



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
ZARAGOZA**

**ESTUDIO FISICOQUIMICO DEL AGUA DE MAR  
EVAPORADA EN CONDICIONES  
ARTIFICIALES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**B I O L O G O**

**P R E S E N T A N :**

**LUZ MA. CONCEPCION DIAZ DE LEON HERNANDEZ  
CARLA MERCEDES SERNA PASCUAL**



**MEXICO, D. F.**

**1984**



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.

## INDICE

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	7
PARTE EXPERIMENTAL	42
RESULTADOS Y DISCUSION	47
CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFIA	81

## TITULOS DE LAS FIGURAS

## FIGURAS

El pórtico del templo de la  
sabiduría es el conocimiento  
de nuestra propia ignorancia.

Spurgeon

## INTRODUCCION

La zona costera es un amplio espacio de interacciones del mar, la tierra y la atmósfera. La transición de estas tres fases incide profundamente en las condiciones y mecánica ambientales a las cuales se agrega la influencia del hombre como -- agente transformador de primera magnitud. La tendencia a -- usar esta zona es un enorme desafío, por lo tanto los modelos de su ordenamiento deben, ante todo, adecuarse a un medio ecológico y económico en un área geográfica de transición, en la que se contemplen el manejo de los usos y recursos de la fase terrestre, de la lagunar y de la marina.

La zona costera tiene gran variabilidad de usos y sirve para diversas actividades humanas relacionadas con la alimentación, la energía, el transporte, la recreación y el urbanismo. Como ecosistema la zona costera es altamente productiva y compleja y ecológicamente estable pero frágil.

Desde los ángulos económico y sociopolítico la zona costera es extremadamente valiosa. Sus usos han sido diversos aunque muchos de ellos han provocado efectos negativos.

En estas zonas existen importantes pesquerías de ostiones, camarones y peces. Se trata de áreas idóneas de reproducción, crianza y alimentación de diferentes moluscos, peces y crustáceos. También es considerado como un patrimonio económico porque de ella se extraen recursos biológicos y pesqueros y vege-

tación acuática y semiacuática.

Por su complejidad ambiental, el ecosistema de la zona costera es objeto de estudio de múltiples disciplinas científicas. Los ejemplos en los cuales se apoyan algunos principios generales de la interacción de los animales, los vegetales y los procesos físicos del medio, son a menudo difíciles de describir - cuantitativamente y, con frecuencia, sólo de aplicación local. En este contexto, los problemas ambientales de la zona costera son muy variados. La salinidad cubre un amplio espectro, que comprende desde aguas dulces hasta aguas hipersalinas. La variabilidad constituye una característica básica y los organismos que viven en este habitat han de contar con tolerancias - muy amplias.

La zona costera se caracteriza por un ecosistema en el que interactúan las propiedades y características físicas y químicas de sus aguas; por las fuerzas y procesos que forman, mantienen y modifican áreas y sistemas de esa zona, por las relaciones entre el agua, los sedimentos, la línea de costa, el clima, los organismos vivientes de la comunidad y los movimientos de materia y energía provenientes de las aguas y tierras continentales próximas y del ambiente marino.

La comprensión ecológica de la zona costera mediante la integración de investigaciones multidisciplinarias permite disponer de las mejores opciones para:

- 1) Detectar los cambios producidos tanto por la evolución natural del sistema ecológico como por los efectos de la actividad humana,
- 2) Evaluar el potencial de sus recursos,
- 3) Recomendar una explotación racional de los recursos renovables y no renovables y,
- 4) Administrar adecuadamente la zona costera, con óptimo uso de sus recursos.

La forma en que las sociedades modernas han utilizado a las zonas costeras y su intensa manipulación tecnológica provocan efectos adversos tales como la contaminación causada por desechos domésticos, agrícolas e industriales. El intenso uso de estas áreas además de los consecuentes efectos de alteración, determinan la necesidad de administrar adecuadamente estos ecosistemas para su óptimo aprovechamiento en el futuro. Debido a las extremas transformaciones naturales de la zona costera, es difícil detectar los cambios letales producidos por las actividades humanas. Sin embargo, existen evidencias de los efectos a largo plazo sobre las poblaciones de recursos bióticos.

El punto crítico para la administración y ordenamiento de la zona costera es comprender su definición en términos amplios, tomando en consideración sus aspectos ecológicos en estrecha relación con los económicos y sociopolíticos. Si el hombre

continúa pensando en los beneficios de la zona costera sin considerar su preservación, cometerá errores cada vez más grandes; no debe centrar su atención en uno o dos recursos, sino analizar al ecosistema como un todo. Sólo una profunda evaluación ecológica permitirá disponer de la información necesaria para determinar el óptimo de sus usos y recursos.

Finalmente para el ordenamiento, utilización y conservación de la zona costera se deben tener presentes cuatro premisas - principales: 1) preservar la estructura y función básica de la zona costera, 2) utilizar las entradas naturales de energía - del ecosistema, 3) vivir armónicamente con la dinámica natural y, 4) definir a largo plazo las capturas máximas de los recursos renovables.

En México hay 125 lagunas costeras (Lankford, 1977), con una composición química, salinidad, diversidad de especies, etc., variables. Estas lagunas se encuentran formadas por una mezcla de aguas oceánicas y de ríos o solamente por aguas oceánicas como lo son la Laguna Madre de Tamaulipas, Laguna de Tamiahua, Laguna de Agua Brava, Laguna de Potosí, Laguna de Apozahualco, etc. (Lankford, 1977). Durante parte del año algunas de estas lagunas permanecen aisladas del mar mediante una barrera física, lo cual permite que en algunos cuerpos de agua se efectúe una evaporación, que puede llegar en ocasiones hasta sequedad, como en la Laguna de Apozahualco (Fernández, et al, 1982). Este proceso de evaporación origina cambios en la

composición química y propiedades fisicoquímicas, así como variaciones en la biota presente en estas lagunas, debido a que algunas especies presentan mayor tolerancia o susceptibilidad al cambio de la concentración de los elementos químicos (Gessner and Schraumm, 1971), y modificaciones en el agua intersticial de los sedimentos (Vázquez, en preparación), por lo cual es de importancia primordial estudiar estos cambios que se suceden en dichos ecosistemas.

En lagunas que presentan una evaporación natural, se han determinado los valores de salinidad, obteniéndose por ejemplo 75‰ en la Laguna de Tamaulipas (Copeland, 1965), 100‰ en la Laguna de Caimanero (Galindo, 1981) y 200‰ en la Laguna de Apozahualco (Fernández, et al, 1982).

Otros cambios generados por el proceso de evaporación y los cuales son de importancia son las interacciones iónicas que se efectúan, los cambios en la densidad y las variaciones en el volumen molal parcial. Se ha señalado por diversos autores que la actividad biológica se ve afectada por los parámetros antes mencionados (Davey, et al, 1970; Steeman, et al 1970; Davey, et al, 1973; Millero, 1979).

Con el objeto de tener un mejor entendimiento de los sistemas lagunares naturales que sufren una evaporación, en el presente trabajo se simulará un proceso de evaporación de agua de mar y se determinarán y tratarán de interpretar los cambios fisicoquímicos (volumen molal aparente, densidad, interacciones

iónicas), de composición química y de salinidad que se desarrolle durante la evaporación artificial del agua de mar a temperatura constante; con el fin de poder contribuir al establecimiento de un modelo de referencia que permita predecir, en un momento dado, hacia donde tiende un ecosistema natural que está sufriendo un proceso de evaporación.

La muestra a trabajar será tomada del mar, puesto que se intenta simular la evaporación de una laguna costera hipersalina, y para considerarla como tal debe tener una salinidad -- 35‰, que es la salinidad del agua de mar promedio. Los resultados serán comparados con los reportados en la bibliografía - (Borchert, 1965; Brewer, et al, 1965; Krungalz, 1980; Fernández, et al, 1982).

## ANTECEDENTES

En esta parte se revisarán brevemente algunos conceptos importantes para conocer y predecir ciertas propiedades del agua de mar, los cuales serán aplicados para describir el comportamiento del proceso de evaporación hasta sequedad del agua de mar.

### Propiedades de los solutos iónicos en agua de mar.-

Para entender cómo el agua de mar o cualquier electrolito multicomponente afecta una reacción química iónica



es necesario examinar el comportamiento no ideal de las especies reactantes, este comportamiento no ideal puede ser estudiado analizando los coeficientes de actividad ( $\gamma_T$ ) de las especies reactantes. La actividad termodinámica del soluto  $i$  está relacionada con la concentración y con el coeficiente de actividad por:

$$a_i = [i]_T \gamma_T(i) \quad (2)$$

donde  $T$  se usa para denotar concentraciones totales. Hay tres tipos de modelos que son usados para examinar el comportamiento no ideal de un electrolito: a) el modelo de interacción específica, b) el modelo del par iónico, c) el modelo del agrupamiento (cluster).

El punto de inicio para toda discusión de interacciones iónicas es la teoría de Debye - Hückel, que expone que la desviación del comportamiento ideal en un disolvente dado viene re

gida por la fuerza iónica del medio y por las valencias de los iones del electrolito, pero es independiente de su naturaleza química, esta teoría predice que los coeficientes de actividad medios de un electrolito están dados por:

$$-\ln \gamma_{\pm}^{\pm}(MX) = AZ_M Z_X I^{1/2} / (1 + Ba^{\circ} I^{1/2}) \quad (3)$$

donde A y B son constantes relacionadas con la constante dieléctrica del agua pura y la temperatura ( $A = 0.509$ ,  $B = 0.329$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ),  $Z_M$  y  $Z_X$  son los cambios electrostáticos sobre el catión M y el anión X y  $a^{\circ}$  es un parámetro relacionado con el tamaño iónico. Los métodos clásicos que han sido usados para examinar el comportamiento no ideal de un electrolito estudian las desviaciones de la ley limitativa de Debye - Hückel. Las diferencias entre esta forma y los datos experimentales son atribuidos a efectos no coulómicos.

- Modelo de interacción específica.- En el modelo de interacción específica desarrollado por Guggenheim (1966), es usada la siguiente ecuación:

$$-\log \gamma_{\pm}^{\pm}(MX) = \log \gamma(\text{elect}) + \nu \beta_{MX} m \quad (4)$$

donde  $\log \gamma(\text{elect})$  está dada por la ecuación 3 con  $Ba^{\circ} = 1.0$ ,  $\nu = (2\nu_M / \nu_X) / (\nu_M + \nu_X)$ , ( $\nu_i$  es el número de especies i),  $\beta_{MX}$  es constante y  $m$  es la molalidad. En el uso del modelo de interacción específica para estimar los coeficientes de actividad total, las siguientes ecuaciones son usadas:

$$\log Y_T (MX) = \log Y(\text{elec}) + (v_M/v) \sum_X \beta_{MX} [X]_T + (v_X/v) \sum_M \beta_{MX} [M]_T \quad (5)$$

$$\log Y_T (M) = (Z_M/Z_X) \log Y(\text{elec}) + \sum_M \beta_{MX} [X]_T \quad (6)$$

$$\log Y_T (X) = (Z_M/Z_X) \log Y(\text{elec}) + \sum_M \beta_{MX} [M]_T \quad (7)$$

Los coeficientes de actividad total calculados usando el modelo de interacción específica para los principales iones y solutos del agua de mar se dan en las Tablas I y II. Los valores estimados de  $\gamma_T$  para los iones de la Tabla II concuerdan perfectamente con los valores medidos.

- Modelo del par iónico.- El método más popular de tratar las desviaciones de la teoría de Debye - Hückel en soluciones concentradas es el método del par iónico. Este método supone que las interacciones electrostáticas de corto intervalo pueden ser representadas por la formación de pares iónicos.



la cual tiene una constante de asociación característica

$$K_a = a_{MX} / a_M a_X = ([MX^0] / [M^+][X^-]) (Y_{MX}^0 / Y_{MX}) \quad (9)$$

En su formulación original por Bjerrum, el modelo del par iónico era aplicado tratando al solvente como un continuo. En años recientes se han distinguido cuatro clases de pares iónicos estructurales: 1) complejos.- cuando los iones están en contacto por enlaces covalentes, 2) pares iónicos en contacto.- cuan

TABLA I

Comparación de los coeficientes de actividad  
para las principales sales del agua de mar  
a 25°C y fuerza iónica 0.7

SAL	FUERZA IONICA	PAR IONICO	INTERACCION ESPECIFICA	CLUSTER
HCl	0.774	0.683	0.683	0.696
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.201	0.379	-	0.386
NaCl	0.666	0.664	0.668	0.668
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.349	0.366	0.370	0.374
MgCl <sub>2</sub>	0.480	0.463	0.466	0.463
MgSO <sub>4</sub>	0.121	0.158	0.157	0.160
KCl	0.624	0.624	0.647	0.641
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.336	0.337	0.350	0.345
CaCl <sub>2</sub>	0.460	0.444	0.455	0.448
CaSO <sub>4</sub>	-	0.148	0.157	0.159
NaHCO <sub>3</sub>	-	0.549	0.612	-
CaCO <sub>3</sub>	-	0.066	0.069	-

do los iones están en contacto y enlazados electrostáticamente (por enlaces no covalentes), 3) solvente-par iónico compartido.- cuando los iones están enlazados electrostáticamente y separados por una sola molécula de agua, 4) solvente-par iónico separado.- cuando los iones están enlazados electrostáticamente y son sepa rados por más de una molécula de agua.

TABLA II

Comparación de los coeficientes de actividad total ( $\gamma_T$ ) medidos y calculados para los principales iones del agua de mar a 25°C y  $I = 0.7$

ION	MEDIDA	FUERZA IONICO	PAR IONICO	INTERACCION ESPECIFICA
H <sup>+</sup>	0.74	0.85	0.74	0.74
Na <sup>+</sup>	0.68	0.71	0.70	0.68
Mg <sup>2+</sup>	0.23	0.29	0.25	0.23
Ca <sup>2+</sup>	0.21	0.26	0.22	0.21
K <sup>+</sup>	0.64	0.63	0.62	0.63
Sr <sup>2+</sup>	-	0.25	0.22	-
Cl <sup>-</sup>	0.68	0.63	0.63	0.66
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.11	0.22	0.10	0.11
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.55	0.68	0.43	0.59
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.02	0.21	0.02	0.03
F <sup>-</sup>	-	0.68	0.31	-
OH <sup>-</sup>	-	0.65	0.11	0.56
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.26	0.68	0.38	-

Aplicando el modelo del par iónico se hace la suposición de que:

$$a_M = [M^+]_F \gamma_F (M^+) \quad (10)$$

donde  $[M^+]_F$  es la concentración del metal libre y  $\gamma_F (M^+)$  es el coeficiente de actividad del ión libre. Combinado esta interrelación con la ecuación 2 tenemos:

$$\gamma_T(M^+) = ([M^+]_F / [M^+]_T) \gamma_F(M^+) \quad (11)$$

$$\gamma_T(X^-) = ([X^-]_F / [X^-]_T) \gamma_F(X^-) \quad (12)$$

Las fracciones de iones libres  $[M^+]_F / [M^+]_T$  y  $[X^-]_F / [X^-]_T$  están determinados por:

$$[M^+]_F / [M^+]_T = 1 / (1 + \sum K_A^* (i) [Xi]_F) \quad (13)$$

$$[X^-]_F / [X^-]_T = 1 / (1 + \sum K_A^* (i) [Mi]_F) \quad (14)$$

donde  $K_A^*$  es la constante de asociación estequiométrica

$$K_A^* = K_A (\gamma_M \gamma_X / \gamma_{MX}^0) = [MX^0] / [M^+]_F [X^-]_F \quad (15)$$

La  $K_A^*$  puede ser determinada en un medio iónico o estimada usando  $K_a$  a dilución infinita, ambos métodos deben proveer valores razonables para determinar  $\gamma_F$  y un medio iónico no reactivo. Los valores de  $\gamma_F$  determinados mediante el uso del modelo del par iónico para los principales iones y sales del agua de mar se dan en las Tablas I y II. El método del par iónico predice valores para  $\gamma_T$  que concuerdan con el modelo de interacción específica, así como con los resultados experimentales. Cuando se aplica el modelo del par iónico se asume que varios tipos de pares iónicos existen en una solución. Esta especiación, así llamada, de varias formas de aniones y cationes es determinada usando las siguientes ecuaciones:

$$[MXi] / [M^+]_T = K_A^* (i) [Xi^-] / (1 + \sum K_A^* (i) [Xi^-]_F) \quad (16)$$

$$[MX_i] / [X^-]_T = K_A^{\ddagger}(i) [M_i^+]_F / (1 + \sum K_A^{\ddagger}(i) [M_i^+]_F) \quad (17)$$

Para los principales iones del agua de mar, las formas iónicas determinadas por varios investigadores, por estas ecuaciones, concuerdan razonablemente.

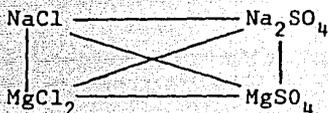
La especiación de los principales cationes para el agua de mar están dados en la Figura 1. La mayoría de los cationes están predominantemente en forma de ión libre y la mayor parte de los pares iónicos están formados por sulfato. La especiación de la mayoría de los aniones del agua de mar está dada por la Figura 1. Cerca del 50% del  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $B(OH)_4^-$ , están complejados en el agua de mar principalmente con  $Na^+$  y  $Mg^{2+}$ , para  $CO_3^{2-}$  cerca del 90% están complejados principalmente con  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ; para  $F^-$  y  $OH^-$  los principales pares iónicos están formados con  $Mg^{2+}$ . Se deberá puntualizar que aunque la especiación de iones en agua de mar es un camino conveniente para examinar parámetros de interacción entre cationes y aniones, uno no puede decir si existen o no usando solamente datos termodinámicos. Otros tipos de medidas fisicoquímicas (por ejemplo, espectro Raman, absorción ultrasónica, etc.) son necesarios para confirmar la existencia de pares iónicos.

- Modelo de expansión (cluster).- La teoría más reciente de aglomeración (cluster) de Friedman no hace intento por separar las interacciones eléctricas y no eléctricas. Asimismo, considera la importancia de toda posible interacción ( $\oplus - \oplus$ ,  $\ominus -$

$\ominus$  y  $\oplus - \ominus$ ). Por ejemplo, para los principales solutos del agua de mar ( $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ ) hay un número de posibles interacciones por considerar:

Interacciones		Tipos posibles
$\oplus$	$\oplus$	Na-Na, Mg-Mg, Na-Mg
$\ominus$	$\ominus$	Cl-Cl, $\text{SO}_4$ - $\text{SO}_4$ , Cl- $\text{SO}_4$
$\oplus$	$\ominus$	Na-Cl, Mg- $\text{SO}_4$ , Mg-Cl, Na- $\text{SO}_4$

estas interacciones pueden ser representadas por el siguiente diagrama



Estudiando las mezclas a lo largo de los lados de este diagrama, se puede obtener alguna información acerca de las interacciones  $\oplus - \oplus$  y  $\ominus - \ominus$ , estudiando las sales individuales y la suma alrededor de los lados del diagrama ( $\text{MgSO}_4 = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 - 2\text{NaCl}$ ) uno puede estudiar las interacciones  $\oplus - \oplus$ . Las mezclas cruzadas representan las mezclas simples de solutos del agua de mar. Los coeficientes de actividad de un electrolito están dadas por:

$$\log \gamma_T (\text{MX}) = \log \gamma^\circ (\text{MX}) + \sum \text{términos } \oplus - \ominus + \sum \text{términos } \ominus - \ominus \quad (18)$$

donde  $\log \gamma^\circ (\text{MX})$  es el valor para el mismo MX a la fuerza iónica de la mezcla y los otros términos están relacionados con -

los términos de exceso de la mezcla. Por ejemplo, para NaCl en agua de mar:

$$\oplus - \oplus = (\text{Na-Mg}) + (\text{Na-K}) + (\text{Na-Ca}) + \dots \quad (19)$$

$$\ominus - \ominus = (\text{Cl-SO}_4) + (\text{Cl-HCO}_3) + (\text{Cl-Br}) + \dots \quad (20)$$

donde los términos entre paréntesis están en peso, de acuerdo a la composición de la mezcla. Wood et al han aplicado la teoría de cluster para los constituyentes más abundantes y algunos menores del agua de mar. Los resultados para los constituyentes más abundantes que están mostrados en la Tabla I concuerdan perfectamente con los valores obtenidos usando los modelos de interacción específica y el del par iónico. Esto no es sorprendente ya que los términos de interacción  $\oplus - \oplus$  y  $\ominus - \ominus$  son pequeños para energías libres de mezcla.

En conclusión todos los métodos producen resultados comparables para  $\gamma_T$  de los principales solutos del agua de mar.

#### Composición química del agua de mar y cuerpos de agua hipersalinas

Los análisis de las muestras de agua de mar han mostrado que la mayoría de los elementos que ocurren naturalmente están presentes en el agua de mar. El número de elementos los cuales han sido identificados positivamente en el océano a continuado elevándose conforme las técnicas se han refinado. Han sido descubiertos más de 70 elementos en los océanos y se piensa que se llegarán a detectar todos los elementos con el paso del tiempo.

