

03083

1
2 ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS
PROFESIONAL Y DE POSGRADO.

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

BORATOS Y IONES MAS ABUNDANTES EN AGUAS HIPERSALINAS DE GUERRERO NEGRO, B.C.S., MEXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
DEL MAR (OCEANOGRAFIA QUIMICA).

P R E S E N T A

RAUL GUERRERO GODINEZ

MEXICO, D.F.

1990.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO.

	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Modelo de Interacción Especifica	7
2.2 Modelo del Par Iónico	8
2.3 Modelo del Agrupamiento (Cluster)	10
2.4 Constituyentes del Agua de Mar	12
2.5 Fisicoquímica del Agua Marina	15
2.6 Densidad del Agua de Mar	18
3. Descripción del Area de Estudio	21
4. Material y Métodos	26
4.1 Colecta de Muestras de Agua	26
4.2 Determinaciones Analíticas	27
4.2.1 Clorinidad	27
4.2.2 Sulfatos	27
4.2.3 Bromuros	28
4.2.4 Sodio	28
4.2.5 Potasio	29
4.2.6 Calcio	30
4.2.7 Magnesio	30
4.2.8 Bicarbonatos	30
4.2.9 Boratos	32

4.2.10	Cloruros	32
4.2.11	Especiación	32
4.2.12	Coefficientes de Actividad	33
5.	Resultados y Discusión	34
5.1	Relaciones [e:Cl(o/oo)]	37
5.2	Relaciones [e:K(o/oo)]	47
5.3	Densidad	51
5.4	Especiación	52
6.	Conclusiones	59
7.	Literatura Citada	62
8.	Agradecimientos	71

1. INTRODUCCION.

El incremento en la salinidad y en la fuerza iónica provoca un cambio muy importante en la interacción de los iones disueltos y sus actividades, que recientemente han recibido atención por parte de algunos grupos de investigación; sin embargo, los trabajos hasta ahora realizados son insuficientes, por lo que el estudio de la química de lagunas hipersalinas constituye un amplio campo para futuras investigaciones.

La mayor parte de los estudios realizados sobre la química de las lagunas costeras se ha avocado a la dinámica de los nutrientes, la materia orgánica, la productividad primaria y a sus implicaciones ecológicas; sin embargo, para poder describir los procesos químicos que se desarrollan en estos ambientes, es necesario tomar en consideración los aspectos físicos que actúan sobre el sistema.

Por ejemplo, en lagunas hipersalinas, el proceso de evaporación conlleva grandes cambios en la composición química derivados de la elevación en la fuerza iónica, tales como la precipitación de minerales compuestos por iones mayores y menores del agua de mar. *Borchert (1965)* ha trabajado sobre la formación de minerales en en aguas salinas.

Podemos observar que para que precipite la halita (NaCl) se requiere evaporar cerca del 90.5 % del volumen original de agua. Esas condiciones se dan en lugares muy particulares, tales como ciertas salinas "naturales" (Laguna de Apozahuilco, Guerrero, Méx. y Guerrero Negro, B.C.S., Méx.) que son áreas con una tasa de evaporación elevada y que de alguna forma quedan aisladas del mar, permitiendo así la casi total evaporación de su contenido de agua.

Tal proceso de evaporación ha sido observado por *Copeland* (1967) en la Laguna Madre (Tamaulipas, Méx.) donde la salinidad llega hasta 300 que es suficiente para la precipitación de calcita (aragonita), yeso, halita, kieserita y bischofita (Tabla 1).

Los cambios en la composición química producidos por la evaporación, producen condiciones hipertónicas en los organismos, por incremento en la salinidad, por disminución en alcalinidad, por precipitación de CO_3^{2-} y $\text{B}(\text{OH})_3$, y por disminución en la solubilidad por efectos de la concentración.

DENSIDAD	VOLUMEN	CaCO_3 calcita	CaSO_4 yeso	NaCl halita	MgSO_4 kieserita	MgCl_2 bischofita
	litros	g/Kg	g/Kg	g/Kg	g/Kg	g/Kg
1.026	1.000					
1.050	0.533	0.0642				
1.126	0.190	0.0530	0.5600			
1.202	0.112		0.9060			
1.2014	0.095		0.0508	3.2614	0.0040	0.0078
1.221	0.064		0.1476	9.6500	0.0130	0.0356
1.236	0.039		0.0700	7.8960	0.0262	0.0434
1.257	0.030		0.0144	2.6240	0.0174	0.0150
1.278	0.023			2.2720	0.0254	0.0240
1.307	0.0162			1.4040	0.5382	0.0274
<hr/>						
Depósito total						
	de sales	0.1172	1.7488	27.1074	0.6242	0.1532

Tabla 1. Precipitación de sales durante la evaporación de agua de mar en cuencas aisladas (*Borchert, 1965*).

Con base en lo anteriormente expuesto, y con el objeto de describir el comportamiento fisicoquímico del sistema productor de sal común en Guerrero Negro, B.C.S., y efectuar algunas generalizaciones sobre la química del agua de mar cuando ésta se torna hipersalina, se colectaron muestras de agua de los vasos de concentración y cristalización de las salinas de Guerrero Negro y de la Laguna Ojo de Liebre, para su análisis fisicoquímico.

A las muestras colectadas se les determinó composición iónica, clorinidad, salinidad verdadera, composición química, densidad, especiación, grado de evaporación, razón de evaporación, alcalinidad total y cálculo de CaCO_3 precipitado.

Debido a la constancia en las proporciones relativas de los iones principales se hacen análisis tomando como base a la clorinidad y a la "potasidad". Se propone al potasio como el componente conservativo a través del cual se determinan indirectamente algunas de las propiedades fisicoquímicas de salmueras.

Los resultados obtenidos se comparan con otros trabajos efectuados en agua de mar evaporada con la finalidad de contribuir al establecimiento de un modelo de referencia que permita auxiliar a predecir los cambios fisicoquímicos que se suceden en aguas hipersalinas.

