



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**El Sistema del CO₂ en la Sonda de Campeche
2005**

T E S I S

Que para obtener el Grado de

QUÍMICA FARMACÉUTICA - BIÓLOGA

P R E S E N T A

SANDRA ARCELIA LEZAMA RAMÍREZ



México, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente	Prof. Rodolfo Torres Barrera
Vocal	Prof. Humberto Rangel Dávalos
Secretario	Prof. Felipe Vázquez Gutiérrez
1er. Suplente	Prof. Alfonso Durán Moreno
2do. Suplente	Prof. José Agustín García Reynoso

Lugar donde se desarrolló este trabajo:

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM,
Laboratorio de Físicoquímica Marina.

Asesor del tema:

Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez

Firma

Sustentante:

Sandra Arcelia Lezama Ramírez

Firma

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química por darme las herramientas para ser Química Farmacéutica - Bióloga y ser mi "alma mater".

Al Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez por darme la oportunidad de participar en su laboratorio.

Al M.C. Héctor Alexander Valdés por brindarme su apoyo y su paciencia. Por enseñarme todo lo necesario para realizar este trabajo.

Al Q. Jannú Casanova pues a pesar de conocerle poco tiempo este trabajo tiene mucho de él además de ser un excelente compañero.

Dedicatorias

A mis padres por amarme y darme la libertad de decidir.

A Abraham quien es mi corazón.

A Sofía, Nata y Jenny de quienes he recibido siempre cariño.

A Katy, Elo y su mami por hacerme sentir parte de su familia,
brindándome su apoyo y cariño sin condiciones.

A Citla con quien he pasado tantas aventuras y locuras.

A Pao mi amiga durante tanto tiempo.

A Teodoro quien tiene parte de mí para bien o para mal, siendo el
obsequio más lindo que he llegado a tener.

A Robertico por ser mi amigo, pues siempre ha tenido tiempo para
escucharme.

Índice	Páginas
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Objetivo	3
Capítulo 3: Antecedentes	4
Capítulo 4: Área de estudio	8
Capítulo 5: Metodología	13
5.1 Equipos y materiales	13
5.2 Determinación de Alcalinidad	14
5.2.1 Calibración	15
5.2.1.1 Valoración del Ácido Clorhídrico	15
5.2.1.2 Volumen de la celda	16
5.3 Descripción del Software Auto Titration versión 1.0	17
5.4 Descripción del Software del co2sys_ver12	20
Capítulo 6: Resultados y Discusión	22
Distribución horizontal	23
Distribución vertical	27
Capítulo 7: Conclusiones	38
Capítulo 8: Bibliografía	39



Introducción

La atmósfera es un componente complejo de gases que envuelve al sistema de la Tierra así que interviene en muchos y distintos procesos que la atañen, además de que ayuda a predecir cambios climáticos. A lo largo del último siglo la concentración atmosférica del CO₂ ha sufrido un considerable aumento, especialmente en sus últimas décadas. Debido al uso indiscriminado de máquinas de vapor durante la revolución industrial (hacia 1751, cuando el escocés James Watt inventó la máquina de vapor) se ha incrementado de unas 280 partes por millón, de la mezcla de gases del aire, a unas 375 ppmv. Desde 1958 (Año Geofísico Internacional) se han llevado a cabo cuidadosas mediciones de las concentraciones de CO₂ atmosférico por Charles Dave Keeling, primero en el Instituto Scripps de Oceanografía de La Jolla, en California, y desde 1974 en el observatorio del volcán Mauna Loa, en Hawai, alejado de fuentes locales de contaminación, a no ser el propio volcán en sus episodios eruptivos (Martín, 1992).

Sin embargo, no hay que menospreciar a otros gases como el metano, óxido nitroso, freones y ozono, que provocan el efecto invernadero. Estos gases, tienden a absorber la radiación infrarroja emitida por la Tierra.

El bióxido de carbono es un componente básico de la vida, como parte del ciclo del carbono tiene una serie de intercambios entre la atmósfera, océano, sedimentos y seres vivos (Mann y Lazier, 1991). Buena parte del ciclo tiene lugar en el agua, donde enormes cantidades de organismos fotosintéticos lo fijan en moléculas orgánicas, mientras que otros lo liberan mediante la respiración. El bióxido de carbono liberado forma compuestos como los carbonatos. El equilibrio con los bicarbonatos disueltos en el agua de mar determinan la cantidad de CO₂ en la atmósfera, siendo la temperatura de las aguas superficiales un factor determinante, puesto que a temperaturas bajas se absorbe más CO₂. Por tanto, el



mar en su conjunto resulta ser a la larga un absorbente de CO₂ atmosférico y un emisor de oxígeno, aunque existen regiones donde el mar se desgasifica y emite más CO₂ del que absorbe. Riley y Chester (1989) afirman que para completar el equilibrio entre la atmósfera y el océano, se requeriría de 105 años, además de que dicho CO₂ podría reaccionar con el CaCO₃ del fondo del océano, causando un incremento en la alcalinidad.



OBJETIVO

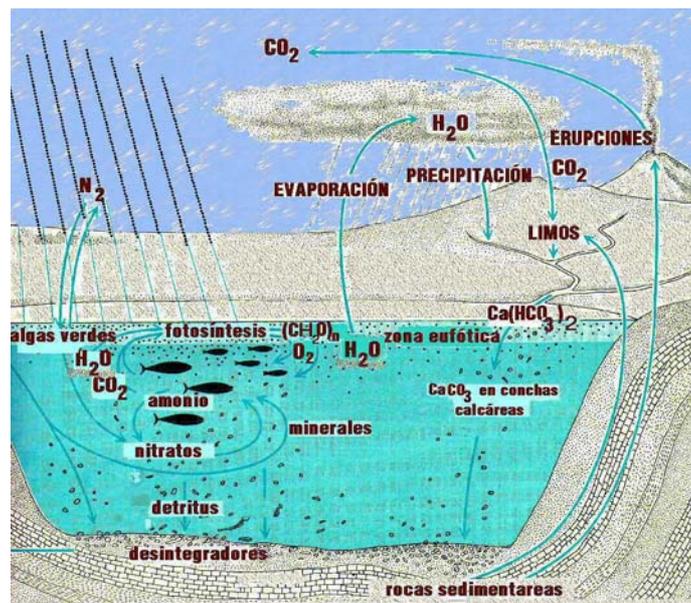
Conocer la saturación de carbono inorgánico (calcita y aragonita) en la Sonda de Campeche en el año 2005.



Antecedentes

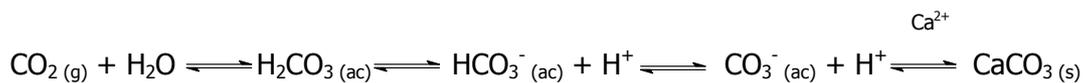
El agua de mar presenta una composición química con más de 75 elementos que han sido analizados, los cuales están presentes por diversos procesos biogeoquímicos, como la descomposición de la materia orgánica, polvo atmosférico y el aporte de agua tanto de lluvia como ríos, estuarios, glaciares entre otros. Los iones inorgánicos más abundantes son los siguientes: cloruro, sodio, sulfato, magnesio, calcio, potasio, bromuro, estroncio, boro, bicarbonato y fluoruro. Los principales gases de la atmósfera son el oxígeno, nitrógeno así como el bióxido de carbono. La solubilidad de éstos en el agua de mar está en función de la temperatura, salinidad y presión de tal manera que el intercambio de gas entre la fase atmósfera - agua en el mar es dinámica, cuando la presión parcial en ambos medios es la misma.

Las principales causas de los cambios *in situ* de la concentración del oxígeno disuelto y el bióxido de carbono son debidas a los procesos de fotosíntesis y respiración, siendo la fotosíntesis por el fitoplancton la predominante puesto que induce a la sobresaturación de oxígeno en las capas superficiales (Riley y Chester, 1989).





Una vez que el bióxido de carbono de la atmósfera alcanza el equilibrio en el agua de mar se establecen una serie de equilibrios que se pueden resumir en (Millero, 2006):



Al final de los procesos, parte del carbono precipita en forma de carbono orgánico fotosintético y como carbono inorgánico presente en las conchas de foraminíferos y cocolitofóridos. Éste carbonato de calcio en la naturaleza tiene dos formas cristalinas, calcita y aragonita, las cuales tienen diferentes solubilidades. El producto de solubilidad (K_{ps}') aparente para la calcita y la aragonita se define como (Riley y Chester, 1989):

$$K_{\text{cal}}' = [C_{\text{Ca Tot}} * C_{\text{CO}_3 \text{ Tot}}] \text{ calcita}$$

$$K_{\text{arg}}' = [C_{\text{Ca Tot}} * C_{\text{CO}_3 \text{ Tot}}] \text{ aragonita}$$

donde $C_{\text{Ca Tot}}$ y $C_{\text{CO}_3 \text{ Tot}}$ son la concentración total de los iones calcio y carbonato, y K_{ps}' está en función de la temperatura (°C), la presión (P) y la salinidad (S). En este caso el valor para K_{ps}' , según Ingle (1975), a temperatura de 25°C y 35% S es de $4.59 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 / (\text{kg}_{\text{H}_2\text{O de mar}})^2$, resultado de la expresión

$$\log (K_{ps}^p / K_{ps}^1) = [(48.8 - 0.53 T) (z - 10) / 10 + (- 5.88 * 10^{-3} + 1.845 * 10^{-4} T) (z - 10)^2 / 100] / 188.93 (T + 273.15)$$

en condiciones normales de presión, temperatura y salinidad *in situ*.

Los estados de saturación se dan por la proporción de solubilidad, Ω , que se definen como:



$$\Omega = [\text{CO}_3^{2-}] * [\text{Ca}^{2+}] / K_{ps}'$$

Así que valores de Omega <1 representan condiciones de insaturación, mientras que valores de Omega >1 representa condiciones de sobresaturación. La concentración de calcio, [Ca²⁺], se asume que es proporcional a la salinidad, y la concentración del carbonato, [CO₃²⁺], es calculado de bióxido de carbono total (CO₂ Tot), el pH, y los valores de las constantes de disociación, K₁ y K₂, para el ácido carbónico (Millero, 2006). De tal manera que el grado de saturación decrece con el incremento del bióxido de carbono disuelto, y el decrecimiento tanto de temperatura, el pH y la concentración del ión carbonato así como el efecto de la presión y la temperatura sobre las diversas constantes de equilibrio (Riley y Chester 1989).

De ahí la importancia del pH, que es influenciado por la acción buffer del ácido carbónico, asumiendo que el pH se determina con buffers de la escala NBS (Agencia Nacional de Estándares). Dicha escala se basa en la suposición de que la solución del buffer de ftalato hidrógeno de potasio tiene un valor de pH de 4 a 15°C; de tal manera que si E_s (buffer estándar) y E_x (solución desconocida) son los valores de E.M.F., quedará (Hansson, 1973):

$$\text{pH}_{(x)} - \text{pH}_{(s)} = \frac{E_x - E_s}{2.303 RT/ F}$$

De tal manera que se define como (Millero, 2006):

$$\text{pH}_{\text{NBS}} = -\log a_{\text{H}}$$

Cálculos de parámetros para el sistema de Bióxido de Carbono en el Agua de mar.



Los diferentes componentes del Sistema de CO₂ pueden ser caracterizados midiendo al menos dos de los siguientes parámetros: pH, alcalinidad total (A_T), CO₂ Tot y presión de CO₂ (P_{CO2}). Las ecuaciones que relacionan las especies que se refieren a la concentración de HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂^{*} = CO₂ + H₂CO₃ fueron dadas por Skirrow (1975). La manera clásica en que se determinan los componentes del Sistema de CO₂ es midiendo el pH y la A_T (Millero, 2006).

La alcalinidad es definida como la cantidad de iones hidrógeno en milimoles necesaria para neutralizar las bases débiles en 1 kg de agua de mar. Las principales contribuciones a la alcalinidad en agua de mar son de los iones carbonato, bicarbonato y borato, los cuales tienen valores de pKa mayores a 6, según Van Den Berg (1987). Denominándose como bases, según la teoría de Bronsted – Lowry, aquellos iones que son capaces de aceptar protones. De tal manera que la alcalinidad total (A_T), es la capacidad buffer de las aguas naturales, e igual a la suma de todas las cargas de los ácidos débiles en solución (Stumm y Morgan, 1995).

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \sum_i \text{B}^-$$

donde $\sum_i \text{B}^-$ representa otras bases en el agua de mar que pueden aceptar un protón (H₂PO₄²⁻, PO₄³⁻, etc.).