Un pequeño número de constituyentes comprenden cerca del 99.7% de los elementos disueltos en el agua de mar, éstos son comunmente llamados mayores y cumplen con el principio de composición constante, y son:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (no disociado).

Los constituyentes menores son aquellos cuya concentración no excede 1 ppm y muestran variaciones locales, por lo que no pueden ser determinados por el concepto de composición constante, algunos son importantes para los organismos vivos y otros lo son en el ámbito económico, ejemplo de estos son: Al, As, Ba, Cu, Au, I, Fe, Mn, N, O, P, Si (como  $\text{SiO}_2$ ).

La composición relativa de los principales componentes del agua de mar es casi constante. Así, midiendo uno de los constituyentes del agua de mar, la composición de otros componentes puede ser caracterizada. El constituyente normalmente seleccionado para caracterizar una muestra dada de agua de mar es la clorinidad  $\text{Cl}(\%)$ . La clorinidad es determinada por la titulación de agua de mar con  $\text{AgNO}_3$  y es definida como la masa en gramos de plata necesaria para precipitar los halógenos ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ ) en 328.5233 g de agua de mar. Las relaciones de masa de los principales constituyentes del agua de mar (gramos/kilogramo de solución) están dados en la columna 2 de la Tabla III (Lyman y Fleming, 1940; Culkin, 1965; Riley y Chester, 1971).

Los resultados dados para  $\text{HCO}_3^-$  incluyen valores de la alca-

linidad de carbonatos expresados como si fueran todos bicarbonatos. A un pH de 8 y a 25°C, la alcalinidad de carbonatos es - 91% de bicarbonatos y 9% de carbonatos (Edmond, 1970). El boro en agua de mar existe primariamente como ácido, el cual es hidrolizado sólo ligeramente (≈20%) a  $B(OH)_4^-$  al pH del agua de mar (≈8.2). Asumir esto sólo tendrá un pequeño efecto en los cálculos a seguir. El valor dado para  $Na^+$  fue determinado por diferencia (por ejemplo, elaborando la sumatoria de los cationes equivalentes igual a la sumatoria de los aniones equivalentes).

Los gramos totales de los solutos del agua de mar ( $g_T$ ) para un kilogramo de solución están relacionados con la clorinidad - por:

$$g_T = 1.815778 (Cl (\%_o)) \quad (21)$$

usando la definición de salinidad (UNESCO, 1966)

$$S (\%_o) = 1.80655 Cl (\%_o) \quad (22)$$

se tiene

$$g_T = 1.005109 (S (\%_o)) \quad (23)$$

Las relaciones de las moles de los principales constituyentes del agua de mar con la clorinidad (moles/kilogramo de solución) [ $n_i = g_i/M_i$ , donde  $M_i$  es el peso molecular de las especies  $i$  ( Jour. Amer. Chem. Soc., 93.2579-2580, (1971))] se reportan en la columna 3 de la Tabla III. Las moles totales de los solu

TABLA III

Composición de un kilogramo de agua de mar promedio

Especies	gi/Cl (%o)	ni/Cl (%o)	$e_i/Cl$ (%o)	$n_i Z_i^2/Cl$ (%o)
Na <sup>+</sup>	0.55556	0.0241655	0.0241655	0.0241655
Mg <sup>2+</sup>	0.06680	0.0027484	0.0054968	0.0109936
Ca <sup>2+</sup>	0.02125	0.0005302	0.0010604	0.0021208
K <sup>+</sup>	0.02060	0.0005268	0.0005268	0.0005268
Sr <sup>2+</sup>	0.00041	0.0000047	0.0000094	0.0000188
Cl <sup>-</sup>	0.99894	0.0281765	0.0281765	0.0281765
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.14000	0.0014575	0.0029149	0.0058298
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00735	0.0001205	0.0001205	0.0001205
Br <sup>-</sup>	0.00348	0.0000436	0.0000436	0.0000436
F <sup>-</sup>	0.00006	<u>0.0000035</u>	<u>0.0000035</u>	<u>0.0000035</u>
		0.0577772	0.0625179	0.0719994
$\Sigma 1/2$ =		0.0288886	0.0312590	0.0359997
B(OH) <sub>3</sub> =	<u>0.00132</u>	<u>0.0000213</u>	<u>0.0000213</u>	
$\Sigma$ =	1.81577	0.0289099	0.0312803	

tos del agua de mar ( $n_T = 1/2 \sum n_i + n_B$ , donde  $n_i$  son las moles de los componentes iónicos  $i$  y  $n_B$  son las moles del ácido bórico) para un kilogramo de solución están relacionados con la clorinidad por:

$$n_T = 0.0289099 \text{ Cl } (\%o) \quad (24)$$

y con la salinidad por

$$n_T = 0.0160028 \text{ S } (\%_o) \quad (25)$$

La relación de los equivalentes de los principales constituyentes del agua de mar con la clorinidad ( equivalentes/ kilogramo de solución) ( $e_i = g_i/M_i'$ ; donde  $M_i'$  es el peso equivalente de las especies  $i$ ,  $M_i' = M_i/Z_i$ ; donde  $Z_i$  es la carga del ión) se encuentran en la columna 4 de la Tabla III. El total de equivalentes de los solutos del agua de mar ( $n_T' = 1/2 \sum C_i + n_B$ ) para un kilogramo de solución están relacionados con la clorinidad y la salinidad por:

$$n_T' = 0.0312803 \text{ Cl}(\%_o) \quad (26)$$

y

$$n_T' = 0.0173149 \text{ S } (\%_o) \quad (27)$$

La relación de la fuerza iónica de los principales constituyentes con la clorinidad (moles/kilogramo de solución) se da en la columna 5 de la Tabla III. La fuerza iónica total ( $I_T = 1/2 \sum n_i Z_i^2$ ; donde  $Z_i$  es la carga de las especies  $i$ ) de los principales solutos del agua de mar/ kilogramo están relacionadas con la clorinidad y la salinidad por:

$$I_T = 0.0359997 \text{ Cl } (\%_o) \quad (28)$$

y

$$I_T = 0.0199273 \text{ S } (\%_o) \quad (29)$$

La fracción peso, fracción molar, fracción equivalente y fracción fuerza iónica de los solutos principales del agua de mar calculados a partir de la Tabla III se encuentran en la Ta-

Tabla IV. El cálculo para el peso molecular promedio y el peso equivalente de los principales solutos del agua de mar a partir de

$$I_T = \sum NiMi \quad (30)$$

y

$$M_T = \sum EiMi \quad (31)$$

se reporta en la Tabla V.  $M_T$  y  $M_T'$  se pueden usar para convertir  $g_T$  a  $n_T$  y  $n_T'$  respectivamente.

TABLA IV

La fracción peso, fracción molar, fracción equivalente y fracción fuerza iónica de los principales solutos del agua de mar

Soluto	$X_i$	$N_i$	$E_i$	$I_i$
$Na^+$	0.305963	0.835890	0.772547	0.671269
$Mg^{2+}$	0.036789	0.095068	0.175727	0.305380
$Ca^{2+}$	0.011703	0.018340	0.033900	0.058912
$K^+$	0.011345	0.018222	0.016841	0.014633
$Sr^{2+}$	0.000226	0.000163	0.000301	0.000522
$Cl^-$	0.550145	0.974632	0.900775	0.782687
$SO_4^{2-}$	0.077102	0.050415	0.093186	0.161940
$HCO_3^-$	0.004048	0.004168	0.003852	0.003347
$Br^-$	0.001916	0.001508	0.001394	0.001211
$B(OH)_3$	0.000727	0.000737	0.000681	-
$F^-$	0.000037	0.000121	0.000112	0.000097

La molaridad total ( $C_T$ ), molalidad ( $m_T$ ), (molaridad equiva--

lente) y normalidad ( $N_T$ ), molalidad equivalente ( $e_T$ ), fuerza iónica en volumen ( $I_V$ ) y fuerza iónica en peso ( $I_m$ ) de la solución de agua de mar a varias clorinidades y salinidades pueden ser calculadas por las siguientes ecuaciones:

$$C_T = 0.289099 \text{ Cl } (\%) \times d \quad (32)$$

$$C_T = 0.0160028 \text{ S } (\%) \times d \quad (33)$$

$$m_T = \frac{28.9099 \text{ Cl } (\%)}{1000 - 1.81578 \text{ Cl } (\%)} \quad (34)$$

$$m_T = \frac{16.0028 \text{ S } (\%)}{1000 - 1.005109 \text{ S } (\%)} \quad (35)$$

$$N_T = 0.0312803 \text{ Cl } (\%) \times d \quad (36)$$

$$N_T = 0.173149 \text{ S } (\%) \times d \quad (37)$$

$$e_T = \frac{31.2803 \text{ Cl } (\%)}{1000 - 1.81578 \text{ Cl } (\%)} \quad (38)$$

$$e_T = \frac{17.3149 \text{ S } (\%)}{1000 - 1.005109 \text{ S } (\%)} \quad (39)$$

$$I_V = 0.0359997 \text{ Cl } (\%) \times d \quad (40)$$

$$I_V = 0.0199273 \text{ S } (\%) \times d \quad (41)$$

$$I_m = \frac{35.9997 \text{ Cl } (\%)}{1000 - 1.81579 \text{ Cl } (\%)} \quad (42)$$

$$I_m = \frac{19.9273 \text{ S } (\%)}{1000 - 1.005109 \text{ S } (\%)} \quad (44)$$

y

donde  $d$  es la densidad de la solución. Como será demostrado en posteriores cálculos es conveniente el definir  $\text{Cl } (\%) \times d$  como  $\text{Cl}_V$ , la cual es la clorinidad en volumen (igual a la clorinidad a  $20^\circ\text{C}$ ).

TABLA V

Cálculo para el peso molecular y equivalente de los principales solutos del agua de mar

Especies	M	Mi'	NiMi	EiMi'
Na <sup>+</sup>	22.9898	22.9898	19.2169	17.7607
Mg <sup>2+</sup>	24.5050	12.1525	2.3106	2.1355
Ca <sup>2+</sup>	40.0800	20.0400	0.7351	0.6794
K <sup>+</sup>	39.1020	39.1020	0.7125	0.6785
Sr <sup>2+</sup>	87.6200	43.8100	0.0143	0.0132
Cl <sup>-</sup>	35.4530	35.4530	34.5536	31.9352
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96.0576	48.0228	4.8427	4.4756
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.0172	61.0172	0.2543	0.2350
Br <sup>-</sup>	79.9040	79.9040	0.1205	0.1114
B(OH) <sub>3</sub>	61.8322	61.8322	0.0456	0.0421
F <sup>-</sup>	18.9984	18.9984	0.0023	0.0021
			62.8084	58.0487

Se debe puntualizar que las ecuaciones anteriores son válidas para el agua de mar "promedio" y en diluciones hechas con agua pura. Los pequeños cambios en el pH que ocurren cuando el agua de mar es diluida con agua pura no causarán grandes cambios en las concentraciones relativas, sin embargo, diluyendo agua de mar con otra que no sea pura puede causar efectos significativos (Lyman y Fleming, 1940).

Basándose en lo anterior han sido estudiados cuerpos de agua naturales hipersalinos como la depresión de Orca en el Golfo de México (Shokes et al, 1977 reportan la composición de la Tabla VI). La salinidad verdadera de estas aguas es de 251.42 g/kg, una fuerza iónica de 4.4063 moles/kg, a una clorinidad de 149.11 ‰. Una comparación de la fracción equivalente de los cationes y aniones presentes en el agua de mar, Mar Rojo, Depresión de Orca, Laguna de Apozahualco, se da en la Figura 3 donde se observa que la Depresión de Orca tiene una composición similar a la del Mar Rojo (Brewer et al, 1965). Las aguas del Mar Rojo tienen un porcentaje mayor de  $\text{Ca}^{2+}$  que las aguas de la Depresión de Orca aparentemente debido a que las primeras están formadas a temperaturas altas, mientras que las aguas de la Depresión de Orca están formadas a temperaturas bajas. A altas temperaturas varios minerales pueden alterar la composición por absorción, desorción y procesos de solubilización (Craig, 1966). Las aguas de la Depresión de Orca están aparentemente formadas por la disolución de evaporitas en el agua de mar. También en la Figura 3 se observa que la composición del Mar Rojo y de la Depresión de Orca es diferente al del agua de mar debido a que la fracción equivalente de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  es mayor (Tablas VI y VII).

Fernández et al (1982); reportan la composición química durante la evaporación en la Laguna de Apozahualco en la Tabla VIII. Se comparan los equivalentes relativos ( $e_i:\text{Cl}$ ) del agua

de la Laguna de Apozahualco con agua de mar promedio (Millero, 1974). Las relaciones para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{Br}^-$  son las mismas. El decremento de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en las aguas iniciales de la Laguna está relacionada con la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . - Esta pérdida aparente de carbonato de calcio durante la evaporación sufrida por la Laguna de Apozahualco concuerda con lo encontrado en otras aguas de alta salinidad (Cloud, 1962; Wells e Illing, 1964; Broecker y Takashi, 1966). Aún no está confirmado si la pérdida de carbonato de calcio es debida a procesos inorgánicos o biológicos.

TABLA VI  
Composición del agua de la Depresión de Orca

	$g_i$	$n_i$	$e_i$	$I_i$	$E_i$
$\text{Na}^+$	95.20	4.1409	4.1409	4.1409	0.9635
$\text{K}^+$	0.63	0.0161	0.0161	0.0161	0.0037
$\text{Ca}^{+2}$	1.09	0.0272	0.0544	0.1088	0.0127
$\text{Mg}^{+2}$	1.05	0.0432	0.0864	0.1728	0.0201
$\text{Cl}^-$	149.50	4.2169	4.2169	4.2169	0.9812
$\text{SO}_4^{-2}$	3.66	0.0381	0.0762	0.1524	0.0177
$\text{HCO}_3^-$	<u>0.29</u>	<u>0.0047</u>	<u>0.0047</u>	<u>0.0047</u>	0.0011
	251.42				
$1/2 \sum_i$		4.2436	4.2978	4.4063	

TABLA VII

Composición del agua del Mar Rojo comparada con la Depresión de Orca y el agua de mar promedio

Muestra	Sgrav (g/kg)	Na <sup>+</sup> (g/kg)	K <sup>+</sup> (g/kg)	Ca <sup>2+</sup> (g/kg)	Mg <sup>2+</sup> (g/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/kg)	Cl <sup>-</sup> (g/kg)
Depresión de Orca	251.42	95.20	0.63	1.09	1.05	3.66	149.5
Agua de Mar Promedio	35.4	10.8	0.40	0.41	1.29	2.72	19.4
Mar Rojo	256.4	92.9	2.16	4.71	0.81	0.75	155.3

TABLA VIII

Comparación de los equivalentes relativos (e<sub>i</sub>:Cl) de agua de la Laguna de Apozahualco con agua de mar promedio

Ión	Agua de Mar	Agua de la Laguna de Apozahualco			
	Promedio	Cl = 25-36‰	Δ1	Cl = 46-104‰	Δ2
Na <sup>+</sup>	2,416.6	2,417.2 <sup>±</sup> 2.7	0.6	2,415.0 <sup>±</sup> 2.3	-2.2
Mg <sup>2+</sup>	549.7	551.1 <sup>±</sup> 4.0	1.4	548.8 <sup>±</sup> 3.0	-2.3
Ca <sup>2+</sup>	106.0	104.6 <sup>±</sup> 0.7	-1.4	80.4 <sup>±</sup> 5.9	-24.2
K <sup>+</sup>	52.7	46.4 <sup>±</sup> 0.5	-6.3	42.9 <sup>±</sup> 0.8	-3.5
Sr <sup>2+</sup>	0.9	-	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	2,817.7	2,817.5 <sup>±</sup> 0.1	-0.2	2,817.6 <sup>±</sup> 0.1	0.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	291.5	293.0 <sup>±</sup> 4.3	1.5	261.2 <sup>±</sup> 3.2	-31.8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.1	8.2 <sup>±</sup> 0.4	-3.9	4.2 <sup>±</sup> 3.2	-4.0
Br <sup>-</sup>	4.4	4.4 <sup>±</sup> 0.2	0	4.3 <sup>±</sup> 0.1	-0.1
F <sup>-</sup>	0.4	-	-	-	-

Δ1.- Agua de la Laguna de Apozahualco - agua de mar

Δ2.- Agua de la Laguna de Apozahualco (Cl=46-104‰) - agua de la Laguna de Apozahualco (Cl=25-36‰)

Propiedades físicas del agua de mar.-

Una de las generalizaciones desarrolladas para estudiar las soluciones formadas por diversos electrolitos es la regla de Young (1951), y sus modificaciones efectuadas por Wood et al - (1970) y Millero (1974). La regla de Young para soluciones formadas por diferentes electrolitos está dada por:

$$\phi = \sum_{MX} E_M E_X \phi_{MX} + E_B \phi_B \quad (45)$$

donde  $\phi$  es una propiedad molal aparente (tal como volumen, expansibilidad, compresibilidad, capacidad calorífica, etc.);  $E_M$  y  $E_X$  son, respectivamente, las fracciones equivalentes del catión M y del anión X;  $\phi_{MX}$  es la propiedad equivalente aparente del ácido bórico. La extensión de la regla de Young a soluciones electrolitos y no electrolitos (p. ej. la adición de  $E_B \phi_B$  a la ecuación anterior) ha sido demostrada recientemente por ser confiable para los volúmenes molales aparentes de soluciones de ácido bórico-NaCl en un amplio intervalo de concentraciones - (Ward y Millero, 1972).

Dividiendo la propiedad aparente entre un término de dilución infinito ( $\phi^{\circ}$ ) y uno o más términos de concentración ( $S'$  o  $b$ ),

$$\phi = \phi^{\circ} + S' I_V^{1/2} \quad (46)$$

$$\phi = \phi^{\circ} + S I_V^{1/2} + b I_V \quad (47)$$

es posible simplificar el uso de la regla de Young. Como las propiedades del volumen a dilución infinita son siempre aditivas,  $\phi^0$  para los principales componentes iónicos puede ser estimado a partir de datos de sales solubles. Así la revisión de Wood y Anderson (1966) de la regla de Young necesita sólo ser aplicada a los términos dependientes de la concentración (S' y b); S es el término teórico de Debye-Huckel y puede ser estimado para cualquier sistema sin usar la regla de Young.

Las cantidades equivalentes o molales aparentes están directamente relacionados con propiedades físicas calculadas a partir de la fórmula:

$$\phi = (P_{\text{soln}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) / n_T \quad (48)$$

donde  $P_{\text{soln}}$  y  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  son respectivamente, la propiedad física del agua de mar y del agua pura y  $n_T$  son las moles totales o equivalentes. Combinando las ecuaciones 46 y 47 con la ecuación 48 y notando que  $n_T \approx Cl_v \approx I_v \approx Cl_v$  (donde  $Cl_v = Cl(\%) \times d$ , es la clorinidad en volumen), se tiene:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + A' Cl_v + B' Cl_v^{3/2} \quad (49)$$

y

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + A Cl_v + B Cl_v^{3/2} + C Cl_v^2 \quad (50)$$

donde  $A$  y  $A' = \text{const.} \times [\phi]$ ,  $B' = \text{const.} \times [S']$ ,  $B = \text{const.} \times [S]$ , y  $C = \text{const.} \times [b]$ . Las constantes  $A$  y  $A'$  están relacionadas con las interacciones ión-agua y las constantes  $B'$ ,  $B$ , y

C están relacionadas con las interacciones ión-ión, (B está relacionada con la interacción teórica ión-ión de Debye-Huckel).