2. ANTECEDENTES.

El cambio isotérmico para cualquier sustancia está dado por:

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1)$$

Donde a_1 es la actividad de la sustancia en el estado 1. Por definición el estado 1 es el estándar, donde: $a_1 = a^\circ = 1.00$ atm., entonces:

$$G - G^\circ = nRT \ln a \quad (2)$$

Si "a" está expresada en atmósferas, $a = P$. De modo que,

$$a = f \quad (3)$$

Donde f es la fugacidad:

$$f = \gamma P \quad (4)$$

El coeficiente de actividad γ , corrige el comportamiento no ideal del gas. El estado estándar es ahora $f^\circ = 1$ (y no como $P^\circ = 1$). En las mezclas de gases, γ tiene el mismo valor que tendría el gas puro a las mismas condiciones.

Para una fase condensada en condiciones isotérmicas:

$$\ln a = \frac{1}{RT} \int_{1 \text{ atm}}^P \bar{V} dP \quad (5)$$

Como el volumen molar es esencialmente una constante y mucho menor que RT , $\ln a$ es pequeño y usualmente se toma $a = 1$ para

procesos que implican cambios moderados de presión.

En el caso de las soluciones electrolíticas, para un soluto que en solución sufre ionización o disociación, según la reacción:



La actividad media a_{\pm} está dada por:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} C_{\pm} \quad (7)$$

Donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad media y C_{\pm} es la concentración molar iónica media. Ahora el estado estándar está constituido por una solución 1M.

En términos de las actividades iónicas individuales a^+ y a^- , molaridades C^+ y C^- y coeficientes de actividad γ^+ y γ^- ,

$$a_{\pm} = (a^+ a^-)^{1/v} \quad (8)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma^+ \gamma^-)^{1/v} \quad (9)$$

$$C_{\pm} = (C^+ C^-)^{1/v} \quad (10)$$

Para expresar las concentraciones de electrolito en fracción molar (X) o molalidad (m), se puede reescribir: $a_{\pm} = \gamma_{\pm} X$ y, $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m$. De aquí que:

$$\gamma_X = \gamma_{\pm} \left[\frac{d(\text{solución}) - M(\text{soluto})C + M(\text{solvente})C_v}{d(\text{solvente})} \right] \quad (11)$$

$$\gamma_m = \gamma_{\pm} \left[\frac{C}{d(\text{solvente})} m 10^{-3} \right] \quad (12)$$

Donde d es la densidad en (kg.l^{-1}), M es el peso molecular en (g.mol^{-1}) y C es la molaridad (mol.l^{-1}).

El cálculo del coeficiente de actividad media se puede realizar mediante la teoría de *Debye-Hückel*:

$$-\ln \gamma_{\pm} (MX) = AZM^2 B Z_{\pm} I^{1/2} / (1 + Ba^{\circ} I^{1/2}) \quad (13)$$

Donde la fuerza iónica está dada por:

$$I = 1/2 \sum_i^{\text{ionico}} C_i Z_i^2 \quad (14)$$

Donde Z_i es el valor absoluto de la valencia del ión y la suma se hace para todos los iones en la solución.

Con el objeto de explicar los efectos que tiene el agua de mar como una solución polielectrolítica, es decir, cómo cualquier electrolito de dicha solución, afecta a una reacción iónica:



Donde la actividad termodinámica de un soluto "i" está determinada por:

$$a_i = [i]_T \gamma_T (i) \quad (16)$$

Donde T se refiere a las concentraciones totales.

Para comprender el comportamiento no ideal de los electrolitos, como es el caso de soluciones concentradas tales como el agua de mar, se han desarrollado tres modelos: a) El Modelo de Interacción Específica, b) El Modelo del Par Iónico y, c) El Modelo del Agrupamiento (Cluster).

Tomando como base la teoría de *Debye-Hückel* antes descrita, que considera la fuerza iónica y la carga de los electrolitos para calcular los coeficientes de actividad media en sistemas no ideales (ecuación 13), pero que no toma en consideración la composición química.

A y B son constantes relacionadas con la constante dieléctrica del agua pura y la temperatura ($A = 0.509$, $B = 0.329$ a 25°C), Z_M y Z_X son los cambios electrostáticos sobre el catión M y el anión X. a° es un parámetro relacionado con el tamaño del ión.

Las desviaciones de la ley limitativa de *Debye-Hückel* se atribuyen a efectos no coulómicos.

2.1 MODELO DE INTERACCION ESPECIFICA.

Este modelo desarrollado por *Guggenheim* (1935) toma como base la siguiente ecuación:

$$-\log \gamma^{\pm} (MX) = \log \gamma (\text{elect}) + \nu \beta_{MX}^m \quad (17)$$

donde $\log \gamma (\text{elect})$ está dada por la ecuación (13) con $Ba^\circ = 1.0$; $\nu = (2\nu_M/\nu_X) / (\nu_M + \nu_X)$, (ν_i es el número de especies i), β_{MX} es constante, y m es la molalidad.

Para estimar los coeficientes de actividad total con este modelo se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\log \gamma_T (MX) = \log \gamma (\text{elec}) + (\nu_M/\nu) \sum_M \beta_{MX} [X]_T + (\nu_X/\nu) \sum_M \beta_{MX} [M]_T \quad (18)$$

$$\log \gamma_T (M) = (Z_M/Z_X) \log \gamma (\text{elec}) + \sum_M \beta_{MX} [X]_T \quad (19)$$

$$\log \gamma_{\pm}(X) = (Z_M / Z_X) \log \gamma(\text{elec}) + \sum_M \beta_{MX} [M]_{\pm} \quad (20)$$

Los valores de γ_{\pm} estimados utilizando este modelo, son similares a aquellos medidos por algunos autores (Pitzer, 1973; Pitzer y Mayorga, 1973; Pitzer, 1974; Pitzer y Kim, 1974; Hershey y Millero, 1974; Millero y Schreiber, 1982).

2.2 MODELO DEL PAR IONICO.

Este modelo desarrollado por Bjerrum (1926) es el de mayor aceptación para tratar con las desviaciones de la teoría de Debye-Hückel ocasionadas por la concentración de electrolitos.

El modelo considera que las interacciones electrostáticas pueden representarse por la formación de pares iónicos:



Cuya constante de disociación es:

$$K_a = a_{MX^{\circ}} / a_X a_M = ([MX^{\circ}] / [M^+][X^-]) (\gamma_{MX^{\circ}} \gamma_M \gamma_X) \quad (22)$$

En su concepción original, el modelo trata al disolvente como un continuo, sin embargo, se pueden distinguir cuatro clases de pares iónicos estructurales.

