

62
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" LA ELECTROMECHANICA DEL AGUA DE MAR "

TRABAJO MONOGRAFICO DE :
A C T U A L I Z A C I O N
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO :
P R E S E N T A :
JAVIER MARTINEZ LEÑERO



FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F.

1991.



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE GENERAL

	Pagina
Capítulo I.- Introducción y Generalidades.	
Introducción.	1
A.- Generalidades.	3
Capítulo II.- Especies Químicas, Gases Disueltos y Compuestos Orgánicos en el Agua de Mar.	
A.- Los elementos químicos más abundantes en el agua de mar.	9
B.- Gases disueltos en el agua de mar.	19
C.- Compuestos orgánicos disueltos en el agua de mar.	26
D.- Vida marina.	31
Capítulo III.- Propiedades Físicas del Agua de Mar.	
A.- Densidad y gravedad específica.	34
B.- Calor específico, conductividad térmica y expansión térmica.	45
C.- Propiedades coligativas (Presión osmótica, Presión de vapor, Punto de ebullición y Punto de congelamiento).	50
D.- Tensión superficial, viscosidad e índice de refracción.	54
E.- Compresibilidad y difusión.	59
Capítulo IV.- Propiedades Químicas del Agua de Mar.	
A.- Características químicas y sistema dinámico.	62
B.- Corrosión y erosión (MICROBIOLOGICA).	65
C.- Formación de complejos.	68
D.- Sedimentación de sólidos, espuma y turbidez.	69
Capítulo V.- Propiedades Electroquímicas del Agua de Mar.	
A.- El agua de mar como un medio electroquímico.	75
B.- Conductividad eléctrica del agua de mar.	78
C.- El pH del agua de mar.	87
D.- Potencial redox.	97
Conclusiones.	108
Bibliografía.	109

Capítulo I.- Introducción y Generalidades

INTRODUCCION

Durante la década de los años setentas hubo un ascenso repentino en el estudio de los océanos como un todo. Esto tuvo una proyección natural dentro de las ramas de la química, la cual ocupa un lugar determinante en la oceanografía, una ciencia que es por su naturaleza interdisciplinaria. Como resultado de lo anterior, ha habido una amplia expansión en la enseñanza de la oceanografía química. La conveniencia de tratar a los océanos como un sistema químico uniforme fue admitido hace más de cincuenta años por Sverdrup, Fleming y Johnson; en sus trabajos sobre oceanografía. Dentro de este campo, la química ocupa una posición central, nuestro conocimiento de las masas de agua de los océanos y sus orígenes, se basa ampliamente sobre medidas de los parámetros químicos, tales como salinidad, clorinidad y el contenido de oxígeno. Determinaciones de los elementos micronutrientes esenciales: nitrógeno y fósforo; son de gran valor para los químicos marinos interesados en la fertilidad del mar. Los estudios químicos les son también de importancia para los químicos costales que sirven de guías para la formación de los grandes sedimentos de manganeso y fosforita que crecen en el piso marino.

De acuerdo a lo antes mencionad, sentí el interés de realizar el presente trabajo escrito, él que trata el tema de la oceanografía como parte importante para la ingeniería química que participa decididamente en el conocimiento y aplicación de dicho terreno. Debo de agregar que he tratado de incorporar los avances más recientes en cuanto a las propiedades fisicoquímicas del agua de mar y de la manera más comprensiva. Sólo se requiere un modesto conocimiento de química general para lograr su total comprensión y posterior aplicación. El presente trabajo es un intento para cubrir la necesidad real de contar con una opinión balanceada y actualizada de la ingeniería química que se desarrolla en pleno seno marino, y apoyada particularmente en la química marina. Esto resulta de fundamental importancia para un país como México que cuenta con extensos litorales, enormes plataformas marinas y para un aprovechamiento óptimo de los recursos marinos, así como para la eventual construcción de

plantas industriales sobre el piso marino. De este modo se presentan los conocimientos básicos de los océanos, sus propiedades físicas y químicas, lo cual resulta de suma importancia en el diseño de proyectos en plantas recuperadoras de minerales marinos (en donde se incluye a la República Mexicana, como se verá más adelante). Por tanto, un estudio de las propiedades físicas tales como: densidad, punto de congelamiento, conductividad eléctrica, etc., resultan de gran valor en las operaciones de investigación que realiza la UNAM en los mares Mexicanos.

También se hace mención de los organismos vivos (microbiológicos) y sus efectos, los cuales intervienen e influyen en los procesos marinos; de igual modo se muestra la composición orgánica de las aguas marinas, así como su función en dicho medio en equilibrio dinámico. Una parte considerable y medular del presente trabajo se refiere a una de las ramas fundamentales de la química oceanográfica, es sin duda la electroquímica marina. En ésta parte se hablará de algunas propiedades electroquímicas del agua de mar, como lo son: pH, conductividad eléctrica y el potencial redox.

Por último, debió de mencionar que en la República Mexicana la UNAM (a través de sus barcos de investigación) y otras dependencias del sector público y privado realizan diversos estudios en donde se aplican los conocimientos fisicoquímicos de las aguas de mar costeras; por ejemplo, para la preservación de instrumentos de medición, mantenimiento de estructuras portuarias, construcción de embarcaciones y diseño de proyectos involucrados con el agua de mar (extracción de minerales marinos, agua de enfriamiento, etc.)

A.- GENERALIDADES

Aún cuando los análisis del agua de mar habían sido desarrollados en los comienzos del siglo XIX, no fue sino hasta el viaje del barco llamado Challenger de 1873 a 1876 que la química marina se colocó sobre una base científica. Durante el viaje, las muestras de agua se colectaron a varias profundidades hasta los 1500 mts. La gravedad específica y el contenido de dióxido de carbono de estas muestras fueron medidas en el mar. Muestras de agua y de los gases disueltos en el agua se colectaron de regreso a Glasgow donde fueron analizadas por Dittmar (1884). Estos análisis, que constituyeron modelos de precisión, y se comparan con los valores recientes, sugieren que, dentro de un límite estrecho, la relación de concentración de los iones más abundantes es constante. Dittmar siguió que esta característica nos daría razón de la salinidad del agua de mar al determinar uno de los elementos más abundantes, y para este propósito recomendó la estimación de los cloruros (+ bromuros). En 1899 Knudsen desarrolló un método volumétrico de precisión para efectuar esta determinación y también investigó la relación entre esta cantidad respecto a la salinidad y densidad del agua de mar.

La presencia del oxígeno en el agua de mar llamó la atención antes de la mitad del siglo XIX, pero no fue sino hasta que Winkler (1888) desarrolló un método simple para su determinación, cuando los estudios rutinarios de la distribución del elemento en el agua de mar fueron realizados. Esto demostró que las medidas de oxígeno disuelto podrían ser usadas, así como los datos de salinidad-temperatura, para caracterizar las masas de agua. Pronto se comprendió que los cambios en el contenido de oxígeno de las aguas que no estaban en contacto con la atmósfera estaba íntimamente relacionado con los procesos biológicos de la fotosíntesis y la respiración que ocurren en los mares. Estos procesos también influyen en el contenido de dióxido de carbono del agua. A diferencia de otros gases el dióxido de carbono reaccionaba con el agua. El problema del equilibrio del dióxido de carbono en el agua de mar es difícil, pero fue ampliamente resuelto por el trabajo del químico finlandés Buch, entre 1915 y 1933.

Se ha comprobado por largo tiempo y por analogía con las plantas terrestres que las plantas marinas y el fitoplancton requieren de alimentos micronutrientes como nitrógeno y fósforo para su crecimiento. Sin embargo, no fue sino hasta 1920-1927 con el desarrollo de los métodos fotométricos para analizar los nitratos y fosfatos que fue posible explorar en detalle la estrecha relación entre la fertilidad del agua de mar y su contenido de nutrientes. Los análisis de estos nutrientes se incluyeron en los programas de química de los cruceros pioneros entre 1925 y 1927 del Meteor en el Atlántico sur y del Discovery II en el océano Meridional. Los datos obtenidos de estas travesías contribuyeron enormemente a la explicación de los movimientos de las masas de agua de estos océanos y demostraron que la alta fertilidad encontrada en ciertas regiones estaba asociada con los afloramientos. Recientemente, el desarrollo del método del carbono-14 para determinar la productividad primaria (Steeman-Nielsen, 1952) ha dado un nuevo impulso a los estudios de la fertilidad en el agua de mar. Durante la última década se ha acrecentado la comprobación de que los componentes orgánicos disueltos en el agua de mar, tal como la vitamina B-12, juegan un papel importante en la determinación de la sucesión de las especies del fitoplancton.

Cuando se toma en cuenta la historia de la química marina, ésta manifiesta que los nuevos desarrollos han coincidido con la introducción de nuevas técnicas en la química analítica. En los últimos años han sido particularmente productivos los métodos de análisis físico-químicos de alta sensibilidad, como la espectrofotometría de masas y la cromatografía gas-líquido, los cuales aun producen esencial impacto sobre el tópico. El análisis tedioso de un gran número de muestras colectadas en los cruceros de investigación está siendo reducido al adoptar métodos automatizados de los análisis de nutrientes.

Por otra parte, como la población mundial se incrementa siguiendo una relación de crecimiento, esto hace necesario buscar nuevas

fuentes de alimento y materias primas. El hombre está volviendo cada vez más al mar para satisfacer sus necesidades. Hasta el momento, la pesca y la extracción de minerales en el mar, se ha efectuado sólo por las naciones más industrializadas. No obstante, para muchas naciones en vías de desarrollo, la pesca juega un papel importante - tanto en la nutrición como una fuente de fertilizantes. Aunque muchas áreas de pesca del hemisferio norte por ahora están sobreexplotadas, hay otras (cerca de la costa oeste de África), las cuales - serán nuevamente desarrolladas para el beneficio de los países - adyacentes. Sin embargo, es difícil que el cultivo de peces contribuya a la pesca por un largo tiempo, en este momento la dificultad real es producir solamente especies económicas de peces. Las algas marinas, que proliferan en muchas aguas costeras son fuentes potenciales de compuestos orgánicos, particularmente para las industrias alimenticia y farmacéutica. Varios millones de toneladas ya son colectadas cada año para la producción de ácido alginico, laminarina y agar-agar, y el mercado de estos productos y otros se encuentran continuamente en expansión.

Desde hace algunos años, la demanda de agua ha comenzado a dejar atrás al abastecimiento natural de parte de la lluvia, particularmente en los países áridos donde la irrigación es esencial para la expansión de la agricultura. En muchas áreas la desalinización del agua de mar es la única solución a este problema y, aunque la conversión salino-agua está solo en sus inicios, la producción total de agua potable por este método excede las 200,000 Ton/día. Se requiere energía para llevar a cabo la separación del agua o de las sales del agua de mar, y se puede demostrar termodinámicamente que - la energía mínima que requiere el proceso para una agua de mar con una salinidad de 35‰ es por ejemplo 0.74 Kw-h por tonelada de producto a 25°C. En la práctica, difícilmente se muestra que se pueda alcanzar una eficiencia mayor al 25% para el proceso. Existen procedimientos que tienen una eficiencia más baja que éste, y el costo de la desalinización de las aguas es por lo tanto relativamente alto. Sin embargo, en algunas áreas su precio es ahora competitivo con

la obtención de agua potable con otras fuentes, y se observará una diferencia cuando se disponga de una fuente alterna de energía más barata o cuando la eficiencia de la energía solar llegue a estar más desarrollada.

Diferentes métodos pueden ser usados en la desalinización del agua. En la mayor parte de las plantas existentes la separación se lleva a cabo por la operación de destilación. Unidades de etapas múltiples son usadas, en las cuales el calor liberado por la condensación del vapor de la primera etapa se utiliza para hervir el agua bajo presión reducida en la segunda etapa y esto se repite a través de las doce etapas. Actualmente se utilizan unidades de destilación con una producción superior a las 20 mil Ton/día. Plantas prototipos se han construido para la producción de agua potable por enfriamiento. Estas están basadas sobre el hecho de que el hielo formado por enfriamiento del agua de mar es de baja salinidad. La purificación se realiza en varias etapas: el agua de mar es refrigerada para producir un abultamiento de cristales de hielo, los cuales después se separan y lavan con agua de baja salinidad para liberarlos de las sales adheridas. En el paso final los cristales son derretidos en un intercambiador de calor. Durante la última década se han investigado otros métodos diferentes de desalinización, tales como la extracción por solventes, electrodiálisis y ósmosis inversa. En este último - que es el más prominente - el agua de mar es forzada por presión a pasar a través de una membrana la cual resulta más permeable al agua que a los iones.

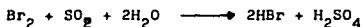
A pesar de que todos los elementos químicos presentes en la naturaleza se encuentran en el mar, actualmente la extracción química del agua está desarrollada sólo para los componentes más abundantes. Varios millones de toneladas de cloruro de sodio se producen cada año del mar por la evaporación solar, especialmente en países cálidos. Magnesio y potasio pueden ser recuperados de las aguas madres permanentes.

Durante la segunda guerra mundial varias plantas fueron instaladas en gran Bretaña y EUA para la producción del magnesio metálico a partir del agua de mar. En la planta más grande en Freeport, Texas, el agua de mar (0.13% Mg) es tratado con una suspensión de cal (producida por calcinación de estructuras calcáreas las cuales son abundantes en la zona). El hidróxido de magnesio precipitado es separado por filtración y convertido a cloruro, el cual después de purificarlo y secarlo, es reducido electrolíticamente a magnesio - (Tressler y Lemon, 1951; Gross, 1970). El rendimiento total del magnesio en esta planta es del 85-90%. Grandes cantidades de compuestos de magnesio son también obtenidos del agua de mar usando una similar etapa de precipitación inicial .

El agua de mar es la principal fuente mundial de bromo (el contenido promedio de bromo es de 66 gr/ton). Usando ácido sulfúrico el agua de mar es acidificada a pH de 3.5 y tratada con un ligero exceso de cloro. El bromo liberado en base a la reacción:



es removido del agua con una corriente de aire y entonces reacciona en la fase gaseosa con el dióxido de azufre. El ácido bromhídrico - formado por la reacción:



es absorbido en un volumen pequeño de agua. El ácido bromhídrico resultante es tratado con cloro y el bromo es destilado con vapor. Este proceso se usa en diversas plantas con una producción total que excede las 2×10^4 ton/año, por ejemplo en Freeport, Texas .

Hay reservas grandes de casi todos los elementos presentes - en el agua de mar, por ejemplo existen supuestamente 1.4×10^8 Ton de plata, la cual se presenta en una concentración de 0.1 microgramos por litro ($\mu\text{gr/lt}$). McIlhenny y Ballard (1963) han demostrado que no es económico extraer elementos que se encuentren por debajo de la concentración del boro 2-6 mgr/lt con una planta que este bombeando agua .

El lecho marino contiene inmensos depósitos de minerales de importancia económica los cuales justo ahora están empezando a ser explotados. En la actualidad sólo las regiones de las placas tectónicas situadas no más abajo de los 200 metros del agua están siendo exploradas. Estas regiones son por lo general continuación submarina de las masas de tierra adyacentes, y sus rocas y depósitos minerales son similares a los del continente. Casi siempre están cubiertos con sedimentos detríticos tal como la arena y el limo, pero en algunas áreas, pueden estar presentes grandes depósitos de minerales marinos característicos, como la fosforita.

Entre los minerales que por ahora comercialmente se recobran de las áreas de la plataforma continental son el petróleo, el carbón, el gas natural y el azufre junto con los diamantes aluviales, oro y estaño de valles de ríos sumergidos. El piso oceánico profundo particularmente el del Pacífico, está sembrado con nódulos de ferro manganeso, los cuales son ricos en metales valiosos como el cobre, níquel y zinc los minerales más abundantes que actualmente están siendo explotados. El peso total de estos depósitos en el Océano Pacífico sólo se ha estimado que es aproximadamente de 17×10^{11} Ton. Como la profundidad promedio a la que se encuentran estos depósitos es de 4500m, su recuperación actualmente no tiene propósito comercial.

Resulta conveniente destacar que los mares incrementan vertiginosamente su grado de contaminación como resultado de las diversas actividades humanas, por accidente o como resultado directo de su uso como depósito de productos de desecho. A menudo se argumenta que como el volumen de los océanos es muy grande, la dilución y tal vez la degradación bacteriana restaurarán rápidamente cualquier contaminación inofensiva. Mientras que este razonamiento corresponde en parte a la verdad; es falso que el deterioro que puede ocurrir en presencia de contaminantes, sea dispersado en los océanos a través de la biota. Con frecuencia, los niveles nocivos de contaminación tienen graves efectos tanto en los cuerpos marinos como en el agua costera donde la descarga de aguas contaminadas dañan el mar.

*Biota : fauna y flora de una región dada.

Capítulo II.- Especies químicas, Gases disueltos y

Compuestos orgánicos en el agua de mar

A.- LOS ELEMENTOS QUIMICOS MAS ABUNDANTES

Hasta el momento, más de setenta y cinco elementos han sido detectados o identificados en el agua de mar. Con el desarrollo de métodos analíticos más sensibles, tal como la activación de neutrones, es posible que otros componentes que se presentan naturalmente pronto serán determinados, siempre y cuando su concentración pueda ser mayor a 10^{-9} gr/lt. Es conveniente para el propósito de la presentación, considerar a los elementos existentes en el agua de mar en cuatro clases principales (más adelante se dan detalles y referencias):

- 1) Gases atmosféricos disueltos.
- 2) Elementos micronutrientes (formas iónicas de fósforo y nitrógeno).
- 3) Elementos geoquímicos más abundantes no-reactivos que están en concentración mayor a $1 \mu\text{gr/Kg}$.
- 4) Elementos traza los cuales tienen baja concentración (menos de 15 microgramos/lt).

NOTA: microgramo = $\mu\text{g} = 10^{-6}$ gr

A pesar que desde 1819, Maecet presentó un artículo a la real sociedad en el cual sugirió que "muestras de agua de mar contienen la misma cantidad de componentes en todas partes del mundo", esta relación es muy idéntica con la proporción de uno a otro, de modo que ellos difieren sólo por la cantidad total del contenido de sus sales. Sin embargo, Dittmar encontró algunas variaciones en la proporción de los iones más abundantes respecto al cloro, los cuales fueron mayores que los que podrían estimarse por los errores analíticos; en especial la relación de calcio/cloruro fue elevada en aguas profundas respecto a las aguas superficiales.

Desde la época de Dittmar ha habido una tendencia creciente a considerar que la composición relativa del agua de mar es costante.

Un nuevo estudio del problema ha sido llevado a cabo recientemente por los investigadores del Instituto Nacional Británico de Oceanografía. Se analizaron con métodos analíticos modernos más de cien muestras representativas de los mares más grandes y las cuencas oceánicas. Los resultados promedio para las aguas oceánicas están dados en la tabla II-1 que a continuación se presenta.

Tabla II-1 Composición del agua de mar

ion	salinidad 35‰	gr/Kg/Cl‰
Cloruro	19.344	-
Sodio	10.773'	0.5561'
Sulfato	2.712	0.1400
Magnesio	1.294'	0.0668'
Calcio	0.412'	0.02125'
Potasio	0.399'	0.0206'
Bicarbonato	0.142	-
Bromuro	0.0674	0.00348
Estroncio	0.0079'	0.00041'
Boro	0.00445 ⁺	0.00023 ⁺
Fluoruro	0.00128 ⁺	6.67x10 ⁻⁵⁺

' Promedio de los resultados de Cox y Culkin (1966)

+ Greenhalg y Riley , resultados no publicados

NOTA: Cl‰ es la Clorinidad (ver cap. III)

Si los mares cerrados (Báltico y Negro) son ignorados, se encuentra que dentro de los límites del error analítico, no hay una variación significativa de las relaciones de sodio, potasio, sulfato, bromo, estroncio y boro respecto a la clorinidad; se dice que dichos elementos son conservativos. No obstante, la relación de calcio/clorinidad es significativamente (arriba de 0.5%) alta en aguas profundas.

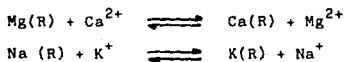
Este enriquecimiento quizá aumenta porque estas aguas están frías y ricas en dióxido de carbono y por la activa disolución del carbonato de calcio constituyente del plancton muerto que cae de la superficie.

La composición iónica actual del agua de mar resulta de un balance entre la relación a la cual el material disuelto es adicionado al océano desde la tierra y la atmósfera, y la relación a la que éste es removido del mar por incorporación hacia los sedimentos o por ser regresados a la atmósfera. Este es un balance geoquímico - que al parecer ha guardado la composición relativa del agua de mar casi constante desde la época del Cámbrico y ha prevenido la creación de concentraciones tóxicas de los elementos traza, tales como cobre, arsénico y selenio.

Los materiales entran al océano por precipitación atmosférica o por la afluencia del agua de ríos. Algunas de estas sustancias son incorporadas al océano como especies disueltas o coloides. No obstante, parte de este material tiene la forma de fases sólidas - no-reactivas tal como el cuarzo, feldespato o arcillas que son rápidamente asentadas al fondo del océano. El pH y la concentración de los cationes disueltos más abundantes y muchos de los trazas en el agua de mar son regulados por el equilibrio entre los cationes disueltos y los aluminosilicatos tanto autogénicos, suspendidos o en sedimentos. Sillén(1967) ha usado modelos en términos de tales - reacciones para explicar la composición del agua de mar. En el más reciente de sus trabajos postuló que el agua de mar es una fase en un sistema en equilibrio de nueve componentes, consistente de la - atmósfera, el mar, el cuarzo (SiO_2), la calcita ($CaCO_3$), la caolinita - minerales arcillosos de aluminosilicatos, clorita, illita y montmorillonita. Con excepción de la dolomita todos estos minerales existen en los sedimentos marinos aparentemente en equilibrio con agua de mar. Así, el equilibrio entre la caolinita y la clorita es un importante factor para mantener el contenido de magnesio en el agua de mar en un nivel constante.

Los minerales arcillosos, principalmente aquellos de origen terrestre liberados por los ríos, ayudan en dos formas en la conservación del balance de los cationes más abundantes en los océanos.

1) Al actuar como un intercambiador de iones, ejemplo;



Donde R= red cristalina de aluminosilicato.

Los experimentos han demostrado que las reacciones anteriores proceden rápidamente, y que la posición de equilibrio se desplaza bien a la derecha. Esto es fácil de observar porque el sodio es más abundante en el agua de mar que el potasio (Na/K=27.0) y PORQUE esta reacción es invertida en los sedimentos profundos (Na/K=0.42). El intercambio fundamentalmente con la montmorillonita ayuda a mantener el balance del magnesio.

El mantenimiento de los mecanismos del balance geoquímico de los aniones en el agua de mar en su mayor parte es muy diferente respecto a los asociados con los cationes. El cloro y el bromo son geoquímicamente inertes, y es probable que más del 75% de estos halógenos adicionados por los volátiles permanezcan en el océano. Gran parte del cloro que llega al mar proveniente de los ríos ha sido simplemente reciclado y relativamente poco es suministrado de la lixiviación de las rocas. Cantidades considerables de sulfato alcanzan el mar procedentes del desgaste de los minerales de sulfuro; el balance geoquímico quizá es mantenido por la deposición de minerales de sulfuro y azufre en los sedimentos vía la reducción bacteriana.

TIEMPOS DE RESIDENCIA

Como la concentración de diversos elementos en el agua de mar aproximadamente se encuentra en un estado estacionario, la relación a que son proporcionados al océano está balanceada por la proporción a que son removidos. Barth (1952) ha introducido el concepto de tiempo de residencia de un elemento (T), el cual es el tiempo promedio que permanece en el mar antes de ser removido por los

procesos anteriormente mencionados. Así, tenemos;

$$T = \frac{A}{dA/dt}$$

donde A es la cantidad del elemento disuelto o en suspensión en los océanos, y dA/dt es la proporción a la cual éste es agregado o precipitado. Esto asume que los elementos se encuentran mezclados por completo en un tiempo apreciablemente corto respecto al tiempo de residencia, y que ni A ni dA/dt cambian en 3-4 veces este periodo.

Valores de dA/dt han sido estimados en dos formas :

1) A partir de datos sobre la composición promedio del agua de río y de la cantidad total del agua de río descargada hacia el mar anualmente. Es necesario hacer una deducción de la cantidad significativa de los elementos los cuales son transferidos por el mar vía la atmósfera y precipitados a los ríos.

2) De los datos de la relación media de la sedimentación marina y la composición promedio de los sedimentos marinos. A pesar de las dificultades involucradas en fijar cuantitativamente los diversos factores implicados existe un buen ajuste entre las estimaciones de T hechas por los dos métodos.

Los intervalos de tiempo de residencia observados desde 2.6×10^8 años para el sodio y de aproximadamente 100 años para el aluminio reflejan la gran variación en la reactividad geoquímica la cual los elementos químicos presentan en el agua de mar. Los metales alcalinos y alcalino-térreos de bajo número atómico (excepto el Berilio) tienen tiempos de residencia de 10 años o más debido a su baja reactividad geoquímica. Sin embargo, como el número atómico de los elementos de estos grupos se incrementa, el tiempo de residencia disminuye progresivamente debido a la alta afinidad del intercambio iónico que poseen en gran magnitud los minerales arcillosos.

Algunos elementos tales como el aluminio, hierro, cromo y también el berilio y el torio tienen tiempos de residencia de 100 a 1000 años, y para éstos la suposición de mezcla en tiempos cortos de 3-4 veces el tiempo de residencia no es válido. Los iones de estos elementos son rápidamente hidrolizados al pH del agua de mar y son

incorporados dentro de los minerales autogénicos tales como los nódulos de ferro-manganeso y fillipsita. Durante el desgaste continental, dichos componentes tienden a resistir la solución y pasan hacia el interior del mar como materia particulada, tal como arcillas, feldespatos, etcetera, los cuales son rápidamente depositados en los sedimentos. Por los tiempos de residencia cortos de estos elementos se espera hallar una variación en sus concentraciones de un océano a otro Goldberg y Koide (1962) han encontrado indicaciones de tales variaciones para el torio.

