descargas submarinas, hay capas de oxihidróxidos de hierro, compuestas de ferrihidrita (Fe₂O₃·9H₂O) acompañada en menor proporción de cinabrio (HgS) y pirita (FeS₂) (Canet et al., 2005a). Estos autores sugieren que la depositación de oxihidróxidos de hierro es mediada por microorganismos con base en las texturas observadas en el mineral.

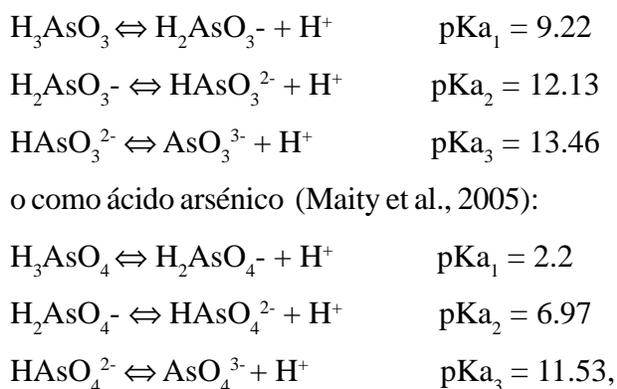
e) Presencia de As adsorbido en los minerales depositados en las manifestaciones intermareales y submarinas de Bahía Concepción.

El As, en su forma disuelta, es un elemento que se encuentra en concentraciones mayores con respecto al agua de mar tanto en las manifestaciones hidrotermales submarinas como en las intermareales de Bahía Concepción (Tabla 5.4). También se ha encontrado As adsorbido en los óxidos de Mn (manifestaciones intermareales) y en oxihidróxidos de Fe (manifestaciones submarinas) (Canet et al., 2005a). Prol-Ledesma et al. (2004) calculan que la concentración de As que proviene del miembro final termal de las manifestaciones submarinas antes de mezclarse con agua de mar es de 26.9 μmol/kg.

La concentración del As total que se encuentra en las descargas hidrotermales de Bahía Concepción es alta, considerando la Norma Oficial Mexicana, (NOM-127-SSA1-1994) para agua potable. Esta organización mexicana propone un límite permisible¹ de 0.66 μmol/kg (0.05 ppm) y organismos internacionales como la USEPA (2002) y WHO

(2001) proponen un valor de 0.14 $\mu\text{mol/kg}$ (0.01 ppm).

Sin embargo, la concentración total de un elemento dentro de un ecosistema no necesariamente implica la toxicidad de este elemento, lo cual también depende de la biodisponibilidad de dicho elemento. El término biodisponibilidad está en función de la abundancia y la forma química en la que se encuentra el elemento químico dentro del ecosistema. Así por ejemplo, el arsénico se encuentra en dos estados de oxidación predominantes As (III) y As (V) en ambientes superficiales y sub-superficiales. En solución, el arsénico existe como ácido arsenioso (Maity et al., 2005):



El As (III) es más tóxico y más móvil que As (V). Por tanto, el valor del potencial redox del sistema es la variable fisicoquímica importante que controlará la biodisponibilidad del arsénico en un ambiente acuoso.

La concentración de arsénico disuelto en algunas manifestaciones hidrotermales someras (Tabla 6.2),

Tabla 6.2 Comparación de las concentraciones de arsénico ($\mu\text{mol/kg}$) en manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, con otras de características similares a las presentadas en este trabajo. BC1, BC4 y BC6 son manifestaciones submarinas. LP1 y SAN1 corresponden a manifestaciones intermareales, y MAN-1 a la manifestación en la zona del manglar. También se presenta el resultado de la especiación química del arsénico total disuelto en Bahía Concepción, realizada por modelación geoquímica (5a Columna). McCarthy et al. (2005) y Pichler et al. (1999) realizan la especiación química mediante técnicas analíticas. El resto de la concentración de As total, corresponde al As (V).

<i>Manifestaciones hidrotermales someras</i>	<i>Muestra</i>	<i>Observaciones</i>	<i>As total</i>	<i>As (III)</i>
Bahía Concepción, Baja California Sur, México	BC1	Arsénico adsorbido a oxihidróxidos de Fe depositados	10.41	10.37 (99.6%)
	BC4		6.14	6.10 (99.5%)
	BC6		9.34	9.30 (99.6%)
	LP1	Arsénico adsorbido a óxidos de Mn (Canet et al., 2005)	4.81	4.77 (99.2%)
	SAN1		3.60	3.58 (99.5%)
	MAN1		2.00	1.97 (98.6%)
Tres Vírgenes, Baja California Sur	Manifestación continental	No hay datos	10.41	No hay datos
Champagne, Dominica, Antillas Menores (McCarthy et al., 2005)	Submarinas	Arsénico adsorbido a oxihidróxidos de Fe depositados	0.24 – 1.08	55 a 100%
	Intermareales		1.21	96.7%
Tutum Bay, Isla Ambitle, Papua Nueva Guinea (Pichler et al., 1999a, b)	Submarinas	Arsénico adsorbido a oxihidróxidos de Fe depositados	9.2-11.8	95%

como las ubicadas en Papúa - Nueva Guinea (Pichler et al., 1999a, b) y en las Antillas Menores (McCarthy et al., 2005) rebasa la establecida por algunas organizaciones internacionales. En estas mismas manifestaciones hidrotermales someras se tiene reportado As adsorbido en oxihidróxidos de Fe (Tabla 5.14), como en Bahía Concepción.

Los datos que se presentan en este estudio y los reportados por Prol-Ledesma et al. (2004) son los primeros trabajos en reportar altas concentraciones de As en manifestaciones hidrotermales submarinas someras en Baja California. Se tienen pocos datos de concentraciones de As en manifestaciones alrededor de Bahía Concepción. Sólo se tiene reportado la concentración de As para un manantial continental de tipo sulfatado llamado El Azufre en la zona geotérmica de Tres Vírgenes (Portugal et al., 2000). Debido a que esta zona está localizada a unos 100 km hacia el NO de Bahía Concepción no se puede concluir que el As en las manifestaciones hidrotermales en ésta tenga alguna relación con el de Tres Vírgenes.

En todas las descargas hidrotermales de Bahía Concepción, el 98% de la concentración de arsénico total se encuentra como As (III) (Tabla 6.2). La especie química del As (III) existente al momento de descargarse es el ácido arsenioso (H_3AsO_3) en su forma no disociada, pues el pH del fluido es menor a 9.2 (Fig. 5.13).

Dado que en las manifestaciones submarinas existen condiciones reductoras (Prol-Ledesma et al., 2004) y que el As se encuentra en su mayor parte en

su forma reducida (As (III)), se propone un posible rango de potencial redox de los fluidos descargados entre 0.05 y -0.125 V. Si el valor de potencial redox de la solución es muy bajo y si hay presente azufre reducido (S^{2-}), los sulfuros de As pueden precipitar, disminuyendo de esta forma la concentración de As en solución (Bowell, 1994).

Una vez que el fluido rico en As (III) es transportado hacia la interfase agua-sedimento, el arsénico es retenido principalmente por los minerales que se forman cuando el Fe y Mn son oxidados (Fig. 6.3) para producir oxihidróxidos de Fe (manifestaciones submarinas) y óxidos de Mn (manifestaciones intermareales).

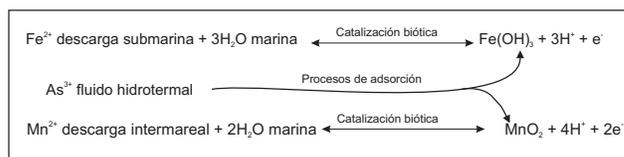


Figura 6.3 Proceso químico por el cual se explica la adsorción del arsénico en los minerales de oxihidróxidos de Fe (manifestaciones submarinas) y óxidos de Mn (manifestaciones intermareales) que ocurre en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción. El As (III) descargado por la actividad termal, es retenido por los

El papel que juegan los óxidos de Mn y Fe como “barredores” (*scavengers*) del As depende de: (1) las condiciones óxido-reductoras, (2) el grado de cristalinidad de los óxidos y por tanto de su reactividad, (3) su relativa abundancia, (4) la presencia de materia orgánica con la que pudiera competir por adsorber el As (Hall, 1998). Todas estas condiciones se cumplen para la adsorción del As en los oxihidróxidos y óxidos

de Fe y Mn depositados en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción.

Canet et al. (2005) realizaron el análisis químico de roca total a muestras de óxido de Mn de las manifestaciones intermareales, que presentan altas concentraciones de As (962-5112 ppm). El As adsorbido en el sedimento puede estar en la forma fácilmente extraíble (Tessier et al., 1979), el cual podría representar una forma más fácilmente disponible para comunidades bénticas (Yoo et al., 2004).

6.2 MANIFESTACIONES HIDROTERMALES DE PUNTA MITA, NAYARIT

El origen de las manifestaciones submarinas de Punta Mita es una recarga de agua meteórica ubicada en las montañas alrededor de la zona de estudio, la cual es calentada por la circulación a profundidad creando corrientes de convección y se mezcla con agua de mar antes de ser descargada.

De acuerdo al contenido relativo de Na, K y Mg, los fluidos hidrotermales descargados en las manifestaciones submarinas de Punta Mita, están en equilibrio parcial con la roca (Fig. 5.9). Sólo la muestra SUB-5 se encuentra en la zona de aguas maduras y da una idea de la temperatura de reservorio estimada entre 180 y 200°C, de acuerdo a las isóneas del diagrama ternario de Giggenbach (1988). Con el geotermómetro de SiO₂ se obtienen temperaturas bajas y son más bien parecidas a la temperatura de descarga

(85°). La temperatura obtenida con el geotermómetro de Na-Li es baja comparada con los otros geotermómetros (excepto el de SiO₂) y da una idea de la temperatura somera. Los geotermómetros de Na-K y Na-K-Ca presentan temperaturas de reservorio similares y la temperatura calculada para el miembro final con estos geotermómetros da un valor de aproximadamente 152°C, el cual podría acercarse más al valor real. El agua del manantial frío se ubica en la zona de aguas que no han alcanzado el equilibrio con la roca y sólo muestra la disolución de la roca.

La actividad hidrotermal en Punta Mita esta aportando Ca, Mn y B de forma constante (Fig. 5.2) en los tres muestreos presentados en este trabajo, no siendo así para el Si y Ba. El fluido hidrotermal aporta un fluido saturado en cuarzo (Fig. 5.10), pero la concentración de silicio no es suficiente para que se llegue a depositar sílice amorfa. El Ba es el elemento que muestra un comportamiento temporal de acuerdo a las concentraciones en las descargas hidrotermales (Fig. 5.2B) y al índice de saturación calculado (Fig. 5.10). Esta variación temporal también es observada en la mineralogía de muestras obtenidas alrededor de la descarga hidrotermal de Punta Mita, donde se deposita calcita, y en los intersticios se deposita barita (Fig. 6.4).

En el gráfico de índice de saturación (Fig. 5.10) también se observa una variación temporal en la depositación de calcita, la cual es inversamente proporcional a la saturación de barita en el fluido. Esta relación inversa en la depositación de calcita y barita

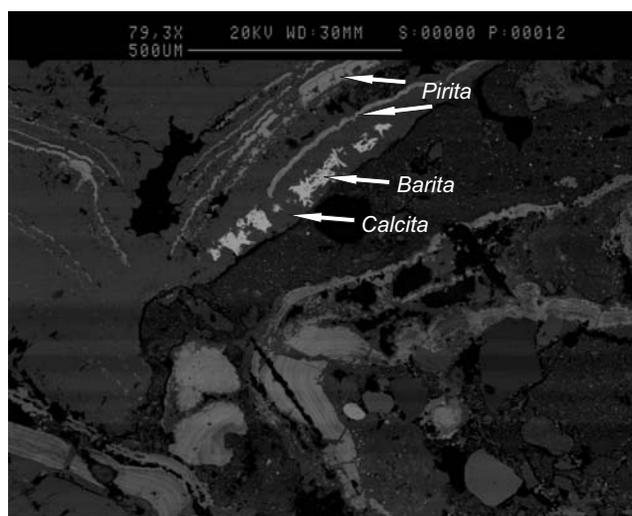
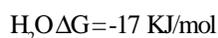
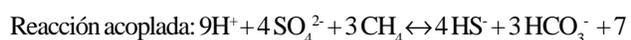
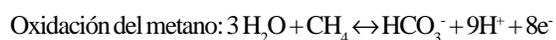
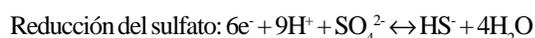
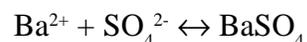


Figura 6.4 Cristales de barita, calcita y pirita depositados en la zona de descarga hidrotermal submarina de Punta Mita (El análisis petrográfico fue realizado por la Dra. Rosa Ma. Prol, usando un microscopio óptico y de barrido en el Serveis Científico-Tècnics en la Universidad de Barcelona).

puede tener una explicación en las reacciones que se llevan a cabo para la formación de la calcita en las descargas hidrotermales de Punta Mita. Trabajos anteriores demuestran que de acuerdo a la textura mineralógica y a los valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ (0 a -39 ‰) y $\delta^{34}\text{S}$ (-13.3 a -4.9 ‰) en la calcita y pirita respectivamente, estos minerales depositados en Punta Mita, se originan por la actividad bacteriana (Canet et al., 2003; Alfonso et al., 2005). Martens y Berner (1977) proponen que la formación de calcita a partir de la oxidación del metano esta acoplada con la reducción del sulfato para producir pirita, según:



Esta reacción, llamada oxidación anaerobia del metano (OAM), ocurre en la zona de reducción del sulfato la cual es aproximadamente a los 10 cm de profundidad en el sedimento marino y es mediada por organismos metanótrofos que usan el metano como fuente de energía y carbono (Kotelnikova, 2002). Debajo de esta profundidad, el metano es acumulado y alcanza la presión parcial suficiente para que escape como burbujas (Reeburgh and Heggie, 1977). El gas termal obtenido en las descargas de Punta Mita contiene aproximadamente 12% de metano (Prol-Ledesma et al., 2002). La OAM limita la cantidad de sulfato disponible para la formación de barita, según:



Como consecuencia la proporción de calcita es mayor que la barita como se muestra en la Figura 6.4. Los productos de reacción de la OAM aumentan el contenido de bicarbonato en el agua termal y al mezclarse con agua de mar, que tiene un valor pH de aproximadamente 8.3, provocan la saturación mineral de la calcita como se muestra en la Figura 5.10.

6.3 COMPARACIÓN Y MODELO CONCEPTUAL DE LAS MANIFESTACIONES HIDROTERMALES DE BAHÍA CONCEPCIÓN Y PUNTA MITA

En este trabajo se presentaron dos sistemas hidrotermales costeros: Bahía Concepción y Punta Mita. Ambos sistemas están relacionados con procesos de tectónica extensional y con un gradiente geotérmico

anómalo, y en ningún caso se presenta relación con actividad volcánica (Canet y Prol-Ledesma, 2006).

Los fluidos hidrotermales de Bahía Concepción y Punta Mita se generan por una recarga de agua meteórica que es calentada por el gradiente geotérmico y asciende por medio de fallas para ser descargada en forma submarina e intermareal (Fig. 6.5 y 6.6). Esta agua meteórica calentada, que llamaremos fluido hidrotermal se mezcla con agua de mar antes de ser descargada. En las manifestaciones submarinas, esta mezcla se presenta en mayor proporción que en las manifestaciones intermareales. Además en las manifestaciones submarinas se puede definir la composición del fluido hidrotermal (miembro final termal) antes de mezclarse con agua de mar, mediante un modelo de mezcla. En cambio para las manifestaciones intermareales no se puede definir la composición del miembro final termal porque la mezcla con agua de mar está limitada por la marea, además que ocurren otros procesos como evaporación del agua de mar que se estanca en el lugar de la manifestación intermareal. El fluido hidrotermal de las zonas costeras (manglar e intermareal) presentan una composición isotópica muy parecida al miembro final termal. Se calculó que el porcentaje de agua termal en las descargas intermareales y en el manglar el cual es mayor del 90%, y el resto es de agua de mar (Villanueva et al., 2005).

En ambos sistemas hidrotermales, el agua termal se encuentra enriquecida en Ca, Si, Li, Sr, Mn, Fe, Ba y B con respecto al agua de mar. La temperatura

calculada para el reservorio usando geotermómetros catiónicos, para los sistemas hidrotermales de Bahía Concepción es más alta (aprox. 215°C) que para Punta Mita (aprox. 160°C).

La diferencia entre ambos sistemas hidrotermales, es que en Punta Mita el ambiente es más reductor que en Bahía Concepción porque los gases descargados en las manifestaciones de la primera zona son principalmente N_2 y CH_4 , mientras que para la segunda zona de estudio, el gas termal está compuesto en proporciones similares de CO_2 y N_2 .

La mineralización en ambas zonas es diferente, en la zona intermareal de Bahía Concepción hay depositación de calcita, ópalo, barita y óxidos de manganeso con As adsorbido. Mientras que en Bahía Concepción hay formación de costras de oxihidróxidos de hierro con arsénico adsorbido, en Punta Mita hay depositación de calcita, pirita y barita principalmente, y en menor proporción sulfuros de talio y cinabrio. Esto indica que los procesos geoquímicos que ocurren en las dos zonas de estudio son diferentes. La depositación de calcita y barita en Bahía Concepción se forma como resultado de la mezcla del agua termal con agua de mar, mientras que en Punta Mita la depositación de estos minerales ocurre de forma alternada mediante un proceso de oxidación anaerobia del metano, la cual es mediada por organismos.

Los procesos observados en las manifestaciones hidrotermales en las dos zonas de estudio tienen aspectos de importancia para los ecosistemas locales. El metano (CH_4) es uno de los gases causantes del

efecto de invernadero que trae como consecuencia el calentamiento global terrestre sin embargo, en Punta Mita la formación de calcita a partir de metano representa una limitante para que este gas escape a la atmósfera. En Bahía Concepción, la presencia de arsénico disuelto en las descargas hidrotermales representa un aporte de este metal tóxico, ya que la forma química que se descarga en mayor proporción es como As(III). Sin embargo, en Bahía Concepción, la depositación de óxidos de Mn y oxihidróxidos de Fe representa una forma de retener el arsénico disuelto, la cual es catalizada por la actividad bacteriana.

¹ La definición de límite permisible según la NOM-127-SSA1-1994: concentración o contenido máximo o intervalo de valores de un componente que garantiza que el agua será agradable a los sentidos y no causará efectos nocivos a la salud del consumidor

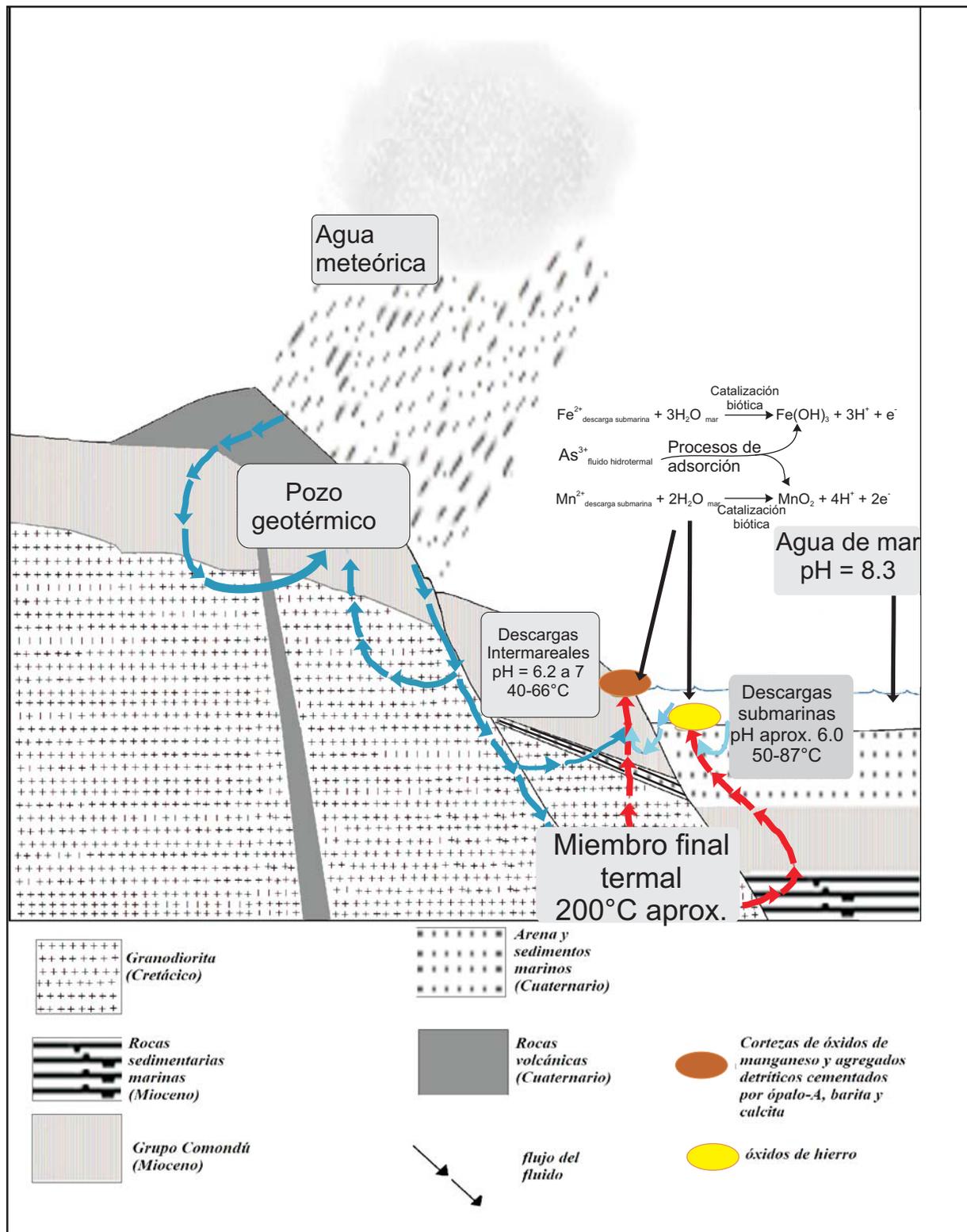


Figura 6.5 Modelo conceptual de la actividad hidrotermal en Bahía Concepción. El agua meteórica que penetra al subsuelo es calentada por gradiente geotérmico, mezclándose con el miembro final termal, el cual dará origen a las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción. Las descargas intermareales y el manglar se originan por la mezcla del miembro final termal con agua de mar. Los minerales depositados son producto a la composición química del fluido y las condiciones de depositación (pH, potencial redox, contacto con agua de mar y localización).