1) Pares Iónicos Complejos. Se refiere a la formación de pares iónicos a través de enlaces covalentes.

2) Pares Iónicos en Contacto. Cuando los iones están en contacto y enlazados electrostáticamente por enlaces no covalentes.

3) Solvente Par Iónico Compartido. Los iones están separados por una sola molécula de agua, pero unidos electrostáticamente.

4) Solvente Par Iónico Separado. Los iones están separados por más de una molécula de agua pero unidos electrostáticamente.

Suponiendo que:

$$a_M = [M^+]_F \gamma_F(M^+) \quad (23)$$

donde $[M^+]_F$ es la concentración del metal libre, y $\gamma_F(M^+)$ es el coeficiente de actividad del ión libre.

Combinando la ecuación (16) con la (23), se tiene:

$$\gamma_T(M^+) = ([M^+]_F / [M^+]_T) \gamma_F(M^+) \quad (24)$$

$$\gamma_T(X^-) = ([X^-]_F / [X^-]_T) \gamma_F(X^-) \quad (25)$$

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

$$[M^+]_F / [M^+]_T = 1 / (1 + \sum_A K_A^* (i) [X^-]_F) \quad (26)$$

$$[X^-]_F / [X^-]_T = 1 / (1 + \sum_A K_A^* (i) [M^+]_F) \quad (27)$$

Donde K_A^* es la constante de disociación estequiométrica:

$$K_A^* = K_A (\gamma_M \gamma_X / \gamma_{MX^0}) = [MX^0] / [M^+]_F [X^-]_F \quad (28)$$

La K_A^* puede ser determinada en un medio iónico o estimada con K_A a dilución infinita, pudiendo de una u otra forma encontrar valores razonables para determinar γ_T y un medio iónico no reactivo.

Los valores de γ_T determinados con este modelo para los iones principales del agua de mar, son similares tanto, a los calculados con el modelo de interacción específica como a los determinados experimentalmente.

La aplicación de este modelo requiere la consideración de la existencia de algunos pares iónicos en la solución. Dicha especiación se calcula de la siguiente forma:

$$[MX_i] / [M^+]_T = K_A^* (i) [X_i^-]_F / (1 + \sum K_A^* (i) [X_i^-]_F) \quad (29)$$

$$[MX_i] / [X^-]_T = K_A^* (i) [M_i^+]_F / (1 + \sum K_A^* (i) [M_i^+]_F) \quad (30)$$

Efectuando los cálculos con estas ecuaciones, se puede notar que la mayoría de los cationes en el agua de mar se encuentran como ión libre, y que la mayor parte de los pares iónicos de los cationes se encuentran como SO_4^+ .

En el caso de los aniones en el agua de mar, prácticamente el 50% de los sulfatos, bicarbonatos y boratos están complejados con sodio y magnesio. Mas del 90% de los carbonatos están complejados con calcio y magnesio. El fluoruro y OH^- forman pares iónicos preferentemente con magnesio.

2.3 MODELO DEL AGRUPAMIENTO (CLUSTER).

Friedman (1972) en su teoría de aglomeración no separa las

interacciones no-eléctricas y eléctricas y considera toda posible interacción (++, --, +-).

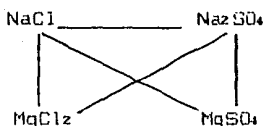
En el caso de los principales solutos del agua de mar (NaCl y MgSO₄) se deben considerar las siguientes interacciones:

INTERACCIONES

TIPOS POSIBLES

+	+	Na-Na, Mg-Mg, Na-Mg
-	-	Cl-Cl, SO ₄ -SO ₄ , Cl-SO ₄
+	-	Na-Cl, Mg-SO ₄ , Mg-Cl, Na-SO ₄

estas interacciones se pueden representar por medio del siguiente diagrama:



Estudiando las mezclas a lo largo de los lados de este diagrama, se puede obtener alguna información acerca de las interacciones (+ +) y (- -); estudiando las sales individuales y la suma alrededor de los lados del diagrama (MgSO₄ = MgCl₂ + Na₂SO₄ - 2NaCl), se pueden entender las interacciones (++) . Las mezclas cruzadas representan las mezclas simples de solutos del agua de mar. Los coeficientes de actividad de un electrolito están dados por:

$$\text{Log } \gamma_T (MX) = \text{log } \gamma^\circ (MX) + \sum \text{términos } (+ -) + \sum \text{términos } (- -) \quad (31)$$

Para el NaCl en el agua de mar:

$$(+ +) = (\text{Na-Mg}) + (\text{Na-K}) + (\text{Na-Ca}) + \dots \quad (32)$$

$$(- -) = (\text{Cl-SO}_4) + (\text{Cl-HCO}_3) + (\text{Cl-Br}) + \dots \quad (33)$$

donde los términos entre paréntesis están en peso, de acuerdo a la composición de la mezcla.

Wood y Reilly (1970), han aplicado la teoría de cluster para los componentes mayores y algunos menores del agua de mar.

Sus resultados concuerdan perfectamente con los valores obtenidos usando los modelos de interacción específica y del par iónico, lo que era de esperarse ya que los términos de interacción (+ +) y (- -) son pequeños para energías libres de mezcla.

2.4 CONSTITUYENTES DEL AGUA DE MAR.

Aún cuando el agua de mar contiene prácticamente todas las sales inorgánicas conocidas e infinidad de productos orgánicos, es relativamente fácil desarrollar estudios acerca de las interacciones en esta solución multicomponente, ya que solo un número muy pequeño de elementos y compuestos, llamados componentes mayores, constituyen en 99.7 % de la salinidad, que además se presentan conservando el principio de proporcionalidad relativa; tales componentes son: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Br^- , Sr^{2+} , F^- y H_2BO_3 (sin disociar).

