



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO  
COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES  
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES  
Y DE POSGRADO

03065

CENTRO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA  
ESPECIALIZACIÓN, MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS DEL MAR

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE AGUAS DE MAR HI-  
PERSALINAS ORIGINADAS POR EVAPORACIÓN NATURAL  
Y AMBIENTES CONTROLADOS

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR  
(OCEANOGRAFÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A

Q. FELIPE VAZQUEZ GUTIERREZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A LUZ MARIA

CON TODO MI AMOR

A MIS PADRES

CON CARINO Y RESPETO

A MIS HERMANOS:

PARA QUE CONTINUEMOS

UNIDOS, A PESAR DE

CUALQUIER TORMENTA

A MIS FAMILIARES

Y AMIGOS

Y A TODA LA GENTE QUE  
DA SU AMISTAD DESINTE  
RESADAMENTE

## C O N T E N I D O

1. INTRODUCCION
2. ANTECEDENTES
3. MATERIALES Y METODOS
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES
5. CONCLUSIONES
6. AGRADECIMIENTOS
7. LITERATURA CITADA

## INTRODUCCION

Uno de los parámetros más importantes para caracterizar el agua de mar, es el contenido de sales disueltas. Sin embargo desde el punto de vista analítico determinar el contenido de sales en el agua es poco práctico, debido a ésto se han desarrollado métodos alternativos que fuesen rápidos y precisos, surgiendo así el concepto de clorinidad en el que se determina el contenido de halogenos presentes en el agua de mar y por medio de una ecuación desarrollada empíricamente se calcula a partir de la clorinidad la salinidad. A la salinidad para su cálculo, se le asocia con determinaciones fisicoquímicas, tales como: clorinidad, conductividad, densidad, velocidad del sonido, etc. De esta manera se han logrado para el caso del agua de mar, relaciones entre los parámetros antes citados y la salinidad.

Cuando se trata de aplicar las relaciones derivadas para el agua de mar a aguas hipersalinas, se encuentran discrepancias, tanto en cuerpos de aguas naturales hipersalinas, como en muestras de agua de mar evaporadas artificialmente, dado que a salinidades mayores a 80 ‰ comienza la precipitación de sales, principalmente  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ . Sin embargo en sistemas naturales existen procesos físicos, químicos y biológicos, que afectan la composición original del sistema y de esta manera alte-

ran el proceso de concentración, acelerando o retardando la precipitación de las sales disueltas.

El objetivo de este trabajo, es comparar el comportamiento fisicoquímico de un sistema de agua de mar evaporada artificialmente hasta salinidades de aproximadamente 290 ‰, con un sistema natural que sufre el mismo proceso, pero que se ve afectado por procesos geoquímicos y biológicos.



## ANTECEDENTES

El contenido total de sales de agua de mar se trató de utilizar, para caracterizarla, introduciéndose el concepto de salinidad siendo originalmente definida como la masa expresada en gramos de la materia inorgánica disuelta en un kilogramo de agua de mar, después de que todos los bromuros y yoduros han sido reemplazados con una cantidad equivalente de cloruros y todos los carbonatos se han convertido en óxidos (Forch et al., 1902). Debido a la dificultad para determinar la salinidad por evaporación o sequedad (ya que se pierde HCl, CO<sub>2</sub> y otros volátiles), la salinidad actualmente es determinada por métodos indirectos tales como medidas de clorinidad, medidas de densidad, medidas de velocidad del sonido, medidas de conductividad, etc.

El constituyente original seleccionado para el cálculo de la salinidad del agua de mar fue el contenido de halógenos, el cual fue originalmente definido como el equivalente de cloruros de la concentración total de haluros en partes por mil (en peso) por titulación con una solución valorada de AgNO<sub>3</sub> (Forch et al., 1902).

La primera relación entre clorinidad y salinidad de nueve muestras de agua de mar, fue propuesta por (Knudsen, 1901):

$$S (^\circ/oo) = 0.030 + 1.8050 (Cl (^\circ/oo)) \dots\dots(1)$$

en donde se usaron dos muestras de agua oceánica y los restantes fueron del Mar del Norte y del Mar Báltico.

Como consecuencia de que el concepto de clorinidad fué definido en 1902 (Forch et al., 1902) y durante el período posterior los pesos atómicos de los elementos fueron modificados: Jacob sen y Knudsen (1940) redefinieron el concepto de clorinidad; haciéndolo independiente de los pesos atómicos, como: "La clorinidad es la masa en gramos de plata pura, necesaria para precipitar los halógenos presentes en 328.5233 g de agua de mar". Esto es  $Cl (^\circ/oo) = 0.3285233 \cdot Ag (^\circ/oo)$ , donde  $Ag (^\circ/oo)$  son los gramos de plata por kilogramo de agua de mar. De tal manera que en 1969 los pesos atómicos nos dan la siguiente relación:

$$\frac{\text{Peso Atómico Cl}}{\text{Peso Atómico Ag}} = \frac{35.453}{107.866} = 0.328670$$

la clorinidad verdadera ó clorinidad equivalente es igual a  $0.328670/0.3285233 = 1.00045$  veces la clorinidad  $Cl (^\circ/oo)$ .

Bein, et al., (1935) investigaron extensamente la relación de Knudsen entre salinidad y clorinidad. Sus resultados se aproximaron en  $\pm 20$  ppm con respecto a los presentados en las tablas hidrográficas de Knudsen (1901).

Morris y Riley (1964) determinaron la salinidad por evapora-

ción, conductividad y clorinidad de un número de muestras oceánicas. Estos autores encontraron que la ecuación (1), se desvía de sus datos un promedio de  $\pm 0.015$  ‰.

El incremento en el uso de métodos conductimétricos para la determinación de la salinidad en el agua de mar, ha tenido un papel relevante en la nueva definición de clorinidad en términos de conductividad eléctrica. Esta definición está basada en un estudio amplio de relaciones clorinidad-conductividad de muestras de agua de mar provenientes de todos los océanos. Cox, et al., (1967) encontraron que la clorinidad está relacionada con la conductividad por el siguiente polinomio de quinto grado:

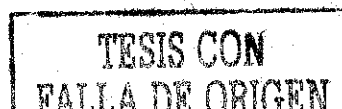
$$Cl(\text{‰}) = a + b R_{15} + cR_{15}^2 + dR_{15}^3 + eR_{15}^4 + fR_{15}^5 \dots (2)$$

en donde los coeficientes son empíricos y  $R_{15}$  es la relación de conductividad a 15°C de la muestra, utilizando como standard agua de mar con una clorinidad de 19.379 ‰.