Los tiempos de residencia comparativamente cortos de muchos elementos de transición (por ejemplo, cobre, 50,000 años; níquel, 15,000 años; cobalto, 18,000 años y manganeso, 7,000 años) son un signo de la eficiencia a la cual ellos son removidos de la solución durante la deposición de los minerales de ferromanganeso. A continuación se presentan tabuladas las especies químicas más abundantes en los océanos y su concentración (tabla IIA-1).

Tabla IIA-1 Concentración de las sustancias disueltas en el agua de mar.

ELEMENTO	ABUNDANCIA (ppm)	ESPECIES PRINCIPALES
CLORO	19,353	Cl^-
SODIO	10,760	Na^+
MAGNESIO	1,294	Mg^{+2} ; MgSO_4
AZUFRE	812	SO_4^{-2}
CALCIO	413	Ca^{+2} , CaSO_4
POTASIO	387	K^+
BROMO	67.3	Br^-
CARBON	28.0	HCO_3^- ; H_2CO_3 ; CO_3^{-2} y compuestos orgánicos
ESTRONCIO	8.0	Sr^{+2} ; SrSO_4
BORO	4.6	$\text{B}(\text{OH})_3$; $\text{B}(\text{OH})_2\text{O}^-$
SILICIO	3.0	$\text{Si}(\text{OH})_4$; $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$
FLUOR	1.3	F^- ; MgF^+
ARGON	0.6	Ar (gas)

NITROGENO	0.5	$\text{NO}_3^-; \text{NO}_2^-; \text{NH}_4^+; \text{N}_2(\text{gas})$ y compuestos org.
LITIO	0.17	Li^+
RUBIDIO	0.12	Rb^+
FOSFORO	7×10^{-2}	$\text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{HPO}_4^{2-}; \text{PO}_4^{3-};$ H_3PO_4 y com. org.
iodo	6×10^{-2}	$\text{IO}_3^-; \text{I}$
BARIO	3×10^{-2}	$\text{Ba}^{+2}; \text{BaSO}_4$
INDIO	2×10^{-2}	-
aluminio	1×10^{-2}	$\text{Al}(\text{OH})_x$
ACERO	1×10^{-2}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
ZINC	1×10^{-2}	$\text{Zn}^{+2}; \text{ZnSO}_4$
molibdeno	1×10^{-2}	MoO_4^{2-}
SELENIO	4×10^{-3}	SeO_4^{2-}
COBRE	3×10^{-3}	$\text{Cu}^{+2}; \text{CuSO}_4$
ARSENICO	3×10^{-3}	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-; \text{HASO}_4^{2-};$ $\text{H}_3\text{AsO}_4; \text{H}_3\text{AsO}_3$
estaño	3×10^{-3}	-
URANIO	3×10^{-3}	$\text{UO}_2(\text{CO})_3^{4-}$
VANADIO	2×10^{-3}	$\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$
MANGANESO	2×10^{-3}	$\text{Mn}^{+2}; \text{MnSO}_4$
NIQUEL	2×10^{-3}	$\text{Ni}^{+2}; \text{NiSO}_4$
TITANIO	1×10^{-3}	$\text{Ti}(\text{OH})_4$
COBALTO	5×10^{-4}	$\text{Co}^{+2}; \text{CoSO}_4$
ANTIMONIO	5×10^{-4}	$\text{Sb}(\text{OH})_6^- \text{ --- (?)}$
CESIO	5×10^{-4}	Cs^+
CERIO	4×10^{-4}	Ce^{+3}
KRIPTON	4×10^{-4}	-
ITRIO	3×10^{-4}	-
PLATA	3×10^{-4}	$\text{AgCl}^-; \text{AgCl}^{2-}$
LANTANO	3×10^{-4}	-
CADMIO	1×10^{-4}	$\text{Cd}^{+2}; \text{CdSO}_4$
NEON	1×10^{-4}	-
XENON	1×10^{-4}	-
TUNGSTENO	1×10^{-4}	WO_4^{2-}
GERMANIO	7×10^{-5}	$\text{Ge}(\text{OH})_4; \text{Ge}(\text{OH})_3^-$

CROMO	5×10^{-5}	-
TORIO	5×10^{-5}	-
ESCANDIO	4×10^{-5}	-
GALIO	3×10^{-5}	-
MERCURIO	3×10^{-5}	$\text{HgCl}_3^-; \text{HgCl}_4^{2-}$
PLOMO	3×10^{-5}	$\text{Pb}^{+2}; \text{PbSO}_4$
BISMUTO	2×10^{-5}	-
NEOBIO	1×10^{-5}	-
TALIO	(menos) 1×10^{-5}	Tl^{+4}
HELIO	5×10^{-6}	-
ORO	4×10^{-6}	AuCl_4^-
NEODIMIO	2×10^{-6}	-
DISPROSIO	7×10^{-7}	-
PRASEODIMIO	6×10^{-7}	-
ERBIO	6×10^{-7}	-
BERILIO	6×10^{-7}	-
GADOLINIO	6×10^{-7}	-
ITERBIO	5×10^{-7}	-
SAMARIO	4×10^{-7}	-
HOLMIO	2×10^{-7}	-
TULIO	1×10^{-7}	-
EUROPIO	1×10^{-7}	-
LUTECIO	1×10^{-7}	-
Protactinio	2×10^{-9}	-
RADIO	1×10^{-10}	$\text{Ra}^{+2}; \text{RaSO}_4$
RADON	6×10^{-16}	-

Abundancia en ppm o mg/Kg. La salinidad del agua de mar es de 35‰. Oxígeno ($1/2 \text{O}_2$) cuya abundancia es de 857,000 ppm ; Hidrógeno ($1/2 \text{H}_2$) 108,000 ppm . Fuente: Goldberg, E. D., Cap. 5, en Chemical Oceanography 1965 .

Si no estuviera operando otro mecanismo de eliminación, se debería esperar que la concentración de un catión en el agua de mar debiera ser regulado por la solubilidad del compuesto menos soluble

el cual es formado con alguna de las especies aniónicas presentes - en el agua de mar. Krauskopt(1956) ha estudiado este problema por la adición de un exceso de iones de 10 metales a muestras de agua de mar manteniendo el pH de 7.8-8.2. Después que el equilibrio había sido alcanzado, los precipitados se separaron y la concentración de los iones metálicos disueltos en la solución sobrante fue analizada. Calcio, estroncio y bario estuvieron presentes aproximadamente a su concentración normal del agua de mar. Sin embargo, Pb, Ni, Co, Cu, Zn y Cd se encontraron como insaturados en el agua de mar en un intervalo amplio de 10^2-10^7 el doble en proporción aproximada a sus tiempos de residencia. Sillén(1963) ha señalado que la mayor parte de estos últimos elementos traza no se encuentran en los sedimentos marinos como minerales discretos pero existen en solución sólida en compuestos de los elementos abundantes teniendo un radio iónico y carga similares. Por ejemplo, cobalto y plomo pueden presentarse en solución sólida en la alfa-geotita $((Fe,Co)OOH)$ y dióxido de manganeso como $((Mn,Pb)O_2)$ respectivamente, ambos son constituyentes comunes de los sedimentos marinos profundos. Cuando estas sustancias ocurren, los elementos traza tendrán un producto de solubilidad aparentemente mucho menor respecto a que está como un compuesto puro.

Al pH y pE del agua de mar $CoOOH$ será la fase más estable - existente en equilibrio con el ion Co^{+2} , la cual es la especie más abundante de este elemento en el agua de mar.

La materia particulada suspendida en el agua de mar es muy variable tanto en composición como en cantidad. Su fracción inorgánica consiste principalmente de minerales tales como feldespato, arcillas y cuarzo formados por la lixiviación de rocas continentales. Otras especies inorgánicas las cuales pueden estar presentes, son los restos silíceos y calcáreos de los organismos muertos y minerales autogénicos, producidos por la interacción de especies disueltas y coloidales. Las aguas de los océanos abiertos lejos de la plataforma continental y a profundidades mayores a 200m contienen poca materia suspendida (concentraciones de 0.5-250 microgramo/lit, un promedio aproximadamente de 40mg/lit, han sido reportados por -

Jacobs y Ewing, 1969). Este material, el cual está predominantemente en el intervalo de tamaño de menos de $1 \mu\text{m}$ consiste principalmente de minerales arcillosos. $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{mm}$

Las especies inorgánicas disueltas presentes en el agua de mar son principalmente electrólitos aunque algunas especies no cargadas, tal como el H_3BO_3 y gases disueltos, son incluidos en esta categoría, junto con las micelas coloidales.

Una complejación competitiva con los aniones más abundantes (ejemplo: Cl^- , OH^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , F^- y tal vez ligandos orgánicos) es el principal factor que controla la naturaleza de las especies inorgánicas presentes en el agua de mar. Hasta últimamente ha sido difícil obtener evidencias directas acerca de tales especies. Sin embargo, el desarrollo de métodos polarográficos (ej. de pulso) de alta sensibilidad, ahora permiten que la especiación de los elementos traza - más abundantes (ej. zinc) sea estudiada.

Los metales alcalinos y alcalino-térreos no forman complejos fuertes y su tendencia aun para formar pares iónicos (tal como $\text{NaCO}_3\text{MgCO}_3$) está un poco limitada. Garrels y Thompson (1962) han considerado la presencia de pares iónicos de los cationes más abundantes del agua de mar son el sulfato, bicarbonato y carbonato; la formación de pares iónicos con el ion cloruro es despreciable. Sodio y potasio existen en un límite de aproximadamente el 90% como cationes simples; alrededor del 1% ocurre como par iónico con el sulfato. Cerca del 10% de calcio y magnesio, 4.6% del estroncio y 6.5% del bario en el agua de mar se presentan en la forma de pares iónicos con el sulfato. Proporciones considerables de sulfato, fluoruro y carbonato en el agua de mar se presentan como pares iónicos principalmente con el magnesio, ejemplo aproximadamente 50% del fluoruro - se presenta como MgF^+ y 2% se presenta como CaF^+ .

B. GASES DISUELTOS EN EL MAR

La solubilidad de un gas puro en un líquido es generalmente expresada en términos del coeficiente de Bunsen (α). Este es el volumen del gas a TPS el cual puede ser disuelto por unidad de volumen del líquido, a una temperatura dada bajo una presión de gas de 760 Torr (1 atm). La solubilidad puede ser medida al equilibrar un volumen conocido de líquido desgasificado y medir el volumen del gas absorbido o determinar la cantidad de gas presente en la solución.

La solubilidad de los gases en el agua de mar están en función de la temperatura, la salinidad y la presión. La solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura, de acuerdo a una razonable relación cercana a $\log \alpha \propto 1/T$. La presencia de iones disueltos en el agua de mar disminuye la solubilidad de los gases en concordancia con la ecuación empírica de Setchenow la cual establece que a temperatura constante, $\log(\alpha_{sw}/\alpha_{pw}) = -Ks$ donde α_{sw} y α_{pw} son los coeficientes de Bunsen del gas en el agua de mar (de salinidad S) y agua pura respectivamente, y Ks es la constante para un gas en particular a la temperatura específica. El efecto de la presión es descrito por la ley de Henry, la cual establece que la solubilidad del gas es directamente proporcional a su presión parcial en fase gaseosa (p). En el equilibrio, este último es igual a su presión parcial en la fase líquida (P). Así, si el líquido está equilibrado con una mezcla de gases (ejemplo, aire) y no existe interacción entre los gases individuales, la concentración (C) de un gas en particular de presión parcial "p" será dada por la expresión :

$$C = (\alpha)(p)(1000) \text{ ml/lt}$$

Las solubilidades de los gases atmosféricos en el agua de mar a salinidad y temperatura fijas (designados O_2 , N_2 , etc.) son definidos generalmente en términos del volumen (ml) del gas a TPS el cual será disuelto por 1 lt de agua de una atmósfera saturada con el vapor de agua a la temperatura en cuestión, bajo una presión to-

tal de 760Torr(1 Tor=1mmHg). Si el agua está saturada con respecto al aire a una presión total diferente a 1 atm y si el aire se encuentra insaturado con vapor de agua, entonces la solubilidad observada, por ej., el oxígeno(O_2') ESTA relacionada a la solubilidad (O_2'') de una atmósfera saturada teniendo una presión total de 760Tor por la expresión :

$$O_2' = \frac{O_2'' (p - p_s (h/100))}{760 - p_s} ; O_2'' = \text{Oxígeno Marino}$$

donde p es la presión barométrica(Torr), p_s es la presión de vapor del agua de mar a una temperatura dada y h es el porcentaje de humedad del aire. Es probable que h=100% en la capa inmediata superior de la superficie del mar. Otras unidades se usan también para expresar la concentración del gas disuelto, y el uso de mg-atm/lt ha sido recomendado recientemente para adoptarlo internacionalmente.

La presión de vapor del agua de mar p_s puede ser calculada a partir de la del agua pura p_o usando la ecuación:

$$p_s = p_o (1 - 0.000969C1\%)$$

Para propósitos prácticos las diferencias entre p_s y p_o son despreciables.

Para propósitos oceanográficos comparativos algunas veces se encuentra expresado en términos de porcentaje de saturación de la muestra del gas respectivo:

$$\% \text{ de saturación} = 100G/G'$$

donde G es la concentración observada del gas y G' es su solubilidad en agua a temperatura y salinidad in situ.

El intercambio de gas entre la atmósfera y el agua de mar es un proceso dinámico, y a saturación, cuando la presión parcial del gas es la misma en ambos medios, las moléculas entran y salen en cada fase con la misma relación. Como cuando es normal, la presión parcial en un medio es alta habrá un flujo neto de gas de esta fase a la otra. Las relaciones de transferencia de un gas de la atmósfera

al mar y viceversa son proporcionales a su presión parcial - en la atmósfera (p_g) y el mar (P_g) respectivamente. La relación neta de acumulación de un gas por unidad de superficie de mar será dada por:

$$dQ/dt = k_a p_g - k_s P_g$$

donde k_a y k_s son las constantes de velocidad apropiadas. En el equilibrio, $dQ/dt=0$ y por tanto; $k_a p_g = k_s P_g$

Parece probable que la relación de intercambio entre las fases gaseosas y líquidas son controladas por la proporción moléculas del gas a través de dos capas límites; una en la fase gaseosa, y la otra en líquida. Como las proporciones de difusión en la fase gaseosa son varios miles de veces más grandes que en la fase líquida, la última capa límite es la más importante. Esta capa se estima que es estable y no turbulenta, y tiene un espesor que decrece con el incremento de la turbulencia del agua; éste varía inversamente con la velocidad del viento, siendo aproximadamente 0.1m de espesor a una velocidad del aire de 1.5 m/s. La difusión del gas a través de esta película es analoga a la difusión a través de una membrana semipermeable, para la cual

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{A \cdot D \cdot (C_1 - C_2)}{dz}$$

donde A es el área superficial, D es el coeficiente de difusión moléculas, dz es el espesor de la película y $C_1 (=p_g)$ y $C_2 (=P_g)$ son las concentraciones del gas en las dos fases separadas por la membrana.

Los gases disueltos son transportados de esta capa superior a las partes profundas de los océanos principalmente por advección* como los coeficientes de difusión moléculas de los gases son muy bajos ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), el transporte de difusión moléculas es despreciable. En la advección el agua fría saturada de gas se hunde a latitudes altas y es transportada a profundidad a latitudes bajas. NOTA: *Advección es la transferencia de calor por desplazamiento horizontal del aire.

La difusión turbulenta sólo en superficies de igual densidad puede también jugar un papel secundario en el transporte del gas en las aguas profundas. Broecker (1967) da coeficientes de difusión de turbulencia vertical de 1.5 a 50 cm²/s para las aguas del fondo del Atlántico Sur. La difusión turbulenta está también involucrada en el desprendimiento de gas a la atmósfera cuando el agua nuevamente alcanza la superficie otra vez.

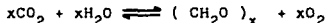
Entre los factores que afectan la concentración de los gases en el agua de mar tenemos dos grupos :

- 1) Procesos físicos
- 2) Procesos biológicos

En el primer grupo la desintegración radioactiva tiende a la introducción de helio, radón y argón dentro del mar. Helio-4 es producido por la desintegración del uranio y sus productos y principalmente entran al mar del interior de la tierra a través de los sedimentos. En algunas regiones el vulcanismo submarino puede inyectar gases volcánicos (N₂ y CO₂) dentro del mar, en el cual se disuelven bajo la presión hidrostática alta prevaleciente. Pérdida de oxígeno y aumento de dióxido de carbono y nitrógeno ocurre en las capas extendidas sobre las aguas euxínicas*.

En el caso del grupo 2 tenemos una serie de subgrupos :

a) Oxígeno y dióxido de carbono. Los procesos competitivos de la fotosíntesis y la respiración son las causas principales de los cambios de la concentración del oxígeno disuelto y el dióxido de carbono en el mar. En las capas superiores del mar, donde hay suficiente luz, la fotosíntesis por el fitoplancton puede predominar y tender a remover dióxido de carbono y liberar oxígeno, en general de acuerdo a la reacción :



donde (CH₂O)_x representa carbohidratos. Bajo óptimas condiciones, esto tenderá a la supersaturación de las capas superficiales con oxígeno, y valores de saturación sobre 120% han sido reportados.

* Aguas euxínicas=region de aguas del Mar Negro.

Debajo de la profundidad de compensación el proceso inverso - predomina, el oxígeno disuelto es consumido por la respiración de las plantas, animales y bacterias. El último factor limitante del consumo de oxígeno en el mar es el suministro de materia orgánica. En los océanos abiertos el oxígeno es abastecido rápidamente por advección y difusión y no llega completamente a agotarse, aunque es reducido a niveles muy bajos (0.1 ml/lt) en aguas intermedias y profundas en algunas regiones del Pacífico.

b) Nitrógeno. Poco se conoce acerca de los procesos de fijación del nitrógeno y desnitrificación en el mar. Duydale (1961) demostró que el alga azul-verde *Trichodesmium thiebautii* es capaz de usar el gas disuelto abasteciendo sus requerimientos de nitrógeno cuando otras formas inorgánicas del elemento han llegado a agotarse. Estos organismos crecen abundantemente en aguas tropicales y subtropicales, ej., en el Océano Índico, a veces cuando los elementos nutrientes se encuentran en niveles bajos debido al crecimiento del fitoplancton.

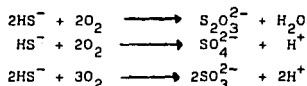
El proceso inverso, desnitrificación, el cual parece tomar lugar únicamente en aguas anóxicas*, puede ocurrir ya sea por la reducción de nitrato, o por la oxidación del nitrógeno orgánico o amoníaco. Actualmente, las evidencias sugieren que la reducción del nitrato predomina. Así, en un estudio usando nitrato marcado N^{15} , Goering (1968) comprobó que tanto el nitrógeno molecular como el nitrato son formados simultáneamente por la reducción bacteriana del nitrato en aguas conteniendo menos de 0.2 ml O_2 /lt en el Pacífico tropical.

* aguas anóxicas=aguas sin oxígeno disuelto.

c) Acido sulfhídrico. La formación del ácido sulfhídrico en el mar toma lugar sólo en cuencas pobremente ventiladas donde sus aguas se han convertido completamente anóxicas; ej., el Mar Negro y ciertos fiordos noruegos. Tales aguas no pueden sostener formas normales de vida, y únicamente viven organismos que contienen formas especiales de bacterias, como *Desulphovibrio desulphuricum*. Estas utilizan el oxígeno de los iones sulfato en lugar del oxígeno disuelto para sus procesos metabólicos. Esto tiende a la liberación del

ácido sulfhídrico y a establecer las condiciones del potencial redox. Así, concentraciones de ácido sulfhídrico tan altas como 7.3 ml/lit y potenciales redox negativos tan bajos como -129 mV son encontrados a profundidades en el Mar Negro. El ácido sulfhídrico es oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto mediante mecanismos puramente químicos.

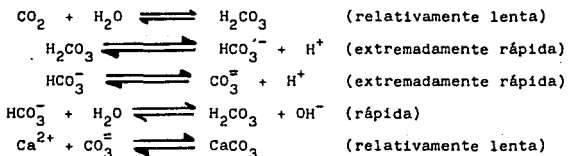
La cinética de la reacción de la oxidación ha sido encontrada compleja por Cline y Richards (1969) quienes demostraron que el tiosulfato y el sulfato son los productos mayores, con el sulfito presentándose como inestable, pero como intermediario de vida larga.



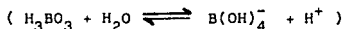
Cuando el oxígeno fue factor limitante, las concentraciones máximas de azufre del tiosulfato y azufre del sulfito alcanzan 30-35% y 10-15% respectivamente del sulfuro oxidado. La reacción de oxidación es catalizada por el hierro y la producción de tiosulfato se incrementa.

d) Monóxido de carbono. Porque la mayor parte del monóxido de carbono en la atmósfera es originado de la combustión de sustancias, su distribución no es uniforme. Valores de 1ppm pueden encontrarse en áreas urbanas, mientras que sobre el Atlántico norte las concentraciones son bajas, 0.01 ppm se han registrado. La concentración del gas en el agua de la superficie del Atlántico occidental ha sido estudiada por Swinnerton (1969), quien observó que el contenido de monóxido de carbono del agua está en considerable exceso del que podría estar presente si éste estuviera en equilibrio con la atmósfera arriba de él. Por lo tanto, concluye que el exceso del gas debería ser producido en el agua, ya sea por la oxidación fotoquímica de la materia orgánica disuelta, o por mecanismos biológicos.

El sistema de reacciones de equilibrio para el dióxido de carbono y agua es probablemente el sistema geoquímico más importante y conocido, regulador de la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera y estabilizador de la cubierta de algunos animales marinos y el pH de los océanos. Las reacciones de equilibrio son:



Coexistiendo con estos equilibrios está el de la ionización del agua ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) Posteriormente se demostró que esta se deberá tomar en cuenta en la ionización del ácido bórico:



cuando se intente hacer la estimación de la alcalinidad por carbono del agua de mar. La descripción es complicada por la presencia de pares iónicos (tal como NaCO_3^-) formados entre los iones bicarbonato y carbonato y los cationes más abundantes del agua de mar. Complicaciones adicionales se incrementan en aguas ricas orgánicamente, debido a la presencia del ácido sulfhídrico y otros ácidos débiles, y por la presencia de ácidos carbamino-carboxílicos formados por la reacción del dióxido de carbono con los aminoácidos:



Cada una de las reacciones anteriores tienen asociada una constante de equilibrio expresada en términos de las actividades termodinámicas de las especies. La concentración de los reactivos estará influenciada por los cambios en la salinidad no solo debido a que los coeficientes de actividad están en función de la fuerza iónica sino también a causa de la complejación de los reactivos. Como las constantes de equilibrio están en función de la temperatura y la presión, las concentraciones en el equilibrio de los reactivos en el mar se verán afectadas por estos parámetros.

C.- COMPUESTOS ORGANICOS DISUELTOS EN EL MAR.

La materia orgánica en el mar puede ser dividida en dos categorías: disuelta y particulada. Esta última abarca al material que tiene un diámetro mayor a $0.5\mu\text{m}$, mientras que las formas que incluyen la verdadera materia orgánica junto con materia coloidal pasan por un filtro de membrana de $0.5\mu\text{m}$. La cantidad de materia orgánica disuelta en el mar generalmente excede a la fracción orgánica particulada por un factor de 10 a 20; sólo un $1/5$ de la materia particulada, en promedio, consiste de células vivas. Toda esta materia orgánica debería finalmente haber sido producida por organismos vivos, y el intervalo de compuestos que esta contiene puede por lo tanto abarcar un intervalo completo de sus productos celulares, metabólicos y de desintegración. Estos materiales juegan un papel vital en la ecología marina, ya que proporcionan parte de la energía, alimento, vitaminas y otros requerimientos para las bacterias, plantas y animales.

El contenido de carbono-orgánico soluble de las aguas oceánicas, generalmente se sitúa en el intervalo de $0.3\text{-}3\text{mg/lit}$, aunque valores tan altos como 20 mg/lit pueden encontrarse en aguas costeras como resultado del incremento de la actividad fitoplanctónica y la contaminación desde tierra. En el método desarrollado por Menzel y Vaccaro (1964) para la determinación del carbono orgánico disuelto, la muestra filtrada es transferida a una ampollita y acidificada. Un rociado con una corriente de aire purificado remueve el dióxido de carbono asociado con el equilibrio del ácido carbónico. La muestra es tratada con persulfato de potasio y la ampollita es sellada, entonces es calentada a 130°C en una autoclave por una hr. Después de enfriarse, es abierta en un sistema cerrado y el dióxido de carbono formado por la oxidación de los compuestos orgánicos es removido con una corriente de helio o nitrógeno y determinado al medir su absorción infrarroja (Menzel y Vaccaro, 1964) o por cromatografía de adsorción.

La determinación del nitrógeno orgánico disuelto ($5\text{-}300\text{mg/lit}$) es efectuada en forma conveniente por medio del método descrito por Strickland y Parsons (1968). Los compuestos de nitrógeno orgánico son oxidados a nitrato y nitrito por irradiación con una fuente de

poder de radiación ultravioleta en presencia de peróxido de hidrógeno. El nitrato es entonces reducido a nitrito usando una columna reductora de cádmio, y el nitrógeno total de nitritos es determinado como se describió anteriormente.

Aunque procedimientos colorimétricos simples existen para la determinación de varios tipos de compuestos orgánicos disueltos en el agua de mar (ej., método de la antrona para carbohidratos), la determinación individual de compuestos orgánicos disueltos en el agua de mar es una tarea difícil. Entre las técnicas que pueden emplearse están la extracción con solventes (ej., para ácidos grasos e insecticidas), y la adsorción sobre carbono y sobre esferas de poliestireno (ej., para la vitamina B-12). Métodos de alta sensibilidad de determinación deberán utilizarse y para este propósito los procedimientos de cromatografía de capa fina, o gas son frecuentemente seleccionados. En algunas instancias, los compuestos orgánicos pueden ser determinados directamente en el agua de mar por técnicas de bioensayos. Estos dependen sobre el hecho que algunas especies de plantas marinas y bacterias son incapaces de sintetizar compuestos orgánicos particulares, los cuales requieren para su crecimiento. Dichas especies por lo tanto obtienen éstos del agua, y no prosperarán a menos que estos compuestos se encuentren disponibles. En la práctica, la muestra de agua filtrada y concentrada es enriquecida con micronutrientes y quelatos de metales traza e inoculada bajo condiciones asépticas con un cultivo axénico del organismo de ensayo (la bacteria produce B-12 y otros compuestos esenciales). El crecimiento del organismo es entonces medido ya sea fotométricamente o por la técnica de conteo de células.