Otra parte importante de la composición del agua de mar, que queda comprendida en el 0.3 % restante, está formada por los

componentes menores, con una concentración que no excede a 1 ppm, y no precisamente conservan una proporcionalidad constante, sino que presentan variaciones espacio-temporales, principalmente en lagunas costeras y estuarios, cuya concentración depende de la época del año, de la composición de la carga de los ríos, del aporte eólico, etc.; tales componentes básicamente están constituidos por: Al, As, Ba, Cu, Au, I, Fe, Mn, N, O, P y Si (como SiO₂).

Los cambios fácilmente observables en la concentración de muchos de los elementos traza o de sus compuestos, varía considerablemente de lugar en lugar y diferentes profundidades y distintas estaciones del año. Entre los dos extremos de constituyentes mayores y traza, el agua de mar contiene sustancias generalmente designadas como constituyentes menores, algunos de los cuales muestran una relación constante con la clorinidad (Gast y Thompson, 1958).

Debido a que los componentes mayores del agua de mar guardan el principio de composición relativa independientemente del grado de salinidad de ésta (hasta ciertos límites), es teóricamente posible calcular indirectamente la salinidad o la concentración de cualquier otro componente mayor conociendo la concentración de uno de ellos cualquiera.

Debido a su constancia relativa en aguas provenientes del océano mundial y a la facilidad técnica para su valoración, tradicionalmente se ha venido utilizando al cloro. La determinación de cloro se hace a través de una titulación con AgNO₃, sin embargo, también son cuantificados el Br⁻ y el I⁻, motivo por el cual se acuñó el término *clorinidad* (Cl ‰).

Por definición, la clorinidad es la cantidad en gramos de plata necesaria para precipitar los halógenos presentes en

328.5233 g de agua de mar.

Diversos autores (Lyman y Fleming, 1940; Culkin, 1965; Riley y Chester, 1971; Borchert, 1965; Riley y Skirrow, 1975; Vázquez, 1983, etc.) han reportado datos sobre la composición del agua de mar, incluyendo a los componentes mayores tales como Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Sr^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- , Br^- , F^- y $\text{B}(\text{OH})_3$.

Borchert (1965), reporta sobre la composición del agua de mar y de sales minerales, y la precipitación de sales en aguas epicontinentales.

Es importante hacer notar que en algunos trabajos se reporta a la alcalinidad como si ésta estuviera compuesta únicamente por HCO_3^- ; Esto es relativamente cierto, se toma en consideración que a un $\text{pH} = 8$ y a 25°C , la alcalinidad de carbonatos está constituida en un 91% por HCO_3^- y en un 9% por CO_3^{--} (Edmon, 1970).

La forma principal del boro al $\text{pH} (\cong 8.2)$ del agua de mar es como ácido, el cual se encuentra en un 20% hidrolizado [$\text{B}(\text{OH})_4^-$]. Sin embargo, usualmente, para fines prácticos, se le considera un 100% en la forma $\text{B}(\text{OH})_3$ (sin hidrolizar); tal consideración sin lugar a dudas tiene algunos efectos sobre los cálculos que con este compuesto se hagan en lo que contribución a la fuerza iónica se refiere.

Como existen dificultades para la determinación analítica del sodio, normalmente se calcula por diferencia entre equivalentes de aniones y cationes. Para este trabajo se había determinado el Na^+ por medio de absorción atómica, sin embargo, los resultados obtenidos diferían mucho de lo reportado por otros autores por lo que para fines prácticos se decidió calcularlo por diferencia de equivalentes.

2.5 FISICOQUIMICA DEL AGUA MARINA.

Millero (1974), examina los métodos utilizados para el estudio de las interacciones en soluciones simples y examina los métodos para predecir las propiedades y los solutos en el agua de mar.

Young (1951), desarrolla una de las generalizaciones para estudiar las soluciones formadas por diversos electrolitos. La regla de Young ha sido modificada por Wood y Reilly (1970) y Millero (1974), y está dada por:

$$\Phi = \sum_{MX} E_M E_X \phi_{MX} + E_B \phi_B \quad (34)$$

donde Φ es una propiedad molal aparente (volumen, expansibilidad, compresibilidad, capacidad calorífica, etc.); E_M = Fracción equivalente del catión M; E_X = fracción equivalente del anión X; ϕ = propiedad equivalente aparente del ácido bórico.

La extensión de la regla de Young a soluciones electrolíticas y no-electrolíticas, tales como la adición de $E_B \phi_B$ a la ecuación (34) ha resultado confiable para volúmenes molales aparentes de soluciones de ácido bórico-NaCl en un intervalo muy amplio de concentraciones (Ward y Millero, 1972).

Si dicha propiedad aparente se divide entre un término de dilución infinita (Φ°) y uno o más términos de concentración (S^o o b), se transforma en:

$$\Phi_V = \Phi_V^\circ + S^o I_V^{1/2} \quad (35)$$

$$\Phi = \Phi^{\circ} + S' I_v^{1/2} + b I_v \quad (36)$$

Φ° puede ser estimado a partir de valores de sales solubles ya que las propiedades del volúmen a dilución infinita son aditivas para los principales componentes iónicos.

Para poder aplicar la revisión de *Wood y Anderson (1966)* sobre la regla de *Young* es necesario tomar en consideración los términos dependientes de la concentración (S' y b), tales como el término teórico de *Debye-Hückel* (S) que puede ser calculado para cualquier sistema sin usar la regla de *Young*.

Las cantidades equivalentes o molales aparentes están directamente relacionadas con propiedades físicas calculadas a partir de la siguiente ecuación:

$$\Phi = (P_{\text{soln}} - P_{\text{H}_2\text{O}}) / n_T \quad (37)$$

Donde P_{soln} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ son respectivamente, la propiedad física del agua de mar y del agua pura; y n_T son las moles totales o equivalentes.

Haciendo una combinación de las ecuaciones 35, 36 y 37, y tomando en consideración que:

$$n_T \propto Cl_v \quad \text{e} \quad I_v \propto Cl_v \quad [\text{donde } Cl_v = Cl (\infty) \times d]$$

Se tiene:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + A' Cl_v + B' Cl_v^{3/2} \quad (38)$$

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + A C_1 \nu + B C_1 \nu^{3/2} + C C_1 \nu^2 \quad (39)$$

donde: A y $A' = \text{const.} \times [\text{I}]$, $B' = \text{const.} \times [S']$,

$B = \text{const.} \times [S]$, y $C = \text{const.} \times [b]$.

