

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS
PROFESIONALES Y DE POSGRADO



INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA
ESPECIALIZACION, MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS DEL MAR

GEOQUIMICA DE ALGUNOS OLIGOELEMENTOS
PRESENTES EN LAS AGUAS HIPERSALINAS Y
SEDIMENTOS DE LA BAHIA DE CEUTA, SINALOA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR
(ESPECIALIDAD OCEANOGRAFIA QUIMICA)

P R E S E N T A

JOSE ISIDRO OSUNA LOPEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Esta tesis fue realizada en el laboratorio de oceanografía química del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Estación Mazatlán, Sinaloa; bajo la dirección y supervisión del Dr. Laurence D. Mee a quien estoy sinceramente agradecido.

C O N T E N I D O

	Pág.
RESUMEN	1
SUMMARY	2
1. INTRODUCCION	3
2. OBJETIVOS	7
3. DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO	8
4. MATERIALES Y METODOS	12
4.1 Análisis de Sedimentos	16
4.1.1 Determinación de metales traza en los sedimentos sin contenido de cristales de sal	16
4.1.2 Determinación de metales traza en los sedimentos con cristales de sal	18
4.2 Determinación de metales traza disueltos en las muestras de agua	19
4.3 Medición del porcentaje de retención relativa de metales pesados disueltos, por las columnas conteniendo resina Chelex-100, -- utilizadas en el análisis de agua	20
4.4 Aporte de metales pesados por los filtros millipore (tamaño de poro 0.45 u) utilizados en la filtración de muestras de agua	20
4.5 Análisis de agua	25
4.5.1 Determinación de clorinidad	25
4.5.2 Determinación de sulfatos	27
4.5.3 Determinación de sodio y potasio	27
4.5.4 Determinación de alcalinidad total	27
5. RESULTADOS Y DISCUSION	29
5.1 Clorinidad	29
5.2 Alcalinidad total	29
5.3 Alcalinidad específica	35
5.4 Sodio y Potasio	41

5.5	Sulfatos	43
5.6	Metales traza disueltos	43
5.7	Metales traza en sedimentos	68
6.	CONCLUSIONES	92
7.	RECOMENDACIONES	94
8.	LITERATURA CITADA	96
	ANEXO	102

INDICE DE FIGURAS

	Pag.	
Fig. 1	Localización del área de estudio	9
Fig. 2	Distribución de las estaciones de muestreo en la sección oriental de la Bahía de Ceuta	13
Fig. 3	Sección vertical del nucleador utilizado para la extracción de sedimento	14
Fig. 4	Variación de la clorinidad con respecto a la distancia a la boca	32
Fig. 5	Titulación potenciométrica de agua superficial de la Bahía de Ceuta a 25° C, HCl 0.1N	34
Fig. 6	Precipitación de sales durante la evaporación de agua de mar (Thomson y Robinson, 1932)	38
Fig. 7	Variación de la alcalinidad total con respecto a la clorinidad	39
Fig. 8	Variación de la alcalinidad específica con respecto a la clorinidad	39
Fig. 9	Variación de la concentración de sodio con respecto a la clorinidad	42
Fig.10	Variación de la concentración de potasio con respecto a la clorinidad	42
Fig.11	Variación de la concentración de sulfatos con respecto a la clorinidad	45
Fig.12 a 20	Variación de los metales disueltos analizados con respecto a la clorinidad	49
Fig.21 a 29	Variación de Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn y Cu, específico disuelto; con respecto a la clorinidad	61
Fig.30 a 37	Variación de la concentración de metales con respecto a la profundidad del sedimento	74
Fig.38	Distribución de la concentración de cobalto, hierro y manganeso en la capa superficial del sedimento, en la sección oriental de la Bahía de Ceuta	83

- Fig.39 Distribución de la concentración de cobre, plomo y zinc en la capa superficial del sedimento, en la sección oriental de la Bahía de Ceuta 84
- Fig.40 Distribución de la concentración de cadmio, cromo y níquel en la capa superficial del sedimento, en la sección oriental de la Bahía de Ceuta 85

Tabla 12. Concentración de metales traza disueltos en agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80)	48
Tabla 13. Comparación de la concentración media de metales traza disueltos en agua de la Bahía de Ceuta con la composición de metales pesados en aguas de otras regiones del mundo	55
Tabla 14. Relación de metal traza disuelto/clorinidad (metal específico) en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80)	59
Tabla 15. Relación de metal traza disuelto/clorinidad (metal específico) en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80)	60
Tabla 16. Concentración de metales traza en sedimentos de la Bahía de Ceuta	69
Tabla 17. Comparación de la composición media de elementos traza de sedimentos de la Bahía de Ceuta, con aquellos de otras regiones del mundo	72

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 19.34 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica	21
Tabla 2. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 118.24 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica	22
Tabla 3. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 138.11 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica	23
Tabla 4. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 223.56 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica	24
Tabla 5. Aporte de metales pesados por filtro millipore (tamaño de poro 0.45 u)	26
Tabla 6. Concentración de la alcalinidad total, sodio y potasio, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80)	30
Tabla 7. Concentración de la alcalinidad total, sodio y potasio, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80)	31
Tabla 8. Valor de la alcalinidad específica, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80)	37
Tabla 9. Valor de la alcalinidad específica, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80)	37
Tabla 10. Concentración de sulfatos en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (25/IV/81)	44
Tabla 11. Concentración de metales traza disueltos en agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80)	47

RESUMEN

Las cantidades de cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc, en aguas hipersalinas y sedimentos de la Bahía de Ceuta, Sinaloa; fueron cuantificadas utilizando métodos de espectrofotometría de absorción atómica.

Se estudió la variación de sus concentraciones en el sedimento y en el agua superficial (0.20 m), con respecto a la alcalinidad total, clorinidad y iones más abundantes (Na^+ , K^+ , $\text{SO}_4^{=}$) del agua de la bahía. Los resultados sugieren, que la distribución y forma en que se encuentran los metales estudiados dependen principalmente de los cambios de alcalinidad y clorinidad del sistema.

La distribución y concentración de estos oligoelementos tanto en el agua como en el sedimento de la bahía, está determinada por tres procesos: 1) Proceso de precipitación entre 21 y 76 ‰ de clorinidad, 2) Proceso de redisolución entre 60 y 106 ‰ de clorinidad y 3) Proceso de reprecipitación a clorinidades mayores de 106 ‰, durante la formación de evaporitas).

Las bajas concentraciones de metales pesados en la Bahía de Ceuta, sugieren que estas, son principalmente producto de aportes naturales.

SUMMARY

The concentrations of cadmium, cobalt, copper, chromium, iron, manganese, nickel, lead and zinc in hypersaline waters and adjacent sediments from the "Bahía de Ceuta" lagoon, were analyzed using atomic absorption spectrophotometry.

Concentrations of these metals in the surface waters and sediments were studied in relation to the alkalinity, chlorinity and major ions (Na^+ , K^+) of the lagoon water. The results suggest that the distribution and association of the metals studied depends mainly on the changes in alkalinity and chlorinity (ionic strength) of the system.

The distribution and concentration of these elements in the water column and sediments of the lagoon appear to be determined by three processes:

- 1) Precipitation (between chlorinities 21-76 ‰).
- 2) Resolution (chlorinities 60-106 ‰).
- 3) Reprecipitation (chlorinities above 106 ‰ and during evaporite formation).

The low concentrations of heavy metals in the "Bahía de Ceuta" lagoon, suggest that these are mainly produced by natural sources.

1. INTRODUCCION

Los oligoelementos son constituyentes menores de los ambientes marino y costero, ampliamente distribuidos en la columna de agua, la biota y los sedimentos. Por su baja concentración en el agua de mar, 1 mg. kg^{-1} de agua de mar o valores inferiores a este, se les denomina microelementos o metales traza. El estudio de estos elementos en el medio ambiente acuático es muy importante, si consideramos que: a) algunos son micronutrientes de los organismos, b) son precursores de depósitos de minerales y c) a concentraciones altas, ciertos elementos de este grupo, son tóxicos para la biota marina y al hombre mismo.

El flujo de metales traza desde los continentes hacia el medio ambiente marino, tiene lugar principalmente por:

- 1) El aporte de material continental, producto de los procesos de intemperismo y emanaciones volcánicas.
- 2) Los flujos resultantes de las actividades humanas -dragado de puertos y canales, descargas de aguas residuales domésticas e industriales, consumo de combustibles fósiles, cenizas de plantas industriales-.

Otro recurso de metales traza (metales pesados) en el medio marino, es el producido por las emanaciones volcánicas submarinas, donde los líquidos, gases y sólidos expelidos, reac-

cionan con el agua de mar y sus constituyentes, originando la disolución, precipitación o adsorción de los metales traza y sus compuestos.

Los materiales continentales son transportados a los océanos por ríos, glaciares y el viento. Los metales traza en aguas naturales pueden encontrarse en cualquiera de las siguientes categorías (Abdullah, El-Rayis y Riley, 1976; Gibbs 1973):

- i) disueltos como iones libres o formando complejos inorgánicos u orgánicos en disolución;
- ii) absorbidos en sólidos inorgánicos y orgánicos;
- iii) adsorbidos sobre material mineral fino o detritos orgánicos, incluyendo material coloidal;
- iv) formando compuestos organometálicos donde el metal forma parte esencial de la estructura;
- v) co-precipitados con óxidos hidratados de hierro y manganeso.

La transportación de los metales pesados, de los continentes a los océanos y viceversa, vía atmósfera, se efectúa, por medio de aerosoles. La transferencia de partículas suspendidas en la atmósfera al medio marino tiene lugar, por precipitación gravitacional y procesos de arrastre por lluvia o nieve (Clough, 1973; Peirson et. al., 1973).

El aporte antropogénico ha ocasionado que los sedimentos, organismos y aguas de algunas áreas costeras, lagunas y estuarios, cercanas a grandes centros "culturales" (poblacionales) posean niveles de oligoelementos superiores a los de terminados donde la influencia humana, es escasa.

La transferencia de metales traza entre los sedimentos, los organismos y el agua de los sistemas marinos, así como su concentración en los mismos, está gobernada por procesos de absorción, desorción, precipitación, co-precipitación, floculación coloidal, oxido-reducción y bioacumulaciones pasivas o activas.

La salinidad de una laguna está determinada por la relación entre los flujos de agua dulce y salina al sistema y la razón de evaporación.

Si el agua de mar es atrapada en una cuenca separada de el mar por una barrera y si el clima es árido, las condiciones son favorables para la evaporación y la formación de yacimientos de minerales evaporíticos. Actualmente, tal combinación de condiciones son encontradas en pocos sitios de la tierra. Esto, pudo haber sido común en el pasado, prueba de ello, son los bastos depósitos de evaporitas encontrados en muchos lugares del mundo, Riley y Chester (1971).

Las lagunas hipersalinas son cuerpos de agua de mar, directa o indirectamente conectadas con el océano, en las cuales, las salinidades son mayores que 40-50 ‰, resultado de un exceso de evaporación (Emery y Stevenson, 1957). De acuerdo a Zernov (1949), las lagunas hipersalinas son cuerpos de agua con un intervalo de salinidad que varía de 47-300 ‰.

En una gran variedad de ecosistemas acuáticos se han efectuado y se efectúan actualmente numerosos estudios de especiación, contaminación, geoquímica y biogeoquímica sobre el contenido, comportamiento y dinámica de los oligoelementos en los mismos. Sin embargo, en la actualidad se desconoce - en gran parte, el comportamiento, distribución, especiación y geoquímica de estos elementos en ambientes hipersalinos.

2. OBJETIVOS

En la presente investigación se realizó el estudio de los siguientes oligoelementos: cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc; en el sedimento y en el agua de una laguna hipersalina. Con los siguientes objetivos:

- 1) Conocer la distribución cuantitativa de los metales pesados mencionados, en las capas superficiales del sedimento y en el agua superficial de la Bahía de Ceuta, Sinaloa; y establecer los niveles base, antes que el desarrollo agrícola, poblacional e industrial provoque la alteración del ecosistema, por el aporte antropogénico de estos oligoelementos.
- 2) Examinar las interrelaciones de estos metales con los cambios de concentración de los iones más abundantes -potasio, sodio y sulfatos-, de la alcalinidad total y clorinidad en el ambiente acuático hipersalino.
- 3) Estudiar la deposición de los elementos citados durante el proceso de desecación de la laguna, lo cuál, es importante para el conocimiento futuro de depósitos de minerales.

3. DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

La Bahía de Ceuta, es una típica laguna litoral localizada en la llanura costera de Sinaloa, México; y dispuesta entre las coordenadas 24° 00' 00", 24° 15' 00" de latitud norte y 107° 00' 00", 107° 25' 00" de longitud oeste. La laguna está limitada lateralmente por el curso inferior de los ríos San Lorenzo y Elota; su área total aproximada es de 7140 ha, con una anchura media de 1.1 km. Dos series de antiguas líneas de playa paralelas a la costa actual, caracterizan a la morfología lagunar; la primera constituye a la isla de Quevedo y, la segunda forma a las islas de Villamoros y de Enmedio (Fig. 1). Los rasgos anteriores son de naturaleza arenosa, su relieve es escaso y están cubiertos por vegetación pionera; en sus márgenes lagunares se han desarrollado amplios pantanos de manglar.

El drenaje superficial que fluye hacia la laguna, está constituido por el río San Lorenzo y por los arroyos, el Tapón, el Norote y el Tacuichamona. El escurrimiento promedio anual del río, calculado por Arispe (1976), fue $222.3 \text{ m}^3/\text{km}^2$. Actualmente, este volumen ha disminuido debido a la construcción y operación de la presa El comedero, en la cuenca del río San Lorenzo.

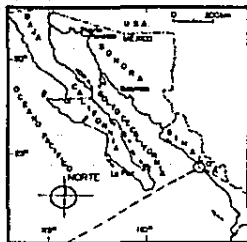
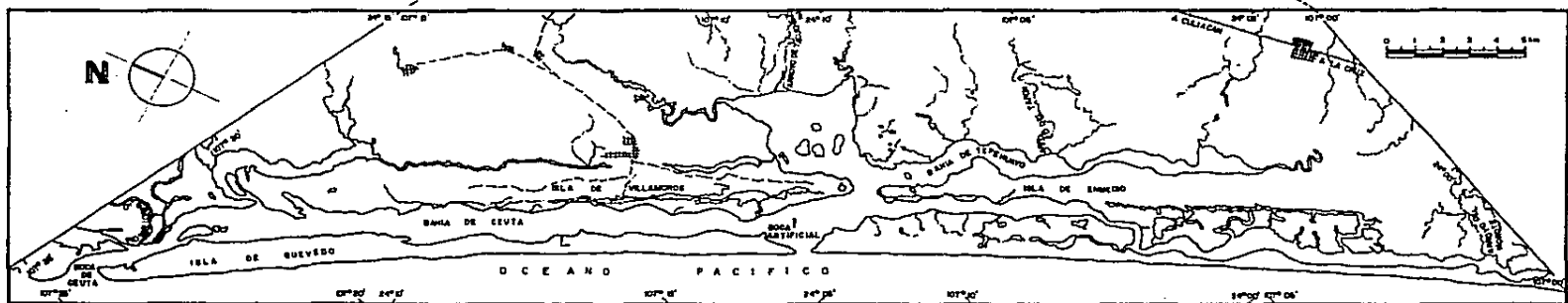


Fig. 1

Localización del área de estudio



La Laguna de Ceuta se comunica al Golfo de California a través, de dos bocas permanentes. La primera se denomina boca de Ceuta, su amplitud aproximada es de 2 km y su profundidad media es de 13 m; la segunda es la conocida como boca artificial o boca de la ensenada del mar, su ancho es de 475 m.

Geomorfológicamente la Bahía de Ceuta se puede dividir en dos partes:

- 1) El brazo oriental, situado al sur de la isla de Enmedio, entre la boca de la ensenada del mar y la desembocadura del arroyo del Norote con una longitud de 25 km aproximadamente. La profundidad media cerca de la boca artificial y del arroyo del Norote, es de 2 y 0.5 m, respectivamente.
- 2) El brazo occidental, situado entre la desembocadura del río San Lorenzo y la boca artificial con una longitud de 27 km, aproximadamente.

El brazo oriental, después de la época de lluvias (agosto-octubre), no recibe aportes significativos de agua dulce, lo cuál, aunado a su profundidad, longitud y a la radiación solar, origina una alta tasa de evaporación. La salinidad del agua en este brazo es de 35 ‰ cerca de la boca artificial y 300 ‰ en el extremo oriental durante los meses de mayo, junio y julio.

Esta particularidad es aprovechada por los lugareños para la producción de sal, durante los meses de febrero a septiembre, en una zona de aproximadamente 2 km², dispuesta hacia el extremo más hipersalino. Esta explotación se realiza aislando en parcelas, masas de agua hipersalina hasta la cristalización y precipitación total de sal.

Por las características mencionadas la presente investigación fué realizada en el brazo oriental de la Bahía de Ceuta.

4. MATERIALES Y METODOS

Las muestras de sedimento y de agua, fueron colectadas durante los meses de mayo y junio de 1980, en diferentes puntos de la Bahía de Ceuta, los cuales, son señalados en la figura 2.

Los núcleos de sedimento empleados para el análisis de metales pesados, se extrajeron por medio de un nucleador diseñado para estos muestreos (Fig. 3), el cuál, permite extraer núcleos de 10 cm de longitud, sin perturbar las capas sedimentarias superficiales. Las dimensiones de los núcleos tomados fueron 5 cm de diámetro por 5 cm de longitud. Cada núcleo fué preservado en bolsas de polietileno a -10°C , para su análisis posterior.

Muestras de agua superficial para el análisis de metales traza disueltos, fueron tomadas directamente con garrafones de polietileno, previamente acondicionados y lavados con agua de mar filtrada, y enjuagados con agua destilada libre de metales. Las muestras colectadas se preservaron a -10°C -- hasta su procesamiento analítico.

Muestras de agua superficial -filtradas con filtros millipore (tamaño de poro 0.45 μ) - se tomaron en frascos de vidrio



Fig. 2... Distribución de las estaciones de muestreo en la sección oriental de la bahía de Ceuta.

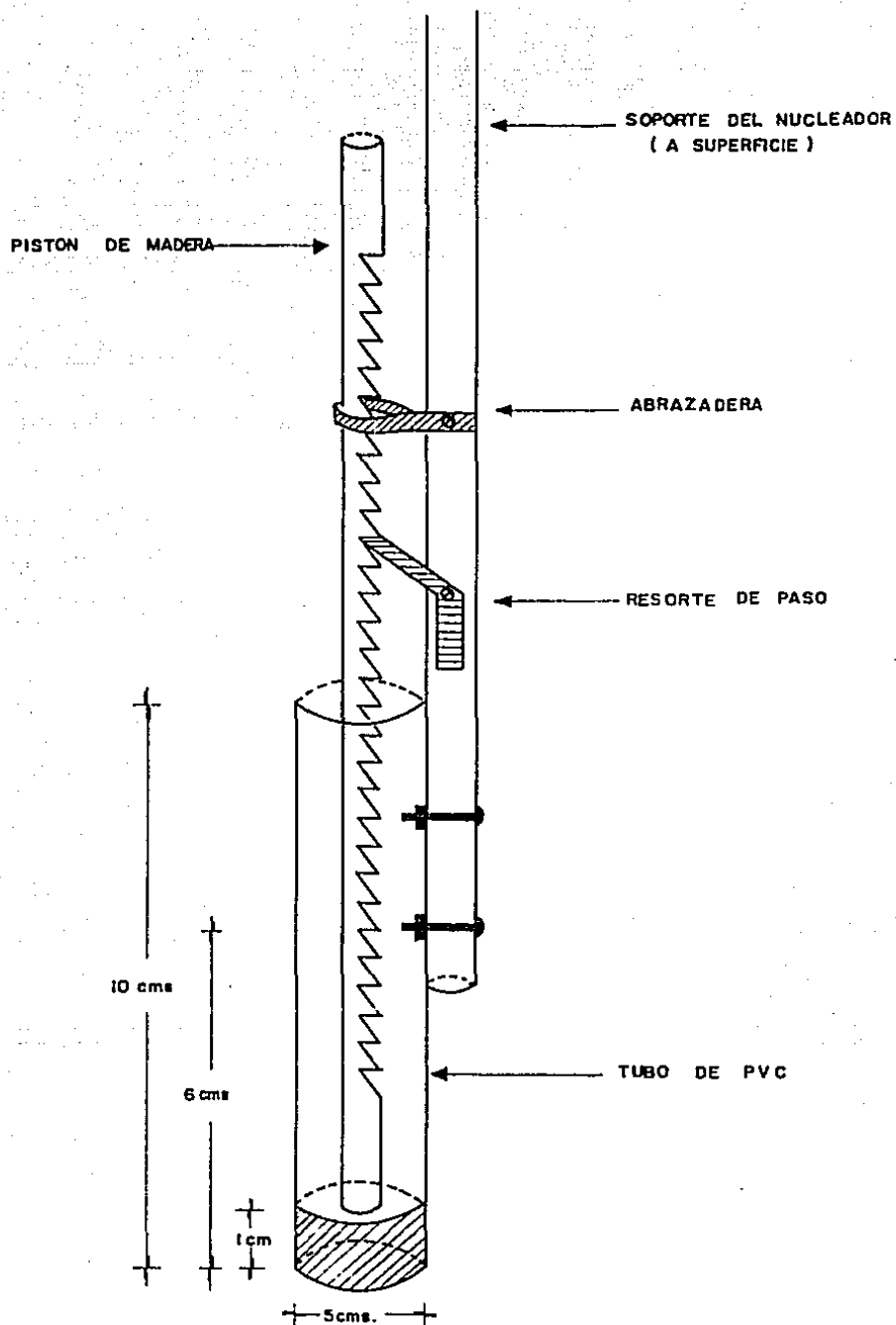


Fig. 3.- Sección vertical del nucleador utilizado para la extracción de sedimento.

y de polietileno, para el análisis de cloruros y de los iones más abundantes (potasio, sodio y sulfatos), respectivamente. Las muestras de agua superficial, utilizadas en el análisis de alcalinidad total, fueron filtradas con los filtros mencionados y preservadas con una gota de cloroformo - en frascos de polietileno.

Las soluciones utilizadas en los análisis fueron preparadas con agua destilada libre de metales, la cuál, se preparó purificando agua destilada en columnas de vidrio (1 cm de diámetro interior por 5 cm de longitud, lavadas con ácido nítrico 2M y agua destilada) empacadas con resina Chelex-100 en forma amoniacal, pasando por las columnas en el siguiente orden:

- a) 100 ml de agua destilada
- b) 50 ml de ácido nítrico 2M
- c) 100 ml de agua destilada
- d) 50 ml de hidróxido de amonio 2M
- e) repetición de los pasos anteriores
- f) se pasó por las columnas, agua destilada a una velocidad de flujo máximo de 3 ml/min, desechando los primeros 500 ml.

Al ser analizada en un espectrofotómetro de absorción atómica, el agua destilada sometida al proceso mencionado, no se le detectaron concentraciones de metales pesados.

4.1 Análisis de sedimentos

Los núcleos de sedimentos fueron divididos en cinco secciones transversales. La primera sección se tomó desde la superficie del núcleo hasta la capa de 0.5 cm de profundidad, las cuatro restantes, cada una de 1 cm de longitud, se colectaron entre las profundidades de 0.5 cm a 4.5 cm. A cada capa se le determinó el contenido de cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, níquel, manganeso, plomo y zinc.

Para el análisis de metales pesados, los núcleos se dividieron en dos grupos, de acuerdo a su contenido en cristales de sal. El primer grupo constituido por los núcleos I a VI (correspondientes a las estaciones 1 a 6), no presentó cristales de sal en el sedimento; los núcleos VII a X (estaciones 7 a 10, respectivamente) que contenían cristales de sal en las dos capas superficiales, constituyeron el segundo grupo. El procedimiento aplicado a ambos grupos de núcleos, para determinar la concentración de metales traza en sus capas, fué similar, excepto para las dos capas superiores de los núcleos VII a X.

4.1.1 Determinación de metales traza en los sedimentos sin contenido de cristales de sal.

El material utilizado en el análisis de metales pesados fue previamente lavado con ácido nítrico 2M.

El sedimento fue secado a 110°C durante 12 h. Se tomarón -- muestras de 1 gr de sedimento seco, sometiendolas a diges-- tión con 25 ml de ácido nítrico 2M a una temperatura de 110 °C, en recipientes de teflón, hasta casi sequedad. Al resi-- duo se le añadieron 15 ml del mismo ácido, colocandose nue-- vamente en digestión, hasta evaporación casi completa, agre-- gandose finalmente al extracto, 5 ml del ácido. Posterior-- mente se centrifugó, recuperando el sobrenadante, el remanen-- te fué lavado sucesivamente con agua destilada libre de me-- tales y centrifugado para recuperar la porción de sobrena-- dante, el volumen total de sobrenadantes se aforó a 25 ml - con agua libre de metales. En cada muestra se determinó el contenido de metales pesados, utilizando un espectrofóme-- tro de absorción atómica, marca Varian Techtron, modelo 200, utilizando la lampara apropiada para cada metal, de acuerdo al método utilizado por Lively et. al. (1979) y Loring y - Rantala (1977).