La fracción más abundante del carbono orgánico disuelto en el mar consiste de un material complejo el cual es muy resistente al ataque bacteriano. Sin embargo, desde un punto de vista ecológico la fracción menor formada por compuestos lábiles. Esta fracción contiene sustancias representativas de los principales grupos bioquímicos (ej., aminoácidos, carbohidratos, lípidos y vitaminas).

Las concentraciones de estas sustancias son bajas y deberán reflejar un balance entre la relación a la cual son producidos y la que son usados por los microorganismos.

La manifestación de carbohidratos ocurre en el agua de mar - prácticamente como sacáridos libres, y sólo una extensión insignificante como sus derivados (ej., amino-azúcares). Tanto las hexosas - como las pentosas han sido detectadas. El único carbohidrato disuelto que ha sido estudiado con más detalle es la glucosa, la cual es rápidamente asimilada por muchas especies de bacterias marinas.

Los aminoácidos disueltos existen en el mar fundamentalmente combinados como péptidos pero también en forma libre. Los principales aminoácidos son alfa-alanina, serina, treonina, glicina y valina; cantidades adicionales de los ácidos aspártico y glutámico pueden también ser detectados. Sin embargo, un máximo ha sido encontrado en la concentración de aminoácidos libres al mismo tiempo que el florecimiento del plancton en primavera y otoño en el mar - Irlandés.

Diversos ácidos carboxílicos se han detectado en el agua de mar, incluyendo acético y glicólico y los ácidos del ciclo de Krebs, ácidos cítrico y malico. Debido a las dificultades de separación y determinación de tales compuestos hidrofílicos no se conoce mucho acerca de su concentración. No obstante, pueden ser los compuestos más abundantes de la materia orgánica disuelta en el mar puesto que son excretados por los organismos y son metabolitos extracelulares comunes. En contraste, las concentraciones de los ácidos grasos superiores en el mar son extremadamente bajas.

NOTA: *C. de Krebs = reacciones enzimáticas del ácido ~~oxo~~-oxoglutarico.

Además de estos compuestos comparativamente lábiles, el agua de mar contiene cantidades bastante grandes de material disuelto - que es resistente al ataque bacteriano. Dicho material nombrado - "Gelbstoff" debido al color amarillo que imparte al agua, presenta una fluorescencia azul. Kalle (1966) reconoció que no es un compuesto simple sino una mezcla compleja (resultado de descomposición orgánica = ácidos húmicos).

Las algas pardas, las cuales son el grupo principal de algas que crecen aguas costeras de latitudes templadas y altas, excretan compuestos fenolíticos. Al pH del agua de mar estos polifenoles son convertidos por reacciones secundarias con carbohidratos y proteínas originados por algas a un polímero café. El espectro de absorción y fluorescencia de este material y su comportamiento en la cromatografía y la filtración en gel, sugieren fuertemente que es idéntico al de Gelbtoff encontrado en aguas costeras, su nivel de concentración en los océanos es relativamente baja (1 mg/lit).

La materia orgánica disuelta en el mar es removida de éste por diferentes procesos, el efecto combinado de los cuales asegura que el nivel de carbono orgánico disuelto raramente suba arriba de 3 mg/lit. Sin duda los más importantes de estos procesos son aquellos en que la diversión y la respiración de este material proporcionan energía y carbono celular a los organismos vivos, y los resultantes de la regeneración del dióxido de carbono y nutrientes.

La materia orgánica particulada en las capas superiores del mar consiste fundamentalmente de "deritus" (organismos muertos) y fitoplancton; aunque en la zona eufótica este último raramente constituye más de 1/4 de la materia particulada total. Las bacterias pueden también algunas veces abarcar una fracción significativa de esto. Además los hongos y las levaduras pueden estar presentes como compuestos menores. El zooplancton y los peces, los cuales no son considerados en el presente escrito; representan sólo una pequeña fracción del carbono particulado presente en la columna de agua.

NOTA: zona eufótica-ver pag. 30

La materia orgánica particulada es parte importante de la cadena alimenticia marina puesto que ésta proporciona alimento para los organismos a diversos niveles marinos. A fin de estudiar el balance alimenticio en el mar, los ecologistas requieren información acerca de la distribución y la composición de este material. La adquisición de estos datos es una tarea en la cual los oceanógrafos químicos juegan un papel clave. En la tabla IIC-1 se encuentran enlistados los componentes orgánicos en el agua de mar.

Tabla IIC-1.- Componentes orgánicos en el agua de mar.

<u>Carbohidratos</u>	<u>Proteínas y Aminoácidos</u>		<u>Acidos Carboxilicos</u>
Pentosas	Uracilo	Leucina	Ac. Laurico
Hexosas	Metionina	Tirosina	Ac. Miristico
	Iso-leucina	Prolina	Ac. Miristoleico
	Histidina	Ac. glutamico	Ac. Palmitico
	Adenina	Ac. aspartico	Ac. Palmitoleico
	Peptona	Arginina	Ac. Estearico
	Trionina	Serina	Ac. Oleico
	Triptofano	Lisina	Ac. Linoleico
	Purina	Cistina	Ac. Acetico
	Valina	Glucosamina	Ac. Glicolico
	Urea	Ornitina	Ac. Citrico
	Fenilalanina	Glicina	Ac. Lactico
			Ac. Maleico
 <u>Compuestos Biologicamente Activos</u>			
	Vitamina B-12		
	Tiamina		
		<u>Acidos Fenolicos</u>	
		Ac. p-hidroxilbenzoico	
	<u>Acidos Humicos</u>		
	Ac. Pristano		

NOTA: ZONA EUFOTICA= La capa de los oceanos donde se recibe suficiente luz para llevar al cabo la fotosintesis Esta zona comprende de 80 a 100 metros abajo del nivel del mar.

El fitoplancton vivo, que comprende la mayor parte de la biomasa en el mar, está confinado en la zona eufótica y al agua que se sitúa inmediatamente por abajo de ésta. La composición química del fitoplancton varía de especie a especie y de lugar (condiciones ambientales).

Un número sorprendentemente grande de especies del mar, plantas y animales son capaces de hacer cavidades, agujeros y construir tuneles sobre la madera, plásticos, elastómeros, metales suaves y aun sobre concreto. Otras especies animales crecen y se desarrollan sobre la superficie marina expuesta al intercambio atmosférico. Todo ello obstaculiza la travesía de naves, y las superficies se vuelven asperas, originando el bloqueó de flujos y causando obstrucción en ductos de instalaciones y equipo.

Otras especies permanecen fijas y causan cambios químicos que hacen que el agua de mar sea nociva, y aun más, corrosiva. El agua de mar como progenitor de todos los fluidos biológicos, es un medio nutriente excelente. La vida animal se encuentra en cualquier lugar de los océanos y las plantas también, aun en las profundidades donde la luz solar ni siquiera alcanza a llegar.

Barrenadores marinos atacan constantemente estructuras de madera expuestas al agua de mar. Severos daños son causados a muelles, cimientos, embarcaderos, mamparas y algunos navios flotantes. Los barrenadores resultan un problema en casi todas las construcciones de madera sobre el agua de mar.

Las principales especies barrenadoras son el Teredo o Tiñuela (pollilla o gusanillo parásito que ataca el casco de embarcaciones) y la Limnoria (crustáceos isópodos marinos de la familia de los esferómidos). Estos barrenadores marinos pueden acabar con estructuras de madera sin hacer el menor ruido y en corto tiempo. Cementación tipo pilotes no-tratados han sido lesionados seriamente en menos de seis meses, y aun tratados pueden llegar a los dos años.

Ambas especies barrenadoras pueden vivir en aguas de desembocadura de ríos, en la cual la salinidad es más alta del 10%. Las tñuelas son encontradas frecuentemente en terrenos fangosos, es decir, en los fondos marinos donde se encuentran los asientos, y la limnoria se halla entre el nivel de la marea. Ambas clases de barrenadores - capaces de cerrar sus madrigueras frente a condiciones externas indeseables y pueden vivir relativamente períodos de largo tiempo bajo el efecto de ciertos agentes aniquilantes.

Las defensas más efectivas contra barrenadores marinos son, a saber, primeramente la eliminación del uso de la madera, lo cual es prácticamente imposible debido al alto costo que representa y a otras consideraciones. Sin embargo, un tratamiento con cresata (líquido extraído del alquitran, antiséptico y desinfectante) sobre penetración de 4 pulg. es muy efectiva en la protección de dicho material. Otra manera muy efectiva es el uso de chaquetas de concreto premoldeado con un espesor promedio de 2 pulg. ; también se usa el enchaquetado con goma acrílica. Estas son algunas de las técnicas que resultan eficaces en contra de los barrenadores marinos.

Existe una comunidad que es la que agrupa organismos vivos , en donde se alimentan y desarrollan, está se encuentra en la superficie de las aguas marinas, es arrastrada también por los ríos y depositada en los océanos. Resulta muy costoso prevenirla y aun más eliminarla. Más de 2000 especies marinas de plantas y animales pueden causar suciedad sobre la superficie del mar. Aunque algunos organismos pueden cambiar de posición, en tanto que otros están permanentemente fijos. Todos los animales y plantas envueltas en la en-crucijada sucia tienen una característica en común, durante su vida deben permanecer agrupados en la superficie. De estas especies que constituyen la nata marina tenemos : ostras, crustáceos, coral y algas. Las bacterias son escasas en la superficie. Los organismos pueden variar de acuerdo a la región oceánica, porque el constante flujo de corrientes desplaza a grandes distancias el alimento fresco. Algo muy peculiar es el agrupamiento de organismos sobre metales y concreto.

Frecuentemente la perdida total por fricción, originada por la nata es menos considerada en diseños hidráulicos. La única manera eficaz de prevenir el agrupamiento de éstos organismos es evitar la formación de colonias, o matarlas antes de que puedan desarrollar una estructura protectora.

Una capa anti-nata muy efectiva, contiene una toxina suspendida apropiadamente en un vehículo que permite liberar el veneno a una velocidad paulatina; se encuentra disponible en el mercado. Algunas capas anti-natas normalmente contienen cobre, sulfuros u óxido de terbutilo. Una cubierta elastómerica de naturaleza toxica se encuentra disponible también para la protección de cables e instrumentos oceanograficos. El cloro es el más barato y en mayor medida eficiente para la aniquilación de organismos vivos en el agua de mar. Actúa indirectamente por la liberación de bromo hidratado a partir del ion bromuro (Br^-). Esto es, el bromo libre que actúa en forma semejante al cloro que es tóxico, de tal manera que la cloración ha sido practicada continuamente por ser económico y efectivo en la destrucción de organismos vivos sobre aguas marinas.

La duración de la cloración varía en la práctica, teniendo períodos de 1 hr/día, hasta un total de 10 días/mes. Esto dependiendo de la localización de las aguas marinas, la cantidad óptima únicamente puede ser determinada por la experiencia y puede ser corregida con pruebas periódicas, tomando muestras de huevecillos (uno de los componentes de la nata) y sometiendola a cloración. Es importante agregar el cloro suficiente, de tal manera de mantener un residuo de alrededor 0.5ppm del halógeno libre. La materia orgánica y el resto del contenido de la nata puede llegar a consumir suficiente cloro, de tal modo que la demanda en ocasiones puede exceder 3 ppm y podría ser aun mayor en desembocadura de ríos o zonas marinas contaminadas.

El tercer método de control de nata muy ampliamente usado, sobre todo en regiones frías, consiste en elevar la temperatura a $-40.5^{\circ}C$ durante dos horas en intervalos de dos veces por semana, esto resulta muy eficiente.

Capítulo III.- Propiedades Físicas del Agua de Mar

A:- DENSIDAD Y GRAVEDAD ESPECIFICA

Las plantas industriales a través del mundo están consumiendo vorazmente cerca de 20 millones de galones por minuto(gpm) de acuerdo a cálculos estimados recientemente. La magnitud de servicios que ofrece es variada, como agente de enfriamiento, diluyente, etc. Alrededor de 1 millón de gpm son utilizados para recuperación de sales, bromo, compuestos de magnesio y otras especies químicas, y por supuesto agua desalada(potable).

El estudio del agua de mar y como tratar con ella, puede ser tarea fastidiosa para ingenieros químicos, porque la mayor parte de la información oceanográfica recabada hasta ahora, pertenece a las regiones cercanas al mar y la información disponible es exclusiva para el ámbito científico más bien que para objetivos de ingeniería.

Por tanto, discutiremos las propiedades físicas del agua de mar y más adelante haremos hincapié en las químicas, tales como potencial redox, pH, corrosión, etc. .

La concentración de materiales disueltos en el océano varía de lugar a lugar y de tiempo a tiempo, porque el agua de mar es diluida por ríos, lluvia o fundición de hielo; así también, es concentrada por evaporación. Resulta necesario iniciar el desarrollo de alguna medida, mediante la cual se compare el agua de mar. Será útil definir una propiedad, está es; la cantidad total de sales disueltas. Sin embargo, esto puede ocasionar una gran dificultad para medir esta cantidad con exactitud, alternativas normales han sido desarrolladas para tal propósito.

La principal especificación numérica del agua de mar es la salinidad, la cual puede ser medida con gran exactitud y esta directamente relacionada a la concentración total de solutos.

Por definición, salinidad es : "La cantidad total de material sólido (expresado en gramos) contenida en un kilogramo de agua de mar, después que todos los bromuros y ioduros han sido reemplazados por la cantidad equivalente de cloruro y cuando todo el carbonato es convertido a óxido y cuando toda materia orgánica es completamente oxidada".

La salinidad actualmente es medida directamente con instrumentos. La salinidad es inferida mediante una relación previamente ajustada. Métodos exactos han sido desarrollados en la actualidad; así como el instrumental, por ejemplo tenemos : Salinómetros que se encuentran disponibles en el mercado, Hidrómetros que son suficientemente confiables en la mayoría de los propósitos de ingeniería.

El componente del agua de mar que puede ser exactamente medido es el ion cloruro. El valor medido es llamado "Clorinidad" (Cl) y es definido como : "La masa en gramos de plata (como AgNO_3) requerida para precipitar los halógenos presentes en 328.5333 gramos de agua de mar"

Ambas, Clorinidad (Cl) y Salinidad (S) están basados sobre un peso dado de agua de mar y están expresados en partes por millar (gr/Kg) con el símbolo ‰. Entonces su relación es :

$$S(\text{‰}) = 1.805(\text{Cl}\text{‰}) + 0.03$$

Un término más antiguo llamado Cloridad es definido como "el peso de cloruros y bromuros en un litro de agua de mar a 20°C". Aunque éste término en la actualidad ha sido reemplazado por la clorinidad.

La salinidad del agua de mar de la mayor parte de los océanos se encuentra entre 33‰ y 38‰. Actualmente ha sido tomado el valor normal medio de 35‰. Las aguas de las costas y desembocaduras de ríos son mucho más variables en concentración. Un rango encontrado de baja salinidad en diversos afluentes de agua dulce y valores arriba dos veces o más que el agua de mar se han localizado en algunas poco profundas, donde es restringido el flujo hacia el océano y donde la evaporación excede la precipitación.

Algunas temperaturas típicas durante el año, así como variaciones de salinidad pueden ser registradas en forma gráfica, en la cual es posible visualizar las curvas respectivas.

Las propiedades del agua de mar dependen de la localización en particular. Casi todas las propiedades del agua de mar, excepto la temperatura pueden ser determinadas por análisis de laboratorio de muestras colectadas en lugares apropiados. Se han tomado de diferentes lugares marinos muestras de agua que han sido analizadas, tomando como estandares sus concentraciones. Las concentraciones de tales muestras de referencia o "agua de mar normal" son mostradas en la tabla III-1. Donde el agua de mar normal "A" consiste de una muestra preparada por los laboratorios hidrográficos de Copenhague, Dinamarca y representa un estandar usado por la mayor parte de los oceanógrafos del mundo (INCLUIDO MEXICO).

El agua de mar tipo "B" (Lyman y Fleming) ha sido tomada como estandar y consiste en valores promedio de diferentes muestras de agua de mar. Estos valores han sido empleados en muchos cálculos de ingeniería. Este último estandar que hemos asumido se caracteriza por la medición del radio de concentración. El radio de concentración es un concepto útil, porque considera las propiedades físicas de regiones cercanas a la costa, así como el agua en desembocaduras de ríos. Es importante señalar que el radio de concentración es aplicable sólo a aguas de mar (concentrada o diluida); no es aplicable a otro tipo de agua salina.

GRAVEDAD ESPECIFICA :

La gravedad específica está definida como la relación por peso de agua de mar a una temperatura específica respecto a un mismo volumen de agua pura a 4°C. Para propósitos oceanográficos es necesario estimar la densidad correctamente con al menos cinco decimales. En tablas oceanográficas el valor de la densidad es :

$$\sigma = (G_s - 1) \times 1000 \quad ; \quad \sigma = \text{Adimensional}$$

donde G_s es la gravedad específica y σ es la densidad.

$$G_s = \frac{\text{densidad agua de mar}}{\text{densidad Agua destilada a } 4^\circ\text{C y 1 atm.}} = \frac{\rho_{\text{agua mar}} (\text{g/cm}^3)}{\rho_{\text{Agua}} (\text{g/cm}^3)} = \frac{\rho_{\text{agua mar}}}{1} = \rho_{\text{agua mar}}$$

$G_s = \text{adimensional}$

La gravedad específica del agua de mar es una función no lineal de la temperatura y la salinidad. La densidad (σ_0) a 0°C y presión atmosférica a nivel de mar está en función de la clorinidad y está representada por :

$$\sigma_0 = -0.069 + 1.4708C1 - 0.00157C1^2 + 0.0000398C1^3$$

donde C1 es la clorinidad.

Debemos destacar que la densidad de agua de mar tiene una dependencia marcada sobre la temperatura y es dada por la siguiente relación :

$$\sigma_t = \sigma_0 - D \quad ; \quad t_s (^{\circ}C)$$

donde D es función de la temperatura. Valores de D se encuentran en las tablas hidrográficas de Knudsen .

Tabla IIIA-1.-Agua de mar estandar.

	"A"	"B"
Salinidad ‰	35.01	34.325
Clorinidad ‰	19.381	19.00
Clorinidad ‰	19.862	19.462
Densidad 20 C(gr/ml)	1.0248	1.0243
Sol equivalente NaCl(%)	3.517	3.448
Fuerza iónica(unidad molal)	--	.708

"A" : "Agua Normal". Preparado por Laboratorios Hidrográficos de Copenhague-Dinamarca.

"B" : Lyman y Fleming. "Composición del agua de mar" J. of Marine Research, 3, pp 134-146, 1940.

El cálculo exacto de la densidad de agua de mar usado en plantas químicas es muy importante, por ejemplo, mezcladores, dispersores y cambiadores de calor donde es importante la mínima diferencia en la densidad.

En oceanografía, las gravedades específicas son siempre referidas al agua destilada a 4 °C (1 gr/cm³) y son por tanto, numericamente idénticas con las densidades.

A continuación se presenta un método para el cálculo de la densidad del agua de mar mediante valores tabulados de salinidad y temperatura que aparecen en el "Handbook of Oceanographic Tables"

Determinando la densidad del agua de mar ($\sigma_t = (\sigma_s - 1) \cdot 1000$).

Usando las tablas y a partir de la ecuación anterior.

Ejemplo : Dada la temperatura de 15.70°C y una salinidad de 36.47‰. Calcular la densidad (σ_t) a 15.70°C .

En pag. 39 se encuentra la tabla de 30‰ a 39.9‰

- 1) Seleccionar el intervalo de salinidad en tablas, en este caso es 30.00 a 39.99‰ .
- 2) En la primera columna, encontrar el intervalo de temperatura en el que cae 15.70°C (usar siempre el límite inferior del intervalo). En este caso es 15.69°C .
- 3) Pasar sobre la misma línea horizontal a la siguiente columna y tomar la lectura correspondiente de σ_t , en este caso es 22.00 . Este es el valor correcto de σ_t para la base del intervalo de salinidad, que es en este caso para salinidad de 30.00‰, y temperatura de 15.69°C .
- 4) Para encontrar el valor real de σ_t para una salinidad de 36.47‰ multiplicar el factor "f" en la columna tres (en este caso 0.7680), por los últimos tres dígitos del valor de la salinidad que es 6.47 (conservando el punto decimal), y añadir el valor obtenido a la cantidad base de 22.00. Esto es $22.00 + 4.96896$, resultando el valor de 26.96896 .
- 5) El valor obtenido de σ_t es 26.9689 y puede redondearse a 26.97 .

A continuación se presentan algunas tablas para el cálculo de la densidad del agua de mar por este método (se incluye exclusivamente el rango de salinidad de 30.00‰ a 39.99‰). Para el caso en el que se requerirá uso de tablas para otros rangos de salinidad (inferiores o superiores) consultar la bibliografía .

Tablas para la determinación de la densidad del agua de mar (σ_t)
en función de la temperatura y para un rango de salinidad de:

SALINIDAD 30.00‰ a 39.99‰

NOTA: PARA OTROS INTERVALOS DE SALINIDAD VER "Bialek, E.L., 1966

T. °C	σ_t	f	T. °C	σ_t	f	T. °C	σ_t	f
-2.00	24.15	.8280	4.07	23.83		7.37	23.66	.7860
-1.75	.24		.18	.82	.7860	.65	.65	
-1.50	24.13	.8200	.39	.81		7.52	23.64	
-0.72	24.12	.8090	.60	.80		.60	.43	.7850
-0.37	24.11	.8070	4.50	23.79		.67	.62	
-0.08	.30		.60	.78	.7930	.75	.61	
0.18	24.09	.8050	.70	.77		.82	.60	
0.64	24.07	.8040	.80	.76		.89	.39	
0.85	.06		.90	.75		.96	.38	
1.05	24.05	.8020	5.00	23.74		8.04	23.37	
.24	.04		.09	.73	.7920	.11	.36	
.61	.03		.19	.72		.18	.35	.7840
1.58	24.02	.8010	.27	.71		.25	.34	
.75	.01		.37	.70		.32	.33	
.91	24.00		.66	.69		.39	.32	
2.06	23.99	.8000	5.56	23.68		.66	.31	
.21	.98		.65	.67	.7900	8.53	23.30	
.35	.97		.73	.66		.60	.29	.7830
2.50	23.96	.7990	.82	.65		.67	.28	
.63	.95		.91	.64		.74	.27	
.77	.94		6.00	23.63		.80	.26	
.90	.93		.08	.62	.7890	.87	.25	
3.03	23.92	.7970	.17	.61		.94	.24	
.15	.91		.25	.60		9.01	23.23	
.27	.90		.34	.59		.07	.22	.7820
.40	.89		.62	.58		.14	.21	
3.51	23.88	.7950	6.50	23.57		.20	.20	
.62	.87		.59	.56	.7880	.27	.19	
.74	.86		.67	.55		.34	.18	
.86	.85		.75	.54		.40	.17	
.97	.84		.83	.53		.47	.16	
			.91	.52		9.53	23.15	
			.99	.51		.59	.14	.7810
			7.06	23.50		.66	.13	
			.14	.49	.7860	.72	.12	
			.22	.48		.79	.11	
			.30	.47		.85	.10	
						.91	.09	

NOTA: Para otros intervalos de Salinidad consultar :
"Handbook of Oceanographic Tables" de E.L.Bialek

Determinando la densidad del agua de mar. - Continuación

SALINIDAD 30.00% a 39.99%

T. °C.	σ_t	t	T. °C.	σ_t	t	T. °C.	σ_t	t
9.97	23.08	.7810	12.24	22.69		14.31	22.29	
10.04	23.07		.30	.68	.7750	.36	.28	.7710
.10	.06		.35	.67		.40	.27	
.16	.05		.40	.66		.45	.26	
.22	.04	.7790	.46	.65		14.50	22.25	
.28	.03		12.51	22.64		.55	.24	
.34	.02		.57	.63		.60	.23	
.40	.01		.62	.62	.7740	.65	.22	
.47	.00		.67	.61		.70	.21	
10.53	22.99		.73	.60		.74	.20	.7700
.59	.98		.78	.59		.79	.19	
.65	.97	.7780	.83	.58		.84	.18	
.71	.96		.88	.57		.89	.17	
.77	.95		.94	.56		.94	.16	
.82	.94		.99	.55		.98	.15	
.88	.93		13.04	22.54		15.03	22.14	
.94	.92		.09	.53		.08	.13	
11.00	22.91		.15	.52	.7730	.13	.12	
.06	.90		.20	.51		.17	.11	
.12	.89		.25	.50		.22	.10	.7690
.18	.88	.7770	.30	.49		.27	.09	
.23	.87		.35	.48		.31	.08	
.29	.86		.40	.47		.36	.07	
.35	.85		.46	.46		.41	.06	
.41	.84		13.51	22.45		.45	.05	
.46	.83		.56	.44		15.50	22.04	
11.52	22.82		.61	.43	.7720	.55	.03	
.58	.81		.66	.42		.59	.02	
.63	.80		.71	.41		.64	.01	
.69	.79	.7760	.76	.40		.69	.00	.7680
.74	.78		.81	.39		.73	21.99	
.80	.77		.86	.38		.78	.98	
.86	.76		.91	.37		.82	.97	
.91	.75		.96	.36		.87	.96	
.97	.74		14.01	22.35		.92	.95	
12.02	22.73		.06	.34	.7710	.96	.94	
.08	.72		.11	.33		16.01	21.93	
.13	.71	.7750	.16	.32		.05	.92	
.19	.70		.21	.31		.10	.91	.7680
			.26	.30		.14	.90	