La alcalinidad por carbonatos del agua de mar (A_C), se define como:

$$A_C = A_T - [\text{B}(\text{OH})_4^-] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

Dado que en la alcalinidad del agua de mar solamente contribuyen los iones carbonato (Millero, 2006).



Área de estudio

La Sonda de Campeche forma parte de la plataforma continental al Noroeste de la Península de Yucatán, en el suroeste del Golfo de México (Fig. 4.1). Esta es una gran productora de hidrocarburos, generalmente, asociados a los domos salinos.

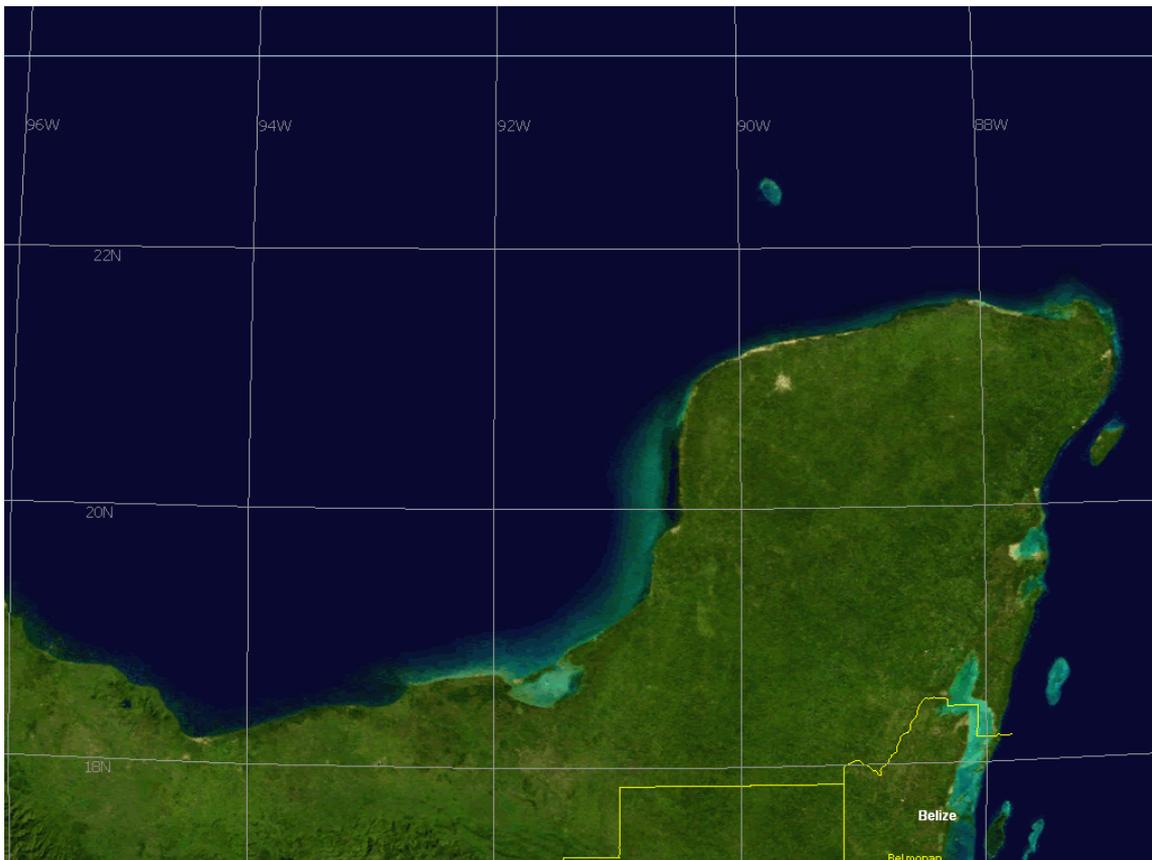


Figura 4.1. Ubicación general del área de estudio, campaña oceanográfica SGM-2005.

Se extiende en una área de aproximadamente 50,000 millas cuadradas, desde los 200 m hasta la línea de playa (PEP – UNAM, 2002). Se delimita por una poligonal que cubre la zona marina y costera enmarcada dentro de los puntos coordenados que se describen en la tabla 4.1. Tiene sus límites en tierra al Oeste en Punta Zapotitlán, Veracruz y al Este en Puerto Progreso, Yucatán, es decir, incluye en su totalidad los estados de Tabasco y Campeche.



Tabla 4.1. Coordenadas del área de estudio, campaña oceanográfica SGM-2005.

<i>23°20'00" Lat. Norte</i>	<i>87°00'00" Long. Oeste</i>
<i>18°12'00" Lat. Norte</i>	<i>87°00'00" Long. Oeste</i>
<i>23°20'00" Lat. Norte</i>	<i>96°00'00" Long. Oeste</i>
<i>18°12'00" Lat. Norte</i>	<i>96°00'00" Long. Oeste</i>

A través del Canal de Yucatán pasa hacia el Golfo de México un volumen de agua, que llega a superar los $40 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ (Sukhovey y Shapiro, 1980); (Gallegos y Victoria, 1995). Sin embargo, el Estrecho de La Florida, mucho más somero; no puede dar salida a un volumen tan grande. Por este motivo se producen flujos compensatorios en dirección al sur que a través del canal de Yucatán incorporan agua al Mar Caribe. Estos flujos aparecen hacia ambos extremos del canal, y el ubicado en las inmediaciones del extremo occidental de la isla de Cuba recibe la denominación de Contracorriente Cubana (Sukhovey y Shapiro, 1980).

El Golfo de México en su parte Oeste y Sur recibe la escorrentería de los ríos: Pánuco, Nautla, Papaloapan, Coatzacoalcos, Tonalá, Grijalva, Usumacinta, Champotón y Laguna de Términos.

Los ríos de mayor influencia que descargan sus aguas directa y permanentemente al sistema son: el río Usumacinta, con un escurrimiento anual de $10,026 \text{ Hm}^3$ y el río Grijalva con $5,312 \text{ Hm}^3$. Es por esto que la región ha estado afectada siempre por las cantidades y tipo de sedimento acarreados por estos dos sistemas fluviales.

El río San Pedro y San Pablo es un afluente del río Grijalva; ha formado un amplio sistema estuarino que incluye al río Palizada y a las lagunas situadas al Oeste de la Laguna de Términos. El río Tonalá nace en la Sierra Madre de Chiapas y su cuenca de captación es pequeña. El río Chumpán se origina en la llanura costera de Campeche, drena la porción occidental de la Península de Yucatán y vierte su



caudal en la Laguna de Términos, mientras que el río Candelaria fluye hacia el extremo oriental de la misma. Ambos le aportan materiales carbonatados de grano fino procedentes de las rocas y de los sedimentos marinos y costeros del Pleistoceno al Reciente.

Las condiciones y el comportamiento meteorológico de la zona se delimitan por tres patrones continuos, que se registran durante las temporadas de lluvias (mayo-septiembre), nortes (octubre-enero) y secas (febrero-abril).

La parte continental del área de estudio, se rige principalmente por climas cálidos subhúmedos, que presentan características particulares de subclasificación de donde se desprenden tres variantes; aquellos con lluvias en verano (Aw1(w)), clima cálido subhúmedo con mayor humedad (Aw2(w)) y cálido húmedo con abundantes lluvias en verano (Am(f)) (INE, 2002).

La evolución de la temperatura es predominantemente de ciclo anual, donde se registra un período cálido con temperaturas de promedio mensual superiores a 27°C, en los meses de abril a septiembre, siendo los más cálidos abril, mayo y junio con temperaturas promedio de 27°C y 30°C. En el mes de octubre comienza un descenso de la temperatura de 27°C a 24°C al mes de diciembre, donde se inician las temperaturas bajas y continúan hasta el mes de febrero con temperaturas de 22°C a 24°C, influenciadas principalmente por la presencia de Nortes que son acompañados de lluvias ocasionales. Así, la variación máxima anual de la temperatura superficial es de 5.5°C (PEMEX – UNAM, 2003).

La precipitación al igual que la temperatura es predominantemente de período anual, con lluvias de junio a noviembre, siendo los meses más lluviosos septiembre, octubre y principios de noviembre, con precipitaciones mayores a 250 mm. Durante los meses de noviembre a febrero la disminución esta asociada



directamente a la época de "nortes", con precipitaciones entre 100 a 200 mm, con transición a la temporada de secas que registra valores mínimos de febrero a mayo, por la ubicación del área se presentan tormentas, depresiones tropicales, y huracanes, estos fenómenos se presentan con mayor frecuencia en los meses de septiembre y octubre aumentando las precipitaciones con valores superiores a 500 mm.

Se distinguen dos sistemas de vientos dominantes. De octubre a febrero con vientos del Noroeste, éstos se forman por el movimiento de masas de aire frío y seco, provenientes de la porción continental de Estados Unidos y el sur de Canadá, que interaccionan con las masas de aire marítimo tropical propias del Golfo de México. Durante los meses de abril y mayo, los vientos tienden poco a poco a orientarse en dirección Norte-Sur; para los meses de junio a agosto, las trayectorias provienen del Sureste y para los meses septiembre y octubre, el viento del Norte tiende a alinearse en la dirección Este-Oeste.

Los huracanes aparecen en la Sonda de Campeche a partir de junio con ruta Norte-Noreste que afectan a Veracruz y Tamaulipas. También se originan huracanes en la región oriental del Mar Caribe a partir de julio especialmente entre agosto y octubre, presentan gran intensidad y largos recorridos y afectan frecuentemente a Yucatán y a la Florida.

Se tienen dos principales tipos de sedimentos en la zona (Bowma, 1971). Los sedimentos terrígenos que se depositan normalmente como limos, además se tiene un alto contenido de arenas pero que generalmente son testas de foraminíferos del tamaño de arenas; y los sedimentos carbonatados que se caracterizan por tener contenido de testas de foraminíferos, fragmentos de conchas, y arrecifes coralinos.



La zona del Banco de Campeche mantiene salinidades de 36.4-36.6, superiores a los del resto del Golfo y de la Corriente del Caribe. En la región central del Golfo de México la salinidad es de 36.0, mientras que del Canal de Yucatán hacia el Norte y Oeste se incrementa a 36.5.

Dentro de las especies químicas, consideradas como nutrientes nitrogenados para el medio marino, los más abundantes son los nitratos (entre 0.1-40.0 μM), nitritos y amonio (ambos entre no detectable y 3.0 μM). Bajo condiciones locales, estos últimos se pueden reportar en concentraciones mayores, pero en ambientes oxigenados, como lo constituye en su mayoría la capa superficial del Golfo de México existe un notable predominio de los nitratos, cuando tanto los nitritos como el amonio rara vez superan la cuota de 1.0 μM (PEP – UNAM, 2003). Los fosfatos así como los nitratos disueltos en el agua de mar, tienen una gran importancia sobre todo desde el punto de vista biológico, dado que son elementos indispensables para la síntesis orgánica en el mar y de ellos depende en buena medida la vida acuática. La mayoría de las concentraciones de fosfato en el Golfo de México se encuentran por debajo de 3.0 $\mu\text{mol/L}$ (Millero, 2006).