La relación clorinidad-salinidad, ha sido redefinida por UNESCO (1966), como:

$$S(\text{‰}) = 1.80655 Cl (\text{‰}) \dots (3)$$

Esta nueva expresión da resultados idénticos, con respecto a los obtenidos aplicando la ecuación (1), para agua de mar con salinidad hasta 35 ‰. Al sustituir la ecuación (3) en la



relación (2) se tiene la siguiente expresión:

$$S(^{\circ}/_{\infty}) = 0.08996 + 28.29720 R_{15} + 12.80832 R_{15}^2 + 10.67869 R_{15}^3 + 5.98624 R_{15}^4 - 1.32311 R_{15}^5 \dots\dots\dots (4)$$

si las medidas se hacen a otra temperatura diferente de 15°C, entonces R<sub>15</sub> puede ser determinado por la ecuación (Cox, et al., 1967):

$$R_{15} = R_t + 10^{-5} R_t (R_t - 1) \cdot (t - 15^{\circ}\text{C}) \cdot [96.7 - 72.0 R_t + 37.3 R_t^2 - (0.63 + 0.21 R_t^2) \cdot (t - 15^{\circ}\text{C})] \dots\dots\dots (5)$$

La salinidad de una solución de agua de mar determinada por conductividad usando la ecuación (4), no está de acuerdo con los valores obtenidos al hacer una dilución por peso o al evaporar lentamente un estándar de agua de mar. El motivo de esta diferencia para valores bajos de salinidad es similar a la causa de la intercepción 0.03 en la ecuación (1) y a 0.08996 en la ecuación (4). Para los valores altos de salinidad la diferencia es debida a que Cox et al., (1967) utilizaron agua del Mar Rojo la cual tiene una composición un poco diferente a el agua de mar normal.

Millero, et al., (1976) determinaron la relación de conductividad para muestras evaporadas y diluidas (en peso), de agua de mar estándar. Estos autores encontraron que los resultados corregidos a R<sub>15</sub> pueden ser relacionados por la siguiente expresión:

$$S(^{\circ}/\text{oo}) = 27.25861 R_{15} + 19.06186 R_{15}^2 - 27.23835 R_{15}^3 + 27.09961 R_{15}^4 - 14.19791 R_{15}^5 + 3.01619 R_{15}^6 \dots (6)$$

(Desviación estándar  $\pm 0.003$   $^{\circ}/\text{oo}$ ). Las salinidades determinadas por esta ecuación están de acuerdo ( $\pm 0.003$   $^{\circ}/\text{oo}$ ) con los trabajos de Brown y Allentoft (1966), pero difieren significativamente con los determinados por la expresión (4). Para intervalos de salinidad entre 30 y 40  $^{\circ}/\text{oo}$ , las diferencias son mayores de  $\pm 0.008$   $^{\circ}/\text{oo}$ . La causa de esta diferencia está relacionada con el agua usada para diluir las muestras. Las muestras de salinidades bajas usadas por Cox et al., (1967) fueron tomadas del Mar Báltico; mientras que las muestras de salinidad alta fueron tomadas del Mar Rojo. La composición relativa de estos cuerpos de agua es diferente (Lyman y Fleming, 1940; Wilson, 1975), motivando que la conductividad sea diferente en las muestras diluidas (en peso) y en las muestras evaporadas.

En base a las relaciones de Na/Cl ( $^{\circ}/\text{oo}$ ) y Mg/Cl ( $^{\circ}/\text{oo}$ ) obtenidos por Carpenter y Manella (1973), los gramos totales de sal marina ( $g_t$ ), para un kilogramo de agua de mar están relacionados con la clorinidad por:

$$g_t = 1.815367 \text{ Cl } (^{\circ}/\text{oo}) \dots (7)$$

con una desviación estándar de  $\pm 0.01$ , y una desviación máxima de 0.022 en S ( $^{\circ}/\text{oo}$ ).

Para agua de mar con salinidad de 35 ‰ la clorinidad, adquiere un valor de 19.374 ‰ en base a la ecuación (1). Los sólidos totales obtenidos de la ecuación (7) son 35.1709 g Kg<sup>-1</sup>.

Al combinar las ecuaciones (3) y (7), los gramos totales de sal por kilogramo de agua de mar están dados por la ecuación:

$$g_t = 1.004880 \cdot S \text{ (‰)} \dots\dots\dots (8)$$

Los sólidos totales obtenidos de la ecuación (8), para agua de mar con salinidad de 35 ‰ son 35.1708 g Kg<sup>-1</sup>. Representando una desviación de 0.0001 g Kg<sup>-1</sup>, respecto al dato obtenido de la ecuación (7).

Para un gran número de cálculos oceanográficos es necesario conocer el valor de la densidad del agua de mar en función de la temperatura, presión y salinidad. Los primeros cálculos utilizando la densidad, a 1.013 x 10<sup>5</sup> Pa\*, estaban basados en los datos de Knudsen et al., (1902), las cuales tienen una precisión de ± 3 ppm, estas relaciones fueron determinadas para 24 muestras de agua de mar a diferentes temperaturas comprendidas entre 0 y 30°C y salinidades desde 5 hasta 40 ‰, para muestras del Mar Báltico y del Mar del Norte, por lo tanto no eran representativos de todos los océanos.

Thompson y Wirth (1931), midieron la densidad a 0°C de 36 mues

---

\* 1 atm = 1.013 x 10<sup>5</sup> Pa (Pascales)

tras de agua de mar, provenientes de diferentes océanos, encontrando valores más altos que los reportados por Knudsen (1901), aproximadamente 20 ppm.

Cox et al. (1970) determinaron la densidad de 15 muestras de agua de mar para salinidades entre 9 y 41 ‰ de 0 a 25°C, con una precisión de  $\pm 8$  ppm. Solo 5 muestras fueron de agua oceánica, Océanos Pacífico y Atlántico; las restantes se colectaron en los mares Mediterráneo, Báltico, Mar Rojo y mezclas del Mar Rojo y Mar Báltico. Estos autores observaron que las densidades reportadas en las tablas de Knudsen para salinidades de 35 ‰ son menores en 6 ppm para la temperatura de 0 a 25°C (las cuales quedan dentro de la precisión del método usado).

Kremling (1972) determinó la densidad de 9 muestras de agua de mar para salinidades entre 15 y 39 ‰ a seis temperaturas en el rango de 0 a 25°C, con una precisión de 3 ppm. La diferencia entre los datos obtenidos por Kremling (1972) y Cox, et al., (1970) fue de 8 ppm; los resultados obtenidos por Kremling (1972) también demuestran que los datos de las tablas de Knudsen son  $\pm 13$  ppm más bajos que los obtenidos por Kremling.

Millero y Lepple (1973) midieron la densidad del agua de mar estándar y obtuvieron resultados que varían en 10 ppm con los de las tablas de Knudsen.

Millero et al., (1976) han determinado la densidad relativa (d-do) de soluciones de agua de mar estándar, diluidas y evaporadas a  $1.013 \times 10^5$  Pa de presión en un intervalo de salinidades entre 0.5 y 40 ‰ y en un intervalo de temperaturas de 0 a 40°C. Encontrando que la densidad está asociada a la salinidad, por la ecuación:

$$d = d_0 + A S(^{\circ}/_{\text{oo}}) + B (S(^{\circ}/_{\text{oo}}))^{3/2} + C (S(^{\circ}/_{\text{oo}}))^2 \dots\dots(9)$$

(desviación estándar  $\pm 3.3$  ppm), donde  $d_0$  es la densidad del agua (Kell, 1975),  $S(^{\circ}/_{\text{oo}})$  es la salinidad en partes por mil y A, B y C son parámetros dependientes de la temperatura.

A salinidades del orden de 35 ‰, los resultados de densidad que se obtienen están dentro de una desviación de  $\pm 8.7$  ppm, comparados con los de Knudsen, et al., (1902),  $\pm 13$  ppm con los de Thompson y Wirth (1931),  $\pm 5.7$  ppm con los de Cox, et al., (1970),  $\pm 9.8$  ppm con los de Kremling (1972) y  $\pm 4.7$  ppm con los de Fofonoff y Bryden (1975).