Por cada cinco muestras se analizó un blanco de referencia, preparado en un recipiente de teflón y sometido al mismo -- procedimiento utilizado con las muestras, pero sin sedimen-- tos.

4.1.2 Determinación de metales traza en los sedimentos con cristales de sal.

Habiendo aplicado el proceso de extracción de metales traza descrito en la sección 4.1.1, se eliminó la interferencia de los iones sodio, en el análisis de metales pesados de las dos capas superiores de los núcleos VII a X, mediante el siguiente procedimiento; el volumen total de sobrenadante se aforó a un litro con hidróxido de amonio 2M y agua destilada libre de metales. El pH final de las soluciones en el aforo fué de 7.5; el incremento del pH de las soluciones originó la formación de precipitados que fueron separados utilizando filtros millipore de 0.45 u. Los precipitados se sometieron a digestión con 25 ml de HNO_3 2M hasta casi evaporación total; a los residuos aforados hasta 25 ml con agua destilada libre de metales se les determinó el contenido de metales traza, por espectrofotometría de absorción atómica.

El contenido de metales pesados en las soluciones filtradas, se determinó siguiendo el método que se describe en la sección 4.2.

La concentración de metal traza determinado en las capas sometidas al proceso descrito anteriormente, se calculó a par

tir de la siguiente forma:

Concentración del metal traza en la capa analizada	=	Concentración del metal pesado en el precipitado	+	Concentración del metal traza en el filtrado
--	---	--	---	--

Por cada cuatro capas analizadas en la forma descrita en esta sección, se sometió un blanco de referencia al mismo procedimiento, para determinar las posibles contaminaciones.

4.2 Determinación de metales traza disueltos en las muestras de agua.

El contenido de metales pesados, se analizó siguiendo el método propuesto por Abdullah y Royle (1972); Abdullah, El-Ra^yis y Riley (1976), y Riley y Taylor (1968). Se pasaron 10 litros de cada muestra, previamente filtrados con filtros millipore (tamaño de poro 0.45 u), através de columnas de vidrio de 1 cm de diámetro interior por 5 cm de longitud, - empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica. La velocidad de flujo fué regulada para no exceder 3 ml/min. Después de pasar la muestra, los iones más abundantes (sodio y potasio) se eluyeron con 20 ml de agua libres de metales . Los metales traza fueron eluidos con 30 ml de HNO₃ 2M, se evaporó el eluato a sequedad en recipientes de teflón, redisolviendo el residuo en 10 ml del ácido, evaporando nuevamente a sequedad. El extracto se disolvió en 1 ml del ácido 2M y se diluyó a 25 ml con agua libre de metales. Se deter-

minaron los metales traza por espectrofotometría de absorción atómica. Por cada cinco muestras se analizó un blanco de referencia, sometido al método descrito en esta sección, pero sin pasar por la columna muestras de agua.

4.3 Medición del porcentaje de retención relativa de metales pesados disueltos, por las columnas conteniendo resina Chelex-100 utilizadas en el análisis de agua.

La medida del porcentaje de retención relativa se efectuó en cuatro muestras de agua, cuyas clorinidades fueron 19.80, 118.25 (estación 8), 138.10 (estación 9) y 223.56 ‰ (estación 10). El análisis de metales pesados fué realizado utilizando el método descrito en la sección 4.2, con la excepción de que éstas muestras fueron pasadas consecutivamente por dos columnas, determinandose la concentración de metales retenida por cada una. La suma de ambas concentraciones se consideró como "concentración disuelta total" en la muestra; calculandose el porcentaje retenido en la primera columna. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4 donde puede apreciarse que el porcentaje de retención relativa decrece con el aumento de clorinidad.

4.4 Aporte de metales pesados por los filtros millipore (tamaño de poro 0.45 u) utilizados en la filtración de muestras de agua.

Tabla 1. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 19.34 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica.

Elemento	Concentración (ug.l ⁻¹)			% de retención relativa
	primera columna	segunda columna	total	
Cd	0.40	0.17	0.57	70.2
Co	0.49	0.35	0.84	58.3
Cu	1.12	0.24	1.36	82.4
Cr	ND*	ND	ND	ND
Fe	0.94	0.01	0.95	99.0
Mn	0.22	0.08	0.30	73.0
Ni	0.43	0.05	0.48	90.0
Pb	0.33	0.19	0.52	63.1
Zn	9.81	0.13	9.94	99.0

* ND= no detectado.

Tabla 2. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 118.24 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica.

Elemento	Concentración (ug.l ⁻¹)			% de retención relativa
	primera columna	segunda columna	total	
Cd	0.08	ND*	0.08	
Co	ND	ND	ND	
Cu	0.83	0.52	1.35	61.50
Cr	ND	ND	ND	
Fe	1.13	1.13	2.26	50.00
Mn	108.46	88.44	196.90	55.10
Ni	0.72	0.40	1.12	64.30
Pb	1.70	1.74	3.44	49.42
Zn	6.86	0.21	7.07	97.02

* ND= no detectado.

Tabla 3. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 138.11 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica.

Elemento	C o n c e n t r a c i ó n (ug. l ⁻¹)			% de retención relativa
	primera columna	segunda columna	total	
Cd	0.05	ND*	0.05	
Co	ND	ND	ND	
Cu	1.55	0.43	1.98	78.30
Cr	ND	ND	ND	
Fe	1.39	1.14	2.53	54.80
Mn	83.61	57.90	141.51	59.10
Ni	1.13	0.32	1.45	77.93
Pb	1.94	1.19	3.13	61.98
Zn	15.86	0.41	16.27	97.50

* ND= no detectado.

Tabla 4. Porcentaje de retención relativa de metales pesados en agua de 223.56 ‰ de clorinidad, por las columnas empacadas con resina Chelex-100 en la forma cálcica.

Elemento	C o n c e n t r a c i ó n (ug. l ⁻¹)			% de retención relativa
	primera columna	segunda columna	total	
Cd	ND*	ND	ND	
Co	ND	ND	ND	
Cu	ND	ND	ND	
Cr	ND	ND	ND	
Fe	3.52	3.60	7.13	49.43
Mn	3.97	4.73	8.70	45.73
Ni	0.08	0.24	0.32	25.00
Pb	ND	0.08	0.08	
Zn	0.50	0.40	0.90	55.60

* ND= no detectado.

Esta medida fué realizada utilizando dos muestras de agua - de mar de 10 litros cada una. La primera muestra se filtró utilizando cinco de los filtros millipore especificados; la segunda muestra fué filtrada tres veces consecutivas usando un total de 15 filtros. La concentración de metales traza - disueltos en cada muestra, se determinó por el metodo des-- crito en la sección 4.2; la concentraciones determinadas, - así como, el aporte de cada metal analizado por filtro uti- lizado se muestran en la tabla 5.

4.5 Análisis de agua

4.5.1 Determinación de clorinidad

La clorinidad se determinó siguiendo el método de Mohr (Mar- tin, 1972; Strickland y Parsons, 1972).

Muestras de agua de 1 ml, fueron pesadas y tituladas con u- na solución 0.22N de nitrato de plata, utilizando una mez-- cla de cromato y dicromato de potasio como indicador.

Se calculó la clorinidad utilizando la siguiente relación:

$$\text{Cl } ^{\circ}/_{\text{oo}} = \frac{V \cdot N (107.868) (328.5233)}{W (1000)}$$

en donde:

Cl ^o/oo = clorinidad en partes por mil

V = volumen de nitrato de plata utilizado en la titulación

N = normalidad del nitrato de plata

W = peso de la muestra en gramos.

Tabla 5. Aporte de metales pesados por filtro millipore (tamaño de poro 0.45 u).

Elemento	Concentración total en 10 litros de agua de mar (ug)		Aporte total de metal por 10 filtros (ug)	Aporte total por filtro (ug)
	5 filtros	15 filtros		
Cd	5.40	5.08	- 0.32	- 0.03
Co	8.20	6.63	- 1.57	- 0.16
Cu	13.18	15.90	+ 2.72	+ 0.27
Cr	ND*	ND		
Fe	13.75	15.45	+ 1.70	+ 0.17
Mn	2.75	3.25	+ 0.50	+ 0.05
Ni	8.85	9.88	+ 1.03	+ 0.10
Pb	4.80	5.50	+ 0.70	+ 0.07
Zn	148.50	214.63	+66.13	+ 6.61

* ND= no detectado.

4.5.2 Determinación de sulfatos

Los sulfatos fueron cuantificados por medio de titulación indirecta, aplicando el método de Howarth (1978).

Las muestras de agua fueron diluidas hasta una salinidad de 35 ‰, utilizando agua destilada libre de metales; se pesó 1 ml de las diluciones y los sulfatos fueron precipitados con BaCl_2 al 10 % en solución ácida de EDTA, el precipitado, BaSO_4 , fué separado y disuelto en EDTA 0.01M a pH básico. El exceso de EDTA fué titulado con MgCl_2 0.025M, utilizando eriocromo negro-T, como indicador. Los sulfatos se calcularon utilizando la siguiente relación:

$$\text{SO}_4^{=} \text{ (gr/kg)} = (0.05 - 0.025 V) \frac{96.0576}{W}$$

en donde:

V= volumen de MgCl_2 0.025M, utilizado en la titulación

W= peso de la muestra en gramos.

4.5.3 Determinación de sodio y potasio

Estos iones más abundantes fueron determinados por espectrofotometría de absorción atómica (Riley, 1975).

4.5.4 Determinación de alcalinidad total

La alcalinidad total se obtuvo potenciométricamente, titulando con ácido clorhídrico 0,1N, a 25 °C, muestras de 25 ml, a las que se les determinó su peso (Martín, 1972).

El tiempo transcurrido entre la toma de las muestras en el campo y la valoración de su alcalinidad total no excedió 24 horas.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas 6 y 7, se muestran los resultados de la clorinidad, la alcalinidad total y las concentraciones de sodio y potasio, obtenidos al analizar la columna de agua.

5.1 Clorinidad

La clorinidad mostró un rango de variación comprendido entre 21.68 y 223.56 ‰. El valor inferior correspondió con la estación 1 y el superior con la estación 10. Los resultados muestran un incremento en la clorinidad del agua, desde la boca artificial hacia el extremo oriental de la bahía.

En la figura 4, se presenta la distribución de la clorinidad en función de la distancia a la boca artificial. Los valores determinados son característicos de un sistema acuático no aislado, donde los procesos de evaporación predominan sobre los procesos de mezclado de agua de mar con agua hípersalina, y en el cuál, no existe un aporte de agua dulce, excepto en época de lluvias.

5.2 Alcalinidad total

Los valores de potencial (mv), correspondientes al volumen de HCl añadido, así como el pH inicial y final durante la titi

Tabla 6. Concentración de la alcalinidad total, sodio y potasio, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80).

Estación	Clorinidad ‰ agua superficial	Alcalinidad total (meq/kg)	Sodio (gr/kg)	Potasio (gr/kg)
1	21.68	5.24	13.36	0.26
2	28.99	4.91	9.41	0.48
3	37.75	5.11	15.00	0.66
4	49.84	4.08	18.34	0.88
5	60.07	4.24	29.68	1.18
6	86.68	4.36	33.50	1.47
7	105.95	4.62	48.30	1.66
8	118.25	4.88	60.36	1.85
9	142.52	5.64	73.85	2.42
10	223.56	35.00	8.86	0.37

Tabla 7. Concentración de la alcalinidad total, sodio y potasio, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80).

Muestra	Clorinidad ‰ agua superficial	Alcalinidad total (meq/kg)	Sodio (gr/kg)	Potasio (gr/kg)
1	23.04	4.15	19.77	0.67
2	31.63	4.79	12.75	0.51
3	38.02	4.89	15.91	0.75
4	50.19	5.04	45.82	0.85
5	59.09	4.56	27.91	1.07
6	76.17	4.58	30.36	1.16
7	94.71	4.70	41.00	1.54
8	125.46	4.87	72.75	2.52
9	138.12	4.56	63.21	2.25
10	155.70	5.38	83.57	3.39

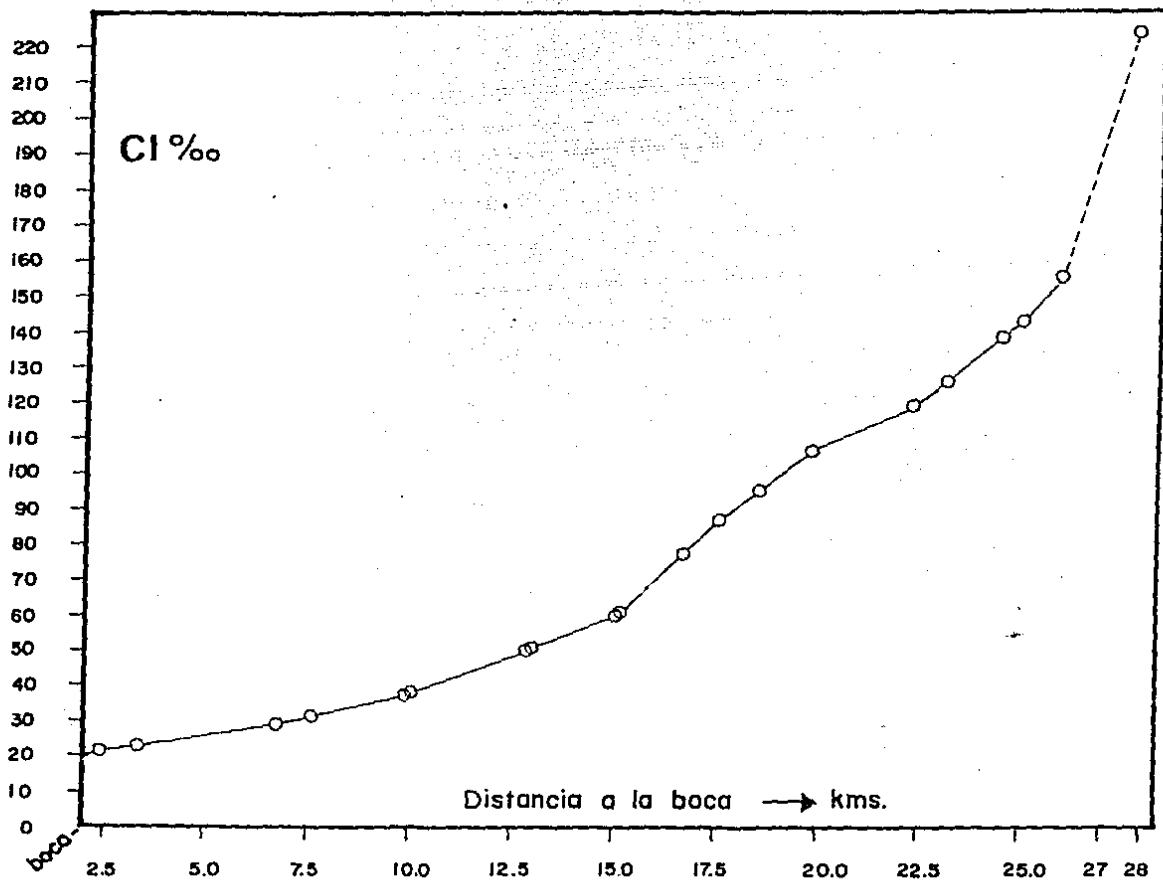


Fig. 4. Variación de la clorinidad con respecto a la distancia a la boca.

titulación potenciométrica de cada muestra, para determinar su alcalinidad total, se presentan en las tablas 1 a 20, -- del anexo.

En la figura 5, se indican tres curvas de titulación completas, correspondientes a muestras colectadas durante el mes de mayo y cuyas clorinidades son 21.68, 49.84 y 142 °/oo. Estas curvas, muestran la variación del potencial con respecto al volumen de HCl añadido, las cuales, pueden ser utilizadas para calcular gráficamente la alcalinidad total (A_t).

En la figura 7, se aprecia que la relación entre la alcalinidad total y la clorinidad no es lineal. En la curva correspondiente al primer muestreo, se observa que la A_t aumenta de 2.73 a 3.36 meq.kg⁻¹, entre las clorinidades de 21.68 y 37.75 °/oo, respectivamente. La alcalinidad total disminuye hasta 2.41 meq.kg⁻¹ a la clorinidad de 49.84 °/oo, y entre este punto y la clorinidad de 223.56 °/oo se incrementa, alcanzando en ésta última un valor de 34.26 meq.kg⁻¹, este valor es incluso mayor que el esperado al evaporar agua de mar hasta ésta clorinidad. La disminución de la A_t entre 37.75 y 50 °/oo de clorinidad coincide con los datos obtenidos -- por Thomson y Robinson (1932), al evaporar agua de mar experimentalmente. Tales experimentos demostraron que la concentración de carbonatos se incrementa al evaporar agua de mar, alcanzando la saturación, aproximadamente a 70 °/oo de sali

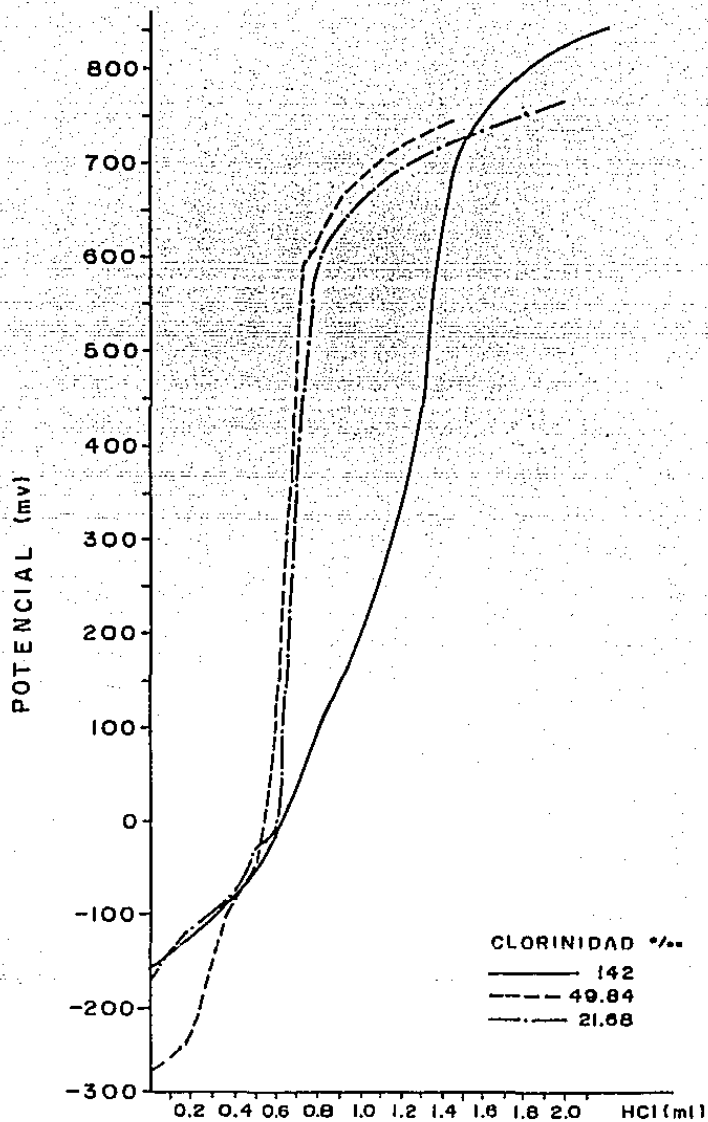


FIG. 5 TITULACION POTENCIOMETRICA DE AGUA SUPERFICIAL DE LA BAHIA DE CEUTA A 25°C. CON HCl 0.1 N.

nidad (38 ‰ de clorinidad), figura 6. Los carbonatos empiezan a precipitar principalmente como CaCO_3 en este punto, dependiendo de las condiciones de nucleación. Dicha observación, ofrece una posible explicación del comportamiento de la alcalinidad total con el aumento de la clorinidad en el agua hipersalina de la Bahía de Ceuta.

En la curva correspondiente al segundo muestreo (Fig. 7), se observa que la variación de alcalinidad total, con respecto a la clorinidad es bastante similar a la del primer muestreo, con la diferencia de que en esta curva, la precipitación de carbonatos se observa entre las clorinidades de 50.19 y 76.17 ‰.

5.3 Alcalinidad específica

En base al principio de proporciones constantes de sales en agua de mar (Marcet, 1819, citado por Riley y Chester, 1971), se puede aseverar que la concentración iónica varía solamente con diluciones pero que, la razón de un ión a otro permanece constante. Durante la evaporación de agua de mar, puede ocurrir una precipitación de sales, dependiendo de la concentración y solubilidad de cada sal. La precipitación de algunos iones, Ca^{++} y Mg^{++} , como: CaCO_3 , MgCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ produce notables cambios en la alcalinidad total.

El valor promedio de razón de alcalinidad total/clorinidad (alcalinidad específica), para el agua de mar es 0.126 (Koczy, 1956). En la Bahía de Ceuta, ocurren desviaciones considerables de este promedio y el rango varía de 0.027 a 0.153. Particularmente, las grandes desviaciones en el valor de la alcalinidad específica, ocurren con la disolución o precipitación de carbonatos, principalmente como CaCO_3 .

En las tablas 8 y 9, se presentan los valores de alcalinidad específica, calculada para cada muestra. Casi todas las observaciones son mucho menores que el valor promedio reportado para agua de mar. Las excepciones fueron los valores correspondientes a 21.68 y 223.56 ‰ de clorinidad, los cuales son 0.126 y 0.153, respectivamente.

La disminución inicial de la alcalinidad específica con respecto a la clorinidad sugiere que ocurre una precipitación de carbonatos. En la figura 8, puede apreciarse tres etapas (A, B y C), en la relación de la alcalinidad específica con respecto a la clorinidad.

En la etapa A, comprendida entre 20 y 50 ‰ de clorinidad, la alcalinidad específica disminuye, probablemente, por la precipitación de carbonato de calcio. En la etapa B, localizada entre 50 y 100 ‰, la alcalinidad específica continúa disminuyendo pero con menor pendiente que la anterior, como consecuencia probable de la disminución en la precipitación de CaCO_3 y el inicio de deposición de otras sales, tales co

Tabla 8. Valor de la alcalinidad específica, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80).

Estación	Clorinidad ‰	Alcalinidad específica
1	21.68	0.126
2	28.99	0.102
3	37.75	0.089
4	49.84	0.048
5	60.07	0.044
6	86.68	0.036
7	105.90	0.032
8	118.25	0.033
9	142.52	0.031
10	223.56	0.153

Tabla 9. Valor de la alcalinidad específica, en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80).

Muestra	Clorinidad ‰	Alcalinidad específica
1	23.04	0.108
2	31.63	0.097
3	38.02	0.085
4	50.19	0.070
5	59.09	0.056
6	76.17	0.042
7	94.71	0.038
8	125.46	0.031
9	138.12	0.027
10	155.70	0.029

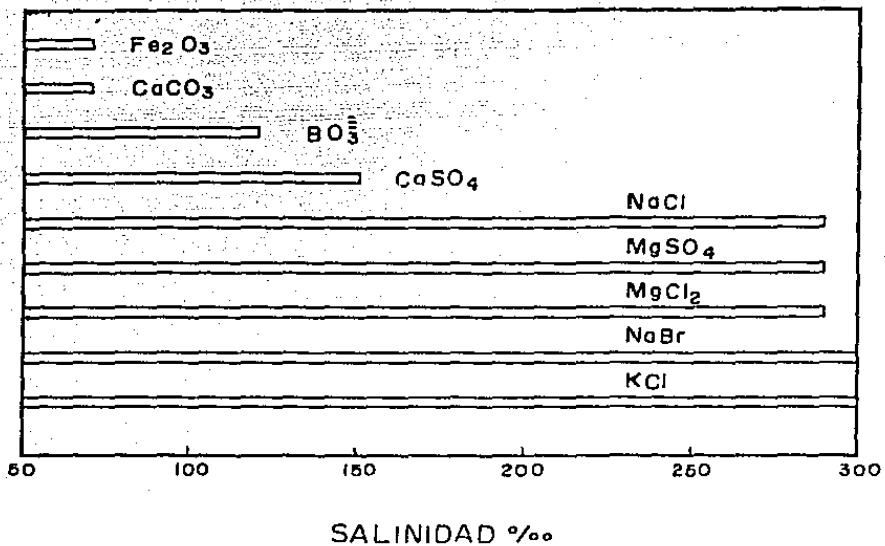


FIG. 6 PRECIPITACION DE SALES DURANTE LA EVAPORACION DE AGUA DE MAR. (THOMSON Y ROBINSON, 1932). EL FINAL DE LA BARRA INDICA LA SALINIDAD A LA CUAL INICIA LA PRECIPITACION.