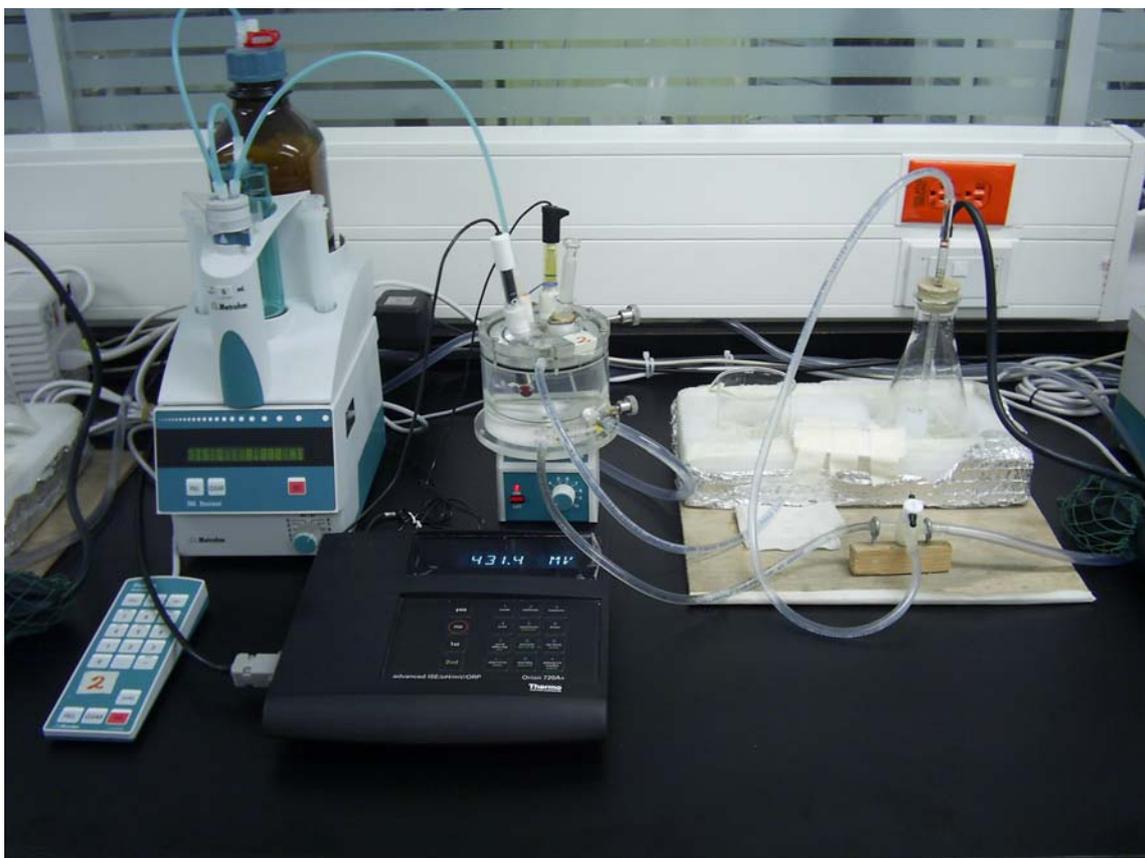
Parte Experimental

Durante el invierno del año 2005 se colectaron las muestras, con una Roseta directamente en botellas Niskin, a distintas profundidades (5, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 300, 500, 800, 1000) en la red de monitoreo establecida, éstas se almacenaron en frascos de polietileno de alta densidad de 1 L. Posteriormente fueron llevadas al Laboratorio de Físicoquímica del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México para su análisis.

5.1 Equipos y Materiales

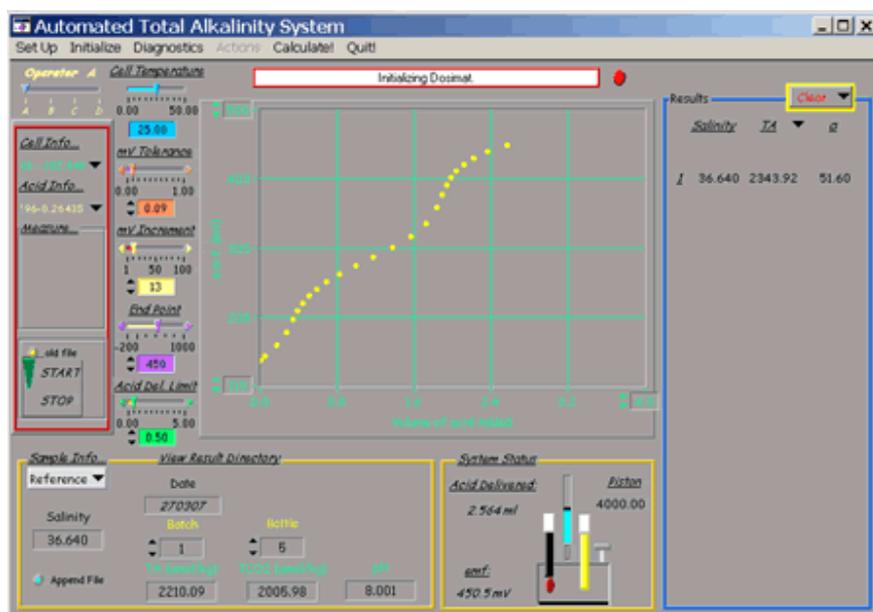
Equipo automatizado de alcalinidad que consta de:

- Software Auto Titration versión 1.0 copyright RSMAS, U of Miami, 2004.
- Dosificador Metrohm Dosimat 765
- Bureta digital de 5 mL
- Potenciómetro Thermo Orion 720A+
- Celda de acrílico herméticamente sellada
- Electrodo de referencia Ag/AgCl Orion Sure-Flow
- Electrodo indicador de pH Thermo Orion Ross
- Perilla
- Recirculador de agua Julabo F32
- Material de cristalería clase A
- Software co2sys_ver12
- Surfer versión 8



5.2 Determinación de Alcalinidad Total

Esta puede ser determinada directamente por una titulación con ácido, en la cual el punto final de ésta, equivaldrá al ambiente marino que tiene un pH inicial de aproximadamente 8.1 (25°C y S = 35), siendo calculado por el método de [Gran \(1952\)](#). Dado que se trata de un sistema básicamente compuesto por iones carbonato y bicarbonato, se obtendrán dos puntos de equivalencia, el primero corresponderá a la neutralización de los iones carbonato para ser transformados en iones bicarbonato y el segundo punto de equivalencia será la neutralización de los iones bicarbonato en ácido carbónico.



Para esto se necesita primeramente calibrar el equipo que se utilizará.

5.2.1 Calibración

5.2.1.1 Valoración del Ácido Clorhídrico HCl 0.25 N, NaCl 0.7 M

Para preparar 1 L, se pesan 40.91 g de NaCl que se colocan en un matraz aforado, se disuelve la sal, posteriormente se le añaden 21.1 mL de HCl grado reactivo y por último se afora con agua tipo I.

Para la solución estándar de Carbonato de Sodio (Na₂CO₃) 0.01 N se pesan con la mayor exactitud 0.2649 g de Na₂CO₃ y aforar a 500 mL.

Posteriormente en un frasco de polietileno con tapón de rosca se pesa aproximadamente 100 mL de la solución estándar de Na₂CO₃ 0.01 N, que se coloca en una celda de vidrio con tapa hermética utilizando un electrodo indicador de pH Thermo Orion Ross y otro de referencia Ag/AgCl Orion Sure-Flow. Se titula con la solución 0.25 N de HCl, usando una bureta de 5 mL con un dosificador Metrohm Dosimat 765, adicionando volúmenes de 0.05 en 0.05 mL, hasta llegar a un



volumen de 5 mL, y midiendo el potencial después de cada adición del ácido. El cálculo del volumen gastado de ácido se hace utilizando el método de la Segunda derivada.

5.2.1.2 Volumen de la celda

Se toma muestra de estándar de CO₂ certificado por los Laboratorios de Dickson que tienen una precisión de $\pm 1 \mu\text{mol/kg}$ para llenar la celda de acrílico herméticamente sellada donde van colocados los electrodos de referencia y de vidrio, y con una camisa para baño de agua, marca Julabo, a temperatura constante (25°C), teniendo la precaución de no dejar burbujas. Una vez hecho esto, se titula, con la bureta automática que tiene una precisión de 0.005 mL, con el ácido clorhídrico valorado que va siendo adicionado a través del cambio de potencial, leído en el Potenciómetro Thermo Orion 720A+. Los datos generados se meten a una hoja de cálculo donde por el método de Gran (1952) se obtiene la ordenada y la pendiente que se dividen, el resultado se multiplica por la concentración del ácido utilizado y teniendo el resultado se divide entre el valor de alcalinidad reportado durante la titulación; así el último resultado es el volumen de celda.

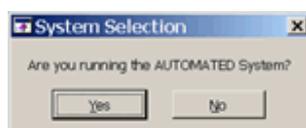
Antes de iniciar a titular una muestra es indispensable alimentar datos al programa, Software Auto titration, como son la concentración del ácido, la salinidad, carpeta a donde irán los valores generados así como verificar si el programa reconoce tanto al dosificador como al potenciómetro, de otra forma no correrá la muestra.

C. Descripción del Software Auto Titration versión 1.0 copyright RSMAS, U of Miami, 2004.

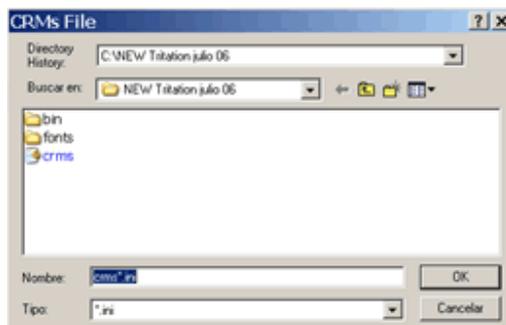
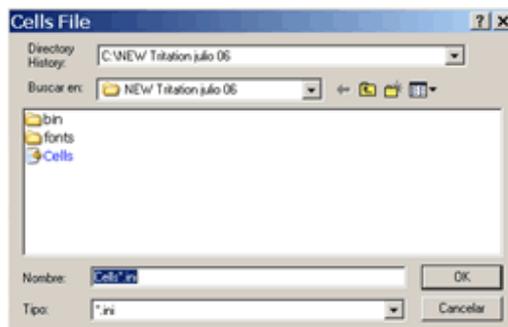
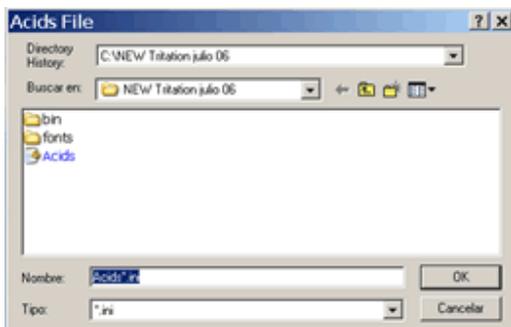


Es un programa que determina de manera automatizada la alcalinidad total en agua de mar mediante el método de Gran, el cual es un método potenciométrico por tanto lo único que tiene que verificarse una vez abriendo el programa es:

Primeramente se enciende el equipo, se entra al programa Auto titration y se selecciona en este NO.

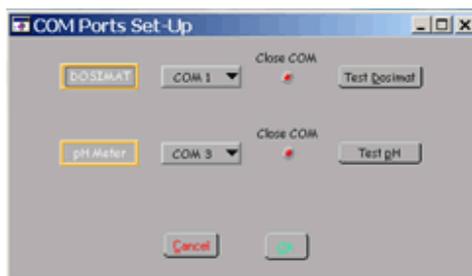


Se abren ventanas donde aparecen ácidos, celdas y por último crms, los cuales se abren.

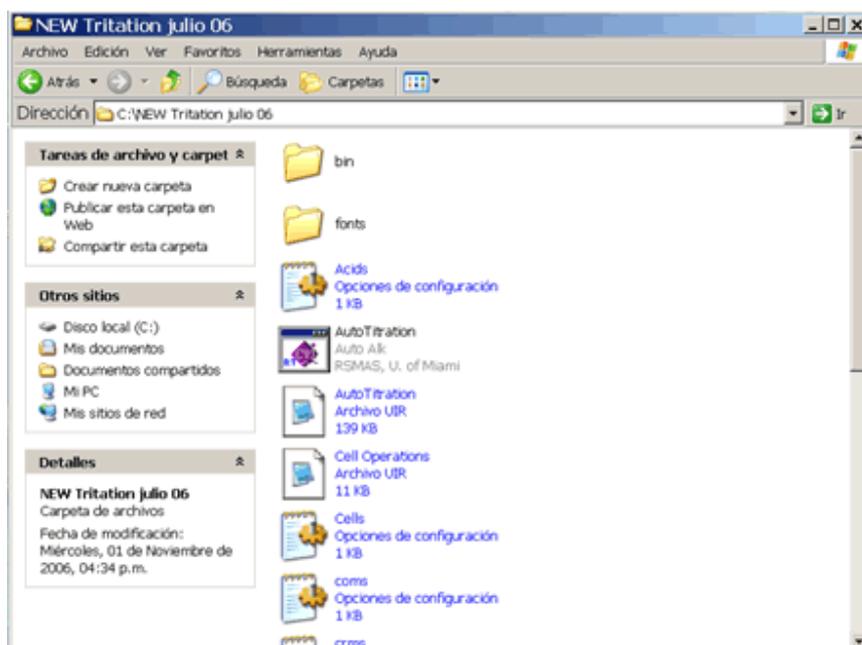




Una vez dentro se verifica que tanto el potenciómetro como el dosificador sean reconocidos. De otra manera aunque se pulse STAR, para que inicie, no será llevada a cabo la titulación pues aparecerá -9.0 ya sea en el potenciómetro, en el dosificador o en ambos.