Las propiedades físicas del agua de mar a una concentración dada ( $Cl_v$ ) puede ser visualizada como:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + \Sigma \text{interacciones ión-agua} + \Sigma \text{interacciones ión-ión} \quad (51)$$

donde  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  es la propiedad física del agua (a presión y temperatura dadas), el segundo término es una perturbación debida a las interacciones agua-ión por peso de los principales solutos del agua de mar a una dilución infinita y el tercer término es una perturbación debida a las interacciones por peso ión-ión de los principales solutos del agua de mar. El término interacción ión-ión (B') puede ser disgregado en un término teórico de la ley limitativa de Debye-Huckel (B) y un término de las desviaciones de la ley limitativa (C).

$$\Sigma \text{interacciones ión-ión} = \text{término Debye-Huckel} + \Sigma \text{desviaciones para Debye-Huckel} \quad (52)$$

#### Densidad de Soluciones de Agua de Mar. -

La densidad del agua de mar como una función de la temperatura, la presión y la salinidad es necesaria en ciertos cálculos de oceanografía. Las densidades del agua de mar usadas actualmente a 1 atm (Knudsen, 1901) están basadas sobre medidas de Knudsen et al (1902). Knudsen et al hicieron medidas de --

densidad (con una precisión de  $\pm 3$  ppm ó  $3 \times 10^{-6}$  g.cm<sup>-3</sup>) en 24 muestras de agua de mar de 0 - 30°C y 5 - 40 ‰ S. La mayor parte de las muestras fueron del Mar Báltico y del Atlántico Norte. En los 70 años pasados un sin número de investigadores han cuestionado la confiabilidad de estas medidas. En 1931, Thompson y Wirth midieron la densidad de 36 muestras de agua de mar de varios océanos a 0°C. Encontraron que sus valores medidos fueron del promedio de 20 ppm más altos que aquellos dados por Knudsen (1901). También encontraron que las diferencias eran reducidas a  $\pm 6$  ppm si las comparaciones eran hechas a diferentes escalas de clorinidad. Bein et al (1935) hicieron investigaciones extensas en las interrelaciones de Knudsen entre densidad y clorinidad. Sus resultados concordaron dentro de  $\pm 20$  ppm. Más recientemente Cox et al (1970) midieron las densidades de 50 muestras de agua de mar con salinidades desde 9 hasta 41‰ y de 0 a 25°C, con una precisión de 8 ppm (86 medidas). Sólo 5 muestras (9 medidas) fueron aguas de océano (Pacífico y Atlántico); el resto de las muestras fueron de los mares Rojo, Báltico y Mediterráneo o mezclas del mar Báltico y Rojo (una mezcla Báltico-Atlántico y una Báltico-Pacífico también fueron usadas). Encontraron que las densidades a partir de las tablas de Knudsen para salinidad de 35‰, están en un promedio de (0 a 25°C) 6 ppm (el cual está dentro de su error estándar aceptado) Kremling (1972 b) determinó las densidades de 9 muestras de agua de mar de 15 a 39‰, de salinidad a seis -

diferentes temperaturas de 0 a 25 °C con una precisión de 3 ppm. Las muestras fueron aparentemente iguales a aquellas preparadas por Cox et al (1970), mezclando aguas del Mar Rojo y del Mar Báltico. La diferencia media entre los resultados de Kremling y de Cox et al (1970) fue de 8 ppm. Los resultados de Kremling también indican que las tablas de Knudsen a una salinidad aproximada de 5‰, están en un promedio de 25 ppm, el cual está más abajo en magnitud que el obtenido por Cox et al (1970), el cual fue de 59 ppm. Millero y Lepple (1973), midieron la densidad de agua de mar estándar y encontraron resultados que varían en 10 ppm con las tablas de Knudsen. Encontraron también que el efecto de la temperatura sobre la densidad de agua de mar estándar y la calculada a partir de las tablas de Knudsen varía en  $\pm 1$  ppm de 0 a 30 °C. Todos los estudios recientes indican que las tablas de Knudsen son seguras a  $\pm 1$  ppm en expansión o extensión térmica y  $\pm 10$  ppm en densidad, el cual es mejor que las que fueron consideradas por investigadores más recientes (Thompson y Wirth, 1931; Bein, et al, 1935; Carrit and Carpenter, 1958).

Millero et al (1976) han propuesto una ecuación para determinar las densidades relativas ( $d - d^{\circ}$ ) de agua de mar estándar evaporada y diluida, de 0.5 a 40‰ S y de 0 a 40 °C, la ecuación es la siguiente:

$$d - d^{\circ} = \rho - \rho^{\circ} = AS(\%_o) + BS(\%_o)^{3/2} + CS(\%_o)^2 \quad (53)$$

donde los parámetros A, B y C están dados por

$$A = 8.25938 \times 10^{-4} - 4.4491 \times 10^{-2} t + 1.0485 \times 10^{-7} t^2 \\ - 1.2580 \times 10^{-9} t^3 + 3.315 \times 10^{-12} t^4$$

$$B = 6.33777 \times 10^{-6} + 2.8442 \times 10^{-7} t - 1.6871 \times 10^{-8} t^2 \\ + 2.83265 \times 10^{-10} t^3$$

$$C = 5.4706 \times 10^{-7} - 1.9798 \times 10^{-8} t + 1.6641 \times 10^{-9} t^2 \\ - 3.1204 \times 10^{-11} t^3$$

para convertir los valores de  $(d - d^{\circ}) = (\rho - \rho^{\circ})$  a gravedad específica (d) o densidad absoluta ( $\rho$ );  $\rho^{\circ}$  puede ser obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho^{\circ} (\text{g-cm}^{-3}) = [0.99984152 + 16.945210 t \times 10^{-3} t - 7.9870561 \\ \times 10^{-6} t^2 - 46.170553 \times 10^{-9} t^3 + 105.56323 \\ \times 10^{-12} t^4 - 280.54309 \times 10^{-15} t^5] \\ [1 + 16.879850 \times 10^{-3} t]^{-1} \quad (54)$$

y  $d^{\circ}$  puede ser obtenido de:

$$d^{\circ} = [0.9998676 + 18.225454 \times 10^{-3} t - 7.922432 \times 10^{-6} t^2 \\ - 55.45001 \times 10^{-9} t^3 + 149.7604 \times 10^{-12} t^4 - 393.306 \\ \times 10^{-15} t^5] [1 + 18.159725 \times 10^{-3} t]^{-1} \quad (55)$$

donde  $t$  está en  $^{\circ}\text{C}$ . A salinidades cercanas a 35‰, esta fórmula presenta una desviación de  $\pm 8.7$  ppm respecto a los datos reportados por Knudsen et al (1902); una desviación de  $\pm 5.7$  ppm con los datos reportados por Cox et al (1970);  $\pm 4.8$  ppm con los datos de Kremling (1972) y  $\pm 4.7$  ppm con los datos reportados por Fofonoff y Bryden (1975).

Recientemente LoSurdo et al (1982) han medido las diferencias de densidad  $\Delta d$  de soluciones acuosas concentradas ( $0.1 \text{ mol.kg}^{-1} \leq m \leq \text{saturación}$ ) de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4$ , de 278.15 a 318.15 K. Las diferencias de densidad a una cierta temperatura y molalidad son determinados por:

$$10^3 (\rho - \rho^*) / (\text{g.cm}^3) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=0}^K A_{ij} (T/K - 273.15)^j \quad (\text{m/m}^{\circ})^{(i+1)/2} \quad (56)$$

Los valores de  $A_{ij}$  se dan en la Tabla IX. Las densidades de la solución pueden ser determinadas de la ecuación 56, sustrayendo la densidad del agua  $\rho^*$ . Los valores de  $\rho^*$  de 273.15 a 328.15 K pueden ser determinados de la ecuación de Kell (1975),

$$\begin{aligned} \rho^* / (\text{g.cm}^{-3}) = & 0.9998395 + 6.7914 \times 10^{-5} (T/K - 273.15) - 9.0894 \\ & \times 10^{-6} (T/K - 273.15)^2 + 1.0171 \times 10^{-7} (T/K - 273.15)^3 \\ & - 1.2846 \times 10^{-9} (T/K - 273.15)^4 + 1.1592 \times 10^{-11} \\ & (T/K - 273.15)^5 - 5.0125 \times 10^{-14} (T/K - 273.15)^6 \end{aligned} \quad (57)$$

El error estándar estimado  $S$  de esta ecuación (56) de densidad, fue mejor que  $25 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$  en un intervalo de molalidad  $m = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}$  a la saturación y de 273.15 a 323.15 K. En

TABLA IX

Coefficientes  $A_{ij}$  para las diferencias de densidad de las principales sales de agua hipersalina como una función de molalidad y temperatura,  $m = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ ; intervalo de temperatura 273.15 T/K 323.15

	NaCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MgCl}_2$	$\text{MgSO}_4$
$^{\circ}$ )	45.5655	140.5456	84.5781	130.7616
$^{\circ}$ ) (T/K-273.15)	-0.2341	-0.5927	-0.2621	-0.2830
$^{\circ}$ ) (T/K-273.15) <sup>2</sup>	$3.4128 \times 10^{-3}$	$6.7728 \times 10^{-3}$	$5.1799 \times 10^{-3}$	$-7.2571 \times 10^{-4}$
$^{\circ}$ ) (T/K-273.15) <sup>3</sup>	$-2.7030 \times 10^{-5}$	$3.6754 \times 10^{-6}$	$-2.5306 \times 10^{-5}$	$1.4498 \times 10^{-4}$
$^{\circ}$ ) (T/K-273.15) <sup>4</sup>	1.4037	$-4.4001 \times 10^{-7}$	$-2.4962 \times 10^{-8}$	$-1.5109 \times 10^{-6}$
$^{\circ}$ ) <sup>3/2</sup>	-1.8527	-14.7844	-9.3139	-16.3408
$^{\circ}$ ) <sup>3/2</sup> (T/K-273.15)	$5.3956 \times 10^{-2}$	0.2762	$7.1401 \times 10^{-2}$	0.1479
$^{\circ}$ ) <sup>3/2</sup> (T/K-273.15) <sup>2</sup>	$-6.2635 \times 10^{-4}$	$-3.9819 \times 10^{-3}$	$-2.2615 \times 10^{-3}$	$-1.7733 \times 10^{-3}$
$^{\circ}$ ) <sup>3/2</sup> (T/K-273.15) <sup>3</sup>	0	$1.7098 \times 10^{-5}$	$8.5950 \times 10^{-6}$	$-1.5043 \times 10^{-5}$
$^{\circ}$ ) <sup>2</sup>	-1.6368	-4.2102	5.8414	4.1675
$^{\circ}$ ) <sup>2</sup> (T/K-273.15)	$-9.5653 \times 10^{-4}$	0	$2.6108 \times 10^{-2}$	$-2.5103 \times 10^{-2}$
$^{\circ}$ ) <sup>2</sup> (T/K-273.15) <sup>2</sup>	$5.2829 \times 10^{-5}$	0	$2.5307 \times 10^{-4}$	$8.2102 \times 10^{-4}$
$^{\circ}$ ) <sup>5/2</sup>	0.2274	0	-7.8391	-2.2782
$^{\circ}$ ) <sup>5/2</sup> (T/K-273.15)	0	0	$-9.4151 \times 10^{-3}$	0
$^{\circ}$ ) <sup>3</sup>	0	0	3.2510	0
$^{\circ}$ ) <sup>7/2</sup>	0	0	-0.4518	0
$10^{-6} \text{ g.cm}^3$ )	20.3	14.8	19.7	24.4
$^{\circ}$ ) max	6.1	1.5	5.2	2.2

el presente trabajo será usada esta ecuación para estimar la densidad de las muestras de agua de mar evaporada.

La densidad puede ser también obtenida de los datos de la composición química, usando la siguiente expresión:

$$(-\phi_v d^{\circ} + M_T') N_T = 10^3 (d^{\circ} - d) \quad (58)$$

donde  $d^{\circ}$  es la densidad del agua pura (Kell, 1975),  $d$  es la densidad de la solución,  $N_T$  es la molaridad equivalente total (o normalidad),  $M_T'$  es el peso equivalente promedio de los solutos de la solución y  $\phi_v$  es el volumen aparente de la solución y en la región de alta concentración este volumen parece seguir la ecuación de Masson (1929),

$$\phi_v = \phi_v^{\circ} + S_v' I_v^{1/2} \quad (59)$$

donde  $\phi_v^{\circ}$  es el volumen equivalente aparente a dilución infinita ( $\phi_v^{\circ} = \sum E_i \phi_v(i)$ ),  $S_v'$  es la pendiente de Masson ( $S_v' = \sum E_i S_v(i)$ ) e  $I_v$  es la fuerza iónica molar.

Aunque la ecuación empírica de Masson ha probado su eficiencia en la representación de la dependencia de la concentración de  $\phi_v$  a altas concentraciones, la ecuación de Redlich (Redlich, et al 1931, 1940, 1965) basada en la ley limitativa de Debye-Hückel es preferida (Millero, 1971a; 1971b) ya que produce  $\phi_v^{\circ}$  a dilución infinita más confiable. La ecuación de Redlich para los principales solutos del agua de mar está dada por:

$$\phi_v = \phi_v^{\circ} + S_v' I_v^{1/2} + b_v I_v \quad (60)$$

donde la dilución infinita  $\phi_v^{\circ} = \sum E_i \phi_v^{\circ}(i)$ , la pendiente teórica  $S_v = \sum E_i S_v(i) = K \sum E_i w_i = 1.151 K$  [K es la pendiente teórica para un electrolito 1:1 (Millero, 1971b)] y la desviación constante  $b_v = \sum E_i b_v(i)$ .

Como se indicó anteriormente la ecuación propuesta por Masson (ecuación 59) puede ser aplicada a concentraciones altas; así la ecuación fue aplicada en la Depresión de Orca, calculando el  $\phi_v$ ,  $S_v$  a 25 °C, los resultados se dan en la Tabla X, donde

$$\phi_v^{\circ} = 11.974 + 0.21016 t - 1.9968 \times 10^{-3} \quad (61)$$

y

$$S_v = 3.327 - 0.0654 t + 6.328 \times 10^{-4} t^2 \quad (62)$$

la fuerza iónica en volumen y la normalidad están relacionadas con la clorinidad por volumen  $Cl_v = Cl (\%) \times d$

$$I_v = 0.029474 Cl_v \quad (63)$$

y

$$N_T = 0.028748 Cl_v \quad (64)$$

La densidad relativa de la Depresión de Orca fue determinada por la siguiente ecuación

$$\phi_v = \frac{1000 (d^{\circ} - d)}{d N_T} + \frac{M_T}{d} \quad (65)$$

sustituyendo 59 y 64 en 65 se tiene

$$1000 (d - d^{\circ}) = A Cl_v + B Cl_v^{3/2} \quad (66)$$

donde  $A = 0.028748 (M_T - d^{\circ} \phi_v^{\circ})$  y  $B = -4.935 \times 10^{-3} S_v d^{\circ}$ .

Los cálculos de  $1000 (d - d^{\circ})$  para las aguas de la Depresión de Orca a 15, 25 y 35 °C obtenidos a partir de la ecuación propuesta por Millero et al (1976)

$$d - d^{\circ} = \rho - \rho^{\circ} = AS(\%_o) + BS(\%_o)^{3/2} + CS(\%_o)^2 \quad (67)$$

están comparados, en la Tabla XI, con los valores medidos. A 25 y 35 °C, los valores calculados concuerdan con los valores medidos. Los grandes errores a 15 °C están, probablemente, relacionados con el incremento de las interacciones ión - ión a bajas temperaturas y los errores en los valores de  $\phi_v(i)$ .

También la densidad relativa de la Laguna de Apozahualco fue determinada por la ecuación 66. Usando los valores de  $\phi_v(MX)$  - dados por Millero (1974) se determinó el  $\phi_v$  para estas aguas - de composición conocida. Los valores calculados de  $(d - d^{\circ})$  - son comparados con los valores medidos a 25 °C en la Tabla XII para la Laguna de Apozahualco. Los valores calculados concuerdan con los valores medidos en el intervalo completo de clorinidad. Es interesante que las densidades calculadas para la ecuación de estado de agua de mar (Millero et al, 1976) concuerdan con los valores medidos a  $\pm 200 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$  a una Cl = 46‰ ó  $S_T = 83\%$  (por ejemplo el sulfato de calcio es precipitado antes). Es, así, posible hacer estimaciones razonables de la densidad de aguas de mar evaporadas a salinidades de  $\approx 80\%$ , usando la ecuación de estado del agua de mar. Es presumible que estas propie

dades fisicoquímicas pueden también ser estimadas para agua de mar evaporada ( $\delta S = 83\%$ ) usando las ecuaciones derivadas del agua de mar promedio.

TABLA X

Cálculos de  $\delta_v$ ,  $S_v$  y  $M_T$  para las aguas de la Depresión de Orca a 25°C

Ión	$E_i^a$	$E_i \theta_v(1)$	$E_i S_v(i)$	$E_i M_i$
Na <sup>+</sup>	0.9635	-1.609	1.173	22.151
1/2 Mg <sup>2+</sup>	0.0201	-0.220	0.018	0.244
1/2 Ca <sup>2+</sup>	0.0127	-0.111	0.009	0.255
K <sup>+</sup>	0.0037	0.032	0.005	0.145
Cl <sup>-</sup>	0.9812	17.730	0.932	34.786
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0177	0.132	0.046	0.850
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0011	<u>0.026</u>	<u>0.001</u>	<u>0.067</u>
		15.980	2.184	58.498

<sup>a</sup>Basada en los datos de composición de Shokes et al (1977). Valores de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a partir del valor de  $A_T = 4.015 \pm 0.008$  meq.kg<sup>-1</sup> para las aguas de la Depresión de Orca.

TABLA XI

Comparación de densidades medidas y calculadas de las aguas de la Depresión de Orca

Temp (°C)	Cl <sub>v</sub> <sup>1</sup>	1000 (d - d <sup>o</sup> )		Δ, ppm
		Calculada	Medida	
15	178.021	194.51	194.76	250
25	177.237	191.52	191.56	40
35	176.922	189.45	189.37	80

<sup>1</sup> Cl (%<sub>o</sub>) x d, donde Cl(%<sub>o</sub>) = 149.11

TABLA XII

Densidad relativa de las aguas de la Laguna de Apozahualco a 25 °C

Cl(% <sub>o</sub> )	N <sub>T</sub>	M <sub>T</sub>	φ <sub>v</sub> <sup>*</sup>	10 <sup>3</sup> (d - d <sup>o</sup> )		Δ, ppm
				medida	calculada	
19.374 <sup>**</sup>	0.6202	58.049	15.648	26.301	26.320	-19
24.84	0.7984	57.944	15.855	33.774	33.641	133
25.73	0.8293	57.983	15.899	35.051	34.939	112
29.69	0.9607	57.972	16.079	40.406	40.292	114
31.56	1.0263	57.966	16.117	43.067	43.000	67
36.43	1.1919	57.939	16.315	49.721	49.669	52
45.99	1.5029	57.821	16.757	61.995	61.790	205
57.94	1.9227	57.826	17.136	78.432	78.332	100
63.15	2.1147	57.815	17.299	85.870	85.787	83
78.43	2.6768	57.833	17.727	107.291	107.496	-205
92.00	3.1916	57.818	18.096	126.531	126.947	-434
97.94	3.4218	57.831	18.366	135.046	135.568	-522
104.33	3.6697	57.795	18.418	144.072	144.706	-634
P r o m e d i o <sup>†</sup>						-222

<sup>\*\*</sup>  $\phi_v^o + S_v I_v^{1/2}$  donde  $\phi_v^o = E_i o_v^o(i)$ ,  $S_v = E_i S_v(i)$ , e  $I_v$  es la fuerza iónica en volumen  $I_v = K N_T$  donde  $K = 1.456 \pm 0.001$  para Cl(%<sub>o</sub>) = 24.8 a 36.4 y  $K = 1.47 \pm 0.001$  para Cl(%<sub>o</sub>) = 45.9 a 104.3.

<sup>\*\*</sup> Agua de mar promedio

### Salinidad.-

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 orgánica 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 conductividad, medidas de velocidad del sonido, 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).

Posteriormente el concepto de clorinidad fue redefinido por Jacobson y Knudsen (1940), como: "La clorinidad es la masa en gramos de plata pura, necesarios para precipitar los halógenos presentes en 328.5233 g de agua de mar." Esto es  $Cl(\%) = 6.3285233 \cdot Ag(\%)$ , donde  $Ag(\%)$  son los gramos de plata por kilogramos de agua de mar.

Knudsen (1901) fue el primero en proponer la relación entre salinidad y clorinidad mediante

$$S (\text{‰}) = 0.030 + 1.8050 \text{ Cl} (\text{‰}) \quad (68)$$

Posteriormente Bein et al (1935) investigaron la relación de Knudsen entre salinidad y clorinidad obteniendo resultados con una aproximación de  $\pm 20$  ppm con respecto a los de Knudsen (1901).

Morris y Riley (1964) determinaron la salinidad por evaporación, conductividad y clorinidad. Estos autores encontraron que la ecuación (68) se desvía de sus datos en un promedio de  $\pm 0.15 \text{ ‰}$ .

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

$$S (\text{‰}) = 1.80655 \text{ Cl} (\text{‰}) \quad (69)$$

Esta nueva expresión da resultados idénticos con respecto a los obtenidos aplicando la ecuación (68) para agua de mar con salinidad hasta de  $35 \text{ ‰}$ .

En base a las relaciones  $\text{Na/Cl}(\text{‰})$  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:

$$g_T = 1.815367 \text{ Cl} \text{‰} \quad (70)$$

con una desviación estándar de  $\pm 0.01$  y una desviación máxima de  $0.022 \text{ S} \text{‰}$ .

Para agua de mar con salinidad de 35‰, la clorinidad ad--- quiere un valor de 19.374‰, en base a la ecuación (68). Los s $\acute{o}$ lidos totales obtenidos de la ecuación (70) son 35.1709 g.kg<sup>-1</sup>.