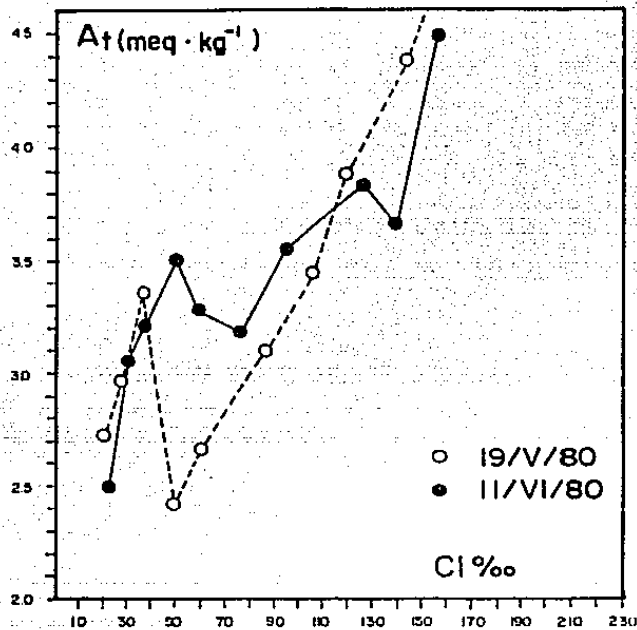


Fig. 7. _Variación de la alcalinidad total con respecto a la clorinidad.

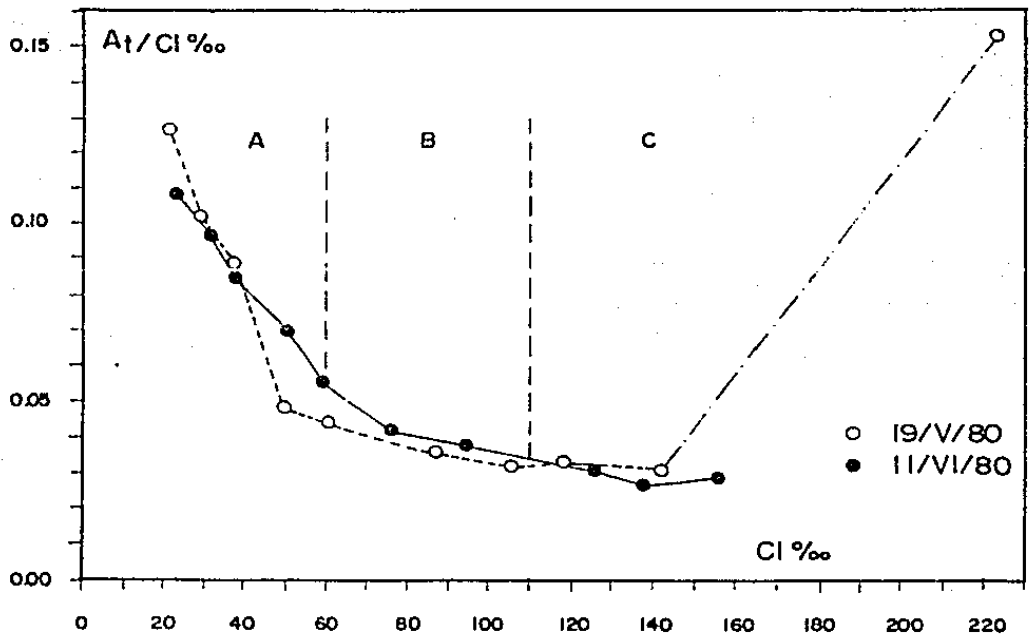
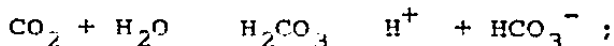


Fig. 8. _Variación de la alcalinidad específica con respecto a la clorinidad.

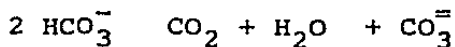
mo, boratos y sulfato de calcio. En la etapa C, comprendida entre 100 y 150 ‰, la alcalinidad específica se mantiene constante, este comportamiento conservador en el intervalo de clorinidad señalado, puede ser el resultado de la disminución en la concentración de calcio y magnesio en disolución, al precipitar como sulfato, conservandose por consiguiente la alcalinidad del sistema.

Las diferencias en la variación de la alcalinidad total (Fig. 7) y la alcalinidad específica (Fig. 8), con respecto a la clorinidad, entre los muestreos efectuados, pudo originarse principalmente por cambios locales en la precipitación y disolución de carbonatos producidos por:

- a) un aumento de CO_2 disuelto, como resultado de una elevada respiración biológica, decremento de temperatura u oxidación de materia orgánica, disminuyendo el pH, y la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ al reaccionar con los H^+ del medio para formar HCO_3^- , incrementandose éste último:



- b) remoción de CO_2 disuelto originado por: fijación fotosintética directa o como H_2CO_3 o HCO_3^- , incremento de temperatura o turbulencia de el agua. Incrementandose la concentración de $\text{CO}_3^{=}$,



y la formación y precipitación de CaCO_3 o MgCO_3 , al alcanzar se la saturación (Cloud, 1965).

5.4 Sodio y Potasio

La variación de la concentración de Na^+ y K^+ , con respecto a la clorinidad se presenta en las figuras 9 y 10, respectivamente. El análisis de regresión lineal de los resultados, mostró las siguientes relaciones para la concentración disuelta del sodio y del potasio, en función de la clorinidad:

$$\text{Na}^+ \text{ (gr/kg)} = 0.52 \text{ Cl } \text{‰} - 3.26$$

$$\text{K}^+ \text{ (gr/kg)} = 0.02 \text{ Cl } \text{‰} - 0.03$$

El coeficiente de correlación (R) y la pendiente de la recta en el caso del sodio fueron de 0.97 y 0.52, respectivamente; para el potasio, estos valores fueron 0.97 y 0.02. Millero (1976), en un experimento de evaporación de agua de mar, obtuvo las ecuaciones siguientes:

$$\text{Na}^+ \text{ (gr/kg)} = 0.5565 \text{ Cl } \text{‰}$$

$$\text{K}^+ \text{ (gr/kg)} = 0.0206 \text{ Cl } \text{‰}$$

La desviación observada al comparar las concentraciones de estos elementos con los valores obtenidos en la evaporación de agua de mar, puede deberse a las diferentes técnicas analíticas utilizadas.

No obstante, los valores determinados pueden considerarse similares a las concentraciones que se han obtenido durante

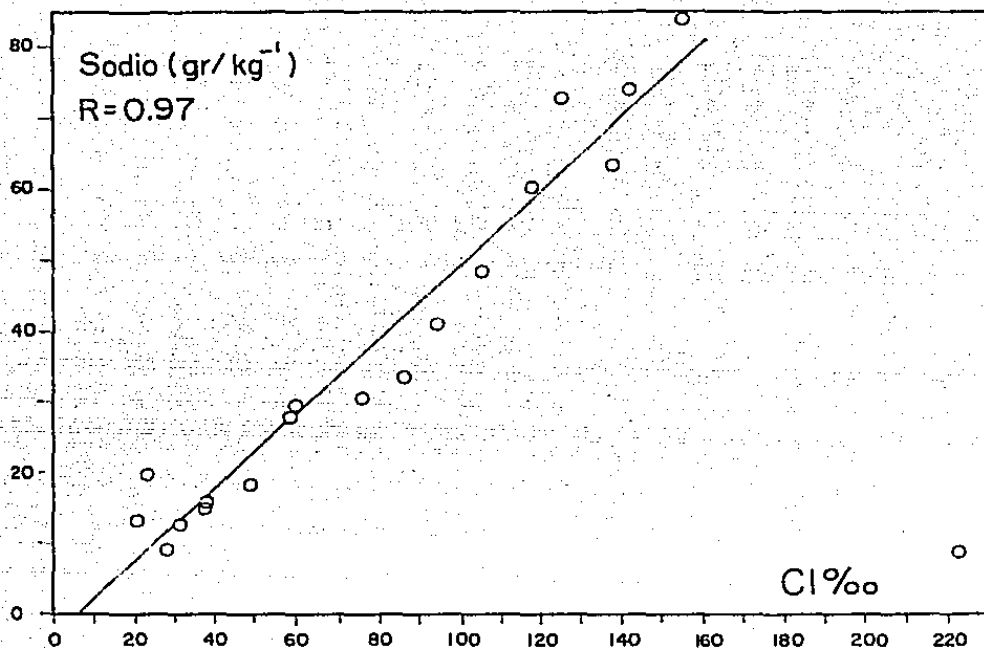


Fig. 9. _Variación de la concentración de sodio con respecto a la clorinidad.

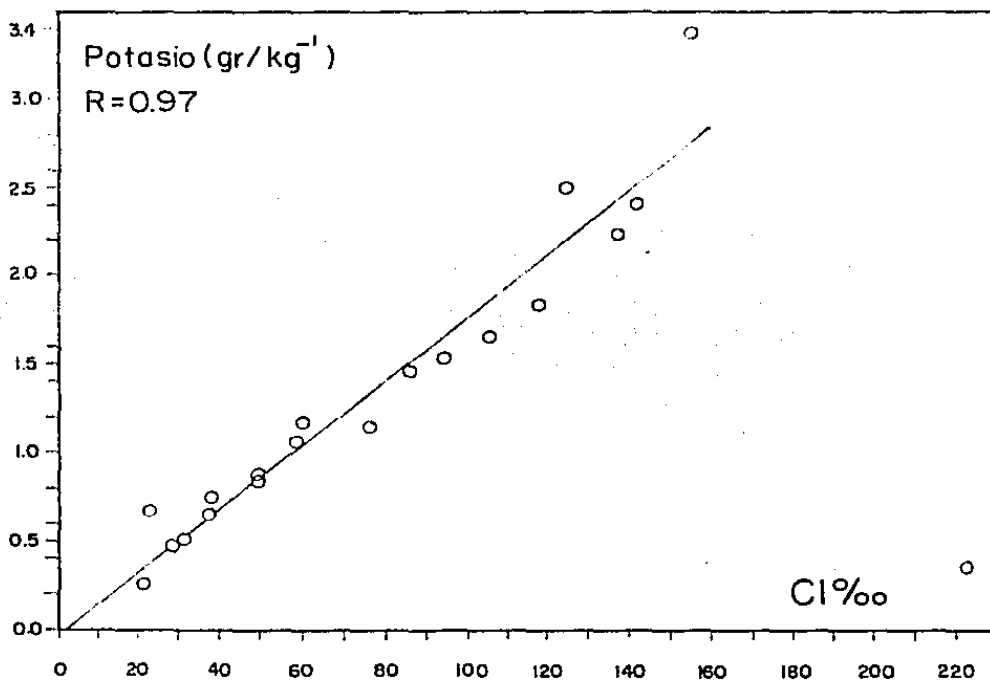


Fig. 10. _Variación de la concentración de potasio con respecto a la clorinidad.

la evaporación gradual de agua de mar o a las determinadas en otros sistemas hipersalinos (Fernández y Mee, 1980).

5.5 Sulfatos

La concentración de sulfatos en el agua hipersalina con valores comprendidos entre 19.77 y 56 ‰, se presenta en la tabla 10. Su variación con respecto a la clorinidad se observa en la figura 11. Por análisis de regresión lineal, se observó la siguiente relación lineal:

$$\text{SO}_4^{=} \text{ (gr/kg) = 0.12 Cl } \text{ ‰} + 0.27$$

$$R = 0.997$$

Este comportamiento es similar al reportado por Fernández y Mee (1980), quienes determinaron la siguiente relación:

$$\text{SO}_4^{=} \text{ (gr/kg) = 0.143 Cl } \text{ ‰} ,$$

en la laguna de Apozahualco, Guerrero, México; durante el período en que éste sistema se encontraba bajo un proceso intenso de evaporación. Las desviaciones entre estos dos sistemas pueden deberse a las diferentes técnicas analíticas utilizadas en las determinaciones.

5.6 Metales traza disueltos

Las concentraciones de elementos traza y de la clorinidad, determinadas en las muestras de agua superficial (0.20 m),

Tabla 10. Concentración de sulfatos en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (25/IV/81).

Muestra	Clorinidad ‰	Sulfatos (gr/kg)
1	19.77	2.68
2	25.78	3.42
3	29.48	4.01
4	32.71	4.30
5	36.19	4.62
6	55.95	7.16

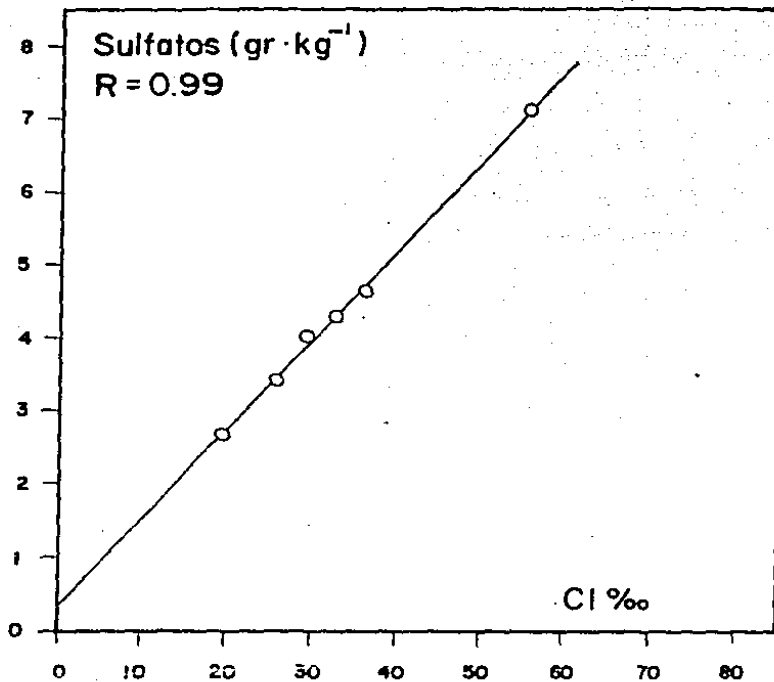


Fig. II. - Variación de la concentración de sulfatos con respecto a la clorinidad.

colectadas en mayo y junio de 1980, se muestran en las tablas 11 y 12, respectivamente. En los resultados del muestreo efectuado en junio de 1980, no se incluyeron las concentraciones de metales pesados disueltos determinados a --clorinidades mayores de 76.2 ‰, debido a que transcurrió demasiado tiempo (6 meses) sin filtrar y procesar esas muestras, durante el cuál, es probable que ocurrieron cambios en las concentraciones disueltas de estos elementos debido a alguno de los siguientes procesos: a) reacciones de adsorción y desorción con el material particulado; b) reacciones de adsorción, precipitación o co-precipitación de los metales, con las sales precipitadas en este lapso de tiempo --transcurrido; c) cambios en el estado oxido-reducción del agua; y d) remoción de elementos traza de las soluciones, por reacciones con las paredes de los recipientes de plástico, conteniendo las muestras de agua.

Las variaciones de cadmio cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc, en el agua de superficie con respecto a la clorinidad, son mostradas en las figuras 12 a 20. El cromo no fué detectado en las muestras analizadas. Las resinas de intercambio iónico quelantes (Chelex-100) poseen una baja eficiencia de retención para el ión Cr(III) y no adsorben significativamente el anión CrO_4^{-2} del agua de mar

Tabla 11. Concentración de metales traza disueltos en agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80).

Estación	Clorinidad (‰)	Concentración (ug.l ⁻¹)								
		Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	21.68	1.12	2.05	1.16	ND*	1.69	3.07	1.15	1.78	6.07
2	28.99	0.91	ND	0.84	ND	2.66	1.41	1.39	0.98	5.26
3	37.75	1.28	ND	1.01	ND	2.36	0.43	1.21	0.66	11.05
4	49.84	1.00	1.72	1.03	ND	0.61	0.74	1.72	1.33	13.91
5	60.07	1.14	1.03	1.30	ND	2.52	1.20	1.19	3.00	17.90
6	86.68	2.28	1.90	1.07	ND	3.44	15.35	2.11	5.30	94.77
7	105.95	4.00	3.26	2.06	ND	5.74	222.50	3.87	10.62	186.42
8	118.25	0.14	ND	1.12	ND	1.69	174.50	1.06	2.82	6.67
9	142.52	ND	ND	1.87	ND	2.04	268.58	0.85	1.80	11.02
10	223.56	ND	ND	ND	ND	ND	8.13	ND	ND	ND

*ND= no detectado.

Tabla 12. Concentración de metales traza disueltos en agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80).

Muestra	Clorinidad (‰)	C o n c e n t r a c i ó n (ug.l ⁻¹)								
		Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	23.04	1.43	1.72	0.62	ND*	3.62	1.12	1.15	2.43	18.80
2	31.63	1.14	1.54	0.75	ND	0.58	0.57	1.08	1.14	13.27
3	38.02	1.00	1.37	0.38	ND	1.06	0.29	0.77	1.48	3.85
4	59.09	0.71	1.37	0.91	ND	2.14	0.15	1.30	1.50	13.22
5	76.17	0.60	1.03	1.32	ND	2.53	2.79	0.92	2.03	4.38

*ND= no detectado.

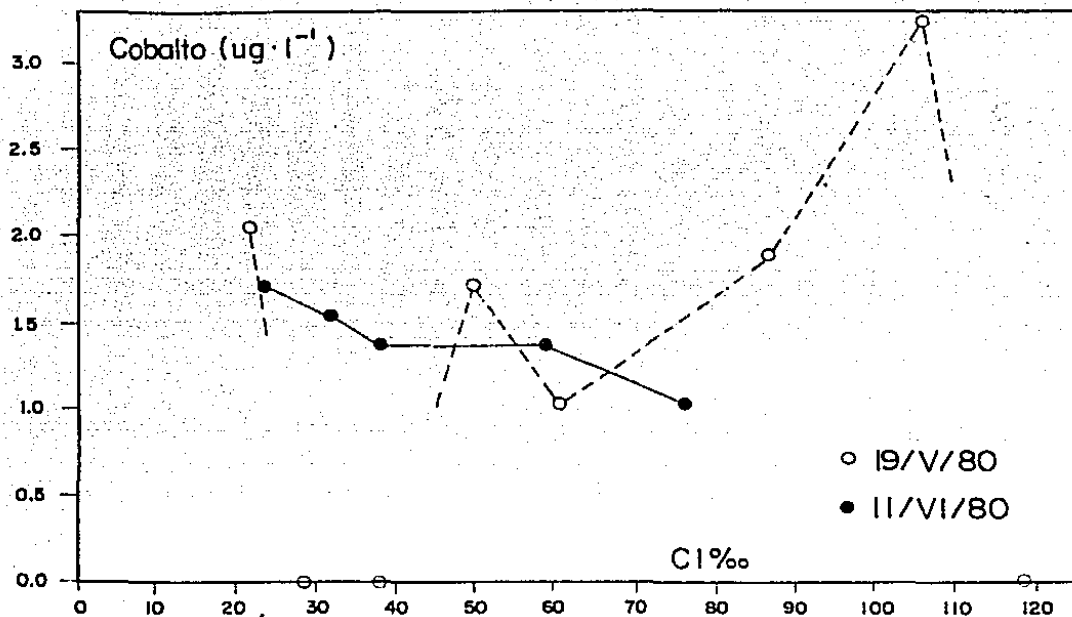


Fig. 12. — Variación de Co disuelto con respecto a la clorinidad.

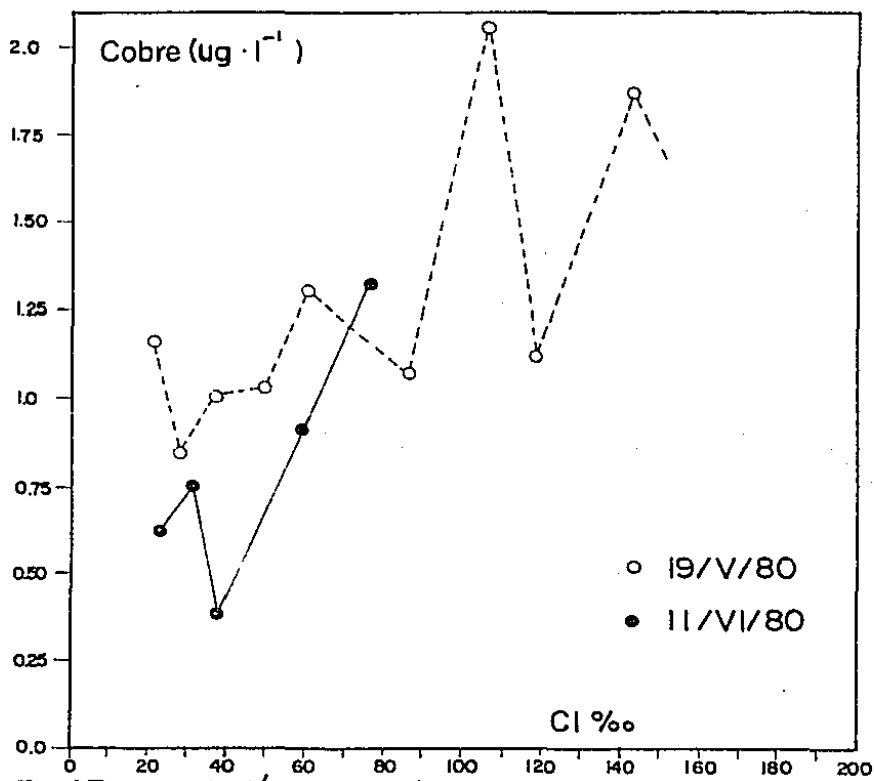
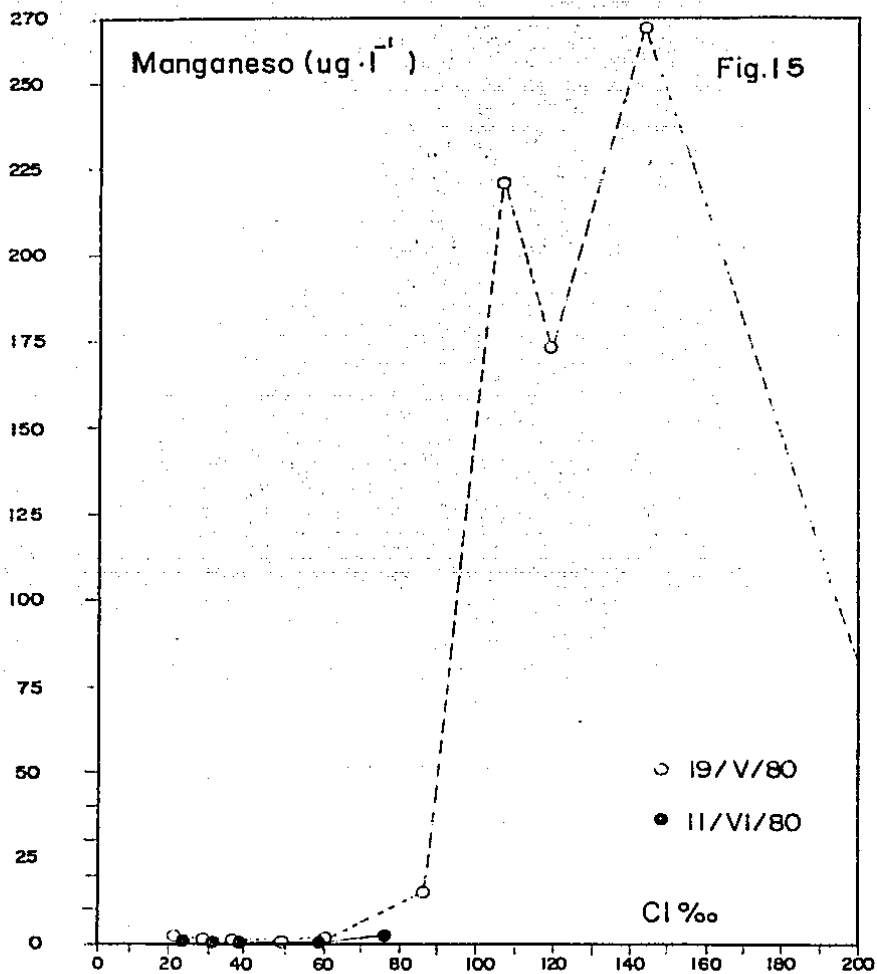
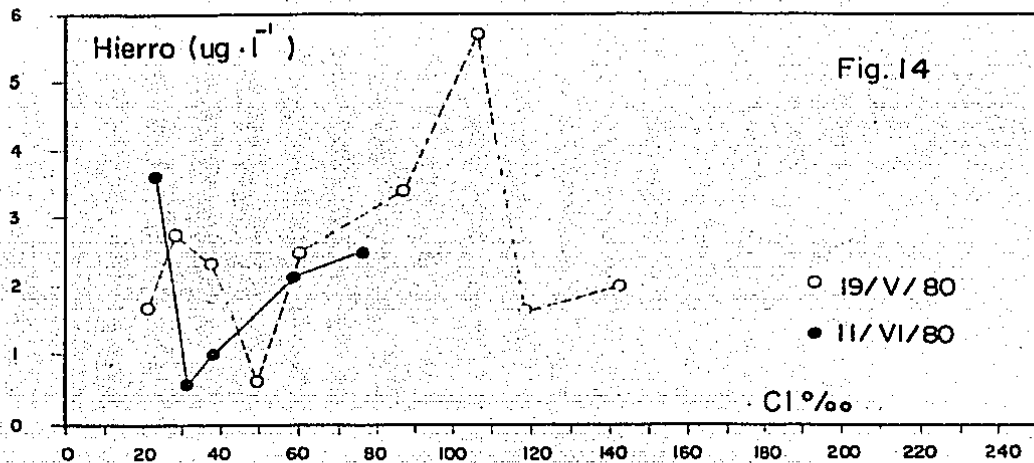


Fig. 13. — Variación de Cu disuelto con respecto a la clorinidad.