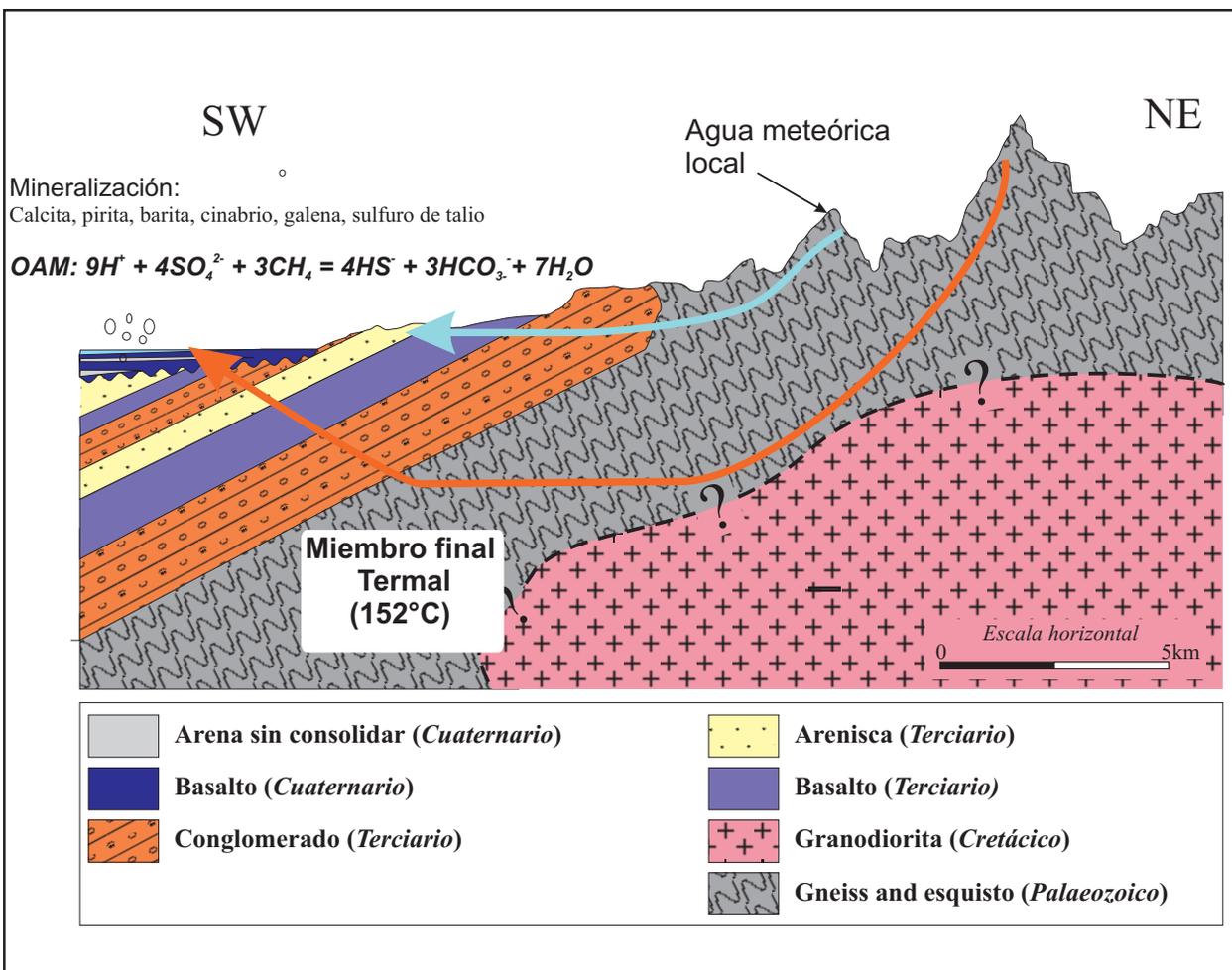


Figura 6.6 Modelo conceptual de la actividad hidrotermal en Punta Mita. La flecha azul representa la recarga de agua meteórica que interacciona con la roca y se descarga para formar un manantial costero frío (25°). Esta agua meteórica sigue una trayectoria de descarga hacia el fondo marino (15 m de profundidad). El fluido hidrotermal descargado aporta agua y gas termal. El proceso principal de mineralización de calcita y piritita es la oxidación anaerobia del metano que está representada en el esquema.

BAHÍA CONCEPCIÓN

- Las aguas de las manifestaciones intermareales y del manglar de Bahía Concepción son sódico-cloruradas. Presentan un pH neutro a la temperatura de descarga y son salobres.

- La temperatura del reservorio calculada para las manifestaciones intermareales y el manglar usando el geotermómetro de Na-K (Fournier, 1979) es de 215°C en promedio. El geotermómetro de Na-Li permite estimar que la temperatura del fluido previa a su descarga es de 132°C aproximadamente.

- De acuerdo a la composición isotópica y química del agua, las manifestaciones hidrotermales descargan agua de origen meteórico que es calentada al introducirse al subsuelo y antes de ser descargado se mezcla en diferentes proporciones con agua de mar en la zona intermareal y en la zona submarina.

- Las manifestaciones de la zona intermareal y del manglar, se encuentran enriquecidas con respecto al agua de mar en Ca, Si, Li, Sr, B, Mn, Fe, Ba y As.

- La precipitación de calcita en las manifestaciones intermareales se debe a la mezcla del fluido hidrotermal descargado con agua de mar.

- La presencia del CO₂ liberado en las manifestaciones submarinas puede deberse a procesos de efervescencia en profundidad, donde la presión hidrostática es menor y la liberación de estos gases es casi espontánea sin necesidad de ebullición.

- La barita se deposita en las manifestaciones intermareales por mezcla de los fluidos de descarga

con agua de mar. En las manifestaciones submarinas no hay depositación superficial de barita por el flujo difuso de las descargas

- El ópalo-A presente alrededor de las descargas hidrotermales puede ser debido a enfriamiento y favorecido por la presencia de diatomeas, que forman un sustrato que favorece la precipitación de la sílice.

- No hay una explicación con base a las condiciones de pH y potencial redox para que se formen los óxidos de manganeso observados alrededor de las descargas intermareales a pesar de las altas concentraciones de manganeso en la descarga (principalmente en su forma reducida, Mn (II)). Sin embargo, su depositación puede atribuirse a procesos biogeoquímicos.

- El hierro se encuentra en el fluido hidrotermal en su forma reducida Fe (II). Al ocurrir el proceso de mezcla con agua de mar, el hierro se oxida a Fe (III) y precipita rápidamente en forma de oxihidróxidos de Fe. La formación de las cubiertas de oxihidróxidos de Fe en las manifestaciones submarinas puede ser catalizadas por organismos, según evidencias texturales (Canet et al., 2005b).

- A un pH neutro y valores de potencial redox entre 0.05 V y -0.125 V la forma de As (III) predomina sobre As(II). Una vez que el fluido rico en As (III) es transportado hacia la interfase agua-sedimento, el arsénico es fuertemente retenido por los minerales que se forman cuando el Fe y Mn son oxidados para producir oxihidróxidos de hierro

(manifestaciones submarinas) y óxidos de manganeso (manifestaciones intermareales).

- El proceso por el cual se forman óxidos de Mn y oxihidróxidos de Fe puede ser mineralización inducida biológicamente (BIM). Mediante este proceso se forman minerales poco cristalizados o amorfos, como los minerales que se presentan en Bahía Concepción. En el momento de formarse este tipo de minerales, la adsorción de As es favorable.

- De acuerdo a los resultados de la prueba estadística ANOVA, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre las manifestaciones submarinas, intermareales y el manglar en cuanto a la química del fluido descargado. La diferencia es en los procesos que se llevan a cabo en los fluidos antes de ser descargados.

Para completar el estudio de los procesos geoquímicos en Bahía Concepción, se recomienda los siguientes puntos:

- Por la importancia de poder inferir las especies químicas dominantes, se recomienda proponer un método sistemático para la determinación del potencial redox en las descargas.
- Se recomienda hacer un núcleo cerca de las descargas submarinas para estudiar la precipitación de estos minerales en el conducto de la descarga.
- Se sugiere hacer modelos geoquímicos considerando el papel que juegan los microorganismos

en la formación de depósitos de manganeso y hierro en las manifestaciones intermareales.

- Para evaluar la biodisponibilidad del As en las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción, se sugiere que se realice una extracción selectiva de As en las diferentes fases en las que pudiera estar adsorbido en el sedimento para evaluar el potencial de riesgo ambiental de la descarga de los manantiales hidrotermales a la comunidad biológica de la zona.

- se propone realizar un muestreo en la zona de manglar para determinar con precisión la concentración de sulfuros, el potencial redox y las formas minerales en que se esté depositando el As.

PUNTA MITA

- Las aguas de las manifestaciones submarinas de Punta Mita son sódico-cloruradas. Presentan un pH neutro a la temperatura de descarga y son salobres.

- El origen de las manifestaciones submarinas de Punta Mita es una recarga de agua meteórica ubicada en las montañas alrededor de la zona de estudio, la cual es calentada por la circulación a profundidad creando corrientes de convección, formando así el miembro final termal. Este fluido termal se mezcla con agua de mar antes de ser descargada.

- Se determinó la composición química del fluido termal de la descarga submarina de Punta Mita mediante un modelo de mezcla lineal entre el agua de mar y el fluido termal. Esto se realiza utilizando al

magnesio como trazador de la mezcla con agua de mar. El uso de este modelo se justifica con base a experimentos que señalan que el magnesio se deposita a temperaturas $\geq 150^{\circ}\text{C}$ y que el mayor aporte de este elemento es por la mezcla con agua de mar. La aplicación de este modelo se validó estadísticamente usando la prueba “t” de student.

- El modelo de mezcla lineal entre agua de mar y el fluido hidrotermal señala que en las manifestaciones submarinas de Punta Mita aumenta la concentración de Ca, Si, Mn, Ba y B, los cuales son aportados por la actividad hidrotermal. Aproximadamente el 60% de la concentración de Mn y Ba es explicado por la presencia de actividad hidrotermal.

- La temperatura calculada del reservorio es de aproximadamente 152°C utilizando el geotermómetro

de Na-K (Fournier, 1979) aplicado al miembro final termal.

- La saturación de calcita y barita presenta una variación temporal, de acuerdo con las concentraciones químicas observadas durante las tres etapas de muestreo.

Para completar el estudio de la interacción agua-roca que da origen a los fluidos hidrotermales descargados en Punta Mita, se sugiere hacer un modelo donde reaccione agua meteórica con una roca de composición conocida de acuerdo a la litología del lugar y compararla con la composición del fluido hidrotermal antes de mezclarse con agua de mar. A este modelo se le llama modelo de balance de masa inverso.

APÉNDICE A

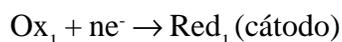
MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS

A.1 POTENCIOMETRÍA

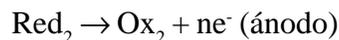
La potenciometría es el principio básico para la determinación del valor de pH y potencial redox en una disolución. Consiste en la medida de una diferencia de potencial que se produce cuando hay intercambio de electrones entre dos semirreacciones. Las reacciones en que se transfieren electrones de un átomo, ión o molécula a otro se llaman reacciones de **oxidación-reducción** o **redox**. La **oxidación** es el proceso en que un átomo, ión o molécula pierde uno o más electrones; la **reducción** implica la ganancia de electrones por parte de un átomo, ión o molécula.

La oxidación y reducción siempre se realizan de forma simultánea. Es decir, debe existir una especie que acepte los electrones que provienen de una reacción de oxidación para reducirse, y otra especie que done electrones para oxidarse. Dicho de otra forma, Un **reductor (Red)** es un donador de electrones y un **oxidante (Ox)** es un aceptor de electrones:

Reacción de reducción:



Reacción de oxidación:



Cada semirreacción está caracterizada por un cierto potencial de semicélula o de electrodo, que representa la tendencia del metal a oxidarse o a reducirse. El potencial del electrodo no puede medirse

de forma directa. Se tienen que conectar dos semiceldas para medir la diferencia de potencial (ΔE) de la celda galvánica. Ambas semiceldas están conectadas eléctricamente mediante un conductor (alambre) y el circuito se completa por un puente salino, que contiene una disolución conductora como cloruro potásico. La reacción de reducción ocurre en el cátodo y la reacción de oxidación en el ánodo.

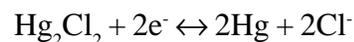
La variable que nos interesa es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la semicelda en que tienen lugar variaciones en la concentración del componente a analizar. Como el potencial de un electrodo sencillo no puede medirse directamente, el par de electrodos de la celda consiste en un **electrodo de referencia** que mantiene un potencial constante y en un **electrodo indicador**, cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica (Ayres, 1970).

Los electrodos comúnmente usados como referencia son:

1) Electrodo de calomel. Este electrodo consiste en una mezcla de mercurio metálico y de cloruro mercurioso (calomel) en contacto con una disolución de cloruro potásico:



La semirreacción es:



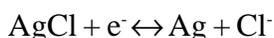
Como el Hg y el Hg₂Cl₂ están en estado estándar (1.0 M), el potencial de la semicelda depende de la concentración del ión cloruro en la disolución:

La mayoría de los electrodos de referencia de calomel utilizan una disolución saturada de cloruro

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Hg]^2 [Cl^-]^2}{[Hg_2Cl_2]}$$

potásico KCl sólido en exceso (electrodo de calomel saturado, ECS) cuyo valor de potencial es de E° = 0.241 V a 25°C. Para el electrodo de calomel normal (ECN), la concentración de cloruro potásico es de 1 N y su valor de E° es de 0.281 V (Ayres, 1970).

2) Electrodo de cloruro de plata. Este electrodo consiste en un alambre de plata recubierto parcialmente por una ligera película de cloruro de plata; la concentración de ión cloruro (y la del ión plata) está fijada por la solubilidad del cloruro de plata. La semirreacción:



$$E^{\circ} = 0.222 \text{ V a } 25^{\circ}\text{C.}$$

A) Determinación del pH

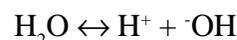
El valor del pH es una de las variables más importantes en los fluidos hidrotermales. La determinación del pH puede proporcionar información, junto con la clasificación geoquímica del tipo de agua termal, acerca del posible origen o procesos que ha sufrido el fluido hidrotermal. También es un factor determinante en la estabilidad y solubilidad de muchos minerales, así como en la especiación química. Es

importante definir el valor de pH in situ, ya que esta variable está sujeta a cambios por interacción con la atmósfera al transportar la muestra y/o medirla después de su recolección.

El pH es definido como:

$$pH = -\log [H^+]$$

Por tanto nos dice la concentración de iones H⁺ en disolución. El agua pura tiene la capacidad de auto ionizarse en:



Y el producto iónico para el agua está definido como:

$$[H^+][^-OH] = K_w$$

$$\text{a } 25^{\circ}\text{C, } K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$\text{a } 0^{\circ}\text{C, } K_w = 1 \times 10^{-15}$$

$$\text{a } 60^{\circ}\text{C, } K_w = 1 \times 10^{-13}$$

Por tanto:

$$[H^+] = [^-OH] = 1 \times 10^{-7},$$

$$\text{esto es } pH = 7 \text{ o } pOH = 7$$

Entonces a pH debajo de 7, hay mayor concentración de iones hidrógeno (condiciones ácidas); y a pH por arriba de 7, hay menor concentración de iones hidrógeno (condiciones básicas).

Para determinar la concentración de iones hidrógeno en disolución generalmente se usa el electrodo de vidrio. Este electrodo consiste en una membrana delgada de vidrio en forma de pequeño bulbo, en el extremo del tubo lleno con una disolución reguladora de pH conocido (o al menos constante). En los electrodos comerciales, la conexión externa

de la disolución se efectúa mediante un pequeño electrodo de referencia de calomel o de cloruro de plata, colocado dentro del electrodo de vidrio. Cuando el electrodo se coloca en una disolución que contiene iones hidrógeno a diferente concentración de la existente en el interior de la membrana, se origina un potencial a través de la membrana de vidrio. El electrodo es en realidad una célula de concentración, cuyo potencial depende de la diferencia entre las concentraciones de iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

La acción del electrodo depende de la permeabilidad de la membrana de vidrio; los iones hidrógeno, por tener un tamaño pequeño y alta movilidad, penetran a través de la membrana más rápidamente que otros iones. En realidad, lo que sucede es un intercambio iónico. Los iones presentes en la estructura del vidrio, principalmente sodio y potasio, se intercambian con los iones H^+ que se encuentran fuera del bulbo de vidrio (Ayres, 1970; Harris, 2001).

La permeabilidad de la membrana depende sobre todo de su composición. Se han preparado vidrios especiales para fabricar electrodos que puedan utilizarse de forma continua en soluciones de elevada alcalinidad (pH de 13 o 14) y altas temperaturas.

El electrodo de vidrio es muy versátil, ya que no se ve afectado por los gases disueltos, agentes oxidantes o reductores, materia orgánica, etc. Puede ser de tamaño pequeño y combinarse con electrodos de referencia también pequeños.

Trabajo realizado en campo:

Se usó un pH-metro portátil marca HACH modelo SensION1. Para medir la concentración de iones H^+ en disolución, se empleó un electrodo de pH serie Platinum marca HACH. Este es un electrodo combinado de vidrio y presenta como electrodo de referencia $Ag/AgCl$. Un buen funcionamiento del electrodo se indica en el valor de la pendiente de -58 ± 3 mV (HACH, 2000).

Antes del trabajo de campo, se verificó el funcionamiento del electrodo utilizando soluciones amortiguadas estándar (marca HACH) de pH de 4 y 7. Los resultados se muestran en la tabla A.1.

A.2 CONDUCTIMETRÍA

La conductividad de una disolución representa la facilidad de todos los iones presentes en disolución para conducir la corriente eléctrica. Una forma de medir la conductividad de la disolución es introduciendo dos electrodos para determinar su resistencia. Los iones positivos emigran a través de la disolución hacia el cátodo, donde captan electrones, y los aniones hacia el ánodo, donde ceden electrones.

La resistencia depende principalmente de la geometría del electrodo (áreas superficiales de los electrodos y las posiciones mutuas de los electrodos en la disolución), del número de electrones que cada ión puede desplazar, de la velocidad del ión a través de la disolución, de la viscosidad del solvente, de las concentraciones de las especies y de la temperatura.

Las unidades que se emplean para realizar mediciones analíticas tienen en cuenta las distintas áreas

Tabla A.1 Calibración de las mediciones de pH, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos (TDS). La temperatura reportada entre paréntesis, se refiere a la temperatura del estándar utilizado para la calibración, bajo las condiciones ambientales del muestreo.

Parámetro físicoquímico	Disolución estándar (35°C)	Bahía Concepción (32°C)	Punta Mita (32°C)	Agua de mar (30°C)
pH	4.02 ± 0.02 6.977 ± 0.02	4.02 6.98 m= -55.9 mV	4.02 6.99	8.42
Conductividad (mS/cm)	10 18 ± 0.05	10.47	17.95	50.8
Salinidad (mg/L)	10 246 ± 100	10 600		33 500
TDS (mg/L)	9 000 ± 25	10 220		32 100
Potencial redox Referencia: Ag/AgCl Referencia: ENH				0.28-0.30 V 0.502 – 0.522 V

y geometrías de los electrodos. La resistencia se transforma en unidades de Ohm·cm como si la determinación se hubiera efectuado en una celda con un volumen de 1 cm³ entre dos electrodos con forma de placas de 1 cm², paralelos entre sí a una distancia de 1 cm. A esta medida de la resistencia con una geometría específica se le llama **resistividad** y se expresa como:

$$\text{Resistividad (ohm} \times \text{cm)} = \frac{\text{resistencia}}{\text{longitud}} \times \text{área} \left(\frac{\text{ohm}}{\text{cm}} \times \text{cm}^2 \right)$$

Al recíproco de la resistividad se llama **conductividad** o **conductancia específica**.

En la práctica se mide el valor de la conductancia de las soluciones y con el valor de la constante de celda se determina la conductividad (Robinson, 1974).

La **conductividad** o **conductancia** (G, Ohm⁻¹) de una disolución es el inverso de la resistencia (R, Ohm):

$$G = \frac{1}{R}$$

Y es medida entre dos electrodos de platino espacialmente fijos y químicamente inertes. La **resistencia** se obtiene de la ley de Ohm:

$$I = \frac{E}{R}$$

E= voltaje aplicado al hilo o disolución

I= intensidad de corriente

B) Determinación de conductividad, sólidos totales disueltos y salinidad

Los parámetros fisicoquímicos (conductividad, sólidos totales disueltos y salinidad) están relacionados entre sí porque dependen de la cantidad de sales en la disolución. Se puede determinar la concentración de sólidos totales disueltos usando un conductímetro comparando la conductividad de la muestra a la temperatura de medición. Se considera que 500 ppm de TDS corresponden a un valor de conductividad de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Lenntech, 2007). Asimismo, la salinidad también se calcula por medio del valor de la conductividad de acuerdo a

la escala de Salinidad Práctica de 1978 (Standard Methods, 1995).

Trabajo realizado en campo:

Se usó el conductímetro SensION5 marca HACH y un electrodo de conductividad con una constante de celda de 0.45 cm. El equipo determina la concentración de TDS y la salinidad.

Antes de las determinaciones se calibró el equipo usando un estándar con una concentración de conductividad, sólidos totales disueltos y salinidad conocidos (Tabla A1.1).

APÉNDICE B

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS QUÍMICOS DISUELTOS

B.1 TÉCNICAS VOLUMÉTRICAS

Las técnicas analíticas que se basan en las titulaciones volumétricas tienen como objetivo determinar la concentración del analito (sustancia de concentración desconocida) añadiendo volúmenes definidos de una sustancia de concentración conocida (patrón) hasta completar la reacción. Las titulaciones deben cumplir con ciertos requerimientos:

I. El patrón debe reaccionar de forma estequiométrica con el analito.

II. La reacción debe ser completa, cuantitativa y sencilla.

III. Debe existir un indicador visual que señale el punto final (cuando los reactivos han reaccionado de forma estequiométrica).

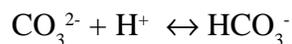
IV. El patrón utilizado debe cumplir con ciertas características, tales como que debe ser de alta pureza, debe tener un peso molecular alto para evitar errores de pesada, y antes de utilizarse debe estar seco.