Al combinar las ecuaciones 69 y 70, los gramos totales de sal por kilogramo de agua de mar est $\acute{a}$ n dados por la ecuaci $\acute{o}$ n:

$$g_T = 1.004880 \text{ S‰} \quad (71)$$

Los s $\acute{o}$ lidos totales obtenidos de la ecuaci $\acute{o}$ n (71), para - agua de mar con salinidad de 35‰, son 35.1708 g.kg<sup>-1</sup>.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

250 l. de agua de mar fueron colectados frente a la Bahía de Acapulco y filtrados mediante un prefiltro Millipore y a través de una membrana Millipore de  $0.45 \mu\text{m}$ . Este volumen de agua fue colocado en un recipiente de acrílico, equipado con agitación mecánica y con dos lámparas de IR las cuales se controlaron mediante un reostato para mantener la temperatura a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Por la noche se irradiaba luz UV al tanque de evaporación para evitar la contaminación orgánica. Las muestras fueron tomadas a intervalos de aproximadamente 50% S, realizándose en cada muestra el análisis de los iones más abundantes y la salinidad por diferentes métodos.

#### Determinación gravimétrica de la Salinidad ( $S_{\text{evap}}$ ).

En esta determinación se siguió el método recomendado por Morris y Riley (1964). Primeramente un crisol de porcelana de  $25 \text{ cm}^3$  fue puesto a peso constante (hasta obtener una variación de  $\pm 0.002\text{g}$ ) después se le adicionó de 0.1 a 0.2 mg de NaF y se colocó nuevamente en la mufla a  $650^\circ\text{C}$ , hasta obtener un peso constante. Una vez alcanzado este peso se adicionaron aproximadamente 10 g de muestra; el agua fue evaporada mediante rayos infrarrojos hasta llegar a un volumen de aproximadamente  $2 \text{ cm}^3$ , el crisol fue enfriado y se adicionaron  $10 \text{ cm}^3$  de alcohol etílico. La evaporación se continuó bajo la acción de rayos IR, hasta sequedad. El crisol fue llevado a una mufla donde se calentó a

650°C durante 20 min., después fue sacado de la mufla y se colocó en un desecador de vacío en donde se mantuvo durante -- 40 min., pesándose nuevamente. La fórmula usada para calcular la salinidad por este método fue:

$$S (\%)_{\text{evap}} = \frac{\text{Peso al vacío de la sal en g}}{\text{Peso al vacío de la muestra en g}} -$$

$$0.00348 \times \frac{35.453}{79.904} \quad \text{Cl} (\%)$$

Determinación de Salinidad por medición de la relación de conductividad ( $S_{\text{cond}}$ ).-

Las muestras fueron diluidas por peso a una salinidad de - aproximadamente 35 ‰, se usó un salinómetro de inducción Beeckman (Mod RS-7B) el cual fue calibrado con agua de mar estándar de Copenhague. Los datos de relación de conductividad obtenidos fueron corregidos a 15 °C mediante la ecuación propuesta por Cox et al, (1967).

$$R_{15} = R_t + 10^{-5} R_t (R_t - 1) (t - 15^\circ \text{C}). \quad 96.7 - 72.0 R_t$$

$$+ 37.3 R_t^2 - (0.63 + 0.21 R_t^2) (t - 15^\circ \text{C})$$

y las salinidades fueron determinadas a 15 °C usando la siguiente ecuación propuesta por Millero et al (1976)

$$S (\%) = 27.25861 R_{15} + 19.06186 R_{15}^2 - 27.23835 R_{15}^3 +$$

$$27.09961 R_{15}^4 - 14.19791 R_{15}^5 + 3.01619 R_{15}^6$$

### Determinación de la Densidad y de $S_{Den}$ .

Las determinaciones de densidad de las muestras de mar evaporada fueron realizadas en el laboratorio de Química Marina de la Escuela de Ciencias Marinas y Atmosféricas de Rosentiel de la Universidad de Miami a cargo del doctor Frank J. Millero. La densidad fue determinada a 25 °C mediante un densitómetro vibracional de Flujo (Picker et al, 1974). El densitómetro fue calibrado con agua destilada y agua de mar estándar. Los valores de densidad 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 diluciones salinas concentradas. La  $S_{Den}$  fue determinada mediante la ecuación propuesta por Millero et al, (1976).

$$d - d^{\circ} = \rho - \rho^{\circ} = AS(\%_o) + BS(\%_o)^{3/2} + CS(\%_o)^2$$

donde A, B y C son parámetros constantes.

### Determinación de la Clorinidad.

La clorinidad fue determinada mediante una titulación por peso con solución valorada de  $AgNO_3$  (Stricklan y Parsons, 1972), usando como indicador dicromato de potasio. La clorinidad fue determinada en las muestras diluídas por peso. La solución de  $AgNO_3$  fue valorada con agua de mar estándar de Copenhague, solución patrón de cloruro de sodio y una solución de tiocianato de amonio (Bradstreet, 1944).

### Determinación de Sulfatos.-

El sulfato fue determinado mediante una titulación con ácido clorhídrico en dimetil sulfóxido, y usando verde de bromocresol como indicador (Jagner, 1970).

### Determinación de Bromuros.-

La concentración de los iones bromuro fue determinada siguiendo el método propuesto por Morris y Riley (1966). En este método el ión bromuro es oxidado a ión bromato mediante una solución de hipoclorito. El exceso de hipoclorito es reducido con formiato de sodio, yoduro de potasio y ácido sulfúrico, la solución final se titula con tiosulfato de sodio. La concentración de bromuros es obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Br}^- (\text{g/kg}) = y \cdot N/x \quad 79.904/6$$

donde

x = peso del agua de mar en gramos (corregido a peso al vacío)

y = volumen (en mililitros) de tiosulfato usado en la titulación de yoduros liberados, menos el valor del blanco.

### Determinación de Sodio

El sodio fue determinado por un balance de equivalentes entre los cationes y los aniones.

#### Determinación de Alcalinidad.-

La alcalinidad total fue determinada por un método potenciométrico (Edmond, 1970). Las titulaciones se hicieron en una celda de vidrio con una capacidad de 310.132 cm<sup>3</sup> a 25°C, con una agitación magnética continua. Se adicionó una solución valorada de ácido clorhídrico mediante una microbureta. El método de Gran (1952) para obtener el punto de equivalencia fue usado. La concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fue asumida que es igual a la alcalinidad total.

#### Determinación de Potasio.-

El potasio fue determinado por precipitación con tetrafenil borato de sodio en medio ácido y de 0 - 2°C.

#### Determinación de Estroncio.-

Este metal fue analizado mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Varian AA-475.

#### Determinación de Calcio y Magnesio.-

Los iones Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Sr<sup>2+</sup> fueron determinados mediante una titulación colorimétrica (Culkin y Cox, 1966), usando EDTA y eriocromo negro T como indicador. El calcio fue analizado por otra titulación colorimétrica (Flashka y Gauchoff, 1961) usando EGTA y murexida como indicador. El magnesio fue determinado por diferencia.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

La evolución química y fisicoquímica de la evaporación del agua de mar ha sido estudiada (Borchert, 1965; Herrman et al, 1973; Krungalz, et al, 1980; Fernández, et al, 1982), en base a la composición de los iones más abundantes y la densidad.

Durante el proceso de evaporación se han definido procesos específicos, como: precipitación de minerales, cambios en la composición y actividad química, variaciones de densidad, salinidad y actividad biológica.

En este trabajo se reportan los resultados de la primera etapa de este proyecto de investigación los cuales incluyen los procesos antes señalados, excepto el de la actividad biológica el cual forma parte de la segunda etapa de éste.

### SALINIDAD

La salinidad de las muestras fue obtenida por diversos métodos: la relación de conductividad, la densidad y por evaporación. Estos métodos proporcionaron valores diferentes a los obtenidos para la salinidad absoluta o verdadera ( $S_T$ ). Los resultados obtenidos, son comparados en la Tabla XIII.

Los valores de la salinidad determinados por la conductividad ( $S_{cond}$ ) de las muestras uno a siete son más altos en  $1.47 \pm 1.24 \%$  con respecto a la  $S_T$ , para las muestras ocho y nueve se obtuvieron valores más bajos en  $8.23 \pm 5.29 \%$  con respecto a

la  $S_T$  (Tabla XIII). Los valores altos de  $S_{cond}$ , se deben a la pérdida por precipitación de iones  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ , lo cual hace que los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  de mayor conductividad predominen ligeramente, hecho que produce valores altos de conductividad (Millero et al, 1979; Fernández et al, 1982); los valores bajos de conductividad de las muestras ocho y nueve se debe a la precipitación de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  a salinidades altas (Fig. 9; Lazar et al, 1983).

Los resultados de la salinidad obtenidos por la densidad ( $S_{den}$ ), para las muestras de la uno a la siete son más bajos en  $\pm 4.74$  ‰ (Tabla XIII), este punto tal vez se deba a la sustitución de los iones  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  por los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  lo cual causa que la densidad disminuya y el volumen se incremente (Millero et al, 1979), o debido a errores de viscosidad del densitómetro de flujo en soluciones concentradas de sales (Fernández et al, 1982). En la Tabla XIII se observa que la desviación más baja de  $S_{den}$ , corresponde a la muestra siete y la más alta a la muestra nueve, esto último se debe a la pérdida en concentración alta de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$ , lo cual origina que el ión  $Mg^{2+}$  predomine, situación que provoca un aumento en la densidad y una disminución del volumen (Millero et al, 1979).

La salinidad determinada por evaporación ( $S_{EVAP}$ ), es mayor que la  $S_T$  en  $0.66 \pm 0.43$  ‰, de las muestras uno a siete; para las muestras ocho y nueve la salinidad es menor en  $4.52 \pm 1.34$  ‰. (Tabla XIII). Estas desviaciones pueden ser debidas a

TABLA XIII

Comparación de la salinidad determinada por varios métodos

Muestra	$S_T$	$S_{cond}$	$\Delta^a$	$S_{den}$	$\Delta^b$	$S_{evap}$	$\Delta^c$
1	34.54	34.54	0.01	34.60	-0.06	34.56	-0.02
2	48.86	49.20	-0.34	48.84	0.03	49.17	-0.31
3	97.79	98.79	-1.00	95.76	2.03	98.41	-0.62
4	135.26	136.72	-1.46	133.33	1.94	136.50	-1.24
5	183.81	186.42	-2.61	179.82	3.99	184.40	-0.60
6	241.65	245.17	-3.52	232.46	9.20	242.33	-0.68
7	278.62	280.04	-1.42	266.38	12.24	279.74	-1.12
8	287.53	283.04	4.49	277.61	9.91	282.06	5.47
9	282.34	270.37	11.97	292.79	-10.45	278.77	3.57
			<u>+1.24</u>		<u>+4.74</u>		<u>+0.43</u>

$$\Delta^a S_T - S_{Cond}$$

$$\Delta^b S_T - S_{den}$$

$$\Delta^c S_T - S_{evap}$$

errores analíticos al desarrollar la técnica (Morris y Riley, - 1964).

Los valores obtenidos para  $S_{\text{cond}}$ ,  $S_{\text{den}}$  y  $S_{\text{EVAP}}$  pueden ser usados para definir una relación lineal respecto a la salinidad verdadera ( $S_T$ ):

$$S_T = -2.3464 + 2.0172 S_{\text{cond}} \quad (79)$$

$$r = 0.9990$$

$$S_T = 0.4574 + 1.0158 S_{\text{den}} \quad (80)$$

$$r = 0.9979$$

$$S_T = -1.5109 + 1.0114 S_{\text{EVAP}} \quad (81)$$

$$r = 0.9998$$

Los valores de  $S_T$  determinados de estas ecuaciones son reproducibles en  $\pm 4.48$ ,  $\pm 6.65$  y  $\pm 2.06$  ‰, respectivamente. También puede ser establecida una relación entre la  $S_T$  y la clorinidad (Cl‰),

$$S_T = 11.4628 + 1.5761 \text{Cl}(\text{‰}) \quad (82)$$

$$r = 0.9902$$

Esta ecuación, reproduce en  $\pm 14.22$  ‰ a los valores de  $S_T$ . Estas ecuaciones, serán válidas cuando se conozca la composición química de los iones más abundantes.

A  $\text{Cl}(\text{‰}) = 19.05 - 108.82$  la relación de  $S_{\text{cond}} : \text{Cl}(\text{‰})$  fue de  $1.8072 \pm 0.0101$  y de  $\text{Cl}(\text{‰}) = 137.29 - 191.76$ , la relación fue  $1.6554 \pm 0.1728$ . Valores de  $S_{\text{cond}} : \text{Cl}(\text{‰}) = 1.8067 \pm 0.0005$

reportados para la Laguna de Apozahualco (Fernández et al, 1982;  $Cl(\%) = 24.84 - 104.33$ ) se aproxima a los datos de este trabajo. Los valores de salinidad por evaporación producen una  $S_{EVAP}$ :  $Cl(\%) = 1.8017 \pm 0.0169$  para  $Cl(\%) = 19.05 - 108.82$  y  $S_{EVAP}$ :  $Cl(\%) = 1.6593 \pm 0.1467$ . La relación inicial de  $S_T$ :  $Cl(\%) = 1.813$  para estas muestras de agua de mar evaporada artificialmente puede ser comparada con el valor de 1.814 (Millero, 1974) del agua de mar promedio (sin boratos y flúor) y con el valor de 1.810 (Fernández et al, 1982) de la Laguna de Apozahualco.

De los resultados de la salinidad se puede decir que el método que más se aproxima a la  $S_T$  es el de evaporación (Tabla - XIII). La desviación obtenida ( $\pm 0.43\%$ ), es un poco más alta a la estimada en el análisis químico ( $\pm 0.08\%$ ).

Las relaciones lineales obtenidas aunque presentan una buena linealidad, reproducen a la  $S_T$  con poca precisión. Los valores de  $S_{cond}$  y  $S_{den}$  para las muestras ocho y nueve indican que a salinidades altas la proporción de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  no es constante, lo cual es comprobado con el valor bajo de la relación  $S_{cond}$ :  $Cl(\%)$ . La precipitación de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  a altas salinidades, formando Halita será discutido ampliamente en la siguiente sección.

#### COMPOSICION QUIMICA

La composición química de las muestras de agua de mar evaporada fue determinada, analizándose los iones más abundantes:  $Na^+$ ,

$Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Br^-$  y  $HCO_3^-$ . Los resultados obtenidos se dan en las Tablas XIV a XXII.

Se obtuvo una fuerza iónica inicial de  $0.682 \text{ mol kg}^{-1}$  y una final de  $6.455 \text{ mol kg}^{-1}$ . La molalidad inicial fue de  $0.551 \text{ mol kg}^{-1}$  y la final de  $5.185 \text{ mol kg}^{-1}$ . Estos valores se incrementaron diez veces aproximadamente a lo largo del proceso de evaporación.

La relación de los equivalentes por kilogramo a la clorinidad ( $e_i: Cl (\%)$ ), de las muestras con una clorinidad menor de  $137.29\%$ , son comparados con los equivalentes iniciales en la Tabla XXII. Las relaciones para  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cl^-$  y  $Br^-$  son las mismas hasta esta etapa de la evaporación. El decrecimiento de los iones  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $HCO_3^-$  está relacionada a la precipitación de  $CaCO_3$  y  $CaSO_4$ . El decrecimiento de la relación  $e_i: Cl(\%)$  de  $6.2$  a  $31.9 \times 10^{-5}$  a clorinidades menores de  $137.29\%$ , representa una pérdida de  $1$  a  $6 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$  de  $CaCO_3$ . Esta precipitación de  $CaCO_3$  y  $CaSO_4$  durante un proceso de evaporación de agua de mar, se encuentra acorde a los trabajos reportados por: Cloud, 1962; Wells e Iling, 1964; Borchert, 1965, Broecker y Takahachi, 1966; Fernández et al, 1982 y Lazar, et al, 1983.

La relación de los equivalentes por kilogramo a la clorinidad ( $e_i: Cl (\%)$ ) de los iones más abundantes con  $Cl (\%) < 191.76$  se comparan en la Tabla XXIII. En donde se observa que la relación para los iones  $Sr^{2+}$ ,  $Cl^-$  y  $Br^-$  en la misma; la rela

TABLA XIV

Composición química del agua de mar

Ión	Muestra 1			
	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i^2/Cl$ (‰)
$Na^+$	0.56117	0.0244095	0.0244095	0.0244095
$Mg^{2+}$	0.06431	0.0026460	0.005 2921	0.0105842
$Ca^{2+}$	0.01954	0.0004876	0.0009751	0.0019502
$Sr^{2+}$	0.00041	0.0000046	0.0000093	0.0000186
$K^+$	0.02036	0.0005204	0.0005204	0.0005204
$Cl^-$	0.99846	0.0281629	0.0281629	0.0281629
$SO_4^{2-}$	0.13829	0.0014396	0.0028793	0.0057585
$Br^-$	0.00347	0.0000434	0.0000434	0.0000434
$HCO_3^-$	<u>0.00737</u>	<u>0.0001208</u>	<u>0.0001209</u>	<u>0.0001208</u>
	1.81338	0.0289174	0.0312064	0.0357843

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi(i)$	$E_i S_v$
$Na^+$	0.782195	17.98251	-1.3063	0.9519
$Mg^{2+}$	0.169584	2.06087	-1.8603	0.1508
$Ca^{2+}$	0.031247	0.62619	-0.2725	0.0227
$Sr^{2+}$	0.000298	0.01306	-0.0027	0.0003
$K^+$	0.016676	0.65206	0.1424	0.0235
$Cl^-$	0.902472	31.99534	16.3077	0.8573
$SO_4^{2-}$	0.092266	4.43143	0.6855	0.2395
$Br^-$	0.001391	0.11115	0.0347	0.0009
$HCO_3^-$	0.003871	<u>0.23620</u>	<u>0.0923</u>	<u>0.0021</u>
		58.10881	13.8208	2.2490

34.  
TABLA XV

Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 2

Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i \frac{z_i^2}{z_i^2}/Cl$ (‰)
Na <sup>+</sup>	0.56093	0.0243990	0.0243990	0.0243990
Mg <sup>2+</sup>	0.06329	0.0026041	0.0052082	0.0104164
Ca <sup>2+</sup>	0.01970	0.0004915	0.0009830	0.0019661
Sr <sup>2+</sup>	0.00039	0.0000045	0.0000090	0.0000180
K <sup>+</sup>	0.02030	0.0005190	0.0005190	0.0005190
Cl <sup>-</sup>	0.99846	0.0281630	0.0281630	0.0281630
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.13409	0.0013954	0.0027918	0.0055836
Br <sup>-</sup>	0.00346	0.0000433	0.0000433	0.0000433
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0.00733</u>	<u>0.0001201</u>	<u>0.0001201</u>	<u>0.0001201</u>
	1.80795	0.288702	0.0311182	0.0356143

Ión	$E_i$	$E_i \frac{M_i}{z_i}$	$E_i \phi_i (v)$	$E_i S_{V_i}$
Na <sup>+</sup>	0.784075	18.025727	-1.3094	0.9542
Mg <sup>2+</sup>	0.167368	2.033940	-1.8360	0.1488
Ca <sup>2+</sup>	0.031589	0.633044	-0.2755	0.0229
Sr <sup>2+</sup>	0.000289	0.012661	-0.0026	0.0003
K <sup>+</sup>	0.016678	0.652143	0.1424	0.0235
Cl <sup>-</sup>	0.905033	32.086135	16.3539	0.8598
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.089716	4.308952	0.6666	0.2329
Br <sup>-</sup>	0.001391	0.111146	0.0347	0.0009
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.003359	<u>0.235465</u>	<u>0.0920</u>	<u>0.0021</u>
		58.099213	13.8656	2.2454

TABLA XVI  
Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 3

Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i^2/Cl$ (‰)
Na <sup>+</sup>	0.55475	0.0241303	0.0231303	0.0241303
Mg <sup>2+</sup>	0.06503	0.0026758	0.0053516	0.0107031
Ca <sup>2+</sup>	0.01859	0.0004637	0.0009274	0.0018548
Sr <sup>2+</sup>	0.00040	0.0000045	0.0000090	0.0000180
K <sup>+</sup>	0.01965	0.0005024	0.0005024	0.0005024
Cl <sup>-</sup>	0.99850	0.0281641	0.0281641	0.0281641
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.12795	0.0013320	0.0026640	0.0053280
Br <sup>-</sup>	0.00338	0.0000423	0.0000423	0.0000423
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0.00308</u>	<u>0.0000504</u>	<u>0.0000504</u>	<u>0.0000504</u>
	1.79133	0.0286828	0.0309208	0.0353967

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi_i (v)$	$E_i S_{iv}$
Na <sup>+</sup>	0.780391	17.941033	-1.3033	0.9497
Mg <sup>2+</sup>	0.173074	2.103282	-1.8986	0.1539
Ca <sup>2+</sup>	0.029993	0.601060	-0.2615	0.0218
Sr <sup>2+</sup>	0.000291	0.012749	-0.0026	0.0003
K <sup>+</sup>	0.016248	0.635329	0.1388	0.0229
Cl <sup>-</sup>	0.910846	32.292223	16.4590	0.8653
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.086156	4.137969	0.6401	0.2237
Br <sup>-</sup>	0.001368	0.109309	0.0341	0.0008
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.001630	<u>0.099458</u>	<u>0.0389</u>	<u>0.0009</u>
		57.932412	13.8449	2.2393