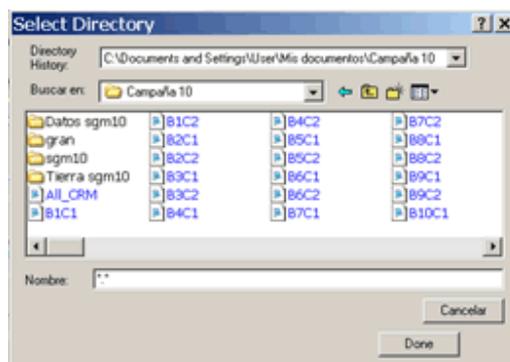
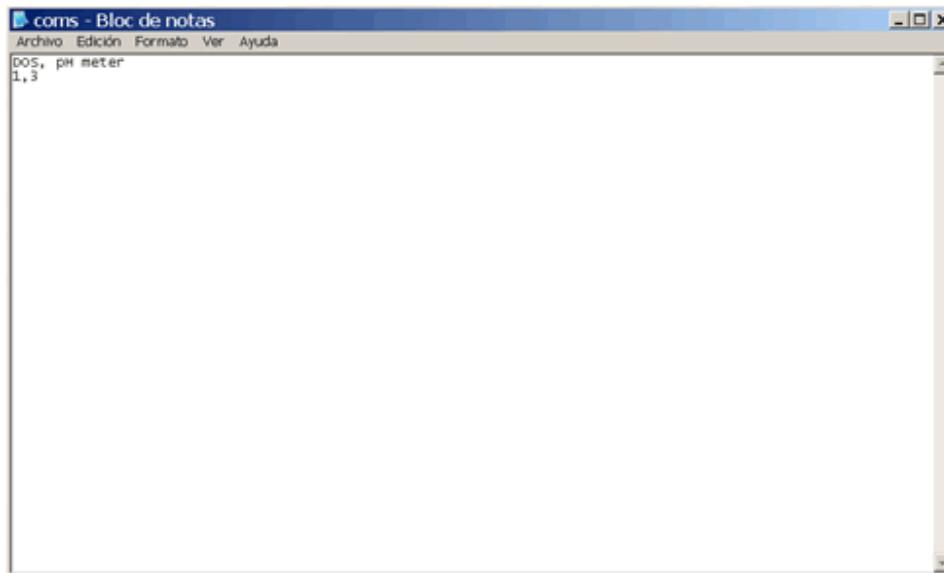
En la pantalla aparecerá, normalidad del ácido, volumen de celda, salinidad, número de muestra, que número de repetición es, alcalinidad total estándar, bióxido de carbono total estándar, pH estándar. Estos datos se alimentan desde C dentro del programa. Tanto la temperatura, como hasta que rango de voltaje quiere uno que se titule la muestra, se hace desde la pantalla sin necesidad de guardarlo en el programa como los otros parámetros.





```
Acids - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
Acid Batch, Normality
Default: 96
96, 0.26435
98, 0.25040
03, 0.23202
```

```
Cells - Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
Cell #, volume
Default: 1
1, 207.845
2, 200.680
3, 202.019
13, 198.560
18, 203.440
32, 199.250
```



D. Descripción del Software co2sys_ver12

Se trata de un programa donde se calcula la saturación de calcita y aragonita en el agua de mar, dando 2 parámetros del sistema del bióxido de carbono, que en este caso fueron el pH y la A_T . En dicho programa se puede escoger las constantes de disociación, la escala de pH, así como, si se usará presión o fugacidad de CO₂, de tal manera que se alimenten datos en las mismas unidades; puesto que dependiendo de éstos, los resultados arrojados tendrán un margen de error alto o bajo, según sea el caso.



The screenshot shows a Microsoft Excel spreadsheet titled "Microsoft Excel - co2sys_ver12". The spreadsheet is used for CO2SYS calculations. It features a header section with constants (K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, K8, K9, K10, K11, K12, K13, K14, K15, K16, K17, K18, K19, K20, K21, K22, K23, K24, K25, K26, K27, K28, K29, K30, K31, K32, K33, K34, K35, K36, K37, K38, K39, K40, K41, K42, K43, K44, K45, K46, K47, K48, K49, K50, K51, K52, K53, K54, K55, K56, K57, K58, K59, K60, K61, K62, K63, K64, K65, K66, K67, K68, K69, K70, K71, K72, K73, K74, K75, K76, K77, K78, K79, K80, K81, K82, K83, K84, K85, K86, K87, K88, K89, K90, K91, K92, K93, K94, K95, K96, K97, K98, K99, K100) and a main data table with columns for date-time, salinity, temperature, pCO2, pH, and calculated parameters like TA, TC, and pCO2. The spreadsheet includes a header section with constants and a main data table with multiple rows of input and output values.

Finalmente los resultados de A_T , CO_2 Tot, $\Omega_{calcita}$ y $\Omega_{aragonita}$ se graficaron en el programa Surfer versión 8.



Resultados y Discusión

En la figura 6.0, se muestra el área de estudio y los puntos de toma muestra; el área cubre del Puerto de Veracruz a las cercanías de Cabo Catoche.

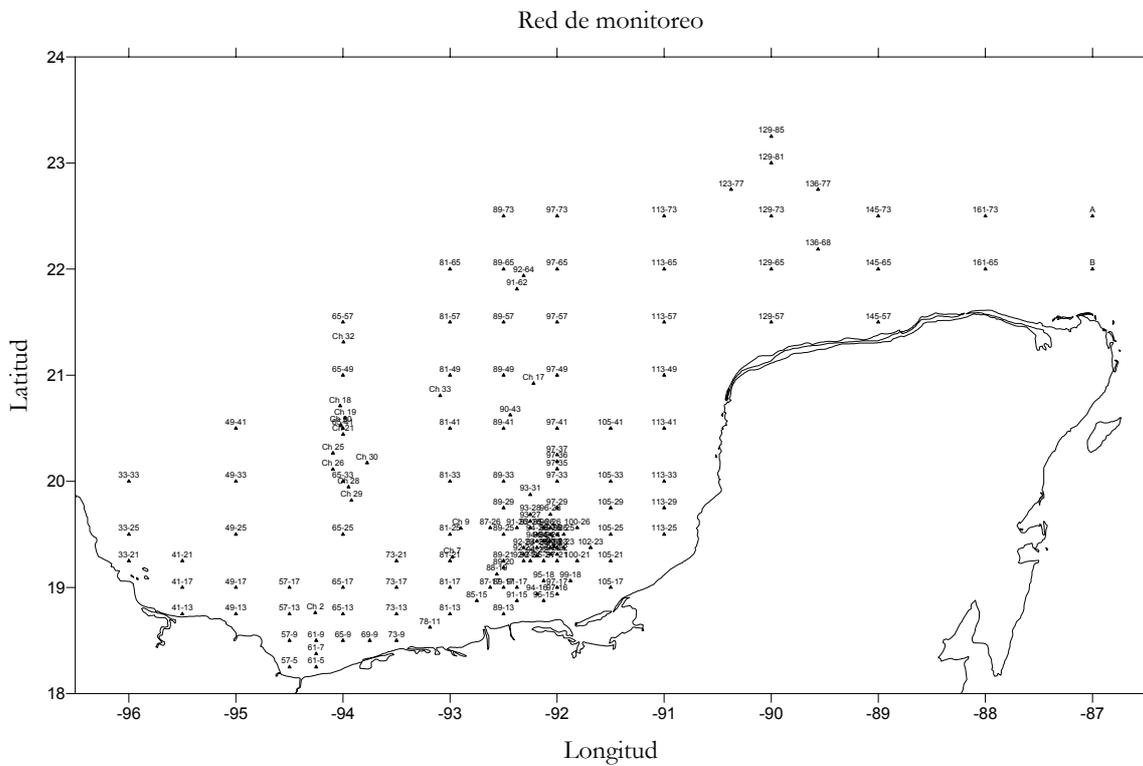


Figura 6.0. Localización del área de estudio y los puntos de muestreo, campaña oceanográfica 2005.



Distribución Horizontal

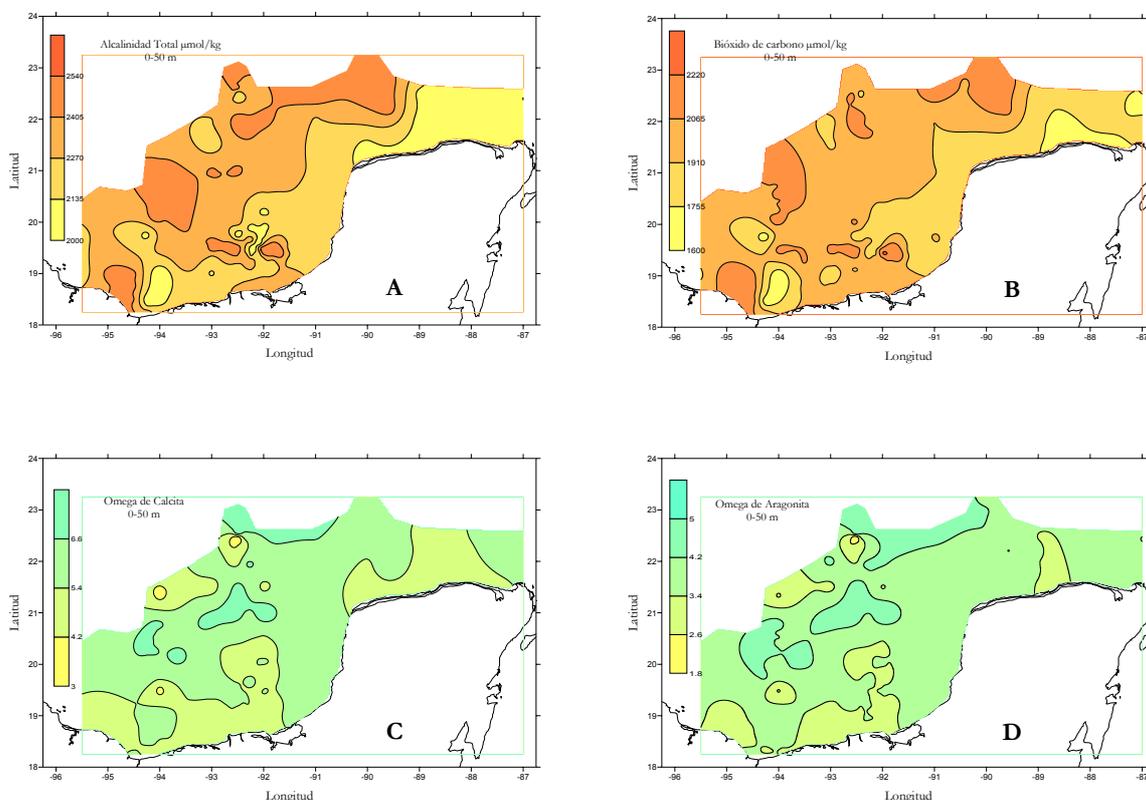


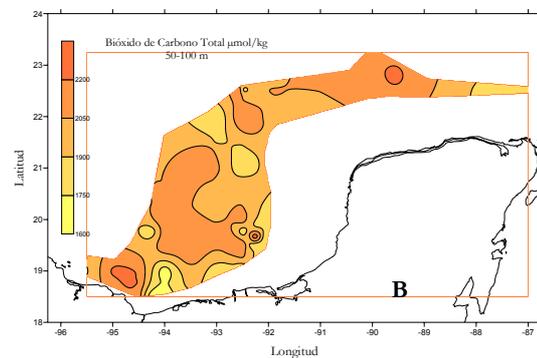
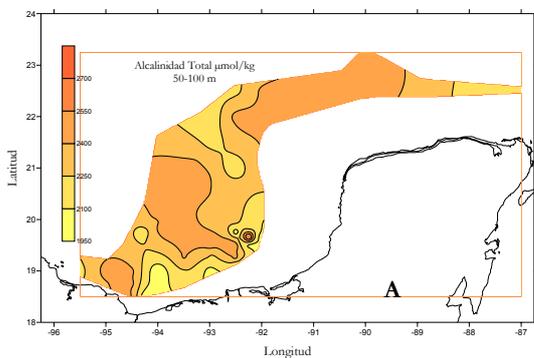
Figura 6.1. Distribución horizontal de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita (0-50 m).

Para la figura 6.1.A se tiene una A_T mínima de 2010.50 $\mu\text{mol/kg}$ que recorre toda la zona costera, desde Cabo Catoche hasta el río Tonalá, consecuencia de la Corriente de Yucatán. Los valores moderadamente altos que tienen un rango de 2405-2540 $\mu\text{mol/kg}$ abarcan la zona N de Campeche y Tabasco probablemente por la mezcla de aguas de la Sonda de Campeche y la Corriente de Yucatán. En el sur de Veracruz se observan valores altos e intermedios debido al aporte de los ríos Alvarado y Coatzacoalcos. Con respecto a la zona de Plataformas marinas se encuentran núcleos de alta y baja concentración motivados por los giros ciclónicos y anticiclónicos generados en la Sonda de Campeche.