A y A' están relacionadas con las interacciones ión-agua y B' , B y C están relacionadas con las interacciones ión-ión, (B está relacionada con la interacción teórica ión-ión de *Debye-Hückel*).

Las propiedades físicas del agua de mar a cualquier concentración pueden considerarse de la siguiente forma:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + \Sigma \text{ interacciones ión-agua} + \Sigma \text{ interacciones ión-ión} \quad (40)$$

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

$$\Sigma \text{ interacciones ión-ión} = \text{término de Debye-Hückel} + \Sigma \text{ desviaciones para Debye-Hückel.} \quad (41)$$

2.6 DENSIDAD DEL AGUA DE MAR.

Debido a que las densidades utilizadas hasta ahora se encuentran basadas en las mediciones efectuadas por Knudsen *et al* (1901), que observan una precisión de ± 3 ppm o 3×10^{-6} g/cc, para 24 muestras de agua de mar, entre los 0 y los 30 °C y entre las 5 y las 40 ‰ de salinidad, diversos autores han desarrollado investigaciones al respecto, como Millero *et al.*, (1976) quien propone una ecuación para calcular las densidades relativas ($d-d_0$) de agua de mar estándar diluida y evaporada desde 0.5 hasta 40 ‰ y de 0 a 40 °C:

$$d-d^0 = \rho - \rho^0 = AS (\text{‰}) + BS (\text{‰})^{3/2} + CS (\text{‰})^2 \quad (42)$$

Donde A, B y C están dados en función de la temperatura.

Para convertir $(d-d^0) = (\rho - \rho^0)$ a gravedad específica (d) ó a densidad absoluta, determinaron las densidades del agua (d_0) a partir de (Chen *et al.*, 1977):

$$d^0 = 0.999840 + 6.7914 \times 10^{-5}t - 9.0894 \times 10^{-6}t^2 + 1.0171 \times 10^{-7}t^3 \\ - 1.2846 \times 10^{-9}t^4 + 1.1592 \times 10^{-11}t^5 - 5.0125 \times 10^{-14}t^6 \quad (43)$$

Esta ecuación presenta una desviación de ± 8.7 ppm a salinidades cercanas a las 35 ‰ respecto a los datos reportados por Knudsen *et al.*, (1901).

También se puede estimar la densidad a partir de la composición química:

$$\left(\sum_v d_v^0 + M_r \right) N_r = 10^3 (d^0 - d) \quad (44)$$

Donde d° es la densidad del agua pura (Keell, 1975); d es la densidad de la solución; N_r la molaridad equivalente total (o normalidad), M_r el peso equivalente promedio de los solutos de la solución y Φ_v el volumen aparente de la solución.

En la región de alta concentración este volumen parece seguir la ecuación de *Masson* (1929):

$$\Phi_v = \Phi_v^{\circ} + S'_v I_v^{1/2} \quad (45)$$

Donde: Φ_v° = volumen equivalente aparente a dilución infinita

($\Phi_v^{\circ} = \sum E_i \phi_v(i)$); S'_v es la pendiente de *Masson*, y

($S'_v = \sum E_i S_v(i)$) e I_v es la fuerza iónica molar.

La ecuación empírica de *Masson* ha probado su eficiencia en la en la representación de la dependencia de la concentración de Φ_v a altas concentraciones, sin embargo, se prefiere la ecuación de *Redlich* (Millero, 1974) basada en la ley limitativa de *Debye-Hückel* ya que produce Φ y un Φ_v° a dilución infinita más confiable.

Por otra parte, *Redlich* (Millero, 1974) propone una ecuación para la densidad considerando los principales solutos del agua de mar:

$$\Phi_v = \Phi_v^{\circ} + S_v I_v^{1/2} + b_v I_v \quad (46)$$

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

Las ecuaciones de *Masson* (45) y de *Redlich* (46) pueden ser aplicadas a salinidades elevadas, y se considerarán para aplicarse en el presente trabajo.

Es importante hacer notar que los modelos y ecuaciones precedentes tienen aplicación general para soluciones poco concentradas, y hasta ahora solamente han sido aplicadas a agua de mar hasta con salinidades de 40, con algunas excepciones (*Millero, 1974; Fernández et al., 1982; Lazar, 1983; Vázquez, 1983; Díaz de León y Serna, 1984; Magallanes, 1989; Grajeda, 1990* y *Vázquez, 1990*) que han trabajado algunos tópicos sobre el comportamiento de las salmueras.

3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO.

La Laguna Ojo de Liebre se encuentra ubicada entre los 27°35' y 27°52' de latitud norte y los 113°58' y 114°10' de longitud oeste al norte de Baja California Sur (Contreras, 1988) (Fig. 1).

De acuerdo con Carranza-Edwards et al., (1975), el área de estudio queda comprendida en la Unidad V de su clasificación de Unidades Morfo-Tectónicas de las Costas Mexicanas. La Unidad V comprende el litoral del Pacífico de la Península de Baja California y tiene una longitud aproximada de 1250 Km, se encuentra en la Vertiente Occidental Californiana limitada al este por el Sistema Californiano dentro de la provincia fisiográfica de la Llanura Costera de Baja California.

La Laguna Ojo de Liebre está comunicada con la Bahía Sebastián Vizcaíno a través de una boca de 3.7 Km de ancho y se extiende aproximadamente 40.2 km tierra adentro (Phleger, 1962). Cubre un área aproximada de 446 Km² (Fleischer, 1979), y en su interior se encuentran cuatro islas principales: Conchas, Brosas, Piedras y Chaya (Alvarado et al., 1986); los sedimentos son de arena fina, mediana, limo y arcilla (Phleger y Ewing, 1962).

El clima según el sistema de clasificación de Köppen es BWh (árido seco), cuya evaporación excede a la precipitación y con régimen de lluvias en invierno (Alvarado et al. 1986). La precipitación anual promedio es de 60 a 90 mm, y la temperatura media mensual oscila entre los 18-25 y 11-20 °C. La zona está influenciada por vientos dominantes del Noroeste durante todo el año.