Determinando la densidad del agua de mar- Continuación

SALINIDAD 30.00‰ a 39.99‰

T.°C.	σ_t	t	T.°C.	σ_t	t	T.°C.	σ_t	t																																																																																																																																						
16.19	21.89	.7680	18.01	21.47	.7640	19.72	21.05	.7620																																																																																																																																						
.23	.88		.28	.87		.32	.86		.37	.85	.41	.84	.46	.83	16.50	21.82	.7670	18.51	21.35	.7630	20.00	20.98	.7610	.55	.81	.59	.80	.63	.79	.68	.78	.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00	21.23	.7630	20.50	20.85	.7600	.07	.69	.12	.68	.16	.67	.20	.66	.25	.65	.29	.64	.33	.63	.38	.62	.42	.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48																																					
.28	.87		.32	.86		.37	.85		.41	.84	.46	.83	16.50	21.82	.7670	18.51		21.35	.7630		20.00	20.98		.7610	.55	.81	.59	.80	.63	.79	.68	.78	.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99	.71	17.03		21.70	.7660		19.00	21.23		.7630	20.50	20.85	.7600	.07	.69	.12	.68	.16	.67	.20	.66	.25	.65	.29	.64	.33	.63	.38	.62	.42	.61		.46	.60		17.51	21.59		.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48																														
.32	.86		.37	.85		.41	.84		.46	.83	16.50	21.82	.7670	18.51		21.35		.7630			20.00	20.98			.7610	.55	.81	.59	.80	.63	.79	.68	.78	.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99	.71		17.03			21.70	.7660			19.00	21.23		.7630	20.50	20.85	.7600	.07	.69	.12	.68	.16	.67	.20	.66	.25	.65	.29	.64	.33	.63		.38	.62		.42	.61			.46	.60		17.51	21.59		.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48																							
.37	.85		.41	.84		.46	.83		16.50	21.82	.7670	18.51		21.35		.7630					20.00	20.98				.7610	.55	.81	.59	.80	.63	.79	.68	.78	.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99		.71			17.03				21.70	.7660			19.00	21.23		.7630	20.50	20.85	.7600	.07	.69	.12	.68	.16	.67	.20	.66	.25	.65		.29	.64		.33	.63			.38	.62		.42	.61			.46	.60		17.51	21.59		.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48																
.41	.84		.46	.83		16.50	21.82		.7670	18.51		21.35		.7630							20.00	20.98					.7610	.55	.81	.59	.80	.63	.79	.68	.78	.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72		.99			.71				17.03				21.70	.7660			19.00	21.23		.7630	20.50	20.85	.7600	.07	.69	.12	.68	.16	.67		.20	.66		.25	.65			.29	.64		.33	.63			.38	.62		.42	.61			.46	.60		17.51	21.59		.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48									
.46	.83		16.50	21.82		.7670	18.51			21.35		.7630									20.00	20.98						.7610	.55	.81	.59	.80	.63	.79	.68	.78	.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94		.72			.99				.71				17.03				21.70	.7660			19.00	21.23		.7630	20.50	20.85	.7600	.07	.69		.12	.68		.16	.67			.20	.66		.25	.65			.29	.64		.33	.63			.38	.62		.42	.61			.46	.60		17.51	21.59		.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48		
16.50	21.82	.7670	18.51	21.35	.7630		20.00	20.98		.7610																																																																																																																																				
.55	.81		.59	.80			.63	.79													.68	.78							.72	.77	.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00	21.23		.7630			20.50				20.85				.7600				.07				.69	.12			.68	.16		.67	.20		.66	.25		.65	.29			.64	.33		.63	.38			.62	.42		.61	.46			.60	17.51		21.59	.7650			19.53	21.10		.7620	21.00			20.72	.7600		.55	.58		.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48				
.59	.80		.63	.79			.68	.78													.72	.77							.77	.76	.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00		21.23	.7630					20.50				20.85								.7600				.07	.69			.12	.68		.16	.67		.20	.66		.25	.65			.29	.64		.33	.63			.38	.62		.42	.61			.46	.60		17.51				21.59	.7650			19.53			21.10			.7620	21.00		20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48
.63	.79		.68	.78			.72	.77													.77	.76							.81	.75	.86	.74	.90	.73	.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00		21.23		.7630						20.50				20.85												.7600	.07			.69	.12		.68	.16		.67	.20		.66	.25			.65	.29		.64	.33			.63	.38		.62	.42			.61	.46		.60				17.51				21.59			.7650				19.53		21.10		.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58	.59	.57	.63	.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50
.68	.78		.72	.77			.77	.76									.81			.75	.86	.74	.90						.73	.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00	21.23	.7630	20.50		20.85		.7600				.07			.69	.12		.68		.16													.67			.20	.66		.25	.65	.29	.64	.33	.63	.38	.62	.42		.61	.46		.60	17.51			21.59	.7650		19.53	21.10			.7620	21.00		20.72				.7600				.55							.58		.59			.57	.63		.56	.68	.55	.72	.54	.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48	
.72	.77		.77	.76			.81	.75							.86		.74		.90	.73	.94	.72	.99	.71					17.03	21.70	.7660	19.00	21.23	.7630	20.50		20.85	.7600		.07		.69						.12		.68	.16	.67		.20	.66	.25		.65											.29			.64	.33		.63	.38	.62	.42	.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600		.55			.58	.59				.57		.63								.56							.68		.55			.72	.54		.76	.53	.80	.52	.85	.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48						
.77	.76		.81	.75			.86	.74					.90		.73		.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00	21.23				.7630	20.50		20.85	.7600		.07		.69			.12		.68						.16		.67	.20	.66	.25	.65	.29	.64		.33	.63			.38							.62			.42	.61		.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55	.58		.59	.57		.63	.56	.68	.55			.72		.54								.76							.53		.80			.52	.85		.51	.89	.50	.93	.49	.97	.48											
.81	.75		.86	.74			.90	.73			.94		.72		.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00	21.23	.7630		20.50	20.85	.7600				.07		.69			.12		.68			.16		.67						.20		.66	.25	.65	.29	.64	.33	.63	.38	.62	.42			.61	.46			.60			17.51			21.59	.7650		19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59	.57		.63	.56		.68	.55	.72	.54	.76		.53	.80	.52		.85						.51							.89		.50			.93	.49		.97	.48																
.86	.74		.90	.73			.94	.72	.99		.71		17.03	21.70	.7660	19.00	21.23	.7630		20.50	20.85			.7600	.07		.69			.12		.68			.16		.67			.20		.66						.25		.65	.29	.64	.33	.63	.38	.62	.42	.61	.46		.60	17.51	21.59			.7650	19.53		21.10	.7620		21.00			20.72	.7600		.55		.58			.59		.57			.63	.56		.68	.55		.72	.54	.76	.53	.80		.52	.85	.51		.89	.50			.93		.49	.97						.48																									
.90	.73		.94	.72		.99	.71	17.03	21.70		.7660	19.00	21.23	.7630		20.50	20.85			.7600	.07				.69		.12	.68		.16		.67			.20		.66			.25		.65						.29		.64	.33	.63	.38	.62	.42	.61	.46	.60	17.51		21.59	.7650	19.53		21.10		.7620		21.00		20.72	.7600		.55	.58			.59		.57			.63		.56			.68	.55		.72	.54		.76	.53	.80	.52	.85		.51	.89	.50		.93	.49			.97		.48																																
.94	.72	.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00	21.23	.7630	20.50		20.85	.7600			.07	.69				.12				.68		.16	.67		.20		.66			.25		.65			.29		.64						.33		.63	.38	.62	.42	.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650		19.53		21.10		.7620				21.00		20.72			.7600	.55			.58		.59			.57		.63			.56	.68		.55	.72		.54	.76	.53	.80	.52		.85	.51	.89		.50	.93			.49		.97	.48																															
.99	.71	17.03	21.70	.7660	19.00		21.23	.7630		20.50		20.85				.7600	.07				.69				.12		.68	.16		.67		.20			.66		.25			.65		.29			.64			.33	.63	.38	.62	.42	.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650		19.53	21.10		.7620						21.00		20.72				.7600			.55		.58			.59		.57			.63	.56		.68	.55		.72	.54	.76	.53	.80		.52	.85	.51	.89	.50	.93			.49	.97	.48																																
17.03	21.70	.7660	19.00		21.23		.7630			20.50		20.85					.7600																																																																																																																													
.07	.69		.12		.68					.16		.67									.20				.66		.25	.65		.29		.64			.33		.63			.38	.62	.42	.61		.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00	20.72	.7600	.55	.58			.59	.57			.63				.56	.68		.55							.72		.54			.76		.53			.80	.52		.85	.51		.89	.50	.93	.49	.97		.48																																										
.12	.68		.16		.67					.20		.66									.25				.65		.29	.64		.33		.63			.38	.62	.42		.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55	.58		.59	.57			.63	.56			.68				.55	.72		.54							.76		.53			.80		.52			.85	.51		.89	.50	.93	.49	.97	.48																																														
.16	.67		.20		.66					.25		.65									.29				.64		.33	.63		.38	.62	.42		.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59	.57		.63	.56			.68	.55			.72				.54	.76		.53							.80		.52			.85	.51	.89		.50	.93	.49	.97	.48																																																			
.20	.66		.25		.65					.29		.64									.33		.63		.38		.62	.42	.61	.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59		.57			.63	.56		.68	.55			.72	.54			.76				.53	.80		.52							.85	.51	.89		.50	.93	.49	.97	.48																																																								
.25	.65		.29		.64					.33		.63							.38		.62	.42	.61		.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59		.57			.63		.56			.68	.55		.72	.54			.76	.53			.80				.52	.85		.51		.89				.50	.93	.49	.97	.48																																																													
.29	.64		.33		.63					.38		.62			.42			.61	.46		.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59		.57			.63		.56			.68		.55			.72	.54		.76	.53			.80	.52			.85		.51		.89	.50	.93	.49		.97			.48																																																																		
.33	.63		.38		.62					.42	.61	.46		.60	17.51			21.59	.7650	19.53	21.10	.7620	21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59		.57			.63		.56			.68		.55			.72		.54			.76	.53		.80	.52			.85	.51	.89		.50		.93	.49	.97	.48																																																																									
.38	.62		.42		.61	.46			.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620			21.00		20.72	.7600		.55		.58			.59		.57			.63		.56			.68		.55			.72		.54			.76		.53			.80	.52		.85	.51		.89	.50	.93	.49		.97	.48																																																																													
.42	.61		.46	.60	17.51	21.59		.7650	19.53	21.10	.7620		21.00	20.72		.7600		.55		.58			.59		.57			.63		.56			.68		.55			.72		.54			.76		.53			.80		.52			.85	.51		.89	.50	.93	.49	.97	.48																																																																																	
.46	.60	17.51	21.59	.7650	19.53	21.10	.7620		21.00	20.72			.7600	.55			.58	.59		.57			.63		.56			.68		.55			.72		.54			.76		.53			.80		.52			.85		.51			.89	.50		.93	.49	.97	.48																																																																																			
17.51	21.59	.7650	19.53		21.10	.7620			21.00	20.72				.7600																																																																																																																																
.55	.58		.59		.57				.63	.56							.68	.55		.72			.54		.76			.53		.80			.52		.85			.51		.89			.50	.93	.49		.97	.48																																																																																														
.59	.57		.63		.56				.68	.55							.72	.54		.76			.53		.80			.52		.85			.51		.89			.50	.93	.49		.97	.48																																																																																																			
.63	.56		.68		.55				.72	.54							.76	.53		.80			.52		.85			.51		.89			.50	.93	.49		.97	.48																																																																																																								
.68	.55		.72		.54				.76	.53							.80	.52		.85			.51		.89			.50	.93	.49		.97	.48																																																																																																													
.72	.54		.76		.53				.80	.52							.85	.51		.89			.50	.93	.49		.97	.48																																																																																																																		
.76	.53		.80		.52				.85	.51							.89	.50	.93	.49		.97	.48																																																																																																																							
.80	.52		.85		.51				.89	.50		.93			.49		.97	.48																																																																																																																												
.85	.51		.89		.50			.93	.49	.97	.48																																																																																																																																			
.89	.50		.93	.49	.97		.48																																																																																																																																							
.93	.49	.97	.48																																																																																																																																											
.97	.48																																																																																																																																													

Determinando la densidad del agua de mar- Continuación

SALINIDAD 30.00‰ a 39.99‰

T. °C.	σ_t	t	T. °C.	σ_t	t	T. °C.	σ_t	t
21.34	20.63		22.84	20.22		24.27	19.81	
.37	.62	.7600	.87	.21	.7580	.30	.80	.7560
.41	.61		.91	.20		.34	.79	
.45	.60		.94	.19		.37	.78	
.49	.59		.98	.18		.41	.77	
						.44	.76	
						.48	.75	
21.52	20.58		23.01	20.17		24.51	19.74	
.56	.57	.7590	.05	.26	.7570	.54	.73	.7550
.60	.56		.09	.25		.58	.72	
.64	.55		.12	.24		.61	.71	
.67	.54		.16	.23		.65	.70	
.71	.53		.19	.22		.68	.69	
.75	.52		.23	.21		.71	.68	
.78	.51		.26	.20		.75	.67	
.82	.50		.30	.09		.78	.66	
.86	.49		.33	.08		.81	.65	
.89	.48		.37	.07		.85	.64	
.93	.47		.40	.06		.88	.63	
.97	.46	.44	.05	.92	.62			
		.47	.04	.95	.61			
				.98	.60			
22.00	20.46		23.51	20.03		25.02	19.59	
.04	.44	.7580	.54	.08	.7560	.05	.58	.7550
.08	.43		.58	.03		.08	.57	
.11	.42		.61	.00		.12	.56	
.15	.41		.65	19.99		.15	.55	
.19	.40		.68	.98		.18	.54	
.22	.39		.72	.97		.22	.53	
.26	.38		.75	.96		.25	.52	
.30	.37		.79	.95		.28	.51	
.33	.36		.82	.94		.32	.50	
.37	.35		.86	.93		.35	.49	
.40	.34		.89	.92		.38	.48	
.44	.33	.93	.91	.42	.47			
.48	.32	.96	.90	.45	.46			
				.48	.45			
22.51	20.31		24.00	19.89		25.52	19.44	
.55	.30	.7580	.03	.88	.7560	.55	.43	.7540
.59	.29		.07	.87		.58	.42	
.62	.28		.10	.86		.62	.41	
.66	.27		.13	.85				
.69	.26		.17	.84				
.73	.25		.20	.83				
.76	.24		.24	.82				
.80	.23							

Determinando la densidad del agua de mar- Continuación

SALINIDAD 30.00‰ a 39.99‰

T. °C.	σ_t	t	T. °C.	σ_t	t	T. °C.	σ_t	t
25.65	19.60	.7560	27.01	18.98	.7520	28.32	18.56	.7510
.68	.39		.04	.97		.36	.55	
.71	.38		.07	.96		.39	.54	
.75	.37		.11	.95		.42	.53	
.78	.36		.14	.94		.45	.52	
.81	.35		.17	.93		.48	.51	
.85	.34		.20	.92				
.88	.33		.23	.91				
.91	.32		.26	.90				
.94	.31		.30	.89				
.98	.30	.33	.88					
		.36	.87			28.51	18.50	.7510
26.01	19.29	.39	.86	.54	.49			
.04	.28	.42	.85	.57	.48			
.08	.27	.45	.84	.60	.47			
.11	.26	.48	.83	.63	.46			
.14	.25	.51	.82	.66	.45			
.17	.24	.55	.81	.69	.44			
.21	.23	.58	.80	.72	.43			
.24	.22	.61	.79	.75	.42			
.27	.21	.64	.78	.78	.41			
.30	.20	.67	.77	.81	.40			
.34	.19	.70	.76	.85	.39			
.37	.18	.74	.75	.88	.38			
.40	.17	.77	.74	.91	.37			
.43	.16	.80	.73	.94	.36			
.46	.15	.83	.72	.97	.35			
		.86	.71			29.00	18.34	.7510
26.50	19.11	.89	.70	.03	.33			
.53	.13	.92	.69	.06	.32			
.56	.12	.95	.68	.09	.31			
.59	.11	.98	.67	.12	.30			
.63	.10			.15	.29			
.66	.09			.18	.28			
.69	.08			.21	.27			
.72	.07			.24	.26			
.75	.06			.27	.25			
.79	.05			.30	.24			
.82	.04			.33	.23			
.85	.03			.36	.22			
.88	.02			.39	.21			
.91	.01			.42	.20			
.95	.00			.45	.19			
.98	18.99			.48	.18			
						29.51	18.17	.7500
						.54	.16	

Determinando la densidad del agua de mar.- Continuación

SALINIDAD 30.00‰ a 39.99‰

T. °C.	σ_t	t
29.57	18.15	.7500
.60	.14	
.63	.13	
.66	.12	
.69	.11	
.72	.10	
.75	.09	
.78	.08	
.81	.07	
.84	.06	
.87	.05	
.90	.04	
.93	.03	
.96	.02	
.99	.01	

B.- CALOR ESPECIFICO, CONDUCTIVIDAD TERMICA Y EXPANSION TERMICA

Calor específico.- Recordando que el calor específico es el número de calorías requeridas para elevar la temperatura de 1 gr de una sustancia 1°C. El calor específico a presión constante Cp, es - la propiedad usualmente medida.

El calor específico del agua de mar a diferentes clorinidades fue investigado por Thoulet y Chevallier, cuyos resultados han sido recálculados y presentados en diferentes maneras. Krummel dió los siguientes valores para el calor específico a 17.5°C y presión atmosférica.

S(‰)	0	5	10	15	20	25	30	35
Cp(cal/g °C)	1.000	0.982	0.968	0.958	0.951	0.945	0.939	0.932

Kuwahara dió una ecuación empírica para el calor específico a 0°C y presión atmosférica :

$$C_p = 1.005 - 0.004136S + 0.0001098S^2 - 0.000001324S^3 \quad (\text{cal/g}^\circ\text{C})$$

Puede notarse que el calor específico decrece con el incremento de la salinidad, esto fue puntualizado por Krummel en el cual los efectos son algo más grandes que los esperados debido a la composición de la solución. Los efectos de temperatura y presión no han sido medidos, pero se asume que son los mismos para el agua pura. Ekman da los siguientes valores sobre el efecto de la temperatura - en el calor específico de agua con salinidad de 34.85‰ a presión atmosférica.

(°C)	-2	0	5	10	15	20
Cp(cal/g °C)	0.942	0.941	0.938	0.935	0.933	0.932

El efecto de la presión sobre el calor específico ha sido estudiado por Ekman, dando la siguiente ecuación :

$$\frac{dC_p}{dp} = -10^5 \frac{T}{J \rho} \left(\frac{de}{dv} + e^2 \right)$$

donde p es la presión en decibar, T es la temperatura absoluta, ρ es la densidad, J es el equivalente mecánico del calor, β es el coeficiente de expansión térmica y v es la temperatura en °C.

El efecto combinado de la temperatura y presión es mostrado en la tabla IIIB-1, donde $(C_{p,o})$ es el calor específico a presión atmosférica del agua con salinidad 34.85%. El calor específico a volumen constante, el cual es menor que C_p , puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación :

$$C_v = C_p - \frac{T \beta^2}{K}$$

Dónde K es el valor real de compresibilidad .

Tabla IIIB-1.-Diferencia entre calor específico a presión atmosférica y a una presión "p" ($C_{p,o} - C_{p,p}$) .
(Salinidad 34.85% y a la temperatura indicada)

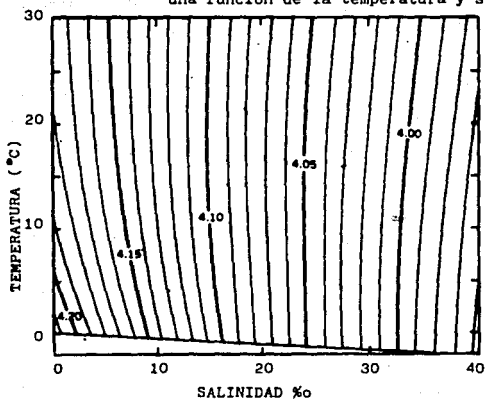
T(°C)	Presión(decibar)				
	2000	4000	6000	8000	10,000
-2	0.0171	0.0315	0.0435	-	-
0	0.0159	0.0291	0.0401	0.0492	0.0566
5	0.0136	0.0248	0.0340	0.0416	0.0479
10	0.0120	0.0220	-	-	-
15	0.0110	0.0203	-	-	-
20	0.0105	-	-	-	-

La figura IIIB0 muestra en forma gráfica el calor específico del agua de mar en función de la temperatura y salinidad a presión atmosférica en Joules/g°C .

NOTA: 1 decibar= 10^5 dinas/cm²

1 bar= 10^6 dinas/cm² = 10^2 Pascal

Figura IIIBO.- Calor específico del agua de mar como una función de la temperatura y salinidad.



Calor específico del agua de mar, C_p , en Joules/gr°C como función de la temperatura (°C) y salinidad(‰) a presión atmosférica.

Conductividad Térmica. - En el agua de mar en donde la temperatura varía en cada espacio, y el calor es conducido de regiones calientes a aquellas más bajas en temperatura. La cantidad de calor en calorías por gramo-segundo es conducido a través de una área de superficie de 1 cm^2 , es proporcional al cambio en la temperatura por centímetro a lo largo de la línea normal en la superficie y el coeficiente de proporcionalidad " δ ", es llamado coeficiente de conductividad térmica, tenemos entonces :

$$\frac{dQ}{dt} = -\delta \frac{dT}{dz} \quad (\delta \text{ en cal/segcm}^2(^{\circ}\text{C/cm}))$$

donde Q es el flujo de calor transportado por cm^2 , t es el tiempo, δ es la constante de proporcionalidad e igual al coeficiente de conductividad térmica, dT/dz es el gradiente de temperatura en la dirección del flujo en una distancia z .

Para el agua pura a 15°C el coeficiente es igual a 1.39×10^{-3} . El coeficiente es un tanto más pequeño para el agua de mar y se incrementa con el aumento de la temperatura y presión. Este coeficiente es válido solamente si está en movimiento laminar, pero en los océanos el agua siempre está en un estado de turbulencia, en el cual los procesos de transferencia de calor son completamente alterados. En estas circunstancias el coeficiente antes mencionado deberá ser reemplazado por un coeficiente llamado "Eddy" (remolino), el cual es muchas veces más grande y que depende más de la presión y temperatura que de la turbulencia. Sin embargo, este efecto puede ser despreciable.

Expansión Térmica.- El coeficiente de expansión térmica " α " es obtenido a presión atmosférica a partir de los términos de "D" - en tablas Hidrográficas de Knudsen y para altas presiones en tablas de Ekman. El coeficiente para el agua de mar es mucho más grande que para el agua pura y se incrementa con el aumento de la presión. Algunos valores se muestran en la tabla IIIB-2, en la cual los valores negativos indican una contracción con el incremento de la temperatura.

Por tanto, se define el coeficiente de expansión térmica por:

$$e' = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad ; \text{significa el aumento de volumen con la temperatura a } p = \text{Cte.}$$

donde v es el volumen, T es la temp. ($^{\circ}\text{C}$) y e' en $(^{\circ}\text{C})^{-1}$.

Tabla IIIB-2. -Coeficiente de expansión térmica del agua de mar a diferentes temperaturas, salinidades y presiones($e' \times 10^6$).

Presión(decibar)	Salinidad‰	Temperatura($^{\circ}\text{C}$)					
		0	5	10	15	20	25
0	0	-67	17	88	151	207	257
	10	-30	46	112	170	222	270
	20	4	75	135	189	237	282
	30	36	101	157	206	250	292
	35	51	114	167	214	257	297
2000	35	105	157	202	241	278	-
	40	118	168	210	248	283	-
4000	35	152	196	233	266	-	-
	40	162	204	240	272	-	-
6000	34 85	194	230	-	-	-	-
8000	34 85	231	260	-	-	-	-
10000	34 85	263	287	-	-	-	-

El calor latente de evaporación de agua pura es definido como la cantidad de calor requerido para evaporar 1 gr de agua o como la cantidad de calor requerido para producir 1 gr de vapor de agua a la misma temperatura. Sólo en ésta última forma es aplicable al agua de mar. El calor latente de evaporación del agua de mar no ha sido determinado, sin embargo, generalmente se asume que las diferencias entre ésta y el agua pura son insignificantes. Por tanto, para temperaturas de 0°C a 30°C , la fórmula empírica es:

$$\lambda_{sw} = 596 - 0.52 \theta \quad ; \text{donde } \lambda_{sw} \text{ es el cal. latente del agua de mar y } \theta \text{ es } (^{\circ}\text{C}).$$

$$= \frac{\text{cal}}{\text{gr}}$$

C.- PROPIEDADES COLIGATIVAS (PRESION OSMOTICA, PRESION DE VAPOR, PUNTO DE EBULLICION Y PUNTO DE CONGELAMIENTO)

Las propiedades coligativas del agua de mar(que es una solución real) son independientes de la naturaleza de los materiales en solución, pero son proporcionales a la cantidad de materia disuelta. Estas propiedades pueden ser calculadas a partir de la información obtenida tomando una solución de cloruro de sodio con la misma fuerza iónica, es decir, igual a la del agua de mar. Las propiedades coligativas a saber, presión d'vapor, punto de congelamiento, elevación del punto de ebullición y presión osmótica, son propiedades únicas de soluciones. Si la magnitud de alguna de estas es conocida para una solución bajo condiciones establecidas, las otras propiedades podrán calcularse fácilmente. Soluciones de la complejidad y concentración del agua de mar no obedece a las teorías generalizadas de las propiedades coligativas, pero en todo caso las desviaciones de los valores teóricos son proporcionales.

Sólo la depresión del punto de congelamiento del agua de mar a diferentes clorinidades ha sido determinado experimentalmente y ecuaciones empíricas para el cálculo de presión de vapor y presión osmótica han sido formuladas.