La figura 6.1.B presenta un valor mínimo de CO₂ de 1609.17 $\mu\text{mol/kg}$, en el N de la Península de Yucatán provenientes de la corriente que entra del Caribe. Frente a las costas de Campeche y de Tabasco se observan valores medios debido al aporte de la Laguna de Términos y los ríos San Pedro – San Pablo. Nuevamente cerca de las costas de Veracruz se tienen valores altos al igual que en la parte N de la Península de Yucatán, seguramente motivadas por los cambios de temperatura (T) y la entrada de aguas por el Canal de Yucatán.

En el caso del factor Omega de calcita y de aragonita (Fig. 6.1.C y 6.1.D), se observan núcleos de valores mínimos en la zona O y en la parte N de la Península de Yucatán, ya que es una zona profunda, lo que provoca un descenso de la T y del valor de pH, de tal forma que el grado de saturación decrece. Los valores máximos se observan en la parte N de Campeche y de Tabasco, puesto que ahí se tiene poco CO₂ disuelto al igual que temperatura y valores de pH altos.



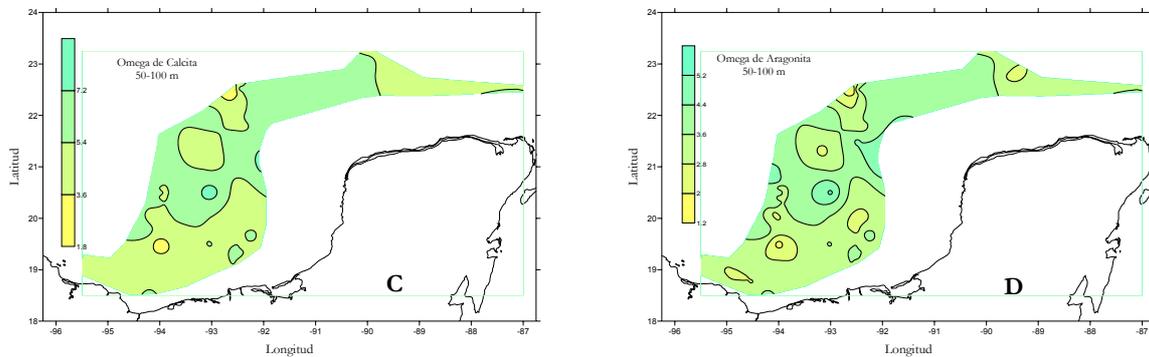


Figura 6.2. Distribución horizontal de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita (50-100 m).

La figura 6.2.A muestra su valor mínimo 1970.67 $\mu\text{mol/kg}$ frente al sur de Veracruz y Tabasco al igual que en la parte NE de Yucatán debiéndose a la Corriente de Yucatán, mientras que el valor máximo (2835.25 $\mu\text{mol/kg}$) se observa en la zona de Plataformas, debido al efecto de la surgencia. En la parte más alejada a las costas se mantienen concentraciones moderadamente altas debido a la alta salinidad de esta zona.

En cuanto al CO₂ se comporta de manera semejante a la A_T teniendo su valor mínimo (1642.05 $\mu\text{mol/kg}$) en la parte cercana a la costa por la influencia que ejerce la Corriente de Yucatán. El valor máximo (2437.20 $\mu\text{mol/kg}$) se presenta en Punta Zapotitlán donde se tienen altas salinidades. Los valores medios se encuentran en la zona centro de la zona de estudio.

Las figuras 6.2.C y 6.2.D del factor Omega presentan una tendencia opuesta con los mapas de A_T y de CO₂; es decir, se obtienen valores máximos de saturación en donde aparecen los mínimos tanto de CO₂ como de A_T, y viceversa. De tal manera que para la figura 6.2.C su valor mínimo (1.75) se observa en la zona NO la cual tiene un valor bajo de pH, mientras que el valor máximo (8.05) se observa frente a Tabasco favorecido por la alta T al igual que el valor de pH. Referente al factor Omega de aragonita presenta un valor mínimo de 1.15 frente a Punta Zapotitlán y valores moderadamente altos y el máximo en la zona N de Tabasco.

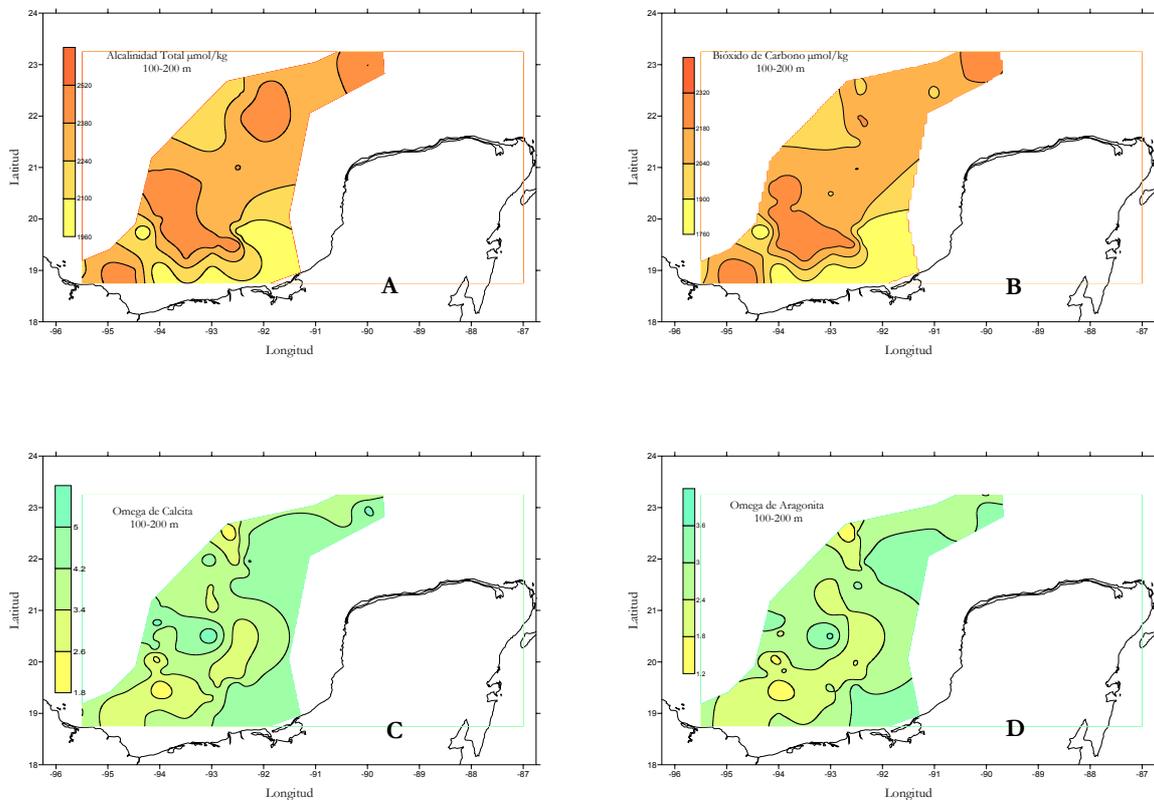


Figura 6.3. Distribución horizontal de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita (100-200 m).

La figura 6.3.A presenta una A_T baja frente a las costas de Campeche y Tabasco efecto de la Corriente de Yucatán, valores moderadamente altos y altos frente a las costas del sur de Veracruz consecuencia del aporte los ríos Coatzacoalcos y Tonalá; mientras que en la parte céntrica del área de estudio se observa un incremento de E a O debido a las altas salinidades de la zona.

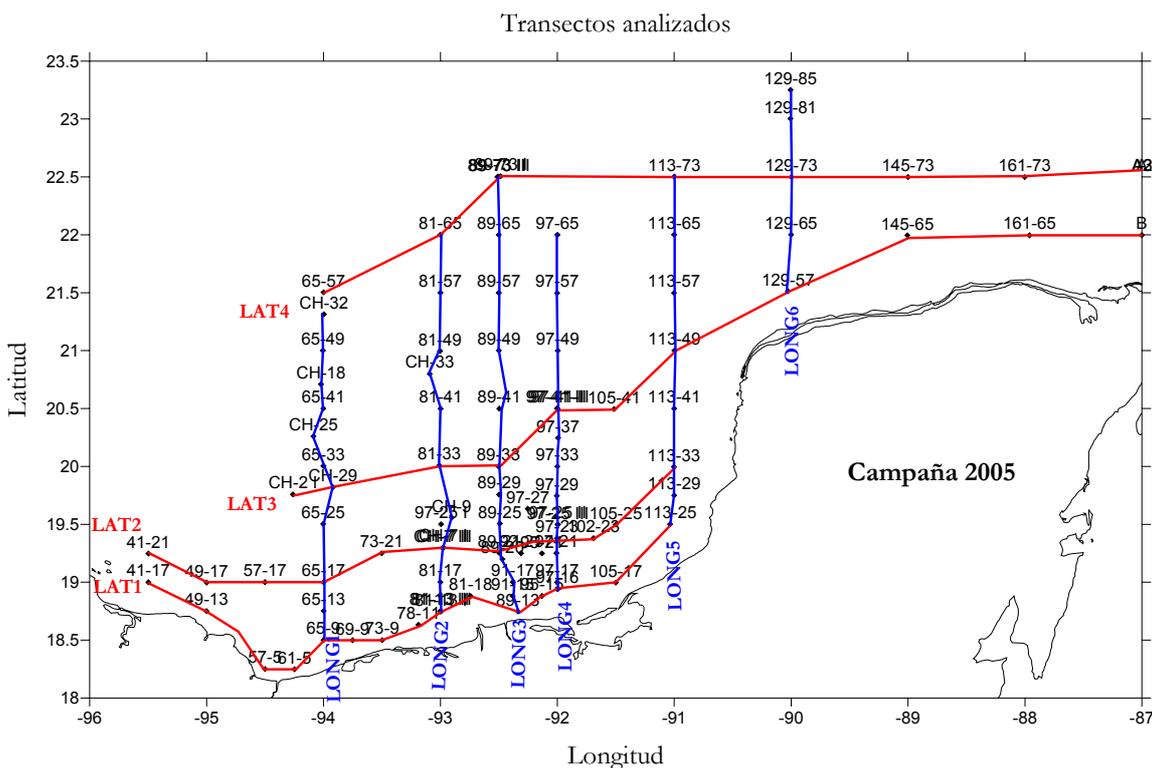
En tanto la figura 6.3.B su valor mínimo (1746.87 $\mu\text{mol/kg}$) se observa en la misma zona mientras que su máximo en la parte NE de las costas de Tabasco, comportándose de manera similar al de A_T .

Con respecto al factor Omega tanto de las figuras 6.3.C y 6.3.D tal como se esperaba el comportamiento es similar a la distribución de los niveles 50-100 m.



Distribución Vertical

En la figura siguiente, se muestran los transectos perpendiculares a las costas (LONG) y los paralelos a las costas (LAT). Estos últimos transectos fueron establecidos con el fin de observar los aportes costeros y diferenciar entre la parte somera y profunda. Los transectos longitudinales, permiten observar el intercambio de agua entre las diversas profundidades, así como establecer diferencias en el área de muestreo.