Fig. 14 . _ Variación de hierro disuelto con respecto a la clorinidad.

Fig. 15 . _ Variación de manganeso disuelto con respecto a la clorinidad.



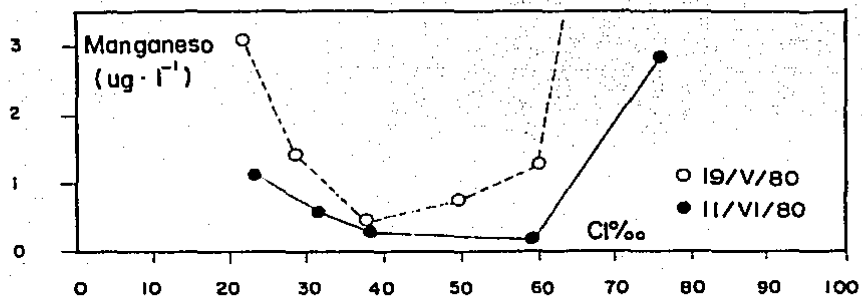


Fig. 16 .- Variación de Mn disuelto con respecto a la clorinidad. (amplificación de Fig. 15)

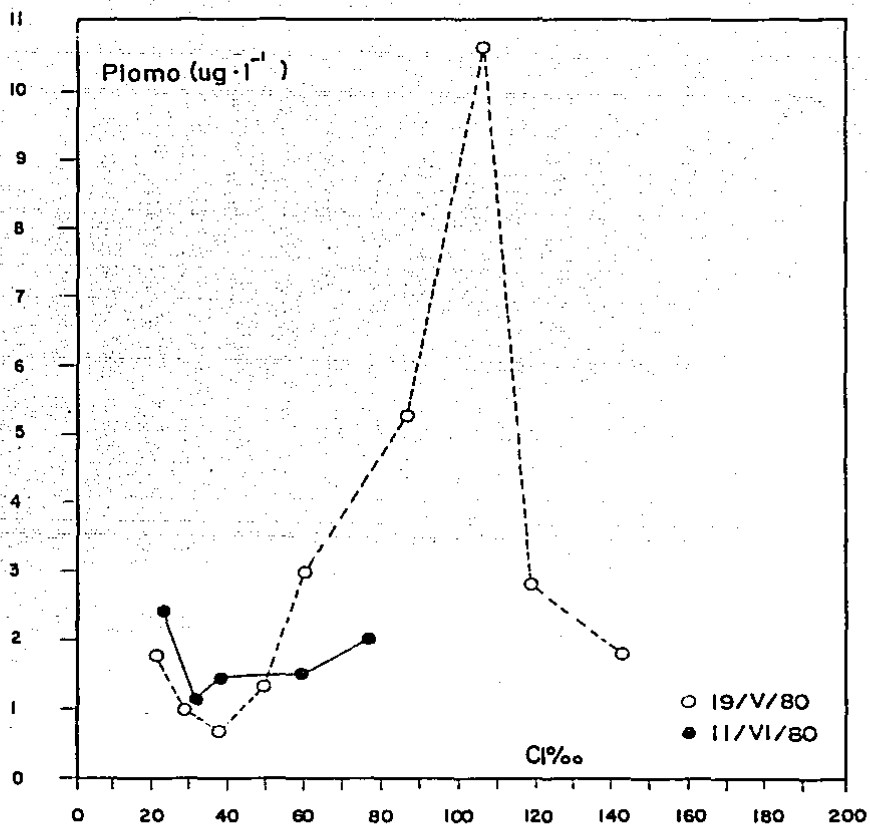


Fig. 17 .- Variación de Pb disuelto con respecto a la clorinidad.

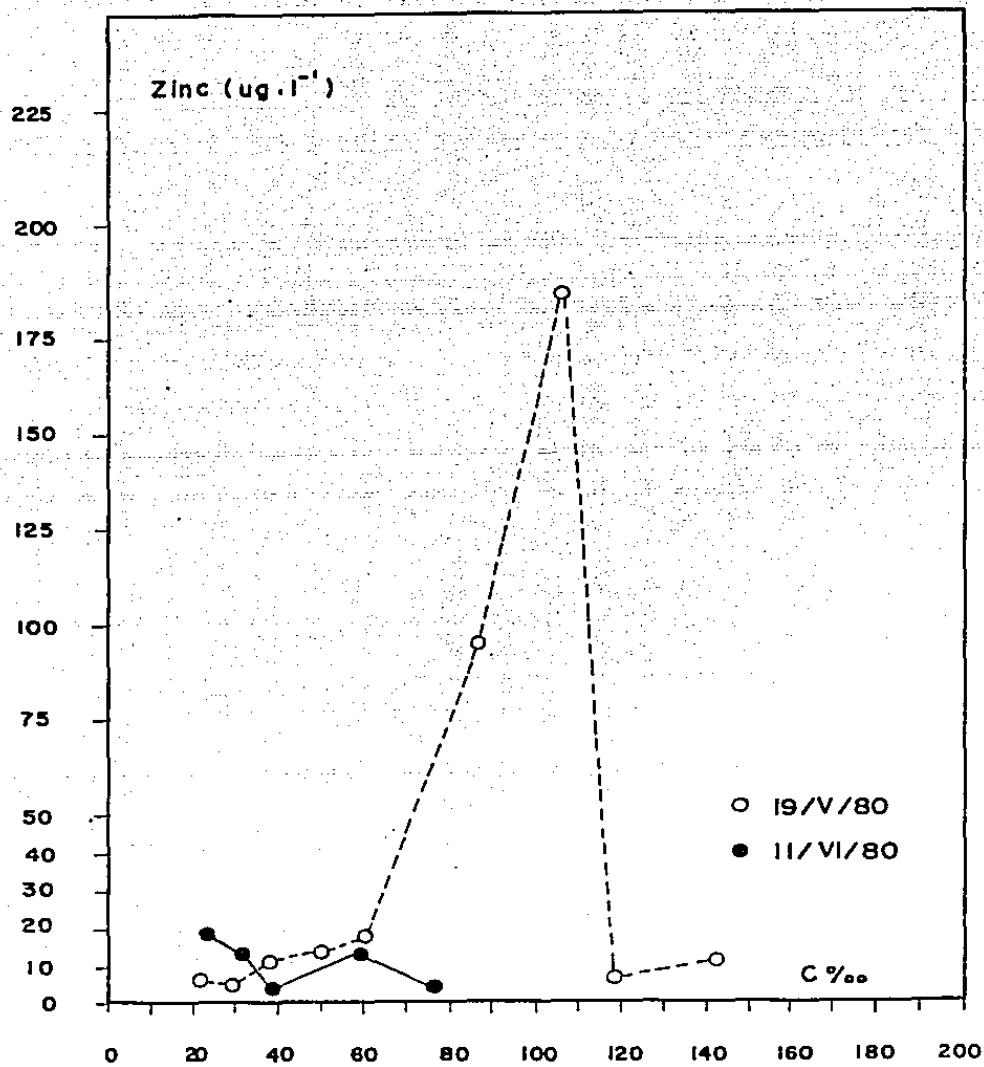
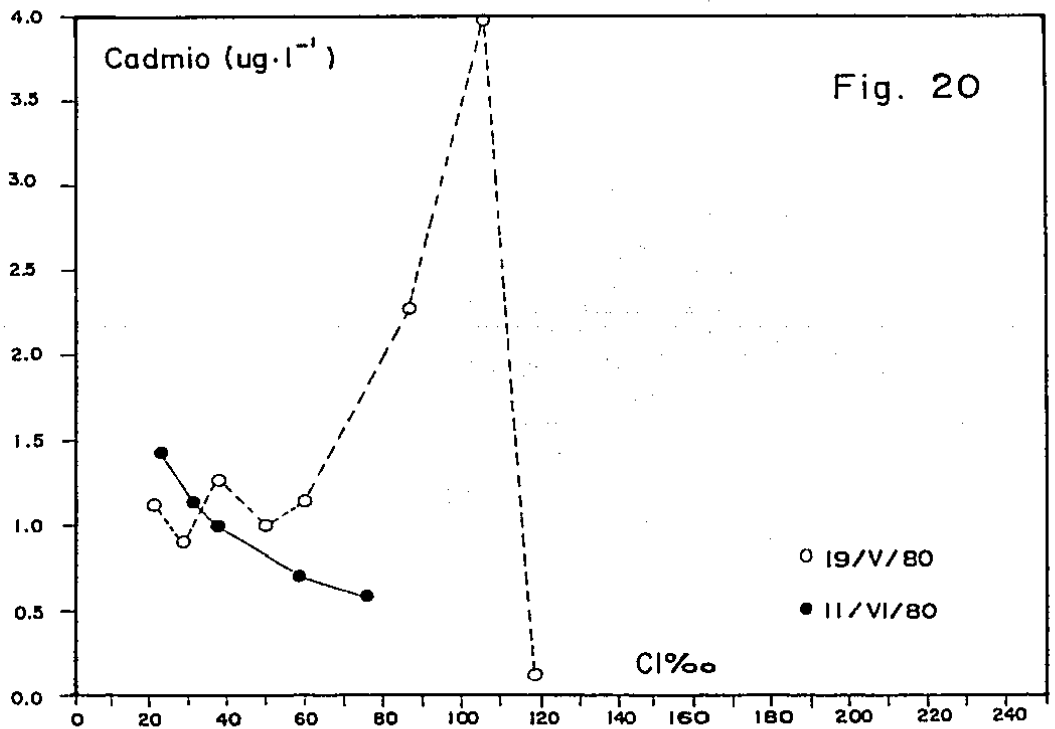
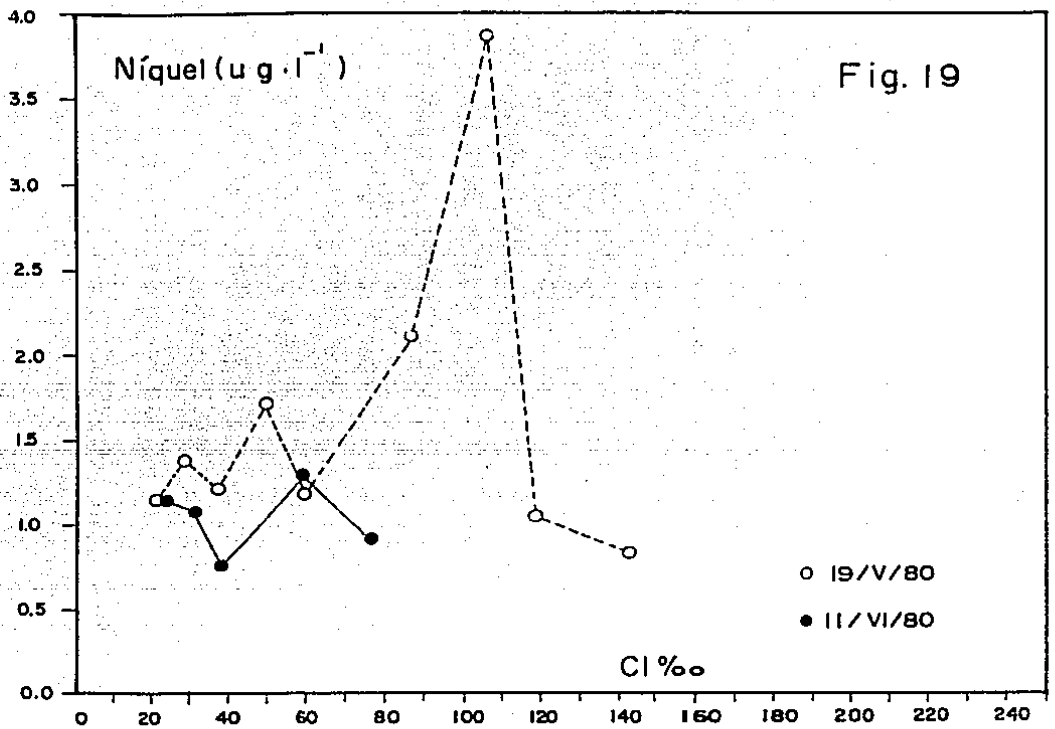


Fig. 18 _ Variación de Zn disuelto con respecto a la clorinidad.

Fig. 19 . _Variación de níquel disuelto con respecto a la clorinidad.

Fig. 20. _Variación de cadmio disuelto con respecto a la clorinidad.



(Riley y Taylor, 1968). Se postula que éstas especies son las dominantes de este elemento en agua de mar (Riley, -- 1975).

En la tabla 13, se compara la concentración promedio disuelta de los metales traza analizados en las aguas de la Bahía de Ceuta de salinidad menor a 70 ‰ (38 ‰ de clorinidad), con los valores de metales pesados reportados para aguas de superficie del Firth of Clyde (Halcrow et. al., -- 1973), lugar alterado por desechos urbanos; Mar Hebreo oriental (Preston et. al., 1972) y aguas de la plataforma -- africana noroccidental (Riley y Taylor, 1972), regiones -- consideras poco alteradas por aportes antropogénicos.

Las concentraciones de Cu, Fe, Mn y Ni de la Bahía de Ceuta son menores que las reportadas para dichas regiones. La concentración de Pb, es mayor que el valor encontrado en el Mar Hebreo oriental y menor que el determinado en Firth of Clyde (1.41 ug.l^{-1} comparado con 1.30 y 9.0 ug.l^{-1} , respectivamente); en cambio la concentración de zinc de la laguna de Ceuta es mayor que los valores del Mar Hebreo oriental y aguas de la plataforma africana noroccidental ($9.72-6.80$ y 6.30 ug.l^{-1}) y menor que la concentración de Firth of Clyde ($9.72-18.0 \text{ ug.l}^{-1}$). El valor de cadmio disuelto - determinado en la Bahía de Ceuta es mayor que el valor re-

Tabla 13. Comparación de la concentración media de metales traza disueltos en agua de la Bahía de Ceuta con la composición de metales pesados de aguas de otras regiones del mundo (ug. gr⁻¹).

Elemento	Mar hebreo oriental ^a	Firth of clyde ^b	Plataforma africana noroccidental ^c	Bahía de Ceuta ^d
Cd	0.46	0.50	0.15	1.16
Co				1.70
Cu	1.70	3.00	1.00	0.80
Fe	11.80	9.50	12.00	2.02
Mn	6.10	5.00	1.80	1.15
Ni	2.60	2.00	2.80	1.13
Pb	1.30	9.00		1.41
Zn	6.80	18.00	6.30	9.72

^aPreston et. al., 1972.

^bHalcrow et. al., 1973.

^cRiley y Taylor, 1972.

^dEste trabajo.

portado en cada una de las regiones comparadas anteriormente.

Las altas concentraciones de manganeso disuelto ($76.6-268.6 \text{ ug.l}^{-1}$) entre 105 y $142.5 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ de clorinidad, así como los altos valores de zinc disuelto ($46-186.42 \text{ ug.l}^{-1}$) determinados entre 86 y $125.5 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ de clorinidad, no se consideran relacionadas con una posible contaminación, puesto que en pruebas realizadas para medir el aporte de éstos metales - por los filtros utilizados, los valores encontrados fueron bajos (tabla 5).

En las figuras 12 a 18, se observa que el comportamiento - del cobalto, cobre, hierro, manganeso, plomo y zinc, es si milar tanto en el primero como en el segundo muestreo. Estos elementos presentan una disminución de las concentraciones disueltas entre 21 y $60 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ de clorinidad, puede notarse en este intervalo, un mínimo en sus concentraciones disueltas, distinto para cada elemento; por ejemplo, el manganeso presenta, en el muestreo realizado en mayo de 1980, un valor mínimo a $37.75 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ de clorinidad y en el segundo muestreo a $59.09 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$ (Figs. 15 y 16); en cambio - para el hierro se observan a 49.84 y a $31.63 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$, en el primero y segundo muestreo, respectivamente (Fig. 14). Des

pués de este descenso en sus concentraciones, estas se incrementan alcanzando un valor máximo el Co, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn, a la clorinidad de 105.95 ‰; a clorinidades mayores que la anterior, sus niveles nuevamente decrecen, no obstante que en la sección 4.4 (tablas 1 a 4), se demostró que el porcentaje de retención relativa de metales por las resinas Chelex-100, disminuye con el incremento de clorinidad; el decremento en las concentraciones de metales traza disueltos en el agua hipersalina, sugiere que estos elementos salen de la disolución.

El níquel y el cadmio (Figs. 19 y 20) en el primer muestreo (mayo, 1980), no presentan una disminución clara en sus concentraciones disueltas entre 21 y 60 ‰ de clorinidad, en cambio, en el segundo muestreo (junio de 1980), se observa un mínimo en los niveles de níquel a 37.75 ‰, y las concentraciones de cadmio disminuyen entre 21 y 76 ‰, alcanzando su mínimo valor a esta última clorinidad. A clorinidades mayores que 60 ‰, estos dos elementos traza presentan un comportamiento semejante al de los otros metales pesados analizados; es decir, a partir de esta clorinidad su niveles disueltos aumentan, presentando un máximo a 106 ‰ y disminuyendo su concentración a clorinidades mayores.

La existencia de una relación no lineal entre las concentraciones disueltas de los oligoelementos analizados y la clorinidad de las aguas hipersalinas de la Bahía de Ceuta, -- queda demostrada en las figuras 12 a 20. Para comprender - los posibles procesos de precipitación, co-precipitación y disolución, que afectan la variación lineal de estos ele-- mentos en el sistema hipersalino, se ha utilizado la rela-- ción concentración de metal disuelto/clorinidad (metal es-- pecífico), tabulada en las tablas 14 y 15.

Las variaciones de la razón metal traza disuelto/clorinidad con respecto a la clorinidad, se muestran en las figuras - 21 a 29. Se observa que el cadmio, cobalto, hierro, manga-- neso, níquel, plomo y zinc específicos, tienen un comporta-- miento similar entre sí; el cobre muestra una variación diferente a la de estos elementos; los cuales, presentan las siguientes etapas en su variación específica:

Etapas A. Disminución de la razón metal disuelto/clorinidad, entre las clorinidades de 21 a 60 ‰, en el primer muestreo, presentandose un mínimo distinto para cada metal en éste rango (Zn. a 30 ‰, Mn y - Pb a 38 ‰, Fe a 50 ‰; Ni, Cd y Co a 60 ‰); en el segundo muestreo la razón mínima se presentó entre 23 y 76 ‰, en este caso los mínimos se - presentaron a: 59 ‰ para el Mn, 32 ‰ para -

Tabla 14. Relación de metal traza disuelto/clorinidad (metal específico) en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (19/V/80).

Estación	Clorinidad (‰)	Razón de metal traza disuelto/clorinidad								
		Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	21.68	0.05	0.10	0.06	ND*	0.08	0.14	0.05	0.08	0.28
2	28.99	0.03	ND	0.03	ND	0.10	0.05	0.05	0.03	0.18
3	37.75	0.03	ND	0.03	ND	0.06	0.01	0.03	0.02	0.29
4	49.84	0.02	0.04	0.02	ND	0.01	0.02	0.04	0.03	0.28
5	60.07	0.02	0.02	0.02	ND	0.04	0.02	0.02	0.05	0.30
6	86.68	0.03	0.02	0.01	ND	0.04	0.18	0.02	0.06	1.09
7	105.95	0.04	0.03	0.02	ND	0.06	2.10	0.04	0.10	1.76
8	118.25	0.001	ND	0.01	ND	0.02	1.48	0.01	0.02	0.06
9	142.52	ND	ND	0.02	ND	0.02	1.89	0.01	0.01	0.08
10	223.56	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	ND

*ND= no determinado.

Tabla 15. Relación de metal traza disuelto/clorinidad (metal específico) en el agua superficial de la Bahía de Ceuta (11/VI/80).

Muestra	Clorinidad (^o /oo)	Razón de metal traza disuelto/clorinidad								
		Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	23.04	0.06	0.08	0.03	ND*	0.16	0.05	0.05	0.11	0.82
2	31.63	0.04	0.05	0.03	ND	0.02	0.02	0.04	0.04	0.42
3	38.02	0.03	0.04	0.01	ND	0.03	0.01	0.02	0.04	0.10
4	59.09	0.01	0.02	0.02	ND	0.04	0.003	0.02	0.03	0.23
5	76.17	0.01	0.02	0.02	ND	0.03	0.04	0.01	0.03	0.06

*ND= no determinado.

Figs. 21 a 29 . _Variación de Cd,Co,Fe,Mn,Ni,Pb,Zn y Cu específico disuelto, con respecto a la clorinidad.