Las relaciones descritas anteriormente, al ser aplicadas a muestras de agua con características hipersalinas sufren una desviación considerable. Esto se debe principalmente a que las relaciones antes mencionadas, se han obtenido con respecto al agua de mar con un intervalo de salinidad de 0 a 41 ‰.

Millero et al., (1979) encontraron una relación de S:Cl igual



a 1.6823 para aguas hipersalinas de Orca Basin en el Golfo de México. Brewer et al., (1965) hallaron una relación de S:Cl igual a 1.6424 para aguas hipersalinas del Mar Rojo (Swallow y Crease, 1965). Estudios más recientes efectuados por Fernández et al., (1981) siguiendo el proceso de evaporación en una laguna costera la cual presenta valores para la relación S:Cl igual a  $1.808 \pm 0.008$  para clorinidades entre  $24.84 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$  y  $36.46 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$  y S:Cl igual a  $1.784 \pm 0.006$  para un rango de clorinidades entre  $45.99 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$  a  $104.33 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ .

## MATERIALES Y METODOS

La muestra de agua utilizada en este estudio se colectó en la zona costera de la Laguna de Apozahualco en el estado de Guerrero (Fig. 4). Esta muestra se filtró a través de filtros Millipore de  $0.45 \mu\text{m}$  y se transportó al laboratorio de Química Marina del Centro de Ciencias del Mar y Limnología de la U.N.A.M.

El proceso de evaporación se realizó en el laboratorio en un baño maría a una temperatura constante de  $30^{\circ}\text{C}$ . Durante el proceso de evaporación se tomaron 16 muestras a diferentes periodos de tiempo. Las 11 primeras muestras se tomaron a intervalos regulares de 7 días y las cinco restantes cada 20 días.

### DETERMINACION DE SOLIDOS TOTALES ( $S_{\text{EVAP}}$ )

El método seguido para la determinación de sólidos totales, es el recomendado por Morris y Riley (1964). 0.1 a 0.2 g de fluoruro de sodio se pesaron, en un crisol de porcelana de  $25 \text{ cm}^3$ . Inmediatamente el crisol se colocó en una mufla y se calentó a  $650^{\circ}\text{C}$ . Después de 20 minutos se sacó el crisol, se dejó enfriar al vacío y se pesó, esta operación se repitió hasta obtener un peso constante (variación de  $\pm 0.0002 \text{ g}$ ). Una vez a peso constante se adicionaron  $10 \text{ cm}^3$  de agua de mar evaporada y nuevamente se peso el crisol. El agua fue evaporada bajo la acción de rayos infrarrojos hasta un volumen de  $2 \text{ cm}^3$ , al lle-

gar a este volumen el crisol se enfrió lentamente y se adicionaron 10 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico. Se continuó la evaporación bajo el haz de rayos infrarojos, hasta sequedad. El crisol se pasó a una mufla donde se llevó a 650°C durante 20 minutos, al final de este período el crisol se llevó a un desecador de vacío y se mantuvo durante 30 minutos, pesando finalmente.

La fórmula usada en el cálculo de S<sub>EVAP</sub> fue:

$$S_{EVAP} = \frac{\text{PESO AL VACIO DE LA SAL EN g.}}{\text{PESO AL VACIO DE LA MUESTRA EN g.}} \times 1000.$$

Cada muestra se analizó por triplicado.

#### DETERMINACION DE SALINIDAD POR MEDICION DE LA RELACION DE CONDUCTIVIDAD

Las muestras se diluyeron en peso a una salinidad de aproximadamente 35 ‰.

Se usó un salinómetro de Inducción Beckman (Modelo RS-7B), calibrando con agua de mar estándar de Copenhague. Los valores de relación de conductividad obtenidos fueron corregidos a 15°C, mediante la ecuación propuesta por Cox et al., (1967):

$$R_{15} = R_t + 10^{-5} R_t (R_t - 1) (t - 15^\circ\text{C}) \cdot [96.7 - 72.0 R_t + 37.3 R_t^2 - (0.63 + 0.21 R_t^2) \cdot (t - 15^\circ\text{C})]$$

y las salinidades fueron determinadas en función de la rela-

ción desarrollada por Millero et al., (1976) (Ecuación 6).

#### DETERMINACION DE LA DENSIDAD

Las determinaciones de densidad de las muestras de agua evaporadas fueron realizadas a una temperatura de 25°C, usando un densímetro de flujo vibracional (Picker, et al., 1974). El densímetro fue calibrado con agua destilada y agua de mar estándar, usando la ecuación de estado de Millero, et al., (1976). Los valores de densidades se determinaron con una precisión de  $\pm$  20 ppm. La exactitud, sin embargo no puede ser mayor de  $\pm$  100 ppm debido a errores de viscosidad del densitómetro en soluciones salinas concentradas.

#### DETERMINACION DE CLORINIDAD

La clorinidad de las muestras diluidas en peso, se determinó mediante titulación con solución de nitrato de plata valorada (Strickland y Parsons, 1972), usando como indicador dicromato de potasio.

La solución de nitrato de plata fue valorada con: agua de mar estándar de Copenhague, solución patrón de cloruro de sodio y una solución de tiocianato de amonio (Bradstreet, 1944).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

La determinación de salinidad en aguas con salinidades superiores a la del agua de mar, puede hacerse al medir un constituyente conservativo como por ejemplo el ión cloruro. También es posible determinar la salinidad al medir la conductividad y la densidad de muestras de estas aguas diluidas en peso, usando la ecuación para el agua de mar estándar de Millero et al., (1979).

Los resultados de  $S_{EVAP}$  (‰) y Cl (‰) obtenidos se presentan en la tabla 1. En donde se observa que la relación S:Cl, muestra valores de 1.8064 a 1.6342, lo cual también fue observado en aguas de Orca Basin por Millero et al., (1979) y en la Laguna de Apozahuilco (de agua evaporada) por Fernández et al. (1981).

Las muestras fueron diluidas en peso para determinar su relación de conductividad, estos resultados se dan en la Tabla 2. También se determinó en las muestras originales la densidad a 25°C y los resultados se presentan en la Tabla 3.

Los valores de salinidad determinados por conductividad ( $S_{COND}$ ) son más altos que los obtenidos gravimétricamente en un promedio de  $2.70 \pm 2.66$  ‰. (Tabla 4). Los valores de  $S_{COND}$  son más altos debido a que la conductividad de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$

en agua de mar es mayor que la de los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{=}$ . También podemos indicar que la movilidad de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  es mayor que la de los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{=}$ , debido a que forman iones menos hidratados (Millero, et al., 1979).

Las relaciones de  $S_{EVAP}$ : Cl 1.8064 a 1.6342 y  $S_{COND}$ : Cl 1.8115 a 1.6863 resultaron ser diferentes a la relación entre la salinidad y la clorinidad del agua de mar, cuyo valor promedio según Millero (1974), es de 1.814, debido al hecho de que los sistemas hipersalinos están formados por la evaporación del agua de mar y hay pérdidas en la concentración de algunos iones como,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  y  $SO_4^{=}$ , al precipitarse como  $CaCO_3$  y  $CaSO_4$  (Borchet, 1965). La pérdida inicial de  $0.1 \text{ g Kg}^{-1}$  de sales a una Cl ( $^{\circ}/\text{oo}$ ) = 24.8 es equivalente a una pérdida de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol Kg}^{-1}$  de  $CaSO_4$ . La pérdida de  $1.25 \text{ g Kg}^{-1}$  de sales cerca de Cl ( $^{\circ}/\text{oo}$ ) = 50.0 es equivalente a una pérdida de  $9 \times 10^{-3} \text{ mol Kg}^{-1}$  de  $CaSO_4$ . (Fernández, et al., 1981). Esto contrasta con los cambios en la composición que ocurren en Orca Basin (Shokes et al., 1977) y en el Mar Rojo (Brewer, et al., 1965).