Punto de congelamiento .Thompson muestra que la depresión - del punto de congelamiento ΔP_c , puede ser calculado a partir de la clorinidad y mediante la siguiente ecuación :

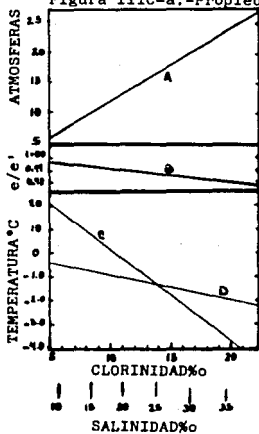
$$\Delta P_c = - 0.0966C_1 - 0.000052C_1^3 \quad (^\circ C)$$

El valor de ΔP_c para diversas salinidades se muestra en la tabla - IIIC-1 y en función de las clorinidades en la figura IIIC-a .

Tabla IIIC-1.--Punto de congelamiento del agua de mar para diversos valores de salinidad

Salinidad ‰	Punto de congelamiento °C
5	-0.266
10	-0.534
15	-0.804
20	-1.076
25	-1.350
30	-1.628
31	-1.684
32	-1.740
33	-1.796
34	-1.853
35	-1.909
36	-1.966
37	-2.023
38	-2.080
39	-2.138

Figura IIIC-a.--Propiedades coligativas para el agua de mar en función de la clorinidad.



- A= Presión osmótica.
- B= Presión de vapor.
- C= Temperatura de máxima densidad.
- D= Punto de congelamiento.

Presión de Vapor.- La presión de vapor del agua de mar de -
 clorinidad referida a agua destilada a la misma temperatura puede -
 ser calculada a partir de la siguiente ecuación :

$$\frac{e}{e'} = 1 - 0,000969C1$$

donde " e " es la presión de vapor de la muestra de agua de mar y
 e' la presión de vapor de agua destilada, ambas a la misma tempera-
 tura. El agua de mar, dentro del rango de concentración tiene una -
 presión de vapor alrededor del 98% de la del agua pura a una misma
 temperatura, y en la mayoría de los casos no es necesario considerar
 el efecto de la salinidad. En la figura IIIC-a se muestra el compor-
 tamiento de la presión de vapor en función de la temperatura , sali-
 nidad y clorinidad :

Presión Osmótica.- La presión osmótica puede ser calculada a
 partir del punto de congelamiento y mediante la ecuación derivada -
 por Stenius ;

$$OP = -12.08 \Delta P_c \quad (\text{atm})$$

La presión osmótica a una temperatura t , puede ser calculada con -
 la siguiente expresión :

$$OP_t = OP \cdot \left(\frac{273 + t}{273} \right) \quad (\text{atm})$$

donde t es la temperatura en °C . Las variaciones en la presión os-
 mótica sobre un rango de clorinidad de 5% a 22% se muestra en la
 figura IIIC-a. Puede notarse que el punto de congelamiento y por -
 tanto, las otras propiedades coligativas no son función lineal de
 la clorinidad, porque la clorinidad es reportada en gramos por ki-
 logramo de agua de mar y no en gramos por kilogramo de solvente, -
 en la cual se esperaría una relación lineal . De acuerdo a la ante-
 rior observación, Lyman y Fleming (1940) encontraron que el punto
 de congelamiento puede obtenerse en la siguiente forma ;

$$\Delta P_c = -0.05241Z \quad (^\circ\text{C})$$

donde Z es el contenido total de sales por kilogramo de agua de mar

La magnitud de las propiedades coligativas depende de la concentración de iones en la solución y en su actividad. De acuerdo a los conceptos presentes la mayoría de los constituyentes de agua de mar existen como iones, cuyas concentraciones pueden ser calculadas a partir de datos proporcionados anteriormente. Dentro del rango normal de agua de mar en la concentración iónica-gramo por kilogramo de agua de mar, puede obtenerse a partir de la siguiente expresión:

$$I = 0.03183Z \quad , \quad \text{donde } I \text{ es la concentración iónica-gramo.}$$

La concentración iónica-gramo para el agua de mar con 19% de clorinidad es 1.1368. El punto de congelamiento es -1.86°C , por tanto el valor teórico para el punto de congelamiento del agua con 19% de clorinidad será $-1.86 \times 1.1368 = -2.11^{\circ}\text{C}$, pero el valor observado para el agua con la misma clorinidad es -1.872°C . El ratio entre el valor actual y el valor teórico es **0.230**, es una medida de la reducida actividad de los iones en el mar de concentración normal y como se mencionó anteriormente, las otras propiedades coligativas aceptan la misma relación para valores teóricos.

A continuación se muestra la tabla de presión osmótica del agua de mar a 25°C .

Clorinidad ‰	12	14	15	16	17	18	19	20
Presión osmótica (atm)	15.51	18.19	19.5	20.9	22.3	23.6	25.06	26.47

Punto de ebullición. - La elevación del punto de ebullición puede obtenerse como una primer aproximación :

$$\Delta T_s = 0.0158S\%$$

donde ΔT_s en $^{\circ}\text{C}$.

D.- TENSION SUPERFICIAL, VISCOSIDAD E INDICE DE REFRACCION

Tensión Superficial.- La tensión superficial del agua de mar decrece con el aumento de temperatura y con el abatimiento de la salinidad, esta puede ser calculada a partir de la formula empírica :

$$T_s = 75.64 - 0.144t + 0.0399Cl \quad (\text{dinas/cm}^2)$$

donde t es la temperatura en °C y Cl es la clorinidad. Impurezas en aguas naturales siempre conducen a una considerable reducción de la tensión superficial (T_s) y esto debe tomarse en cuenta cuando las aguas de desembocaduras intervienen en un diseño de proceso.

Viscosidad. Incrementos pequeños de viscosidad se obtienen con el aumento de la salinidad, pero decrementos muy rápidamente resultan del aumento de la temperatura. Para el agua de mar con 35‰ de salinidad a 30°C, la viscosidad es 8.2% más alta que el agua pura a la misma temperatura. Las viscosidades de soluciones de cloruro de sodio con la misma fuerza iónica y a diferentes temperaturas pueden ser tomadas como viscosidades del agua de mar. Cuando la velocidad de movimiento del agua varía en el espacio, se presenta un rozamiento debido a la acción del movimiento. La fricción debido a este movimiento, el cual es forzado sobre una área de superficie de 1 cm^2 , es proporcional al cambio de velocidad por centímetro a lo largo de la línea normal de la superficie, entonces :

$$V_s = \mu \frac{dv}{dn} \quad , \quad \text{donde } v \text{ es la velocidad y } n \text{ es la distancia.}$$

El coeficiente de proporcionalidad (μ) es llamado viscosidad dinámica. Este coeficiente decrece rápidamente con el aumento de la salinidad. Con el incremento de la presión el coeficiente para agua pura se reduce a bajas temperaturas, pero se incrementa en altas temperaturas. Si se toma el mismo caso para el agua de mar, y si el efecto es de magnitud similar, la viscosidad del agua con salinidad de 35‰ y temperatura de 0°C es $18.3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cmseg}$ a presión atmosférica.

La diferencia es insignificante y el efecto de la presión sobre la viscosidad puede ser ignorado. A continuación se presentan valores de viscosidad del agua de mar a diferentes temperaturas y salinidades - (tabla IIID-1).

Tabla IIID-1. -Viscosidad del agua pura y agua de mar a presión atmosférica ($\mu \times 10^3$ gr/cmseg)

Salinidad ‰	Temperatura (°C)						
	0	5	10	15	20	25	30
0	17.9	15.2	13.1	11.4	10.1	8.9	8.0
10	18.2	15.5	13.4	11.7	10.3	9.1	8.2
20	18.5	15.8	13.6	11.9	10.5	9.3	8.4
30	18.8	16.0	13.8	12.1	10.7	9.5	8.6
35	18.9	16.1	13.9	12.2	10.9	9.6	8.7

Índice de Refracción. Las variaciones del índice de refracción con la salinidad son solamente pequeñas, un aumento en la salinidad de 1‰ incrementa al índice de refracción aproximadamente 0.0002 el valor. Como normalmente se desea medir la salinidad en $\pm 0.01\%$ el uso del refractómetro de Abbe y Pulfrich es excluido, y es necesario comparar el índice de refracción de la muestra con el de un estándar por medio de un interferómetro, que pueda tener una precisión mayor que 5×10^{-7} . Las variaciones de la temperatura producen sólo un pequeño cambio en el índice de refracción y los coeficientes de la temperatura únicamente varían en forma ligera con la salinidad. Por tanto, no se requiere un control de temperatura exacta con tal que la muestra y el estándar que se utilizó primeramente estén a la misma temperatura. El interferómetro proporciona un medio rápido e intrínseco simple de medir la salinidad mejor que $\pm 0.01\%$, pero no ha sido ampliamente usado, aunque éste se ha empleado extensamente a bordo de los barcos de investigación de la URSS.

El índice de refracción se incrementa con la salinidad, y reduciendo la temperatura. El índice de refracción varía con la longitud

de onda de la luz, por lo que se debe de tomar un estandar, usualmente es la línea D del sodio.

Utterback, Thompson y Thomas determinaron el índice de refracción para un número de temperaturas oceánicas, cuyas muestras han sido diluidas con agua destilada, encontraron que para el cálculo del índice de refracción la siguiente expresión puede ser usada :

$$n_v = n_{o,v} + K_v Cl$$

donde n_v es el índice de refracción de las muestras de agua de mar a una temperatura v ; $n_{o,v}$ es el índice de refracción para agua destilada a la misma temperatura, K_v es una constante apropiada y Cl es la clorinidad.

Esta ecuación da lugar a una línea recta relacionando el índice de refracción y la clorinidad, pero deberá recordarse que es valida para agua de mar diluida con agua destilada y que a bajas clorinidades el agua diluida no corresponde al agua de mar con la misma clorinidad de acuerdo a las tablas hidrográficas de Knudsen.

En la figura IIID-a se muestra la relación entre n y $Cl(\%)$, determinada por Utterback, Thompson y thomas Miyake(1939)determinó el índice de refracción para la línea D del sodio a 25°C ($n_{D,25}$) para muestras de agua marina y fueron diluidas en el laboratorio. El representó sus resultados en la misma forma del tipo antes dado, pero obtuvo constantes numéricas que difieren ligeramente de aquellas.

$$n_{D,25} = 1.33249 + 0.000334Cl \quad (\text{Miyake})$$

$$n_{D,25} = 1.33250 + 0.000328Cl \quad (\text{U.T. y T.})$$

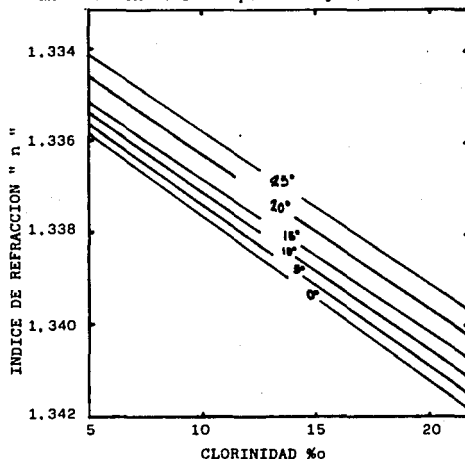
Miyake encontró que el índice de refracción para el agua de mar debe ser expresado como :

$$n = n_o + \sum (V-n_o)$$

donde n_o es el índice de refracción para el agua destilada, V es el índice de refracción de una solución con la misma concentración de sales que el agua de mar.

Es conocido que los iones individuales tienen índices de refracción característicos (como iones). En el agua de mar las sales están completamente ionizadas y como las fracciones molares son conocidas para cada ion, Miyake fue capaz de calcular el índice de refracción con cierto grado de exactitud.

Fig. IIID-a.- Índice de refracción del agua de mar como una función de la temperatura y clorinidad.



A continuación se hace un resumen de los valores de algunas propiedades físicas para el agua de mar y tomando en cuenta el radio de concentración (PACIFICO MEXICANO).

Tabla IIID-2.--Propiedades físicas del agua de mar (20°C).

	Agua limpia	Radio de Concentración		
		0.5	1.0	2.0
Densidad(lb/ft ³)	62.3	-	63.9	65.2
Calor específico "Cp"(BTU/lb°F)	1.000	0.976	0.954	-
Conductividad térmica(BTU/hrft°F)	0.345	-	0.338	0.332
Conductividad eléctrica(mohos/cm)	-	-	4.9x10 ²	-
Presión osmótica(PSI)	-	-	315	680
Presión de vapor(PSI)	0.34	-	0.334	0.325
Punto de ebullición(*F)	-	-	1.23	2.67
Tensión superficial(dinas/cm)	72.7	-	73.5	74.3
Viscosidad(lb/fthr)	2.4	-	-	-
Solubilidad O ₂ (ppm)	9.2	8.2	7.15	-
Solubilidad N ₂ (ft ³ /1000ft ³)	11.6	10.6	9.65	-

E.-COMPRESIBILIDAD Y DIFUSION

El agua de mar tiene una pequeña, pero finita compresibilidad la cual varia tanto con la salinidad como con la temperatura. Ekman(1910) y Matthews(1938) han compilado tablas detalladas donde se presentan la variación de la gravedad específica y el volumen específico del agua de mar con la presión, la salinidad y la temperatura. La tabla IIIE-1 muestra la gravedad específica y la compresión (porcentaje de reducción en volumen relativo al volumen a presión atmosférica) del agua de mar a salinidad de 35‰ y temperatura de 0°C, similares a aquellos de la mayoría de aguas oceánicas profundas, a presiones mayores de 1000 bares. En la tabla IIIE-2 aparecen datos sobre la compresión del agua de mar a diferentes salinidades y temperaturas bajo una presión de 100 bares (corresponde a una profundidad de aproximadamente de 1000 m).

Tabla.-III E -1-La gravedad específica y la reducción del volumen del agua de mar bajo presión(S=35‰, 0°C).

Presión(decibares)	Gravedad específica	%Reducción Vol.
0	1.02813	0.000
100	1.02860	0.046
200	1.02908	0.093
500	1.03050	0.231
1000	1.03285	0.460
2000	1.03747	0.909
4000	1.04640	1.778
6000	1.05494	2.609
8000	1.06314	3.406
10000	1.07104	4.175

Tabla IIIE-2.-Porcentaje de reducción en volumen del agua de mar bajo una presión de 1000 db.

Salinidad	Temperatura(°C)			
	0	10	20	30
0	0.50	0.47	0.451	0.44
10	0.486	0.459	0.442	0.432
20	0.474	0.448	0.432	0.423
30	0.462	0.438	0.424	0.415
35	0.457	0.433	0.419	0.411

Ekman (1908) ha derivado una ecuación empírica para la compresibilidad media del agua de mar entre presiones de 0 a "p" bares y es definida por :

$$\alpha_{s,v,p} = \alpha_{s,v,0} (1 - k'p)$$

Donde: k' = Coeficiente de compresibilidad (en atm⁻¹).
 P_0 es la presión en atm.
 $\alpha_{s,v,0}$ = Volumen a 0°C y 1 atm.

valores numéricos son dados en la tabla IIIE-3, donde el bar ha sido usado como unidad de presión. La compresibilidad real del agua de mar es descrita por medio de un coeficiente que representa el cambio - proporcional en volumen específico, si la presión hidrostática es incrementada por una unidad de presión :

$$k' = (-1/\alpha) (d\alpha/dp)_{(T,c)}$$

k' = coef. de compresibilidad y significa la disminución en volumen (- $\Delta V/V$) por unidad de aumento de presión a Temp = cte.

La compresibilidad real puede ser calculada a partir de la compresibilidad media, la cual fue tabulada por Ekman usando la ecuación siguiente :

$$k^* = \frac{k' + p (dk'/dp)}{(1 - k'p)}, \quad k^* \text{ es compresibilidad real (atm}^{-1}\text{)}.$$

donde k' es la compresibilidad media referida a bar como unidad de presión y "p" es la presión en bares.

Tabla IIIE-3.-Compresibilidad media del agua de mar de salinidad 34.85‰ ($k' \times 10^8$).

Presión (bar)	Temperatura °C						
	0	5	10	15	20	25	30
0	4659	4531	4427	4345	4281	4233	4197
100	4582	4458	4357	4278	-	-	-
200	4508	4388	4291	-	-	-	-
400	4368	4256	-	-	-	-	-
1000	4009	3916	-	-	-	-	-

Difusión.- En una solución en la cual la concentración de una sustancia disuelta varia en el espacio, la cantidad de esa sustancia que se difunde por segundo a través de una área de superficie de 1 cm², es proporcional al cambio en concentración por centímetro a lo largo de la línea normal a esa superficie:

donde: $\delta = \text{cm}^2/\text{seg}$

$\frac{dc}{dn} =$ gradiente de
concentración
en la distancia
 n .

$$dM/dt = -\delta dc/dn \left(\frac{\%}{\text{cm}^2 \text{seg}} \right)$$

El coeficiente de proporcionalidad (δ) es llamado "coeficiente de difusión"; el agua pura tiene un valor de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y depende de las características del soluto, siendo independiente de la temperatura. Dentro del rango de concentraciones encontrado en el mar, el coeficiente de difusión es también prácticamente independiente de la salinidad. Lo que fue confirmado acerca del coeficiente de difusión, donde el movimiento turbulento prevalece y es necesario introducir un coeficiente "Eddy" (remolino), que es muchas veces más grande y que es principalmente dependiente del estado de moción.

Capítulo IV. - Propiedades Químicas del agua de mar.

A. - CARACTERISTICAS QUIMICAS Y SISTEMA DINAMICO

La química general del agua de los océanos implica un estudio de un sistema químico en equilibrio dinámico. Por tanto, los análisis del agua de mar en términos de los constituyentes iónicos son cuestión de conveniencia. Las sustancias disueltas en los océanos forman iones complejos y grandes conglomerados moleculares dando lugar así, a la existencia de la vida marina, y provocando simultáneamente turbidez, formación de espuma y bajo ciertas condiciones, el depósito de sales complejas.

El agua de mar es notablemente una solución homogénea, notable por la relativa simplicidad química de la mayoría de sus componentes disueltos y por la extrema complejidad de su completa caracterización.

El número de elementos químicos se encuentra alrededor de setenta y siete que han sido detectados en el agua de mar, esto incluye gases atmosféricos disueltos. Es probable que todos los elementos naturales existan en los océanos, aunque el resto de los elementos no detectados deben encontrarse en muy baja concentración. Sólo once de los constituyentes iónicos corresponden al 99.95% del total del soluto. Estos once constituyentes son en mayor proporción: Cloruro, Sulfatos, Bicarbonatos, Bromuros, Fluoruros, Sodio, Magnesio, Calcio, Potasio, Estroncio y Boro. Estas especies son las que determinan ampliamente la química inorgánica del agua de mar y constituyen los componentes iónicos de interés para la industria química.

La mayoría de los componentes disueltos se encuentran en gran proporción muy de cerca en los océanos. Esta constancia en la composición es de gran importancia para la química y biología marina, pero el método de análisis debe ser aplicado con mucho cuidado sobre todo en regiones costeras y en desembocadura de ríos, porque el agua de mar es diluida por este último y cuyas composiciones lógicamente son diferentes.

El agua de ríos normalmente contiene más alta proporción de bicarbonato, calcio, potasio y sílice, en comparación con el agua de mar; que son bajas en sodio y cloruro. Las aguas de desembocaduras y zonas costeras normalmente muestran menor cantidad de sodio, magnesio, cloruro, bromuro y boro, así mismo mayores cantidades de calcio, potasio, sílice y bicarbonato que es la proporción que debería esperarse en aguas oceánicas.

El océano es un sistema dinámico con sus extensas regiones, aun en equilibrio dinámico. Basta en extensión, en comparación con otras características geológicas y se supone, casi no ha cambiado en composición a través de los millones de años transcurridos. Procesos biológicos en el océano afectan la concentración de sus elementos, requeridos para las reacciones bioquímicas que tienen lugar en el mar. Esto es, cambios de carbonos, oxígeno, nitrógeno, fósforo y silicio, que son la mayor parte perceptibles en el agua de mar, como una función del tiempo, la localización y la profundidad. Porque de la química compleja y de sus muchos equilibrios simultáneos, el agua de mar es resistente a los cambios en composición en forma natural. Un esfuerzo considerable es requerido para alterar las características químicas, aun en una situación preestablecida. Esta resistencia a los cambios es importante cuando los océanos son invadidos por materiales diversos contaminantes y esto debe ser objeto de preocupación primordial de la humanidad.

Entre estos materiales se encuentran desechos domésticos, industriales y radioactivos principalmente.

El agua de mar es por supuesto alcalina con un pH entre 7.8 y 8.3 , mientras que otras aguas naturales en su mayoría son ácidas. Cambios en el pH del agua de mar son amortiguados por el sistema del carbono y por la presencia del ácido bórico no disociado. Más adelante se discutirá el efecto del pH en los océanos y el potencial redox.

Para propósitos de ingeniería la alcalinidad total del agua de mar será definida como la suma de carbonato, bicarbonato y las concentraciones del grupo hidróxido, expresadas en ppm equivalente al carbonato de calcio.

Esto es importante para efectos de cálculo en el diseño de proyectos de procesamiento del agua de mar para la obtención de agua potable.

B.- CORROSION Y EROSION (microbiológica).

Estudios realizados sobre la durabilidad de laminas de acero en cimientos(tipo pilotes) estructurales costeros, muestran que la velocidad de deterioro es fuertemente dependiente del ambiente circundante. El resultado de una prueba muestra que en general las velocidades de pérdida de espesor en cimientos portuarios es de 0.0033pulgadas por año(en un intervalo de 1936 a 1946). Se encontró un rango de 0.0023 pulg/año en regiones del norte a 0.0062 pulg/año en regiones del sur y en estructuras costeras con un promedio de pérdida de 0.016pulg/año y con un rango de 0.010pulg/año en regiones del norte a 0.018pulg/año en regiones del sur. Las estructuras portuarias probablemente fueron afectadas sólo por la corrosión y los resultados de velocidades anteriormente dados están en concordancia con las velocidades de corrosión de la mayoría de las costas del mundo. Las velocidades medidas para las estructuras costeras indican que la erosión debido a la arena de las playas es una causa importante del desgaste, produciendo una directa abrasión. A esto contribuye la eliminación del moho adherido en la superficie metálica, de tal manera que el acero descubierto se expone continuamente al rocío y a las sales del agua.

La localización de los pilotes sometidos a pruebas respecto al nivel de agua, da una serie de resultados importantes como se muestra en la tabla IVB-1 y el efecto de la arena, tierra y otros recubrimientos en la tabla IVB-2. Se encontró que cuando los pilotes son pintados al menos una vez, la velocidad de pérdida de espesor se reduce substancialmente.

Tabla IVB-1.-Efecto de la localización de la muestra(respecto al nivel del agua de mar) sobre la velocidad de deterioro.

Zona	Puerto(pulg/año)	Playa(pulg/año)	Muelle(p/a)
Agua nivel de marea(base)	0.0024	0.002	0.024
Agua media baja	0.0035	0.001	0.028
Agua baja(Ab)	0.027	0.0074	0.0055
2 a 5 pies abajo de Ab	0.0049	0.0081	0.010
5 a 8 pies abajo de Ab	0.0049	0.022	0.010
8 pies abajo de Ab	0.0049	0.020	0.010

Otro resultado que obtuvo para los pilotes de acero instalados en cuatro diferentes zonas: (I) zona de corrosión de aire; en la cual los pilotes fueron sometidos a la corriente de aire y al rocío marino; (II) la zona protegida de arena, los pilotes son sumergidos por lo menos 0.2 ft por abajo de la superficie de la playa; (III) la zona de abrasión, extendida de 0.2 ft por abajo a 0.6 ft por arriba de la superficie de la playa; y (IV) la zona de mojado y secado, en la cual los pilotes fueron sumergidos en el agua de mar periódicamente y expuestos al aire circundante. Se "ENCONTRO" que la velocidad de crecimiento de pérdida de espesor se obtenía considerablemente siendo ahora de 0.011 pulg/año para la zona de corrosión de aire, 0.001 pulg/año para la zona II; 0.117 pulg/año para III y 0.005 pulg/año para la zona IV. En la zona de abrasión, la arena no sólo se adhiere al acero, también elimina el moho sobre la superficie de éste, de tal manera que acelera la velocidad de corrosión química. Algunas perforaciones en estructuras metálicas que figuran dentro de la zona de abrasión, en un año se registro una pérdida de espesor de 0.373 pulg/año. La velocidad de corrosión y abrasión dependerá del tipo de corte y relleno de la playa en particular. En estructuras sobre la playa, en donde la arena es desplazada hacia arriba y hacia abajo (que es el caso común), ninguna porción del pilote caerá en la zona de abrasión. Porque resulta difícil predecir la vida de una estructura, excepto como un promedio.

Tabla IVB-2.- Efecto de la arena, tierra y otros recubrimientos sobre la velocidad de deterioro (pulg/año).

Recubrimiento	Puerto	Playa	muelle
no recubierta	0.0075	0.0027	0.019
una superficie no cubierta y la otra cubierta un tiempo	0.0076	0.020	0.014
una superficie sólo cubierta un tiempo	0.0026	0.0094	0.020
una superficie siempre cubierta y la otra cubierta un tiempo	-	0.0065	0.0057
ambas superficies cubiertas parte del tiempo	-	-	0.017
ambas superficies siempre cubiertas	-	0.0017	0.0026

La experiencia con una sección de acero "H" usada como miembro estructural de los pilotes del malecón en el sur de California, han demostrado que deben ser protegidos en la zona del oleaje para prevenir un rápido deterioro. En la sección "H" (8 in x 8 in y 32 lb) se aplicaron dos recubiertas de una emulsión de asfalto, con un mínimo de 1/16 pulg. por recubierta. Después de esto, fue sumergido en el fondo (apoyado sobre la arena). Los pilotes en la zona de rompeolas fueron cubiertos con una funda de acero en forma cilíndrica de 14 in de diámetro y espesor de 3/16 pulg, el cual fue conducido a través de la arena. El espacio entre el cilindro y el pilote fue relleno con una lechada de cemento 1:2, usando un cemento alto en silicio. Después de 20 años los pilotes se encontraron en buena forma, mientras que los pilotes con acero "H" cercanos al malecón (los cuales fueron protegidos de la misma manera) han sido reemplazados de una u otra manera y lo máximo que duraron fue 5 años.