A continuación se explicarán detalladamente las técnicas volumétricas utilizadas en la determinación de algunos elementos disueltos provenientes de manifestaciones hidrotermales.

A) Determinación de Carbonatos/Bicarbonatos

La técnica empleada es una titulación volumétrica usando una disolución estandarizada de ácido

clorhídrico. Las reacciones que se están llevando a cabo durante la titulación son:



El pH de la muestra medido con un pH-metro puede dar una indicación de las especies presentes en disolución, de acuerdo al diagrama de abundancia relativa para el sistema de carbonatos (Fig. B.1):

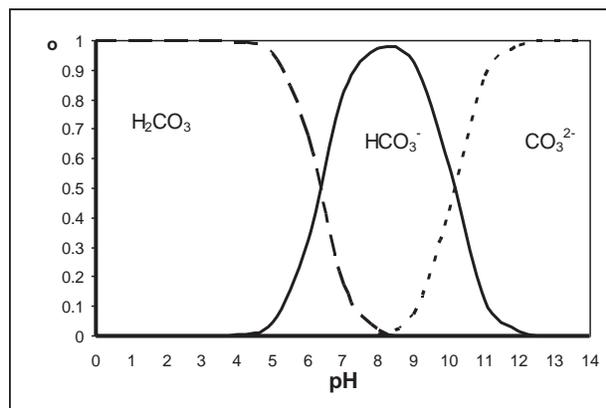


Figura B.1 Diagrama de abundancia relativa (Φ_0) vs. pH para el sistema de carbonatos a 25°C. Dicho diagrama se realizó tomando en cuenta las constantes acumulativas de protonación mediante el programa EXCEL.

- Si el pH de la muestra problema que es determinado en campo es superior a 10.3. Cuando se realiza la titulación de la muestra con la disolución estandarizada de ácido, el volumen que se gasta de ácido al virar de color la fenolftaleína (de rosa a incoloro) es el mismo que se gasta cuando cambia de color el anaranjado de metilo (de anaranjado a rojo),

$V_{HClF} = V_{HClAM}$, entonces la especie predominante en disolución es el CO_3^{2-} . La concentración del ión carbonato en ppm (mg/L) se calcula de la siguiente forma:

$$[CO_3^{2-}](ppm) = \frac{V_{HClF} \times [HCl]}{V_{Muestra}} \times \frac{60g}{mol} \times 1000 \quad (B.1)$$

V_{HClF} = volumen (mL) de ácido clorhídrico gastado cuando cambió de color la fenolftaleína.

[HCl] = concentración de ácido clorhídrico en molaridad (M= mol/L) o normalidad (N= eq/L).

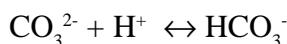
$V_{Muestra}$ = alícuota (mL) de la muestra problema que se titula.

60 g/mol es el peso molecular del ión carbonato.

1000 es un factor de conversión de g a mg.

Si la concentración se reporta en mmol/kg, se divide la concentración expresada en ppm entre el peso molecular. Se considera que la densidad del disolvente es 1 g/mL.

- Si el pH de la muestra problema medido en campo está en un intervalo de 8.3 a 10.3 y en la titulación el volumen de ácido clorhídrico gastado con fenolftaleína es menor que el gastado con el anaranjado de metilo ($V_{HClF} < V_{HClAM}$), indica que hay una mezcla de HCO_3^- y CO_3^{2-} . Es decir, el volumen gastado con fenolftaleína implica la reacción del carbonato presente con el protón del ácido fuerte (HCl):



Y el volumen gastado con el anaranjado de metilo involucra la reacción del bicarbonato que se forma de la reacción anterior más el que ya había en la muestra:



Para calcular la concentración del ión carbonato en disolución se hace de la misma forma que en la ecuación 1. Para determinar la concentración del ión bicarbonato en disolución, se tiene que realizar la siguiente operación:

$$[HCO_3^-](ppm) = \frac{(V_{HClAM} - V_{HClF}) \times [HCl]}{V_{Muestra}} \times \frac{61g}{mol} \times 1000 \quad (B.2)$$

V_{HClAM} = volumen (mL) de ácido clorhídrico gastado cuando cambió de color el anaranjado de metilo. 61 g/mol es el peso molecular del ión bicarbonato.

- Si el pH de la muestra problema medido en campo está en el intervalo de 6.3 a 10.3. Cuando se procede a la titulación de la muestra problema, al agregarle fenolftaleína la disolución es incolora ($V_{HClF} = 0$) y hay un volumen gastado de ácido para que cambie de color el anaranjado de metilo (de anaranjado a rojo), sólo se tiene en disolución la especie química HCO_3^- . Para calcular la concentración del ión bicarbonato se realiza de la siguiente forma:

$$[HCO_3^{2-}](ppm) = \frac{V_{HClAM} \times [HCl]}{V_{Muestra}} \times \frac{61g}{mol} \times 1000 \quad (B.3)$$

V_{HClAM} = volumen (mL) de ácido clorhídrico gastado para cambiar de coloración el anaranjado de metilo.

- Si la coloración con el anaranjado de metilo es rojo y la disolución presenta un valor de pH < 5, entonces tenemos en disolución H_2CO_3 y habría que titularlo con una base fuerte. Dado que en las muestras problema analizado de Bahía Concepción y Punta Mita no se presenta tal caso, no se explica a detalle esta parte.

Soluciones y reactivos necesarios:

- Ácido clorhídrico (HCl) de concentración 0.01N. Tomar con exactitud 269 ì L de ácido clorhídrico al 37.2 M y aforar a 1000 mL. La concentración del ácido clorhídrico se eligió tomando en consideración que en aguas naturales la concentración de carbonatos y bicarbonatos está en el orden de 10^{-3} a 10^{-4} M (Snoeyink y Jenkins, 1987).

- Carbonato de sodio (Na_2CO_3).

- Indicador de anaranjado de metilo: presenta un cambio de color de rojo, en su forma ácida, a amarillo en su forma básica. Tiene un intervalo de transición de pH de 3.1 a 4.4.

- Indicador de la fenolftaleína: presenta un cambio de incoloro, en su forma ácida, a rosa en su forma básica. Tiene un intervalo de transición de pH de 8.0 a 9.6.

Procedimiento realizado en campo:

1. Normalización de la disolución de HCl 0.01N:

Pesar con precisión aproximadamente tres muestras de 10 mg de Na_2CO_3 previamente seco. Agregarles agua destilada y disolver el reactivo. Agregarles agua destilada y disolver el reactivo. Adicionar dos gotas del indicador de anaranjado de metilo. Se procede a titular con la disolución de ácido clorhídrico hasta que permanezca un color rojo. Se recomienda tener un vaso de precipitado con una disolución de ácido clorhídrico (con el indicador será de color rojo) y otra con agua destilada (con el indicador será de color amarillo), cada una con dos gotas del indicador de anaranjado de metilo para tener una referencia del color al que debe de llegar la

disolución a titular. Anotar el volumen de ácido clorhídrico gastado y calcular la concentración de la disolución de HCl normalizada.

La reacción de titulación efectuada es:



El cálculo de la concentración del HCl es:

$$[\text{HCl}] (\text{M}) = \frac{g_{cs}}{106 \text{ g/mol}} \times \frac{2 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1000}{V_{\text{HCl}}} \quad (\text{B.4})$$

g_{cs} = gramos de carbonato de sodio pesado.

106 g/mol se refiere al peso molecular del carbonato de sodio.

V_{HCl} = Volumen (mL) de HCl gastado cuando cambió de color el anaranjado de metilo.

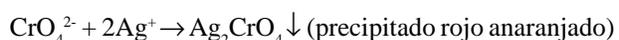
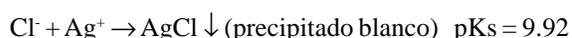
1000 es un factor de conversión de unidades de mL a L.

2. Determinación de carbonatos/bicarbonatos en la muestra problema:

Simultáneamente a la determinación de carbonatos/bicarbonatos en la muestra, se determina el valor de pH de la misma. Con este valor se tiene una idea aproximada de la especie que existe en disolución, de acuerdo a la explicación de la técnica anteriormente explicada. Tomar una alícuota de 5 mL de la muestra problema y adicionar fenolftaleína y/o anaranjado de metilo, según sea el caso de la especie predominante (ver explicación de la técnica). Proceder a titular la muestra con la disolución de ácido clorhídrico previamente normalizada. Con el volumen gastado de la disolución de HCl realizar los cálculos para determinar la concentración de carbonato o bicarbonato.

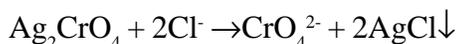
B) Determinación de Cloruros

La determinación de cloruros se realizó por el método de Mohr, y se basa en el principio de la argentometría. El método consiste en la adición de una disolución de nitrato de plata (AgNO_3), previamente normalizada, a la disolución problema que contiene una concentración de cloruros desconocida. El punto final en este método está determinado por la formación de un precipitado rojo-anaranjado de cromato de plata que aparece cuando la precipitación de cloruro de plata es completa; el indicador es una disolución de cromato potásico.



$$pK_s = 11.96$$

El cloruro de plata es menos soluble que el cromato de plata; este último no puede formarse de forma permanente en la mezcla hasta que la precipitación del ión cloruro con forma de cloruro de plata haya reducido la concentración de ión cloruro a un valor muy pequeño. Cualquier porción de cromato de plata que se forme temporalmente, debido a un exceso local del ión plata al ir añadiendo el reactivo valorante a la mezcla, se transforma por reacción con el cloruro de la disolución en cloruro de plata:



A partir de los productos de solubilidad del AgCl y del Ag_2CrO_4 es posible calcular la concentración de ión cromato que hará aparecer el punto final en el punto estequiométrico de la reacción de valoración.

El punto final se presenta inmediatamente del punto estequiométrico de la precipitación del cloruro de plata

(precipitado blanco).

Soluciones que se deben preparar:

- Disolución de cloruro de sodio (NaCl) 0.1M. Pesar con precisión aproximadamente 5.85 g de NaCl (previamente secos a 100°C) y aforar a 1.0 L con agua destilada.
- Disolución de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1M: pesar con precisión aproximadamente 16.98 g de AgNO_3 y aforar a 1.0 L con agua destilada.
- Disolución indicadora de cromato de potasio (K_2CrO_4): pesar con precisión aproximadamente 5 g de K_2CrO_4 y aforar a 100 mL con agua destilada.

Procedimiento realizado en campo:

1. Normalización de la disolución de AgNO_3

Tomar 10.0 mL de disolución de nitrato de plata. Adicionar dos gotas del indicador de cromato de potasio. Titular con disolución de cloruro de sodio hasta la primera formación de un precipitado rojo anaranjado. Anotar el volumen de disolución de cloruro de sodio gastado.

$$[\text{AgNO}_3] = \frac{[\text{NaCl}] \times V_{\text{NaCl}}}{10 \text{ mL}} \times 1000 \quad (\text{B.5})$$

$[\text{NaCl}]$ es la concentración de la disolución patrón, 0.1M.

V_{NaCl} = Volumen (mL) de la disolución de NaCl gastado cuando se forma un precipitado de color rojo-anaranjado.

10 mL es la alícuota de la disolución de nitrato de plata a titular.

1000 es un factor de conversión de mL a L.

2. Determinación de cloruros en la muestra problema.

Tomar una alícuota de 5.0 mL de disolución problema. Adicionar dos gotas del indicador de cromato de potasio. Titular con disolución de nitrato de plata previamente estandarizada hasta la primera aparición de un precipitado rojo-anaranjado. Anotar el volumen de disolución de nitrato de plata gastado.

$$[Cl^-] (ppm) = \frac{[AgNO_3] \times V_{AgNO_3}}{V_{Muestra}} \times \frac{35.45 \text{ g}}{\text{mol}} \times 10^6 \quad (B.6)$$

[AgNO₃] es la concentración (M) del patrón previamente normalizado.

V_{AgNO₃} = Volumen (mL) de la disolución de AgNO₃ gastado en el punto final (aparición del precipitado rojo-anaranjado).

V_{Muestra} = Volumen (mL) de la muestra a titular.

35.45 g/mol es el peso molecular del cloruro.

10⁶ es un factor de conversión de g a mg y de mL a L.

Titular tres blancos de la misma forma que para la muestra problema. Si el volumen del blanco fuera considerable (>0.3 mL), restar al volumen gastado de nitrato de plata el volumen del blanco. Un ensayo con el indicador, en ausencia de cloruro, indica la corrección que debe aplicarse a los resultados de la valoración.

Si la concentración se reporta en mmol/kg, se divide la concentración expresada en ppm entre el peso molecular. Se considera que la densidad del disolvente es 1 g/mL.

3. Determinación de cloruros en un estándar de referencia interno.

Se preparó una disolución estándar de cloruros con una concentración de 0.0282 mol/L. Se consideró que la concentración de cloruros en agua de mar es de 0.56 mol/L (Sverdrup, et al., 2004).

Se tomó 17.7 mL de la disolución estándar de cloruros, calculando que se gastaría 5 mL de la disolución de AgNO₃ 0.1144 M (previamente normalizada). Para la determinación de cloruros en el estándar de referencia interno, el procedimiento fue el mismo que para las muestras como se explicó anteriormente. Se determinó el valor de la desviación estándar muestral y el intervalo de confianza (Tabla B.1).

$$\text{Intervalo de confianza} = \bar{X} \pm \frac{t s}{\sqrt{n}} \quad (B.7)$$

Donde \bar{X} representa el promedio,
 t es el valor de la prueba estadística de student (g.l. = n-1 y 95% de confianza),
 s es la desviación estándar muestral,
 n es el número de mediciones.

Tabla B.1 Resultados de la determinación de cloruros en una muestra estándar de referencia interna.

	Volumen de AgNO ₃ gastado (mL)	Concentración de cloruros (mol/L)
	5.0	0.0323
	4.9	0.0317
	5.0	0.0323
Promedio =	4.97	0.0321
Desviación estándar, s =		0.00036
Intervalo de confianza (95%) =		8.9x10 ⁻⁴

C) Determinación de Calcio

La determinación de calcio se realizó mediante una titulación volumétrica basada en la formación del complejo usando el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT). Las titulaciones complejométricas con AEDT son aplicables para la determinación de los iones metálicos. Cuando se utiliza AEDT para determinar la concentración de un ión metálico en disolución es importante tener control en el pH para evitar interferencias de otros iones, dado que este ligante forma complejos estables con varios iones metálicos. También para evitar errores en la determinación del analito por interferencia de otros iones es útil el uso de agentes enmascarantes, cuya función es formar complejos con la especie química que pudiera interferir.

El AEDT se usa frecuentemente para determinar la dureza del agua, es decir la cantidad de calcio y magnesio. Una importante aplicación del reactivo de calcón (azul oscuro de solocromo) es la determinación de calcio en presencia de magnesio. Esta reacción debe llevarse a cabo a pH de 12.3 (estas condiciones se obtienen usando un amortiguador de dietilamina) para evitar la interferencia del magnesio. Bajo estas condiciones el magnesio es precipitado como hidróxido. El cambio de color es de rosa a azul (Vogel, 1978).

Soluciones que se deben preparar:

- Disolución de dietilamina 5% (v): 5 mL del reactivo por 100 mL de disolución.
- Disolución de Ácido etilendiamintetraacético (AEDT) 0.01 M. Pesar con precisión

aproximadamente 0.37 g de la sal dihidratada del AEDT ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y aforar a 100 mL con agua destilada hervida y fría. El reactivo al ser patrón primario, debe haber estado en la estufa durante varias horas a 130-145° y posteriormente en el desecador, antes de preparar la disolución.

- Indicador de azul oscuro de Solocromo (Calcón). Pesar 0.2 g del reactivo y disolverlos en 50 mL de metanol.
- Indicador de Negro de Eriocromo T (NET). Pesar 0.2 g del reactivo y disolverlos en 50 mL de metanol.
- Disolución de Zn^{2+} 0.01 M. Pesar con precisión aproximadamente 0.06 g de la sal de zinc y aforar a 100 mL con agua destilada hervida y fría.
- Disolución amortiguadora de amonio/amoniaco de pH=10

Procedimiento realizado en campo:

1. Normalización de la disolución de AEDT

Tomar 5 mL con pipeta volumétrica de la disolución de Zn^{2+} 0.01M y vaciarla en un matraz Erlenmeyer de 50 mL. Adicionar 2 mL de la disolución amortiguadora y dos gotas del indicador de negro de Eriocromo T (NET). Titular esta disolución adicionando volúmenes de AEDT con una micropipeta volumétrica.

$$[\text{AEDT}] \text{ (M)} = \frac{V_{\text{Zn}} \times [\text{Zn}^{2+}]}{V_{\text{AEDT}}} \times 1000 \quad (\text{B.8})$$

V_{Zn} = Alícuota (mL) de la disolución de zinc a titular.

$[\text{Zn}^{2+}]$ = Concentración de la disolución de zinc, 0.01M

V_{AEDT} = Volumen (mL) de AEDT gastado en el punto final.

1000 es un factor de conversión para transformar mL a L.

2. Determinación de calcio en la muestra problema.

Tomar con una pipeta volumétrica de 5 mL una alícuota de la muestra. Vaciarla a un matraz Erlenmeyer y adicionar 0.5 mL de dietilamina 5% (v). Agregar 2 gotas del indicador calcón. Agitar y titular con disolución estándar de AEDT. La cantidad de calcio se calcula de la siguiente forma considerando que la estequiometría de la reacción entre el calcio y el AEDT es 1:1:

$$[\text{Ca}^{2+}] (\text{ppm}) = \frac{[\text{AEDT}] \times V_{\text{AEDT}}}{V_{\text{Muestra}}} \times \frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} \times 1000$$

(B.9)

[AEDT] = concentración de la disolución normalizada de AEDT (mol/L).

V_{AEDT} = volumen de la disolución de AEDT gastado en el punto final, donde se observa el cambio de color de rosa a azul.

V_{Muestra} = alícuota de la muestra a analizar (mL).

40 g/mol = es el peso atómico del calcio.

1000 es un factor de conversión de g a mg.

Si la concentración se reporta en mmol/kg, se divide la concentración expresada en ppm entre el peso molecular. Se considera que la densidad del disolvente es 1 g/mL.

3. Determinación de calcio en un estándar de referencia interno.

Se preparó una disolución estándar de cloruro de calcio con una concentración de 0.0282 mol/L. Se consideró que la concentración de calcio en agua de mar es de 0.01 mol/L (Sverdrup, 2004).

Se tomó 1.0 mL de la disolución estándar de cloruros, calculando que se gastaría aproximadamente 3 mL de la disolución de AEDT 9.756×10^{-3} M (previamente normalizada). Para la determinación de calcio en el estándar de referencia interno, el procedimiento fue el mismo que para las muestras como se explicó anteriormente. Se determinó el valor de la desviación estándar muestral y el intervalo de confianza (Tabla B.2).

Tabla B.2 Resultados de la determinación de calcio en una muestra estándar de referencia interna.

	Volumen de AEDT gastado (mL)	Concentración de calcio (mol/L)
	2.9	0.02829
	2.85	0.02781
	3.2	0.03122
	2.5	0.02439
Promedio =	2.86	0.02793
Desviación estándar, s =		0.0028
Intervalo de confianza (95%) =		4.5×10^{-3}

B.2 TÉCNICAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Las técnicas espectrofotométricas se basan en las interacciones de la materia con la energía y miden la cantidad de energía emitida o absorbida por el analito. Cuando se irradia una muestra, pueden ocurrir una serie de procesos como la reflexión, dispersión, absorbanza, fluorescencia/fosforescencia y reacciones fotoquímicas (Owen, 1996). Cuando se mide en el rango del ultravioleta-visible (1000 a 10 nm), sólo ocurre el fenómeno de la absorción. La espectrometría de absorción implica la medida de la fracción de luz de una longitud de onda que pasa a través de una muestra. La estructura de un equipo para medir la absorción en el ultravioleta-visible (UV-VIS) se muestra en la Figura B.2.

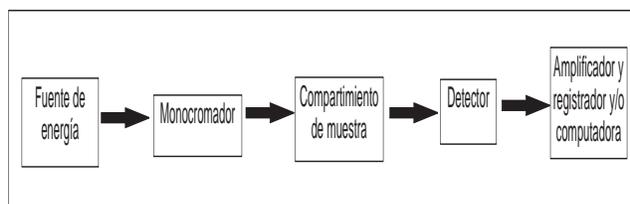


Figura B.2 Diseño de un equipo para medir absorción o transmitancia a una única longitud de onda (modificado de Skoog et al., 2001).

Para los análisis, se hacen dos medidas de la cantidad de luz absorbida. En la primera se mide la cantidad de luz (a la longitud de onda elegida) que llega al transductor cuando se coloca un blanco, a la cual se le denomina intensidad del blanco – P_o . La medida final se obtiene comparando la medida de las muestras o los patrones de calibración con la medida

del blanco. Se llama P a la intensidad que se mide con las muestras o el estándar (Rubinson y Rubinson, 2001). La relación entre P y P_o se denomina transmitancia:

$$T = \frac{P}{P_o}$$

La absorbanza se determina como el negativo del logaritmo de la transmitancia:

$$A = -\log \frac{P}{P_o} = -\log T$$

La absorbanza de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe luz incidente:

$$A \text{ (adimensional)} = \epsilon \ell C$$

ϵ = Coeficiente de extinción molar o absorptividad molar (L/mol x cm).

ℓ = Longitud del paso óptico (cm).

C = Concentración (mol/L).

La ecuación anterior describe la ley de Lambert-Beer. La absorción de la luz en el UV-VIS se debe a una molécula con un grupo cromóforo que absorbe en una longitud de onda de 185 a 1000 nm. Este grupo cromóforo usualmente tiene enlaces π (dobles enlaces) y además están deslocalizados por la conjugación de los pares electrónicos. Los elementos de transición tienen niveles de energía electrónica que causan absorción en un rango de 400 a 700 nm en la región del visible (Owen, 1996). Numerosos reactivos reaccionan selectivamente con especies no absorbentes dando productos que absorben fuertemente en las regiones del UV-VIS. La aplicación de tales reactivos

requiere normalmente que la reacción de formación del color sea prácticamente completa. Hay que señalar también que estos reactivos que forman color se utilizan también para la determinación de especies absorbentes, como los metales de transición (Skoog y Leary, 1994).

En el siguiente apartado se explicarán los métodos de medición espectrofotométricas utilizadas en campo para la determinación de especies solubles. El equipo espectrofotométrico utilizado fue marca HACH.