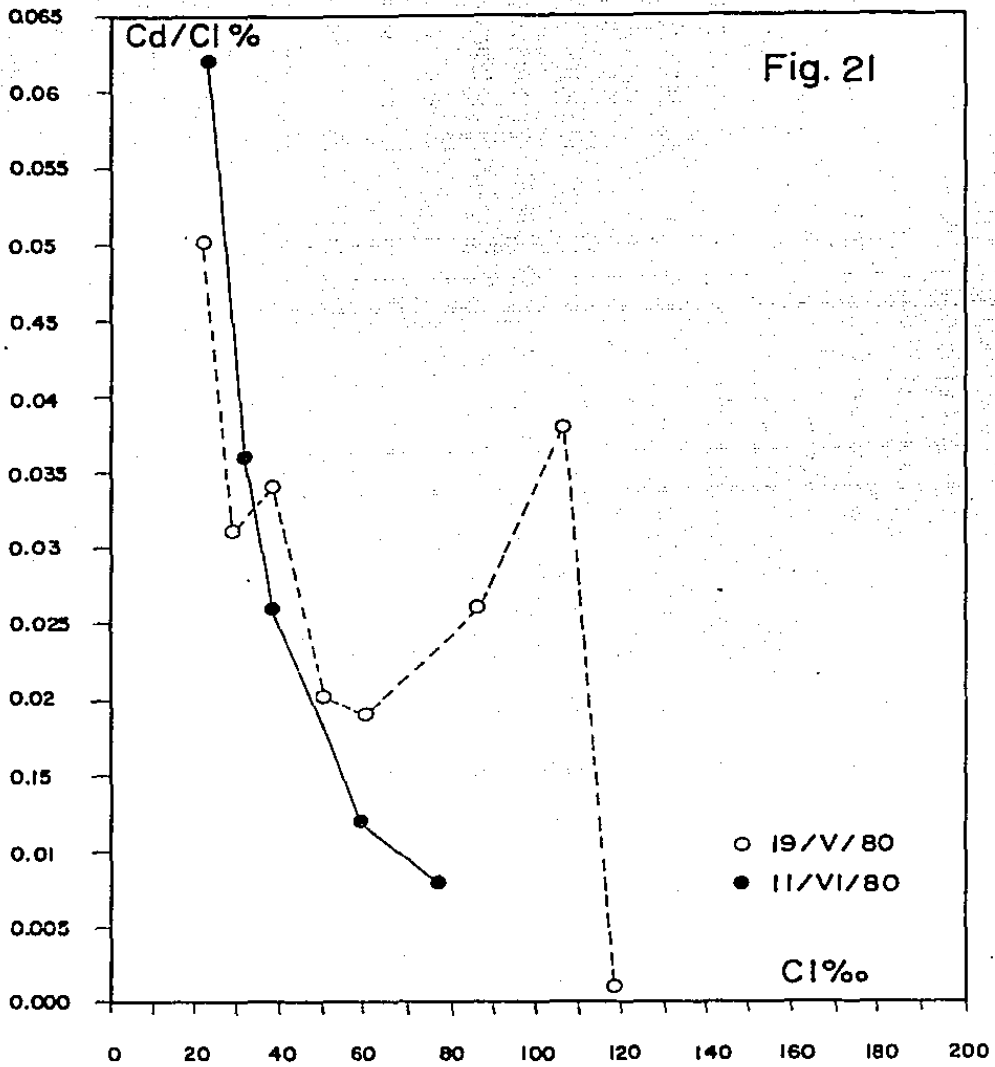
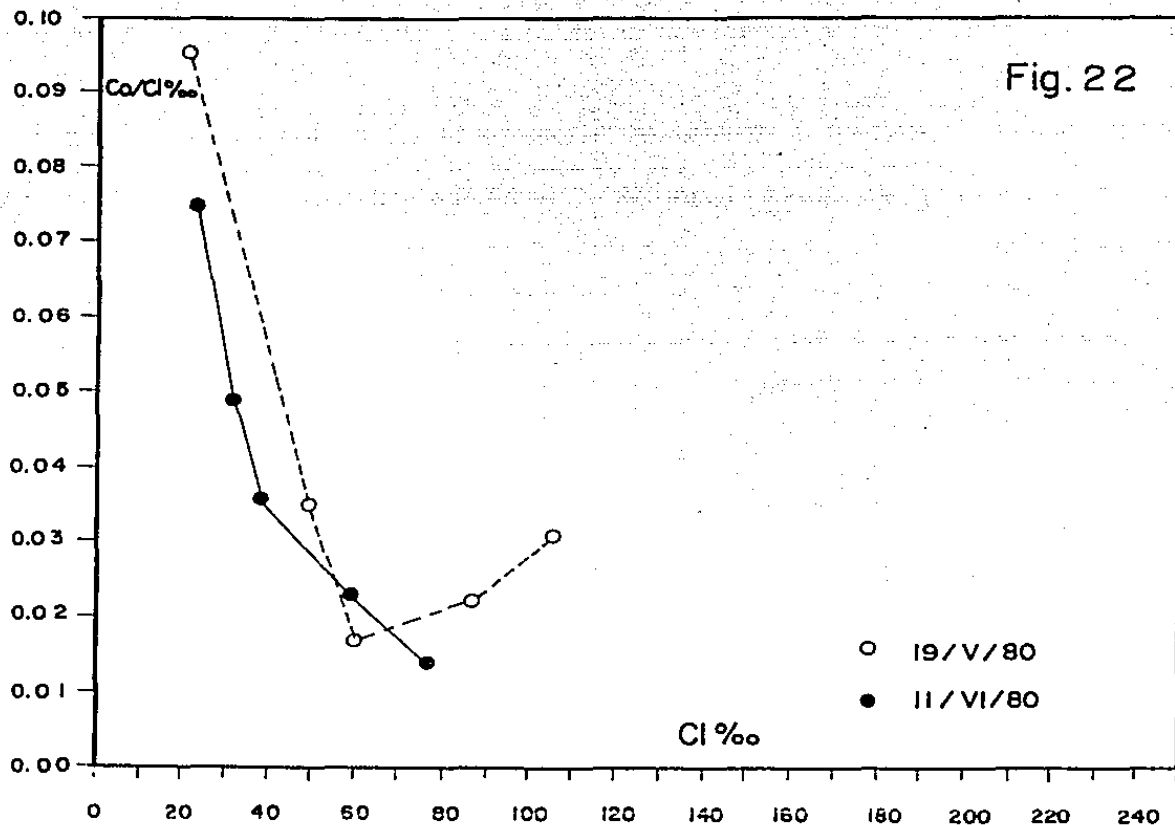
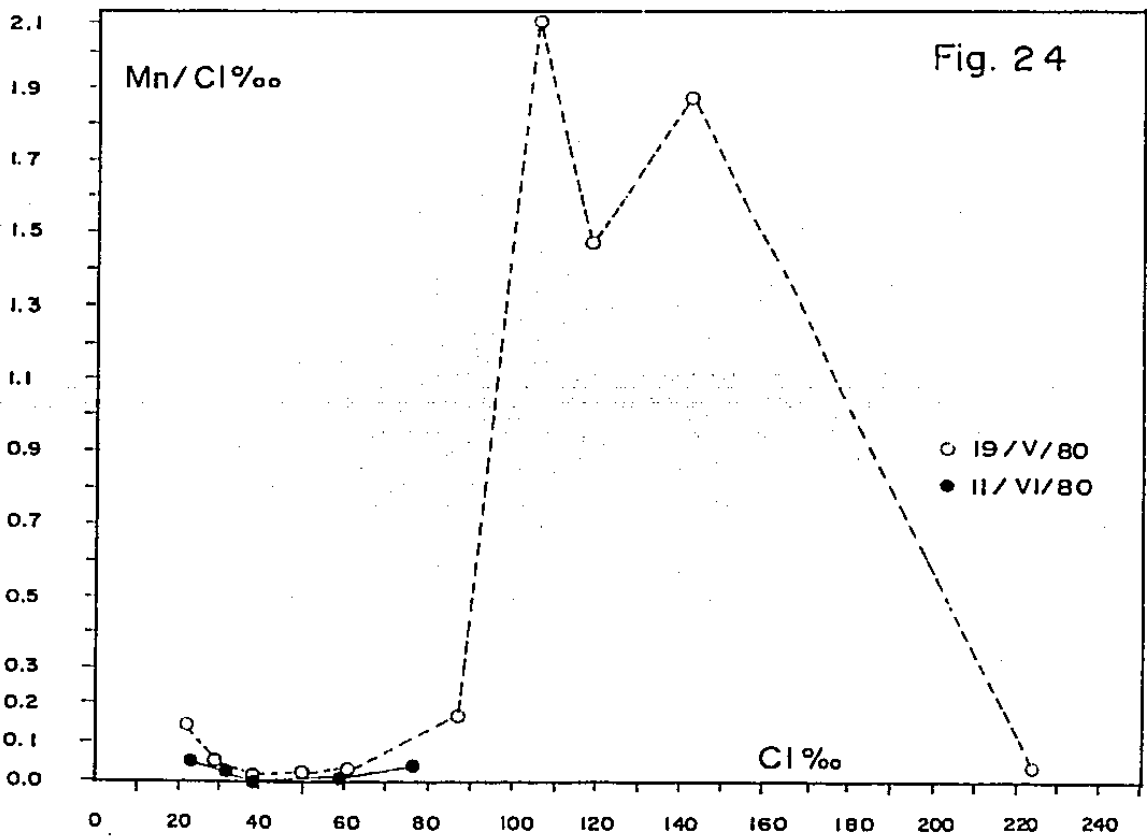
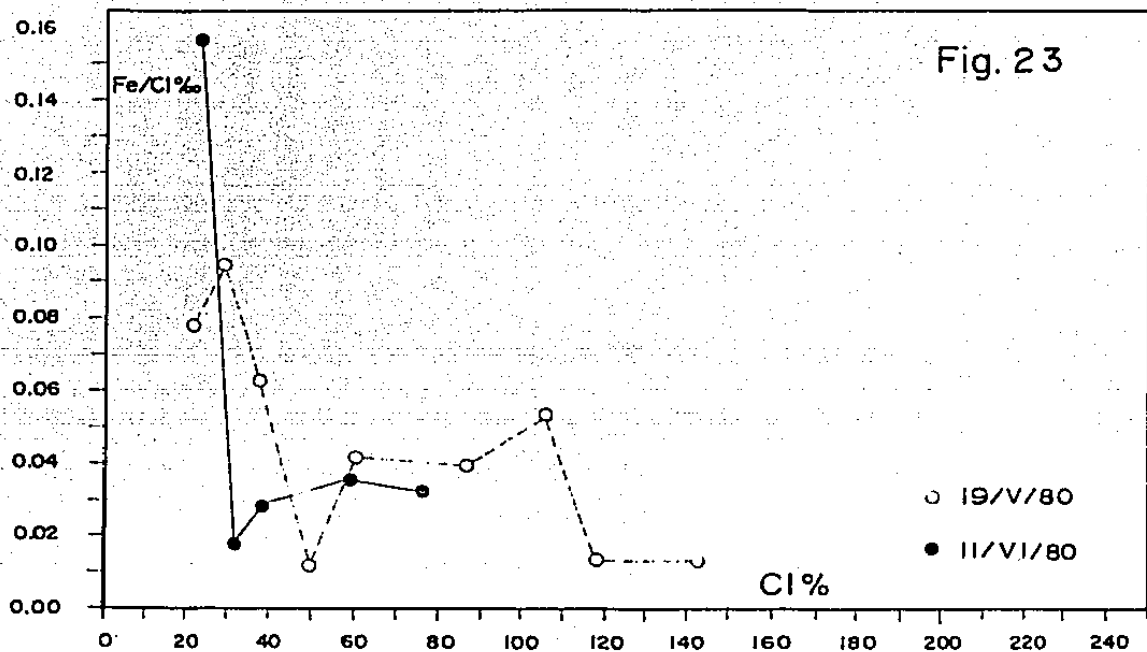
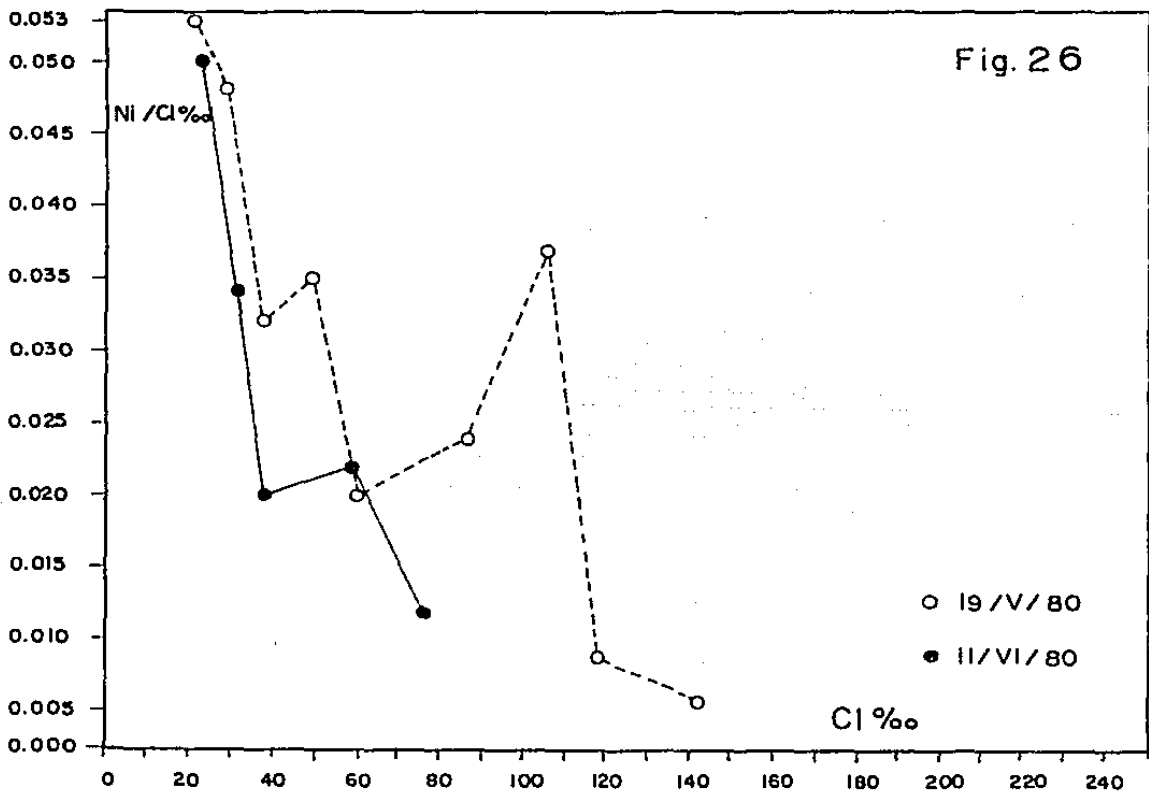
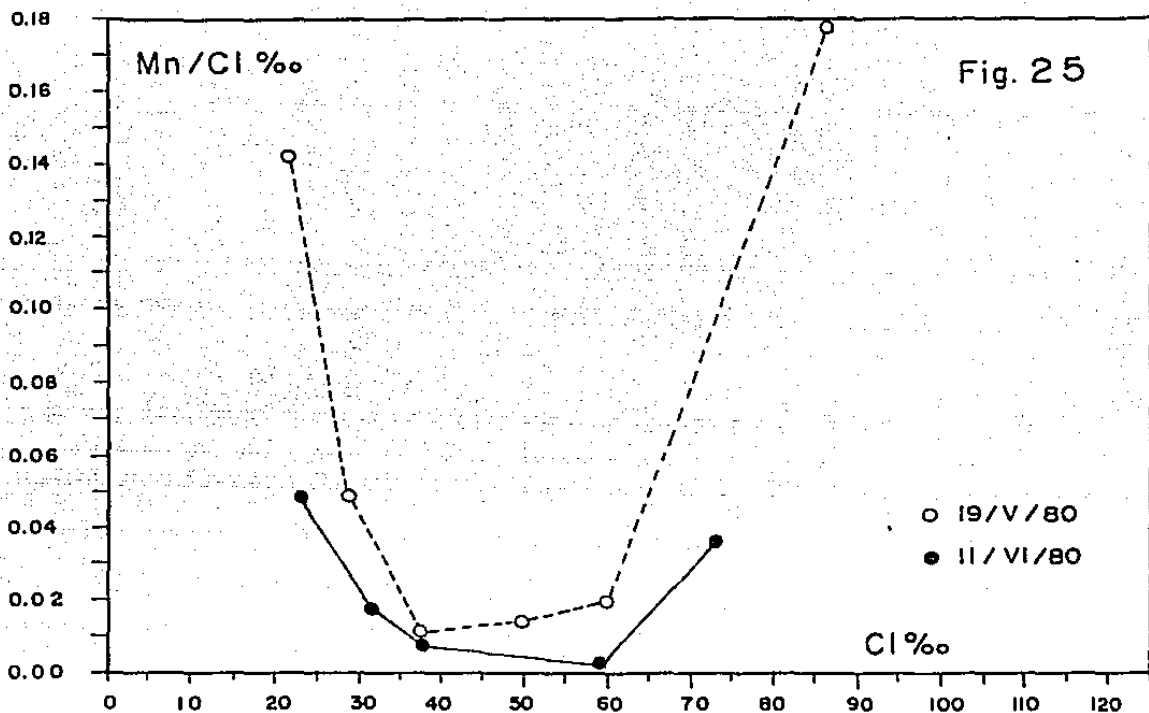


Fig. 22







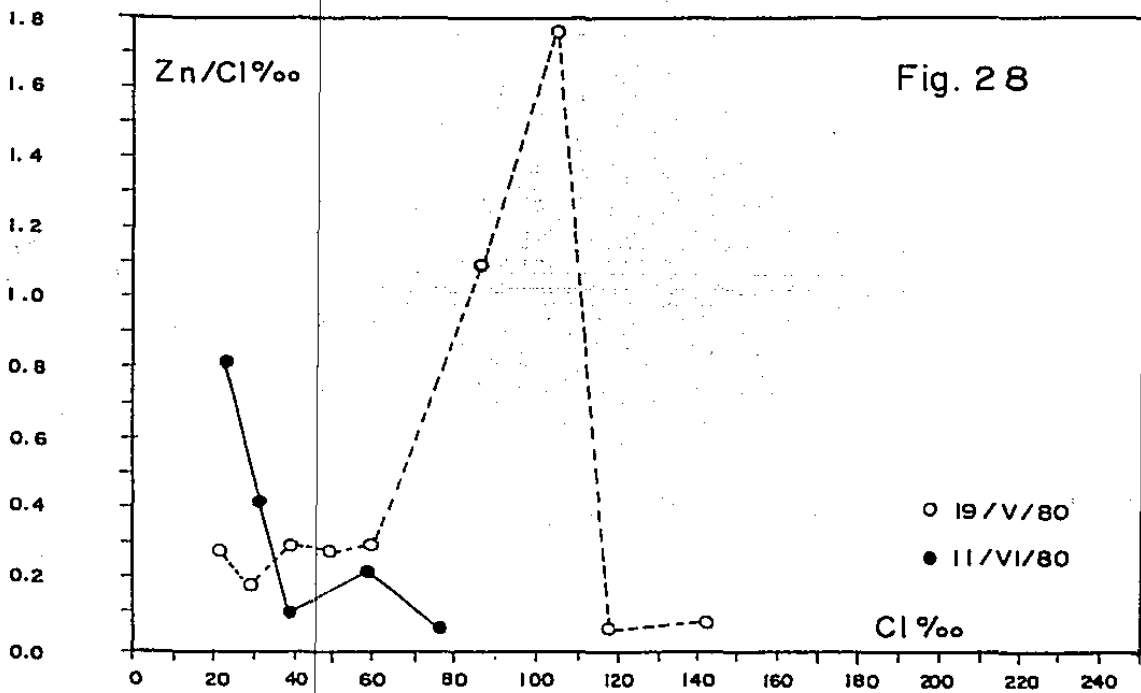
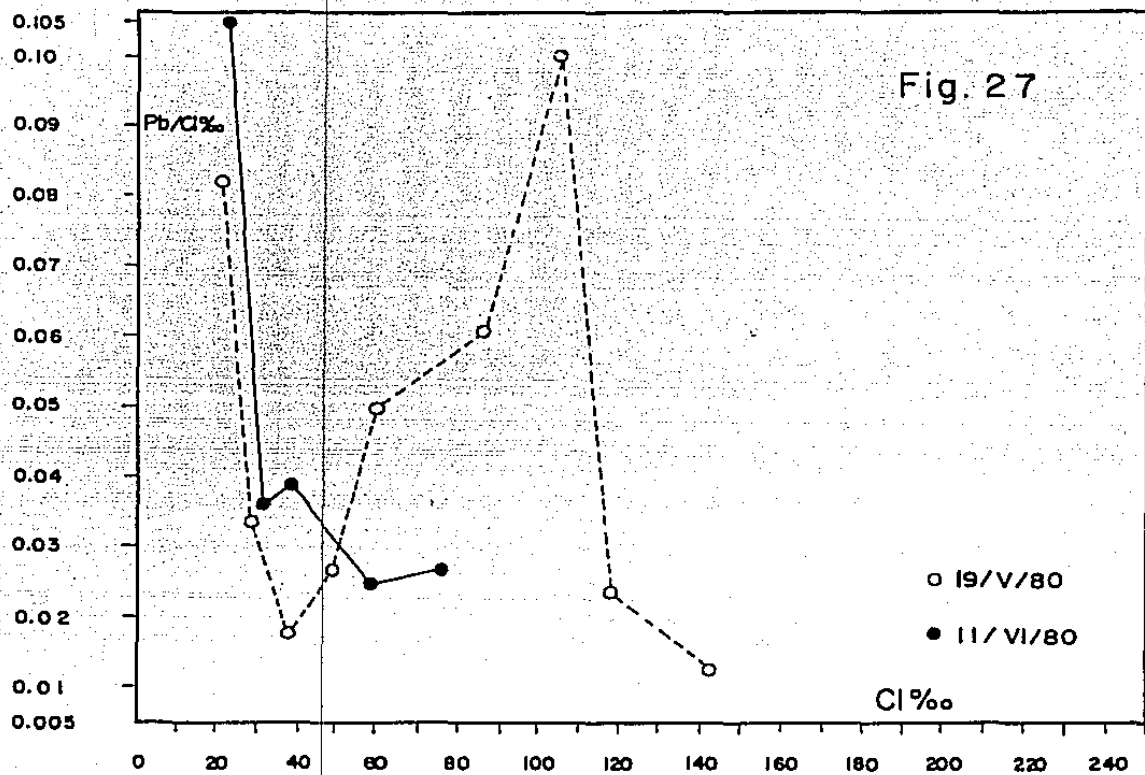
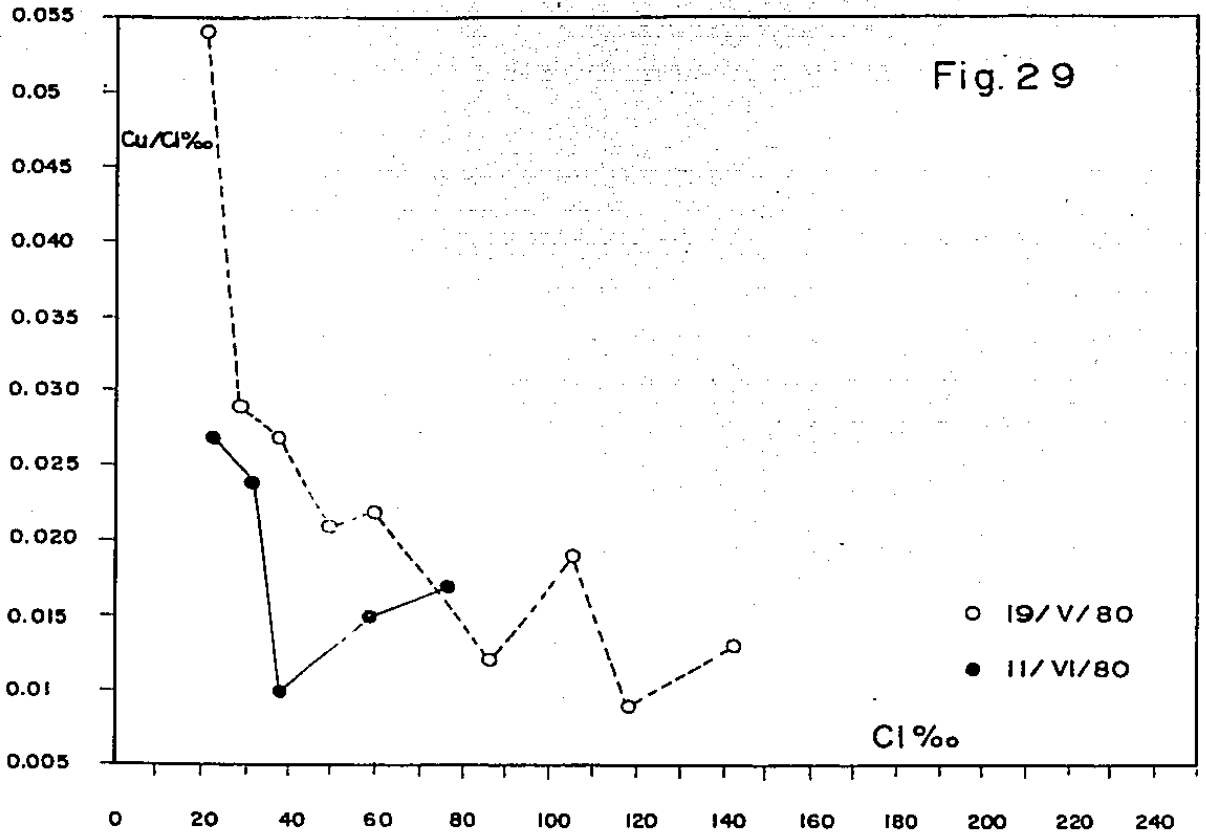


Fig. 29



Fe, 60 ‰ para Pb, 38 ‰ para Zn y 76 ‰ para Cd, Co y Ni.

Etapa B. La razón metal disuelto/clorinidad, de cada elemento aumenta a partir de la clorinidad a la que presenta su mínimo en la etapa A y hasta las 105.95 ‰, donde se observa un máximo.

Etapa C. El valor de metal específico decrece nuevamente con el aumento de clorinidad, desde las 106 ‰.

El cobre (Fig. 29), al igual que los otros elementos traza analizados presenta una disminución en su valor específico, en el muestreo efectuado en mayo, a partir de la clorinidad de 21 ‰ -su valor en este punto fué 0.054- hasta un mínimo de 0.012 a 86.68 ‰, aumentando su relación hasta un segundo máximo de 0.019 a 105.95 ‰, y decremento en su valor específico a clorinidades mayores. En el muestreo efectuado en junio, el mínimo se presentó a 38.02 ‰, aumentando la razón cobre disuelto/clorinidad, a clorinidades mayores.

El comportamiento de metal específico disuelto con respecto a la clorinidad indica que, en la etapa A, ocurre una disminución en las concentraciones disueltas de los metales traza analizados como resultado de procesos físico-químicos

y biológicos; en la etapa B, un enriquecimiento de la columna de agua en metales disueltos, a partir de los sedimentos o del material particulado en suspensión, y en la etapa C, nuevamente la salida de metales disueltos presentes en el agua hipersalina.

Una posible explicación a éste comportamiento se expone más adelante.

5.7 Metales traza en sedimentos

Los resultados de los análisis de cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc, en los sedimentos, se presentan en la tabla 16.

La concentración media de éstos elementos es comparada en la tabla 17, con los valores de metales traza reportados - para sedimentos de otras regiones. En comparación con los resultados obtenidos en el análisis de sedimento del estuario Restronguet Creek (Boyden, Aston y Thornton, 1979) considerado contaminado y la Bahía de Long Island Sound (Thomson et. al., 1975), la cuál, se considera que en los últimos 70 años, sus niveles naturales de metales traza, han sido alteradas por aportes antropogénicos; los sedimentos de la Bahía de Ceuta contienen concentraciones más bajas - de Cu, Fe, Mn, Pb, Ni y Zn, pero aproximadamente el mismo

Tabla 16. Concentración de metales traza en sedimentos de la Bahía de Ceuta.