TABLA XVII  
Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 4				
Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i^2/Cl$ (‰)
Na <sup>+</sup>	0.55264	0.0240386	0.0240386	0.0240386
Mg <sup>2+</sup>	0.06622	0.0027244	0.0054489	0.0108978
Ca <sup>2+</sup>	0.01500	0.0003744	0.0007467	0.0014974
Sr <sup>2+</sup>	0.00042	0.0000048	0.0000096	0.0000192
K <sup>+</sup>	0.02033	0.0005196	0.0005196	0.0005196
Cl <sup>-</sup>	0.99847	0.0281633	0.0281633	0.0281633
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.12066	0.0012562	0.0025123	0.0050246
Br <sup>-</sup>	0.00343	0.0000430	0.0000430	0.0000430
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0.00286</u>	<u>0.0000468</u>	<u>0.0000468</u>	<u>0.0000468</u>
	1.78003	0.0285856	0.0307654	0.0351252

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi_v$	$E_i S_v$
Na <sup>+</sup>	0.781352	17.963126	-1.3049	0.9509
Mg <sup>2+</sup>	0.177111	2.152341	-1.9429	0.1575
Ca <sup>2+</sup>	0.024336	0.487693	-0.2122	0.0177
Sr <sup>2+</sup>	0.000312	0.013669	-0.0028	0.0003
K <sup>+</sup>	0.016889	0.660394	0.1442	0.0238
Cl <sup>-</sup>	0.915421	32.454421	16.5417	0.8696
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.081660	3.922032	0.6067	0.2120
Br <sup>-</sup>	0.001398	0.111706	0.0349	0.0009
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.001521	<u>0.092807</u>	<u>0.0363</u>	<u>0.0008</u>
		57.858189	13.9010	2.2335

TABLA XVIII

Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 5

Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i^2/Cl$ (‰)
Na <sup>+</sup>	0.56045	0.0245760	0.0243780	0.0243780
Mg <sup>2+</sup>	0.06381	0.0026254	0.0052509	0.0105018
Ca <sup>2+</sup>	0.00864	0.0002156	0.0004311	0.0008622
Sr <sup>2+</sup>	0.00036	0.0000041	0.0000082	0.0000164
K <sup>+</sup>	0.02037	0.0005210	0.0005210	0.0005210
Cl <sup>-</sup>	0.99851	0.0281644	0.0281644	0.0281644
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.11253	0.0011715	0.0023430	0.0046861
Br <sup>-</sup>	0.00336	0.0000420	0.0000420	0.0000420
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00243	0.0000398	0.0000398	0.0000398
	1.77046	0.0285809	0.0305892	0.0346059

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi_v$	$E_i S_v$
Na <sup>+</sup>	0.796948	18.321675	-1.3309	0.9699
Mg <sup>2+</sup>	0.171659	2.086086	-1.8831	0.1526
Ca <sup>2+</sup>	0.014093	0.282424	-0.1229	0.0102
Sr <sup>2+</sup>	0.000268	0.294165	-0.0024	0.0003
K <sup>+</sup>	0.017032	0.665985	0.1455	0.0240
Cl <sup>-</sup>	0.920730	32.632641	16.6376	0.8747
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.076596	3.678814	0.5691	0.1988
Br <sup>-</sup>	0.001373	0.109708	0.0343	0.0009
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.001301	0.079383	0.0310	0.0007
		58.160881	14.0782	2.2321

TABLA XIX  
Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 6

Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i^2/Cl$ (‰)
Na <sup>+</sup>	0.56112	0.0244075	0.0244075	0.0244075
Mg <sup>2+</sup>	0.06458	0.0026573	0.0053145	0.0106290
Ca <sup>2+</sup>	0.00385	0.0000959	0.0001919	0.0003838
Sr <sup>2+</sup>	0.00033	0.0000038	0.0000076	0.0000152
K <sup>+</sup>	0.02040	0.0005216	0.0005216	0.0005216
Cl <sup>-</sup>	0.99844	0.0281624	0.0281624	0.0281624
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.10556	0.0010989	0.0021978	0.0043956
Br <sup>-</sup>	0.00351	0.0000440	0.0000440	0.0000440
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0.00237</u>	<u>0.0000389</u>	<u>0.0000389</u>	<u>0.0000389</u>
	1.76016	0.0285152	0.0304431	0.0342990

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi_v$	$E_i S_v$
Na <sup>+</sup>	0.801742	18.431888	-1.3389	0.9757
Mg <sup>2+</sup>	0.174572	2.121486	-1.9151	0.1552
Ca <sup>2+</sup>	0.006304	0.126332	-0.0550	0.0046
Sr <sup>2+</sup>	0.000250	0.010953	-0.0023	0.0003
K <sup>+</sup>	0.017134	0.669974	0.1463	0.0241
Cl <sup>-</sup>	0.925083	32.796968	16.7162	0.8788
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.072194	3.467391	0.5364	0.1874
Br <sup>-</sup>	0.001445	0.115461	0.0361	0.0009
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.001278	<u>0.077980</u>	<u>0.0305</u>	<u>0.0007</u>
		57.818433	14.1542	2.2277

TABLA XX

Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 7

Ión	$g_i/Cl$ (%)	$n_i/Cl$ (%)	$e_i/Cl$ (%)	$n_i Z_i/Cl$ (%)
$Na^+$	0.53526	0.0232827	0.0232827	0.0232827
$Mg^{2+}$	0.07921	0.0032589	0.0065178	0.0130357
$Ca^{2+}$	0.00185	0.0000463	0.0000925	0.0001851
$Sr^{2+}$	0.00040	0.0000045	0.0000091	0.0000182
$K^+$	0.02526	0.0006456	0.0006456	0.0006456
$Cl^-$	0.99813	0.0281536	0.0281536	0.0281536
$SO_4^{2-}$	0.11019	0.0011471	0.0022943	0.0045886
$Br^-$	0.00421	0.0000527	0.0000527	0.0000527
$HCO_3^-$	<u>0.00288</u>	<u>0.0000471</u>	<u>0.0000471</u>	<u>0.0000471</u>
	1.75739	0.0283193	0.0305477	0.0350972

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi_v$	$E_i S_{i v}$
$Na^+$	0.762175	17.522251	-1.2728	0.9276
$Mg^{2+}$	0.213365	2.592918	-2.3406	0.1897
$Ca^{2+}$	0.003028	0.060681	-0.0264	0.0022
$Sr^{2+}$	0.000298	0.013055	-0.0027	0.0003
$K^+$	0.021134	0.826382	0.1805	0.0297
$Cl^-$	0.921627	32.674442	16.6538	0.8755
$SO_4^{2-}$	0.075105	3.607203	0.5580	0.1950
$Br^-$	0.001725	0.137834	0.0430	0.0011
$HCO_3^-$	0.001542	<u>0.094089</u>	<u>0.0368</u>	<u>0.0008</u>
		57.528855	13.8296	2.2219

TABLA XXI

Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 8

Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i/Cl$ (‰)
$Na^+$	0.49410	0.0214923	0.0214923	0.0214923
$Mg^{2+}$	0.08645	0.0035569	0.0071139	0.0142277
$Ca^{2+}$	0.00115	0.0000287	0.0000574	0.0001147
$Sr^{2+}$	0.00024	0.0000027	0.0000054	0.0000108
$K^+$	0.03482	0.0008901	0.0008901	0.0008901
$Cl^-$	0.99746	0.0281347	0.0281347	0.0281347
$SO_4^{2-}$	0.06173	0.0006426	0.0012852	0.0025704
$Br^-$	0.00572	0.0000716	0.0000716	0.0000716
$HCO_3^-$	<u>0.00413</u>	<u>0.0000676</u>	<u>0.0000676</u>	<u>0.0000676</u>
	1.68580	0.0274436	0.0295591	0.0337900

Ión	$E_i$	$E_i M_i$	$E_i \phi_v$	$E_i S_v$
$Na^+$	0.727096	16.715792	-1.2143	0.8849
$Mg^{2+}$	0.240667	2.924706	-2.6401	0.2140
$Ca^{2+}$	0.001942	0.038918	-0.0169	0.0014
$Sr^{2+}$	0.000183	0.008017	-0.0017	0.0002
$K^+$	0.030113	1.177479	0.2572	0.0424
$Cl^-$	0.951812	33.744591	17.1992	0.9042
$SO_4^{2-}$	0.043479	2.088244	0.3230	0.1129
$Br^-$	0.002422	0.193527	0.0604	0.0013
$HCO_3^-$	0.002287	<u>0.139546</u>	<u>0.0545</u>	<u>0.0014</u>
		57.030820	14.0213	2.1627

TABLA XXII

Composición química del agua de mar  
evaporada

Muestra 9

Ión	$g_i/Cl$ (‰)	$n_i/Cl$ (‰)	$e_i/Cl$ (‰)	$n_i Z_i/Cl$ (‰)
Na <sup>+</sup>	0.4694197	0.0204186	0.0204186	0.0204186
Mg <sup>++</sup>	0.09657	0.0039733	0.0079465	0.0158932
Ca <sup>++</sup>	0.00040	0.0000100	0.0000200	0.0000400
Sr <sup>++</sup>	0.00004	0.0000005	0.0000009	0.0000018
K <sup>+</sup>	0.03357	0.0008585	0.0008585	0.0008585
Cl <sup>-</sup>	0.99780	0.0281444	0.0281444	0.0281444
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.04152	0.0004322	0.0008646	0.0017290
Br <sup>-</sup>	0.00495	0.0000619	0.0000619	0.0000619
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0.01059</u>	<u>0.0001736</u>	<u>0.0001736</u>	<u>0.0001736</u>
	1.65486	0.0270361	0.0292445	0.0336605

Ión	$E_i$	$E_i M_i'$	$E_i \phi_v$	$E_i S_v$
Na <sup>+</sup>	0.6982031	16.051550	-1.1660	0.8497
Mg <sup>++</sup>	0.2717263	3.302315	-2.9808	0.2416
Ca <sup>++</sup>	0.0006339	0.012703	-0.0055	0.0005
Sr <sup>++</sup>	0.0000308	0.001349	-0.0003	0.0000
K <sup>+</sup>	0.0293559	1.147874	0.2507	0.0413
Cl <sup>-</sup>	0.9623827	34.119354	17.3902	0.9143
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.0295645	1.419948	0.2197	0.0767
Br <sup>-</sup>	0.0020859	0.166672	0.0520	0.0013
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0059362	<u>0.362210</u>	<u>0.1416</u>	<u>0.0032</u>
		56.523975	13.9016	2.1266

ción  $\text{Na}^+ : \text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$  disminuye en gran medida y la relación  $\text{Mg}^{2+} : \text{Cl}^-$  aumenta. Con el objeto de obtener un mejor entendimiento e interpretación de estos datos se representaran los cambios en  $e_i : \text{Cl}$  para los componentes más abundantes de las muestras de agua de mar evaporada relativos a los valores iniciales en función de la  $\text{Cl}(\%)$  en las Figuras 7 y 8.

Los valores de  $e_i : \text{Cl}$  para  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , y  $\text{HCO}_3^-$  es casi constante durante todo el proceso de evaporación (Figs. 7 y 8). Los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentan un decrecimiento y aumento respectivamente, hecho que hace sugerir que a clorinidades por arriba de 140 ‰, existe una salida de iones  $\text{Na}^+$ , las cuales precipitan como  $\text{NaCl}$  (halita). Con el propósito de confirmar este proceso se definió el grado de evaporación (GE), el cual es la relación entre la concentración molal de el magnesio en las soluciones evaporadas y la concentración en la muestra original.

Los valores del grado de evaporación obtenidos para este estudio se dan en la Tabla XXIV, junto con las relaciones  $\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^- : \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-} : \text{Mg}^{2+}$ . Estas cuatro relaciones fueron representadas en función del grado de evaporación (Fig. 9 y 10). La precipitación de Halita se observa a  $\text{GE} > 7$ , después de lo cual, el sodio y cloro dejan de ser conservativos (Fig. 9 y Tablas XX, XXI y XXII). Lo cual explica la disminución y aumento de las relaciones  $e_i : \text{Cl}(\%)$  de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Fig. 7). respectivamente. La relación  $\text{Cl}^- : \text{Cl}(\%)$  se ob-

TABLA XXIII

Comparación de los valores de  $e_1$  : Cl con respecto  
al agua de mar usada inicialmente

Ión	Agua de Mar Inicial	Cl(‰)		$\Delta a$	Cl(‰)	
		27.3-137.29			158.54-191.76	$\Delta b$
Na <sup>+</sup>	2441.0	2427.1	-13.9		2173.1	-254.0
Mg <sup>2+</sup>	529.2	531.5	2.3		719.3	187.8
Ca <sup>2+</sup>	97.5	65.6	-31.9		5.7	-59.9
K <sup>+</sup>	52.0	51.7	-0.3		79.6	28.1
Sr <sup>2+</sup>	0.9	0.9	0		0.5	-0.4
Cl <sup>-</sup>	2816.3	2816.3	0		2814.4	-1.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	287.9	250.2	-37.7		148.1	-102.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.1	5.9	-6.2		9.6	3.7
Br <sup>-</sup>	4.3	4.3	0		6.2	1.9
F <sup>-</sup>	-	-	-		-	-

$\Delta a$  - Agua de mar (Cl = 27.3-137.31) - Agua de mar inicial

$\Delta b$  - Agua de mar (Cl = 158.5-191.8) - Agua de mar (Cl = 27.3 -  
137.3)

serva constante debido a que el ión  $\text{Cl}^-$  se estableció como un -- elemento conservativo lo cual proporciona una estimación errónea, del cambio que sufre este ión, a lo largo del proceso de evaporación

TABLA XXIV

Muestra	GE	$\text{g kg}^{-1}$		$\text{mmol kg}^{-1}$	
		$\text{Na}^+:\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-:\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}:\text{Mg}^{2+}$
1	1.0	8.7	15.5	9.3	27.42
2	1.4	8.9	15.8	13.3	37.73
3	2.9	8.5	15.4	25.3	72.72
4	4.1	8.3	15.1	28.4	95.46
5	5.7	8.8	15.6	23.5	127.48
6	7.2	8.7	15.5	13.2	158.87
7	10.3	6.8	12.6	7.3	181.86
8	12.0	5.7	11.5	4.9	109.60
9	15.1	4.9	10.3	3.8	82.88

La precipitación de Gypsum, principia a un GE = 4.0. Después de esto la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  decrece (Fig.10), declinando la concentración a aproximadamente  $4 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  para valores de GE > 10. La precipitación de minerales del tipo de las kieseritas inicia su precipitación a GE aproximadamente de 10, decreciendo la concentración de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , aunque

esta disminución no alcanza a rebasar la concentración inicial de estos iones (Fig. 10; Tablas XIV y XXII).

En la Fig. 9, se encuentran representados los cambios en la relación  $\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Cl}^- : \text{Mg}^{2+}$  para la Laguna de Apozahualco, en donde no se observa que estos iones dejen de ser conservativos, ya que no se alcanza un GE mayor a 5.5. Estas relaciones obtenidas para el trabajo de Lazar et al (1983), se encuentra representado en esta figura. Este trabajo se encuentra en razonable concordancia con la presente investigación debido a que en los dos experimentos fue evaporada agua de mar artificialmente.

Los cambios observados en la Fig. 9, son debidos a la diferencia en la composición inicial del agua de mar usada, así como al diferente diseño experimental seguido.

Krumgalz et al (1980), reportan una disminución de  $\text{Ca}^{2+}$  en una laguna hipersalina en el norte del Sinaí, durante una evaporación lenta, semejante a la reportada en este trabajo (Fig. 10). Los valores promedio de  $\text{Ca}:\text{Cl} = 98.7 \pm 3.3 \times 10^{-5}$  de la Laguna del Sinaí, están próximos a los de las muestras analizadas (menores a  $\text{Cl} (\%) = 54.6$ ),  $96.2 \pm 3.0 \times 10^{-5}$ . En esta figura se reportan también los resultados de la variación del ión  $\text{Ca}^{2+}$ , obtenidos en la Laguna de Apozahualco (Fernández et al, 1982) y del estudio de Lazar et al (1983). Los valores obtenidos en este trabajo y el de Lazar et al son correspondientes, debido a que fue evaporada en forma artificial agua de mar en

los dos estudios cuando se observa la concentración del ión  $\text{Ca}^{2+}$  (Fig. 10) reportada para la Laguna de Apozahualco, esta alcanza un máximo de concentración, mayor en aproximadamente  $5 \text{ mmol. kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ , con respecto al presente estudio y al reportado por Lazar et al (1963). Esta diferencia puede deberse a la actividad biológica y a los procesos geoquímicos que se suceden en los sistemas naturales. Este hecho, sugiere el continuar con este tipo de estudios en cuerpos naturales de agua hipersalina.

Las fracciones equivalentes de los cationes y aniones obtenidos de la composición química (Tablas XIV y XXII) para estas muestras de agua de mar evaporada, están representadas de la figura 8 a la 10. Cuando se comparan estas fracciones equivalentes con la del agua de mar, la Laguna de Apozahualco, la Depresión de Orca y el Mar Rojo (Fig. 3), se observa que las fracciones de agua de mar evaporada son semejantes a las del agua de mar y la Laguna de Apozahualco. Y difieren de las fracciones de la Depresión de Orca, debido a que ésta se encuentra formada por la disolución de una evaporita (Millero et al, 1979). También las fracciones equivalentes de las muestras hipersalinas divergen de la del Mar Rojo, debido a que las altas temperaturas presentes en este mar, proporcionan un cambio en los procesos de absorción, desorción y solubilización de minerales, los cuales originan un cambio en la composición química (Craig, 1966).

Los resultados de la composición química, muestran que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a salinidades altas dejan de ser conservativos

debido a que precipitan, para formar halita. El ión que se encontró conservativo a clorinidades elevadas fue el  $Mg^{2+}$ .

Las relaciones  $e_i : Cl(\%)$  de los iones  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $HCO_3^-$  presentaron cambios a lo largo del proceso de evaporación, debido a la precipitación de  $CaCO_3$  y  $CaSO_4$ . Las relaciones para el resto de los iones más abundantes se encontraron constantes.

#### DENSIDAD

La densidad de las muestras de agua de mar evaporada de  $S(\%)_T = 34.54 - 282.34$  han sido medidas a  $25^\circ C$ . La densidad relativa ( $d - d^\circ$ , donde  $d^\circ$  es la densidad del agua) a  $25^\circ C$  está representada en la Figura 11 como una función de la clorinidad ( $Cl_v = Cl(\%) \times d$ ).

En esta gráfica se observan tres líneas. La primera es debida a la precipitación del  $CaCO_3$  y algo de  $CaSO_4$  (Fig. 10). La segunda línea, representa la precipitación esencialmente de  $CaSO_4$  y algo de  $NaCl$ . La última recta muestra la salida de cantidades apreciables de  $NaCl$ , coprecipitando también  $MgSO_4$  y  $MgCl_2$  (Borchert, 1965).

Ha sido demostrado que es posible estimar la densidad y otras propiedades fisicoquímicas (Millero, 1974, 1975) mediante el uso del principio aditivo (nombrado regla de Young; Young, 1951), en soluciones concentradas (Millero et al., 1979, Fernández et al., 1982). Como la composición química de las muestras

de agua de mar evaporada se conoce, es interesante observar como el principio de adición trabaja en estas soluciones concentradas. Este principio está dado por:

$$\phi_v = \sum E_i \phi_v(i) \quad (83)$$

donde  $\phi_v$  es el volumen molar aparente para la mezcla,  $E_i$  es la fracción equivalente, y  $\phi_v(i)$  es el volumen molar equivalente del ión  $i$  (Millero, 1974). La densidad relativa de la mezcla está dada por la siguiente ecuación:

$$10^3 (d - d^0) = (M_T^i - d^0 \phi_v) N_T \quad (58)$$

donde  $M_T$  es el peso equivalente promedio ( $M_T = \sum E_i M_i$ , donde  $M_i$  es el peso equivalente del ión  $i$ ), y  $N_T$  es la normalidad total de la solución (equivalentes por litro). Usando valores de  $\phi_v^0(i)$ , reportados por Millero (1969, 1974), se determinó  $\phi_v(i)$  para las muestras de mar evaporada hasta sequedad, en función de la fuerza iónica por volumen

$$\phi_v(i) = \phi_v^0(i) + S_v'(i) I_v^{1/2} \quad (59)$$

y de estos datos se determinó  $\bar{\phi}_v$ . Los cálculos de  $\bar{\phi}_v = \sum E_i \phi_v(i)$  y  $S_v = \sum E_i S_v(i)$  para estas muestras, se dan en las Tablas XIV a XXII.