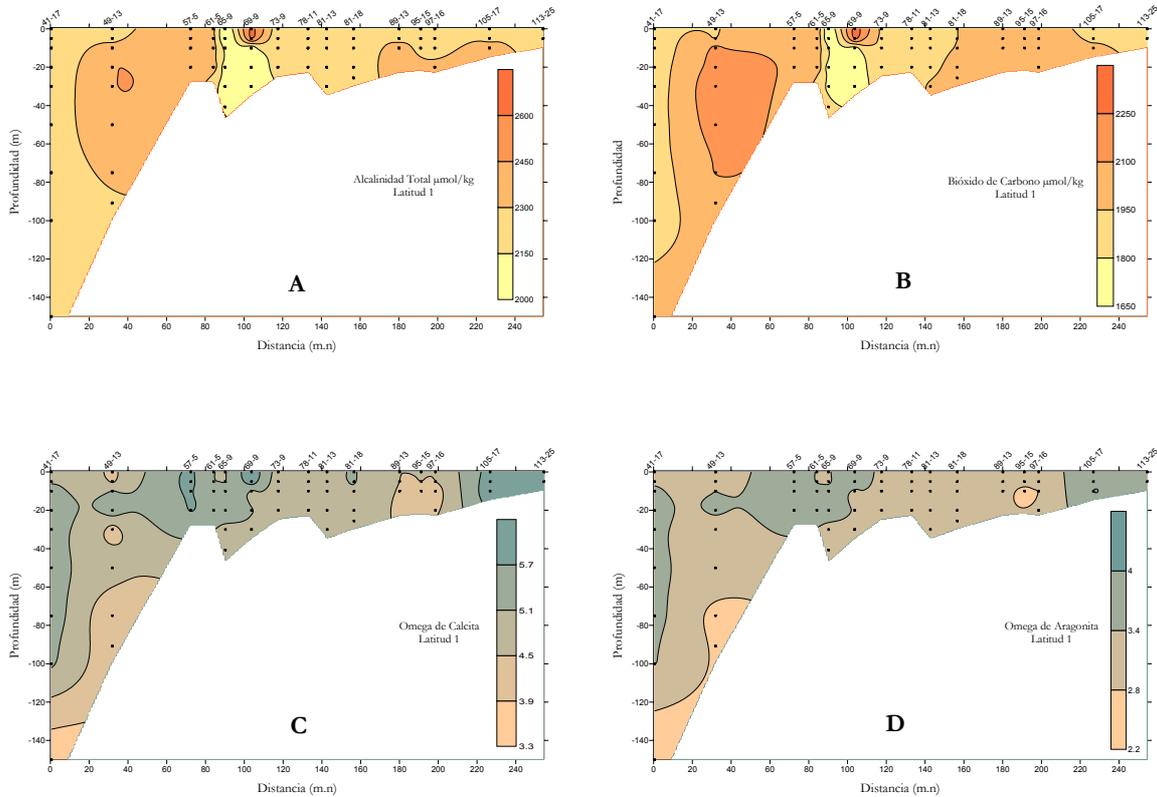


Figura 6.4. Distribución latitudinal del transecto 1 A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de calcita y D) Omega de Aragonita.

Para la A_T se observan valores intermedios con respecto a los reportados ($A_T=2400$ $\mu\text{mol/kg}$, $S=35$ UPS y $T=25^\circ\text{C}$) en las costas del sur de Veracruz; frente al río Grijalva y San Pedro, en Tabasco, al igual que en la Laguna de Términos en Campeche consecuencia del aporte de éstos. Los valores altos se observan en el sistema lagunar Carmen – Pajonal – La Machona, motivados por el aporte de materia orgánica. Con respecto a la profundidad las concentraciones son casi homogéneas. Para el CO_2 , los valores altos se presentan frente al río Coatzacoalcos, motivados por la surgencia de Punta Zapotitlán, desplazándose hacia el O; Son observados valores bajos e intermedios en la zona central y parte E del área de estudio mostrando cambios homogéneos.

Para el grado de saturación de calcita y aragonita se tienen núcleos de valores bajos frente a las costas de Veracruz y Laguna de Términos, donde estas zonas



presentan valores intermedios de CO₂. En las costas de Campeche se tienen valores moderadamente altos y altos, motivados por la influencia del Banco calcáreo. En el caso de la zona costera, los valores altos e intermedios se deben a temperaturas y valores de pH altos, consecuencia de la baja profundidad de la zona.

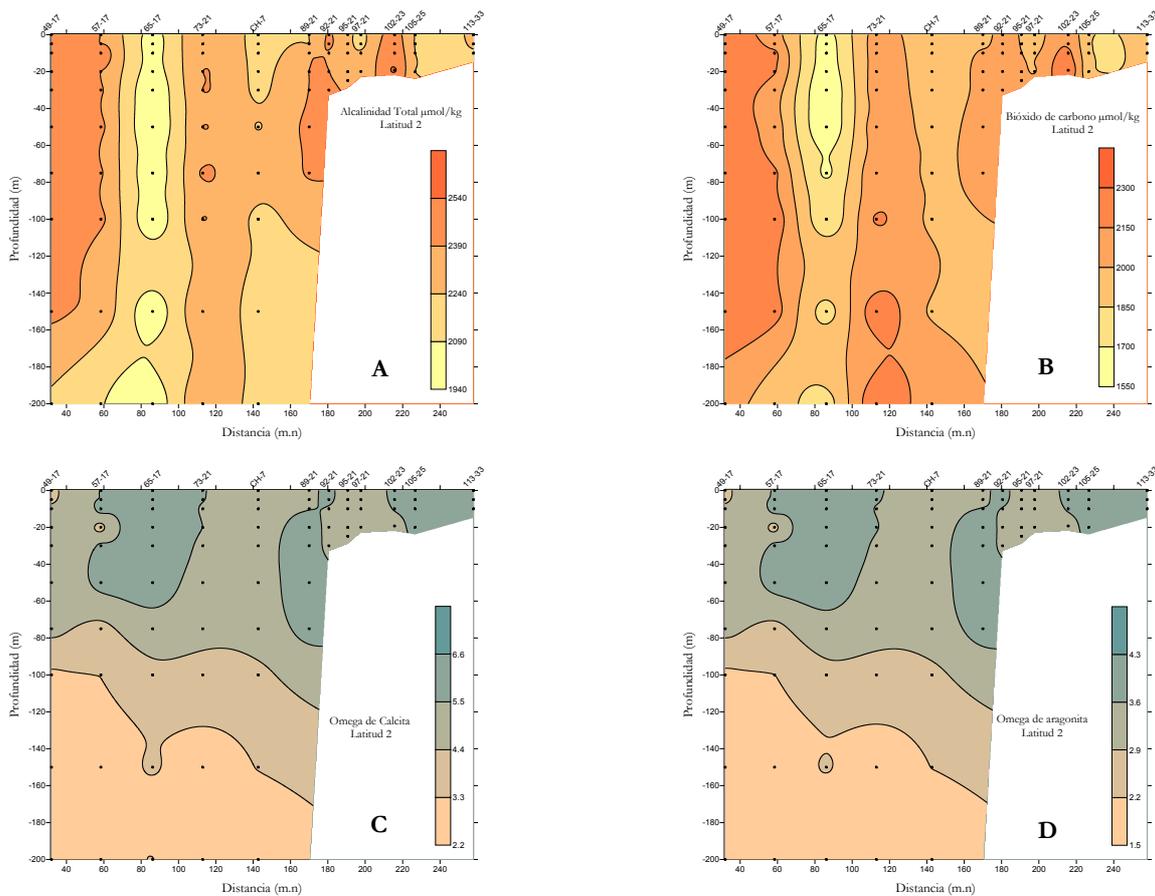


Figura 6.5. Distribución latitudinal del transecto 2 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

Tanto en la figura de A_T como en la de CO₂ prevalece una mezcla vertical de los valores. En la parte E se observan concentraciones altas e intermedias que por la baja profundidad se distribuyen de superficie a fondo. La zona O muestra valores moderadamente altos y bajos. Aunque frente a la Laguna de Mecoacán la A_T en la superficie presenta valores altos y moderadamente altos, observando altas



concentraciones en las profundidades, mientras que en la figura del CO₂ sucede lo contrario en dicha zona.

Por lo que respecta al grado de saturación se observa claramente que conforme se va llegando a las aguas superficiales se encuentran los valores máximos, favorecidos por las altas temperaturas y valores de pH mayores a 8.

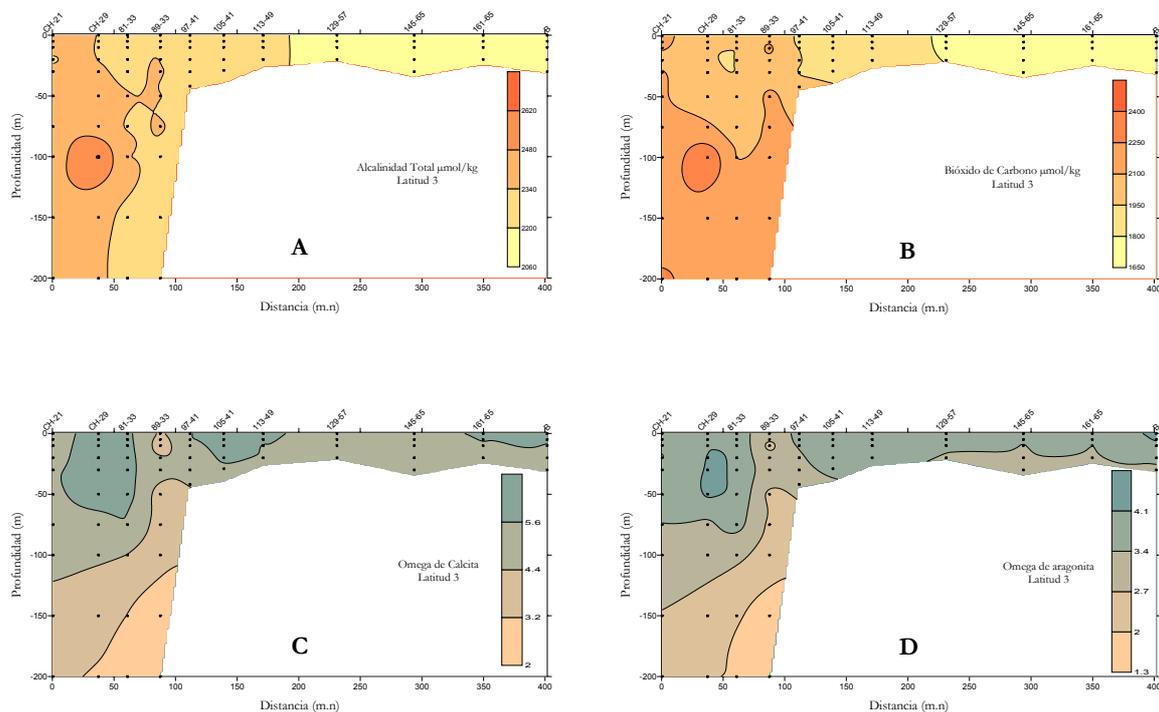


Figura 6.6. Distribución latitudinal del transecto 3 A) Alkalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

Este transecto se desplaza hacia las costas de la Península de Yucatán, presentando valores de A_T bajos, llegando a profundidades de 200 m se observan concentraciones moderadamente altas y homogéneas en la vertical, motivadas por la mezcla que los vientos provocaron durante la campaña. Con lo que respecta a las concentraciones altas (entre los 75 – 125 m) se deben a que la zona presenta elevadas salinidades. En figura del CO₂ se observa frente a las costas de Tabasco una mezcla homogénea de las verticales, siendo en la zona de 100 - 200 m donde



se encuentran los valores altos y moderadamente altos, ya que se encuentran las desembocaduras de los ríos de Tabasco.

En cuanto al grado de saturación se presentan los valores de manera contraria a los de CO₂, pues en la zona profunda debida, a la baja temperatura, alta salinidad y alta concentración de CO₂, se observan como consecuencia valores mínimos.