Con el objeto de comparar los datos obtenidos por evaporación gradual de agua de mar, efectuada en el laboratorio, con un sistema natural (Laguna de Apozahualco, Fernández et al., 1981), se obtuvo una gráfica de la relación  $(d-d_0) 10^3 / (Cl^{\circ}/\text{oo})^{1/2}$  en función de  $(Cl^{\circ}/\text{oo})^{1/2}$  (Fig. 1). En esta figura se observa que para clorinidades inferiores a  $46^{\circ}/\text{oo}$  las dos líneas pre-

sentan una pequeña diferencia en su relación de pendiente, lo cual indica que los dos sistemas siguen el mismo comportamiento independientemente del método usado para evaporar el agua de mar. También se observa que a salinidades mayores de 80 ‰, las dos rectas sufren una separación apreciable; las muestras analizadas tuvieron un valor de Cl ‰ y  $(d-d_0)$  mayor al sistema evaporado en forma natural. Esto se debe posiblemente a que en sistemas naturales ocurren fenómenos de adsorción, desorción y precipitación (Millero, et al., 1979; Fernández et al., 1981), que están influenciados por los cambios bruscos de temperatura lo cual hace que existan más interacciones iónicas causando la asociación de los iones individuales. (Garrels y Christ, 1965). Lo anterior se observa con el ión cloruro. Lo descrito anteriormente se ve reforzado cuando se relaciona  $(d-d_0) 10^3 / (S_{GRAV} \text{ ‰})^{1/2}$  en función de  $(S_{GRAV} \text{ ‰})^{1/2}$ ; en donde se puede observar claramente que los datos obtenidos en los dos casos, siguen el mismo comportamiento (Fig. 2).

Las densidades relativas de las muestras con salinidades de 35 ‰ a 283 ‰ fueron medidas a 25°C. (Tabla 3). Se hizo una correlación entre la densidad relativa  $(1000 (d-d_0))$ , en donde d es la densidad del agua a 25°C y la raíz cuadrada de la clorinidad en volumen ( $Cl_v = Cl \text{ ‰} \times d$ ), en base a lo hecho para agua de mar por Millero (1974). Los datos se representan en la Figura 3, en la cual se ve que estos datos pueden

ser dos líneas rectas en donde el cambio de pendiente corresponde a la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  del sistema, aproximadamente a 46 ‰ de clorinidad (Fernández et al., 1981). Para definir que los datos son dos comportamientos lineales diferentes y no una función cuadrática, se calcularon las varianzas para cada caso obteniéndose  $\sigma_1 = 0.037$  y  $\sigma_2 = 0.015$  para las dos líneas rectas y  $\sigma_3 = 0.038$  para la ecuación de segundo grado. Dado que en ambos casos la  $\sigma_3$  es mayor que  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  la línea recta puede ser usada para representar tal correlación.

Se calculó además la relación entre la  $S_{\text{EVAP}}$  (‰), con la densidad a 25°C y se obtuvo la expresión:

$$(d-d_0) 10^3 = A \cdot S_{\text{EVAP}} + B \cdot S_{\text{EVAP}}^{3/2} + C \cdot S_{\text{EVAP}}^2 \dots (10)$$

en donde  $S_{\text{EVAP}}$ , es la salinidad determinada gravimétricamente y expresada en  $\text{g Kg}^{-1}$ . Los coeficientes A, B y C presentan un valor de:

$$A = 0.787780$$

$$B = -8.336 \times 10^3$$

$$C = 4.86 \times 10^{-4}$$

Los valores calculados de  $(d-d_0) 10^3$  mediante la ecuación (10), son comparados con los valores medidos experimentalmente a 25°C, en la Tabla 3. La comparación entre las densidades medidas y calculadas, muestran una desviación estándar de  $\pm 2.0757 \text{ g cm}^{-3}$ ; observándose una máxima desviación de  $5.75 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ .



También es interesante hacer notar que las densidades relativas calculadas a partir de la ecuación de estado del agua de mar de Millero, et al., (1976), tienen una gran aproximación con los valores medidos  $\pm 2.0673 \text{ g cm}^{-3}$ , en un intervalo de salinidad de 20 a 80 ‰, antes de la precipitación del  $\text{CaSO}_4$ . Esto indica que se pueden calcular a partir de la salinidad las densidades en agua de mar evaporadas hasta salinidades de 80 ‰, usando la ecuación de estado del agua de mar, propuesta por Millero et al., (1976). Esta estimación fue también observada en la Laguna de Apozahualco, en donde las densidades relativas, calculadas a partir de la ecuación de estado del agua de mar presentan una desviación estándar de  $\pm 200 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$  a una clorinidad de 46 ‰, con las densidades medidas experimentalmente (Fernández et al., 1981).

Los datos de densidad medidas a 25°C fueron comparados con los datos de densidad calculados a partir de la fórmula de densidad propuesta para la Laguna de Apozahualco (Tabla 3) (Fernández et al., 1981). Aquí se observa una desviación estándar de  $\pm 2.4836$ , comparada con  $\pm 2.0757$  (obtenida a partir de los datos experimentales), esta diferencia tal vez se debe a que la fórmula de densidad obtenida para la Laguna de Apozahualco se obtuvo con datos de clorinidad hasta 104 ‰. Mientras que al evaporar agua de mar en el laboratorio se llegó a una clorinidad de 174 ‰. La compresión completa de este comportamiento

requiere del estudio de la composición iónica de las muestras de agua de mar evaporadas en el laboratorio, así como del estudio de otros sistemas hipersalinos.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se encontró una relación  $S_{EVAP} : Cl$  que toma valores de 1.8064 a 1.6342, lo cual también se ha observado en sistemas naturales con alta salinidad; se obtuvieron valores de  $S_{COND}$  más altos que los de  $S_{EVAP}$  en un promedio de  $2.70 + 2.66$  ‰, ésto también se ha observado en sistemas naturales. También se obtuvo una relación lineal entre  $(d-d_0)$  con la  $Cl$  ‰ y  $(d-d_0)$  con la  $S_{GRAV}$  ‰ para sistemas evaporados artificialmente y para un sistema evaporado en forma natural (Laguna de Apozahualco). Una desviación estándar de  $\pm 2.0757$   $g\ cm^{-3}$  entre las densidades medidas y las calculadas fue obtenida y una desviación de  $\pm 2.4836$   $g\ cm^{-3}$ , cuando se compararon los datos de densidad medida con los datos calculados mediante la fórmula de densidad propuesta para la Laguna de Apozahualco. Los estudios realizados anteriormente no muestran una diferencia grande, entre un sistema de agua de mar evaporada artificialmente y un sistema natural que sufre el mismo proceso, debido a lo cual creo necesario un posterior estudio de la composición iónica del sistema de agua de mar evaporada artificial-