Las densidades calculadas a partir de la ecuación (58), son comparadas con las medidas, en la Tabla XXV. A valores de  $Cl(\%) = 19.05-137.29$  los valores de densidad calculados se

aproximan en  $\pm 376 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$  a los de la densidad experimental; los errores más elevados ( $\text{Cl}(\%) = 158.54 - 191.76$ ), están relacionadas con la salida de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  y al aumento de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual ocasiona cambios en las interacciones ión-ión y agua-ión (Millero et al, 1979) y en los valores de  $\phi_v(i)$  determinados de la ecuación (59), en donde fueron usados datos de  $\phi_v^o(i)$  y  $S_v(i)$  determinados para la concentración del agua de mar. Un resumen de los valores de  $N_T$ ,  $M_T$ ,  $\bar{\phi}_v$  de las muestras de agua de mar evaporadas se dan en la Tabla XXVI.

La densidad de estas muestras también se obtuvo mediante la ecuación propuesta para la Laguna de Apozahualco (Fernández et al, 1982), en donde se alcanzan valores de  $\text{Cl}(\%) = 104.33$ . Dicha ecuación es:

$$10^3 (d-d^o) = AS_T + BS_T^{3/2} + CS_T^2 \quad (84)$$

donde  $S_T$  es la salinidad determinada de los datos de la composición,  $A = 0.92866 - 1.2744 \times 10^{-2} S_T + 3.2933 \times 10^{-4} S_T^2 - 3.0947 \times 10^{-6} S_T^3$ ,  $B = -5.742 \times 10^{-3} + 2.005 \times 10^{-5} S_T$  y  $C = 4.203 \times 10^{-4}$ .

Los valores de densidad obtenidos mediante la ecuación (84), se comparan con las densidades en la Tabla XXV. Los valores de densidad calculados presentan una desviación de  $\pm 654 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$  con respecto a las densidades medidas, desviación que es elevada debido a que la ecuación (84) fue propuesta para valores de  $\text{Cl}(\%) = 25-104$ . Las desviaciones para las muestras 8 y 9

indican que la ecuación (84) no puede ser usada en estas muestras por la composición química de las mismas, que es diferente a la de Apozahualco.

La densidad de estas muestras también fue calculada mediante la ecuación (56) propuesta por Lo Surdo et al (1982). Los resultados de densidad obtenidos mediante esta ecuación se dan en la Tabla XXV, y son comparados con los valores de densidad medidos. Se obtuvo una desviación de  $\pm 631 \times 10^{-6} \text{ g. cm}^{-3}$ , para muestras con  $\text{Cl}(\%) = 19.05 - 137.29$ , valor que es un poco alto debido a que no se analizó al ión  $\text{F}^-$  ni al  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Esto influye en gran medida para soluciones muy concentradas de agua de mar, dado que la ecuación (84), depende de la composición química de la solución. Para comprobar lo mencionado anteriormente, será necesario un estudio posterior de soluciones concentradas de agua de mar con una concentración alta de sales de flúor y borato.

La densidad de las muestras de agua de mar evaporadas artificialmente, fue medida a  $25^\circ \text{C}$  y calculada mediante el principio aditivo (Millero, 1974), la ecuación de densidad propuesta para la Laguna de Apozahualco (Fernández et al, 1982) y la ecuación de densidad de soluciones saturadas expresadas en molalidad (Lo Surdo et al, 1982). Se encontró que el primer método para calcular la densidad, se aproxima más a los valores de densidad medidos, estos últimos valores pueden presentar error en más de 100 ppm debido a errores de viscosidad del densitómetro de flu-

TABLA XXV

Comparación de las densidades determinadas  
por diversos métodos a 25°C

Muestra	Medida	Calculada <sup>a</sup>	$\Delta$	Calculada <sup>b</sup>	$\Delta$	Calculada <sup>c</sup>	$\Delta$
1	25.995	25.833	0.162	25.818	0.177	25.973	0.022
2	36.826	36.599	0.227	36.556	0.270	36.753	0.073
3	73.488	74.197	-0.709	73.942	-0.454	74.079	-0.591
4	104.098	103.641	0.457	103.420	0.678	103.358	0.740
5	143.658	142.843	0.824	143.525	0.133	142.346	1.310
6	190.827	191.556	-0.729	190.910	-0.083	190.503	0.324
7	222.609	225.528	-2.919	224.280	-1.671	222.301	0.308
8	233.377	231.815	1.562	231.436	1.941	230.085	3.292
9	248.115	-	-	256.319	-8.204	225.547	22.568
Promedio			<sup>†</sup> 1.258		<sup>†</sup> 0.759		<sup>†</sup> 0.597

<sup>a</sup>A partir de la molalidad (LoSurdo et al, 1983)

<sup>b</sup>A partir del volumen molal equivalente (Millero, 1974)

<sup>c</sup>A partir de la ecuación propuesta por Fernández et al (1982)

TABLA XXVI

Cl(%<sub>o</sub>), N<sub>T</sub>, M<sub>T</sub> y  $\phi_v$  de las muestras de  
 agua de mar evaporadas artificialmente

Muestra	Cl % <sub>o</sub>	N <sub>T</sub>	M <sub>T</sub>	$\phi_v$
1	19.0473	0.6081098	58.108810	15.698840
2	27.0272	0.8695500	58.099213	16.105789
3	54.5918	1.8071000	57.932412	17.065700
4	75.9880	2.5566000	57.858189	17.730090
5	108.8186	3.6227000	58.160881	18.596900
6	137.2890	4.9648400	57.818433	19.422926
7	158.5419	5.9070399	57.528855	19.618000
8	170.5578	6.2033669	57.030820	19.780500
9	191.7623	6.9830163	56.583975	19.936273

jo en soluciones salinas concentradas.

### INTERACCIONES IONICAS

Como en el presente trabajo se llegó a una fuerza iónica molal de  $6.269 \text{ mol.kg}^{-1}$  (Tablas XIV-XXII, columna 4), es de esperarse que las interacciones ionicas originales de los iones sufran cambios a medida que la concentración del soluto se incrementa. Por esto se estimaron los coeficientes de actividad de los iones libres, mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 f^{\circ} + I(B_i^{\circ}) + f' B_i' + I^2 C_i \quad (85)$$

$$\text{donde } f^{\circ} = -0.392 \frac{I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 I^{1/2})$$

$$f' = 1 + e^{-2 I^{1/2} (1 + 2I^{1/2} - 2I)},$$

$I$  es la fuerza iónica molal,  $Z_i$  es la carga iónica,  $B_i^{\circ}$ ,  $B_i'$  y  $C_i$  son valores constantes para cada ión (Millero y Schreiber, 1982).

Los coeficientes de actividad obtenidos se dan en la Tabla XXVII

La ecuación (85) sólo ha sido aplicada hasta una fuerza iónica de  $1.0 \text{ mol.kg}^{-1}$ , por lo cual los coeficientes de actividad estimados pueden presentar errores considerables debido a que, hasta el momento no existen datos para obtener los coeficientes de actividad de los iones libres a una fuerza iónica mayor a  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ .

Los coeficientes de actividad en función de la fuerza iónica de los iones libres  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son mostrados en la Figura 12.

TABLA XXVII

Los coeficientes de actividad de los iones libres, determinados por el método de sal promedio a 25°C

Ion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na <sup>+</sup>	0.707	0.710	0.770	0.849	0.985	1.213	1.449	1.513	1.694
Mg <sup>2+</sup>	0.286	0.290	0.368	0.491	0.761	1.406	2.361	2.677	3.714
Ca <sup>2+</sup>	0.258	0.253	0.286	0.348	0.479	9.756	1.116	1.226	1.569
Sr <sup>2+</sup>	0.251	0.241	0.253	0.290	0.368	0.527	0.720	0.777	0.049
Li <sup>+</sup>	0.627	0.605	0.573	0.568	0.572	0.586	0.601	0.605	0.616
Cl <sup>-</sup>	0.627	0.605	0.573	0.568	0.572	0.586	0.601	0.605	0.616
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.105	0.079	0.042	0.029	0.021	0.015	0.012	0.012	0.010
Br <sup>-</sup>	0.645	0.628	0.611	0.629	0.615	0.652	0.672	0.676	0.688
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.676	0.657	0.626	0.620	0.626	0.649	0.677	0.684	0.706

En donde se observa que a fuerzas iónicas mayores a 2 mol kg<sup>-1</sup>, los coeficientes de actividad de los iones libres Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> aumentan, probablemente por la formación de pares iónicos (KSC<sub>4</sub><sup>-</sup>, NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NaHCO<sub>3</sub><sup>o</sup>, etc). Esto sucede con más intensidad en los iones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> (Tabla XXVII), los cuales también forman pares iónicos (Millero y Schreiber, 1982). El ión Br<sup>-</sup> presenta una tendencia muy semejante a la de los iones K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> debido a que todos estos iones forman pares iónicos en baja proporción, Millero (1974) (Tabla XXVII).

La fracción libre de los iones más abundantes, fue estimada de 34.54 a 183.81 ‰ de salinidad. La fracción libre de los cationes fué determinada a partir de:

$$[M]_F / [M]_T = (1 + \sum K_{MXi}^* [X_i]_F)^{-1} \quad (13)$$

La fracción libre de los aniones fué estimada por:

$$[X]_F / [X]_T = (1 + \sum K_{MiX}^* [M_i]_F)^{-1} \quad (14)$$

Las constantes de asociación estequiométrica K<sup>\*</sup> fueron determinadas por la siguiente ecuación:

$$\ln K_A^* = \ln K_A + Z_A^2 f + IB_A^o + f'B_A + I^2 C_A \quad (86)$$

Los resultados de K<sub>A</sub><sup>\*</sup> obtenidos para salinidades de 34.54-183.81 ‰ se reportan en la Tabla XXVIII. En la Tabla XXIX se reportan las fracciones libres de los iones más abundantes. En esta última Tabla se puede observar que los iones H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, se encuentran en un gran porcentaje asociados; principalmente el

TABLA XXVIII  
Constantes estequiométricas  $K_A$  a 25° C

	1	2	3	4	5
$\text{HSO}_4^-$	23.33	34.24	116.19	781.46	23377.34
$\text{KSO}_4^-$	1.23	1.54	3.09	13.94	304.93
$\text{NaSO}_4^-$	1.60	2.09	4.72	23.97	603.93
$\text{NaHCO}_3^{\circ}$	0.42	0.27	0.24	0.24	0.25
$\text{NaCO}_3^-$	1.78	2.21	2.03	2.14	2.50
$\text{NaOH}^{\circ}$	0.32	0.38	0.50	0.66	1.00
$\text{MgSO}_4^{\circ}$	5.73	9.91	25.92	158.14	5444.51
$\text{MgHCO}_3^+$	1.61	2.04	1.95	2.98	2.40
$\text{MgCO}_3^{\circ}$	26.22	43.02	45.04	1138.11	92.48
$\text{MgOH}^+$	36.36	50.87	70.38	100.36	170.51
$\text{CaSO}_4^{\circ}$	6.07	10.14	23.62	131.63	4017.19
$\text{CaHCO}_3^+$	1.63	1.98	1.69	1.64	1.68
$\text{CaCO}_3^{\circ}$	47.18	74.81	69.75	81.60	115.93
$\text{CaOH}^+$	4.10	5.54	6.83	8.89	13.39
$\text{SrSO}_4^{\circ}$	3.91	6.42	13.86	72.67	2049.10
$\text{SrHCO}_3^+$	1.58	1.89	1.50	1.37	1.29
$\text{SrCO}_3^{\circ}$	45.85	71.31	61.67	67.86	89.10
$\text{SrOH}^+$	1.33	1.76	2.01	2.46	3.43

ión  $\text{SO}_4^{2-}$ , ión que se asocia con todos los cationes más abundantes. El ión  $\text{K}^+$  es el catión que forma menos pares iónicos (Tabla XXIX). Los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  aunque forman pares iónicos con casi todos los aniones, se encuentran en un porcentaje ligeramente alto como iones libres.

Los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  se consideran 100% disociados, por lo cual no existen datos para calcular la  $K_A$ , a salinidades mayores de 40‰ (Millero, 1974). Dicho porcentaje no resulta válido ya que a salinidades aproximadamente de 200‰ se pierde ión cloro como  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$  (Borchert, 1965) y a salinidades de 280‰ precipita  $\text{NaBr}$  (Borchert, 1965).

TABLA XXIX

Fracción libre de los iones más abundantes en muestras  
de agua de mar evaporada (a 25°C)  
(Cl(%<sub>o</sub>) = 19.04 - 103.82)

Ión	Agua <sup>1</sup> de Mar	1	2	3	4	5
H <sup>+</sup>	72.63	76.29	70.62	56.83	49.86	36.29
Na <sup>+</sup>	97.63	97.83	97.47	85.06	82.80	74.56
K <sup>+</sup>	98.01	98.39	98.16	97.98	98.24	98.15
Sr <sup>2+</sup>	92.01	94.17	92.45	91.36	91.28	88.57
Mg <sup>2+</sup>	89.13	92.35	88.94	85.06	82.80	74.56
Ca <sup>2+</sup>	88.44	91.66	88.72	86.21	85.34	79.90
Cl <sup>-</sup>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Br <sup>-</sup>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	79.24	78.13	75.48	63.06	50.60	46.99
CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37.47	48.58	32.20	9.16	1.35	0.04

Agua de mar a S = 35‰

## CONCLUSIONES

Fue estudiado el proceso de evaporación del agua de Mar de - - 34.54 - 287.53‰, realizado en forma artificial. Este proceso se estudió desde diversos puntos de vista. A partir de los análisis de salinidad, se puede afirmar, que el método gravimétrico ( $S_{\text{Evap}}$ ) es el más confiable, debido a que fue el método que presentó una menor desviación con respecto a la salinidad absoluta o verdadera ( $S_T$ ).

Los resultados de la composición química muestran que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a salinidades altas dejan de ser conservativos, debido a que precipitan para formar halita. El ión que se encontró conservativo a clorinidades elevadas que el ión  $\text{Mg}^{2+}$ . Las relaciones  $e_i : \text{Cl}$  de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  presentaron cambios a lo largo del proceso de evaporación, debido a la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ . La concentración molal de  $\text{Ca}^{2+}$  fue menor a la reportada para la Laguna de Apozahualco; esta diferencia se debe probablemente a la actividad biológica y geoquímica que se desarrolla en los sistemas naturales.

El principio aditivo propuesto para el agua de mar y la ecuación de densidad para la Laguna de Apozahualco, se encontró que pueden ser aplicados para obtener la densidad de soluciones de agua de mar hipersalinas.

Durante el proceso de evaporación se encontró, que el ión  $K^+$  forma pocos pares iónicos. En contraste con esto el ión  $SO_4^{2-}$  se asocia con todos los cationes más abundantes. A salinidades mayores de 200‰ los iones  $Cl^-$  y  $Br^-$  no se pueden considerar 100% disociados.

Se comprobó que los modelos fisicoquímicos establecidos para el agua de mar, pueden ser extrapolados a cuerpos de agua hipersalinos.

La relación de este tipo de estudios es importante porque al permitir predecir la tendencia de un ecosistema en evaporación, se podrán tomar medidas que eviten que se llegue a valores críticos de salinidad, densidad, etc. Estos factores son determinantes para la biota de estos cuerpos de agua, dado que alteran el metabolismo de los organismos vivos; y, aunque existen especies eurihalinas de interés comercial, la mayoría son estenohalinas. Estos estudios deben tomarse en cuenta, puesto, que de las zonas costeras se extraen recursos biológicos que son la base económica de algunos grupos poblacionales. Los cuales se verían enormemente afectados si los ecosistemas acuáticos se modifican o desaparecen.

## BIBLIOGRAFIA

- Almgreen, T., D. Dyrssen and M. Strandberg, Deep Sea Res. 22: 635 (1975).
- Bishop, O.N., Statistics for Biology, 1era ed., Ed. Longmans, Bread Britain, 1966, 182 p.
- Borchert, H., Principles of oceanic salt deposition and metamorphism. Chem. Oceanogr., 5: 205-276 (1965).
- Brewer, P.G., J.P. Riley, and F. Culkin, The Chemical Composition of the hot salty water from the bottom of the Red Sea, Deep Sea Res. 12: 497-503 (1965).
- Broecker, W.S., and T. Takahashi, Calcium carbonate precipitation on the Bahama Banks. J. Geophys. Res. 71: 1575-1602 (1966).
- Chen, C.T., R.A. Fine, and F.J. Millero, The equation of state of pure water determined from sound speed. J. Chem. Physics 66: 2142-2144 (1977).
- Cloud, P., Environment of calcium carbonate deposition west of Andros Island, Bahamas. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 16: 350-380 (1962).
- Copeland, B.J., Environmental characteristics of hypersaline lagoons, Texas Jour. Sci. 18: 207-218 (1965).
- Culkin, F., and R.A. Cox. Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium and Strontium in Seawater. Deep Sea Res. 13: 789-804 (1966).
- Davey, E.W., J.H. Genth, S.J. Erickson, and R. Betzer. Limnol. Oceanogr. 15: 486-492 (1970).
- Davey, E.W., M.J. Morgan, and S.J. Erickson, Limnol. Oceanogr. 18: 993-996 (1973).
- Devis, R. A. Jr. Principles of Oceanography, 1era ed. Ed. Adison-Wesley Publishing Co. 1972. 435 p.
- Edmond, J.M., High. Precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration, Deep Sea Res., 17: 737-750 (1970).
- Flaschka, H., and J. Gauchoff, Photometric titrations-III The consecutive titration of calcium and magnesium. Talanta 8: 720-727 (1961).

- Fernández, H.P., F. Vázquez, and F.J. Millero, The density and composition of hypersaline waters of a mexican lagoon, Limnol. Oceanogr. 27: 315-321 (1982).
- Galindo, F. Estudio hidrológico de la Laguna de Caimanero, Sinaloa, Tesis de Maestría, U.N.A.M., I.C.M.y L. 1981.
- Gessner, F., W. Schraunn. Salinity (plants), Mar. Ecol. 1: 705-819 (1971).
- Glasstone, S. Tratado de Química Física. 7ma ed. Ed. Aguilar, Madrid, España. 1968. 1180 p.
- Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titration, part II, Analist. 77: 661-667 (1952).
- Guggenheim, E.A. Thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. Phil. Mag. 19: 588-643 (1935).
- Hansson, J., and D. Jagner. Anal. Chem. Acta 65: 363-365 (1973).
- Holliday, F.G., Salinity (Fishes), Mar. Ecol. 1: 997-1033 (1971).
- Hückel, E., The theory of concentrated aqueous solutions of strong electrolytes. Physik. Z. 26: 93-147 (1925).
- Jagner, D. The determination of sulfate in seawater by means of photometric titration with hydrochloric acid in dimethylsulfoxide. Anal. Chem. 52: 483-490 (1970).
- Kalle, K. General aspects of salinity, Mar. Ecol. 1: 683-688 (1971).
- Kinne, O. Salinity (invertebrates), Mar. Ecol. 1: 821-995 (1971).
- Knudsen, M. Hydrographical tables according to the measurements of Carlforch, P. Jacobsen, Martin Knudsen and S.P.L. Sorensen. G.E. C. Gad. Copenhagen, Williams Morgate, 1901, 63 p.
- Krumgalz, B.S., H. Hornung, and O.H. Oren. The study of natural hypersaline lagoon in a desert area (the Bardawil lagoon in northern Sinai). Estuarine coastal Mar. Sci. 10: 403-415 (1980).
- Lankford, R.R. Coastal lagoons of Mexico- their origin and classification, In Wiley M., Ed. Estuarine Processes V. 2 Academic.

- Lazar, B., A. Starinsky, A. Katz, E. Sass and S. Ben-Yaa Cob. The carbonate systems in hypersalins solutions: alkalinity and  $\text{CaSO}_3$  solubility of evaporated seawater. Limnol. Oceanogr. 28: 978-986 (1983).
- Levy, Y. Anomalies of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Bardawil lagoon in northern Sinai. Limnol. Oceanogr. 16: 983-987 (1971).
- Lyman, J. and R.H. Fleming, Composition of seawater, J. Mar. Res., 2: 134-146 (1940).
- Maron, H.S. y Prutton F.C. 1968. Fundamentos de Fisicoquímica, Ed. Limusa Wiley. 1a ed., México.
- Masson, D.O. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. Phil. Mag., 8: 218-235 (1929).
- Meh abach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley and R.N. Pytkowicz. Measurement of the aparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric presure. Limnol. Oceanogr. 18: 897-907 (1973).
- Millero, F.J. The equation of state of seawater. Naval Res. Reprint from 40-57 (1974).
- \_\_\_\_\_, Seawater as multicomponent electrolyte solution. The Sea, 5: 3-80 (1974).
- \_\_\_\_\_, The physical chemistry of estuaries. Am. Chem. Soc. Symp. Sea. 18: 25-55 (1975).
- Millero, F.J., A. González, and G.K. Ward. The density of seawater solutions at one atmosphere as a function of temperature and salinity. J. Mar. Res. 34: 61-93 (1976).
- Millero, F.J. and W.H. Leung. The thermodynamics of seawater at one atmosphere. Am. J. Sci. 276: 1035-1077 (1976).
- Millero, F.J., A. LoSurdo, P. Chetirkin, and N.L. Guinnaso, Jr. The density and speed of sound of Orca Basin waters. Limnol. Oceanogr. 24: 218-225 (1979).
- Millero, F.J., and D.R. Schreiber. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionics components of natural waters. Am. J. Sci. 282: 1508-1540 (1982).
- Morris, A.W., and J. F. Riley. The direct gravimetric determination of the salinity of the seawater. Deep-Sea Res. 11: 899-904 (1964).