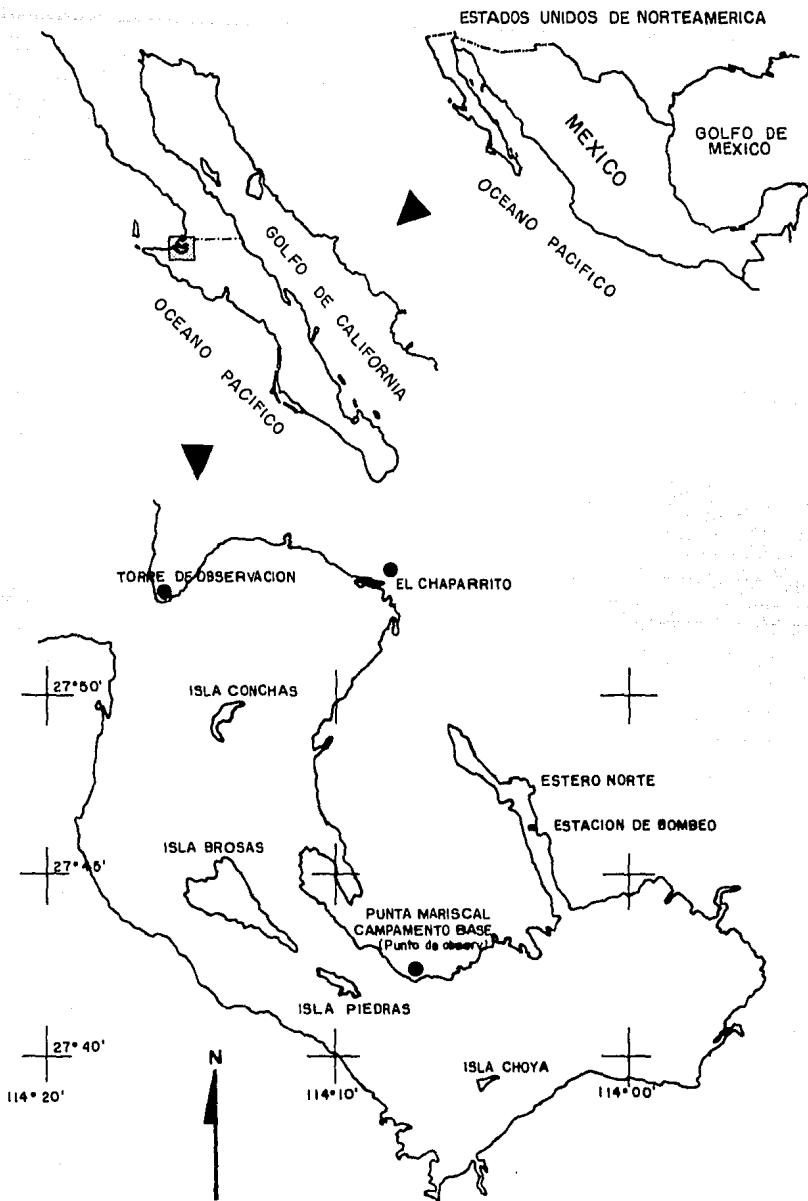


FIG. 1 AREA DE ESTUDIO.

Esta laguna está caracterizada como un ambiente hipersalino, sin aportes de agua dulce, fuerte evaporación por viento y por radiación solar. Su circulación, es por lo tanto, de tipo antiestuarina (Groen, 1967; Postma 1967).

Las mareas que son semidiurnas, alcanzan valores hasta de 2.61 m., con rangos de velocidad de corrientes mayores de 50 cm/seg (Alvarado et al. 1986).

Debido al intenso intercambio de agua entre la laguna y la zona costera adyacente, se ha formado un red de canales de circulación muy rápida por lo que difícilmente se da una estratificación de temperatura y densidad (Phleger y Ewing, 1962).

Las variaciones de temperatura y salinidad, estan por lo tanto influenciadas por las mareas, registrándose en el interior de la laguna valores de salinidad que fluctúan entre 42 y 47.

En la planicie costera adyacente a la Laguna Ojo de Liebre, B.C.S., se encuentran las salinas de Guerrero Negro, justo en el desierto de Vizcaino, a la altura del paralelo 28, con una concesión del Gobierno Mexicano de 40,000 Has., y es éste el lugar donde se colectaron las muestras de agua para el análisis fisicoquímico realizado en el presente trabajo.

La empresa National Bulk Carrier fué la primera concesionaria de la salinera, efectuando la construcción de la misma en los años 1954 a 1956. En 1957 inició la operación, con una producción inicial de 70,000 tons.

En 1973 Japón, a través de la Mitsubishi Corporation compró las acciones a la empresa norteamericana antes mencionada. A finales del mismo año, el Gobierno de México por medio del Fomento Minero

adquirió el 25% de la empresa, y en 1976 adquirió la mayoría de las acciones.

La planicie costera adyacente a la Laguna Ojo de Liebre es ideal para la producción de sales minerales por evaporación solar del agua de mar, ya que el terreno es plano y la materia prima es prácticamente transferida por gravedad, hay una gran incidencia de radiación solar y vientos permanentes del noroeste durante todo el año; la precipitación pluvial es baja y hay ausencia de ciclones.

Esta salina es considerada la más grande del mundo; En 1980 tuvo una producción de 6×10^6 ton de cloruro de sodio con una pureza del 99.7% (Quiñones, 1981).

Se producen diversos tipos de sal, en función de la época del año y de las condiciones de las salmueras. En el verano, "sal gruesa", a partir de salmueras con rango de densidad de mayor cristalización (27 - 28 °Be). Su uso principal es como regenerador de zeolitas suavizadoras de agua.

La "sal fina" se cosecha durante todo el año en salmueras de 27.5 a 28.5 °Be, rastrillando periódicamente los vasos de cristalización. Al igual que la anterior, la "sal regular" también se cosecha todo el año pero en salmueras de 26.2 a 29.5 °Be, que es usada como materia prima para producir compuestos que contengan cloro y sodio tales como NaOH, HCl, Cl₂, etc.

Finalmente, la "sal de deshielo" también se produce en cualquier época del año en salmueras que van desde 29.5 a 32.5 °Be, después de la precipitación de halita; Su uso es como antiderrapante en carreteras y aeropuertos nevados.