Las determinaciones de iones en campo se realizaron siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Se toma el volumen de muestra especificado en el método del equipo: 25 mL de muestra para la determinación de NH_4^+ , SO_4^{2-} y S^{2-} ; 10 mL de muestra para la determinación de Fe, Mn, Si y F.

2. Se selecciona la longitud de onda específica para cada complejo colorido formado.

3. Se adicionan los reactivos en el orden especificado en el manual del equipo al blanco y a la muestra.

4. Se espera el tiempo necesario para que se complete cada reacción.

5. Se ajusta a cero el equipo con un blanco de muestra (constituida por agua destilada que se somete al mismo tratamiento que la muestra).

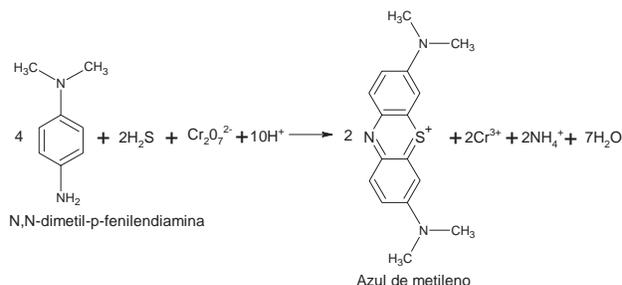
6. Se determina la concentración del analito en la muestra problema y se registra el resultado.

Nota: para cada determinación se corrió un blanco de muestra bajo las mismas condiciones.

A) Determinación de amonio

El procedimiento utiliza una disolución alcalina de yoduro de mercurio (II) en yoduro de potasio (reactivo Nessler) para la determinación colorimétrica de amonio. Cuando el reactivo de Nessler se adiciona a una disolución diluida de una sal de amonio, el amonio liberado reacciona con el reactivo para formar un producto de color naranja-café, que permanece en forma coloidal, pero flocula después de un rato. La determinación colorimétrica debe hacerse antes de que aparezca la floculación.

La reacción del amonio con el reactivo de Nessler (disolución alcalina de tetrayodo mercurato (II) de potasio puede ser representada como (Vogel, 1978):



El complejo $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$ es de color naranja-café

Interferencias

- Una disolución que contiene una mezcla de 500 mg/L de CaCO_3 y 500 mg/L de Mg no interfiere. Si la concentración de la dureza excede estas concentraciones, adicionar una cantidad extra de estabilizador mineral.
- Muestras de agua de mar pueden ser analizadas adicionando 1.0 mL (27 gotas) del

estabilizador mineral. Esto complejará el magnesio que se encuentra en altas concentraciones, pero la sensibilidad de la determinación se reducirá un 30% debido a las altas concentraciones de cloruros presentes en el agua de mar.

B) Determinación de fluoruros

Los métodos espectrofotométricos son procedimientos indirectos basados en la habilidad del ión fluoruro de atraer cationes (Zr^{3+} , Al^{3+} , etc.) de un complejo absorbente fuerte con la liberación de un colorante libre.

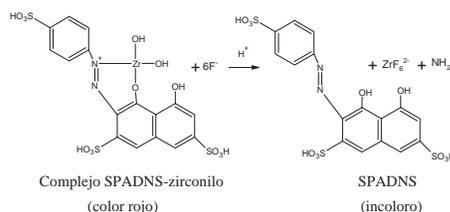
El método utilizado en trabajo de campo fue el espectrofotométrico usando el complejo SPANDS [sodio-2-(parasulfofenilazo)-1,8—dihidroxi-3,6-naftaleno-disulfonato]. Se basa en la reacción entre el fluoruro y una tintura de zirconio:

El fluoruro reacciona con la tintura, disociando una porción de éste y formando un complejo aniónico incoloro (ZrF_6^{2-}). Cuando la cantidad de fluoruro aumenta, el color producido se vuelve más claro (Standard Methods, 1995); por lo tanto, la aclaración del color rojo es proporcional a la concentración de fluoruros.

La velocidad de reacción entre el fluoruro y los iones zirconio es influenciada fuertemente por la acidez de la mezcla de reacción. Por otra parte, las mediciones volumétricas de la muestra y reactivos son extremadamente importantes para alcanzar mayor precisión analítica.

Interferencias

- El material de vidrio utilizado en el proceso analítico debe estar muy limpio.
- El reactivo SPANDS contiene suficiente arsenito para eliminar las interferencias de hasta 5 mg/L de cloro (Cl_2).
- Para examinar las interferencias del aluminio, leer la concentración un minuto después de la adición del reactivo y 15 minutos después. Un apreciable aumento en la concentración sugiere interferencias de aluminio. Esperar dos horas antes de hacer la lectura



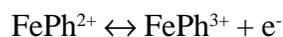
final, lo que eliminará la presencia de hasta 3.0 mg/L de aluminio.

C) Determinación de hierro

En condiciones reductoras, el hierro existe en estado ferroso (Fe^{2+}). En exposición al aire o adición de oxidantes, el ión ferroso es oxidado al estado férrico (Fe^{3+}) y puede hidrolizarse para formar óxidos férricos hidratados insolubles (Standard Methods, 1995).

Los reactivos complejantes usados en colorimetría son específicos para el ión ferroso (Fe^{2+}). El hierro (II) al reaccionar con 1,10-fenantrolina forma un complejo soluble de color rojo intenso (Ayres, 1970):

La ferroína (complejo de color rojo) se oxida al correspondiente complejo férrico, ferrina, complejo de color azul pálido:

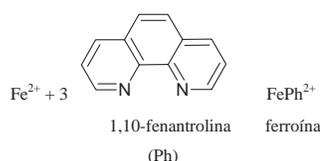


Ferroína Ferrina

La intensidad del color es independiente de la acidez en un rango de pH de 2 a 9 y es estable por largos períodos. El Fe (III) puede ser reducido con cloruro de hidroxilamonio o con hidroquinona (Vogel, 1978).

Interferencias

Las sustancias que interfieren son oxidantes fuertes, cianuro, nitrito y fosfatos, cromo y zinc en concentraciones que excedan 10 veces la del hierro; cobalto y cobre en concentraciones mayores de 5 mg/L y níquel más de 2 mg/L. Bismuto, cadmio, mercurio, molibdato y plata precipitan la fenantrolina. La ebullición con ácido, convierte los polifosfatos a ortofosfatos y remueve cianuro y nitrito. La adición de un exceso de hidroxilamina elimina los errores causados por una alta concentración de oxidantes fuertes (Standard Methods, 1995).



Los siguientes compuestos no interfieren si se encuentran debajo de los siguientes niveles:

Cloruro: 185,000 mg/L

Calcio: 10,000 mg/L como CaCO_3
 Magnesio: 100,000 mg/L como CaCO_3

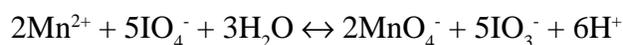
Un gran exceso de hierro inhibe el desarrollo del color.

El reactivo FerroVer contiene un agente enmascarante que elimina las interferencias por cobre.

D) Determinación de manganeso

La especie acuosa más común del manganeso en estado reducido es el Mn^{2+} y en estado oxidado como Mn^{4+} o Mn^{7+} . En sistemas donde la disolución a estudiar no está en contacto directo con el aire, como las aguas subterráneas, cualquier forma del manganeso soluble se encuentra en estado reducido. Cuando hay exposición al aire, el manganeso se encuentra como precipitado negro en la forma de MnO_2 .

Pequeñas cantidades de manganeso son usualmente determinadas por oxidación de manganeso a ácido permangánico por medio de peryodato de sodio o potasio (método de Willard y Greathouse, 1917):



La absorbancia máxima del permanganato se presenta a 526 nm. Si se adiciona un exceso de peryodato, la disolución de permanganato permanece estable y se obtienen resultados satisfactorios (Vogel, 1978; Watty, 1982). El peryodato tiene sus ventajas en la determinación del manganeso. Una de ellas es que la concentración del peryodato tiene poca influencia y puede oscilar entre límites amplios (Ayres,

1970; Vogel, 1978). Se requiere que la reacción se lleve a cabo en medio ácido para prevenir la precipitación del manganeso (Yoe, 1928).

Interferencias

El ión férrico se elimina con ácido fosfórico por formación del complejo incoloro.

Los siguientes elementos pueden interferir si las concentraciones exceden a las que a continuación se presentan:

Calcio:	700 mg/L
Cloruro:	70,000 mg/L
Hierro:	5 mg/L
Magnesio:	100,000 mg/L

E) Determinación de silicio

El silicio se encuentra en estado sólido como sílice cristalina (cuarzo, tridimita o cristobalita) o como sílice amorfa (ópalo). La sílice, además de presentarse como los diversos polimorfos de cuarzo, también se encuentra formando silicatos complejos, particularmente en rocas ígneas. La alteración de rocas que contienen sílice da como resultado la presencia de sílice en agua en forma de partículas suspendidas, en estado coloidal o polimérico y como ácido silícico o iones silicato (Standard Methods, 1995).

Dentro de la categoría de sílice amorfa se presenta en las siguientes formas (White, 1956):

1.- Sílice gel: sílice amorfo que contiene 20-30% (p) agua.

2.- Sílice gelatinosa: sílice amorfa que aparece en disolución formando flóculos¹ gelatinosos. Se puede formar por evaporación, sedimentando una disolución sobresaturada.

3.- Sílice coloidal: sílice dispersa en tamaños coloidales².

4.- Ópalo (incluye la sílice de la diatomita y de la radiolarita): Es la forma natural de la sílice amorfa, generalmente con menos del 12% de agua. Algunas variedades del ópalo parecen ser transición a material cristalino.

5.- Sílice vidriada: sílice amorfa formada por rápido enfriamiento de sílice fundida.

La sílice disuelta se encuentra en forma de ácido monosilícico o ácido silícico monomérico H_4SiO_4 . Esta es la forma principal de la sílice en soluciones diluidas (< 100 ppm) y en soluciones de altas concentraciones recién preparadas. La sílice en esta forma es la que reacciona con molibdato de amonio. Sin embargo, la sílice disuelta también se encuentra en forma de polímero o ácidos polisilícicos, y éstos reaccionan lentamente con el molibdato de amonio (o se disocian lentamente al estado monomérico).

El contenido de sílice en aguas naturales comúnmente es del orden de 1 a 30 mg/L. Concentraciones del orden de 100 mg/L son inusuales y aquellas que exceden los 1000 mg/L se encuentran solamente en aguas de salinidad elevada.

El ácido silícico reacciona con una disolución de molibdato en medio ácido (aprox. pH= 1.2) para dar una coloración intensa amarilla, debido probablemente

a la formación del complejo del ácido molibdosilícico ($H_4 [SiMo_{12}O_{40}]$). Este complejo puede ser identificado en frecuencias de 400 nm. Sin embargo, es mejor reducir el complejo ácido a azul de molibdeno, porque dicho complejo representa un color azul más intenso y más estable que el color amarillo del complejo ácido, aumentando de esta forma la sensibilidad del método. Los agentes reductores usados son una mezcla del ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico y sulfito hidrógeno de sodio ($NaHSO_3$) (Vogel, 1978; Standard Methods, 1995). El complejo de color azul puede ser leído en una longitud de onda de 815 nm.

Los fosfatos también reaccionan con el molibdato. El ácido oxálico o citrato de amonio (Vogel, 1978) es adicionado para destruir el ácido molibdofosfórico pero no el ácido molibdosilícico (Standard Methods, 1995).

Para detectar la presencia de sílice, no reactiva al molibdato, puede realizarse una digestión previa a la determinación colorimétrica con bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$). Sin embargo, para convertir toda la sílice no reactiva a molibdato, los silicatos y polímeros de sílice requieren una fusión alcalina a altas temperaturas o una digestión bajo presión (Standard Methods, 1995).

Interferencias

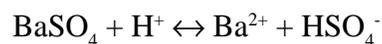
Interferencias de color y turbidez son eliminadas poniendo en cero el instrumento con la muestra original.

Los fosfatos no interfieren a niveles menos de 50 mg/L PO_4^{3-} .

F) Determinación de sulfatos

El sulfato se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. De los métodos para la determinación de sulfato, los mejores son la cromatografía iónica y la electroforesis capilar para concentraciones arriba de 0.1 mg/L. Los métodos gravimétricos son útiles cuando la concentración de sulfato se encuentra por arriba de 10 mg/L y el método turbidimétrico es útil para concentraciones entre 1 y 40 mg/L (Vogel, 1978).

El método de cuantificación de sulfato en campo se basó en turbidimetría. El ión sulfato (SO_4^{2-}) es precipitado en un medio ácido con cloruro de bario ($BaCl_2$) para formar cristales de tamaños uniformes de sulfato de bario ($BaSO_4$).



La absorbancia de la suspensión del $BaSO_4$ es medida por un espectrofotómetro y la concentración del sulfato es determinada por comparación de la lectura con la curva de calibración. Si el sílice se encuentra en concentraciones arriba de 500 mg/L, el sulfato de bario no podría precipitar satisfactoriamente (Vogel, 1978).

Interferencias

Las interferencias que presenta este método se reducen a la presencia de material suspendido o de color presente en la muestra.

Los siguientes elementos interfieren si se encuentran arriba de las siguientes concentraciones:

Calcio: 20,000 mg/L como $CaCO_3$

Cloruro: 40,000 mg/L

Magnesio: 10,000 mg/L como CaCO₃

Sílice: 500 mg/L

La comparación entre los resultados obtenidos con los diferentes métodos de muestreo y de análisis de aguas termales provenientes de manifestaciones costeras y submarinas se describe detalladamente en la publicación anexa a esta tesis (Villanueva-Estrada et al., 2006).

¹ Flóculo: conjunto de partículas pequeñas aglutinadas en partículas más grandes y con mayor capacidad de sedimentación.

² Coloides: las partículas que los forman son demasiado pequeñas para ser visibles. Su tamaño está comprendido entre 10⁻⁷ y 10⁻³ cm y existen débiles fuerzas de unión entre ellas.

APÉNDICE C

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

C.1 INTRODUCCIÓN

Es importante realizar la validación de la metodología empleada para asegurar la calidad de nuestros resultados. La validación de un método analítico se define como el proceso por el cual queda establecido, por estudios de laboratorio, que la capacidad del método satisface los requisitos para las aplicaciones analíticas deseadas (Taylor, 1983). La validación generalmente incluye la evaluación de la precisión, exactitud, linealidad, sensibilidad y selectividad.

Las pruebas de significación estadísticas son útiles para saber si las diferencias entre dos resultados (puede ser cantidad medida y cantidad conocida) son significativos o se pueden justificar sólo por variaciones aleatorias. Las pruebas de significación empleadas para la validación de los métodos fueron: la “t” de Student, la “F” de Fischer y la ji-cuadrada, χ^2 .

A continuación se explicará de forma muy breve cada término que se utilizó para realizar la validación, así como los criterios que se siguieron y por último los resultados obtenidos en la validación de los métodos espectrofotométricos. Los métodos que se aplicaron se explican detalladamente en el Apéndice B. Los métodos espectrofotométricos de los elementos del silicio y sulfuro no se determinaron por falta de reactivos para la preparación del estándar interno. Sólo se presenta la validación de los métodos para la determinación de NH_4^+ , Fe, Mn, SO_4^{2-} y F.

C.2 SENSIBILIDAD

Se refiere a la respuesta obtenida para una cantidad dada de analito (Larry, 1991). Los términos: límite de detección y límite de cuantificación son agrupados en la sensibilidad. El límite de detección es la mínima concentración de una sustancia en una muestra la cual puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas (Larry, 1991).

El límite de cuantificación es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas (Larry, 1991).

Procedimiento:

- 1) Se preparan 7 disoluciones de la misma concentración a partir del estándar de referencia interno. La concentración se seleccionó de acuerdo al límite de detección estimado (EDL, siglas en inglés) reportado en el manual del equipo (HACH, 1997). Se sigue el mismo procedimiento analítico que para la determinación de las muestras y se determina la concentración del analito. Se calcula la desviación estándar de la muestra, s_{muestra} .
- 2) Se preparan 7 blancos. Un blanco representa una disolución que contiene todos los elementos de la muestra, excepto el analito. En este caso los blancos

representan el agua desionizada que se utilizó para preparar las diluciones de las muestras y los estándares. Se sigue el mismo procedimiento analítico que para la determinación de las muestras (apéndice B) y se determina la concentración del analito. Se calcula el promedio del blanco, \bar{X}_{blanco} .

El límite de detección del método (LDM, siglas en inglés) se calcula de la siguiente manera:

$$LDM = \bar{X}_{blanco} + (t_{95\%, g.l.=n-1} * s_{estandar}) \quad (C.1)$$

t= valor crítico tabulado de la prueba estadística de “t” de Student al 95% de confianza con n-1 grados de libertad (n= número de mediciones).

En este caso $t_{95\%, 6} = 3.14$ (n=7)

$S_{estandar}$ es la desviación estándar muestral.

El límite de cuantificación (LOQ, siglas en inglés) se calcula de la siguiente manera:

$$LOQ = \bar{X}_{blanco} + (10 * s_{estandar}) \quad (C.2)$$

El límite de detección más bajo (LLD, siglas en inglés) se calcula de la siguiente manera:

$$LLD = \bar{X}_{blanco} + (2 * t_{95\%, g.l.=n-1} * s_{estandar}) \quad (C.3)$$

La sensibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados se presentan en la tabla C.1.

C.3 EXACTITUD

Es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el porcentaje de recobro (Larry, 1991). Se realiza una tabla de cantidad adicionada contra cantidad recuperada. La cantidad adicionada es la concentración del estándar y representa el valor real. La cantidad recuperada o de recobro es la cantidad del analito, presente en la porción de la muestra o

Tabla C.1 Sensibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados.

<i>Analito</i>	<i>Concentración del estándar (mol/Kg)</i>	<i>Sensibilidad (mol/Kg)</i>			
		<i>EDL</i>	<i>MDL</i>	<i>LOQ</i>	<i>LLD</i>
NH_4^+	5.6	3.3	1.7	4.4	2.8
<i>Fe</i>	1.8	0.4	1.3	3.8	2.3
<i>Mn</i>	36.4	10.9	6.4	14.9	10.2
$SO_4^{2- (1)}$	0.1	0.07	0.03	0.09	0.05
<i>F</i>	10.5		4.7	12.6	8.4

(1) La concentración reportada para el sulfato esta en unidades de mmol/kg

EDL es el límite de detección estimado (Hach,1997).

adicionado a esta y que es cuantificada por el método de ensayo.

Procedimiento:

1) Se realizan cinco soluciones estándar de diferente concentración a partir del estándar de referencia interno. La concentración de estas diluciones se llamará cantidad adicionada. El criterio para seleccionar las concentraciones se basa en un intervalo alrededor del cual pudieran estar la concentración de las muestras.

2) Cada disolución estándar es sometida al mismo método de medición utilizado para la determinación del analito. Se determina la concentración de la disolución estándar. La concentración obtenida se llama cantidad recuperada.

3) Los pasos 1 y 2 se realizan 3 veces. De tal forma que se tienen 3 datos de una cantidad recuperada de una misma cantidad adicionada. El porcentaje de recobro se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ recobro} = \frac{\bar{X}_{\text{cantidad recuperada}}}{\text{cantidad adicionada}} * 100 \quad (C.4)$$

$\bar{X}_{\text{cantidad recuperada}}$ = promedio de la cantidad recuperada para cada cantidad adicionada.

Se presenta una tabla donde ejemplifica el proceso de la determinación de exactitud (Tabla C.2).

4) Para evaluar si el método es exacto, se hace uso de la prueba estadística de t de *Student* con un 95%

Tabla C.2 Proceso de la determinación de exactitud.

Cantidad adicionada	Cantidad recuperada			Promedio de la cantidad recuperada
	Grupo de estándares 1	Grupo de estándares 2	Grupo de estándares 3	
0.1	0.10	0.11	0.10	0.10
0.2	0.19	0.20	0.19	0.19
0.4	0.37	0.37	0.37	0.37
0.6	0.57	0.57	0.57	0.57
0.8	0.75	0.75	0.75	0.75

de confianza. El criterio que se sigue para determinar que el método es exacto es:

$$-t_{\text{tablas}} \leq t_{\text{calculada}} \leq t_{\text{tablas}} \quad (g.l. = n-1)$$

$$t_{\text{calculada}} = \frac{\bar{X}_{\% \text{ recobro}} - 100}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (C.5)$$

$\bar{X}_{\% \text{ recobro}}$ = promedio del porcentaje de recobro.

s = desviación estándar referida al porcentaje de recobro.

El valor de 100 es el parámetro supuesto. En este caso, representa el porcentaje ideal de recobro, el cual sería 100%.

Se presenta los resultados de la exactitud de los métodos espectrofotométricos empleados (Tabla C.3).

C.4 LINEALIDAD

Demuestra la habilidad de un método (dentro de un rango de concentración dada) para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra (Inman et al., 1987).

Procedimiento:

1) Se determina construyendo una tabla igual que para la determinación de la exactitud (Tabla C.2).

Tabla C.3 Exactitud de los métodos espectrofotométricos empleados. Se prepararon 5 soluciones estándar y en la tabla se presenta el intervalo de concentración. El valor de la prueba estadística de t de *student* se considera al 95% de confianza con 4 grados de libertad.

<i>Analito</i>	<i>Intervalo de concentración</i>	<i>Promedio del % recobro</i>	<i>t tablas</i>	<i>t calculado</i>	<i>Conclusiones</i>
NH_4^+	6 – 44 mol/Kg	98.7	2.78	-1.22	<i>El método es exacto</i>
<i>Fe</i>	4 - 18 mol/Kg	100.6		0.71	
<i>Mn</i>	74-364 mol/Kg	98.3		-1.24	
SO_4^{2-}	0.1 – 0.5 mmol/Kg	100.4		1.75	
<i>F</i>	16 – 79 mol/Kg	106.3		3.82	<i>El método no es exacto</i>

2) Se realiza un análisis de regresión lineal graficando cantidad adicionada vs. cantidad recuperada.

3) El criterio para aceptar que en el intervalo de concentración seleccionada la respuesta del equipo es proporcional a la concentración y por lo tanto el método es lineal, es:

$$\text{Coeficiente de determinación } (r^2) \geq 0.98$$

En la tabla C.4 se presenta la determinación de linealidad para los métodos espectrofotométricos empleados.

C.5 PRECISIÓN

Se evalúa determinando la repetibilidad y reproducibilidad. La *repetibilidad* es la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones. Tales

condiciones son: mismo procedimiento de medición, el mismo analista, mismo instrumento de medición, mismo lugar y la repetición debe realizarse en un período corto de tiempo (CENAM y EMA, 2004).