Los pilotes en la zona de rompeolas simplemente recubiertas con emulsión asfáltica dieron resultados muy satisfactorios.

Una cubierta de los muelles fue hecha de madera, todos los soportes fueron recubiertos con creosota caliente, la madera fue espaciada para proveer una considerable circulación de aire, todos los clavos y pernos fueron garantizados. En 20 años el servicio de mantenimiento trabajo en reparaciones menores.

El asfalto ha sido usado para protección de cimientos tipo pilotes de concreto con un considerable éxito (Engineering News Record, 1935). Algunos pilotes de concreto de Puertos como los de California y Rhode Island fueron impregnados de una capa de asfalto, dando una durabilidad de 10 años. Asfalto y mezclas con asfaltos han sido empleados también para proteger tuberías a través del agua de mar. Muchas estructuras a base de hierro son protegidas contra la corrosión en la región baja del nivel de la marea mediante utensilios tales como magnesio, aluminio, anodo de zinc o imprimiendo una corriente eléctrica.

C.- FORMACION DE COMPLEJOS

Una parte sustancial de los componentes disueltos en agua de mar están presentes como pares de iones o mejor dicho como complejos. Mientras que la mayor parte de los cationes son prácticamente incomplejos, los aniones como el cloruro están permanentemente en estado de variación y presentes en forma compleja. Alrededor del 13% del magnesio y 9% del calcio en los océanos existen como sulfatos (de calcio y magnesio), más del 90% del carbonato, 50% del sulfato y 30% del bicarbonato existen como complejos.

Alguna minoría de los componentes se convierten en la forma compleja primeramente con el pH y el potencial de oxidación-reducción del agua de mar. Es el caso para; Boro, Silicio, Vanadio, Germanio y Acero (formando hidróxidos complejos). También destacan: Oro, Mercurio, Plata, probablemente Cadmio y Plomo (en forma de complejos de cloruro). En un nivel limitado el Magnesio produce complejos con el fluoruro.

Muchos complejos organometálicos indudablemente se generan, aun cuando pocos han sido identificados. Es cierto que una amplia variedad de aceros, cobre y boro están presentes en forma compleja-organometálicos en aguas costeras. La formación del metal nativo y compleja, es vital parte de la química enzimática y de sistemas de transferencia de energía en la vida de los organismos. La selectividad para metales específicos, exhibidos por algunas especies marinas, están sin duda relacionados con el alcance y la estabilidad en el medio marino.

D - SEDIMENTACION DE SOLIDOS, ESPUMA Y TURBIDEZ

El piso oceánico tiene una amplia diversidad de **características** topográficas, la mayor parte está cubierto con un sedimento no consolidado blanco. Está capa sedimentaria tiene un grosor promedio de aproximadamente 500 m, pero varía mucho de un lugar a otro. La capa es delgada, o esta ausente por completo, sobre la cima de las colinas y montañas marinas, y gruesa en algunas fosas marinas donde estas pueden exceder los 1000 m. Los sedimentos más antiguos encontrados en las áreas del mar profundo son de la época Jurásica, por ejemplo, no más de alrededor de 100 millones de años.

Los sedimentos encontrados sobre el piso marino-profundo son únicos, representan un tipo completamente diferente a aquellos de los medios ambientes continentales y cerca de las costas; su origen está muy unido con la historia geoquímica de la tierra. Los sedimentos cerca de las costas están compuestos de material sólido acarreado al mar principalmente por la acción de los ríos; carbonato de calcio de un origen biogénico, y depósitos de evaporitas. Los medios ambientes de deposición incluyen : playas, deltas, estuarios, llanuras de marea, lagunas, fiordos, cuencas costeras, cañones submarinos y la propia placa.

Los sedimentos marinos pueden ser divididos en dos amplias categorías : los que están depositados en el medio ambiente marino-profundo y los que se encuentran cerca de la costa. Esta es una clasificación genética puesto que las condiciones de sedimentación, tales como la tasa de deposición, la influencia del material derivado de tierra, las condiciones biológicas locales y el estado físico-químico del agua adyacente y la interfase agua-sedimento, difieren en los dos medios ambientes marinos. Los sedimentos profundos-marinos pueden ser también posteriormente divididos en dos tipos : pelágicos y no-pelágicos.

Esta es una distinción fundamental que se ha utilizado por muchos años en la geología marina.

En general, el término pelágico se refiere a aquellos sedimentos del mar profundo en los cuales los componentes minerales de aporte terrestre han sido depositados por una suspensión diluida con un tiempo de residencia grande en el agua de mar, y los cuales han sido depositados lentamente de las capas superiores del agua adyacente. Una vez que éstos han sedimentado, sus componentes pueden ser redistribuidos por los procesos del fondo marino, pero la distinción importante es que ellos fueron originados en la superficie, o cerca de las aguas superficiales. En contraste, los sedimentos no-pelágicos del mar profundo contienen componentes de aporte terrestre los cuales no han estado en suspensión por largos periodos en las capas superiores de la columna de agua, y han sido depositados por procesos del fondo tales como las corrientes de turbidez, etcetera. No obstante, los términos pelágicos y no-pelágicos no están bien definidos.

Los componentes de los sedimentos marinos son derivados de una variedad de fuentes, pero la mayor parte de los sedimentos contienen al menos algo de material derivado de tierra, y se han hecho esfuerzos para clasificar a éstos de acuerdo a la naturaleza de este material, particularmente su tamaño de partícula y la tasa de deposición.

La distribución del tamaño de partícula en la fracción derivada de tierra (principalmente arcillas) de los sedimentos marinos es ahora conocida con algún detalle. Beltagy y Chester (1970) determinaron la distribución del tamaño de partícula en muestras superficiales libres de carbonato en varios sedimentos del mar profundo del Atlántico Norte.

Es evidente que el material mineral derivado de tierra en la mayor parte de los sedimentos del mar profundo ha sido depositado por una suspensión compuesta ampliamente de partículas de tamaño coloidal. Existen algunas estimaciones de la concentración de esta materia mineral suspendida en las aguas del océano abierto, puesto que la mayoría de las determinaciones son del detritus total, el cual por lo general contiene una alta proporción de materia orgánica.

Un estudio extenso de la materia particulada suspendida en el Océano Mundial ha sido realizado por Jacobs y Ewing (1969). Ellos encontraron que la cantidad total de materia suspendida decrece en el orden Atlántico Sur > Atlántico Norte > Pacífico Norte > Pacífico Sur. Para las aguas de mar profundo la mayor parte de las muestras estuvieron en el intervalo de 50 a 99.5 μ g/lt. Aunque tales valores incluyen al material orgánico, estos sirven para ilustrar el hecho de que la concentración de la materia suspendida en las áreas pelágicas de los océanos es baja. Esto contrasta con las localidades cerca de la costa donde concentraciones de varios grados de magnitud han sido reportados.

Los sedimentos del mar profundo no-pelágicos pueden ser subdivididos en las siguientes clases:

- a) Sedimentos litogénicos no-pelágicos ("Fangos").
- b) Sedimentos marinos glaciales (Partículas finas de roca).
- c) Depósitos de turbidita (arena ancha, limo, arcilla, grava, etc.).
- d) Arenas minerales inorgánicas no-pelágicas (excluyendo cuarzo).

ESPUMA :

Una cantidad substancial de materia orgánica flotante sobre la superficie (superficie activa) constituye la interfase entre el mar y el aire atmosférico. En ocasiones la concentración de la superficie activa es suficiente para estabilizar la espuma del agua de mar.

Espuma semiestable puede efectuar operaciones de transferencia de masa y separaciones gas-líquido, así como formar grandes bancos a elevadas alturas y arrastrada por el viento a distancias enormes. El periodo y duración de la espuma es muy difícil de predecir, finamente dividida en partículas, sobre todo en la zona costera parecen tener un gran efecto estabilizador.

Antiespumantes, particularmente algunos tipos de poliglicolles han sido encontrados considerablemente efectivos para la eliminación de espuma y para concentraciones de una o menor ppm. También rociadores antiespumantes son empleados en el control de espuma en puertos de gran tránsito, puentes y bahías.

TURBIDEZ :

En lugares cercanos a la costa el agua de mar está raramente limpia de sólidos suspendidos y ocasionalmente es de una turbidez semejante a una malteada de chocolate, a elló contribuye la alimentación de ríos y canales, de tal manera que en las costas abiertas se registra mayor turbidez.

Se sabe que las partículas sólidas contenidas en las aguas marinas afectan su claridad, así como importantes operaciones químicas que se efectúan por debajo de la superficie marina. En adición, la turbidez puede corroer los soportes estructurales, acelerar la corrosión y producir una tremenda erosión. Estas partículas tienden a sedimentarse en lugares tranquilos como zonas costeras y en grandes profundidades.

La turbidez del agua de mar es producida por fragmentos minerales arrastrados al océano por los ríos o producidos por la acción erosiva de las olas y corrientes sobre las rocas. Estas partículas incluyen los sedimentos de ríos, esqueleto planctónico y sólidos precipitados. El plancton marino consiste de diminutas plantas y animales.

Las partículas tienen un rango de 10 a 50 micras. Las arcillas predominan en los fondos de los ríos, así como en áreas cercanas a la costa. En estos lugares el tipo de turbidez depende de la naturaleza de las playas y del piso marino. En el mar abierto el contenido de partículas es frecuentemente tan alto como 5 mg/lit.

El equipo de manejo de agua de mar, especialmente donde la turbidez es alta resulta un problema, por lo que debiera tomarse en cuenta en el diseño de equipo y considerar que existe flujo turbulento.

Generalmente no resulta económico filtrar agua de mar, porque se produce una rápida obstrucción y porque la probabilidad de que se obtenga un filtrado continuo resulta difícil, debido al cultivo de los organismos marinos en el medio filtrante.

Determinando la factibilidad de una instalación apropiadamente diseñada para la operación de limpieza de agua de mar que es requerida, entonces la clarificación modificada puede ser acelerada y aun mejorada usando floculantes orgánicos. Estos floculantes son una combinación de cationes y aniones que han sido usados favorablemente para producir estabilidad, rápida fijación y una limpieza efectiva.

Un problema de mar debido a las sales marinas, es que son: altamente incrustantes, abrasivas, corrosivas y frecuentemente higroscópicas. Por lo que deben tomarse en consideración para los sistemas de diseño, para el manejo adecuado del equipo que opera con agua de mar, y evitar así, muchos problemas posteriores. La disposición secuencial de los componentes de agua de mar es mostrada en la tabla IVD-1, en la cual las sales son depositadas valiéndose de la evaporación del agua de mar.

Con cambios en la temperatura el orden de sedimentación y las fases cristalinas son diferentes. Bajo condiciones ordinarias la evaporación generalmente no avanza lo suficiente para depositar sales de magnesio o potasio, en cambio, las incrustaciones están compuestas basicamente de yeso y sal común (NaCl). Escamas de sulfato de calcio son formadas cuando el agua de mar es calentada y hervida. Es oportuno, si de alguna manera es permitido observarlo con un equipo de transferencia de calor o en un ducto evaporador de agua de mar. En la actualidad existe suficiente información al respecto, de tal modo que puede ser adecuadamente manejada en el diseño y operación de equipo.

Escamas alcalinas son formadas por el cambio en el equilibrio del dióxido de carbono como respuesta al incremento de la temperatura, así como el CO_2 gaseoso es eliminado. En el caso del hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) a temperaturas elevadas, cerca de 82°C , y carbonato de calcio (CaCO_3) a más baja temperatura. Ambas escamas son solubles en medio ácido, de tal manera que pueden ser eliminadas por acidificación con inhibidores ácidos. Por tanto, la formación de escamas puede ser prevenida por adición de ácidos y eliminación de CO_2 circundante.

Tabla IVD-1 -Sedimentación secuencial en evaporación isotérmica del agua de mar a 26°C.

Agua de mar original restando (% en peso)	Orden de sales que precipitar	Composición de la sal
100	Calcita	CaCO_3
32.22	Yeso	CaSO_4
12.13	Halita	NaCl
2.45	Astracanita	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2.18	Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1.96	Cainita	$4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
1.63	Hexahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1.22	Kieserita	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1.18	Carnalita	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0.93	Biscofita	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Capítulo V.- Propiedades Electroquímicas del agua de mar

A.- EL AGUA DE MAR COMO UN MEDIO ELECTROQUIMICO

Por materia de simplicidad consideraremos inicialmente un medio oceánico global. El depósito de material disuelto en los océanos es incrementado primeramente por ácidos volátiles emanados por la actividad volcánica y por otras causas. Algunos sólidos disueltos son arrastrados por los ríos como resultado de la fragmentación de materiales rocosos. La composición del agua de mar dependerá predominantemente de la partición de los elementos entre la roca y la fase líquida, ambos en una rápida e inicial estadía de tiempo, donde la solución tiene un relativo bajo pH (5 a 6) y una fuerza iónica de (10^{-3} M) y en el periodo final, donde las partículas minerales lentamente se reagrupan a través de los océanos en forma de depósitos, los cuales contienen una solución con una relativa fuerza iónica alta (0.7 M) y pH = 8.2. Aunque un conveniente mecanismo de control del equilibrio puede ser deducido por algunos componentes predominantes, es más probable que las concentraciones de la mayor parte de los elementos en el agua de mar son fijados por un balance dinámico entre la entrada y eliminación de procesos. Cuando el material entra en los océanos, éste es capaz de acumularlos por arriba del límite de edad y su concentración es controlada en algún nivel intermedio o por algunos procesos de remoción.

El tiempo medio de residencia (t_y) de un elemento (y) en los océanos provee una útil guía y confiabilidad, con la cual es posible determinar si un material es removido del sistema por la transferencia de componentes volátiles a la atmósfera (ej. O_2 , N_2 , CO_2 , etc.) o por incorporación de componentes dentro del sedimento directamente por inclusión en el arreglo de partículas o por oclusión en aguas intersticiales de sedimento.

Para un océano en estado firme, donde el flujo de material que entra al sistema exactamente contrabalanceado por el flujo de material que sale E_y , puede ser definido como :

$$t_y = (\text{Tamaño de depósito}) / (\text{rápidez de salida o remoción})$$

donde los términos entre parentesis se refieren exclusivamente a componentes disueltos. Los elementos más reactivos presentes en los depósitos de los océanos, más rápidamente serán removidos y por tanto, su tiempo de residencia será más corto. La composición del agua de mar está íntimamente relacionada con el tiempo de residencia de los elementos y hay una directa relación entre t_y y el coeficiente de partición :

$$(K_y(\text{sw}) = \text{concentración de } y \text{ en el agua de mar} / \text{conc. de } y \text{ en la roca})$$

La cual describe la distribución de los elementos entre los océanos y la corteza de las rocas. Esto implica que efectivamente un elemento particular puede ser incorporado dentro de la fase sólida, mientras su permanencia será más corta en el depósito del océano. Podemos ver como la relación de un elemento en particular, si lo referimos a la concentración de un elemento en el agua de mar, $m(\text{sw})$ y a su concentración en el agua de río, $m(\text{rw})$, para lo cual $m(\text{sw}) > 10m(\text{rw})$ acumulados en los océanos, cuyas concentraciones mantienen un radio constante (dentro $\pm 10\%$), respecto al total del contenido de sal.

En general, el intercambio de elementos entre las dos fases es controlado no por el equilibrio de solubilidad, sino por las reacciones de adsorción/desorción en la superficie de las partículas suspendidas. Sólo los sitios de la superficie en el enrejado mineral son predominantemente desprotonados, los grupos hidroxil, $K_y(\text{sw})$ puede ser relacionado a la fuerza de la contribución electrostática hacia la union del elemento oxígeno (Q_{yO}) por la ecuación siguiente:

$$\log K_y(\text{sw}) = a_n Q_{yO} + b_n$$

donde $Q_{yO} = (X_y - X_o)^2$, X representa la electronegatividad.

La secuencia principal en la correlación de electronegatividad puede ser relativa a la clasificación geoquímica de los elementos, primeramente introducida por Goldschmidt (1954), que sugiere que los coeficientes de partición, asimismo son controlados predominantemente por la química del estado sólido. La solución química de los elementos ejerce una significativa influencia sobre el control global de la composición del agua de mar, sólo cuando esta directamente afectando las solubilidades hidróxido.

Acero y aluminio, significativamente abajo de la principal correlación, porque su alta resistencia en la corteza y bajas solubilidades previenen la partición del coeficiente dictado por sus electronegatividades. Los elementos del grupo IA y IIA (excepto Berilio) son mucho más abundantes aun a sus bajas electronegatividades que deberíamos esperar lo contrario. La pequeña carga/potencial iónico de estos cationes dan una inusual baja afinidad para el óxido en medio acuoso, así que ellos son capaces de acumularse en los océanos. Otros elementos (ej. Cl, B, S, etc.) se acumulan en los océanos debido a que su concentración es incrementada por entradas significantes. Parecerá entonces que en términos globales la composición del agua de mar es controlada por una secuencia de procesos inorgánicos eslabonados. Sin embargo, la humanidad no debe considerar a los océanos como una mezcla uniforme de sedimentos en los cuales ocurren procesos biológicos y geoquímicos que no alcanzan a provocar efecto en la concentración de los componentes presentes.

B.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

El empleo de la medida de conductividad para la determinación de la salinidad fue propuesto por Knudsen hace más de 65 años. Sin embargo, sólo en años recientes, con el desarrollo de puentes de conductividad precisos y seguros, los procedimientos dependientes de la conductividad eléctrica han desplazado ampliamente a los métodos químicos para la determinación de la salinidad.

La conductividad eléctrica del agua de mar es aproximadamente proporcional a la salinidad, y si la salinidad es medida en el intervalo de $\pm 0.001\%$ la conductividad deberá ser determinada en $40,000$. La conductividad del agua de mar tiene coeficientes de temperatura más extensos, los cuales varían con la salinidad. A una salinidad de 35% la temperatura deberá ser mantenida en $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ si la salinidad se mide a 0.001% .

La corriente alterna se usa exclusivamente en salinómetros de conductividad a fin de minimizar los efectos de la acción electrolítica sobre las muestras de agua de mar, y también porque es fácil amplificar. Sin embargo, debido a efectos de capacitancia, es difícil producir señales de corriente alterna sobre cables largos sin pérdida de voltaje y éste plantea una limitación sobre su uso directo en los salinómetros. Básicamente, todos los salinómetros están compuestos de las siguientes partes: la celda de conductividad y el puente, los cuales están asociados con un oscilador, un amplificador y un detector de punto nulo.

a) La celda de conductividad. Las celdas de conductividad son principalmente de dos tipos: (1) algunas tienen dos o más electrodos, por lo general compuestos de platino revestidos con platino negro, montados rígidamente en tubo de vidrio o en un material aislante, el cual es llenado con la muestra; (2) el tipo inductivo, en el cual el agua de mar constituye la formación de una onda de conductividad entre serpentines primario y secundario de un transformador toroidal. En el primer tipo, las dificultades encontradas se deben a la

obstrucción de los electrodos con la materia orgánica mucilaginoso del agua y por la polarización de los electrodos. La celda de inducción está libre de estos dos efectos y se usa en la mayoría de los más recientes instrumentos.

b) El puente de conductividad. La conductividad de la muestra de agua de mar contenida dentro de la celda está generalmente determinada mediante un circuito de puente. En éste, la resistencia es comparada con la del agua de mar estandar o una resistencia de referencia utilizando una corriente alterna, con frecuencia de 1000 a 10,000 c/s. El punto de balance del puente está indicado mediante un medidor de deflexión nula o un tubo de rayos catódicos conectado a un amplificador. El circuito de puente puede estar basado sobre el clásico puente de Wheatstone en el cual el balance es alcanzado por la variación de una resistencia en una de sus ramas. No obstante, para trabajos precisos es preferible un puente de transformador en el cual el voltaje es cambiado mientras la resistencia se mantiene constante. Tales puentes tienen considerables ventajas sobre los convencionales puentes de resistencia en razón a que no requieren resistencias de precisión, no cambian con el uso y no son afectados por las variaciones de temperatura.

c) Efectos de variación de los parámetros químicos sobre la exactitud del salinómetro. La concordancia entre las medidas conductimétricas de salinidad y las calculadas de la clorinidad dependen de la constancia de la composición iónica relativa del agua de mar. Estas, en aguas profundas con una relación relativamente alta de Ca/Cl dan salinidades 0.01% más altas que las calculadas de los datos de clorinidad. Los procesos biológicos que influyen en la concentración del dióxido de carbono, en los iones bicarbonato, carbonato e hidrógeno también pueden producir errores en casos extremos.

La interrelación compleja entre la salinidad, conductividad eléctrica, temperatura y presión del agua de mar necesita del uso de circuitos de compensación altamente complejos en el puente de salinidad.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La relación entre la temperatura (t) y la conductividad del agua de mar (Λ) está descrita por una ecuación cuadrática empírica de la forma :

$$\Lambda = \Lambda_0 (1 + at + bt^2)$$

donde Λ_0 es la conductividad a 0°C , y a y b son constantes. Como la conductividad del agua de mar varía aproximadamente $4.5\%/^\circ\text{C}$, la compensación de temperatura en el salinómetro deberá ser eficiente. La compensación necesaria se alcanza mediante un puente primario de compensación de temperatura que es controlado por dos termómetros de resistencia de platino en equilibrio con el agua de mar.

La conductividad eléctrica del agua de mar varía con la presión de acuerdo a la siguiente ecuación: /

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = (aP + bP^2) (K_1 e^{c/t} + K_2) \quad ; \quad t = \text{temperatura}$$

donde Λ es la conductividad a la presión atmosférica, P es la presión, y a, b, c, K_1 y K_2 son constantes. Los cambios de temperatura tienen un gran efecto sobre $\Delta\Lambda/\Lambda$. Sin embargo, como la temperatura en los océanos es más o menos constante (varía de $2-3^\circ\text{C}$), se requiere una compensación de temperatura relativamente simple. El efecto de la salinidad sobre $\Delta\Lambda/\Lambda$ es absolutamente pequeño, y entonces la salinidad de las aguas oceánicas profundas tienden a acercarse a 35% no son necesarias compensaciones de salinidad en el circuito de la compensación de la presión.

El conocimiento de una relación precisa entre la conductividad eléctrica y la salinidad del agua de mar es necesaria a causa del creciente uso de los salinómetros. En la práctica, estos instrumentos son generalmente estandarizados con agua de mar estandar (SALINIDAD $35\% \pm 0.01\%$) y se mide la relación de su conductividad respecto a la de la muestra.

Amplias tablas están disponibles (UNESCO, 1966) estableciendo la relación de la conductividad a 15 y 20°C con la salinidad (ver tabla VB-1).

Tabla VB-1.- Conductividad eléctrica del agua de mar
relativa a la del agua potable

S ‰	15°C	20°C
30	0.870	0.8713
31	0.89705	0.8973
32	0.92296	0.9232
33	0.94876	0.9489
34	0.97443	0.9745
35	1.000	1.000
36	1.02545	1.0254
37	1.05079	1.0506
38	1.07601	1.0758
39	1.10112	1.1008
40	1.12613	1.1257

La conductividad eléctrica del agua de mar se incrementa bajo la influencia de la presión hidrostática y se deberán efectuar - correlaciones para este efecto en los salinómetros.

Bradshaw y Schleichel (1965) han medido el porcentaje de incremento en la conductividad producido por presiones arriba de 1000 bares. Encontraron que mientras el efecto de las variaciones de la salinidad sobre el coeficiente de presión en la conductividad es ligero, el efecto de la temperatura es un poco mayor.

A continuación se presenta un método para el cálculo de la - conductividad eléctrica del agua de mar en función de la temperatura y salinidad, mediante el uso de tablas.

Determinación de la conductividad eléctrica del agua de mar.

Ejemplo: Dada una temperatura de 19.90°C y una salinidad de 34.26‰. Calcular la conductividad eléctrica "L" en (mhos/cm).

- 1) Seleccionar el intervalo de salinidad en tablas, en este caso; es el de 30.00 a 39.99‰ .
- 2) En la primer columna encontrar el intervalo de temperatura en el que cae 19.90°C y redondear al más cercano (en este caso el límite superior 20.0°C).
- 3) Leer el valor correspondiente de L siguiendo la línea horizontal, en este caso es 0.0417 sobre la segunda columna. Este es el valor de L para la base del intervalo de salinidad que es 30‰ y temperatura de 19.90°C.

Continúa en la siguiente pagina.

4) Para encontrar el valor real de "L" para una salinidad de 34.26‰, multiplicar el factor "f" (la tercera columna siguiendo la horizontal), resultando (0.001216) por los últimos tres dígitos de la salinidad dada, en este caso es 4.26 (conservando el punto decimal) , finalmente añadir el valor obtenido(0.005147) al valor de "L" base(esto es, 0.0417 + 0.005147), resultando el valor real de "L" = 0.046880 mhos/cm², y puede redondearse hasta un mínimo de cuatro decimales, por tanto ; L=0.0469 mhos/cm².

Tabla para calcular la conductividad eléctrica(L) del agua mar.

SALINIDAD ‰ a 9.99‰

T. °C.	L	f
-2.00	.0002	.000842
-1.50		855
-1.00		868
-0.50		881
0.00	.0002	894
0.50		908
1.00	.0002	922
1.50		937
2.00	.0002	951
2.50		965
3.00	.0002	979
3.50		993
4.00	.0002	.001008
4.50		1022
5.00	.0002	1036
5.50		1051
6.00	.0002	1065
6.50		1080
7.00	.0002	1094
7.50	.0003	1109
8.00	.0003	1124
8.50		1138
9.00	.0003	1153
9.50		1167
10.00	.0003	1182
10.50		1197
11.00	.0003	1213
11.50		1228
12.00	.0003	1243
12.50		1259
13.00	.0003	1274
13.50		1289
14.00	.0003	1304
14.50		1320

T. °C.	L	f
15.00	.0003	.001335
15.50		1351
16.00	.0003	1367
16.50		1383
17.00	.0003	1399
17.50	.0004	1415
18.00	.0004	1430
18.50		1446
19.00	.0004	1462
19.50		1478
20.00	.0004	1494
20.50		1510
21.00	.0004	1527
21.50		1543
22.00	.0004	1560
22.50		1576
23.00	.0004	1592
23.50		1609
24.00	.0004	1625
24.50		1642
25.00	.0004	1658
25.50		1674
26.00	.0004	1690
26.50		1706
27.00	.0004	1722
27.50	.0005	1738
28.00	.0005	1754
28.50		1770
29.00	.0005	1786
29.50		1802
30.00	.0005	1818

TABLA.. conductividad eléctrica del agua de mar-Continua.