El proceso de obtención de la sal, propiamente dicho, se inicia en la Laguna Ojo de Liebre, la cual funciona como un primer vaso de concentración (con un área aproximada de 446 Km²) (Fleischer, 1979), debido a que el agua de mar permanece confinada en este cuerpo, a su poca profundidad, a la alta radiación solar incidente y a la constancia de los vientos del noroeste, el agua de mar sufre una evaporación que aumenta su densidad desde 3.5 hasta 4.5 °Be (19.37 a 22.87 Cl ‰).

Esta agua es transferida hacia el área de concentración en la estación de bombeo 3A por medio de diez bombas de flujo axial de 42" de diámetro de descarga (35 x 10³ gal/min, c/u). (Fig. 2a).

En el área de concentración, la salmuera se evapora hasta que se encuentra saturada en NaCl. Esta área está constituida por trece vasos interconectados por compuertas, con una superficie total de 19,627 Has. El 80% del flujo de salmuera en la zona de concentración se hace por gravedad (Quiñones, 1981).

Entre el vaso concentrador # 13 y la zona de cristalización existe un canal alimentador con una compuerta que se abre cuando la salmuera tiene 26.2 °Be y 20.5% de NaCl.

La cristalización se lleva a cabo en un área de 2,700 Has. subdividida en 49 vasos de entre 20 y 100 Has. (Fig. 2b).

La salmuera permanece en esta zona hasta que alcanza 29.5 °Be, y 13.5% de NaCl, en que es enviada a la zona de amargos. Estos vasos son cosechados una o dos veces por año dependiendo del tipo de sal que se requiera y de la cantidad de sal precipitada que contenga el vaso. Para cosechar, primero se drena el vaso hacia el inmediato superior, después se escarifica la sal con motoconformadora y se carga en camiones transportadores a la planta lavadora (Fig. 3).

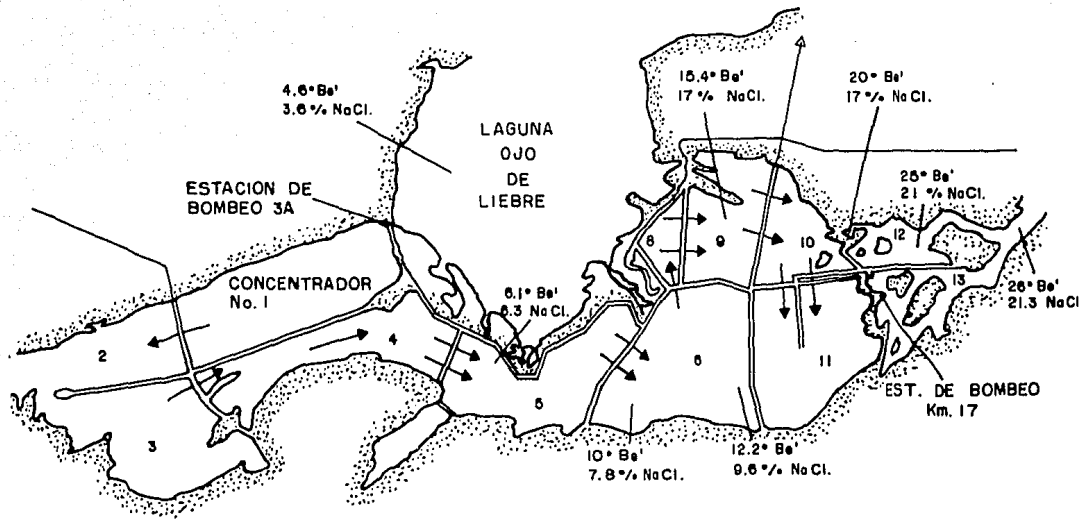


FIG. 2a VASOS DE CONCENTRACION , GUERRERO NEGRO, B.C.S.

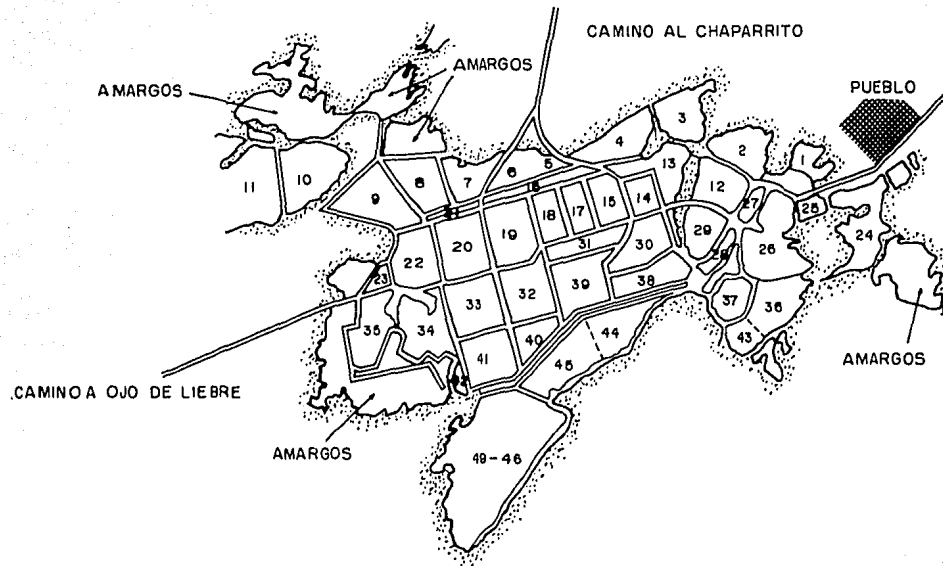


FIG. 2b VASOS DE CRISTALIZACION; GUERRERO NEGRO, B. C. S.