- Morris, A.W., and J.P. Riley. The bromide/chlorinity and sulfate/chlorinity ratio in sea water. Deep Sea Res. 13 : 699-705 (1966).
- Picker, P., E. Tremblay, and C. Jolicoeur. A high precision digital readout flow densimeter for liquids. J. Solution. Chem. 3 : 377-384 (1974).
- Pitzer, K.S., and J.J. Kim. 1974. Thermodynamics of electrolytes. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. J. Am. Chem. Soc. 96: 5701-5707 (1974).
- Riley, J.P. and R. Chester. Introduction to marine chemistry. 2da. ed. Ed. Academic Press Inc. Great Britain, 1973. 465 p.
- Shokes. R.F., P.K. Trabant, B.J. Presley and D.F. Reid. Anoxic hypersaline basin in the northern Gulf of Mexico. Science 195 : 1443-1446 (1977).
- Steeman-Nielsen, E. and S. Winn-Anderson. Mar. Biol. 6 : 93-102 (1970).
- Svedrup, H.U., M. Johnson and R.H. Fleming. The Oceans. Their physics, chemistry and general biology. 5ta ed. Ed. Prentice-Hall Inc. United States, 1970. 1087 p.
- Vázquez, G.F. La fisicoquímica de la Laguna de Mandinga, el Río Jamapa y su zona de mezcla, Ver. México. Tesis Doctoral, U.N.A.M., I.C.M.yL. 1983.
- Wells, A.J., and L.V. Illing. Present-day precipitation of calcium carbonate in the Persian Gulf. Develop. in Sediment. 1 : 429-435 (1964).
- Wood, R.H. and P.J. Reilly. Electrolytes. Annual. Rev. Phys. Chem. 21 ; 287-406 (1970).
- Yáñez-Arancibia, A. Taxonomía, ecología y estructura de las comunidades de peces en lagunas costeras con bocas efímeras del Pacífico de México. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México. Publ. Esp. 2 ; 1-306 (1978).
- Young, T.F. Recent developments in the study of interactions between molecules and ions and of equilibrium solutions. Rec. Chem. Progr. 12 : 81-95 (1951).
- Young, T.F., and M.E. Smith. Thermodynamic properties of mixtures of electrolytes in aqueous solution. J. Phys. Chem. 58 : 716-724 (1954).

## TITULO DE LAS FIGURAS

- FIGURA 1. La especiación de los cationes más abundantes del agua de mar.
- FIGURA 2. La especiación de los aniones más abundantes del agua de mar.
- FIGURA 3. Comparación de los iones más abundantes de soluciones naturales hipersalinas.
- FIGURAS 4, 5 y 6. La fracción equivalente de los cationes y aniones más abundantes de las muestras de agua de mar evaporada artificialmente.
- FIGURA 7. Cambios en los equivalentes relativos ( $e_i/Cl$ ) para los cationes más abundantes en las muestras de agua de mar evaporadas artificialmente.
- FIGURA 8. Cambios en los equivalentes relativos ( $e_i/Cl$ ) para los aniones más abundantes en las muestras de agua de mar evaporadas artificialmente.
- FIGURA 9. Variación de  $Na^+ : Mg^{2+}$  (O) y  $Cl^- : Mg^{2+}$  (+) durante la evaporación del agua de mar; \* Lazar et al. † Laguna de Apozahualco.

FIGURA 10. Gráfica de la concentración molal de  $\text{Ca}^{2+}$  vs. el grado de evaporación del agua de mar; O Lazareta al., ⊕ Laguna de Apozahualco.

FIGURA 11. Gráfica de  $(d-d^0)/\text{Cl}_v$  vs.  $\text{Cl}_v^{1/2}$  a  $24^\circ\text{C}$ .

FIGURA 12. Gráfica de la variación de los coeficientes de actividad de los iones:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$ , durante la evaporación del agua de mar.

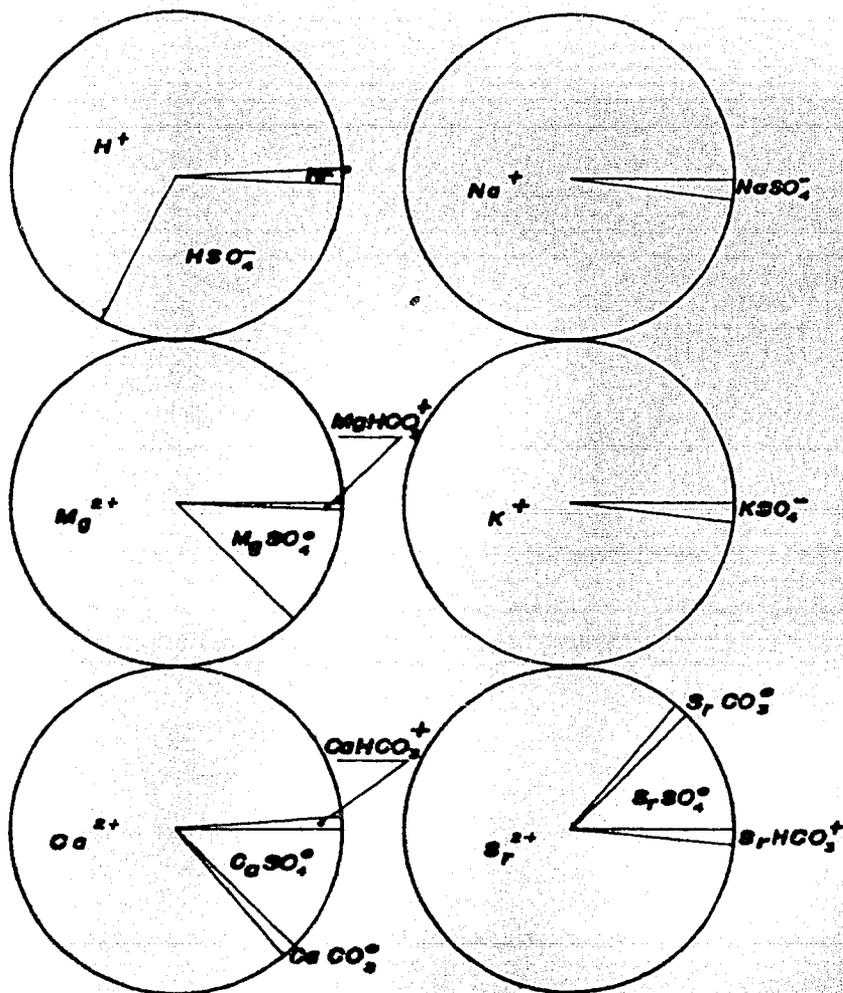


Figura (1)

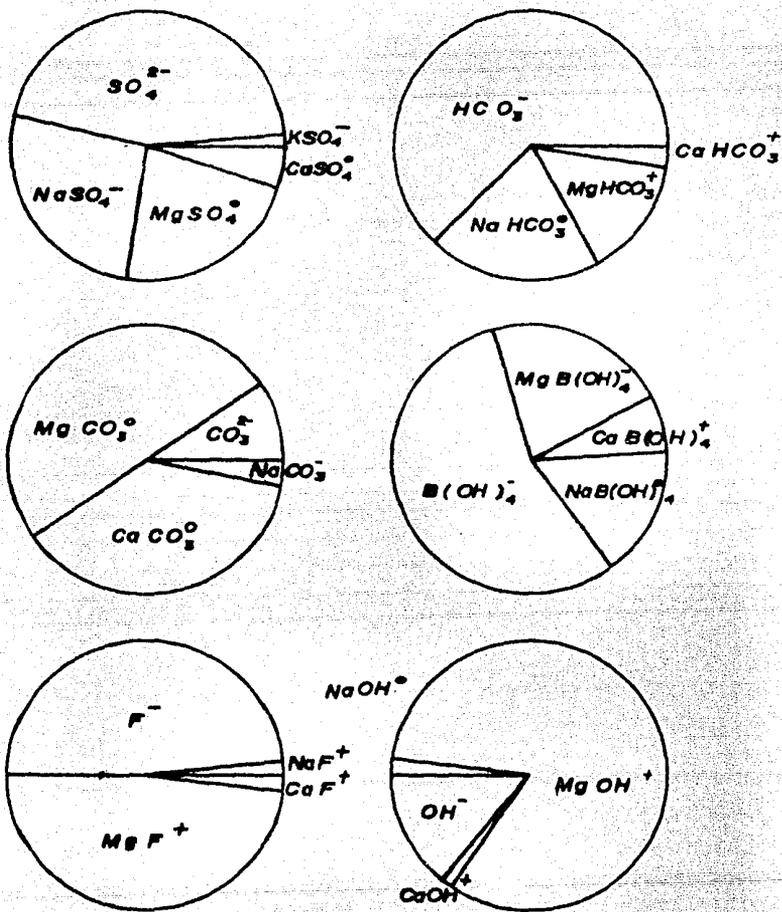


Figura (2)

LAGUNA DE  
APOZAHUALCO

AGUA DE MAR

DEPRESION  
DE ORCA

MAR ROJO

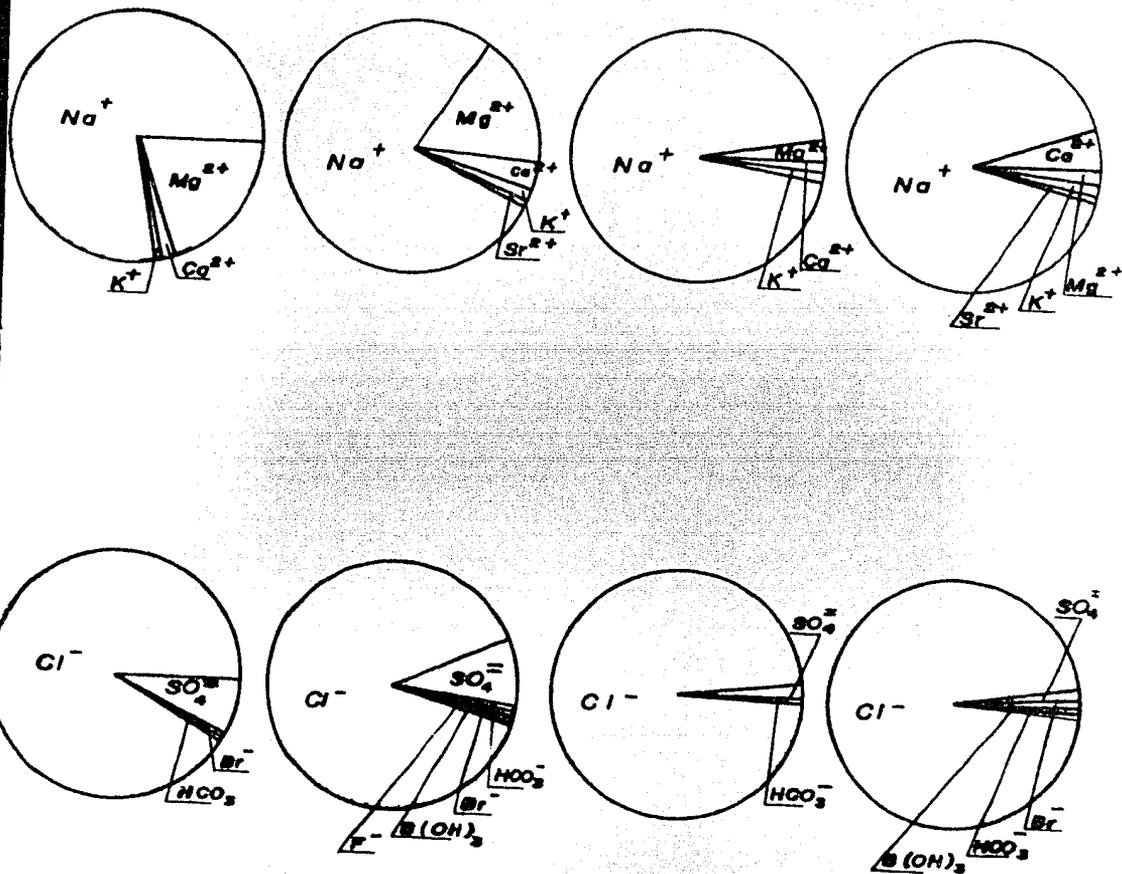
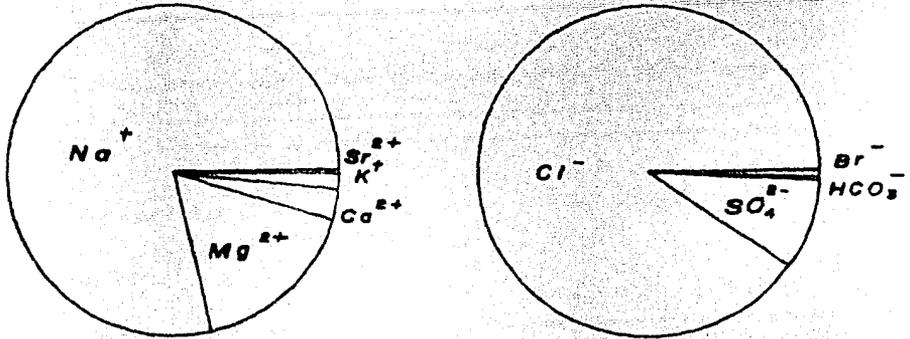
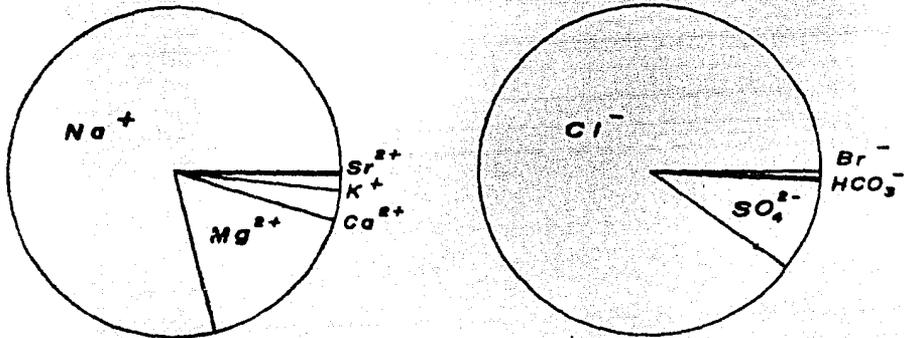


Figura 3

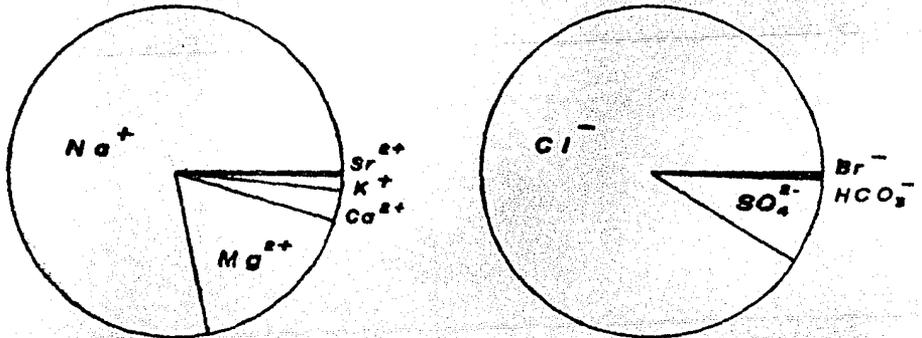
**MUESTRA 1**



**MUESTRA 2**

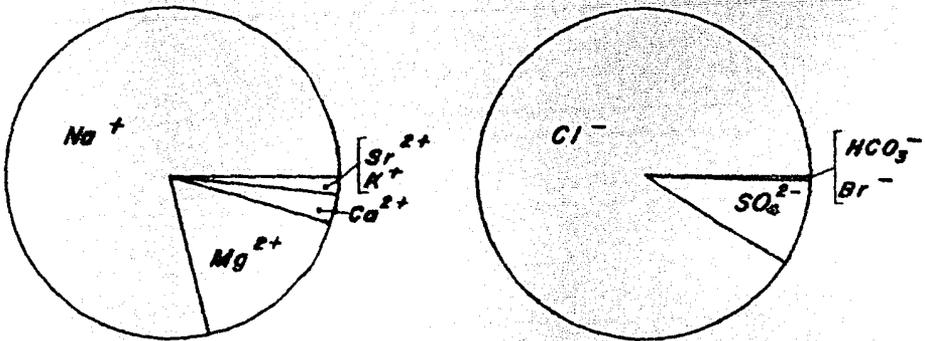


**MUESTRA 3**

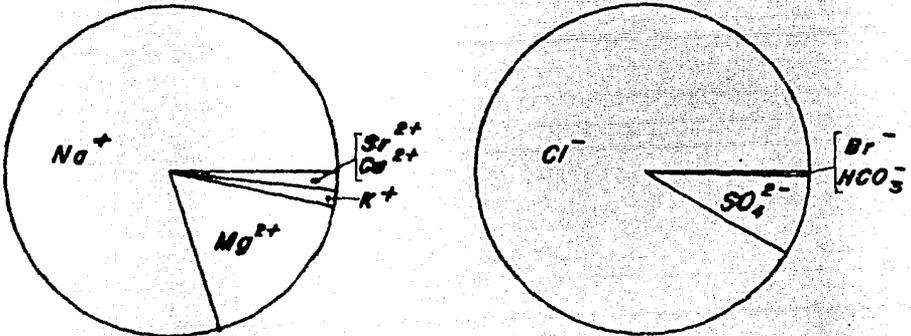


**Figura 4**

MUESTRA 4



MUESTRA 5



MUESTRA 6

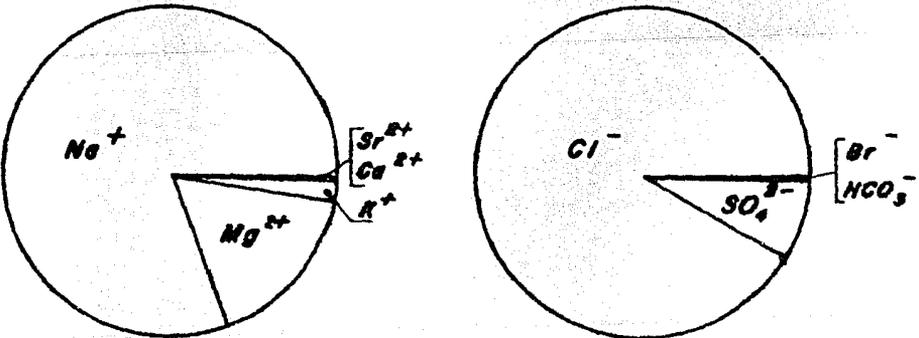
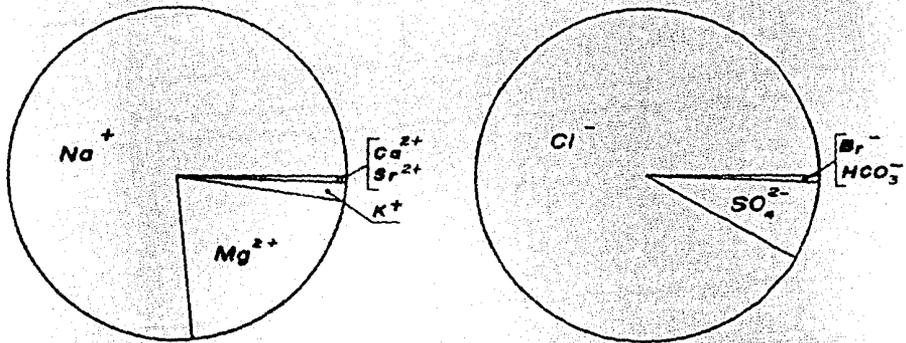
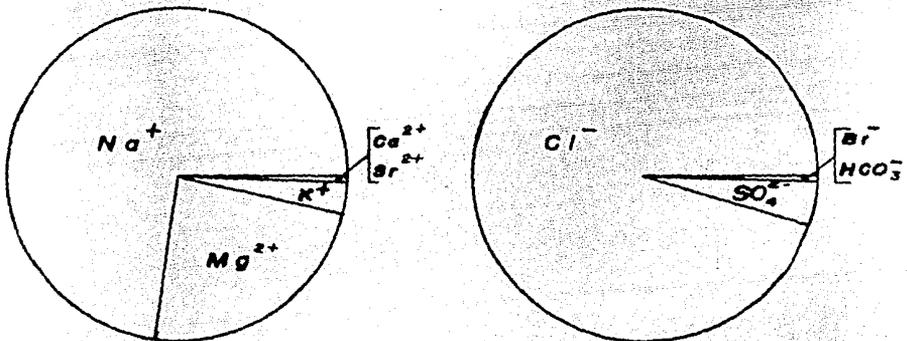