SALINIDAD 10‰ a 19.99‰

T. °C.	L	f
-2.00	.0086	.000778
-1.50	87	790
-1.00	89	808
-0.50	.0090	814
0.00	.0091	826
0.50	93	839
1.00	.0094	851
1.50	96	864
2.00	.0097	876
2.50	99	889
3.00	.0100	902
3.50	102	914
4.00	.0103	927
4.50	104	939
5.00	.0106	952
5.50	107	965
6.00	.0109	978
6.50	110	992
7.00	.0112	.001005
7.50	113	1018
8.00	.0115	1031
8.50	116	1044
9.00	.0118	1058
9.50	119	1071
10.00	.0121	1084
10.50	122	1098
11.00	.0124	1111
11.50	126	1125
12.00	.0127	1138
12.50	129	1152
13.00	.0130	1165
13.50	132	1179

T. °C.	L	f
14.00	.0133	.001192
14.50	135	1206
15.00	.0137	1219
15.50	138	1233
16.00	.0140	1247
16.50	141	1262
17.00	.0143	1276
17.50	145	1290
18.00	.0146	1304
18.50	148	1318
19.00	.0150	1333
19.50	151	1347
20.00	.0153	1361
20.50	155	1376
21.00	.0156	1390
21.50	158	1405
22.00	.0160	1420
22.50	161	1435
23.00	.0163	1449
23.50	165	1464
24.00	.0166	1479
24.50	168	1493
25.00	.0170	1508
25.50	171	1523
26.00	.0173	1538
26.50	175	1553
27.00	.0177	1568
27.50	178	1584
28.00	.0180	1599
28.50	182	1614
29.00	.0184	1629
29.50	185	1644
30.00	.0187	1659

TABLA.- conductividad eléctrica del agua de mar-Continua.

SALINIDAD 20‰ a 29.99‰

T. °C.	L	f
-2.00	.0164	.000738
-1.50	167	750
-1.00	169	761
-0.50	171	772
0.00	.0174	784
0.50	177	796
1.00	179	807
1.50	182	819
2.00	185	831
2.50	188	843
3.00	190	854
3.50	193	866
4.00	196	878
4.50	198	889
5.00	.0201	901
5.50	204	913
6.00	207	925
6.50	210	937
7.00	212	949
7.50	215	962
8.00	218	974
8.50	221	986
9.00	224	998
9.50	226	.001010
10.00	.0229	1022
10.50	232	1035
11.00	235	1048
11.50	238	1060
12.00	241	1073
12.50	244	1086
13.00	247	1099
13.50	250	1112

T. °C.	L	f
14.00	.0253	.001124
14.50	256	1137
15.00	259	1150
15.50	262	1163
16.00	265	1176
16.50	268	1189
17.00	271	1202
17.50	274	1215
18.00	277	1228
18.50	280	1241
19.00	283	1254
19.50	286	1267
20.00	.0289	1280
20.50	292	1294
21.00	295	1307
21.50	298	1321
22.00	302	1334
22.50	305	1348
23.00	308	1362
23.50	311	1375
24.00	314	1389
24.50	317	1402
25.00	.0320	1416
25.50	324	1430
26.00	327	1444
26.50	330	1458
27.00	333	1472
27.50	337	1486
28.00	340	1499
28.50	343	1513
29.00	346	1527
29.50	350	1541
30.00	.0353	1555

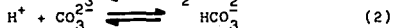
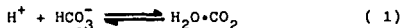
TABLA... conductividad eléctrica del agua de mar-Continua.

SALINIDAD 30‰ a 39.99‰

T. °C.	L	f	T. °C.	L	f
-2.00	.0236	.000708	11.00	.0365	.001063
-1.50	240	719	11.50	369	1075
-1.00	244	730	15.00	374	1086
-0.50	248	742	15.50	378	1099
0.00	.0252	752	16.00	382	1112
0.50	256	763	16.50	387	1125
1.00	260	774	17.00	392	1138
1.50	264	785	17.50	395	1151
2.00	268	796	18.00	400	1164
2.50	272	807	18.50	404	1177
3.00	276	817	19.00	408	1190
3.50	280	828	19.50	413	1203
4.00	283	839	20.00	.0417	1216
4.50	287	850	20.50	422	1229
5.00	.0291	861	21.00	426	1242
5.50	295	872	21.50	431	1255
6.00	299	883	22.00	435	1268
6.50	303	895	22.50	440	1281
7.00	307	906	23.00	444	1294
7.50	311	917	23.50	449	1307
8.00	315	928	24.00	453	1320
8.50	319	939	24.50	458	1333
9.00	323	951	25.00	.0462	1346
9.50	327	962	25.50	467	1359
10.00	.0332	973	26.00	471	1373
10.50	336	984	26.50	476	1386
11.00	340	996	27.00	481	1400
11.50	344	.001007	27.50	485	1413
12.00	348	1018	28.00	490	1426
12.50	353	1030	28.50	494	1440
13.00	357	1042	29.00	499	1453
13.50	361	1052	29.50	504	1467
			30.00	.0508	1480

C.- EL pH DEL AGUA DE MAR.

Aunque en largo tiempo(millones de años) el pH del agua de mar ha sido amortiguado por reacciones de intercambio iónico con minerales de silicato, en corto tiempo(menos de mil años) el papel del buffer y el control del pH está ampliamente operado por el sistema del dióxido de carbono y con una menor contribución el ácido bórico. Para nuestros propósitos será suficiente considerar exclusivamente la influencia del sistema del CO₂. Las reacciones involucradas son :



En el agua de mar estas reacciones pueden ser descritas por las constantes de equilibrio de la forma :

$$K_{1c} = \frac{(H_2O \cdot CO_2)}{h'(HCO_3^-)} \quad (3)$$

$$K_{2c} = \frac{(HCO_3^-)}{h'(CO_3^{2-})} \quad (4)$$

donde lo que encierra el parentesis representa las concentraciones-totales y h' representa la contribución del ion-hidrógeno sobre la escala convencional de pH. H₂O·CO₂ representa el dióxido de carbono no-ionizado.

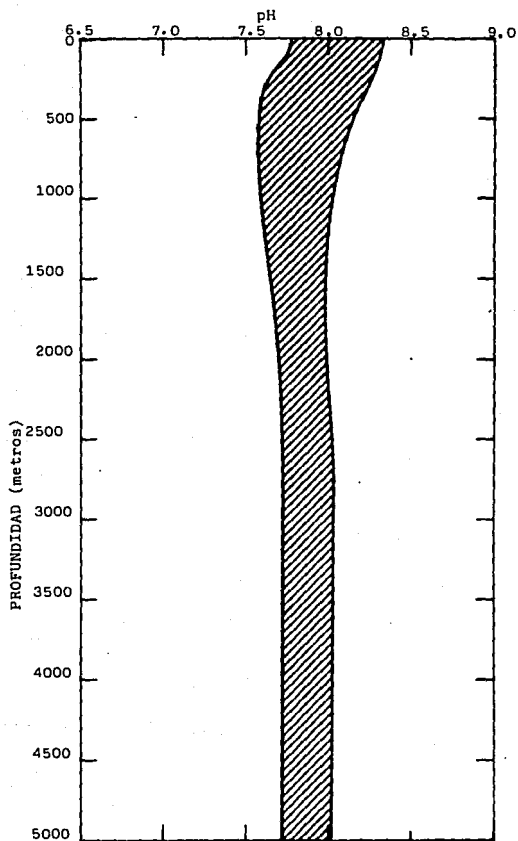
La presión parcial del dióxido de carbono en atmósferas (P_{CO₂}) es relacionada a (H₂O·CO₂) en equilibrio por la ecuación :

$$(H_2O \cdot CO_2) = K_p P_{CO_2} \quad (5)$$

donde $\ln K_p = (-58.0931 + 90.5069(100/T) + 22.2940 \ln(T/100)) + (0.027766 - 0.25888(T/100) + 0.00505778(T/100)^2) S.$ (6)

Para K_p en mol dm⁻³ atm⁻¹, S representa la salinidad del agua de mar. A una salinidad de 35‰ y T = 25°C ; K_p = 2.91x10⁻² mol/dm³ atm. (1 atm = 101325 Pascales).

En la figura VC-1 se muestra gráficamente el intervalo del pH para los océanos del mundo de acuerdo a la profundidad(Bialek, 1965).



(Bialek, 1965)

Fig -VC-1. Rango del pH vs profundidad de los océanos del mundo.

Los valores de las constantes de equilibrio en ecuaciones 3 y 4 dependerán no sólo de la temperatura, presión y salinidad del agua de mar, también de la escala usada para determinar el pH. Si el pH es determinado vía electrodos calibrados con buffer de agua de mar, la total concentración del ion-hidrógeno puede ser usada (Hansson, 1973), así que :

$$h' = (H^+) + (HSO_4^-) \quad (7)$$

Las correspondientes constantes de equilibrio estequiométricas son dadas en función de la salinidad y la temperatura :

$$pK'_{1c} = 841/T + 3.272 - 0.0101S + 0.0001S^2 \quad (8)$$

$$pK'_{2c} = 1373/T + 4.854 - 0.01935S + 0.000135S^2 \quad (9)$$

Si los electrodos son calibrados con fuerza iónica baja y buffer de la National Bureau of Standards (NBS), entonces el pH es definido - de la siguiente manera:

$$pH_{NBS} = pH_b + (E_b - E_x) / g' \ln 10 \quad (10)$$

donde $g' = RT/F$ y $(E_b - E_x)$ representa los potenciales de los electrodos en el buffer NBS y en la muestra, respectivamente. Esto implica que :

$$h' = 10^{-pH_{NBS}} \quad (11)$$

Puesto que h' es definida en términos de un procedimiento experimental, más bien que en términos de componentes en solución claramente definidos, los valores correspondientes de K'_{1c} y K'_{2c} son mostrados como constantes de estabilidad "aparentes". Estos son relacionados a la temperatura y salinidad por las ecuaciones siguientes:

$$pK''_{1c} = 3404.71/T + 0.032786T - 14.7122 - 0.10616S^{1/3} \quad (12)$$

$$pK''_{2c} = 2902.39/T + 0.02379T - 6.4170 - 0.2598S^{1/3} \quad (13)$$

Desde el punto de vista electroquímico las más importantes características del sistema de control de pH, es la capacidad para amortiguar el pH de la solución a un valor razonablemente estable y su habilidad de formar complejos estables con especies electroactivas -

en el agua de mar. Antes de considerar la capacidad amortiguadora del agua de mar debemos definir dos parámetros más que son característicos del sistema del dióxido de carbono, la alcalinidad del carbonato (Ac) y el contenido total de dióxido de carbono (C_T). Estos pueden ser definidos como:

$$C_T = (H_2O \cdot CO_2) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-}) \quad (14)$$

$$Ac = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) \quad (15)$$

La capacidad amortiguadora (B_T) del sistema del dióxido de carbono en el agua de mar, en respuesta a una adición (AC) de ácidos fuertes o bases fuertes es dada por la ecuación:

$$\frac{AC}{pH} = \frac{B_T}{\ln 10} (H^+) + (OH^-) + \left(\frac{C_T K_{1c} (h^2 + 4K_{2c} h' + K_{1c} K_{2c}')}{(h'^2 + K_{1c} h' + K_{1c} K_{2c}')^2} \right) \quad (16)$$

Los primeros dos términos representan la capacidad amortiguadora asociada con la ionización del agua, la cual es dominante a $pH < 4$ y $pH > 10$.

La curva de capacidad amortiguadora (figura VC-2) no es muy sensible en la escala de pH común, y se observan dos máximos alrededor de pH de 6 y pH de 9. En una muestra típica de agua de mar $C_T \approx 2$ mM y $Ac = 2.25$ mM (milimoles)

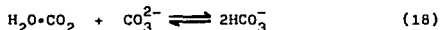
La máxima capacidad amortiguadora del sistema es dada por:

$$(B_T)_{\max} \approx C_T \ln(10/4) \quad (17)$$

Lo cual, para nuestras muestras de agua de mar típicas es de 1.115 mM. El agua de mar por tanto, tiene una relativa baja capacidad amortiguadora y en su rango normal de pH, sufre un acortamiento cerca del pico (fig. VC-2) a $pH=9$. Es por esta razón que reacciones amortiguadas alternas deben estar activas en largo tiempo para prevenir que el pH del agua de mar se modifique hasta una neutralidad.

El pH del agua de mar es más fácilmente alterado bajo condiciones experimentales que por el intercambio de CO_2 con la atmósfera o por desoxigenación mediante el burbujeo.

Las reacciones involucradas pueden ser resumidas por la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio de esta reacción es dada por:

$$K_{12} = (\text{HCO}_3^-)^2 / (\text{CO}_3^{2-})(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2) = K_{2c} / K_{1c} \quad (19)$$

Esta constante es independiente de la escala de pH usada. No hay cambio en Ac (ec.15) cuando el CO_2 es perdido o ganado en la solución. Para estimar el pH en el equilibrio necesitamos estar aptos para calcular las concentraciones individuales de los componentes involucrados en la reacción 18.

Una vez que las constantes de equilibrio son conocidas (ec.6 junto con ecuaciones 12 y 13 o 8 y 9) el estado del sistema del dióxido de carbono puede ser precisamente definido, y proporcionando mínimo dos de los siguientes cuatro parámetros: pH, P_{CO_2} , Ac y C_T . Es importante que los cuatro parámetros pueden ser determinados electroquímicamente, aunque las medidas electroquímicas de P_{CO_2} son poco precisas para este propósito. Ecuaciones detallando las relaciones entre estos parámetros, las constantes de equilibrio y las concentraciones de los componentes acuosos del sistema del dióxido de carbono han sido resumidas por Park (1960) (ver también Skirrow, 1975 y Dickson, 1977).

Podemos ver la influencia del intercambio de gas sobre el pH del sistema si alteramos P_{CO_2} en una solución con una alcalinidad de carbonato fija (Ac, ec.15). Las ecuaciones apropiadas son entonces:

$$(\text{HCO}_3^-) = (-a + (a^2 K_{12}^2 + 8AcK_{12}a)^{0.5}) / 4 \quad (20)$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = (Ac - (\text{HCO}_3^-)) / 2 \quad (21)$$

$$a = (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2) = K_p P_{\text{CO}_2} \quad (22)$$

Una vez que estas concentraciones han sido calculadas el pH puede ser calculado a partir de la ecuación 3 o 4, usando las constantes de

de equilibrio apropiadas. Usando las constantes de Hansson (ecuaciones 8 y 9), nuestra agua de mar típica tendrá un pH de 8.12 en equilibrio, con una atmósfera de presión y contenido de 330 ppm de dióxido de carbono.

Una gráfica de $\log P_{CO_2}$ (figura VC-3) muestra sólo pequeñas diferencias entre las dos escalas de pH e indica que el pH de una muestra de agua de mar será incrementada a pH de 9.5, si el contenido de $H_2O \cdot CO_2$ es reducido a 1% de su valor normal por desgasificación. Es probable que precipitaciones de carbonato de calcio tengan lugar antes que la medición del pH es realizada en la superficie marina, mínimo se cuidará la supersaturación con respecto a ambas especies, calcita y aragonita. Esta supersaturación será más aparente que real porque la superficie de estos minerales son altas en contenido de magnesio, dándoles una mayor apariencia de solubilidad. El intercambio de CO_2 entre el gas y la solución es probable estar cinéticamente controlada por la difusión del gas a través de la interfase o por la rapidez de la reacción de deshidratación:



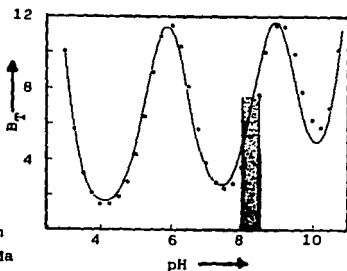
La rapidez de la difusión del gas a través de la interfase de aire-agua es dada por (Skirrow, 1975).

$$J = K_d \Delta P \quad (24)$$

donde K_d es la constante de rapidez para transferencia ($mmol \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y ΔP es la diferencia de presión parcial a través de la interfase en atm. Para desgasificación: $\Delta P = (H_2O \cdot CO_2) / K_p$ y $K_d = 0.020 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1} (3.29 \times 10^{-5} \text{ mmol l}^{-1} \text{ s}^{-1})$ (Skirrow, 1975). La rapidez de cambio de pH puede ser calculada usando un paso de integración mediante la cual, una pequeña porción de CO_2 es relacionada a la ecuación 24 y la nueva solución en equilibrio es recalculada a partir de las ecuaciones de equilibrio, usando la alcalinidad del carbonato (Ac) y el nuevo valor de C_T ; así que tenemos ahora:

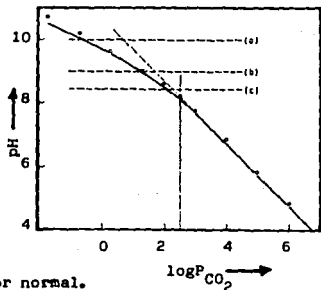
$$[HCO_3^-] = \frac{C_T K_{12} - ((C_T K_{12})^2 - Ac K_{12} (K_{12} - 4) (2C_T - Ac))^{0.5}}{(K_{12} - 4)} \quad (25)$$

Figura VC-2. La capacidad amortiguadora del sistema del dióxido de carbono en el agua de mar. Siguiendo la línea valores obtenidos usando las constantes de Hansson (ecs. 8 y 9) en ec. 16 y los círculos indican los valores obtenidos usando las constantes de Lyman (ecs. 12 y 13). El área sombreada indica el rango normal de pH en el agua de mar.



B_T = Capacidad amortiguadora del sistema del CO_2 .

Figura VC-3-La relación de equilibrio entre pH y P_{CO_2} para el agua de mar a 25°C y 1 atm de presión. Siguiendo la curva valores obtenidos a partir de las constantes de Hansson (ecs. 8 y 9) y los círculos indican los valores obtenidos usando las constantes de Lyman (ecs. 12 y 13). Las líneas horizontales indican :



- La región de precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- El pH para el cual (CO_3^{2-}) se incrementa tres veces su valor normal.
- El pH para el cual (CO_3^{2-}) se incrementa dos veces su valor normal.

La línea vertical indica el nivel normal atmosférico de P_{CO_2} .

$$(\text{CO}_3^{2-}) = (\text{Ac}(\text{HCO}_3^-))/2 \quad (26)$$

$$(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2) = C_T - \text{Ac} + (\text{CO}_3^{2-}) \quad (27)$$

El nuevo valor de $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2)$ se usa para calcular P_{CO_2} y la operación es repetida. La rapidez de liberación de CO_2 obviamente dependerá de la rapidez de rompimiento de la burbuja (sobre el radio de intercambio del área de superficie al volumen de la solución). Para un radio de 1 cm^{-1} el pH es improbable de elevarse arriba de 8.4, en un periodo de 30 minutos de desgasificación, mientras que para un radio de 10 cm^{-1} el pH puede incrementarse a 8.8 (figura VC-5). En este radio las velocidades de difusión y deshidratación son comparables y para circunstancias más vigorosas de desgasificado, la velocidad de deshidratación es probable de convertirse en la velocidad determinante. La rapidez de este proceso será independiente de el radio de intercambio del área de superficie a volumen de solución.

Puesto que el CO_2 gaseoso juega un papel fundamental en el amortiguamiento del pH del agua de mar, es importante asegurar que las interacciones con la fase gaseosa sean reproducidas en experimentos electroquímicos. Por ejemplo, si la alcalinidad del carbonato en el agua de mar es variada progresivamente (ej. por adición de un ácido fuerte), los cambios de pH serán diferentes para un sistema abierto (en equilibrio con la atmósfera) y para un sistema cerrado. Ignorando los efectos de la cinética, los cuales hacen el sistema aun más impredecible, podemos calcular el cambio de pH para sistemas abiertos usando las ecuaciones 20 y 22 y para sistemas cerrados las ecuaciones 25 y 27 (ver figura VC-4).

La mayor parte de los sistemas experimentales son probablemente intermediarios entre estas dos condiciones de equilibrio, es claro que deberá tomarse mucho cuidado para obtener las condiciones originales. El mejor procedimiento para adoptar medidas voltamétricas de pH, donde la desgasificación es esencial, consiste en una mezcla de composición conocida nitrógeno (o argón) / dióxido de carbono, así que el equilibrio P_{CO_2} puede ser controlado. Alternativamente, una mezcla de gas puede ser preparada sobre la línea y burbujeado a través de un presaturador conteniendo la muestra de solución. El pH de esta solu-

ción puede ser monitoreada sin el riesgo de contaminar la muestra usada para análisis voltámetrico. La mezcla nitrógeno/ CO_2 puede, si es necesario ser preparada simplemente por burbujeo de gas nitrógeno a través de una solución buffer de bicarbonato de sodio.

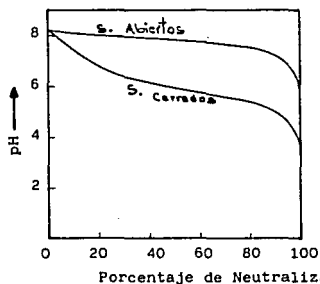


Figura VC-4. --Cambios esperados en la neutralización del sistema del carbonato en una muestra de agua de mar a 25°C y 1 atm de presión en sistemas abiertos y cerrados. Las curvas son trazadas sobre la escala de pH de Hansson.

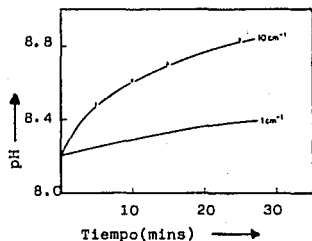
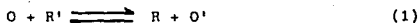


Figura VC-5. --La rapidez de cambio de pH sobre la desgasificación de una muestra de agua de mar. Las curvas muestran los efectos del control de la difusión del dióxido de carbono liberado de acuerdo a la ecuación 24 con diferente superficie a radios de volumen. Las cruces indican la rapidez de cambio de pH esperado si la rapidez del CO₂ liberado es controlado por el proceso de deshidratación.

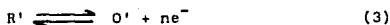
D.- POTENCIAL REDOX

Todas las reacciones químicas involucran una transferencia de electrones y es precisamente éste efecto el que es explotado por los métodos de análisis electroquímicos. Las reacciones de transferencia de electrones en solución estarán controladas por la actividad de los electrones en el medio y sus parámetros podrán en turno ser definidos en términos del potencial oxidación-reducción (o redox).

La ecuación general para una reacción redox puede escribirse como:



Donde: O y R representan las formas oxidada y reducida, respectivamente. La reacción global puede ser dividida en dos reacciones individuales:



Para la primer reacción (ec. 2), el cambio de potencial químico total es relacionado a las actividades del soluto mediante la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_R (M_O + n\mu_{e^-}) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln(a_R / a_O a_{e^-}^n) \end{aligned} \quad (4)$$

donde $\Delta G^\circ = \mu_R^\circ (M_O^\circ + n\mu_{e^-}^\circ)$. Este cambio de energía libre puede ser relacionado al potencial (\mathcal{E}) que será generado en el equilibrio en un electrodo inerte sumergido en la solución, resultando la ecuación siguiente:

$$\Delta G = -nF\mathcal{E} \quad (5a)$$

$$y \quad \Delta G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ = -RT \ln K \quad (5b)$$

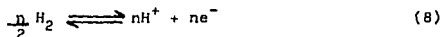
donde F es la constante de Faraday (96,500 Coulom/equivalente), \mathcal{E}° es el potencial estandar de media celda y su valor es independiente de la composición de la solución. Las ecuaciones 4-5b juntas dan lugar a la ecuación de Nernst:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + (RT/nF) \ln(a_O a_{e^-}^n / a_R) \quad (6)$$

Cuando el sistema está en equilibrio $\Delta G = -nF\mathcal{E} = 0$, y podemos reorganizar la ecuación 6 dando lugar a:

$$pe = -\log a_e \\ = (F/RT \ln 10) \mathcal{E}^\ominus + \bar{n} \log(a_O/a_R) \quad (7)$$

"pe" corresponde al poder de oxidación (o a la intensidad de oxidación) de la reacción de media celda en equilibrio. Cuando $a_O = a_R = 1$; entonces: $pe = \bar{n}^{-1} \log K^\ominus$, ya que no es posible medir el potencial en un electrodo aislado, los potenciales redox son publicados en tablas (Milazzo y Caroli, 1978), refieren la reacción (1) con la segunda media-celda (3) resultando:



cuyo potencial es \mathcal{E}_H . El potencial global de celda ($E_H = \mathcal{E} + \mathcal{E}_H$) es entonces dado por:

$$E_H = \mathcal{E}_H^\ominus + (RT/nF) \ln(a_O a_{H^+}^{n/2} / a_R a_{H^+}^n) \quad (9)$$

donde $\mathcal{E}_H^\ominus = \mathcal{E}^\ominus + \mathcal{E}_H^\ominus$. Los potenciales dados usualmente han sido extrapolados al punto donde $a_{H^+} = a_{H_2} = 1$, así que:

$$E_H^\ominus = \mathcal{E}_H^\ominus + (RT/nF) \ln(a_O/a_R) \quad (10)$$

El potencial redox E_H^\ominus expresado en el relativo electrodo de Hidrógeno, es un potencial formal relevante a el medio particular, en el cual las mediciones fueron hechas. Adoptando la convención que $\mathcal{E}_H^\ominus = 0$, las ecuaciones 7 y 10 dan lugar a:

$$pe = FE_H^\ominus / RT \ln 10 \quad (11)$$

Si las medidas del potencial formal son también extrapoladas a cero fuerza iónica, los valores resultantes son reversibles potenciales estandar; expresado en la escala de Hidrógeno tenemos que:

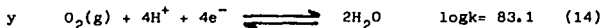
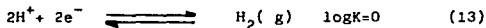
$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (12)$$

La influencia de la presión y la temperatura sobre E_H puede ser representada por ecuaciones analogas a está, usada para la constante

de equilibrio". Es claro que los potenciales formal y estandar redox pueden ser derivados de datos termodinámicos y la inclusión de esos potenciales en cálculos no necesariamente implica que existe un sistema de electrodos apropiados para su directa medición.