requiere del estudio de la composición iónica de las muestras de agua de mar evaporadas en el laboratorio, así como del estudio de otros sistemas hipersalinos.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se encontró una relación  $S_{EVAP} : Cl$  que toma valores de 1.8064 a 1.6342, lo cual también se ha observado en sistemas naturales con alta salinidad; se obtuvieron valores de  $S_{COND}$  más altos que los de  $S_{EVAP}$  en un promedio de  $2.70 + 2.66$  ‰, ésto también se ha observado en sistemas naturales. También se obtuvo una relación lineal entre  $(d-d_0)$  con la  $Cl$  ‰ y  $(d-d_0)$  con la  $S_{GRAV}$  ‰ para sistemas evaporados artificialmente y para un sistema evaporado en forma natural (Laguna de Apozahualco). Una desviación estándar de  $\pm 2.0757$   $g\ cm^{-3}$  entre las densidades medidas y las calculadas fue obtenida y una desviación de  $\pm 2.4836$   $g\ cm^{-3}$ , cuando se compararon los datos de densidad medida con los datos calculados mediante la fórmula de densidad propuesta para la Laguna de Apozahualco. Los estudios realizados anteriormente no muestran una diferencia grande, entre un sistema de agua de mar evaporada artificialmente y un sistema natural que sufre el mismo proceso, debido a lo cual creo necesario un posterior estudio de la composición iónica del sistema de agua de mar evaporada artificial-

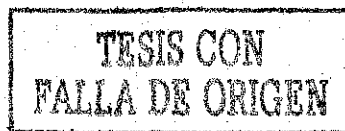
mente.

### AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a las siguientes personas, la ayuda prestada, en la realización del presente trabajo.

M. en C. Hugo Fernández por dirigir el presente trabajo, así como por sus consejos y enseñanza; Dr. E. Mandelli por la revisión, crítica y comentarios; Dr. Gerardo Green por su cooperación personal y revisión; M. en C. Mario Gutiérrez por sus sugerencias y revisión; M. en C. Leticia Rosales por los comentarios y revisión a este trabajo; Dr. A. Laguarda, Director del Centro de Ciencias del Mar y Limnología, U.N.A.M.

En forma particular al Q. David Díaz y al Q.F.B. Héctor Alexander, por su colaboración en el muestreo.

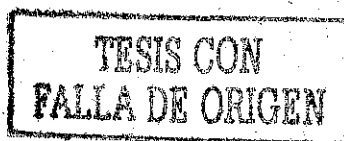


## LITERATURA CITADA

- BEIN, W., H. G. KIRSEKORM and L. MOLLER, 1935. Konstantenbestimmungen des Meerwassers und Ergebnisse über Wasserkörper. Veröffentl. Inst. Meeresk., Univ. Berlin, N. F. S. A., Geog. Naturwiss., H. 28: 1-40.
- BORCHER, H., 1965. Principles of oceanic salt deposition and metamorphism, in Chemical Oceanography, Vol. 2 (Riley, J. P. and G. Skirrow, eds.) Academic Press, London, 205-276.
- BRADSTREET, R. B., 1944. The Standardization of Volumetric Solutions 2nd Edition. Chemical Publishing Co., Inc. New York.
- BREWER, P. G., J. P. RILEY and CULKIN, F., 1965. The chemical composition of the hot salt water from the bottom of the Red Sea. Deep-Sea Res., 12: 497-503.
- BROWN, N. L. and B. ALLETOFT, 1966. Salinity, conductivity and temperature relationships of seawater and over the range 0-50 P.P.T. Final report March 1-Prepared for U. S. Office of Naval Research. Contract NONR 4290 (00) M. J. O. No. 2003 Bissett-Berman.
- CARPENTER, J. H. and M. E. MANELLA, 1973. Magnesium to

- chlorinity ratios in seawater. J. Geophys. Res., 78: 3621-3626.
- COX, R. A., F. CULKIN and J. P. RILEY, 1967. The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural seawater. Deep Sea Res., 14: 203-220.
- COX, R. A., M. J. McCARTNEY and F. CULKIN, 1970. The specific gravity/salinity/temperature relationship in natural seawater. Deep Sea Res., 17: 679-689.
- FERNANDEZ, H., F. VAZQUEZ and F. J. MILLERO, 1981. The density and composition of Mexican Lagoon hypersaline waters. Limnol. Oceanogr., 26: en prensa.
- FOFONOFF, N. P. and H. L. BRYDEN, 1975. Specific gravity and density of seawater atmospheric pressure. J. Mar. Res., 33: 69-82.
- FORCH, C., M. KNUDSEN and S. P. L. SØRENSEN, 1902. D. Kgl. Danske Videnske, Solske Skrifter, 6, Rackke, Naturvidenske og mathem. 12 1.
- GARRELS, R. M. and CHRIST L. CH., 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper and Row. Editors. New York.
- JACOBSEN, R. B. and KNUDSEN, M., 1940. Assoc. Ocean. Phys. Publ. Sci. 7.

- KELL, G. S., 1975. Density, thermal expansibility and compressibility of liquid water from 0 to 150°C; corrections and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. J. Chem. Eng. Data, 20: 97-105.
- KNUDSEN, M., 1901. Hydrographical Tables. G. E.C. Gad. Copenhagen.
- KNUDSEN, M., C. FORCH and S. P. L. SORENSEN, 1902. Berichte uber die Konstantenbestimmungen zur anstellung der Hydrographischen Tabellen. Kgl. Danske Videnskab. Selskabs, Skifter, Naturvidenskab math, Afdel. 12, 1: 1-151.
- KREMLING, K., 1972. Comparasion of specific gravity in natural seawater from hidrographic tables and measurements by a new density instrument. Deep Sea Res., 19: 377-383.
- LYMAN, J. and R. H. FLEMING, 1940. Composition of seawater. J. Mar. Res., 3: 134-146.
- MILLERO, F. J. and F. K. LEPPLE, 1973. The density and expansibility of artificial seawater solution from 0 to 40°C and 0 to 21 ‰ chlorinity. Mar. Chem., 1: 89-104.



- MILLERO, F. J., 1974. Seawater as a multicomponent electrolyte solution, p. 3-80, In E. D. Goldberg (ed.), The Sea, V. 5, Wiley.
- MILLERO, F. J., A. GONZALEZ and G. K. WARD, 1976. The density of seawater solutions at one atmosphere as a function of temperature and salinity. J. Mar. Res. 34: 61-93.
- MILLERO, F. J., A. LO SURDO, P. CHETIRKIN and N. L. GUINASSO, Jr., 1979. The density and speed of sound of Orca Basin waters. Limnol. Oceanogr., 24: 218-225.
- MORRIS, A. W. and J. P. RILEY, 1964. The direct gravimetric determination of the salinity of seawater. Deep-Sea Res., 11: 899-904.
- PICKER, P., E. TREMBLAY and C. JOLICOEUR, 1974. A high-precision digital readout flow densimeter for liquids. J. Soln. Chem. 3: 377-384.
- SHOKES, R. F., P. K. TRABANT, B. J. PRESLEY and D. F. REID, 1977. Anoxic hypersaline basin in the Northern Gulf of Mexico. Science, 196: 1443-1446.
- STRICKLAND, J. D. and T. R. PARSONS, 1960. A manual of seawater analysis. Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