Por otro lado, la *reproducibilidad* expresa la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo analito bajo condiciones diferentes. Entre las condiciones que se pueden variar y que es necesario especificar son: diferentes analistas, diferentes días, en el mismo y/o en diferentes laboratorios, el patrón de referencia, utilizando los mismos y/o diferentes equipos, el tiempo, etc. (CENAM y EMA, 2004).

Se uso el método propuesto por el Comité de Elaboración de guías oficiales de Validación (1990), para calcular la repetibilidad y el procedimiento se describe a continuación:

Tabla C.4 Determinación de la linealidad de los métodos espectrofotométricos empleados.

<i>Analito</i>	<i>Intervalo de concentración</i>	<i>Coefficiente de determinación (r²)</i>	<i>Conclusión</i>
<i>NH₄⁺</i>	6 – 44 mol/Kg	0.9998	<i>El método es lineal en el rango de concentración presentado</i>
<i>Fe</i>	4 – 18 mol/Kg	0.9996	
<i>Mn</i>	74 – 364 mol/Kg	0.9993	
<i>SO₄²⁻</i>	0.1 – 0.5 mmol/Kg	0.9999	
<i>F</i>	211 – 1053 mol/Kg	0.9993	

1) Se preparan tres estándares de la misma concentración a partir del estándar de referencia interno.

2) Se someten al mismo tratamiento que las muestras, con los mismos reactivos y el mismo equipo. Se determina la concentración del analito por el mismo analista. Esto se realiza por tres días.

En la tabla C.5 se ejemplifica el proceso de la determinación de la repetibilidad.

Tabla C.5 Proceso de la determinación de repetibilidad.

Cantidad adicionada	Cantidad recuperada		
	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
0.2	0.20	0.19	0.18
0.2	0.19	0.20	0.17
0.2	0.19	0.20	0.19
Promedio	0.19	0.20	0.18
s	0.006	0.006	0.01

3) Se calcula la varianza entre días bajo condiciones de repetibilidad, σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^n (n - 1) s_{día} \quad (C.6)$$

N representa el número total de datos. En este ejemplo *N* tiene un valor de 9.

k representa el número de días en que se realizó la repetibilidad. En este ejemplo *k* tiene un valor de 3 (número de columnas).

n representa el número de mediciones de la cantidad recuperada por día. En este ejemplo, *n* es 3 (número de filas).

s_{día} representa la desviación estándar de la cantidad recuperada por día.

Para este ejemplo, la expresión de la desviación estandar medida bajo condiciones de repetibilidad queda de la siguiente forma:

$$\sigma^2 = \frac{1}{9 - 3} [(2 * 0.006) + (2 * 0.006) + (2 * 0.01)]$$

4) Se calcula el promedio de los promedios,

$\bar{X}_{promedios}$. Con este valor, se calcula la varianza:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X}_{promedios})}{N} \quad (C.7)$$

x_i representa cada una de las cantidades recuperadas de los 3 días. En total son 9 valores en este ejemplo.

N representa el número total de datos. En este ejemplo, N es igual a 9.

5) Se calcula el valor de la χ^2 de la siguiente forma:

$$\chi^2_{calculada} = \frac{(N-1) s^2}{\sigma^2} \quad (C.8)$$

Se compara $\chi^2_{calculada}$ con el valor de χ^2_{tablas} (95%, g.l.=(n-1)(k-1)). En este caso en específico, los grados de libertad son 4.

El criterio de aceptación, es decir que el método es repetible es el siguiente:

$$\chi^2_{calculada} \leq \chi^2_{tablas}$$

En la tabla C.6 se presentan los resultados de la evaluación de la repetibilidad.

El método que se usó para determinar la reproducibilidad es propuesto por Comité de Elaboración de guías oficiales de Validación (1990):

1) Se preparan tres estándares de igual concentración y bajo el mismo procedimiento se determina su concentración. Para evaluar la reproducibilidad lo tiene que realizar dos analistas diferentes.

En la tabla C.7 se ejemplifica el proceso de la determinación de la reproducibilidad.

2) Se calcula el promedio de los promedios, \bar{X} , al igual que para la repetibilidad.

3) Se calcula la suma de cuadrados medios entre las muestras (SEM) y dentro de las muestras (SDM).

$$SEM = n \sum_{n=1}^k (\bar{X}_{promedios} - \bar{X}_{analista})^2 \quad (C.9)$$

$$SDM = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (x_{cantidad recuperada por analista} - \bar{X}_{analista})^2 \quad (C.10)$$

Tabla C.6 Repetibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados. Se prepararon 3 estándares de la misma concentración (n= 3) y se determinó la repetibilidad en 3 días diferentes (k=3).

<i>Analito</i>	<i>Cantidad adicionada</i>	χ^2_{tablas}	$\chi^2_{calculada}$	<i>Conclusión</i>
NH_4^+	11.1 mol/Kg	10.1	0.099	<i>El método es repetible</i>
<i>Fe</i>	9 mol/Kg		0.041	
<i>Mn</i>	73 mol/Kg		3.632	
SO_4^{2-}	0.2 mmol/Kg		4.950	
<i>F</i>	211 mol/Kg		1.266	

Tabla C.7 Proceso de la determinación de reproducibilidad.

Cantidad adicionada	Cantidad recuperada	
	Analista 1	Analista 2
0.2	0.20	0.19
0.2	0.19	0.20
0.2	0.19	0.20
Promedio	0.19	0.20

J representa la cantidad recuperada por cada analista.

4) Se calcula el cuadrado medio entre las muestras (SEM^2) y dentro de las muestras (SDM^2).

$$SEM^2 = \frac{SEM}{k-1} \quad (C.11)$$

$$SDM^2 = \frac{SDM}{k(n-1)} \quad (C.12)$$

Las variables k y n representan lo mismo que para la determinación de la repetibilidad.

5) Se calcula el valor de F :

$$F_{calculada} = \frac{SEM^2}{SDM^2} \quad (C.13)$$

Se compara con el valor de F_{tablas} con el valor de $F_{tablas (95\%, g.l.=k-1/k(n-1))}$. En este ejemplo, los grados de libertad en el numerador es 1 y en el denominador es 4.

El criterio de aceptación, es decir que el método es reproducible es el siguiente:

$$F_{calculada} \leq F_{tablas}$$

Los resultados de la reproducibilidad de los métodos espectrofotométricos se muestran en la tabla C.8.

Para la presentación de resultados se reportó las concentraciones de Fe, Mn y Si determinadas por el método de ICP-MS por el laboratorio de ACTLABS. Comparando los resultados de Fe obtenidos por UV-VIS con los de ICP-MS, este último método tiene una sensibilidad mayor y se puede detectar concentraciones más bajas de este elemento. Con respecto al Mn, las concentraciones que se obtiene por el método de UV-VIS son desde 200 a 14000 $\mu\text{mol/kg}$, sobrepasando su rango de concentración en el que el método es lineal. Para el caso de Si, se usó los datos por ICP-MS, ya

Tabla C.8 Reproducibilidad de los métodos espectrofotométricos empleados. Se prepararon 3 estándares de la misma concentración ($n=3$) y se determinó la reproducibilidad por 2 analistas diferentes ($k=2$).

Analito	Cantidad adicionada	F_{tablas}	$F_{calculada}$	Conclusión
NH_4^+	11.1 mol/Kg	5.14	0.5	El método es reproducible
Fe	4 mol/Kg		0.8	
Mn	218 mol/Kg		0.4	
SO_4^{2-}	0.2 mmol/Kg		0.5	
F	105 mol/Kg		0.002	

Tabla C.9 Resultados de la exactitud para la determinación analítica de B, Ba, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, por el método de ICP-MS.

Este análisis fue realizado por el laboratorio ACTLABS (Ancaster, Ontario, Canadá).

<i>Analito</i>	<i>Estándar utilizado</i>	<i>Concentración en el estándar</i>	<i>Concentración medida</i>	<i>Intervalo de confianza (95%)</i>
<i>B</i>	NIST 1640 cert.	301.1 g/L	301 g/L	295.0 – 307.2
<i>Ba</i>	NIST 1640 cert.	148.0 g/L	148 g/L	147.8 – 150.2
<i>Fe</i>	NIST 1640 cert.	34.3 g/L	34 g/L	32.7 – 35.9
	SLRS-4 cert	103 g/L	103 g/L	98 – 108
<i>K</i>	NIST 1640 cert.	0.994 mg/L	1 mg/L	0.967 – 1.021
	SLRS-4 cert	0.68 mg/L	0.7 mg/L	0.66 – 0.7
<i>Mg</i>	NIST 1640 cert.	5.819 mg/L	5.8 mg/L	5.763 – 5.875
	SLRS-4 cert	1.6 mg/L	1.6 mg/L	1.5 – 1.7
<i>Mn</i>	NIST 1640 cert.	121.5 g/L	122 g/L	120.4 – 122.6
	SLRS-4 cert	3.37 g/L	4 g/L	3.19 – 3.55
<i>Na</i>	NIST 1640 cert.	29.35 mg/L	29 mg/L	29.04 – 29.66
	SLRS-4 cert	2.4 mg/L	2.4 mg/L	2.2 – 2.6
<i>Si</i>	NIST 1640 cert.	4.73 mg/L	4.7 mg/L	4.61 – 4.85

que no se tenía la certeza de que por el método de UV-VIS se obtuvieran resultados confiables por la falta de un estándar de referencia interno. Con respecto a este último elemento se discute con más detalle en Villanueva et al. (2006).

En la tabla C.9 se presentan los resultados de la exactitud de la determinación de algunos elementos mayores y traza por el método de ICP-MS realizado por el laboratorio ACTLABS.

APÉNDICE D

APLICACIÓN DE UN ANÁLISIS ESTADÍSTICO: ANOVA

Se aplicó la prueba estadística de análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) para ver diferencias significativas entre las manifestaciones intermareales (este trabajo) y submarinas (Prol-Ledesma et al., 2004) de Bahía Concepción. Se llamará tratamiento a cada una de las manifestaciones hidrotermales (LP-1, SAN-1, MAN-1, BC-1, BC-4 y BC-6) para mantener la nomenclatura de la estadística de ANOVA. La importancia de esta prueba estadística es que se permite inferir si hay diferencias significativas entre los tratamientos usando las medias poblacionales.

Las manifestaciones hidrotermales se pueden caracterizar *a grosso modo* mediante la concentración de elementos mayores, pH, conductividad y temperatura. Estas variables dependientes fueron seleccionadas para describir cada tratamiento y poder establecer diferencias significativas entre las manifestaciones hidrotermales. Las hipótesis planteadas son las siguientes:

$$H_0: \mu_{LP-1} = \mu_{SAN-1} = \mu_{MAN-1} = \mu_{BC1} = \mu_{BC4} = \mu_{BC6}$$

$$H_a: \mu_{LP-1} \neq \mu_{SAN-1} \neq \mu_{MAN-1} \neq \mu_{BC1} \neq \mu_{BC4} \neq \mu_{BC6}$$

Mediante este análisis estadístico se probará la hipótesis nula (H_0) que establece que las manifestaciones hidrotermales de Bahía Concepción son iguales con un 95% de confianza. Mientras que la hipótesis alternativa (H_a) es lo contrario a lo que se establece en la hipótesis nula.

μ es la media poblacional para cada manifestación hidrotermal.

El estadígrafo de prueba es la F de Fisher: $F_{1-\alpha, K-1, N-K}$, donde K es el número de tratamientos, N representa las variables totales para todos los tratamientos. En este caso $K=6, N=66$. El nivel de significación seleccionado es 95% ($\alpha= 0.05$). La tabla de ANOVA obtenida se muestra a continuación.

Tabla C.1 Resultados de la aplicación del modelo de ANOVA utilizando a las manifestaciones intermareales y submarinas de Bahía Concepción como tratamientos. El nivel de confianza utilizado es 95% ($\alpha = 0.05$). $F_{calculada} < F_{teórica}$ y por tanto las manifestaciones submarinas e intermareales son iguales.

Fuente de variación	g.l.	S.C	C.M.	F calculada	F teórica F _{0.95, 5, 60}
Tratamiento	5	7372.5	1474.5	0.06	2.37
error	60	1584785.4	26413.1		
total	65	1592158.0			

g.l. = grados de libertad.
S.C.= suma de cuadrados.
C.M.= varianza o cuadrados medios.

Regla de Decisión: como $F_{calculada}$ es menor que $F_{teórica}$, se acepta H_0 , por lo que concluimos que las cinco manifestaciones son significativamente iguales al 95% de confianza con base a la composición de elementos mayoritarios, pH, conductividad y temperatura de descarga.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alfonso, P., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Melgarejo, J.C., Fallick, A.E., 2005. Isotopic evidence for biogenic precipitation as a principal mineralization process in coastal gasohydrothermal vents, Punta Mita, Mexico. *Chemical Geology*, 224: 113-121.
- Allison J.D., Brown, D.S., Novoc-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA/600/3-91/021.
- Alt, J.C., 1988. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Marine Geology*, 81: 227-239.
- Anderson, G.M., Crerar, D.A., 1993. *Thermodynamics in Geochemistry – The Equilibrium Model*. New York, Oxford University Press, 588 p.
- Ayres, G.H., 1970. *Análisis químico cuantitativo*. 2a. edición. México. 740 p.
- Bandy, W., Kostoglodov, V., Hurtado-Díaz, A., Mena, M., 1999. Structure of the southern Jalisco subduction zone, México, as inferred from gravity and seismicity. *Geofísica Internacional*, 38: 127-136.
- Barragán R., R.M., Birkle, P., Portugal M., E., Arellano G., V.M., Álvarez R., J., 2001. Geochemical survey of medium temperature geothermal resources from the Baja California Península and Sonora, México. *J. of Volcanol. and Geoth. Res.*, 110: 101-119.
- Bethke, C.M., 1996. *Geochemical reaction modeling*. Oxford University Press. USA, 397 p.
- Bethke, C.M., 2005. *GWB Essentials Guide: A user's guide to Rxn, Act2, Tact, SpecE8, and Aqplot*. RockWare, Inc. USA. 76 p.
- Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., 1984. The critical point and phase boundary of seawater 200-500°C. *Earth Planet Sci. Lett.*, 68: 172-180.
- Bischoff, J.L., Seyfried, W.E., 1978. Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350°C. *American Journal of Science*, 278: 838-860.
- Blanco-Florido D., 2007. *Caracterización de las mineralizaciones asociadas a manantiales hidrotermales costeros en Bahía Concepción, Baja California Sur*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. 55 p.
- Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochemistry*. 9: 279-286.
- Bowers, T.S., Von Damm, K.L., Edmond, J.M., 1985. Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 49: 2239-2252.
- Bustamante-García, J., 1999. *Monografía Geológico-Minera de Baja California Sur*. Consejo de

- Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, México. 237 p.
- Butterfield, A., Massoth, G.J., McDuff, R.E., Lupton, J.E., Lilley, M.D., 1990. Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount hydrothermal emissions study vent field, Juan de Fuca Ridge: subseafloor boiling and subsequent fluid-rock interaction. *J. Geophys. Res.*, 95: 12895-12921.
- Campa y Coney, 1982. Tectono-stratigraphic terrones and mineral resource distribution in México. *Petróleos Mexicanos*.
- Camprubí, A., Canet, C., Rodríguez-Díaz, A., Prol-Ledesma, R.M., Blanco-Florido, D., Villanueva, R.E., López-Sánchez, A., 2007. Geology, ore deposits and hydrothermal venting in Bahía Concepción, Baja California Sur, Mexico. *Island Arc*, (en prensa).
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., 2006. Procesos de mineralización en manantiales hidrotermales submarinos someros. Ejemplos de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Tomo LVIII (1): 83-102.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Melgarejo, J.C., Reyes, A., 2003. Methane-related carbonates formed at submarine hydrothermal springs: a new setting for microbially-derived carbonates? *Marine Geology*, 199: 245-261.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Proenza, J.A., Rubio-Ramos, M.A., Forrest, M.J., Torres-Vera, M.A., Rodríguez-Díaz, A., 2005a. Mn-Ba-Hg mineralization at shallow submarine hydrothermal vents in Bahía Concepción, Baja California Sur, México. *Chemical Geology*, 224: 96-112.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Torres-Alvarado, I., Gilg, H. A., Villanueva R.E., Lozano-Santa Cruz, R., 2005b. Silica-carbonate stromatolites related to coastal hydrothermal venting in Bahía Concepción, Baja California Sur, México. *Sedimentary Geology*, 174: 97-113.
- Cardigos, F., Colaço, A., Dando, P.R., Ávila, S.P., Sarradin, P.-M., Tempera, F., Conceição, P., Pascoal, A., Serrão Santos R., 2005. Shallow water hydrothermal vent field fluids and communities of the D. João de Castro Seamount (Azores). *Chemical Geology*, 224 (1-3): 153-168.
- Casarrubias, U.Z., Leal, H.R., 1993. Reporte de la interpretación geológica regional del proyecto geotérmico, Bahía Concepción, B.C.S. CFE, Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos, Depto. Exploración. Reporte OGL/BC/01/93.
- Casarrubias, U.Z., y Gómez-López, 1994. Geología y Evolución geotérmica de la zona de Bahía Concepción, Baja California Sur, México: Resúmenes de la 3ª Reunión Internacional sobre geología de la Península de Baja California, Universidad Nacional Autónoma de Baja California Sur, La Paz, México: 22-23.
- CENAM y EMA, 2004. Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones

- Analíticas que emplea la técnica de Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible. Editado por Secretaría de Economía, CENAM y EMA. México, D.F. 72 p.
- Chuck, R.T., 1967. Groundwater resources development on tropical islands of volcanic origin. Int. Conf. Water for Peace, Washington, D.C., pp. 963-970.
- Coletta, B., Angelier, J., 1981. Faulting evolution of Santa Rosalía Basin, Baja California Sur, México. En: Ortlieb, L., Roldan, J. (eds.). Field Guides and Papers: Geology of Northwestern and Southern Arizona. 265-274 pp.
- Comité de Elaboración de guías oficiales de Validación, 1990. Métodos Analíticos. Validación. Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, México A. C.
- Coplen, T., 1988. Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 72: 293-297.
- Craig, H., 1963. The isotope geochemistry of water and carbon in geothermal areas. En: Tongiorgi, E. (ed.), Nuclear Geology in Geothermal Areas: Pisa, Italy, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio de Geologia Nucleare, 17-53 pp.
- Daniel, W.W., 2005. Bioestadística. Base para el análisis de las ciencias de la salud. 4ª edición en español. Limusa Wiley. 755 p.
- Darling, W.G., 1998. Hydrothermal hydrocarbon gases: 1. Genesis and geothermometry. Applied Geochemistry, 13(7): 815-824.
- Degens, E., Ross, D.A., 1969. Hot brines and recent heavy metals deposits in the Red Sea: New York, New York, E.U.A., Springer-Verlag, 600 p.
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977. Chemistry and geothermal systems. Academic Press Inc. New York, USA. 392 p.
- Fitzsimons, M.F., Dando, P.R., Hughes, J.A., Thiermann, F., Akoumianaki, I., Pratt, S.M., 1997. Submarine hydrothermal brine seeps off Milos, Greece: Observations and geochemistry. Marine Chemistry, 57: 325-340.
- Fonseca, L.H., 1984. Provincia termal Bahía Concepción-Loreto. Posibilidades geoérmicas de la zona termal San Nicolás-El Púlpito. CFE. Coord. Ejec. Cerro Prieto. Inédito.
- Forrest, M.J., Ledesma-Vázquez, J., Ussler III, W., Kulongoski, J.T., Hilton, D.R., Greene, H.G., 2005. Gas chemistry of a shallow submarine hydrothermal vent associated que the El Requesón fault zone, Bahía Concepción, Baja California Sur, México. Chemical Geology, 224: 82-95.
- Forrest, M.J., Melwani, A., 2003. Ecological consequences of shallow-water hydrothermal venting along the El Requesón Fault Zone, Bahía Concepción, B.C.S., México. GSA General Meeting Abstracts with Programs, Seattle, WA, 210-236 pp.
- Fournier, R.O., 1979. Geochemical and hidrogeological considerations and the use of

- enthalpy-chloride diagrams in the prediction of underground conditions in hot springs systems. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 5: 1-16.
- Fournier, R.O., 1981. Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. En: Rybach, L., Muffler, J.L.P. (Eds.), *Geothermal Systems: Principles and Case Histories*. Wiley, New York, USA, 109-143 pp.
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 1255-1275.
- Garrels, R.M., McKenzie, F.T., 1967. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. Equilibrium concept in natural waters, *Advances in Chemistry series 67*, American Chemical Society, Washington, DC., 222-242 pp.
- Garrels, R.M., Thompson, M.E. 1962. A chemical model for sea water at 25°C and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*. 260: 57-66.
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim Cosmochim. Acta*, 52: 2749-2765.
- Giggenbach, W.F., Hedenquist, J.W., Houghton, B.F., Otway, P.M., Allis, R.G., 1989. Research drilling into the volcanic hydrothermal system on White Island, New Zealand. *EOS (Transactions-American Geophysical Union)* 70: 98-109.
- Glasby, G.P., Notsu, K., 2003. Submarine hydrothermal mineralization in the Okinawa Trough, SW of Japan: an overview. *Ore Geology Reviews*, 23: 299-339.
- Gutiérrez, N.L., 1990. Litología, mineralogía y geotermometría del pozo LV-2, Las Tres Vírgenes, B.C.S. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía*, 6(2): 185-201.
- Gutiérrez-Negrín, L.C.A., Quijano-León, J.L., 2005. Update of Geothermics in México. *Proceedings of the World Geothermal Congress*. Antalya, Turquía, 24 al 29 de Abril.
- Hach, 1997. *Portable laboratory manual*. Loveland, CO. USA. 205 p.
- Hach, 2000. *sensION1 Portable pH Meter. Instruction Manual*. Loveland, CO. USA. 39 p.
- Hall, G.E.M., 1998. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *J of Geochemical Exploration*. 61:1-9.
- Harris, D.C., 2001. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª Edición. Editorial Reverté. 981 p.
- Helgeson, H.C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions, I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 853-877.
- Helgeson, H.C., Brown, T.H., Nigrini, A., Jones, T.A., 1970. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 569-592.