Estación	NUCLEO (Cl ‰ del agua supraya cente)	Profundidad del sedimento (cm)	C o n c e n t r a c i ó n (ug. gr ⁻¹) (peso seco)								
			Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	I (21.68)	0.0-0.5	2.73	11.65	3.00	3.97	6279.13	200.21	5.03	8.92	15.27
		0.5-1.5	2.55	11.21	3.67	5.48	6422.87	174.65	6.18	12.62	17.84
		1.5-2.5	2.57	13.19	3.60	5.08	6820.68	135.65	5.73	10.75	20.07
		2.5-3.5	2.50	9.93	4.60	4.65	8028.81	103.95	6.65	10.50	22.26
		3.5-4.5	ND*	12.16	4.14	6.47	8309.23	208.10	5.10	11.75	24.27
2	II (28.99)	0.0-0.5	2.70	15.38	5.38	5.71	9463.52	399.51	9.50	16.31	22.74
		0.5-1.5	2.55	13.08	5.18	6.47	9368.31	545.50	8.74	15.00	26.23
		1.5-2.5	2.58	16.73	5.14	7.39	10483.41	381.52	10.01	15.60	28.48
		2.5-3.5	2.58	13.71	5.27	5.93	11585.89	424.57	11.17	15.30	33.59
		3.5-4.5	2.73	13.62	5.84	8.02	11920.57	486.48	11.47	14.50	34.19
3	III (37.75)	0.0-0.5	1.85	9.60	4.92	4.63	6272.60	320.42	6.43	8.12	23.55
		0.5-1.5	2.20	13.29	5.89	4.87	8141.63	315.76	8.90	10.40	30.67
		1.5-2.5	2.43	12.29	6.06	7.18	9342.32	317.85	8.41	8.60	32.80
		2.5-3.5	2.93	11.92	6.27	4.33	9008.46	347.19	8.36	9.60	27.85
		3.5-4.5	2.39	12.76	4.64	3.95	8828.57	255.33	7.06	8.90	25.02
4	IV (86.68)	0.0-0.5	0.62	11.50	8.25	13.87	18033.46	467.25	12.23	14.60	31.31
		0.5-1.5	0.41	9.52	7.33	11.86	15500.48	370.18	10.40	10.12	28.04
		1.5-2.5	0.40	9.87	7.50	12.27	15370.27	370.53	10.75	11.12	30.31
		2.5-3.5	0.42	10.60	7.70	12.81	16059.02	365.11	10.83	12.90	30.60
		3.5-4.5	0.31	8.60	6.16	10.66	13399.34	310.90	9.20	9.70	25.45

* ND= no determinado.

Estación	NUCLEO (Cl ‰ del agua supraya cente)	Profundidad del sedimento (cm)	C o n c e n t r a c i ó n (ug. gr ⁻¹) (peso seco)								
			Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
5	V (60.07)	0.0-0.5	1.16	11.04	9.44	13.62	16478.74	380.76	13.21	20.50	28.55
		0.5-1.5	1.17	10.94	11.84	14.35	18241.70	329.52	15.28	19.61	38.65
		1.5-2.5	0.84	10.04	10.10	15.36	17188.10	280.31	15.30	15.37	36.66
		2.5-3.5	0.54	10.17	10.76	14.10	31478.08	742.46	13.46	12.45	30.76
		3.5-4.5	0.61	10.04	10.59	14.36	33335.34	830.46	ND*	15.10	32.37
6	VI (86.68)	0.0-0.5	0.42	5.33	4.52	6.81	8368.04	132.88	6.62	10.12	14.30
		0.5-1.5	0.42	5.87	5.20	8.15	9566.36	160.69	7.26	9.41	16.80
		1.5-2.5	0.24	5.15	4.10	7.13	9222.82	227.10	6.42	6.06	13.75
		2.5-3.5	0.20	5.80	4.82	8.08	10184.90	248.28	7.06	7.35	16.27
		3.5-4.5	0.20	5.93	4.51	8.83	10658.38	281.32	7.87	6.44	18.48
7	VII (105.95)	0.0-0.5	0.74	1.50	3.27	2.35	7807.25	73.99	3.04	7.30	21.07
		0.5-1.5	1.30	2.60	4.30	9.22	8815.27	212.89	7.29	9.40	22.14
		1.5-2.5	3.58	11.60	5.04	18.40	18658.36	311.44	10.78	10.64	29.33
		2.5-3.5	0.62	15.31	6.52	13.40	10037.68	215.32	3.71	15.55	17.62
		3.5-4.5	0.60	18.22	7.75	16.00	11573.02	191.18	4.41	10.50	35.10
8	VIII (118.25)	0.0-0.5	1.64	1.90	1.32	1.48	1343.62	29.80	1.18	2.37	26.84
		0.5-1.5	3.42	2.20	1.55	2.05	2664.45	82.07	2.81	5.10	15.26
		1.5-2.5	0.62	6.00	2.70	7.94	3522.78	133.30	7.02	18.30	9.77
		2.5-3.5	0.55	4.00	1.65	5.19	1516.07	44.94	4.20	10.77	5.05
		3.5-4.5	0.44	4.00	2.27	6.51	2564.41	54.10	4.38	10.76	9.77

* ND= no determinado.

Estación	NUCLEO (Cl °/oo del agua supraya cente)	Profundidad del sedimento (cm)	C o n c e n t r a c i ó n (ug. gr ⁻¹) (peso seco)								
			Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
9	IX (142.52)	0.0-0.5	0.36	0.40	1.08	0.70	1413.02	7.87	0.80	2.72	3.86
		0.5-1.5	1.95	1.03	2.30	1.60	2582.72	19.56	1.34	3.74	5.69
		1.5-2.5	1.12	6.80	7.64	7.26	9606.24	62.60	14.34	16.45	7.14
		2.5-3.5	0.40	3.42	5.75	4.90	7681.98	47.83	7.00	11.32	13.70
		3.5-4.5	0.44	4.90	9.20	8.20	7767.05	46.57	8.60	20.05	23.28

10	X (223.47)	0.0-0.5	0.41	0.20	0.62	0.89	768.48	7.86	0.40	1.69	2.74
		0.5-1.5	0.65	1.50	1.50	1.93	2417.74	27.83	1.90	4.37	7.11
		1.5-2.5	0.65	4.70	3.23	5.80	5092.73	70.65	5.70	14.18	13.44
		2.5-3.5	0.64	6.00	4.41	8.53	8227.26	107.46	7.21	13.60	21.65
		3.5-4.5	0.67	7.00	5.13	10.72	10282.63	140.51	8.80	20.36	29.34

Tabla 17. Comparación de la composición media de elementos traza de sedimentos de la Bahía de Ceuta, con aquellos de otras regiones del mundo ($\mu\text{g}\cdot\text{gr}^{-1}$).

Profundidad del sedimento (cm)	Restronguet creek ^a	Long Island sound ^b	NW de Africa ^c	Bahía de Ceuta ^d
Elemento	0.0-1.0	0.0-2.5	0.0-5.0	0.0-2.5
Cd	2.0	2.01		1.80
Co	23.0			12.00
Cr				6.50
Cu	1830.0	81.90	32.0	8.80
Fe	52000.0		17500.0	11600.00
Mn	420.0	758.0	1600.0	332.60
Ni	39.0			9.74
Pb	310.0	63.4		13.18
Zn	1680.0	197.0	65.0	27.40

^aBoyden, Aston y Thornton, 1979.

^bThomson *et. al.*, 1975.

^cSuess, 1978.

^dEste trabajo.

contenido de cadmio (1.8 ug.gr^{-1} comparado con 2 y 2.01 ug.gr^{-1} , respectivamente).

Las concentraciones de cobre (8.8 ug.gr^{-1} comparados con 32 ug.gr^{-1}), hierro ($11600-17500 \text{ ug.gr}^{-1}$), manganeso ($332.6-1600 \text{ ug.gr}^{-1}$) y zinc ($27.4-65 \text{ ug.gr}^{-1}$), de los sedimentos de la Bahía de Ceuta son menores que los reportados para sedimentos del NW de Africa (considerados inafectados por aportes antropogénicos, Suess, 1978). Además, debido a su ubicación (lejos de centros industriales la Bahía de Ceuta, puede considerarse libre de contaminación por metales traza.

La variación de la concentración de los metales pesados a lo largo de los núcleos, puede observarse en las figuras 30 a 37. En el núcleo X (Fig. 37), las concentraciones de los elementos analizados aumentaron con la profundidad. En los núcleos VII y IX (Figs. 35 y 36), se observa un máximo de concentración en la capa de 1.5-2.5 cm, para cada elemento; esto puede reflejar la difusión de metales desde las capas más profundas, producida principalmente por reacciones de oxidación-reducción. En el núcleo IV (Fig. 33), las concentraciones de metales traza son mayores en la capa superficial (0.0-0.5 cm) que en las más profundas (0.5-4.5 cm), la presencia de un perfil común respecto a la profundidad,

Figs. 30 a 37 . _ Variación de la concentración de metales con respecto a la profundidad del sedimento .

NUCLEO I

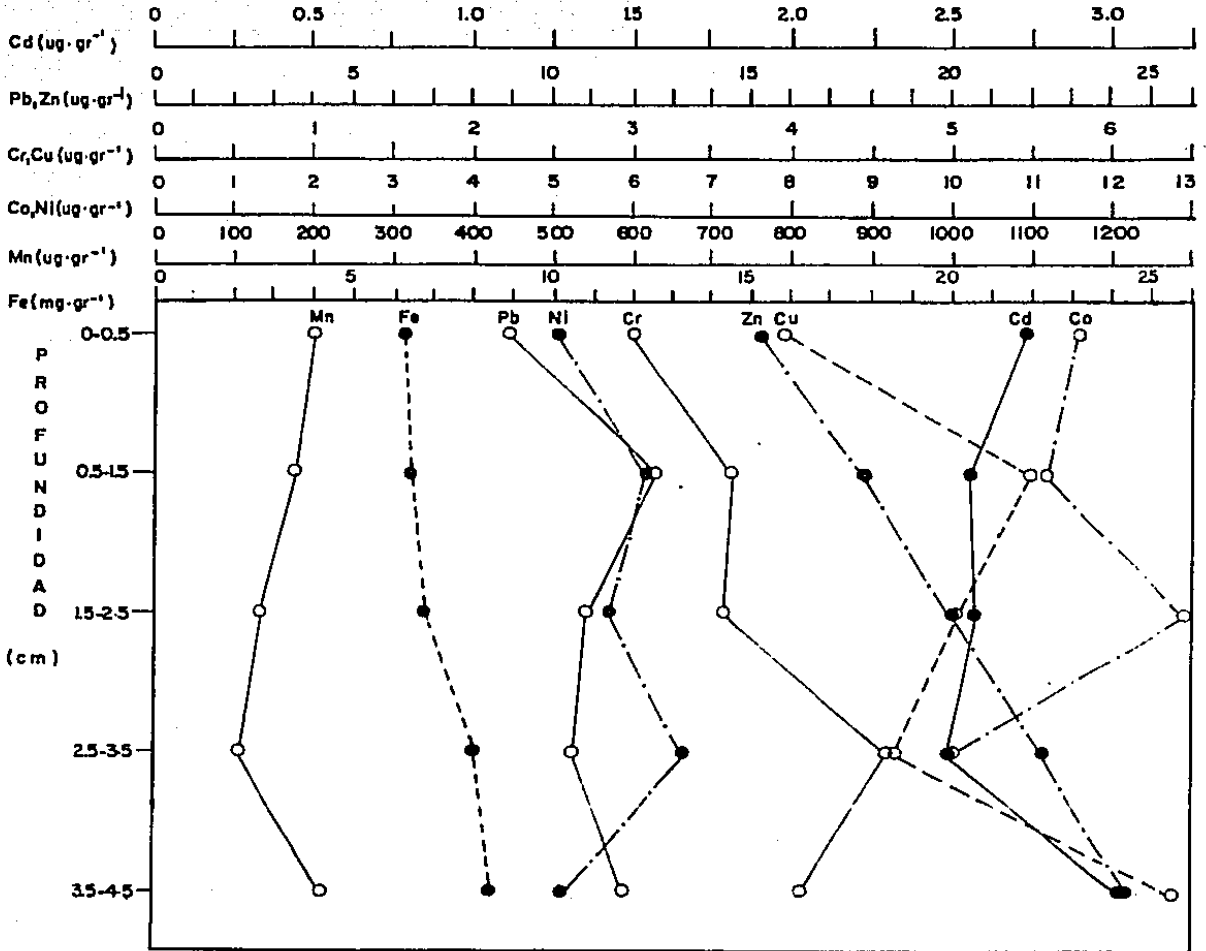


Fig. 30

NUCLEO I I (28.99 % CI)

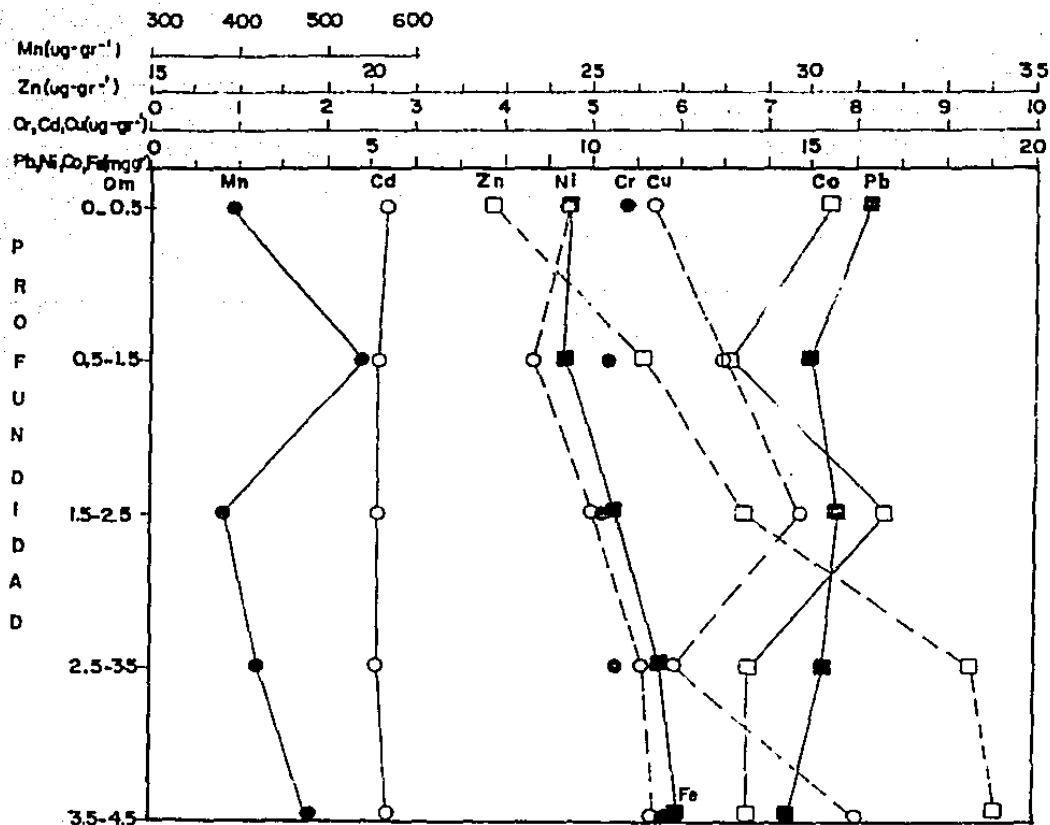


Fig. 31

NUCLEO III (37.75% CI)

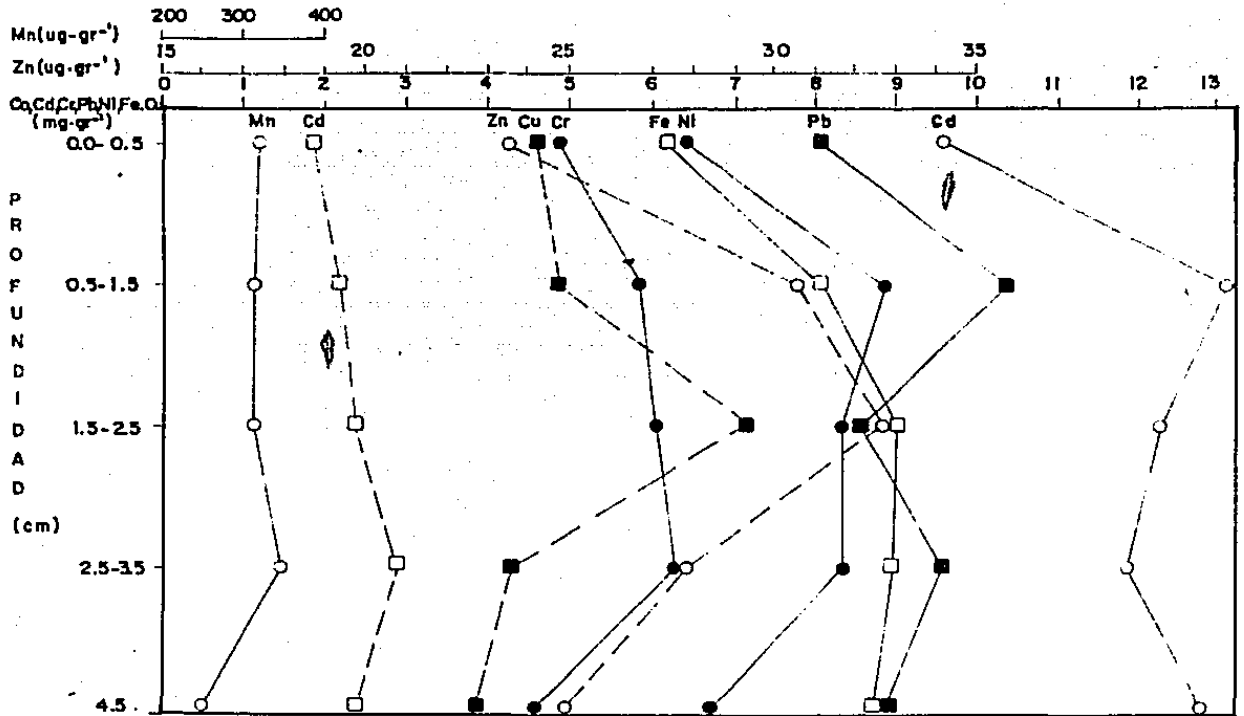


Fig. 32

NUCLEO IV (49.8% CI)

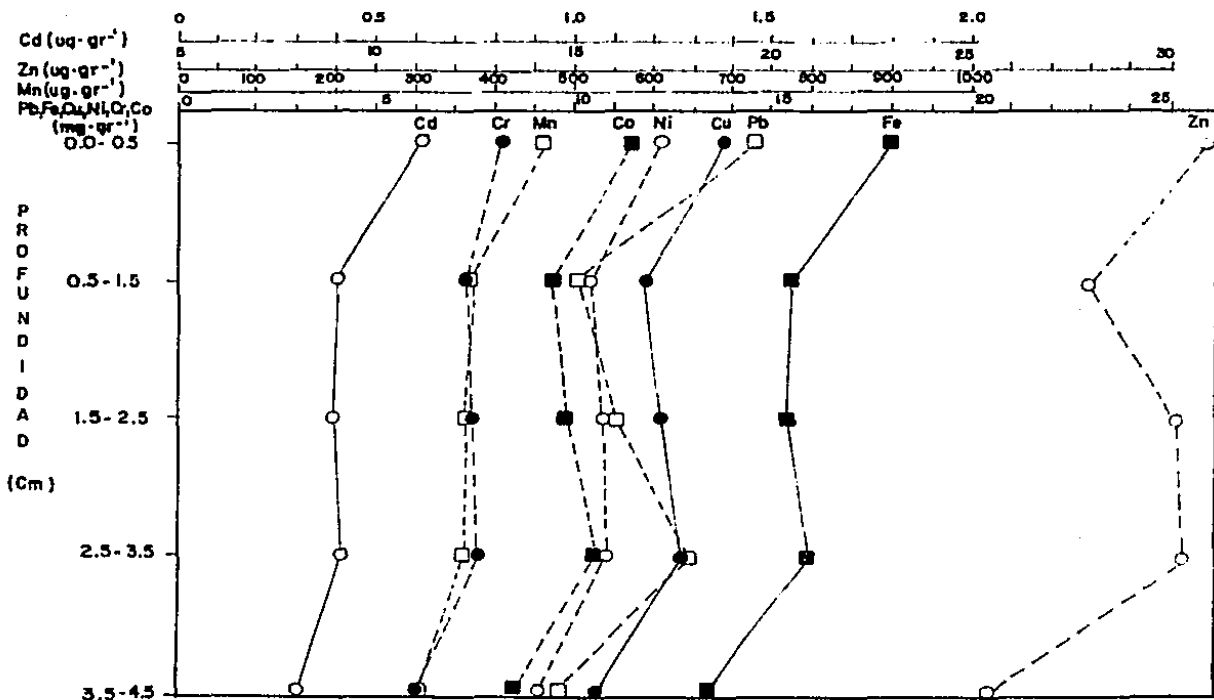


Fig. 33

NUCLEO V (60.07%Cl)

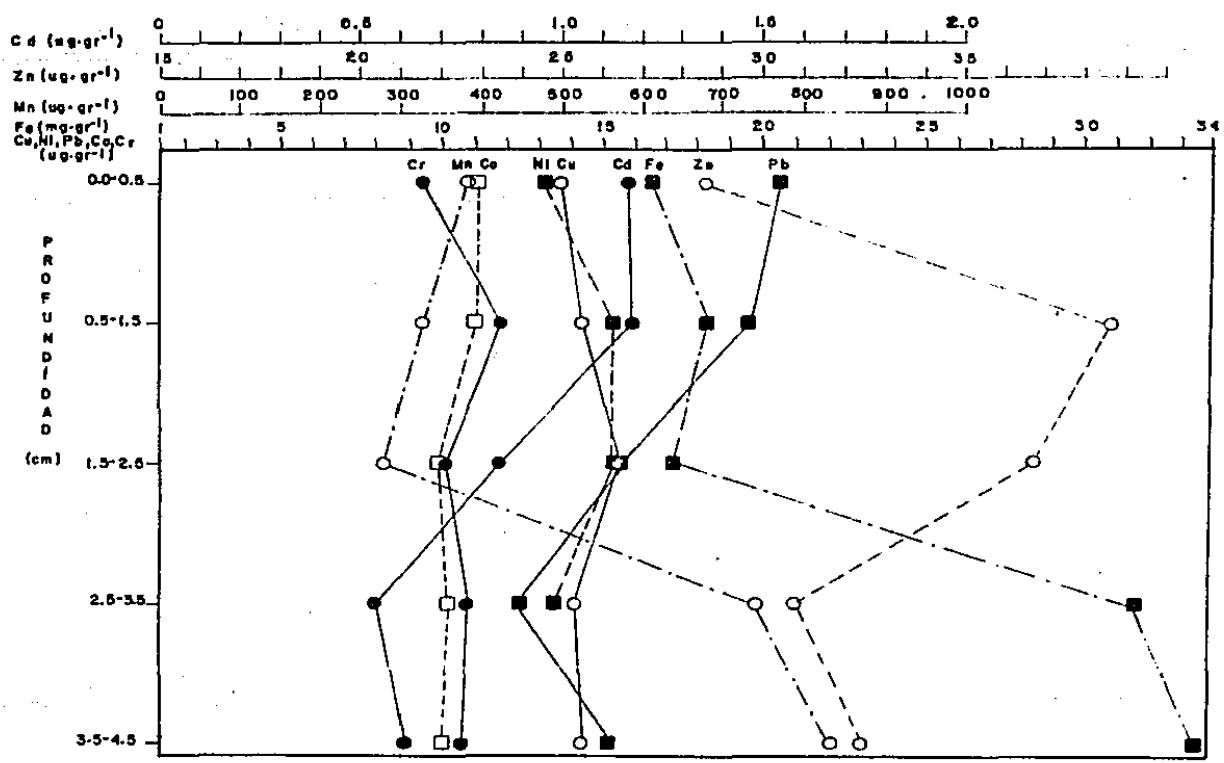


Fig. 34

ESTA TESTA NO DEBE
SALIR DE LA BARRERA

NUCLEO VII (105.95 % CI)