- SWALLOW J. C. and J. CREASE, 1965. Hot salty water at the bottom of the Red Sea. Nature, 205: 165-166.
- THOMPSON, T. G. and H. E. WIRTH, 1931. The specific gravity of seawater at zero degrees in relation to chlorinity. J. Cons. Perma Int. Explor. Mer., 6: 232-240.
- UNESCO, 1966. Second report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards. UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci., No. 4, 9 pp. (MIMEOGRAPHED).
- WILSON, T. R. S., 1975. Salinity and the major elements of seawater, in: Chemical Oceanography, 2nd Edition, Vol. 1, J. P. Riley and G. Skirrow, Editors, Academic Press, New York.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## T A B L A - 1

SALINIDAD POR EVAPORACION Y CLORINIDAD DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR  
EVAPORADAS ARTIFICIALMENTE

Muestra	SEVAP (‰)	Cl (‰)	S:Cl
1	34.99 ± 0.02	19.37 ± 0.03	1.8064
1	36.46 ± 0.04	20.19 ± 0.02	1.8058
2	41.94 ± 0.03	23.53 ± 0.03	1.7824
3	49.97 ± 0.05	28.20 ± 0.03	1.7720
4	52.78 ± 0.06	29.94 ± 0.02	1.7629
5	56.81 ± 0.05	32.27 ± 0.04	1.7605
6	59.93 ± 0.03	34.18 ± 0.02	1.7534
7	62.78 ± 0.04	35.83 ± 0.03	1.7522
8	65.36 ± 0.04	37.40 ± 0.06	1.7476
9	74.66 ± 0.02	42.91 ± 0.05	1.7399
10	80.74 ± 0.01	46.56 ± 0.03	1.7341
11	81.02 ± 0.06	46.76 ± 0.04	1.7327
12	82.40 ± 0.01	47.89 ± 0.03	1.7206
13	99.54 ± 0.2	57.95 ± 0.03	1.7176
14	144.54 ± 0.3	84.56 ± 0.03	1.7093
15	190.14 ± 0.2	111.48 ± 0.03	1.7056
16	283.62 ± 0.2	173.55 ± 0.05	1.6342

CONDUCTIVIDAD Y SCOND. PARA MUESTRAS DE AGUA DE MAR EVAPORADAS ARTIFICIALMENTE, DILUIDAS  
EN PESO

28

Muestra	R <sub>24</sub>	R <sub>15</sub>	S o/oo	f <sub>w</sub>	S cond	S:Cl
i	0.7000	0.69912	23.23	1.5103	35.0809	1.8115
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	1.10060	1.10114	38.9945	1.3657	53.2560	1.7790
5	0.94317	0.94291	32.7742	1.7475	57.2740	1.7749
6	0.97224	0.97211	33.9100	1.7832	60.4700	1.7693
7	1.06747	1.06782	37.6714	1.7057	64.2546	1.7933
8	1.01295	1.01301	35.5102	1.8845	66.9186	1.7890
9	0.98728	0.98722	34.4999	2.2114	76.2931	1.7779
10	0.94587	0.94562	32.8793	2.5097	82.5172	1.7723
11	1.04053	1.04074	36.6012	2.2680	83.0126	1.7754
12	0.97820	0.97810	34.1437	2.4881	84.9529	1.7739
13	1.06358	1.06391	37.5166	2.7529	103.2794	1.7821
14	1.15789	1.15880	41.3010	3.6090	149.0559	1.7627
15	1.24771	1.24928	44.9665	4.4043	198.0460	1.7765
16	0.94642	0.94617	32.9007	8.8954	292.6649	1.6863

DENSIDAD RELATIVA DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR EVAPORADAS ARTIFICIALMENTE, A 25°C. (d-do)10<sup>3</sup>

29

Muestra	Experimental	Calculada <sup>c</sup>	$\Delta$	Calculada <sup>a</sup>	$\Delta$	Calculada <sup>b</sup>	$\Delta$	Salinidad o/oo
i	26.9569	26.4341	0.53	26.2920	0.66	26.3190	0.64	34.99
1	27.6251	27.5333	0.09	27.4050	0.22	27.4240	0.20	36.46
2	31.3125	31.6302	-0.32	31.5648	-0.25	31.5469	-0.23	41.94
3	38.6136	37.6343	0.97	37.6926	0.92	37.6016	1.01	49.97
4	38.7075	39.7365	-1.03	39.8466	-1.14	39.7246	-1.02	52.78
5	41.0463	42.7529	-1.71	42.9448	-1.90	42.7736	-1.73	56.81
6	43.5414	45.0897	-1.55	45.3509	-1.81	45.1377	-1.60	59.93
7	47.9703	47.2257	0.75	47.5547	0.42	47.3000	0.67	62.78
8	52.8138	49.1607	-3.33	49.5547	3.26	49.2599	3.55	65.36
9	56.1524	56.1471	0.05	56.8037	-0.65	56.345	-0.19	74.66
10	60.8071	60.7259	0.08	61.5774	-0.77	60.995	-0.19	80.74
11	61.0337	60.9370	0.09	61.7979	-0.76	61.2096	-0.18	81.02
12	59.3009	61.9777	-2.68	62.8857	-3.58	62.2672	-2.97	82.40
13	75.1075	74.9525	0.16	76.5194	-1.41	75.4709	-0.36	99.54
14	107.6669	109.5334	-1.86	113.4643	-5.80	110.7860	-3.12	144.54
15	151.2566	145.5031	5.75	152.7070	-1.45	147.6347	3.62	190.14
16	219.7615	222.7077	-2.95	239.1864	-19.43	226.8597	-7.10	283.62

a - Ecuación de estado del agua de mar. (Millero, et al., 1976).

b - Ecuación de la Laguna de Apozahualco. (Fernández et al., 1981).

c - Ecuación obtenida de las muestras evaporadas artificialmente.

## T A B L A - 4

COMPARACION DE SEVAP Y S<sub>COND</sub> DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR EVAPORADAS  
ARTIFICIALMENTE

Muestra	SEVAP	S <sub>COND.</sub>	Δ
1	34.99	35.08	-0.09
1	36.46	-	-
2	41.94	-	-
3	49.97	-	-
4	52.78	53.26	-0.48
5	56.81	57.27	-0.46
6	59.93	60.47	-0.54
7	62.78	64.25	-1.47
8	65.36	66.92	-1.56
9	74.66	76.29	-1.93
10	80.74	82.52	-1.78
11	81.02	83.01	-1.99
12	82.40	84.95	-2.55
13	99.54	103.28	-3.74
14	144.54	149.06	-4.52
15	190.14	198.05	-7.91
16	283.62	292.66	-9.04

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Comparación de los valores de  $(d-d_0)/(Cl^0/100)^{1/2}$  de la Laguna de Apozahualco y muestras evaporadas, en función de la  $(Cl^0/100)^{1/2}$ .
- Figura 2. Comparación de los valores de  $(d-d_0)/(S^0/100)^{1/2}_{GRAV}$  de la Laguna de Apozahualco y muestras evaporadas, en función de la  $(S^0/100)^{1/2}_{GRAV}$ .
- Figura 3. Valores de  $(d-d_0)/C/v$  versus  $(Cl_v)^{1/2}$  para muestras evaporadas.
- Figura 4. Localización de la Laguna de Apozahualco. ( $16^{\circ}35'N$  y  $98^{\circ}50' 0$ ).