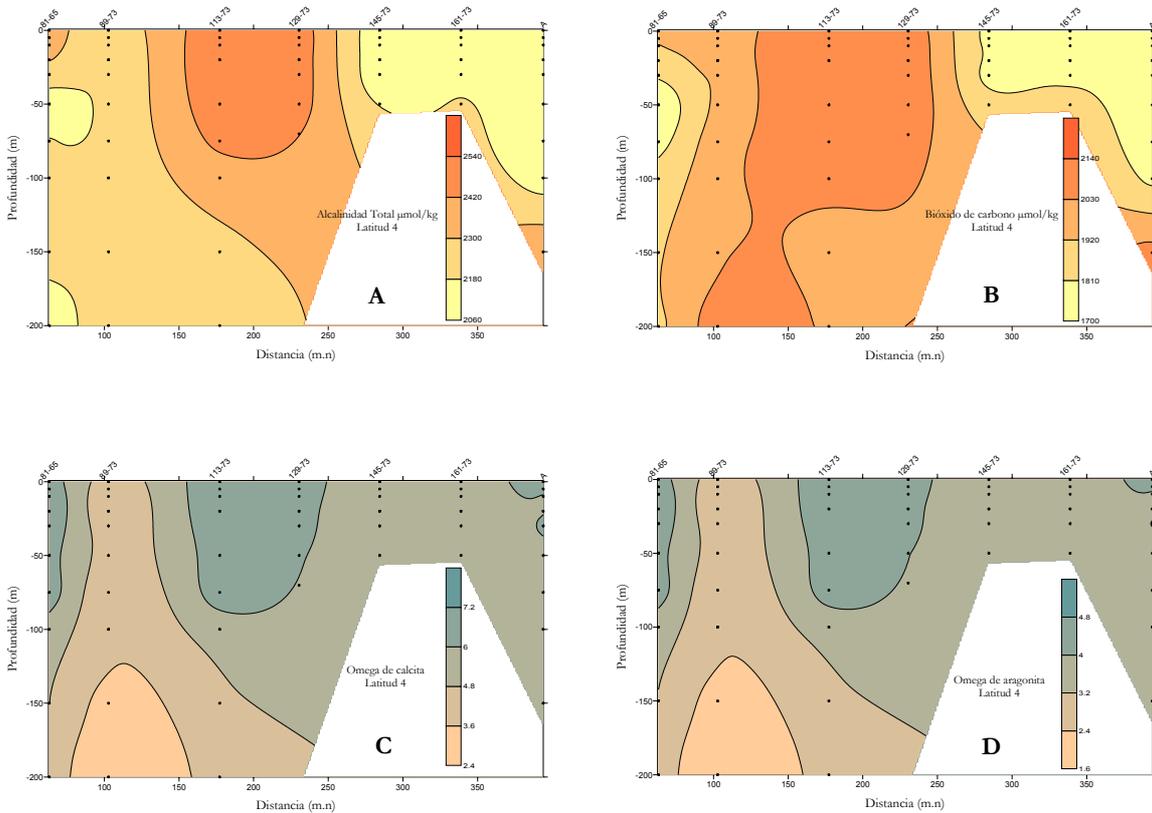


Figura 6.7. Distribución latitudinal del transecto 4 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

El transecto 4, corresponde a los límites externos de los puntos de muestreo. La zona N de la Península de Yucatán presenta valores bajos tanto de A_T como de CO₂, consecuencia de la Corriente de Yucatán y conforme se va incrementando la profundidad en la parte central se encuentran altas concentraciones, debidas a la



influencia de la zona calcárea de la Península de Yucatán, la cual se mezcla verticalmente por los vientos que se presentaron durante la campaña.

Para el grado de saturación se observan los valores máximos en las aguas superficiales y los valores mínimos en el fondo, motivados por los valores de pH, T y contenido de CO₂ disuelto.

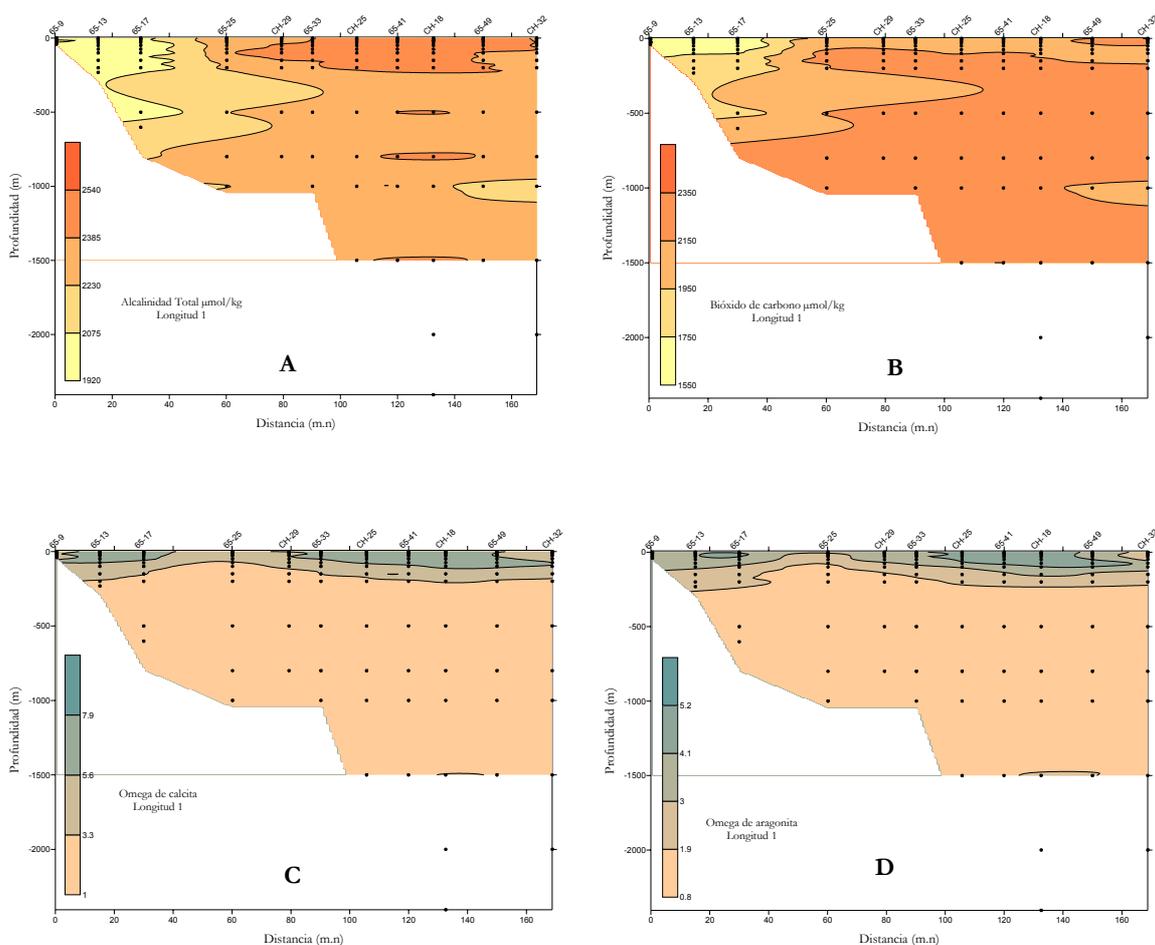


Figura 6.8. Distribución longitudinal del transecto 1 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

En la zona costera se observan valores bajos de A_T , conforme se va alejando de la costa se tienen valores altos con un máximo de 2632.55 $\mu\text{mol/kg}$ consecuencia del aporte del sistema lagunar Carmen – Pajonal - Machona, mientras que en las zonas profundas se tienen mayormente concentraciones moderadamente altas.



Este transecto es heterogéneo pues presenta alcalinidades muy variadas; primeramente en la Laguna de Mecoacán se presenta alcalinidades bajas, hacia la zona somera se incrementa ligeramente encontrando valores entre 2290 – 2345 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ y en la superficie de la parte más alejada a la costa se observan valores altos probablemente a la alta salinidad de dicha zona. El CO₂ muestra valores bajos en la mayor parte de la zona superficial posiblemente al desarrollo de procesos fotosintéticos siendo que a grandes profundidades se tiene una alta concentración que va hasta un máximo de 2353.01 $\mu\text{mol}/\text{kg}$. Por tanto, en las figuras de calcita y aragonita se observa lo contrario puesto que a altas profundidades se tienen valores de pH y T bajos, CO₂ alto, dichas condiciones no permiten la precipitación del carbono inorgánico.

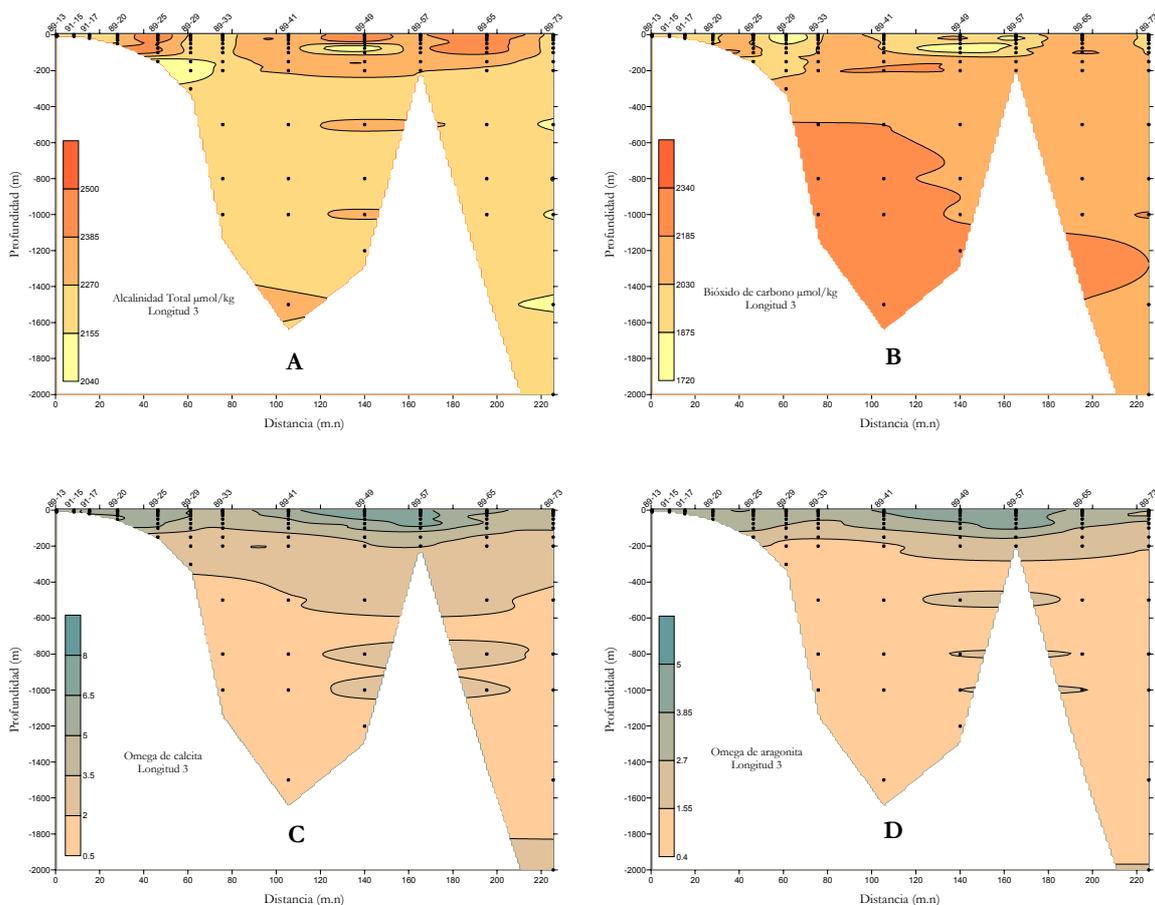


Figura 6.10. Distribución longitudinal del transecto 3 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.



Para la alcalinidad en la superficie, los valores altos se deben a altas salinidades por la influencia de la zona calcárea, mientras que a partir de los 300 m se tienen valores homogéneos entre 2155 – 2270 $\mu\text{mol/kg}$ observándose pequeñas masas de agua con alcalinidades intermedias. En el caso del CO₂ en la zona profunda se tienen valores moderadamente altos y altos debiéndose a la Corriente de Yucatán. En cuanto al factor Omega tanto de calcita como de aragonita se tiene mayor precipitado de carbono en la superficie, debido a que se tienen las condiciones idóneas además de estar cerca el Banco de Campeche y el aporte de los ríos San Pedro – San Pablo.

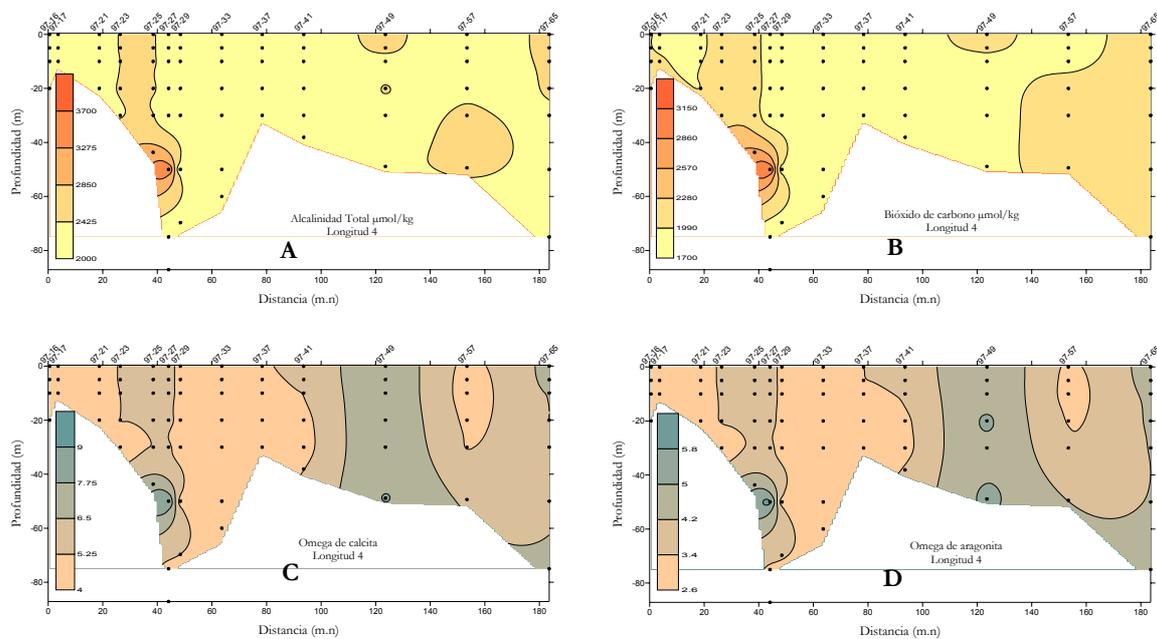


Figura 6.11. Distribución longitudinal del transecto 4 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

Este transecto es somero (y se observa una mezcla vertical bien definida) respecto a los anteriores, ya que presenta concentraciones bajas tanto de A_T como CO₂, solo a profundidades de 30 – 60 m y cercanos a la costa se observan los valores máximos debido a la influencia de la Laguna de Términos. En cuanto al factor



Omega presenta en la zona cercana a las Plataformas valores altos influenciados por la Corriente de Yucatán.