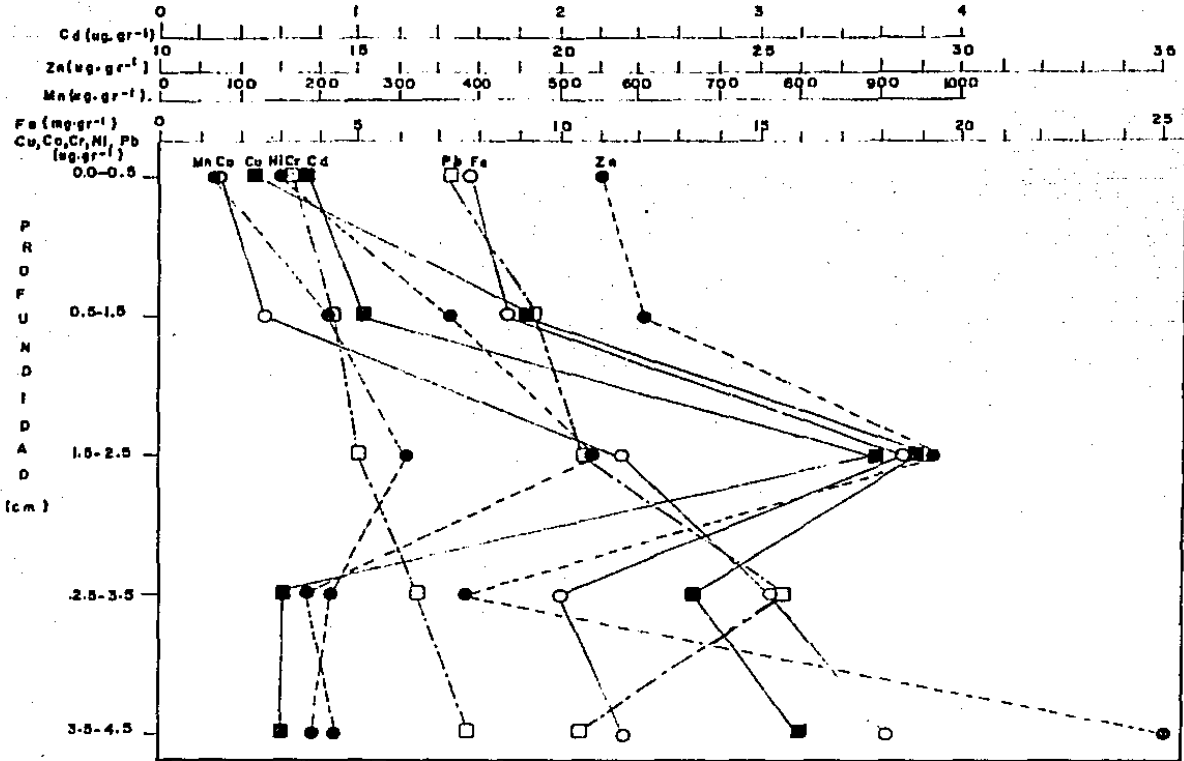


Fig. 35

NUCLEO IX (142.5 ‰ CI)

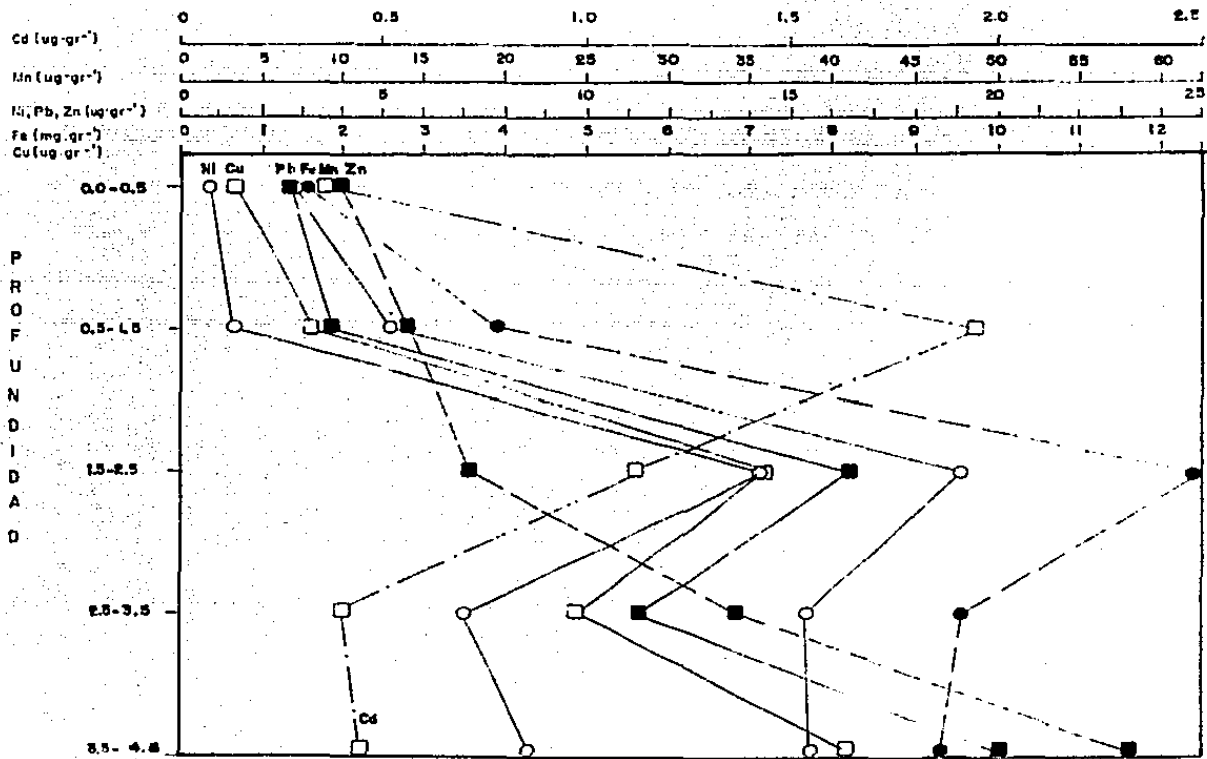


Fig. 36

NUCLEO X (223 ‰ Cl)

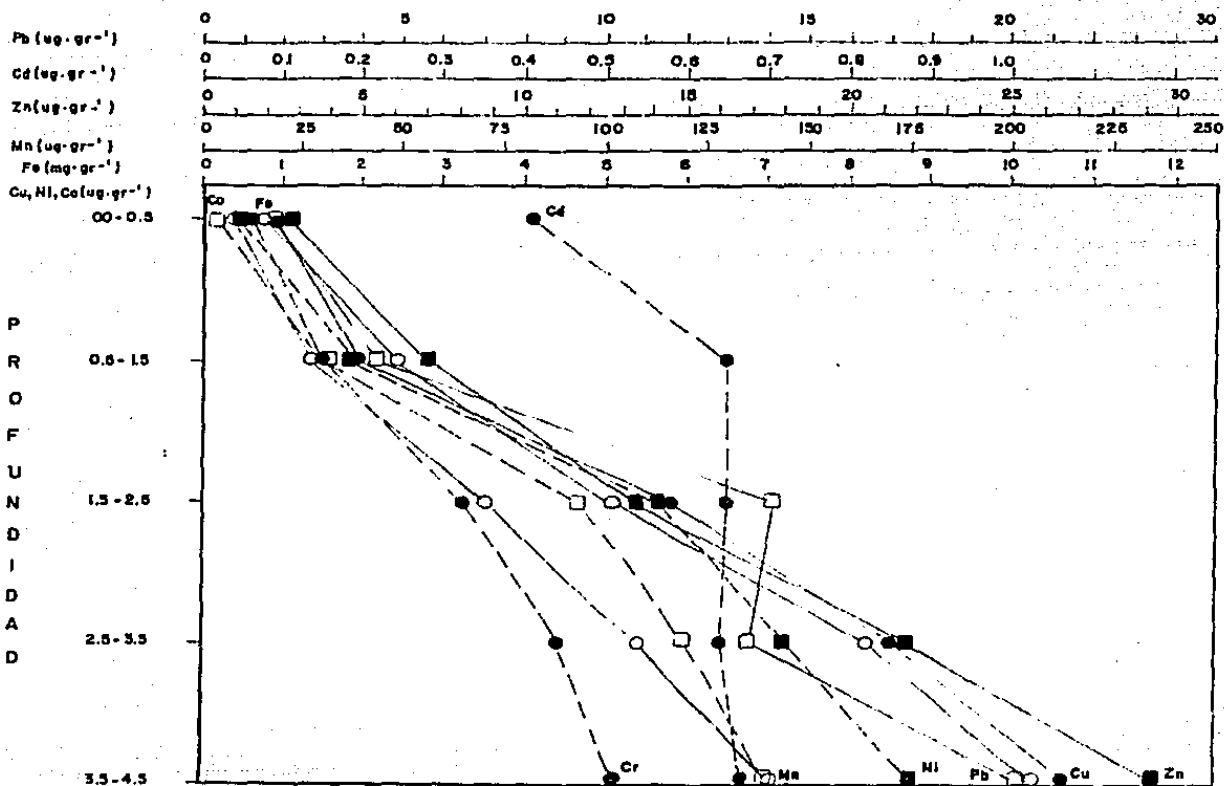


Fig. 37

para los oligoelementos analizados, en el brazo oriental de la Bahía de Ceuta, sugiere que en las últimas etapas de deposición, tales metales traza han sido afectados de manera similar, probablemente por procesos de precipitación, coprecipitación, adsorción y desadsorción.

Las figuras 38 a 40, muestran la variación de la concentración de los metales analizados, en la capa superficial de sedimentos (0.0-0.5 cm), con respecto a los núcleos. Los máximos valores de los oligoelementos cuantificados en las capas superficiales, se presentaron en los núcleos IV y V (49.83 y 60.17 ‰ de clorinidad, en el agua de superficie):

Metal	NUCLEO (capa superficial, $\mu\text{g}\cdot\text{gr}^{-1}$)	
	IV	V
Cobalto	11.50	11.04
Cromo	8.25	9.44
Cobre	13.87	13.62
Hierro	18033.44	16478.74
Manganeso	467.25	380.76
Niquel	12.23	13.21
Plomo	14.60	20.50
Zinc	31.31	28.55

En el caso del cadmio, los máximos valores superficiales - 2.73 y 2.70 $\mu\text{g}\cdot\text{gr}^{-1}$ -, se presentaron en los núcleos I y II

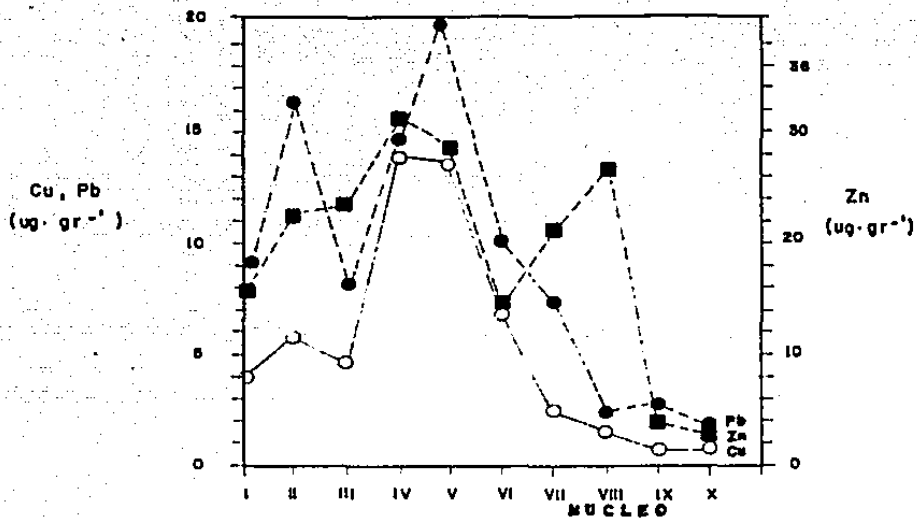


Fig. 39. _ Distribución de la concentración de Plomo, Zinc, y Cobre en la capa superficial del sedimento, en la sección oriental de la Bahía de Ceuta.

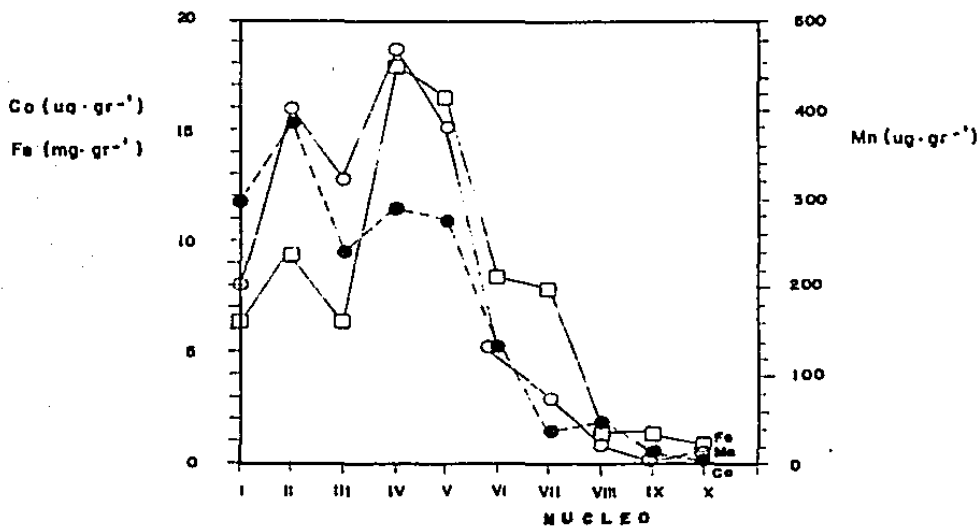


Fig. 38. _ Distribución de la concentración de Cobalto, Hierro, y Manganeso en la capa superficial del sedimento, en la sección oriental de la Bahía de Ceuta.

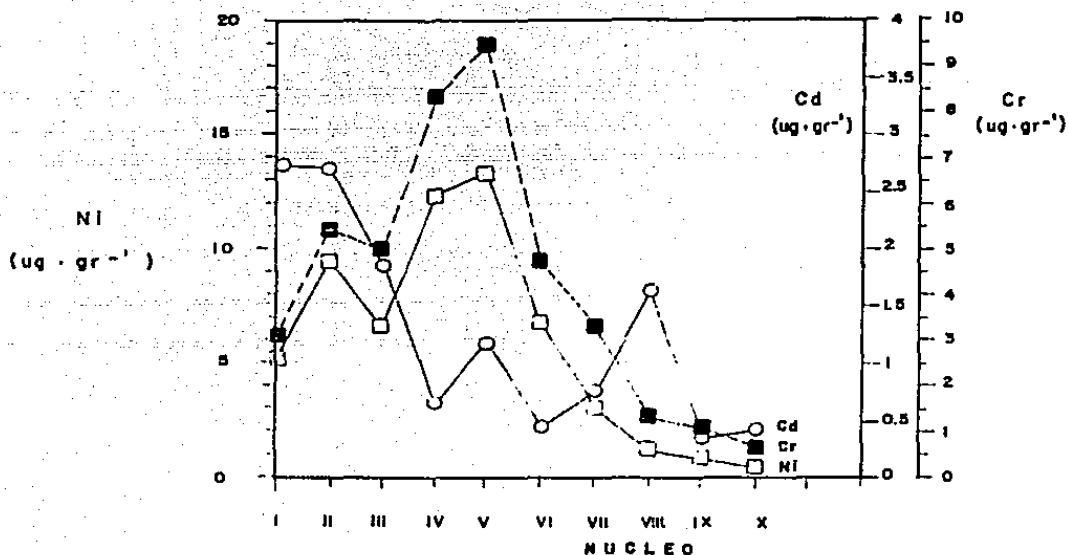


Fig. 40.- Distribución de la concentración de Cadmio, Cromo, y Níquel en la capa superficial del sedimento, en la sección oriental de la Bahía de Ceuta .

(clorinidades de 21.68 y 28.99 ‰, en agua superficial).

El cobalto, manganeso y plomo, presentan además de los máximos anteriores, otras concentraciones elevadas -Co 11.65 y 15.38 ug.gr^{-1} , en los núcleos I y II, Mn 399.51 y 320.42 - ug.gr^{-1} en los núcleos II y III, y Pb 16.31 ug.gr^{-1} en el núcleo II.

Los metales traza analizados, presentan sus niveles menores en los núcleos VII, VIII, IX, y X, los cuáles, contenían -- cristales de evaporitas en sus capas superficiales. El cadmio y el zinc, difieren de éste comportamiento al presentar una concentración de 1.64 y 26.84 ug.gr^{-1} , respectivamente, en la capa superficial del núcleo VIII.

La distribución de cadmio, cobalto, cobre, cromo, hierro, - manganeso, níquel, plomo y zinc, tanto en las aguas hipersalinas como en los sedimentos de la Bahía de Ceuta sugieren que su presencia y concentración, está determinada principalmente por tres procesos:

- 1) Proceso de precipitación. En éste proceso ocurre una disminución de las concentraciones de metales disueltos en las aguas hipersalinas con el consecuente enriquecimiento de estos elementos en la capa superficial de sedimentos, entre las clorinidades de 21 ‰ a 76 ‰.
- 2) Proceso de redisolución. En la sección de la bahía comprendida entre los 60 ‰ y 105 ‰ de clorinidad, el

agua hipersalina presenta un enriquecimiento en su concentración de metales traza disueltos, como resultado de una posible removilización de estos elementos, desde los sedimentos o del material particulado suspendido.

- 3) Proceso de re-precipitación. Una segunda etapa de precipitación de elementos traza se presenta durante la formación de evaporitas, a clorinidades mayores que 105 ‰, puesto que, las concentraciones de estos oligoelementos decrecen considerablemente a partir de la clorinidad señalada.

Proceso de precipitación

Los valores mínimos de las concentraciones disueltas de cadmio, cobalto, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc, en el agua superficial, coinciden con el rango de clorinidades en el cuál, la alcalinidad específica (Fig. 8) decrece, y con la capa superficial subyacente de sedimentos en la cuál, las concentraciones de éstos metales fueron máximas (Figs. 38 a 40). Lo anterior, sugiere que la remoción de metales traza disueltos, se efectúa probablemente a través, de la formación y precipitación de carbonatos; tales como: CdCO_3 , CoCO_3 , CuCO_3 , FeCO_3 , NiCO_3 , PbCO_3 , y ZnCO_3 , estos elementos comunmente precipitan en sistemas

acuáticos en ésta forma química (Förstner y Patchineelam, - 1979), o bien por la formación de compuestos co-precipitados entre los metales disueltos, los carbonatos metálicos - y el carbonato de calcio, formados. Groth (1971, citado por Förstner, Müller y Stoffers, 1978), observó que la co-precipitación de metales pesados con carbonatos parece ser un importante medio para controlar las concentraciones de metales en el medio ambiente acuático. Popova (1961, citado por Förstner, Müller y Stoffers, 1978), determinó experimentalmente que el cadmio y plomo, colocados en disolución de CaCO_3 , fueron completamente removidos, como resultado de la co-precipitación con este carbonato; Hem (1972, citado por Förstner, Müller y Stoffers, 1978), también determinó que el zinc coprecipita con este compuesto.

Förstner y Patchineelam (1976), observaron que los metales pesados pueden formar y precipitar como carbonatos, hidróxidos, sulfuros y fosfatos, a la alcalinidad total media -- (2.5 meg./kg) del agua de mar.

Aunado, a la remoción de metales pesados por la formación - y precipitación de carbonatos o su co-precipitación, los siguientes procesos, pueden originar en parte, el comportamiento no conservativo de los elementos traza en esta etapa de precipitación:

a) La formación y precipitación de oxi-hidróxidos de hierro

y manganeso, tales como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y MnO_2 , puede tener una marcada influencia en el intercambio de metales traza - entre las fases sólidas y disueltas.

Se ha demostrado que estos oxi-hidróxidos son muy efectivos en la remoción de elementos traza disueltos en aguas naturales, por procesos de co-precipitación (Aston, 1978). La formación de estos óxidos depende de la hidrólisis de hierro y manganeso en condiciones oxidantes y pH básico; por lo cuál, es de esperarse que ocurran en ésta parcela de agua superficial hipersalina.

- b) La floculación de materia orgánica disuelta, especialmente ácidos húmicos, puede tener un papel importante - en la remoción de estos oligoelementos disueltos, por - procesos de adsorción (Sholkovitz, 1976), depositandose en los sedimentos o formando parte del material particulado en suspensión.

Puede considerarse que la remoción de metales traza disueltos, en estas condiciones hipersalinas se debe principalmente a procesos fisico-químicos; y no a los de naturaleza biológica, puesto que, la biomasa de especies en un ambiente - hipersalino es baja, originada por las grandes fluctuaciones de temperatura y los fuertes cambios osmóticos, a los - que están sujetos los organismos en este tipo de ambientes

de elevada concentración iónica (Copeland, 1967).

Proceso de redisolución

Los metales pesados inmovilizados en los sedimentos de un sistema estuarino, lagunar o marino, pueden ser removidos como resultado de cambios químicos en el medio acuático. La evidencia de una removilización de cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc, en la Bahía de Ceuta, desde los sedimentos hacia el agua suprayacente - en el intervalo de 60 a 105 ‰ de clorinidad, puede observarse en las figuras 21 a 28 y 37 a 39. El enriquecimiento en metales disueltos en el agua hipersalina en dicho intervalo de clorinidad, es máximo a 105 ‰, lo cual coincide con el decremento de dichos elementos en la capa superficial de los núcleos VI y VII (correspondientes a las estaciones cuya clorinidad en el agua superficial fué 86.07 y 105.95 ‰).

La remoción de los metales atrapados en los sedimentos, pudo originarse como resultado de los siguientes procesos:

- 1) Redisolución de minerales carbonatados e hidróxidos cristalizados por disminución del pH en los sedimentos, incrementándose la remoción de metales desde los sedimentos, hacia la columna de agua.

2) Procesos redox. La formación de un ambiente reductor en los sedimentos ocasionado, por el decremento de la concentración de oxígeno en reacciones de oxidación, origina la reducción de óxidos de manganeso y hierro precipitados, pasando a disolución estos elementos en su estado divalente, y, por consiguiente, los metales co-precipitados son removilizados hacia el agua suprayacente.

Proceso de reprecipitación

La capa superficial de los sedimentos subyacentes al agua -hipersalina de clorinidades mayores que 105 ‰ contenían sales cristalizadas de evaporitas. Estas sales podrían estar constituidas por CaSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , NaCl , KCl ,... . La precipitación de estas sales y la evaporación casi total de la masa de agua puede ocasionar que los metales traza se precipiten: 1) formando sales (principalmente como sulfatos), 2) co-precipitados con las sales de elementos mayores precipitadas y/o ocluidos en la red cristalina de estas evaporitas.

6. CONCLUSIONES

- 1) Los resultados de la presente investigación muestran que la distribución y forma en que se encuentran los metales traza en un medio hipersalino (alta concentración de clorinidad), dependen principalmente de los cambios de alcalinidad y clorinidad del sistema.
- 2) La distribución de los metales pesados analizados sugiere que el principal proceso químico que remueve elementos traza en solución, son reacciones de precipitación - de estos elementos como carbonatos, co-precipitaciones - con carbonatos de calcio y metálicos, y adsorción sobre material particulado en suspensión.
- 3) La distribución y concentración de los metales pesados en el agua y sedimentos de la Bahía de Ceuta, están determinadas por los siguientes procesos:
 - a) Proceso de precipitación, en el cuál, los metales son removidos de la columna de agua entre 21 y 76 ‰ de clorinidad, precipitando probablemente como carbonatos y co-precipitaciones con este ligando.
 - b) Proceso de redisolución de metales desde los sedimentos hacia la columna de agua en el rango de 60 a 106

- °/oo de clorinidad, posiblemente como resultado de -
la disolución de carbonatos y la reducción de óxidos
de Mn y Fe.
- c) Proceso de reprecipitación, el cuál, tiene lugar du-
rante la formación de evaporitas a clorinidades mayo-
res que 106 °/oo, durante la precipitación de sales
de los iones más abundantes, tales como: CaSO_4 , MgSO_4 ,
 NaCl , KCl , MgCl_2 .
- 4) En base a las bajas concentraciones de Co, Cd, Cr, Cu, -
Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, en el agua y sedimentos de la Bahía
de Ceuta, la uniformidad de sus concentraciones con la -
profundidad del sedimento y su distribución en la capa -
superficial del mismo, se concluye, que los niveles natu-
rales de este sistema, no han sido alterados por aportes
de naturaleza antropogénica.

7. RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos, se sugiere, que se deben efectuar, más estudios, en esta área, en los cuales, además de los parámetros contemplados en el presente trabajo, se investigue, la mineralogía, composición, carbonatos, sulfuros y sulfatos de los sedimentos, y la variación de calcio, magnesio, sulfatos y oxígeno disuelto en la columna de agua, a sí como, la especiación de metales traza. De esta manera se podrá tener un mayor conocimiento del comportamiento geoquí mico de los metales pesados en sistemas hipersalinos.

Las conclusiones de la presente tesis, constituyen un aporte para el estudio experimental de los procesos de precipitación y co-precipitación de algunos metales traza disueltos, durante la evaporación de agua de mar, enriquecida en CaCO_3 y en metales pesados.