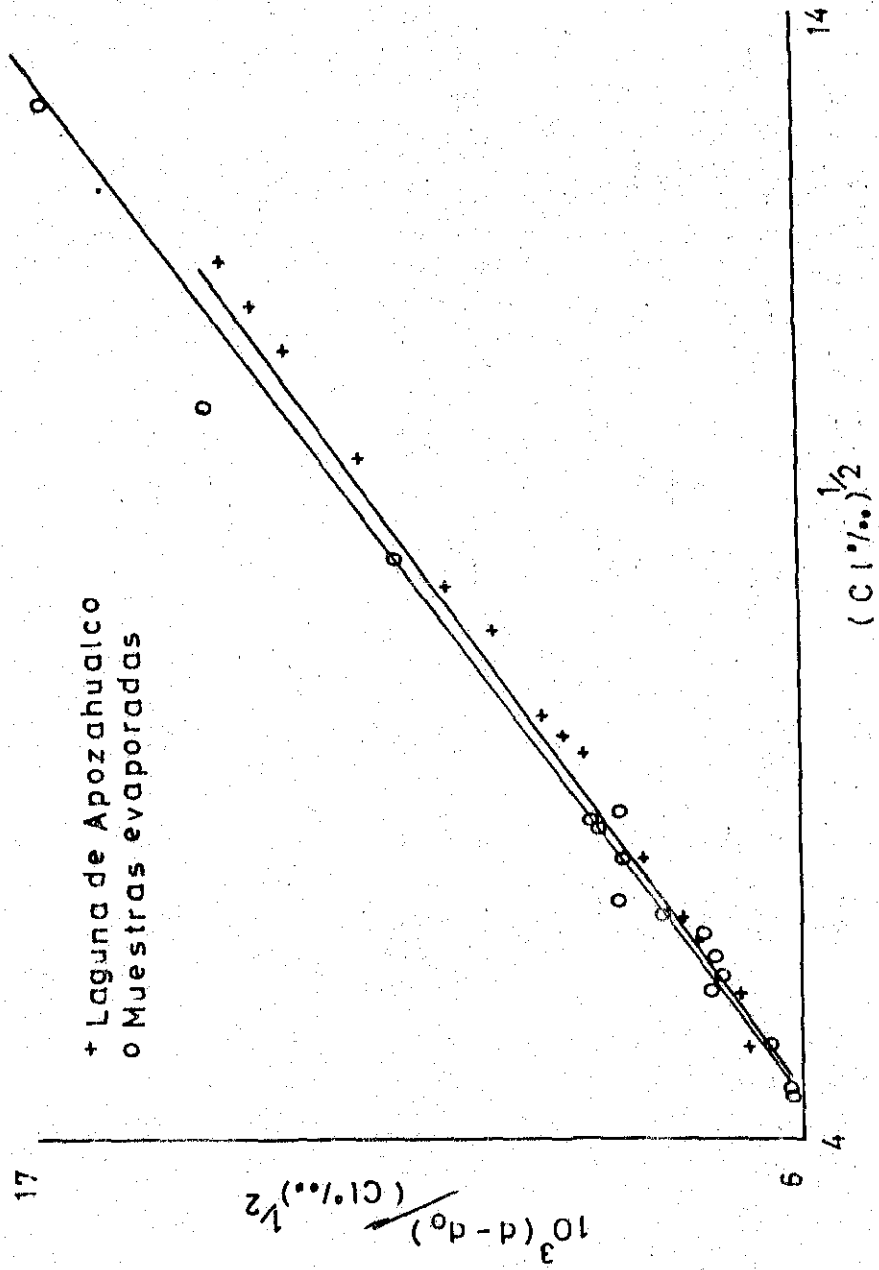


Figura 1

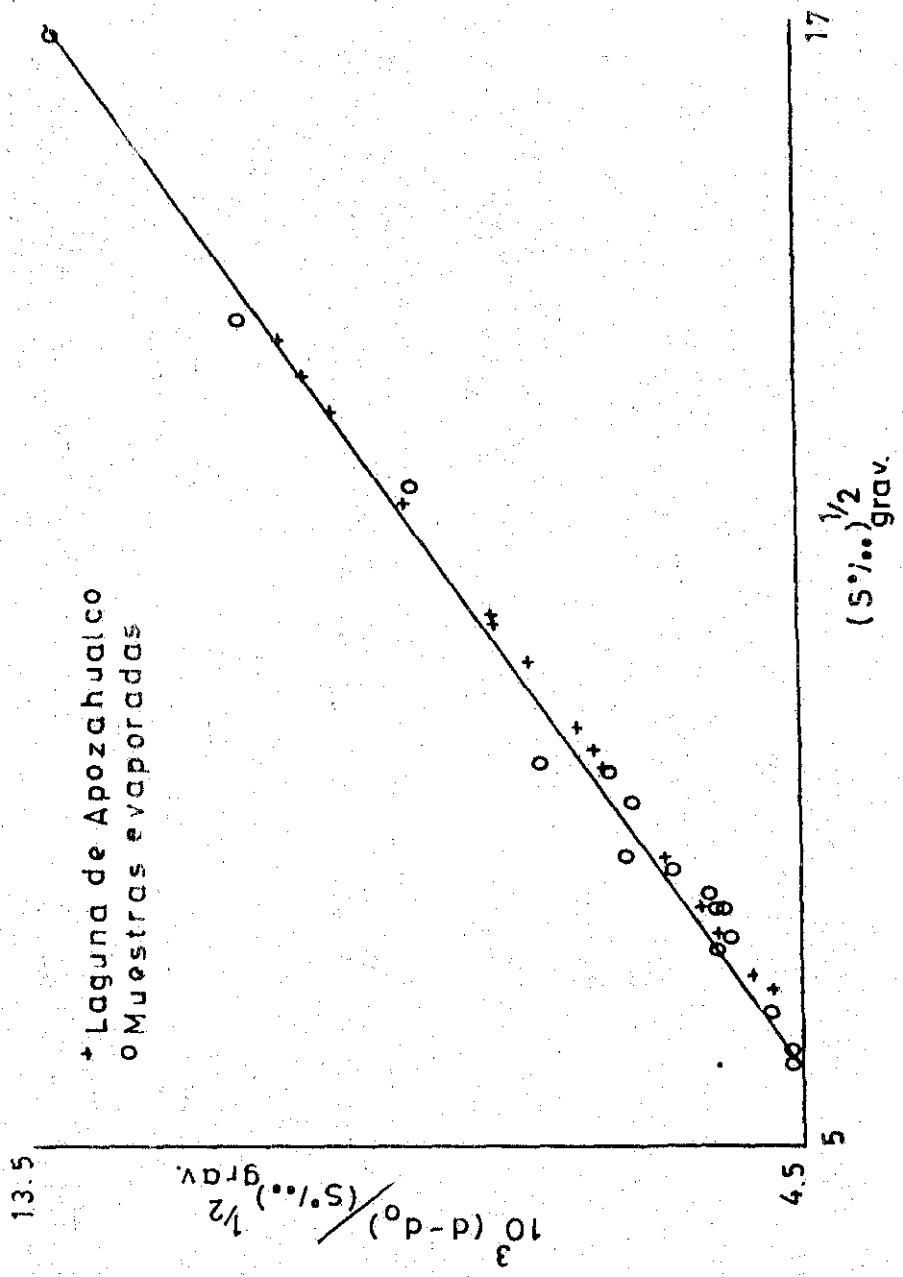


Figura 2