Valores de "pe" se emplean para preparar los diagramas de Electrón Energía Libre (EEL) de acuerdo a (Reiley y Murray, 1963), los cuales muestran directamente la energía requerida para transferir electrones de un acoplamiento redox a otro.

Cuando los electrones son adicionados a un sistema de acoplamiento redox severo (en el catodo de una celda electroquímica o por adición de reductores), las especies oxidadas serán reducidas en secuencia, empezando con las especies de nivel electrónico más bajo. Contrariamente, cuando los electrones son removidos del sistema, ellos serán removidos primeramente de la forma reducida con el nivel más alto de energía electrónica y entonces en secuencia hacia abajo de la escala. El rango de valores de "pe" que pueden ser acomodados en soluciones acuosas es limitado, debido a la estabilidad misma del agua, con respecto a las reacciones :



Componentes del sistema redox con $0 > \text{pe}^* > 20$ por tanto, reaccionarán con agua. El diagrama EEL se usa para calcular la capacidad de oxidación o reducción de un sistema de acoplamiento redox, y por tanto para preparar diagramas "Titulación-electrón", mostrando la variación de "pe" de un sistema en respuesta a una continua adición o eliminación de electrones. En la formulación de tales curvas de titulación es útil recordar que 1 Faraday es equivalente a un mol de electrones.

Muchos elementos pueden existir en estados severos de oxidación, y resulta útil estar capacitado para identificar los estados termodinámicos más estables bajo condiciones ambientales dadas.

Diagramas de estado de oxidación (EO) en (Phillips y Williams, 1965) proveen un medio conveniente para la observación de potenciales redox para un elemento en particular. En tales diagramas, el producto del potencial redox y el valor algebraico del estado de oxidación (Wong, 1980; Stumm y Morgan, 1970) es delineado frente al estado de oxidación.

Amplios gradientes positivos indican progresivamente mayor intensidad en el acoplamiento de oxidación y gradientes enormes negativos indican progresivamente más intensidad en el acoplamiento de reducción.

Diagramas (EO) pueden usarse para identificar la posibilidad de especies meta-estables en solución. En la preparación de dichos diagramas es importante recordar que el potencial redox apropiado para el medio natural (E_H^1) diferirá del potencial estándar (E_H^0) frecuentemente dado en tablas.

Una visión general de la química redox de un elemento particular puede ser obtenido mediante el uso de las ecuaciones 11 y 12 para preparar un diagrama de radio de actividad logarítmico (RAL), en el cual $\log(a_O/a_R)$ es trazado frente a "pe". Para preparar dicho diagrama, las ecuaciones de reacción son rearmadas de tal manera que todas ellas están referidas a una simple forma reducida u oxidada.

La figura más detallada de la composición actual de la solución puede ser obtenida del diagrama de concentración logarítmica (CL). Aquí hay una relación adicional, el balance de masa introducido dentro de los cálculos, desde la concentración total de los elementos en cuestión, es ahora fijada. La distribución de especies puede ser leída directamente fuera del diagrama para algún valor de "pe" en particular y los campos de estabilidad de varias sustancias están disponibles con una simple ojeada. Si un número de diagramas de CL o RAL, preparados a diferentes valores de pM y son ensamblados dentro de un diagrama unido tri-dimensional (con el pH/pe/pX y pH/pe/LOG(a_O/a_R)), respectivamente, entonces una mirada arriba mostrará las

áreas de estabilidad para varias especies sobre el plano pH/pe . El resultado del diagrama de área predominante (AP), puede ser fácilmente construída a partir de las ecuaciones de reacción de media-celda. Tales diagramas han sido ampliamente usados para estudios termodinámicos de corrosión de metales (Pourbaix, 1966). Ellos proveen un resumen global de las especies dominantes en solución, aunque no indican las proporciones relativas de varias especies que pudieran co-existir en el equilibrio para algún valor particular de pH o "pe". Para usar los diversos diagramas termodinámicos que describen el comportamiento químico de sistemas naturales, debemos ser capaces de : 1) estimar valores individuales E_H' (ec. 10) apropiados en el sistema natural y 2) evaluar los niveles de "pe" puestos en un sistema en particular en el acoplamiento dominante redox.

Es claro que en sistemas naturales los componentes oxidados y reducidos en la reacción de equilibrio (ec. 2) también estarán involucrados en las reacciones químicas con otros componentes en solución. Para estimar a_O y a_R es necesario con las diversas reacciones involucradas, saber los componentes que participan en forma total. Mas adelante consideraremos la influencia de las reacciones de hidrólisis y complejación sobre los potenciales redox de acoplamiento individual.

Los procedimientos de cálculo requieren completamente de los datos necesarios disponibles del sistema. Esto no es simple, sin embargo, definen un nivel representativo de "pe" de un sistema natural en (Parsons, 1975; Stum, 1978).

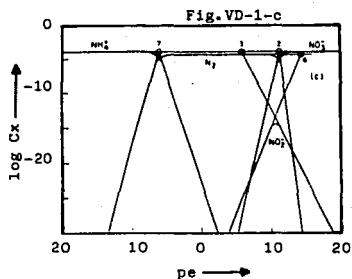
La figura VD-1 muestra los diagramas de potencial redox de importancia, como a continuación se presenta.

ZONA EN BLANCO

- Figura VD-1. - Diagramas redox para componentes del sistema nitrógeno.
- Diagrama del estado de oxidación (EO). Líneas irregulares y triángulos indican valores de E_H^1 ; líneas sólidas y círculos indican valores de E_H .
 - Diagrama radio de actividad logarítmica (RAL). En el choque de líneas se indican especies inestables.
 - Diagrama de concentración logarítmica (CL).
 - Diagrama de área predominante (AP).

Fig. VD-1-c. Diagrama de concentración logarítmica

Donde : $pe = -\log(a_{e^-})$



NOTA: Diagramas a), b) y d) se muestran en la siguiente página.

Diagrama de Radio de Actividad Logarítmica
Fig.VD-1-b

Donde: $pe = -\log(a_e)$

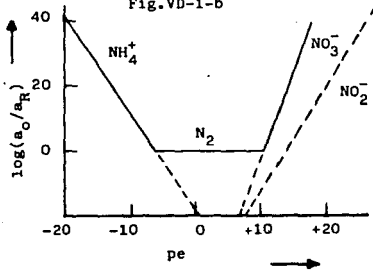
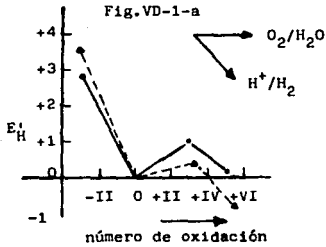
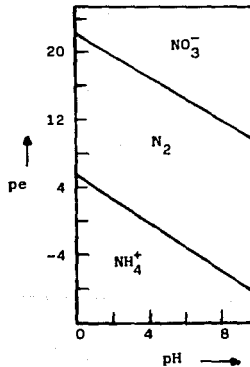


Diagrama de Estado de Oxidación
Fig.VD-1-a



Donde: $pe = -\log(a_e)$

Diagrama de Area Predominante
Fig.VD-1-d



A.- Diagrama electrón energía libre (EEL), Construcción simplemente en valores de "pe" o $pe(w)$ en una graduación ordinaria de valores "pe" o en electronvolts.

$$(\Delta G^{\circ} = -RT \ln 10 pe^{\circ} - 0.237 pe (25^{\circ}C); R = 8.62 \times 10^{-5} eV).$$

B.- Diagrama de estado de oxidación (EO). (Fig. VD-1-a).

Los valores de E_H son todos relativos a una forma particular (más convenientemente la forma con número de oxidación de cero). De acuerdo a Wong (1980) los datos son todos expresados relativamente al acoplamiento oxígeno-agua, así que:

$E_H^i = N(E_H(O/R) - E_H(O_2/H_2O))$, donde N es el número de oxidación de la forma oxidada en el acoplamiento. Por ejemplo,

para NH_4^+ : $E_H^i = -3(0.28 - 1.23) = 2.85$

C.- Diagrama radio de actividad logarítmico (RAL), (Fig. VD-1-b).

Todas las reacciones expresadas respecto a la forma particular (convenientemente a la forma con número de oxidación de cero). Escribir fuera de la ecuación para la constante de equilibrio el radio de oxidación y reducción como una función del pH y pe. Por ejemplo, de la ecuación 7 tenemos;

$$\log(a_{NH_4^+} / a_{N_2}^{0.5}) = -\log K(w) - 3pe = -19.25 - 3pe$$

D.- Diagrama de concentración logarítmica (CL), (Fig. VD-1-c).

Trazar una línea horizontal para representar la concentración total sobre un plano log-log. Calcular los puntos del sistema (pe_s) para lo cual $\log(O/R) = 0$ y para un pH seleccionado. Por ejemplo, de la ecuación 7 ; $13.95 - 4pH - 3pe_s = 0$, así que $pe_s = -19.25/3 = -6.42$ (punto marcado 7, figura c). Trazar líneas de este punto a pendientes apropiadas (ejemplo; -3 para NH_4^+ pero +6 para N_2 pues cada molécula contiene dos átomos de nitrógeno por la misma razón el nivel de N_2 es abatido 0.3 unidades logarítmicas abajo del nivel de otras especies).

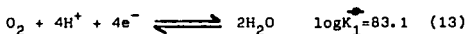
E.- Diagrama de área predominante (AP), (Fig. VD-1-d).

Calcular la relación entre pH y pe cuando $\log(O/R) = 0$

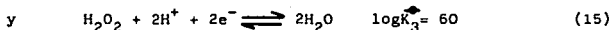
Por ejemplo, de la ecuación 7 tenemos; $13.95 = 4pH + 3pe$, por tanto; $pe = 4.65 - 1.33pH$ (líneas de esa área fuera de la superficie pe).

El potencial redox de sistemas naturales pueden raramente ser medidos directamente por medio de un electrodo inerte (ej. platino). El potencial de tal electrodo es probable ser la resultante de un rango de procesos de electrodos, no todos ellos son reversibles y en condiciones oxigenadas los electrodos de metales nobles son más sencibles a la respuesta en cambios de pH, que a cambios de potencial redox (Whitfiel, 1974). Aunque tales mediciones pueden resultar útiles para la comparación de diferentes condiciones ambientales, pueden ser usados para estimar E'_H (ec. 10) sólo bajo circunstancias excepcionales. Una manera más directa de estimar el valor de "pe" de un sistema es valorar el estado de balance del acoplamiento redox dominante.

En aguas ventiladas los procesos redox dominante están influenciados hacia una reducción del oxígeno para producir agua :



La reacción global puede ser considerada en dos etapas:



Estas dos reacciones separadas pueden ser claramente observadas cuando el oxígeno es reducido en la superficie de un electrodo de mercurio. Aquí la reacción 14 procede rápidamente, pero la reacción 15 procede muy lentamente, sugiriendo que el H_2O_2 puede estar presente como un intermediario cinéticamente estable (Parsons, 1975). Ha sido sugerido consecuentemente que la reacción 14 es probable de colocar el equilibrio de "pe" de agua de mar saturada de aire. Sin embargo, mediciones no directas de peróxido de hidrógeno en el agua de mar han sido efectuadas y las evidencias disponibles sugieren que la oxidación de muchas especies metálicas (ej. FeII, MnII) y la utilización respiratoria de oxígeno, procede directamente de la formación de agua (ec. 13).

El oxígeno es ciertamente un agente fuertemente oxidante cuando las reacciones ocurren como un paso de cuarto-electrón. Asumiremos consecuentemente que el "pe" del agua de mar equilibrado con aire es dado por:

$$pe(ox) = \frac{1}{4} (\log K_1 + \log P_{O_2}) - \frac{1}{2} \log a_{H_2O} - pH \quad (16)$$

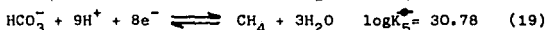
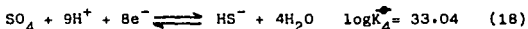
bajo condiciones típicas oceánicas, tenemos que :

$$\log P_{O_2} = -0.68 \quad ; \quad \log a_{H_2O} = -0.01$$

entonces podemos escribir:

$$pe(ox) = 20.6 - pH \quad (17)$$

NOTA: (ox)=oxicas (agua con oxígeno disuelto)
En sistemas estancados donde todo el oxígeno ha sido utilizado en la degradación microbial de materia orgánica, el "pe" estará determinado por reacciones redox, involucrando la mayoría de componentes disueltos, tales como carbón y azufre. Las reacciones apropiadas son:



Típicamente sólo el 10% de cada elemento está presente en la forma reducida, así que podemos definir el límite más bajo probablemente de "pe" en aguas naturales como:

$$pe(anox) = (34 - 9pH) / 8 \quad (20)$$

NOTA: (anox)=anoxicas (agua sin oxígeno disuelto)
Aunque podemos considerar las ecuaciones 17, 20 y "pe" en un sitio de antecedentes de sistemas naturales, no es necesario continuar con otros acoplamientos redox, será ajustada de igual manera está actividad electrónica. Mediciones directas de la concentración de las especies oxidada y reducida de varios acoplamientos redox en solución (ej. I^-/IO_3^- , $Se(IV)/Se(VI)$, $Cr(III)/Cr(VI)$), indican que no están ni uno ni otro en equilibrio con la pareja, ni con el "pe" especificado por acoplamiento agua-oxígeno. En situaciones donde la especie oxidada está en fase sólida (ej. $Mn(II)/MnO_2$, $Fe(II)/Fe(OH)_3$)

aun en desplazamientos de equilibrio más largos, son muy probables de encontrar. Esto sugiere que el balance entre las especies oxidadas y reducidas es determinado por la cinética, al contrario que por consideraciones termodinámicas, porque las velocidades para alcanzar el equilibrio son lentas comparadas con el tiempo de residencia de los componentes en sistemas naturales. Cuando se trata con aguas naturales es importante recordar que están en completa actividad para una vigorosa y diversa comunidad de organismos vivos. Cuando esos organismos se encuentran involucrados en los ciclos de los elementos es posible frecuentemente encontrar situaciones que surgen en forma deliberada desde un punto de vista de equilibrio termodinámico. Sin embargo, es para tomar en cuenta propia que los antecedentes termodinámicos para tales casos pueden ser muy útiles de una manera inequívoca.

Conclusiones

En una nación como México que cuenta con extensas plataformas marinas resulta de vital importancia un conocimiento amplio y profundo acerca de los océanos y los procesos que ocurren en ellos, para una adecuada explotación de los recursos marinos. Por tal motivo se muestra en el presente escrito en forma amplia y general la química marina, en la cual sobresalen muchos aspectos de interés para químicos, biólogos, físicos y geólogos. Tales conceptos pueden ser de gran valor para ingenieros químicos en el tratamiento del agua de mar, ya sea para la obtención de minerales, sales o agua potable, como el uso de ella en servicios de operación (ejemplo, enfriamiento). Actualmente México se encuentra rezagado en la explotación de los recursos marinos, sin embargo, existe un creciente interés por su conocimiento y óptima explotación para un futuro cercano.

Se muestran los conocimientos básicos en cuanto a las propiedades fisicoquímicas del agua de mar, siendo de gran utilidad en el diseño de proyectos industriales y en la operación de equipo involucrado con el agua de mar. También se hace mención de aquellos organismos vivos que influyen considerablemente en el equilibrio dinámico que reina en los océanos, y como tratar con ellos para evitar así sus efectos nocivos.

Por otra parte, los océanos están incrementando rápidamente sus niveles de contaminantes por causa directa de la humanidad, vertiendo en ellos diversos tipos de materiales contaminantes (tóxicos y radioactivos), por lo que deberá tomarse conciencia del peligro que esto representa. Cientos de especies marinas desaparecen continuamente como resultado de las diversas actividades humanas (ejemplo, sobreexplotación de especies marinas y adición de tóxicos).

Finalmente debo agregar que el presente escrito ha resultado de gran interés en forma particular y estoy seguro que así será para aquellos que tienen nexos con la química y en especial para nuestro país México, que lucha constantemente por satisfacer las necesidades básicas.

Bibliografía

- 1) Ahrens, L.H., "Distribution of the in our Planet", McGraw-Hill, New York, 1965.
- 2) Anderson, D.H. y Robinson, R. J., "Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)", 18, 767, 1946.
- 3) Anderson, G. C. y Zeutschel, R. P., "Limnol. Oceanogr.", 15, 402, 1979.
- 4) Andersen, N. R., Gassaway, J. D. y Maloney, W. E., "Limnol. Oceanogr.", 15, 467, 1970.
- 5) Apel, J. R., "Principles of Ocean Physics", Londres, 1987.
- 6) Austin, B., "Marine Microbiology", Cambridge University, Gran Bretaña, 1988.
- 7) Baker, J. T. y Murphy, V., "Handbook of Marine Science", Cleveland, Ohio, 1976.
- 8) Barger, W. R. y Garrett, W. D., U.S. Naval Research Laboratory, Report 7079, Washington, D. C., 1970.
- 9) Berner, E. K., "The global water cycle: geochemical and environment", New Jersey, Prentice-Hall, 1987.
- 10) Bhatt, J. J., "Oceanography: Exploring the Planet Ocean", New York, 1978.
- 11) Bialek, E. L., "Handbook of Oceanographic Tables", Special Publication SP-68, U.S. Naval Oceanographic Office, Washington, D.C., 1966.
- 12) Bird, K. T. y Benson, P. H., "Seaweed activation for renewable resources", Amsterdam, 1987.
- 13) Blanchard, D. C., "Progress in Oceanography", (M. Sears, Ed.), Vol 1 Pergamon-Pergamon Press, New York, 1964.
- 14) Borgese, E. M. y Norton, G., "Ocean Yearbook", University of Chicago Press, 1977.
- 15) Bratz, J. F., "Ocean Engineering", New York, 1968.
- 16) Brishop, J. M., "Applied Oceanography", John Wiley, New York, 1984.
- 17) Burton, J. D., Leatherland, T. M. y Liss, P. S., "Limnol. Oceanogr.", 15, 437, 1970.
- 18) Butter, F. A., "Encyclopedia of Marine Resources", (F. E. Firth, ed.) Van Nostran, New York, 1970.
- 19) Carpenter, J. E., "Nitrogen in the Marine Environment", New York, 1983.
- 20) Colebrook, J. M., "Progr. Oceanogr." , 5, 115, 1969.
- 21) Colt, J., "Computation of Dissolve Gas Concentrations in water as functions of Temperature, Salinity and Pressure", American Fisher-Society, 1984.

- 22) Colwell, R.R. y Sinskey, A.J., "Biotechnology in the Marine Sciences", New York, John Wiley, 1984.
- 23) Cox, R., "The Physical Properties of Sea Water in Chemical Oceanography", Vol. 1, Academic Press, London, 1965.
- 24) Defant, A., "Physical Oceanography", Vol. 1, McMillan, 1961.
- 25) Dexter, S.C., "Handbook of Oceanographic Engineering Materials", New York, John Wiley, 1979.
- 26) Dittmar, W., "Report on the Scientific Results of the Exploring Voyage of H. N. S. Challenger Physics and Chemical", Vol. 1 H. M. Stationery Office, London, 1884.
- 27) Dirección General de Ciencia y Tecnología del Mar, "Generalidades de Acuicultura", México, 1985.
- 28) Elderfield, M., "Earth Planet Sci. Letters", 9, 10, 1970.
- 29) Elgquist, B., "Journal Inorg. Nud. Chem", 32, 937, 1970.
- 30) Ernst, W.G., "The environments of the deep sea", New Jersey, Prentice-Hall, 1982.
- 31) Escorza, C.M. y Gutierrez, V. A., "Oceanografía", Introducciones de J. Robert Moore, versión de Escorza, Madrid, 1975.
- 32) Falhenhalgen, H. y Kelbg, G., "Modern Aspects of Electrochemistry", (J. O. Bockis, ed), Vol. II, Academic Press, New York, 1959.
- 33) Firth, F. E., "Encyclopedia of Marine Resources", Van Nostrand, New York, 1969.
- 34) Fukai, R., "Journal Oceanogr. Soc. Japan", 25, 47, 1969.
- 35) Gourlay, K.A., "Poisoners of Seas", London, 1988.
- 36) Greenberg, I. y Arnold, E., "Laboratory Procedures for the Examination of Seawater and Shellfish", American Public Health Association, 1984.
- 37) Gross, W.H., In "Encyclopedia of Marine Resources", (F. E. Firth, ed) Van Nostrand, New York, 1970.
- 38) Hamilton, R.D. y Zeutschel, R.R., "Limnol. Oceanogr.", 15, 402, 1979.
- 39) Hasse, L., "Introductory Physics of the Atmosphere and Ocean", Dordrecht, 1986.
- 40) Harvey, H.W., "The Chemistry and Fertility of Sea Waters", Cambridge University Press, 1963.
- 41) Hary, L.S., "Organic Marine Geochemistry", Washington, American Chemical Society, 1986.
- 42) Herr, C.H., "Ocean Master", Newhope, USA, 1960.
- 43) Hood, D.W., "Impingement of Man on the Oceans", Wiley, New York, 1970.

- 44) Horne, R. A., "Marine Chemistry", Wiley-Interscience, New York, 1969.
- 45) Izquierdo, V. F., "Estudio Monográfico acerca de la Microbiología Marina, México, 1981 (Tesis).
- 46) Jacobs, M. B. y Ewing, M., "Science", New York, 163, 380, 1969.
- 47) Jajic, J. E., "Microbial Biogeochemistry", Academic Press, New York, 1969.
- 48) Jerlov, N. G., "Optical Oceanography", Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 49) Keith, S., "Ocean Science", John Wiley, New York, 1983.
- 50) Lawrence, H. K., "Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants", Ann. Arbor Science, 1981.
- 51) Lovegrove, T., In "Some Contemporary Studies in Marine Science", (H. BARNES, ed.), George Allen and Unwin, London, 1970.
- 52) Lozano, C. F., "Oceanografía, biología y pesca", Madrid, 1983.
- 53) Mamer, O. I., "Temperature-Salinity Analysis of World Ocean Waters", Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 54) March, J., "Advanced Organic Chemistry", Third Edition, John Wiley and Sons, 1985.
- 55) McIlhenny, W. F. y Zeitoun, M. A., "Chemical Engineering", Part 1, pp. 81-86, Nov. 3, 1966 y Part 2, pp. 251-256, November 17, 1969.
- 56) Newman, G. y Pierson, W. J. Jr., "Principles of Physical Oceanography", Prentice-Hall, New Jersey, 1966.
- 57) Raymont, J. E., "Plankton and Productivity in the Oceans", Oxford, GR. Britain, 1983.
- 58) Riley, J. P. y Chester, R., "Introduction to Marine Chemistry", Academic Press London and New York, 1971.
- 59) Riley, J. P. y Segar, D., "J. Marine Biol. Ass.", U. K., 50, 713, 1970.
- 60) Riley, J. P. y Taylor, D., "Anal. Chim. Acta", 46, 307, 1969.
- 61) Rosales, H. y M. T. L., "Manual de Laboratorio de Oceanografía Química", UNAM, Control de Ciencias del Mar y Limnología, México, 1980.
- 62) Ross, D. A., "Opportunities and uses of the Ocean", New York, 1980.
- 63) Rumohr, J.; Walger E. y Zeitzchel B., "Seawater Sediment Interaction in coastal Water", Berlin, 1987.
- 64) Schwoerbel, J., "Handbook of Limnology", New York, 1987.
- 65) Scientific American, "Ocean Science", Vol. I y II, San Fransisco, Cal., 1977.
- 66) Seley, R. C., "Ancient Sedimentary Environments and their sub-surface Diagnosis", London, 1985.
- 67) Smayda, T. J., "Oceanogr. Marine Biol. Ann. Rev.", 8, 353, 1970.
- 68) Shepard, F. P., "Submarina Geology", Harper Brothers, New York, 1967.

- 69) Society for under water technology and held in London"Advances in under water technology,ocean science and offshore engineering, London,1988.
- 70) Spiegler,K.S.,"Principles of Desalination",Academic Press,1966.
- 71) Sverdrup,H.U.,Johnson,M.W.y Fleming,R.H.,"The Oceans,their Physics,Chemistry and General Biology", Prentice-Hall,1942.
- 72) Thurman,H.V.,"Introductory Oceanography",Columbus,Ohio,1985.
- 73) Tresler,D.K.y Lemon,J.M.,"Marine Products of Commerce",Reinhold Publishing Corp.,New York,1951.
- 74) Turekian,K.K.,"Los Oceanos",Barcelona,Omega,1974.
- 75) UNESCO,"International Oceanographic Tables",National Institute of Oceanography,Wormley,England,1966.
- 76) Vaccaro,R.F.,"Chemical Oceanography",(J.P.Riley and Skirrow, eds.),Vol.1 Academic Press,London,1965.
- 77) Varley, A.,"Ocean Research Index",British Isles,1976.
- 78) Vazquez,G.F.,"Estudio de las propiedades fisicoquímicas de agua de mar hipersalinas originadas por la evaporación natural y ambientes controlados,México,1981 (Tesis).
- 79) Viqueras,G.M.,"Actividades Portuarias",Dirección General de Ciencia y T ecnología del Mar",México,1983.
- 80) Warner,S.y Morgan,J.J.,"Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters",New York, John Wiley and Sons,1981.
- 81) Warner,S.,"Aquatic surface chemistry:chemical processes at the particle-water interface",New York,John Wiley,1987.
- 82) Whitfiel,M.y Jagner D.,"Marine Electrochemistry: A Practical Introduction",John Wiley and Sons,LTD.,1981.
- 83) Wiegel,R.L.,"Oceanographical Engineering",Prentice-Hall,1964.