Figura 5

MUESTRA 7



MUESTRA 8



MUESTRA 9

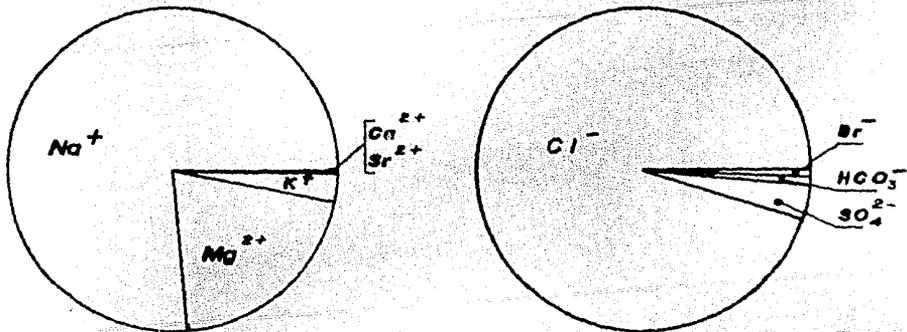


Figura 6

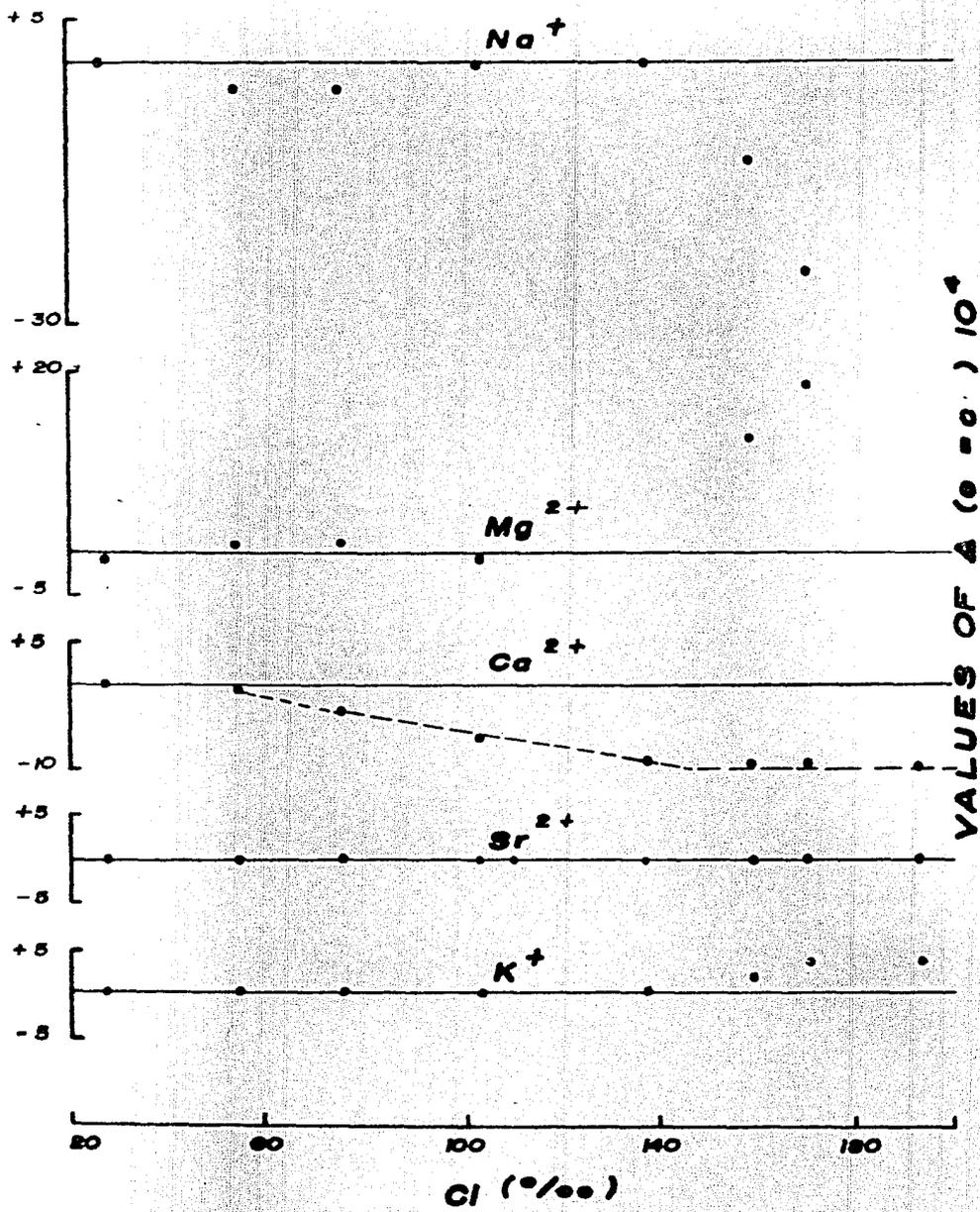


Figura 7

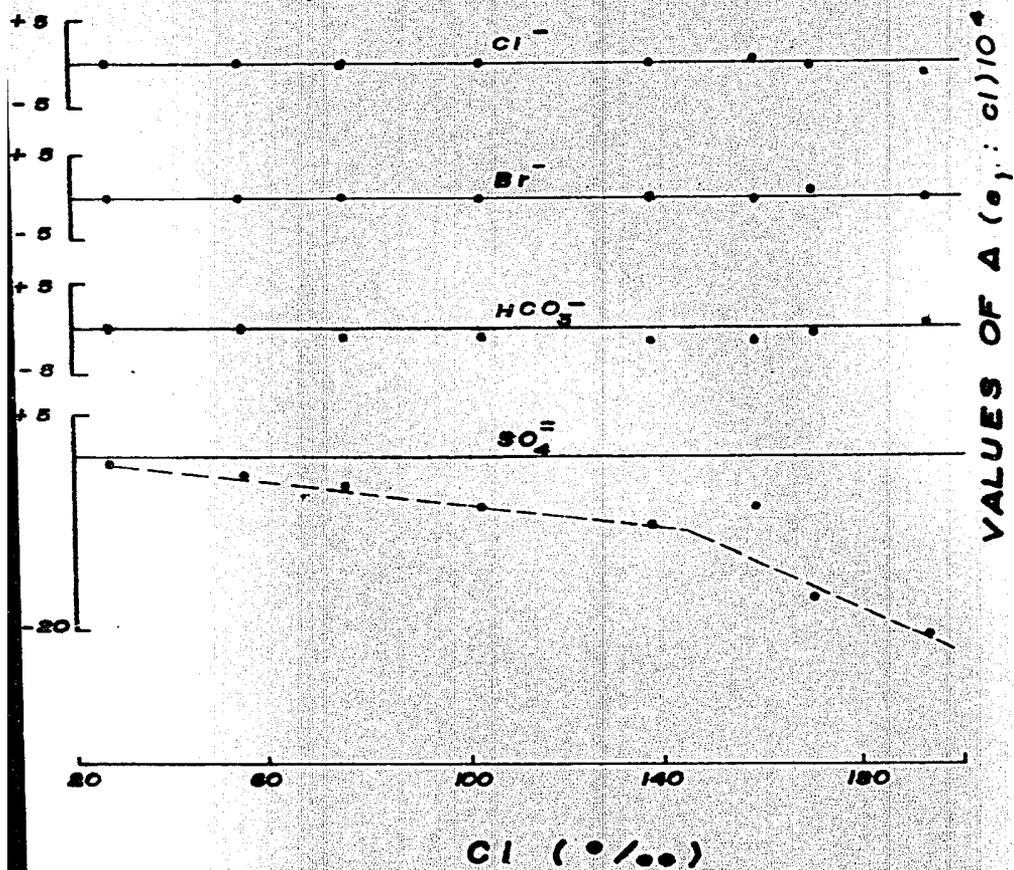


Figura 8

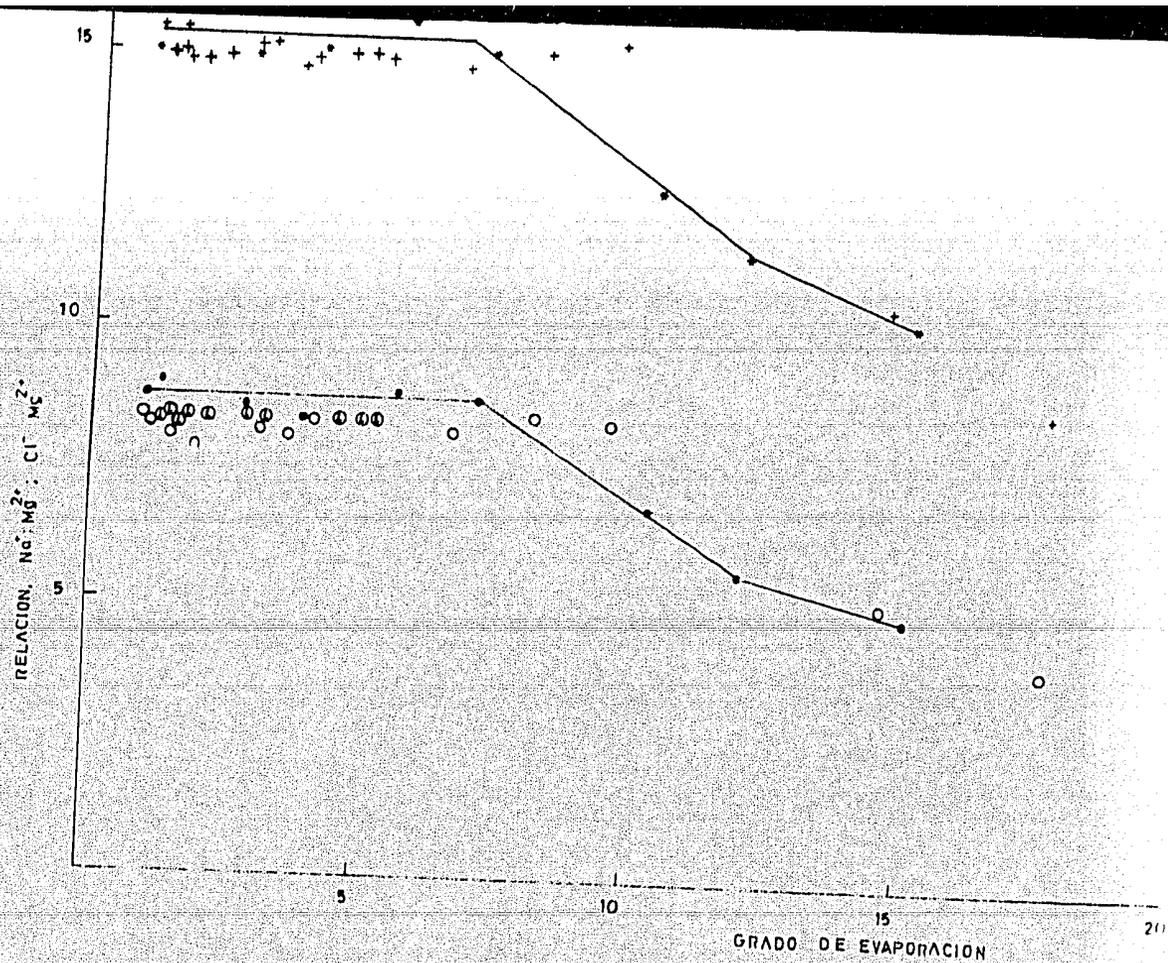


Figura 9

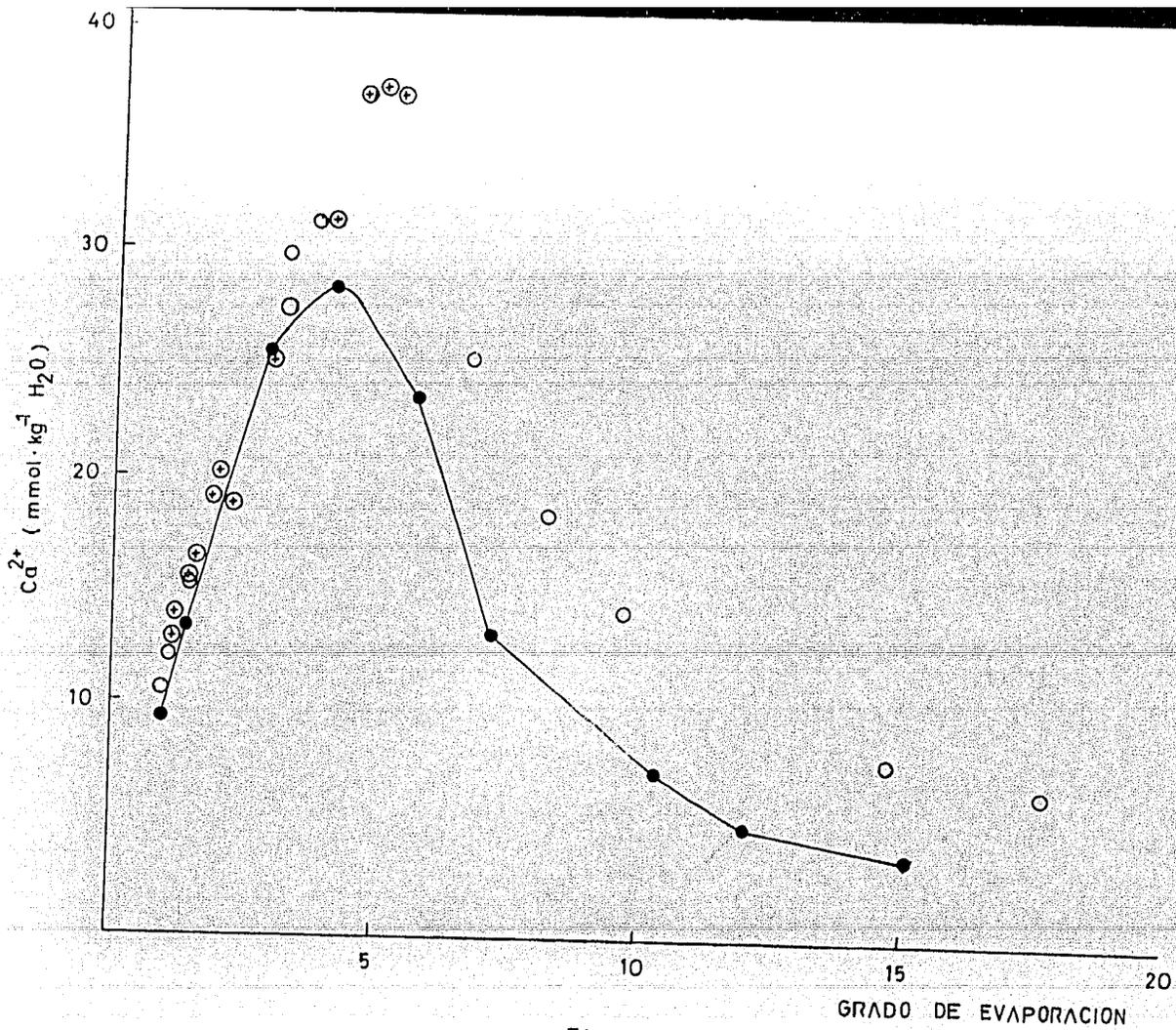


Figura 10

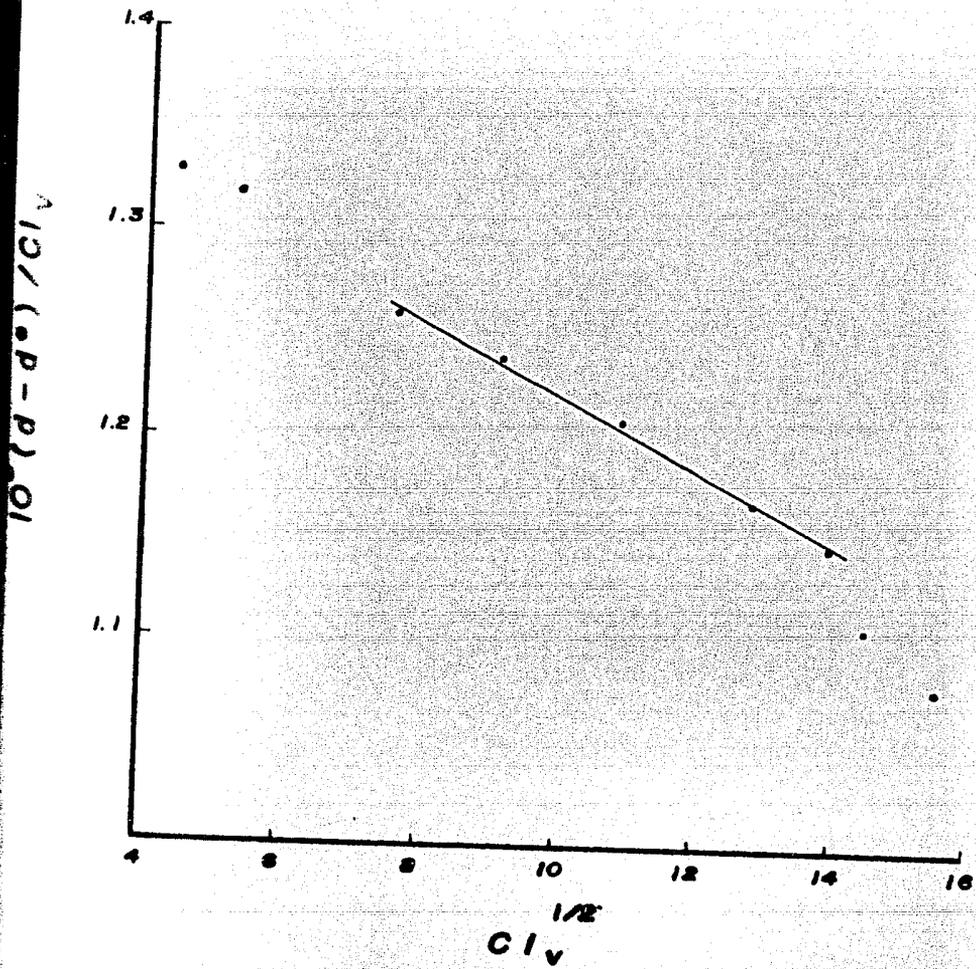


Figura ( 11 )

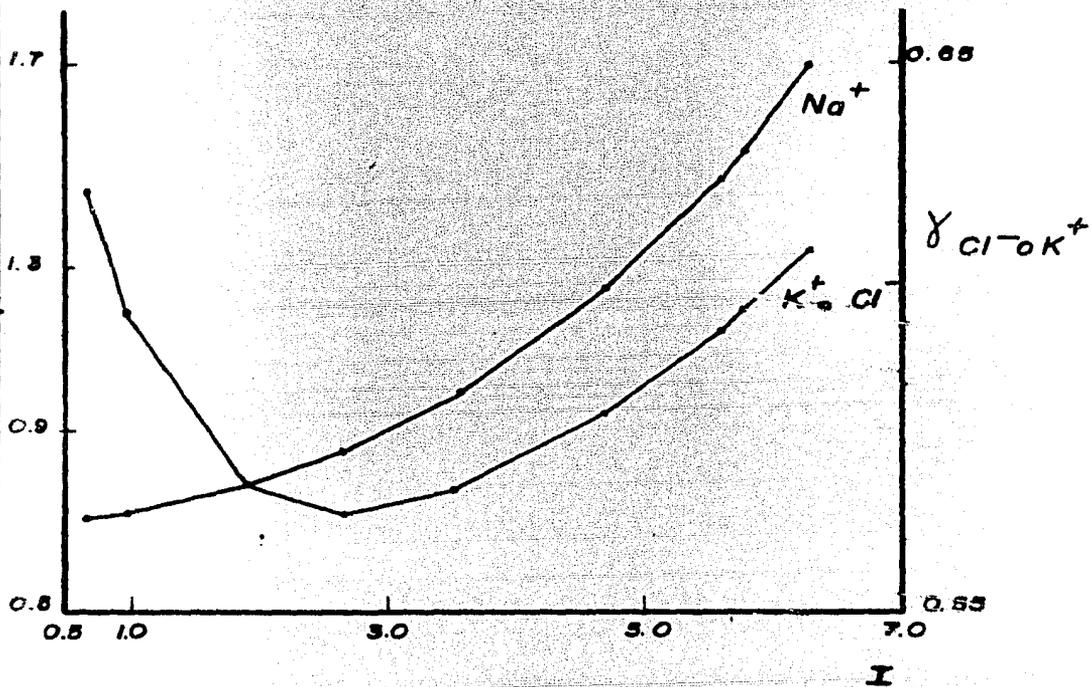


Figura (12)