- Henley, R.W., Truesdall, A.H., Barton, Jr. P.B., Whitney, J.A., 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Economic Geology*, vol. 1. Society of Economic Geologists. USA. 267 p.
- Herbel, M., S. Fendorf. Arsenic cycling within surface and subsurface environments: Impact of iron mineralogy and bioreduction processes. *Chemical Geology*. 228: 16-32.
- Herrera, I., Rodríguez, R., González, T., Chávez, R., Campos, G., Díaz, P., Medina, R., Carrillo, J., Ortega, A., 1986. Estudio geohidrológico-geofísica en la Cuenca de San Juan Bautista Londó, Municipio de Comondú, B.C.S. Reporte interno UNAM-SARH, México. 135 p.
- Herzig, P.M., Hannington, M.D., 2000. Polymetallic Massive Sulfides and Gold Mineralization at Mid-Ocean Ridges and in Subduction-Related Environments. En: Cronan, D.S. (Ed.). *Handbook of Marine Mineral Deposits*. CRC Marine Science Series, 17. CRC Press: Boca Raton, FL (USA). 406 p.
- INEGI, 2007: <http://mapserver.inegi.gob.mx>
- Inman, E.L., Frischmann, J.K., Jiménez, P.J., Winkel, G.D., Persinger, M.L., Rutherford, B.S., 1987. General Method Validation Guidelines for Pharmaceutical Samples. *J of Chromatographic Science*, 25: 252-256.
- Janecky, D.R., W. C. Shanks III, 1988. Computational modeling of chemical and sulfur isotopic reaction processes in seafloor hydrothermal systems: chimneys, massive sulfides, and subjacent alteration zones. *Can. Mineral*. 26: 805-825.
- Janecky, D.R., W.E. Seyfried Jr., 1984. Formation of massive sulfide deposits on oceanic ridge crests: Incremental reaction models for mixing between hydrothermal solutions and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48: 2723-2738.
- Johnson, M.E., Ledesma-Vázquez, J., Mayal, M.A., Minch, J.A., 1997. Upper Pliocene stratigraphy and depositional systems: The Peninsula Concepción Basin in Baja California Sur, México. En: Johnson, M.E., Ledesma-Vázquez, J. (eds). *Pliocene Carbonates and Related Facies Flanking The Gulf of California*, Geological Society of America Special Paper, 318: 57-72.
- Karpov, I.K., Kaz'min, L.A., 1972. Calculation of geochemical equilibria in heterogeneous multicomponent systems. *Geochemistry International*, 9: 252-262.
- Karpov, I.K., Kaz'min, L.A., Kashik, S.A., 1973. Optimal programming for computer calculation of irreversible evolution in geochemical systems. *Geochemistry International*, 10: 464-470.
- Kharaka, Y.K., Barnes, I., 1973. SOLMNEQ: solution-mineral equilibrium computations. U.S. Geological Survey Computer Contributions Report PB-215-899.
- Kharaka, Y.K., Lico, M.S., Law, L.M., 1982. Chemical geothermometers applied to formation

- waters, Gulf of Mexico and California basins. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 66: 588.
- Kharaka, Y.K., Mariner, R.H., 1989. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. En: Naeser, N.D., McCulloch, T.H. (eds), *Thermal history of sedimentary basins: methods and case history*. Springer-Verlag, New York, 99-117 pp.
- Konhauser, K., 2007. *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing, United Kingdom. 425 p.
- Kotelnikova, S., 2002. Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. *Earth-Science Rev.*, 58: 367-395.
- Larry, W.P., 1991. USP Perspectives on Analytical Methods Validation. *Pharmaceutical Technology*, 15(3): 130-141.
- Ledesma-Vázquez, J., 2000. A gap in the Pliocene invasion of seawater to the Gulf of California. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 19: 145-151.
- Ledesma-Vázquez, J., Berry, R.W., Johnson, M.E., Gutiérrez-Sánchez, S., 1997. El Mono Chert: a shallow-water chert from the Pliocene Infierno Formation, Baja California Sur, México. *Spec. Pap.-Geol. Soc. Am.*, 318: 73-81.
- Ledesma-Vázquez, J., Johnson, M.E., 2001. Miocene-Pleistocene tectono-sedimentary evolution of Bahía Concepción region, Baja California Sur (México). *Sedimentary Geology*, 144: 83-96.
- Lenntech, 2007: http://www.lenntech.com/espanol/TDSyconductividad_eléctrica.htm.
- Libes, S.M., 1992. *An introduction to marine biogeochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. USA. 734 p.
- Lira, H.H., 1985. Reconocimiento y evaluación de focos termales en el Estado de Baja California Sur. CFE, Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos, Depto. Exploración. Informe 21/85.
- Lloyd, J.W., Heathcote, J.A., 1984. *Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater*. Clarendon Press, Oxford. 296 p.
- López, H.A., Casarrubias, U.Z., Leal, H.R., 1993. Estudio geológico regional de la zona geotérmica de Las Tres Vírgenes. CFE, Reporte Interno, OGL7BC/002/93.
- Lozano, R.F., 1975. Evaluación petrolífera de la Península de Baja California. *Bol. Asoc. Mex. De Geol. Petroleros*. Vol. XXVII, No. 4-9: 329 p.
- Maity, S., Chakravarty, S., Bhattacharjee, S., Roy, B.C., 2005. A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium. *Water Res.*, 39: 2579-2590.
- Martens, C.S., Berner, R.A., 1977. Interstitial water chemistry of Long Island Sound sediments, I, Dissolved gases. *Limnol. Oceanogr.*, 22: 10-25.
- McCarthy, K.T., Pichler, T., Price, R.E., 2005. *Geochemistry of Champagne Hot Springs shallow hydrothermal vent field and associated*

- sediments, Dominica, Lesser Antilles. *Chem. Geol.* 224: 55-68.
- McFall, C.C., 1968. Reconnaissance Geology of the Concepción bay area, Baja California, México. Stanford University Publications, Geological Society, 10: 1-25.
- Meldahl, K.H., González-Yajimovich, O., Empedocles, C.D., Gustafson, C.S., Motolinía-Hidalgo, M., Reardon, T.W., 1997. Holocene sediments and molluscan faunas of Bahía Concepción: a modern analog to Neogene rift basins of The Gulf of California. En: Johnson, M.E., Ledesma-Vázquez, J. (eds). *Pliocene Carbonates and Related Facies Flanking The Gulf of California*, Geological Society of America Special Paper, 318: 39-56.
- Nahm, G.Y., 1966. Geology and groundwater resources of volcanic island, Cheju-do. *Geology and Ground-Water Resources.* 3: 109-133.
- Nicholson, K., 1993. *Geothermal fluids. Chemistry and Exploration Techniques.* Springer-Verlag. Germany. 263 p.
- Noble, J.A., 1950. Manganese on Punta Concepción, Baja California, México. *Economic Geology*, 45: 771-785.
- Owen, T., 1996. *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy.* Hewlett Packard. Germany. 142 p.
- Palandri, J., Reed, M.H., 2001. Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(11): 1741-1767.
- Palandri, J., Reed, M.H., 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(5): 1115-1133.
- Parkhurst, D.L., Appello, A.A.J., 1999. *User's Guide to PhreeqC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.* U.S. Geol. Survey, Water-resources Invest., 326 p.
- Pichler, T., 2005. Stable and radiogenic isotopes as tracers for the origin, mixing and subsurface history of fluids in submarine shallow-water hydrothermal systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* 139: 211-226.
- Pichler, T., Dix, G.R., 1996. Hydrothermal venting within a coral reef ecosystem, Ambitle Island, Papua New Guinea. *Geology*, 24(5): 435-438.
- Pichler, T., Giggenbach, W.F., McInnes, B.I.A., Buhl, D., Duck, B., 1999a. Fe sulfide formation due to seawater-gas-sediment interaction in a shallow water hydrothermal system at Lihir Island, Papua New Guinea. *Economic Geology*, 94: 281-287.
- Pichler, T., Veizer, J., 1999. Precipitation of Fe(III) oxyhydroxide deposits from shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island,

- Papua New Guinea. *Chemical Geology*, 162: 15-31.
- Pichler, T., Veizer, J., Hall, G.E.M., 1999b. The chemical composition of shallow-water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island, Papua New Guinea and their effect on ambient seawater. *Marine Chemistry*, 64: 229-252.
- Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Trans. Am. Geophys. Union*, 25: 914-923.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C., Parkhurst, D.L., 1994. An Interactive Code (NETPATH) for Modeling NET Geochemical Reactions along a flow PATH. *U.S. Geol. Survey Water-Resources Invest.*, 91-4078.
- Portugal, E., Birkle, P., Barragán, R.M., Arellano, V.M., Tello, E., Tello, M., 2000. Hydrochemical-isotopic and hydrogeological conceptual model of the Las Tres Vírgenes geothermal field, Baja California Sur, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 101(2000): 223-244.
- Price, R.E., Pichler, T., 2005. Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. *Chemical Geology*, 224: 122-135.
- Prol-Ledesma, R. M., Canet, C., Armienta, M.A., and Solís, G., 2002a. Vent fluid origin in the Punta Mita Coastal submarine hydrothermal system, Mexico. *GSA Annual Meeting, Denver, USA*. 27-30 Octubre.
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Melgarejo, J.C., Tolson, G., Rubio-Ramos, M.A., Cruz-Ocampo, J.C., Ortega-Osorio, A., Torres-Vera, M.A., Reyes, A., 2002b. Cinnabar deposition in submarine coastal hydrothermal vents, Pacific Margin of Central Mexico. *Economic Geology*, 97: 1331-1340.
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Torres-Vera, M.A., Forrest, M.J., Armienta, M.A., 2004. Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 137: 311-328.
- Prol-Ledesma, R.M., Dando, P.R., de Ronde, C.E.J., 2005. Special issue on “shallow-water hydrothermal venting. *Chemical Geology*, 224: 1-4.
- Prol-Ledesma, R.M., Juárez, G., 1986. Geothermal map of Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28: 351-362.
- Prol-Ledesma, R.M., Ortega, A., 1988. Evidencias geoquímicas de termalismo en el Valle de San Juan Londó, B.C.S., México. *Geotermia, Rev. Mex. Geoenergía*, 4(2): 39-58.
- Prol-Ledesma, R.M., Sugrobov, V.M., Flores, E.L., Juárez, G., Smirnov, Ya.B., Gorshkov, A.P., Bondarenko, V.G., Rashidov, V.A., Nedopekin, L.N., Gavrilov, V.A., 1989. Heat flow variations

- along the Middle America Trench. *Marine Geophysical Research*, 11: 69-76.
- Puteanus, D., Glasby, G.P., Stoffers, P., Kunzendorf, H., 1991. Hydrothermal iron-rich deposits from the Teahitia-Mehitia and Macdonald hot spots areas, Southwest Pacific. *Marine Geology*, 98: 389-409.
- Quijano, L.J.L., 1985. Evaluación geoquímica de las zonas termales del Estado de Baja California Sur. CFE, Gerencia de Proyectos Geotermoeléctricos, Depto. Exploración. Informe 3/85.
- Raisz, E., 1962. *Principles of Cartography*. McGraw-Hill, New York.
- Reeburgh, W.S., Heggie, D.T., 1977. Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distributions in freshwater and marine environments. *Limnol. And Oceanogr.* 22(1):1-9.
- Reed, M.H., 1977. Calculations of hydrothermal metasomatism and ore deposition in submarine volcanic rocks with special reference to the West Shasta District, California. Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley.
- Reed, M.H., 1982. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 513-528.
- Reed, M.H., 1998. Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hydrothermal processes. En: Richards, J., Larson, P. (eds.) *Techniques in Hydrothermal Ore Deposits Geology, Reviews in Economic Geology*, 10: 109-124.
- Reed, M.H., Palandri, J., 2006. Sulfide Mineral Precipitation from Hydrothermal Fluids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 61(1): 609-631.
- Reed, M.H., Spycher, N., 1984. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1479-1492.
- Reed, M.H., Spycher, N.F., 2006a. SOLVEQ: a computer program for computing Aqueous-Mineral-Gas Equilibria. 3a. edición. Department of Geological Sciences. University of Oregon. 40 p.
- Reed, M.H., Spycher, N.F., 2006b. CHILLER: A program for computing Water-Rock Reactions, Boiling, Mixing and other Reaction Processes in Aqueous-Mineral-Gas systems and Minplot Guide. 69 p.
- Renaut, R.W., Owen, R. B., 1988. Opaline cherts associated with sublacustrine hydrothermal springs at Lake Bogoria, Kenya Rift valley. *Geology*, 16: 699-702.
- Riding, R., 1991. Calcified cyanobacteria. En: Riding, R. (ed.). *Calcareous Algae and Stromatolites*. Berlin, Germany: Springer Verlag. P. 55-87.

- Rimstidt, J. D., Cole, D. R., 1983. Geothermal mineralization I. The mechanism of formation of the Beowawe, Nevada, siliceous sinter deposit. *American Journal of Science*, 283: 861-875.
- Robinson, J.W., 1974. Principios de análisis instrumental. Marcel Dekker, Inc. España. 364 p.
- Rodríguez-Díaz A. A., 2004. Caracterización geológica y geoquímica del área mineralizada de manganeso en Bahía Concepción, Baja California. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. 99 p.
- Rona, P.A., 1988. hydrothermal mineralization at oceanic ridges. *Canadian Mineralogy*, 26(3): 431-465.
- Rona, P.A., Scott, S.D., 1993. Preface to special issue on seafloor hydrothermal mineralization: new perspectives. *Economic Geology*, 88(8): 1933-1974.
- Rubinson, K.A., Rubinson, J.F., 2001. Análisis Instrumental. Pearson Educación, S.A. Madrid. 872 p.
- Sedlock, R.L., 1993. Mesozoic geology and tectonics of blueschist and associated oceanic terranes in the Cedros-Vizcaíno-San Benito and Magdalena-Santa Margarita regions, Baja California, México. En: Dunne, G., McDougall, K.A. (eds.). *Mesozoic Paleogeography of the Western United States: II Pacific Section*, SEPM Book, vol.71. Los Angeles, California, 113-126 p.
- Simian, M.E., Johnson, M.E., 1997. Development and foundering of the Pliocene Santa Ines archipelago in the Gulf of California: Baja California Sur, México. En: Johnson, M.E., Ledesma-Vázquez, J. (eds). *Pliocene Carbonates and Related Facies Flanking The Gulf of California*, Geological Society of America Special Paper, 318: 25-38.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1994. Análisis Instrumental. 4a edición. McGraw-Hill. España. 935 p.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2001. *Química Analítica*. 7a edición. McGraw-Hill. 795 p.
- Snoeyink, V.L., Jenkins, D., 1987. *Química del Agua*. Editorial Limusa. México, D.F. 508 p.
- Speiss, F.N., McDonald, K.C., Atwater, T., Ballard, R., Carranza, A., Córdoba, D., Cox, C., Díaz-García, V.M., Francheteau, J., Guerrero, J., Hawkins, J., Haymon, R., Hessler, R., Juteau, T., MacDougall, J.D., Miller, S., Normark, W., Orcutt, J., Rangin, C., 1989. East Pacific Rise-hot springs and geophysical experiments on the East Pacific Rise. *Science*, 207: 1421-1433.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995. Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. (Eds.). 19a. edición. American Public Health Association, American Water Works Association and the Water Environment Federation.

- Stiff, H.A., 1951. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *J. Petrol. Technol.*, 3: 15-17.
- Sverdrup, K.A., Duxbury, A.C., Duxbury, A.B., 2004. An introduction to the World's Oceans. 8a edición. Mc.Graw-Hill. New York. 514 p.
- Tarasov, V.G., Gebruk, A.V., Mironov, A.N., Moskalev, L.I., 2005. Deep-sea and shallow-water hydrothermal vent communities: Two different phenomena? *Chemical Geology*, 224 (1-3): 5-39.
- Taylor, J.K., 1983. Validation of analytical methods. *Analytical Chemistry*, 55(6): 600A-608A.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7): 844-851.
- Tivey, M.K., 1995. Modeling Chimney Growth and Associated Fluid Flow at Seafloor Hydrothermal Vent Sites. En: *Seafloor Hydrothermal Systems. Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (editors). *Geophysical Monograph 91*. American Geophysical Union. Washington, D.C. 466 p.
- Tovar A.R., 1986. Evaluación geoquímica de la zona geotérmica Saquicisunde-Volcán de San Juan, Baja California Sur. Informe 27-86. Comisión Federal de Electricidad, Departamento de Exploración. 23 p.
- Truesdell, A.H., Jones, B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *U.S. Geological Survey Journal of Research*, 2: 233-248.
- Tunnicliffe, V., 1992. The Nature and Origin of the Modern Hydrothermal Vent Fauna. *Palaios*, 7 (4): 338-350.
- Umhoefer, P.J., Dorsey, R.J., Willsey, S., Mayer, L., Renne, P., 2001. Stratigraphy and geochronology of the Comondú Group near Loreto, Baja California Sur, México. *Sedimentary Geology*, 144: 125-147.
- USEPA, 2002. Implementation guidance for the arsenic rule- drinking water regulations arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring (EPA-816-K-02-018).
- Van Hise, C.R., Leith, C.K., 1911. The geology of the Lake Superior iron region: *U.S. Geological Survey Monograph*, 52, 641 p.
- Vidal, V.M.V., Vidal, F.V., 1981. Coastal Submarine Hydrothermal Activity off Northern Baja California 2. Evolutionary History and Isotope Geochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 86(B10): 9451-9468.
- Villanueva, R.E., Prol-Ledesma, R.M., Torres-Vera, M.A., Canet, C., Armienta, M.A., de Ronde, C.E.J., 2006. Comparative study of sampling methods and in situ and laboratory analysis for shallow-water submarine hydrothermal systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 89: 414-419.

- Villanueva-Estrada, R.E., Prol-Ledesma, R.M., Torres-Alvarado, I.S., Canet, C., 2005. Geochemical modelling in a shallow submarine hydrothermal system at Bahía Concepción, Baja California Sur, México. Proceedings of the World Geothermal Congress. Antalya, Turquía, 24 al 29 de Abril.
- Vogel, A., 1978. A text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis. 4a. edición. Longman Group Limited, Great Britain. 925 p.
- Von Damm, K.L. 2000. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids. En: Seafloor Hydrothermal Systems: physical, chemical, biological, and geological interactions. Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (eds.). Geophysical Monograph 91. American Geophysical Union. USA. 466 p.
- Von Damm, K.L., 1990. Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 18: 173-204.
- Watty, B.M., 1982. Química analítica. Alambra. México. 671 p.
- Weiss, R.F., Lonsdale, P., Lupton, J.E., Bainbridge, A.E., Craig, H., 1977. Hydrothermal plumes in the Galápagos Rift: Nature, 267 (5612): 600-603.
- Werner, R.A., Brand, W.A., 2001. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 15: 501-519.
- White, D.E., 1955. Thermal springs and epithermal ore deposits. En: Bateman, A.M. (ed.). Economic Geology 50th anniversary volume 1905-1955: EUA, Urbana, The Economic Geology Publishing Company, part 1: 99-154.
- White, D.E., Brannock, W.W., Murata, K.J., 1956. Silica in hot-spring waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 10: 27-59.
- WHO, 2001. Arsenic Compounds, Environmental Health Criteria, 2a. ed. World Health Organization, Gêneva.
- Willard, H.H., Greathouse, L.H., 1917. The colorimetric determination of manganese by oxidation with periodate. J. Am. Chem. Soc., 39 (11): 2366-2377.
- Williams, W.J., 1979. Handbook of Anion Determination. Butterworth. 630 p.
- Wilson, I.F., Rocha, V.S., 1955. Geology and mineral deposits of the Boleo copper district, Baja California, México. U.S. Geological Survey Professional Paper, 273: 134 p.
- Wolery, T.J., 1979. Calculation of equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ3/6 software package. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-52658.
- Wolery, T.J., 1992. EQ3/EQ6, a software package for geochemical modeling aqueous of systems, package overview and installation guide (version

- 7.0), Lawrence Livermore Laboratory, Report UCRL-MA-110662 (1).
- Yoe, J.H., 1928. Photometric chemical analysis. Vol. 1. John Wiley & sons, Inc. USA. 771 p.
- Yoo, H., Lee, J.S., Lee, B.G., Lee, I.T., Schlekat, C.E., Koh, C.H., Luoma, S.N., 2004. Uptake pathway for Ag bioaccumulation in three benthic invertebrates exposed to contaminated sediments. *Marine Geology, Progress Series*, 270: 141-152.
- Zhu, C., Anderson, G., 2002. Environmental applications of Geochemical Modeling. Cambridge University Press. United Kingdom. 284 p.
- Ziagos, J.P., Blackwell, D.D., Mooser, F., 1985. Heat flow in the southern Mexico and the thermal effects of subduction. *Journal of Geophysical Research*, 90: 5410-5420.

Comparative study of sampling methods and in situ and laboratory analysis for shallow-water submarine hydrothermal systems

R.E. Villanueva^{a,b,*}, R.M. Prol-Ledesma^b, M.A. Torres-Vera^c, C. Canet^b,
M.A. Armienta^b, C.E.J. de Ronde^d

^a *Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. Cd. Universitaria, México, D.F. CP 04510, México*

^b *Instituto de Geofísica, UNAM. Cd. Universitaria, México, D.F. CP 04510, México*

^c *CIEMAD-IPN, México, D.F. México*

^d *GNS Science, PO Box 30-368, Lower Hutt 6315, New Zealand*

Received 16 August 2005; accepted 24 November 2005

Available online 24 March 2006

Abstract

A primary aim for sampling of submarine hydrothermal vents is to minimize inclusion of ambient seawater. Here, we compare the results of three different sampling methods (air displacement, two-valve bottle, and syringes) for shallow submarine systems. Mixing of hydrothermal fluid with seawater is unavoidable; however, calculations based on linear mixing models allow estimation of the hydrothermal fluid end-member composition. The results show that sampling with a two-valve bottle and syringes are the best options because they allow collection of samples with a large proportion of hydrothermal fluid. Additionally, we compare the results of in situ and laboratory analyses of the fluid samples, and demonstrate that determination of chemical composition in situ is the best option for some components, as re-equilibration affects some component concentrations (i.e. bicarbonate). Conversely, silica determination in situ usually underestimates the concentration in the fluid, as it does not account for polymeric silica. Other components can be measured either in the field or in the laboratory.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Fluid chemistry; Submarine vents; Gasohydrothermal; Mexico

1. Introduction

The study of submarine hydrothermal vents has the important aim of determining the chemical conditions prevailing in the reservoir and in the area immediately below which the hydrothermal fluids mix with cold seawater. This requires the development of sampling

techniques for the water and gas discharged at the vents while limiting mixing with seawater and thereby enabling actual concentrations of the dissolved components to be measured.