Se recomienda, que la concentración-extracción, de metales traza se efectúe por medio de tres técnicas diferentes, antes de su determinación por espectrofotometría de absorción atómica, las cuales pueden ser:

- a) Concentración de metales pesados por medio de resina Che lex-100, en forma amoniacal (Bruland y Franks, 1979).
- b) Concentración de metales pesados, utilizandose columnas conteniendo resina Chelex-100, en forma cálcica (Abdullah,

El-Rayis y Riley, 1976).

- c) Extracción de metales traza, por medio de solventes: amonio 1, pirrolidindithiocarbamato (APDC) y dietil amonio-dietilditiotiocarbamato (DDDC), (Bruland y Franks, 1979).

Estas pruebas determinarían la técnica más eficiente y apropiada para el análisis de metales traza, en soluciones de una fuerza iónica mayor que la existente en agua de mar (sistemas hipersalinos).

8. LITERATURA CITADA

ABDULLAH, M. I. y L.G. ROYLE, 1972. The determination of copper, lead, cadmium, nickel, zinc y cobalt in natural waters by pulse polarography. Analyt. Chim. Acta, 58: 283-288.

----- y O. A. EL-RAYIS y J. P. RILEY, 1976. Re assessment of chelating ion-exchange resins for trace metal analysis of seawater. Analyt. Chim. Acta, 84: 363-368.

ARISPE, O. C., 1976. Estudio zooplanctónico de la Bahía de Ceuta, Sinaloa y la zona marina adyacente, previo a la apertura de barra que intercomunicará ambas zonas. Tesis Prof. Fac. Cienc. Univ. Nal. Autón. México. 60 p.

ASTON, S. R., 1978. Estuarine Chemistry. In: Chemical Oceanography, Vol. 7, J. P. Riley y R. Chester (Eds.), Academic Press Inc., London. 362-440.

BOYDEN, C. R., S. R. ASTON y I. THORNTON, 1979. Tidal and seasonal variations of trace elements in two cornish estuaries. Estuar. Coast. Mar. Sci., 9: 303-317.

- BRULAND, K. W. y R. P. FRANKS, 1979. Sampling y analitica--
methods for the determination of copper, cadmium, --
zinc y nickel at the nanogram per liter level in sea
water. Analyt. Chim. Acta, 105: 233-245.
- CLOUD, P. E., Jr., 1965. Carbonate precipitation and dissolu--
tion in marine environment. In: Chemical Oceanogra--
phy, Vol. 2, J. P. Riley y G. Skirrow (Eds.), Acade--
mic Press Inc., London. 127-158.
- CLOUGH, W. S., 1973. Transport of particles to the surface.
Aerosol Science, 4: 227.
- COPELAND, B. J., 1967. Environmental characteristics of hy--
persaline lagoons. Contr. Mar. Sci., 12: 207-218.
- EMERY, K. O. y R. E. STEVENSON, 1957. Estuaries and lagoons.
In: Treatise on Marine Ecology and Paleoecology I.,
J. W. Hedypeth (Ed.). The Geological Society of Ame--
rica, New York, memoir 67. 673-750.
- FERNANDEZ, H. y L. D. MEE, 1980. Variación de la concentra--
ción de algunos iones en el agua de la Laguna de Apo--
zahualco, Guerrero, México. An. Centro Cienc. del --
Mar y Limnol., Univ. Nal. Autón. México, 7(1): 33-37.

FÖRSTNER, U., G. MÜLLER y P. STOFFERS, 1978. Heavy metal --
contamination in estuarine and coastal sediments: --
Sources, chemical association and diagenetic effects.
In: Biogeochemistry of estuarine sediments, UNESCO/
SCOR workshop held in Melreux, Belgium. 49-69.

----- y S. R. PATCHINEELAM, 1979. Sediment associa--
tions of heavy metals in marine sediments with spe--
cial reference to pollution in the German North Sea.
International Council for the Exploration of the Sea.
Symposium/Workshop on Sediment and Pollution Inter--
change in Shallow Seas. Paper No. 11.

GIBBS, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transportation
in rivers. Science, 180: 71.

HALCROW, W., D. W. MACKAY y I. THORNTON, 1973. The distribu--
tion of trace metals and fauna in the Firth of Clyde
in relation to the disposal of sewage sludge. J. Mar.
Biol. Ass. U.K., 53: 721-739.

HOWARTH, R. W., 1978. A rapid and precise method for determi--
ning sulfate in seawater, estuarine waters and sedi--
ment porewaters. Limnol. Oceanogr., 23: 1066-1069.

KOKCZY, F. F., 1956. The specific alkalinity. Deep Sea Res.,
3: 279-288.

LIVELY, J. P., et. al., 1979. Analytical Methods Manual. In--
land Waters Directorate, Environment Canada, Ottawa,
Ontario.

LORING, D. H. y R. T. RANTALA, 1977. Geochemical analyses of
marine sediments and suspended particulate matter. -
Fisheries and Marine Services Technical, Canada. Re-
port 700. 58 p.

MARTIN, D., 1972. Alkalinity and total carbonate. In: Marine
Chemistry, Vol. 1; Marcel y Dekker, Inc., New York,
57-68.

----- Chlorinity. In: Marine Chemistry, Vol. 1;
Marcel y Dekker, Inc., New York. 69-83.

MILLERO, F. J., 1976. The physical chemistry of seawater. -
Ann. Rev. Earth planet. Sci., 2: 101-150.

PEIRSON, D. H., et. al., 1973. Trace elements in the atmos--
phere environment. Nature, 241: 252-256.

PRESTON, et. al., 1972. British Isles coastal waters: The concentration of selected heavy metals in seawater, suspended matter and biological indicators a pilot survey. Environ. Poll., 3: 69-82.

RILEY, J. P. y R. CHESTER, 1971. Introduction to marine chemistry, Academic Press Inc., London.

----- y D. TAYLOR, 1968. Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta, 40: 479-485.

-----, 1972. The concentration of cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, vanadium and zinc in part of the tropical northeast Atlantic - Ocean. Deep-Sea Res., 19: 307-317.

-----; 1975. Analytical Chemistry of seawater. In: -- Chemical Oceanography, Vol. 3, J. P. Riley y G. Skirrow (Eds.), Academic Press Inc., London. 193-477.

- SHOLKOVITZ, E. R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta., 40: 831-845.
- STRICKLAND, J. D. y T. R. PARSONS, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Fish. Res. Bd. Can. Bull., 167: 310 p.
- SUESS, E., 1978. Distinction between natural and anthropogenic materials in sediments. In: Biogeochemistry of estuarine sediments, UNESCO/SCOR workshop held in Melleux, Belgium. 224-237.
- THOMSON, T. G. y R. J. ROBINSON, 1932. Chemistry of the sea. In: Physics of the earth-V. Oceanography. National Research Council, Natl. Acad. Sci., Washington. 95-203.
- THOMSON, J., K. K. TUREKIAN y R. J. MCCAFFREY, 1975. The accumulation of metals in and release from sediments of Long Island Sound. In: Estuarine Research, Vol. 1, L. E. Cronin (Ed.), Academic Press, New York, 28-44.
- ZERNOV, S. A., 1949. General Hydrobiology. 2nd. Ed., Akademiya Nauk SSSR, Moscow. 587 p.

ANEXO

Tablas 1 a 10. Datos de la titulación potenciométrica a 25 °C, de muestras de agua superficial de la Bahía de Ceuta, con HCl 0.1N (19/V/80).

Tabla 1

Peso de la muestra = 25.2275 gr
 Cl °/oo = 21.68

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 172.0
0.15	- 130.0
0.30	- 99.4
0.41	- 76.3
0.50	- 30.2
0.60	- 6.2
0.70	+ 355.0
0.80	+ 573.4
0.90	+ 622.5
1.00	+ 651.7
1.05	+ 661.1
1.10	+ 670.5
1.15	+ 680.1
1.20	+ 687.7
1.25	+ 693.8
1.30	+ 700.6
1.40	+ 711.9
1.50	+ 721.8
1.60	+ 730.7
1.65	+ 734.7
1.70	+ 738.4
1.71	+ 739.0
1.72	+ 739.8
1.73	+ 740.5
1.74	+ 741.4
1.75	+ 742.2
1.80	+ 745.3
2.00	+ 758.6

pH inicial = 7.45

pH final = 3.71

Tabla 2

Peso de la muestra = 25.6175 gr
 Cl °/oo = 28.99

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 148.7
0.16	- 126.5
0.30	- 85.4
0.40	- 50.2
0.50	- 4.2
0.60	+ 58.5
0.70	+ 239.5
0.75	+ 408.5
0.80	+ 523.7
0.85	+ 561.2
0.90	+ 595.9
0.95	+ 611.0
1.00	+ 636.7
1.05	+ 648.9
1.15	+ 670.3
1.25	+ 689.4
1.35	+ 703.8
1.45	+ 714.8
1.55	+ 725.5
1.56	+ 726.3
1.57	+ 727.0
1.58	+ 727.9
1.59	+ 728.9
1.60	+ 729.8
1.70	+ 738.5
1.80	+ 746.3
1.90	+ 752.6
2.00	+ 758.8
2.10	+ 764.8
2.30	+ 774.8
2.50	+ 783.7
2.90	+ 798.3
3.20	+ 807.7

pH inicial = 8.51

pH final = 3.38

Tabla 3

Peso de la muestra = 25.6175

Cl ‰ = 37.75

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 215.2
0.15	- 203.2
0.30	- 102.3
0.42	- 60.2
0.60	- 0.02
0.66	+ 69.3
0.73	+ 142.4
0.80	+ 239.3
0.85	+ 392.4
0.90	+ 521.3
0.95	+ 576.7
1.00	+ 605.6
1.05	+ 626.2
1.10	+ 643.0
1.15	+ 658.1
1.20	+ 669.8
1.25	+ 679.4
1.30	+ 688.9
1.35	+ 696.4
1.40	+ 704.4
1.45	+ 710.4
1.50	+ 716.9
1.55	+ 722.6
1.60	+ 727.6
1.61	+ 728.4
1.62	+ 729.2
1.63	+ 730.3
1.64	+ 731.3
1.65	+ 732.1
1.66	+ 733.0
1.67	+ 733.9
1.68	+ 735.0
1.69	+ 735.8
1.70	+ 737.0

Tabla 4

Peso de la muestra = 26.2150

Cl ‰ = 49.84

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 275.2
0.10	- 288.6
0.20	- 232.3
0.30	- 151.2
0.40	- 82.2
0.50	- 43.2
0.60	+ 114.0
0.75	+ 589.2
0.77	+ 594.0
0.82	+ 620.0
0.84	+ 619.0
0.86	+ 640.3
0.88	+ 640.3
0.92	+ 662.5
0.94	+ 667.1
0.96	+ 671.8
0.98	+ 676.0
1.00	+ 680.5
1.04	+ 688.1
1.10	+ 698.5
1.15	+ 705.5
1.20	+ 712.7
1.25	+ 718.6
1.30	+ 724.6
1.35	+ 729.8
1.40	+ 734.9
1.41	+ 736.1
1.42	+ 737.1
1.43	+ 738.0
1.45	+ 740.0

Tabla 5

Peso de la muestra = 26.135
 Cl ^o/oo = 60.07

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 225.2
0.15	- 206.2
0.30	- 112.2
0.40	- 16.3
0.50	+ 62.9
0.60	+ 167.9
0.65	+ 325.5
0.70	+ 489.7
0.76	+ 581.5
0.80	+ 604.5
0.85	+ 629.2
0.90	+ 638.6
0.95	+ 666.7
1.00	+ 680.6
1.05	+ 695.3
1.10	+ 704.9
1.15	+ 712.8
1.20	+ 719.8
1.25	+ 727.1
1.30	+ 733.1
1.35	+ 738.7
1.40	+ 744.3
1.41	+ 745.4
1.42	+ 746.5
1.43	+ 747.6
1.45	+ 749.2
1.46	+ 750.2
1.47	+ 751.1
1.48	+ 752.0
1.49	+ 753.1
1.50	+ 754.1
1.60	+ 763.0

pH inicial = 8.88

pH final = 3.62

Tabla 6

Peso de la muestra = 27.1275
 Cl ^o/oo = 86.68

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 196.3
0.15	- 166.4
0.31	- 104.2
0.40	- 43.2
0.50	+ 29.3
0.60	+ 105.8
0.70	+ 241.3
0.76	+ 299.4
0.81	+ 421.5
0.85	+ 519.4
0.90	+ 593.4
0.95	+ 637.9
1.01	+ 666.5
1.05	+ 681.8
1.10	+ 698.6
1.15	+ 710.0
1.20	+ 722.4
1.25	+ 731.3
1.30	+ 739.9
1.35	+ 748.3
1.40	+ 754.7
1.45	+ 761.4
1.50	+ 767.5
1.55	+ 772.8
1.60	+ 777.7
1.61	+ 778.4
1.62	+ 779.5
1.63	+ 780.2
1.64	+ 781.1
1.65	+ 782.4
1.66	+ 783.0
1.67	+ 783.9
1.68	+ 784.6
1.70	+ 786.5

pH inicial = 8.74

pH final = 3.50

Tabla 7

Peso de la muestra = 27.7675 gr
Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 105.95

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 206.9
0.15	- 170.1
0.30	- 132.2
0.40	- 92.1
0.50	- 42.2
0.60	+ 19.1
0.70	+ 79.5
0.80	+ 149.7
0.90	+ 279.2
0.95	+ 429.3
1.02	+ 609.2
1.05	+ 642.9
1.10	+ 671.9
1.20	+ 712.9
1.25	+ 726.2
1.30	+ 737.8
1.35	+ 747.9
1.40	+ 756.4
1.45	+ 765.3
1.50	+ 771.7
1.55	+ 778.5
1.60	+ 783.7
1.65	+ 789.5
1.70	+ 794.7
1.71	+ 795.3
1.73	+ 797.2
1.74	+ 797.9
1.75	+ 798.9
1.76	+ 799.9
1.77	+ 800.7
1.78	+ 801.5
1.79	+ 802.5
1.80	+ 803.6

pH inicial = 8.807

pH final = 3.402

Tabla 8

Peso de la muestra = 28.3275 gr
Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 118.25

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 183.7
0.16	- 160.2
0.30	- 124.3
0.40	- 90.3
0.51	- 42.3
0.60	+ 25.3
0.70	+ 69.4
0.80	+ 109.5
0.90	+ 162.3
1.00	+ 232.3
1.05	+ 398.4
1.10	+ 485.5
1.16	+ 616.1
1.20	+ 661.9
1.25	+ 694.9
1.30	+ 713.9
1.35	+ 728.7
1.41	+ 745.3
1.45	+ 749.8
1.50	+ 763.2
1.55	+ 770.1
1.60	+ 781.7
1.65	+ 788.8
1.66	+ 790.2
1.67	+ 791.5
1.68	+ 792.4
1.69	+ 793.3
1.71	+ 795.9
1.73	+ 798.1
1.74	+ 799.2
1.75	+ 800.3
1.76	+ 801.2
1.77	+ 802.3
1.78	+ 803.5
1.79	+ 804.4
1.80	+ 805.4

pH inicial = 8.671

pH final = 3.392

Tabla 9

Peso de la muestra = 29.1625 gr
 Cl ^o/oo = 142.52

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 159.0
0.15	- 135.3
0.30	- 102.6
0.40	- 80.2
0.50	- 52.1
0.60	- 18.3
0.70	+ 35.1
0.80	+ 99.3
0.90	+ 156.1
1.00	+ 205.8
1.05	+ 239.3
1.15	+ 298.3
1.20	+ 348.3
1.30	+ 429.3
1.36	+ 538.8
1.40	+ 608.7
1.50	+ 709.5
1.55	+ 732.0
1.60	+ 748.1
1.70	+ 774.4
1.75	+ 785.3
1.80	+ 793.6
1.85	+ 802.0
1.90	+ 809.0
1.95	+ 815.3
2.00	+ 821.4
2.05	+ 827.1
2.10	+ 832.6
2.15	+ 837.4
2.17	+ 838.7
2.18	+ 839.4
2.19	+ 840.5
2.20	+ 841.4

pH inicial = 8.55

pH final = 3.20

Tabla 10

Peso de la muestra = 32.045 gr
 Cl ^o/oo = 223.56

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	+ 264.0
0.00	+ 261.9
0.16	+ 261.8
0.40	+ 264.7
0.55	+ 265.7
0.80	+ 267.2
1.20	+ 270.3
1.80	+ 274.4
2.21	+ 276.9
2.61	+ 278.9
3.01	+ 281.3
4.00	+ 287.8
4.60	+ 292.6
5.00	+ 297.2
5.61	+ 302.4
6.01	+ 306.9
6.50	+ 314.3
7.01	+ 323.2
8.00	+ 344.7
8.50	+ 360.9
9.00	+ 381.9
9.50	+ 413.7
10.00	+ 468.5
10.70	+ 649.9
10.80	+ 684.7
10.90	+ 724.9
11.10	+ 781.9
11.16	+ 798.8
11.20	+ 809.8
11.25	+ 820.6
11.30	+ 829.9
11.40	+ 849.9
11.50	+ 869.4
11.70	+ 899.9
11.90	+ 925.2
12.00	+ 935.7
12.10	+ 944.4
12.15	+ 949.1
12.17	+ 950.9
12.20	+ 953.4
12.26	+ 957.5
12.30	+ 960.8

pH inicial = 6.29

pH final = 2.56

Tablas 11 a 20. Datos de la titulación potenciométrica a 25 °C,
de muestras de agua superficial de la Bahía de
Ceuta, con HCl 0.1N (11/VI/80).

Tabla 11

Peso de la muestra = 25.57 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 23.04

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 208.2
0.15	- 160.1
0.30	- 105.3
0.45	- 42.0
0.60	+ 195.5
0.70	+ 515.5
0.80	+ 592.9
0.90	+ 626.4
1.00	+ 650.8
1.05	+ 659.2
1.10	+ 667.9
1.15	+ 674.7
1.20	+ 681.8
1.25	+ 687.9
1.30	+ 693.5
1.35	+ 698.8
1.37	+ 700.8
1.38	+ 701.8
1.39	+ 702.6
1.40	+ 703.6

pH inicial = 7.85

pH final = 2.42

Tabla 12

Peso de la muestra = 25.2925 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 31.63

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 231.9
0.15	- 193.2
0.30	- 122.5
0.45	- 20.3
0.60	+ 37.3
0.75	+ 139.4
0.90	+ 479.5
1.00	+ 609.7
1.10	+ 654.1
1.20	+ 679.1
1.25	+ 688.5
1.30	+ 698.5
1.40	+ 712.8
1.42	+ 714.7
1.43	+ 715.7
1.44	+ 716.9
1.46	+ 719.0
1.47	+ 720.2
1.48	+ 721.3
1.49	+ 722.2

pH inicial = 7.994

pH final = 2.31

Tabla 13

Peso de la muestra = 25.485 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 38.02

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 240.2
0.15	- 202.2
0.30	- 130.2
0.46	+ 90.2
0.56	+ 50.2
0.65	+ 11.4
0.75	+ 127.4
0.85	+ 179.3
0.95	+ 219.3
1.05	+ 624.3
1.15	+ 653.8
1.20	+ 664.0
1.25	+ 673.4
1.30	+ 682.7
1.35	+ 689.1
1.40	+ 696.2
1.42	+ 698.5
1.45	+ 701.8
1.47	+ 704.0
1.49	+ 706.3
1.51	+ 708.2
1.52	+ 709.3
1.53	+ 710.2
1.54	+ 711.5
1.55	+ 712.3

Tabla 14

Peso de la muestra = 25.700
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 50.19

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 238.4
0.10	- 203.5
0.20	- 177.2
0.30	- 140.1
0.40	- 115.0
0.55	- 82.0
0.70	- 52.2
0.80	+ 0.3
0.90	+ 195.3
1.00	+ 525.3
1.10	+ 629.3
1.15	+ 649.5
1.20	+ 665.4
1.25	+ 675.9
1.30	+ 687.5
1.31	+ 689.0
1.35	+ 694.6
1.36	+ 696.0
1.38	+ 699.0
1.40	+ 701.7
1.42	+ 704.6
1.44	+ 707.3
1.46	+ 709.9
1.48	+ 712.5
1.50	+ 714.9
1.52	+ 717.1
1.53	+ 718.3
1.55	+ 720.7
1.57	+ 722.8
1.58	+ 723.9
1.59	+ 725.3
1.60	+ 726.4
1.61	+ 727.3
1.62	+ 728.2
1.64	+ 730.2
1.65	+ 731.2

pH inicial = 7.91

pH final = 2.26

Tabla 15

Peso de la muestra = 26.03 gr
 Cl ^o/oo = 59.09

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 231.9
0.15	- 193.2
0.30	- 122.5
0.45	- 20.3
0.60	+ 37.3
0.75	+ 139.4
0.90	+ 479.5
1.00	+ 609.7
1.10	+ 654.1
1.20	+ 679.1
1.25	+ 688.5
1.30	+ 698.0
1.40	+ 712.8
1.42	+ 714.7
1.43	+ 715.7
1.44	+ 716.9
1.46	+ 719.0
1.47	+ 720.2
1.48	+ 721.3
1.49	+ 722.2

pH inicial = 7.994

pH final = 2.31

Tabla 16

Peso de la muestra = 26.6025 gr
 Cl ^o/oo = 76.17

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	-
0.15	- 216.8
0.30	- 152.9
0.45	- 20.5
0.60	+ 49.9
0.75	+ 189.9
0.90	+ 523.5
1.05	+ 645.0
1.15	+ 676.0
1.20	+ 687.4
1.25	+ 697.2
1.30	+ 705.9
1.35	+ 713.4
1.40	+ 720.3
1.45	+ 726.8
1.50	+ 733.0
1.56	+ 739.0
1.57	+ 740.4
1.58	+ 741.4
1.59	+ 742.1
1.60	+ 743.1

pH inicial = 8.252

pH final = 2.19

Tabla 17

Peso de la muestra = 27.18 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 94.71

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 264.8
0.15	- 225.4
0.30	- 180.3
0.45	- 112.3
0.60	+ 9.5
0.75	+ 99.7
0.90	+ 259.5
1.00	+ 519.4
1.10	+ 640.9
1.20	+ 683.0
1.25	+ 697.1
1.30	+ 707.3
1.35	+ 718.2
1.40	+ 726.6
1.45	+ 734.5
1.50	+ 741.3
1.55	+ 747.8
1.60	+ 753.7
1.65	+ 758.9
1.66	+ 760.0
1.67	+ 760.9
1.68	+ 761.8
1.69	+ 762.7
1.70	+ 763.7

Tabla 18

Peso de la muestra = 28.215 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 125.40

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 239.4
0.15	- 206.4
0.30	- 166.3
0.45	- 123.2
0.60	- 72.3
0.76	+ 29.5
0.91	+ 149.5
1.05	+ 315.5
1.15	+ 559.9
1.25	+ 670.9
1.30	+ 695.6
1.40	+ 711.7
1.45	+ 725.5
1.50	+ 738.5
1.55	+ 749.0
1.60	+ 757.3
1.65	+ 773.0
1.70	+ 779.6
1.72	+ 781.5
1.73	+ 782.7
1.74	+ 783.9
1.75	+ 784.9
1.76	+ 786.9
1.77	+ 787.2
1.79	+ 789.5
1.80	+ 790.4

Tabla 19

Peso de la muestra = 28.5475 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 138.12

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 166.0
0.15	- 135.3
0.30	- 97.3
0.45	- 50.0
0.60	+ 74.2
0.70	+ 116.7
0.80	+ 169.5
0.90	+ 254.3
1.00	+ 389.9
1.10	+ 609.5
1.20	+ 701.9
1.30	+ 738.3
1.35	+ 751.3
1.40	+ 762.9
1.45	+ 772.4
1.50	+ 779.6
1.55	+ 787.7
1.60	+ 793.9
1.65	+ 800.0
1.70	+ 805.5
1.71	+ 806.3
1.72	+ 807.2
1.73	+ 808.1
1.74	+ 809.0
1.75	+ 810.0

pH inicial = 7.603

pH final = 1.79

Tabla 20

Peso de la muestra = 29.2375 gr
 Cl $^{\circ}/_{oo}$ = 155.70

Volumen de HCl (ml)	Potencial (mv)
0.00	- 137.9
0.15	- 113.0
0.30	- 85.0
0.45	- 52.0
0.60	- 7.5
0.75	+ 63.3
0.90	+ 149.5
1.05	+ 219.5
1.15	+ 294.3
1.25	+ 410.5
1.35	+ 597.7
1.45	+ 703.9
1.55	+ 748.9
1.60	+ 774.8
1.70	+ 785.2
1.75	+ 795.1
1.80	+ 803.3
1.85	+ 809.9
1.90	+ 816.4
1.95	+ 822.6
1.96	+ 823.6
1.97	+ 824.3
1.98	+ 825.6
2.00	+ 827.5
2.01	+ 828.6
2.02	+ 829.5
2.03	+ 830.5
2.04	+ 831.4
2.05	+ 832.5

pH inicial = 7.434

pH final = 1.66