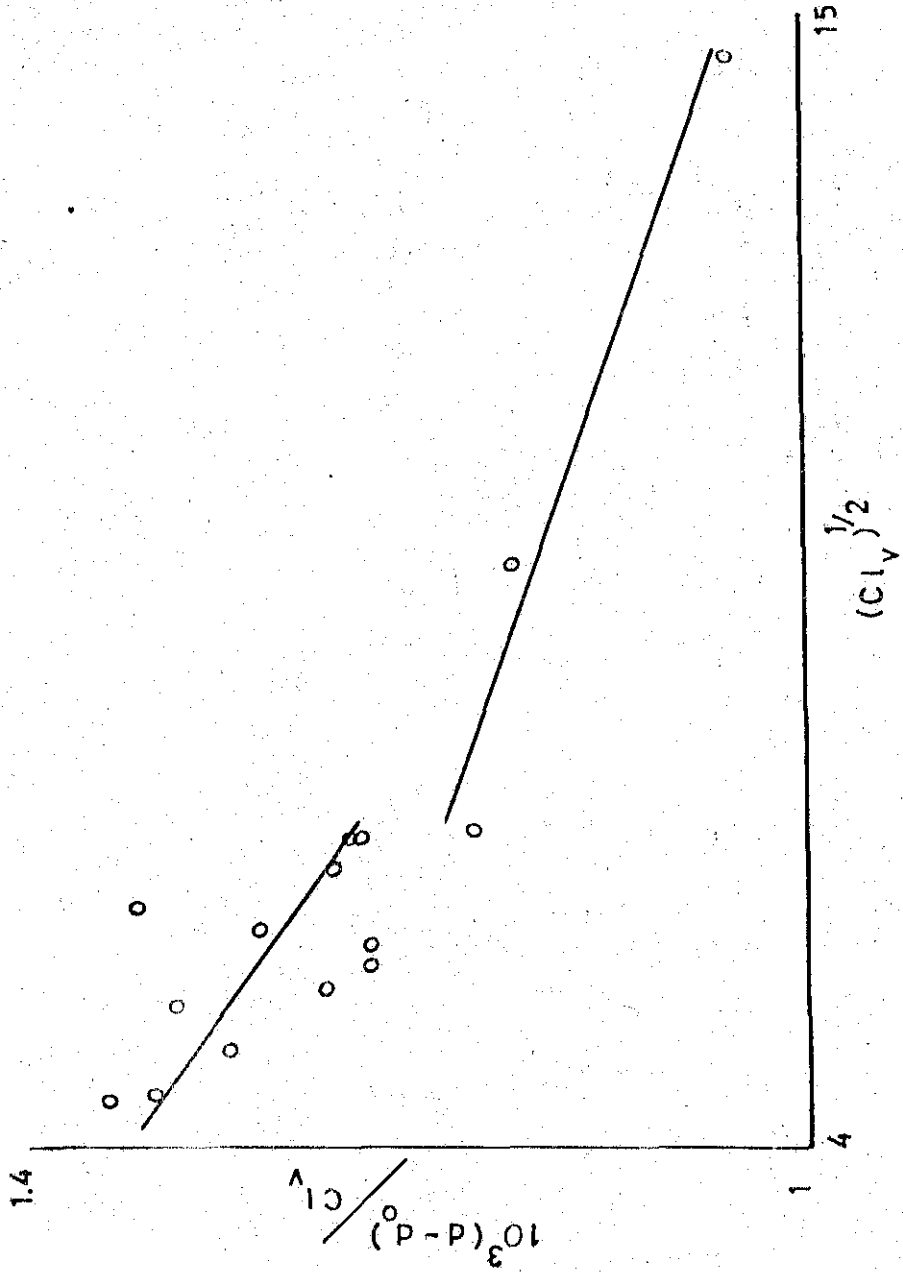


Figura 3

LAGUNA DE  
APOZAHUALCO

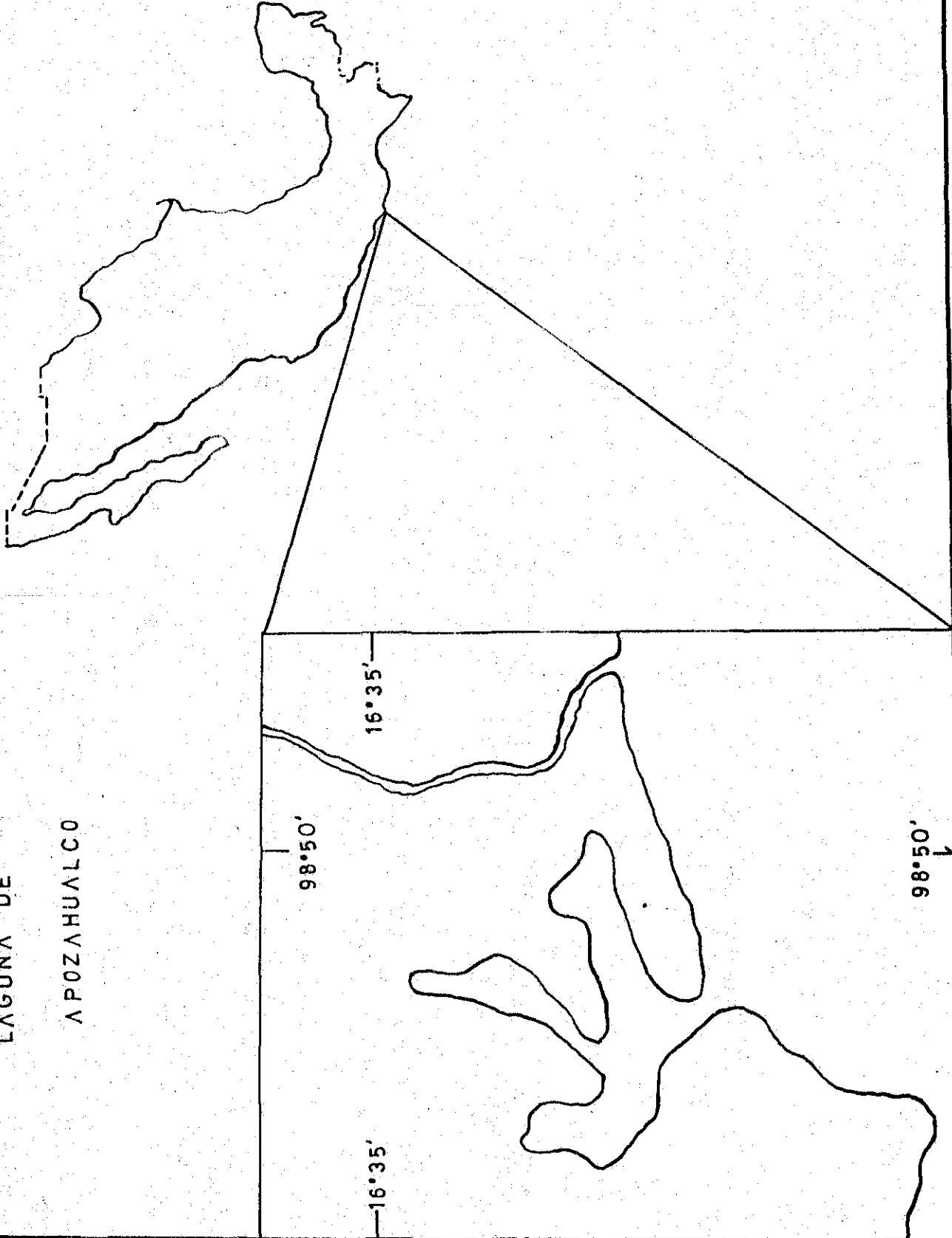


Figura 4