Deep-water vents have been sampled using submersibles equipped with mechanical arms to manipulate syringes and bottles. Shallow vents have been defined as those occurring at depths of less than 200 m (Prol-Ledesma et al., *in press*), and few of them have been sampled directly for water and gas (Sedwick and Stuben, 1996; Tarasov et al., 1999; Pichler et al., 1999; Dando et al., 1999, 2000; de Ronde et al., 2002; Prol-

* Corresponding author. Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. Cd. Universitaria, México, D.F. CP 04510, México.

E-mail address: ventilas2000@yahoo.com (R.E. Villanueva).

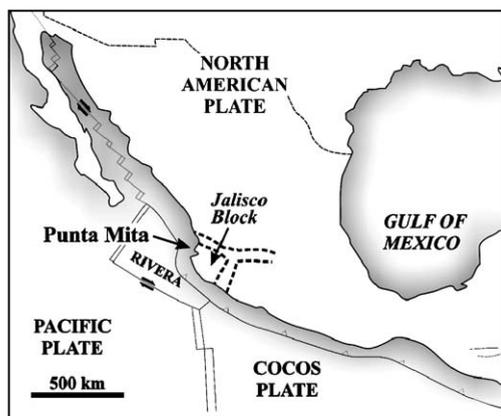


Fig. 1. Location of the Punta Mita shallow submarine vents.

Ledesma et al., 2002, 2004). Sampling of many shallow vents may be performed by scuba divers, although requires a considerable effort to collect water samples with minimum contamination by seawater. Hydrothermal fluid mixes with seawater during its passage through unconsolidated sediment near the seawater-sediment interface, as has been determined by fluid-flow models (Tivey, 1995). Thus, when the hydrothermal fluid is discharged on the sea floor, it has commonly already mixed with ambient seawater.

When comparing the results obtained by different sampling methods, it has been noted that inadequate sampling techniques may lead to erroneous results. For example, a simple method of sampling subaerial springs consists of air displacement by water in a plastic bottle. But when this method is used with in submarine vents results show that samples contain up to 90% seawater and only minor amounts of hydrothermal fluid. Thus, determination of the hydrothermal fluid end-member composition cannot be reliably achieved. Water and gas sampling has been performed by using a glass bottle with two valves (Prol-Ledesma et al., 2002), by the use of syringes filled from a tube inserted in the vent, or by applying a funnel to the vent orifice (Pichler et al., 1999; Prol-Ledesma et al., 2004). The hydrothermal component in samples collected with these two methods is typically greater than 50%.

Here, we compare the results obtained by applying three sampling methods at the same vent site (Punta Mita, México): air displacement (AD), two-valve bottle (TVB), and syringes (S). Details of the study area are reported by Prol-Ledesma et al. (2002). In addition to the comparison of sampling techniques, chemical analysis of water samples was performed using techniques that allowed determination of several components in situ to avoid changes in concentration after sampling. Finally,

laboratory analyses were done to compare with the in situ results.

2. Description of the vent site

The studied vents are located on the Pacific coast of central Mexico (Fig. 1). The discharge fluid temperature is about 85 °C. The chemistry and isotopic composition of the hydrothermal fluid indicate that its main source components are meteoric water and seawater, and that rock–water interactions resulted in the enrichment of Si, Ca, Sr, Ba, Hg, and I (Prol-Ledesma et al., 2002). Small mounds composed of calcite aggregates occur around the vents (Canet et al., 2003). Cinnabar, sulfides, sulfates and phosphates are presently being deposited at the submarine vent sites (Prol-Ledesma et al., 2002).

3. Sampling methods

The AD method was used to collect water samples from the Punta Mita submarine vents in July 1999. Two samples of vent fluid and one seawater sample were obtained. All samples were analyzed in the laboratory by wet chemistry methods.

In 2000, five samples of vent fluid were collected with a TVB, as well as one sample of local seawater and one of meteoric water. The TVD sampling method was developed and reported by Prol-Ledesma et al. (2002) using a Pyrex funnel and a two-valve Pyrex-glass bottle of 1-L capacity (Fig. 2). The glass funnel allows visual determination of when the hydrothermal fluid has displaced ambient seawater in the funnel.

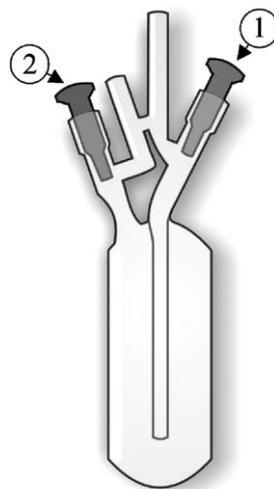


Fig. 2. Two-valve bottle used for water and gas sampling.

Table 1
Chemical composition of water from the Punta Mita vents obtained by different analytical and sampling methods

Sample	pH	T (°C)	Ca	Mg	K	Na	Cl	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	H.Fl.
<i>A</i>											
AD-SW	8.2	25	8.0	48.5	10.8	426.7	451.3	26.7	1.0	0.3	
AD-1	7.9	85	12.1	44.8	9.6	400.3	366.7	17.8	1.3	1.4	18.8
AD-2	8.0	85	12.5	43.8	0.0	401.7	416.0	25.2	1.5	2.7	7.8
End-member			56.0	0.0	0.0	145.7	0.0	0.0	5.9	21.8	
Correlation coefficient			-0.99	-	0.74	0.97	0.68	0.46	-0.98	-0.93	
<i>B</i>											
TVB-SW	6.7	25	9.7	45.3	10.0	493.7	535.9	26.0	2.3	<0.03	
TVB-SW	7.8	25	8.2	45.3	10.5	493.7	535.9	26.0	2.3	<0.03	
TVB-1	6.0	85	32.4	22.2	5.9	218.1	394.9	13.5	0.9	1.3	56.0
TVB-2	6.0	85	42.4	10.7	5.4	193.4	338.5	7.6	0.5	1.7	78.3
TVB-3	6.0	85	29.9	24.3	7.2	263.3	423.1	15.6	1.2	1.1	44.8
TVB-4	6.0	85	34.9	18.5	6.1	267.4	394.9	12.5	1.0	1.4	56.0
TVB-5	5.9	85	44.9	4.1	3.6	197.5	310.3	5.5	0.2	1.9	89.5
End-member			51.3	0.0	3.2	110.4	283.9	2.8	0.0	2.2	
Correlation coefficient			-0.99	-	0.98	0.92	1.00	1.00	0.99	-0.99	
<i>C</i>											
S-SW	7.8	25	8.2	45.3	10.5	493.7	535.9	26.0	2.3	0.0	
SV-1	7.2	85	48.6	3.9	6.1	188.0	319.6	7.3	23.4	0.2	90.7
SV-2	6.8	85	46.0	3.0	5.7	181.0	311.5	6.0	46.8	0.2	94.1
End-member			50.5	0.0	5.6	159.0	297.4	5.0	38.0	0.2	
Correlation coefficient			-1.00	-	1.00	1.00	1.00	1.00	-0.86	-1.00	

Laboratory analyses of samples obtained by (A) the air-displacement method, and (B) the two-valve bottle method. (C) In situ chemical analyses of water samples collected by the syringe method. Concentrations are in millimole per kilogram. H.Fl., percentage of hydrothermal fluid (%).

Once that has been achieved a hose is connected to valve 1, thus minimizing thermal fluid-seawater mixing during sampling. The bottles may also be filled with distilled water which is displaced by gas, and if the process is stopped here, a thermal gas sample is obtained. Once the funnel is filled with gas, a hose is connected to valve 2; the hydrothermal fluid will then enter the bottle through valve 2 and the gas will be discharged through valve 1. This process continues until the water level reaches the output tube that leads to valve 1; a sample of thermal water is thus obtained. Samples obtained by this method are large enough to be filtered, and the particulate matter studied, to determine the minerals that are deposited directly by the fluid as the components attain supersaturation conditions.

Syringe samples were collected from the Punta Mita submarine vents (SV-1 and SV-2) in September 2004. Two water samples were obtained with 60 ml syringes in two different vents using a Pyrex funnel and a hose. Twenty syringes were filled at each site in order to get a 1-L sample to perform in situ analyses for calcium, chloride, sulfate, bicarbonate and silica concentrations, and laboratory analyses for magnesium, potassium, and sodium.

4. Chemical analysis of the water samples

4.1. In situ analyses

Temperature and pH were measured in situ using a portable pH-meter sensION1. Calibration with buffer solutions was done prior to measuring the samples.

Bicarbonate concentrations were measured immediately after the samples were collected by a volumetric procedure using methyl orange. Chloride (by volumetric determination using silver nitrate), silica (using the molybdate spectrophotometric method, [Hach, 1997](#)), calcium (using calcon as an indicator in the complexometric titration in the presence of magnesium, [Vogel, 1978](#)) and sulfates (turbidimetric method, [Hach, 1997](#)) were also measured in situ before filtering and acidification.

4.2. Analysis in the laboratory

Once in the laboratory, 200 ml aliquots of sample was filtered (0.45 µm) and nitric acid at 71% added to the sample until pH 2 was obtained. These aliquots were used for further analysis of cations and trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) by Actlabs (Ancaster, Ontario). The chemical

analysis of the main anions was done in unacidified aliquots by wet chemistry at the Instituto de Geofísica (UNAM) (Prol-Ledesma et al., 2002, 2004).

5. Results

5.1. Geochemistry of the discharged water and end-member calculation

Analyses obtained in the laboratory for the water samples (reported in millimole per kilogram) collected using the different sampling methods, and the in situ analyses for the S-samples, are shown in Table 1. Temperature and pH determinations were made in situ only during the 2004 sampling season.

All samples are dominated by sodium and chloride with significant concentrations of calcium. Determination of the hydrothermal end-member chemical composition was done assuming a linear mixing model, with the hydrothermal end-member containing no Mg in solution. Hence the concentration of the hydrothermal component is calculated by extrapolation to Mg=0. This zero-Mg assumption is consistent with experimental studies and observations made on submarine hydrothermal systems (Bischoff and Seyfried, 1978), where the hydrothermal fluid end-member is considered to have negligible concentration of Mg. Table 1 includes the calculated

concentration of the hydrothermal end-member and the correlation coefficient of the linear regression.

Using chloride as a conservative element, we can then calculate the proportion of hydrothermal fluid in the samples using:

$$X = (Cl_{mix} - Cl_{sw}) / (Cl_{th} - Cl_{sw})$$

where Cl_{mix} is the chloride concentration obtained from the water sample, Cl_{sw} is the chloride concentration in the seawater, and Cl_{th} is the chloride concentration calculated for the end-member (Table 1). The sampling method using syringes yields the highest percentage of hydrothermal fluid component (90.7% and 94.1%) in the samples while the air displacement method has the lowest (7.8% to 18.8%). The TVB sampling method yielded an average hydrothermal fluid component of 65%.

6. Discussion

6.1. Sampling method

Evaluation of the sampling methods is given by the percentage of hydrothermal end-member fluid collected. Low values for the AD method show that this is the worst sampling method. The regression coefficients

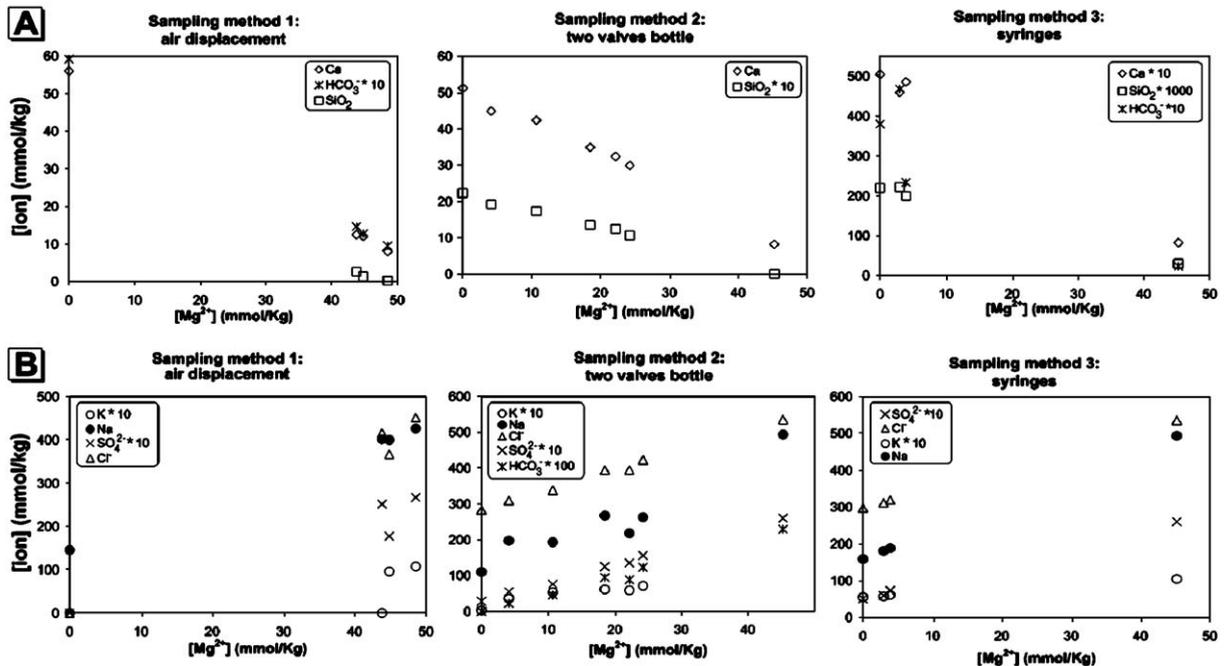


Fig. 3. Plots of dissolved species in water discharged by the vents vs. Mg for each sampling method. A) Components derived from the hydrothermal end-member. B) Components derived from seawater.

indicate that the statistical significance of the linear mixing model with the highest coefficients correspond to the TVB and S methods. Both the TVB and S methods yield a high percentage of hydrothermal fluid component with correlation coefficients higher than 0.90. The correlation coefficients for the AD method are low for Cl, K and SO₄ (0.68, 0.74 and 0.46); therefore, the calculated concentrations cannot be considered representative of the hydrothermal end-member.

The correlation coefficients shows that Ca, HCO₃⁻ and silica originate from the hydrothermal component (Fig. 3A), whereas the remainder of the majors ions (Na, K, Mg, Cl, SO₄) come from seawater (Fig. 3B).

For the AD sampling method, concentrations in the end-member are not significant (i.e. zero Cl and K). End-member concentrations are similar between the TVB and S methods except for bicarbonate and silica, as these components are largely affected by the analytical method.

6.2. Chemical analyses

Major components were analysed in situ as well as in the laboratory. Silica was measured in situ using a spectrophotometric method (the results were 0.20 and 0.22 mmol/kg for SV-1 and SV-2 samples), and in the laboratory by ICP-MS (0.34 mmol/Kg for both samples). Additionally, calcium was determined for SV-1 and SV-2 in situ by volumetric methods (48.6 and 46.0 mmol/kg) and in the laboratory by ICP-MS (47.3 and 48.7 mmol/kg).

Bicarbonate concentration is sensitive to changes with time and it is thus advisable to perform in situ measurements. This explains the large difference in HCO₃⁻ concentration measured in the samples analyzed in the laboratory compared with those analyzed in situ.

There is a difference in the end-member silica concentrations due to the analytical method used. For the samples shown in parts A and B in Table 1, the fluid was filtered and acidified to determine silica concentrations by ICP-MS. Silica determination made in situ by the spectrophotometric method, as shown in part C in Table 1, accounts only for the monomeric form (Alexander et al., 1954). By contrast, analyses done by ICP-MS yield total silica (colloidal and dissolved) as the sample is atomized, with the Si concentration measured by the emission signal at characteristic wavelengths. However, in general, most dissolved silica is present in the monomeric form (silicic acid, H₄SiO₄) with the polymerization rate relatively slow at low pH and fast at high pH (White et al., 1956). Measurement of pH made in the field indicates that the hydrothermal fluids have a pH range of 5.9–8.2, which would favor moderate polymerization of dissolved silica. After sample acidification, a decrease in silica polymer-

ization should be observed, and higher silica concentrations will be measured when analysed in the laboratory, either by spectrophotometric methods or by ICP-MS.

7. Conclusions

The best sampling method for hydrothermal fluid from shallow hydrothermal vents is collection by syringes; although, when larger volumes of sample are required, the two-valve bottle can be used. It yields a large volume of water with an acceptable amount of hydrothermal end-member in the samples.

We do not recommend using the air displacement method as the samples contain negligible concentrations of hydrothermal end-member, and the resulting composition is not representative.

In situ analysis of water samples is necessary for bicarbonate. Silica is better measured by ICP-MS in order to determine total silica and avoid errors caused by polymerization. The concentrations determined for the rest of major ions do not show significant discrepancies when analyzed in situ or in the laboratory.

Acknowledgments

Funding was provided by DGAPA-PAPIIT IN10-7003, and also by CONACyT project 32510 SEP-2004-C01-46172. We want to thank Dr. James R. Hein and an anonymous reviewer for their valuable comments on a previous version of this manuscript.

References

- Alexander, G.B., Heston, W.M., Iler, H.K., 1954. The solubility of amorphous silica in water. *Journal of Physical Chemistry* 58, 453–455.
- Bischoff, L.B., Seyfried, W.E., 1978. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 to 350 °C. *American Journal of Science* 278, 838–860.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Melgarejo, J.C., Reyes, A., 2003. Methane-related carbonates formed at submarine hydrothermal springs: a new setting for microbially-derived carbonates? *Marine Geology* 199, 245–261.
- Dando, P.R., Stüben, D., Varnavas, S.P., 1999. Hydrothermalism in the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography* 44, 333–367.
- Dando, P.R., Aliani, S., Arab, H., Bianchi, C.N., Brehmer, M., Cocito, S., Fowler, S.W., Gundersen, J., Hooper, L.E., Kölbl, R., Kuever, J., Linke, P., Makropoulos, K.C., Meloni, R., Miquel, J.-C., Morri, C., Müller, S., Robinson, C., Schlesner, H., Sievert, S., Stöhr, R., Stüben, D., Thomm, M., Varnavas, S.P., Ziebis, W., 2000. Hydrothermal studies in the Aegean Sea. *Physics and Chemistry of the Earth (B)* 25, 1–8.
- de Ronde, C.E.J., Stoffers, P., Garbe-Schönberg, D., Christensen, B.W., Jones, B., Manconi, R., Browne, P.R.L., Hissmann, K., Botz, R., Dady, B.W., Schmitt, M., Battershill, C.N., 2002. Discovery of active

- hydrothermal venting in Lake Taupo, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 115, 257–275.
- Hach, 1997. *Portable Laboratory Manual*. Loveland, CO. USA. 205 p.
- Pichler, T., Veizer, J., Hall, G.E.M., 1999. The chemical composition of shallow water hydrothermal fluids in Tutum Bay, Ambitle Island, Papua New Guinea and their effect on ambient seawater. *Marine Chemistry* 64, 229–252.
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Melgarejo, J.C., Tolson, G., Rubio-Ramos, M.A., Cruz-Ocampo, J.C., Ortega-Osorio, A., Torres-Vera, M.A., Reyes, A., 2002. Cinnabar deposition in submarine coastal hydrothermal vents, Pacific Margin of Central Mexico. *Economic Geology* 97, 1331–1340.
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Torres-Vera, M.A., Forrest, M.J., Armienta, M.A., 2004. Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, México. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 137, 311–328.
- Prol-Ledesma, R.M., Dando, P., de Ronde, C.E.J., in press. Preface Special Issue on “Shallow-Water Hydrothermal Venting”. *Chemical Geology*.
- Sedwick, P., Stuben, D., 1996. Chemistry of shallow submarine warm springs in an arcvolcanic setting: Vulcano Island, Aeolian Archipelago, Italy. *Marine Chemistry* 53, 147–161.
- Tarasov, V.G., Gebruk, A.V., Shulkin, V.M., Kamenev, G.M., Fadeev, V.I., Kosmynin, V.N., Malakhov, V.V., Starynin, D.A., Obzhirov, A.I., 1999. Effect of shallow-water hydrothermal venting on the biota of Matupi Harbor (Rabaul Caldera, New Britain Island Papua-New Guinea). *Continental Shelf Research* 19, 79–116.
- Tivey, M.K., 1995. Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites. In: Humphris, A.E., Zierenber, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions Geophysical Monograph*, vol. 91, pp. 158–177.
- Vogel, A., 1978. *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th edition. Longman Group Limited, Great Britain. 925 p.
- White, D.E., Brannock, W.W., Murata, K.J., 1956. Silica in hot-spring waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10, 27–59.

Geochemical Modeling of a Shallow Submarine Hydrothermal System at Bahía Concepción, Baja California Sur, México

Ruth E. Villanueva-Estrada¹, Rosa Ma. Prol-Ledesma¹, Ignacio S. Torres-Alvarado², Carles Canet¹

¹Instituto de Geofísica, UNAM, Cd. Universitaria. Coyoacán, 04510, MEXICO, D.F.

²Centro de Investigación en Energía, UNAM, A.P.34, Temixco, 62580 MEXICO

estherv@icmyl.unam.mx

Keywords: Submarine vents, coastal springs, fluid chemistry, mixing model.

ABSTRACT

Shallow submarine hydrothermal activity has been reported in Bahía Concepción at the Gulf coast of the Baja California Peninsula. It is located along faults, which are probably related to the Tertiary extensional tectonics of the Gulf of California region. Diffuse and focused hydrothermal venting of water and gas occurs in the intertidal and shallow submarine areas at 15 mbsl along a NW-SE trending fault. Temperatures in the submarine vents vary from 50°C at the sea bottom up to 87°C at a depth of 10 cm in the sediments. Chemical analyses revealed that thermal water is enriched in Ca, As, Hg, Mn, Ba, HCO₃, Li, Sr, B, I, Cs, Fe and Si with respect to seawater. The observed chemical and isotopic composition of vent water agrees with a simple mixing model between local seawater and a thermal end-member, where the thermal end-member component is about 40% of this mixture. The temperature calculated using chemical geothermometers points to a deep reservoir temperature of approximately 200°C, and a shallow equilibrium temperature of about 120°C.

Chemical modeling of the hydrothermal solutions and deposited minerals suggests that the interaction of deep circulating thermal water with underlying sediments and mixing with seawater constrain the composition of the vent fluids.