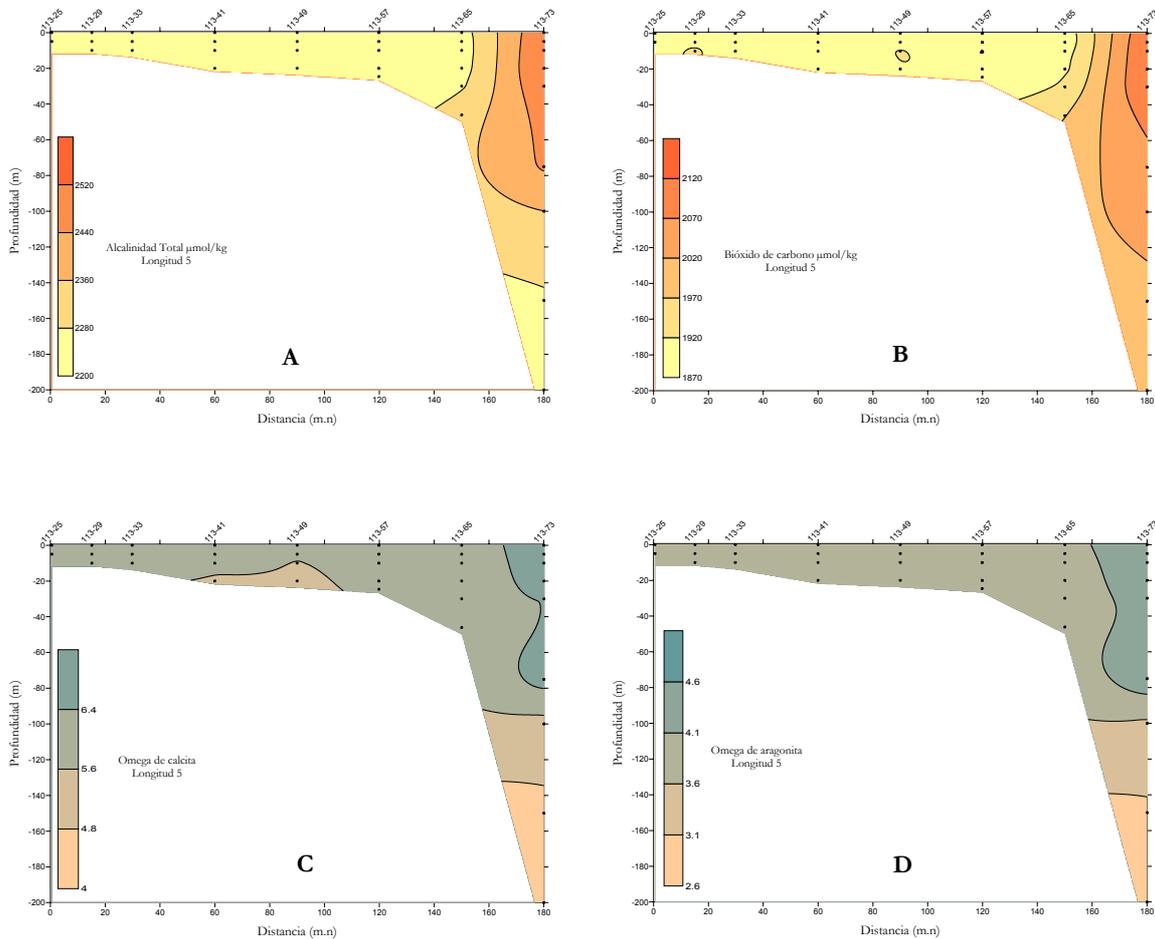


Figura 6.12. Distribución longitudinal del transecto 5 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

Para las figuras de A_T y CO_2 en las estaciones cercanas a las costas se tienen valores mínimos debido a las bajas salinidades y en las zonas más alejadas se presentan valores 2440 -2520 $\mu\text{mol/kg}$ debido a su alta salinidad. En el caso del factor Omega en aguas superficiales se observan valores moderadamente altos influenciados por los valores de pH altos al igual que la temperatura de tal manera que en la zona más profunda se tienen valores muy bajos.

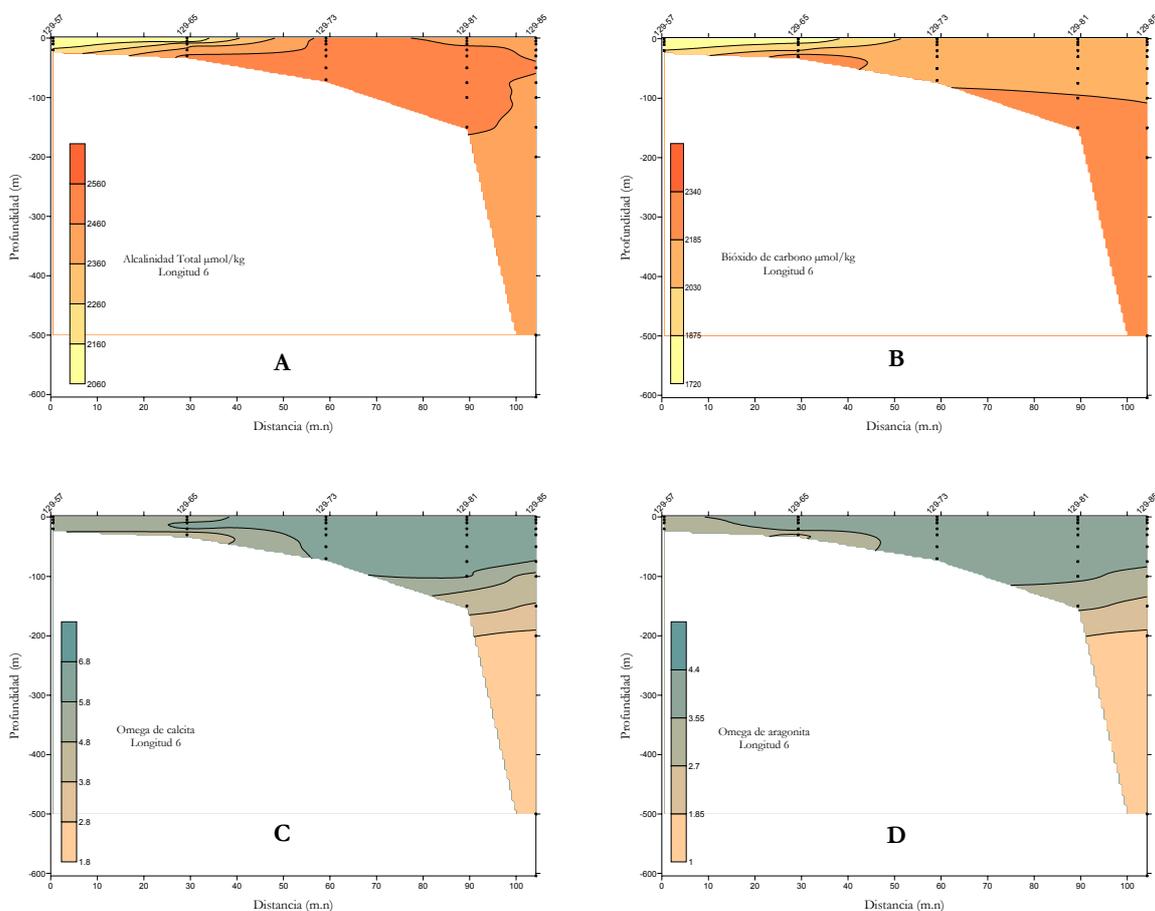


Figura 6.13. Distribución longitudinal del transecto 6 de A) Alcalinidad Total, B) Bióxido de carbono, C) Omega de Calcita y D) Omega de Aragonita.

Este transecto conforme se va alejando de las costas y aumenta la profundidad se van incrementando las concentraciones de A_T de tal manera que presenta valores entre 2460 -2560 $\mu\text{mol/kg}$ consecuencia de las altas salinidades de la zona. En cuanto al CO_2 muestra una variación similar. En el caso del factor Omega sucede lo contrario ya que solo en las aguas superficiales se tienen valores máximos puesto que la zona presenta en su mayoría pH altos.



Conclusiones

Los valores más altos de saturación encontrados en la Sonda de Campeche fueron para la calcita, observándose su valor máximo (8.05) en el N de Tabasco (cercano a la zona de Plataformas marinas) y el valor mínimo (1.75) en el transecto latitudinal 4, en el intervalo de 50 - 100 m. Lo anterior concuerda con el estudio realizado en las Bahamas, en el cual se reportaron saturaciones en un intervalo de 0.59 – 7.54 de calcita a profundidades menores de 10 m.

En el caso de aragonita su valor mínimo fue de 1.15 y su valor máximo de 5.32 observándose en la misma zona y profundidad que la calcita.

Por lo tanto, la precipitación del carbono inorgánico disminuye la alcalinidad total de tal manera que esta es una medida de la calcificación y de otros procesos biogeoquímicos.



Bibliografía

Bowma, A. H. and Bryant, W. R. 1971. Review of geology and geophysics of the Gulf of Mexico as it relates to the GEP programme, UNESCO, Paris, 225-230 pp.

Gallegos, A. Victoria, I. Zavala, J. Fernández, M. Penié, I. 1996. Hidrología en los estrechos del Mar Caribe Occidental, Informe final de Proyecto de ICML, UNAM, México, D.F., y del IDO, CITMA, La Habana, 38 p.

Gran, G. 1952. Determination of the Equivalent Point in the Potentiometric Titrations, Part. II, *Analyst*. 77: 661-671.

Hansson, I. 1973. A new set of pH-scales and standard buffers for sea water, *Deep Sea Res.* 20: 479-491.

Ingle, S. E. 1975. Solubility of calcite in the ocean, *Marine Chemistry*. 3: 301-319.

Mann, K. H. and Lazier, J. R. N. 1991. Dynamics of Marine Ecosystems. Biological-Physical Interactions in the Oceans. Ed. Blackwell Scientific Publications, Londres, 465 p.

Martin, D. 1992. Climates of the World. Ed. Elsevier, Londres, 435 p.

Millero, F. J. 2006. Chemical Oceanography. 3^{ra} ed, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Ratón, Florida, 496 p.

Morse, J. W. Zullig, J. J. Bernstein, L. D. Millero, *et.al.* 1985. Chemistry of calcium carbonate-rich shallow water sediments in the Bahamas, *American Journal of Science*. 285: 147-185.

Riley, J. P. y Chester, R. 1989. Introducción a la Química Marina. 1^{ra} ed; AGT Editor, México, 459 p.

Skirrow, G. 1975. The dissolved gases-carbon dioxide in, Chemical Oceanography. Vol. 2, 2^{da} ed, Academic Press, 1-181 pp.

Stumm, W. and Morgan, J. J. 1995. Aquatic Chemistry. 3^{ra} ed; Wiley-Interscience Publication, Estados Unidos de América, 1022 p.

Sukhovey, V. F. Korotaev, G. K. and Shapiro, N. B. 1980. Hydrology of the Caribbean Sea and Gulf of Mexico. Leningrad, Gidrometeoizdat, 182 p.



Van Den Berg, C. M. G. and Rogers, H. 1987. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration, *Marine Chemistry*. 20: 219-226.