1. INTRODUCTION

Many studies have been devoted to the physicochemical processes of the hydrothermal fluids: water-rock interaction, cooling, boiling, and mixing with other fluids (Bethke, 1996). With the advance of modeling software in the 1970's a variety of geochemical modeling programs for economic geology and geothermal research were developed. As a result, the first applications of geochemical modeling have addressed the reaction of hydrothermal fluids. Helgenson (1970) simulated ore deposition and alteration processes in hydrothermal vein deposits. Reed (1977) used computer modeling to study the origin of precious metals in an ore deposit. Garven and Feeze (1984), Sverjensky (1984, 1987) and Anderson and Garven (1987) modeled the behavior of sedimentary brines in the formation of Mississippi Valley's ore deposits. Wolery (1978), Janecky and Seyfried (1984), Bowers et al. (1985) and Janecky and Shanks (1988) simulated hydrothermal processes along the mid-ocean ridges; and Drummond and Ohmoto (1985) and Spycher and Reed (1988) modeled the effect of mixing and boiling of hydrothermal fluids in ore deposition.

Shallow submarine hydrothermal vents are a common feature in the western coasts of Mexico. On the northern

Pacific coast of Baja California Peninsula, gasohydrothermal vents have been documented near Punta Banda (Fig. 1) at a depth of 40 mbsl with temperatures of 102°C (Vidal et al., 1978). Thermal water is enriched in Si, HCO₃, Ca, K, Li, B, Ba, Rb, Fe, Mn, As and Zn in comparison with seawater. The geological setting and chemistry of the vent fluids do not provide any evidence of magmatic sources, and isotopic data suggest a 1:1 mixture of local meteoric water and "old" seawater (Vidal et al., 1981). The most abundant hydrothermal precipitates are pyrite and gypsum. The hydrothermal deposits are highly enriched in As, Hg, Sb, and Tl.

Submarine hydrothermal vents also occur off the southern coast of Punta Mita, in the Bay of Banderas, Mexico (Fig. 1) (Prol-Ledesma et al., 2002; Canet et al., 2003). The area of hydrothermal activity in Punta Mita attains approximately 300 m² at a depth of about 10m. Water and gas venting occurs at 85°C along a sand-covered fissure hosted in basaltic rocks, and consists of both, focused and diffuse discharge of thermal water (Prol-Ledesma et al., 2002). The thermal water is enriched in SiO₂, Ca, Li, B, Ba, Rb, Fe, Mn, and As with respect to seawater. The gas discharged contains mostly nitrogen and methane with minor amounts of CO₂, Ar, He and H₂.

In both above-mentioned hydrothermal systems, the thermal water is more dilute than seawater and stable isotopic composition of water and gas shows that they are formed by deep circulation of meteoric water, and that they are not related to the active volcanism.

In this paper, we present the results of geochemical modeling of the vent fluids of the shallow submarine hydrothermal system of Bahía Concepción in the eastern shore of Baja California Peninsula (Fig. 1). The chemical model allowed us to estimate the fluid mixing processes that may occur assuming that diverse proportions of three end-members, which are the main components of the hydrothermal system. These end-members are (1) seawater, (2) deep thermal water from the Las Tres Vírgenes geothermal field, and (3) local meteoric water.

2. GEOTECTONIC SETTING AND VENT DESCRIPTION

Bahía Concepción is a large fault-bounded bay within the Gulf of California at the east coast of the Baja California peninsula (Fig. 1). The occurrence of shallow hydrothermal vents in western Mexico is related to the recent extensional tectonic regime. The hydrothermal activity is restricted to the presence of regional faults that serve as channels for the deep penetration of meteoric water in high heat flow areas (Prol-Ledesma et al., 2003).

The distribution of the vents (NW arrangement) coincides with the main regional faults. Fluid venting takes place at depths ranging from 5 to 15 m in intertidal hot springs. Temperature varies from about 50°C at the sea bottom to 87°C at a depth of 10 cm within the sediments (Prol-Ledesma et al., 2004). In addition, intertidal discharge of thermal fluid is observed on Santispac at the western coast of Bahía Concepción (Fig. 1). Seawater covers the spring only during high tide; otherwise, the spring discharges subaerial towards the sea with a temperature of 62°C (Prol-Ledesma et al., 2004).

Las Tres Vírgenes geothermal field is located 100 km north of the submarine vents. Its water composition indicates significant secondary water-rock interaction processes of fossil meteoric water with the host rock (Portugal et al., 2000). No influence of marine water intrusions can be observed in the field (Portugal et al., 1998 a, b).

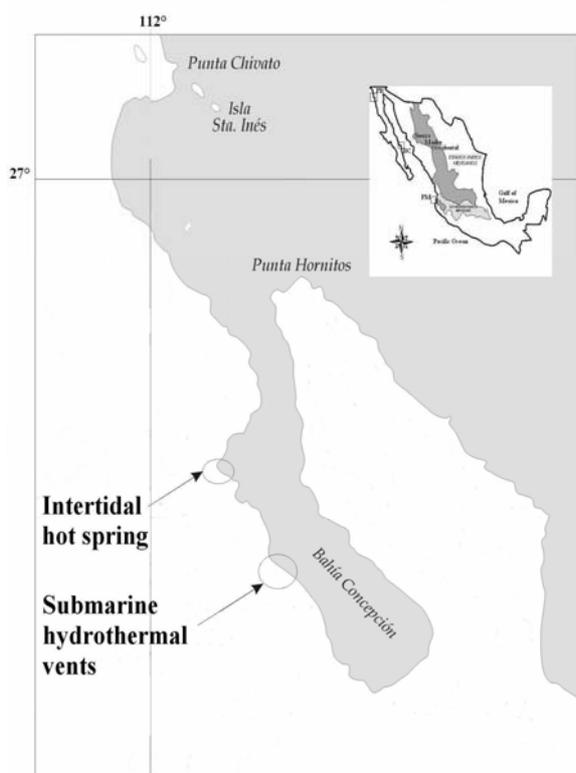


Figure 1: Location of submarine and intertidal vents in Bahía Concepción.

3. VENT WATER CHEMISTRY

The chemical and isotopic composition of the thermal water was reported by Prol-Ledesma et al. (2004), and the gas analyses are given by Forrest and Melwani (2003). Chemical analyses of the thermal water show that all samples correspond to sodium-chloride water type. The correlation of chemical components in the thermal water samples with Mg concentration was used to determine the chemical composition of a hypothetical thermal end-member (EMPL) by extrapolation of Mg= 0 (Table 1).

Vent water from Bahía Concepción is depleted in Cl, Na, Mg, SO₄, Br with respect to seawater (positively correlated with Mg). The water discharged by all the sampled springs in Bahía Concepción is of the Na-Cl type and is enriched in Ca, Mn, Si, Ba, B, As, Hg, I, Fe, Cs, Li, Rb, Sr, and HCO₃ with respect to seawater (Prol-Ledesma et al., 2004). Na,

Cl, SO₄ and Br in the vent samples are added to mixing of thermal fluid and seawater.

Prol-Ledesma et al. (2004) concluded that the thermal water discharged in Bahía Concepción might be the result of mixing between deep reservoir water from Las Tres Vírgenes geothermal field and seawater according to isotopic data.

4. GEOCHEMICAL MODELING

The mixing model of the hydrothermal solutions was developed using the computational program "The Geochemist's Workbench" release 3.0. The main assumption of this program is the existence of chemical equilibrium between dissolved chemical species and the minerals present in the system. This equilibrium is governed by the equilibrium constants calculated using a thermodynamic dataset for different temperatures (Bethke, 1996). The activities of the dissolved species were calculated using the Debye-Hückel model for activity coefficients considering that the ionic strength of the thermal fluids is about 0.53 molal. The modeling calculations were performed as follows:

Step 1- First mixing process between a geothermal well (LV-1) and meteoric recharge in Las Tres Vírgenes geothermal field was assumed. Mezquital spring water was chosen as meteoric recharge fluid in agreement with δ18O and δD isotopic data (Portugal et al., 2000). This mixing process should yield the end-member composition (EMPL) that was calculated by Prol-Ledesma et al. (2004) from a linear mixing model with the local seawater.

Step 2- A second mixing process was assumed between the fluid resulting from the first mixing process and seawater sample (BC9 from Prol-Ledesma et al., 2004).

The results obtained are presented in three plots: Cl vs. Mg, Si vs. Mg and Ca vs. Mg (Fig. 2) and compared to the end member of the hydrothermal submarine vents (EMPL) obtained by Prol-Ledesma et al. (2004). Table 1 shows the data used for geochemical modeling calculations.

5. RESULTS AND DISCUSSION

Results of geochemical modeling (Fig. 2) show that the intertidal hot spring (BC10) contains an important component of the thermal end-member (the composition that results from Step 1, mixing of Las Tres Vírgenes deep reservoir thermal fluid and meteoric water). BC10 has approximately 90% of the end-member. On the other hand, submarine vent water has a greater influence of seawater of about 60% (Fig. 2). Thus, the intertidal spring (BC10) water is similar to the thermal fluid composition (Las Tres Vírgenes water) before mixing with seawater.

The presence of Las Tres Vírgenes geothermal field near the study area offers reference values for regional circulation of deep geothermal fluids. The thermal water of Bahía Concepción vents (intertidal and submarine) present an isotopic composition very close to the meteoric line, but mixing with seawater probably takes place before the thermal water is discharged into the seafloor (Prol-Ledesma et al., 2004).

BC1 and BC4 samples have a similar proportion of thermal end-member and seawater. BC1 is composed by approximately 65% of thermal end-member and 35% of seawater. In the case of BC4, the result consists of 60% thermal end-member with 40% seawater. BC6 has only 40% thermal end-member and 60% seawater.

Silica concentration in geothermal fluids is controlled mainly by temperature; therefore, it shows a homogeneous variation in the results of the chemical model. The thermal end member calculated from the geochemical modeling (Step 1, mixture of geothermal deep reservoir water from Las Tres Vírgenes and local meteoric water) has 8.35 mmolal of Si and a temperature of 203°C. This result is in agreement with EMPL. However, this thermal end-member (EMPL) is enriched in chloride and calcium with respect to Step 1 end-member.

The plots for Cl and Ca indicate that the thermal end-member (EMPL) calculated by Prol-Ledesma et al. (2004) for Bahía Concepción could have a contribution from another fluid with higher salinity than the deep reservoir fluid mixed with local meteoric water obtained from Step 1. These data suggest that another intermediary component may be added to the geothermal fluid before it mixes with seawater and discharges to the seafloor. However, presently, no chemical and isotopic composition of a possible fossil marine component data are available. Further work is needed to determine the characteristics of this component.

6. CONCLUSIONS

Mixing calculations were performed in order to determine the processes that could have resulted in the chemical composition observed in the vent fluid. The program Geochemist's Workbench was used to calculate the result of mixing three end-members: (1) seawater, (2) thermal water similar to that discharged by the deep wells in the Las Tres Vírgenes geothermal field, and (3) the local meteoric water.

The results show that calculated Si concentrations agree with the vent fluid chemistry. However, the Cl and Ca concentrations suggest the incorporation of high saline water to the mixture between the Las Tres Vírgenes thermal fluid and meteoric water. This high concentrated water still remains to be characterized.

The intertidal vent water has a better proportion of geothermal fluid and meteoric water (90%) than the seawater (10%). The submarine vent fluids are composed of 60-65% of geothermal fluid plus meteoric water and 40-35% of seawater. The obtained results agree with the mixing model proposed by Prol-Ledesma et al. (2004).

REFERENCES

- Anderson, G.M., and Garven, G.: Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi Valley-type lead-zinc deposits, *Economic Geology*, **82** (1987), 482-488.
- Bethke, C.M: *Geochemical Reaction Modeling. Concepts and applications.* Oxford University Press, New York (1996), 397 p.
- Bowers, T.S., Von Damm, K.L., and Edmond, J.H.: Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, (1985), 2239-2252.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Melgarejo, J.C. and Reyes, A.: Methane-related carbonates formed at submarine hydrothermal springs: a new setting for microbially-derived carbonates?, *Marine Geology*, **199**, (2003) 245-261.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Rubio-Ramos, M.A., Forrest, M., and Torres-Vera, M.A.: Characteristics of Mn-Ba-Hg mineralization at shallow hydrothermal vents in Bahía Concepción, Baja California Sur, México, *Chemical Geology* (2004), (submitted).
- Drummond, S.E., and Ohmoto, H.: Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems, *Economic Geology*, **80**, (1985), 126-147.
- Forrest, M.J., and Melwani, A.: Ecological consequences of shallow-water hydrothermal venting along the El Requesón Fault Zone, Bahía Concepción, B.C.S., México. GSA General Meeting Abstracts with Programs, Seattle, Washington, USA (2003), 236-10.
- Garven, G., and Feeze, R.A.: Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits, 2, quantitative results, *American Journal of Science*, **260**, (1984), 57-66.
- Helgenson, H.C.: A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems, *Mineralogical Society of America Special Paper*, **3**, (1970), 155-186.
- Janecky, D.R., and Seyfried, Jr., W.E.: Formation of massive sulfide deposits on oceanic ridge crests, incremental reaction models for mixing between hydrothermal solutions and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, (1984), 2723-2738.
- Janecky, D.R., and Shanks, III, W.C.: Computational modeling of chemical and sulfur isotopic reaction processes in seafloor hydrothermal systems, chimneys, massive sulfides, and subjacent alteration zones, *Canadian Mineralogists*, **26**, (1988), 805-825.
- Portugal, E., Barragán, R.M., and Bautista, J.: Estudio isotópico de fluido de pozos productores, de reinyección y manantiales del campo geotérmico de Las Tres Vírgenes, B.C.S. Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, Report IIE/11/10933/I01/F, (1998a), 35 pp.
- Portugal, Barragán, R.M., Arellano, V.M., Tello, E., and García, C.: Estudio químico-isotópico de fluidos de pozos productores y manantiales del sistema Las Tres Vírgenes, B.C.S., México, *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía*, **14**(3), (1998b), 125-139.
- Portugal, E., Birkle, P., Barragán, R.M., Arellano, V.M., Tello, E., and Tello, M.: Hydrochemical-isotopic and hydrogeological conceptual model of the Las Tres Vírgenes geothermal field, Baja California Sur, México, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **101**, (2000), 223-244.
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Melgarejo, J.C., Tolson, G., Rubio-Ramos, M.A., Cruz-Ocampo, J.C., Ortega-Osorio, A., Torres-Vera, M.A., and Reyes, A.: Cinnabar deposition in submarine coastal hydrothermal vents, Pacific Margin of Central México, *Economic Geology*, **97**, (2002), 1331-1340.
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Torres-Vera, M.A., Forrest, M.J., and Armienta, M.A.: Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California, México, *Proceedings, Cordilleran Section Geological Society of America 99th Annual Meeting – Puerto Vallarta Jalisco, México* (2003).
- Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Torres-Vera, M.A., Forrest, M.J., and Armienta, M.A.: Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal

- system, Baja California Sur, México, *J. Volc. Geoth. Res.*, (2004), (in press).
- Reed, M.H.: Calculations of hydrothermal mesomatism and ore deposition in submarine volcanic rocks with special reference to the West Shasta district, California. Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley, (1977).
- Spycher, N.F., and Reed, M.H.: Fugacity coefficients of H₂, CO₂, CH₄, H₂O and of H₂O-CO₂-CH₄ mixtures, a virial equations treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, (1988), 739-749.
- Sverjensky, D.A.: Oil field brines as ore-forming solutions, *Economic Geology*, **79**, (1984), 23-37.
- Sverjensky, D.A.: The role of migrating oil field brines in the formation of sediment-hosted Cu-rich deposits, *Economic Geology*, **82**, (1987), 1130-1141.
- Vidal, V.M.V., Vidal, F.V., and Isaacs, J.D.: Coastal submarine hydrothermal activity off northern Baja California, *Journal of Geophysical Research*, **83-B**, (1978), 1757-1774.
- Vidal, V.M.V., Vidal, F.V., and Isaacs, J.D.: Coastal submarine hydrothermal activity off northern Baja California 2. Evolutionary history and isotope chemistry, *Journal of Geophysical Research*, **86-B**, (1981), 9451-9468.
- Wolery, T.J.: Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-ocean ridges, a theoretical study, I., Basalt-seawater reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans, II. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solutions and minerals. Ph.D. dissertation, Northwestern University, Evanston, IL, (1978).

Table 1: Chemical composition of water samples from Bahía Concepción vents, used for geochemical modeling calculations (after Prol-Ledesma et al., 2004), and composition of the calculated end-member (EMPL). Also included are the Las Tres Vírgenes deep reservoir fluid and local meteoric recharge (Portugal et al., 2000).

Sample number	pH	T _{reservoir} (°C)	Ca mmol/Kg	Mg mmol/Kg	K mmol/Kg	Na mmol/Kg	Cl mmol/Kg	SO ₄ mmol/Kg	HCO ₃ mmol/Kg	Si mmol/Kg	Li μmol/Kg	B μmol/Kg
BC1	5.95	62 ¹	23.3	35.8	12.7	394.5	458.4	17.0	4.9	3.1	344.0	829.0
BC4	6.02	54 ¹	19.4	41.9	12.5	414.7	500.7	21.2	4.3	2.1	254.0	646.0
BC6	5.97	56 ¹	20.6	40.2	12.5	408.9	493.6	20.6	4.5	2.4	275.0	631.0
BC9 (seawater)	7.75	-----	9.8	58.3	12.5	485.9	527.5	26.6	1.6	0.0	68.0	356.0
BC10 (Intertidal hot spring)	6.68	68 ¹	28.9	25.0	12.2	334.0	409.0	12.4	1.9	4.5	370.0	685.0
END-MEMBER (EMPL)	N.D.	200 ²	44.5	0.0*	13.0	230.7	380.3	4.2	10.3	7.8	761.9	1459.8
Tres Vírgenes geothermal field	7.7	-----	7.0	0.0	19.8	177.8	220.2	0.2	0.7	19.2	2738.1	14337.2
Local meteoric water	8.53	-----	0.9	0.6	0.1	2.8	1.3	0.0	4.7	2.1	1.4	25.0

¹ Temperature of reservoir was calculated using the Mg-Li geothermometer

² Temperature of reservoir was calculated using Na-K-Ca, Na/Li and Si geothermometers

* Assumed to be zero for calculation of end-member composition.

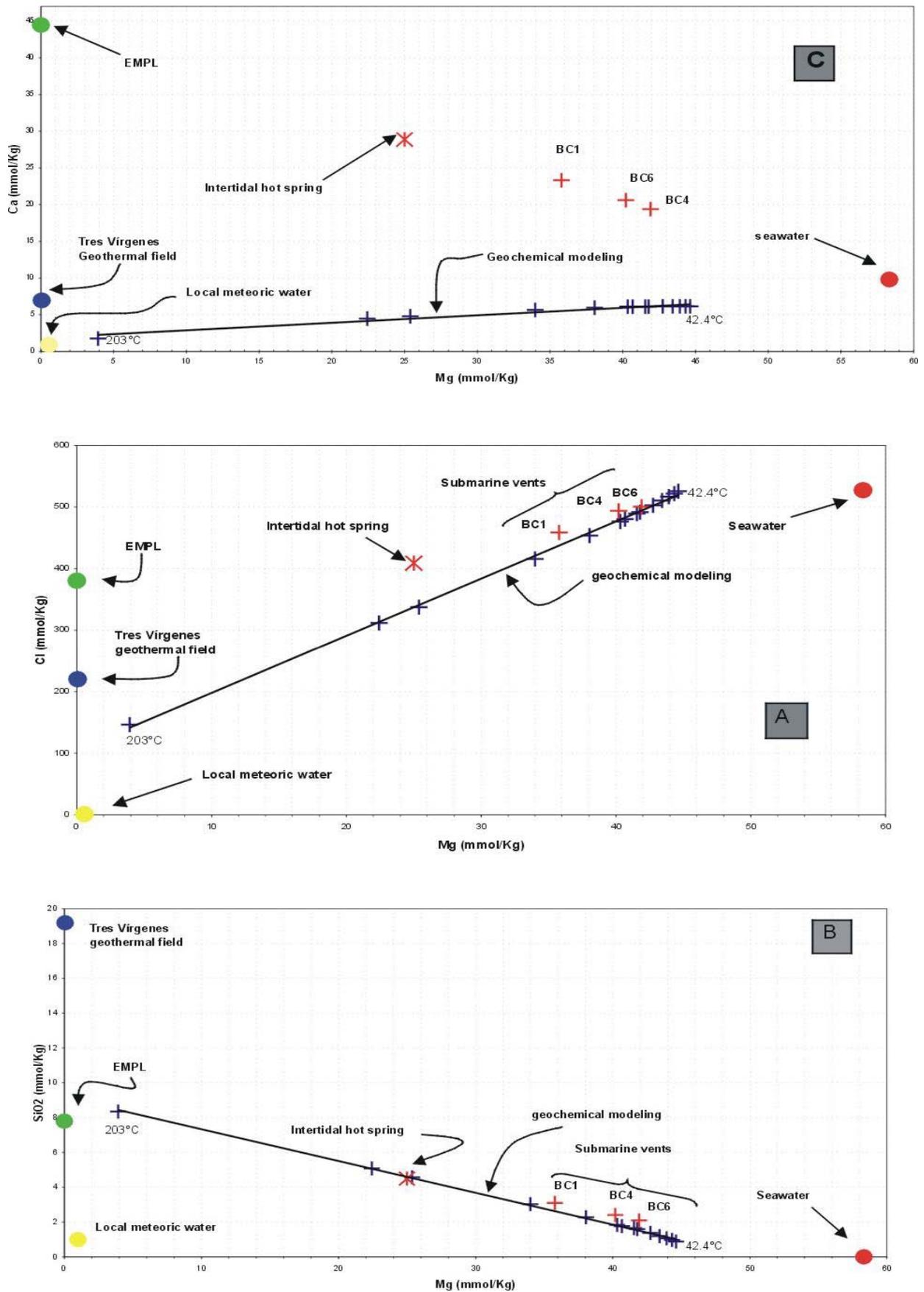


Figure 2: Results of geochemical modeling considering a mix between geothermal deep fluid from Las Tres Virgenes (Portugal et al., 2000), meteoric recharge (Portugal et al., 2000) and seawater (Prol-Ledesma et al., 2004). Data from submarine (BC1, BC4 and BC6) and intertidal (BC10) hydrothermal vents and thermal end-member from Bahía Concepción (Prol-Ledesma et al., 2004). Geothermal deep fluid (LV-1) and meteoric recharge (Mezquital) from Las Tres Virgenes (Portugal et al., 2000).