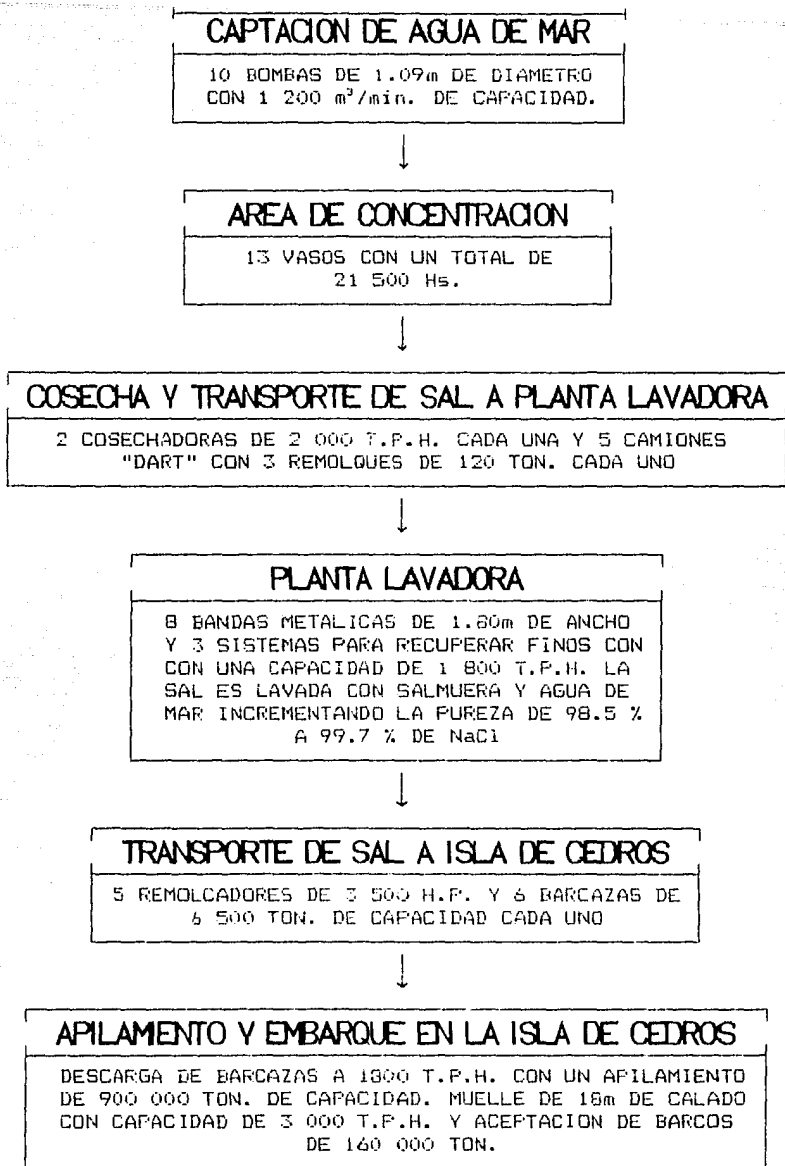


Fig 3.- Diagrama de flujo para la obtención de sal común.

En la planta lavadora, los camiones descargan en una tolva de 900 tons. de capacidad, de ahí a través de ocho bandas, la sal es lavada con salmuera y con agua de mar, elevándose su pureza desde 96.80 hasta 99.70% . Después de que la sal ha sido lavada, se apila o se carga directamente en barcazas de 6,500 tons. de capacidad para ser transportada hacia la Isla Cedros donde se carga en barcos de gran calado para su distribución al mercado internacional (Quiñones, 1981).

De los amargos, en verano, es posible extraer sales ricas en potasio como la Kainita ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) y en invierno ricas en magnesio como la Epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$; con $NaCl$ como impureza), que son materia prima para la producción de K_2SO_4 , $MgSO_4$ y Na_2SO_4 .

A estas sales, de acuerdo a su forma de producción se les llama "sales mixtas" cuyo componente principal es la Kainita, además de epsomita y halita como impureza. El proceso de producción tanto de sales mixtas como de kainita es el mismo con la diferencia de que las sales mixtas se producen durante todo el año y la kainita en los meses de verano.

Los amargos (29.5 °Be) se concentran hasta 32.5 °Be cristalizando sal de deshielo, esta salmuera a su vez es concentrada hasta 35 °Be donde selectivamente en función de la época del año, de la temperatura de la salmuera y de la composición química de la misma se producen ya sea sales mixtas o simplemente kainita (Quiñones, 1981).

4. MATERIAL Y METODOS.

4.1 COLECTA DE MUESTRAS DE AGUA.

Con el objeto de obtener muestras de agua cuya salinidad aumentara lo más homogéneamente posible, se hicieron visitas a las instalaciones de la salinera, y se determinó con aereómetro la concentración de sales en °Be. De este modo, se efectuaron colectas en el mes de agosto y noviembre de 1989. Se colectaron muestras de agua superficial que se almacenaron en frascos de plástico para su análisis en el laboratorio. La muestra No.1, proviene directamente de la Laguna Ojo de Liebre (Fig. 1), que es la fuente de materia prima al proceso de obtención comercial de sal en Guerrero Negro, y que por lo tanto sirvió como referencia del agua original.

Las muestras fueron colectadas de la siguiente forma:

MUESTRA	VASO	SALINIDAD (°Be)
2	A4 (1)	7.0 - 7.5
3	A7 (1)	11.0 - 11.5
4	A9 (1)	15.0 - 15.5
5	A10 (1)	10.9 - 19.5
6	A12 (1)	23.0 - 23.5
7	V17 (2)	27.0 - 27.5
8	V33 (2)	29.0 (AMARGOS)

(1) EVAPORACION

(2) CRISTALIZACION

4.2 DETERMINACIONES ANALITICAS.

4.2.1 CLORINIDAD.

La clorinidad se determinó a través de una titulación con solución valorada de AgNO_3 (Grasshoff, 1983), usando como indicador dicromato de potasio. Dado que las muestras tienen una salinidad muy elevada, se diluyeron en volumen para poder proceder a su valoración (Fernández et al., 1982; Vázquez, 1983).

El AgNO_3 se valoró contra agua de mar estándar de Copenhague y con una solución patrón de NaCl . La determinación de clorinidad así efectuada es válida para clorinidades entre 2 y 22 ‰ y tiene una precisión entre 0.027 y 0.055 ‰ de clorinidad según *Standard Methods*, (1985).

Una vez determinada la salinidad, las muestras se diluyeron hasta aproximadamente 35 ‰ con el objeto de omitir errores analíticos provocados por la fuerza iónica y efecto del ión común. Los resultados obtenidos fueron multiplicados por el factor de dilución correspondiente.

4.2.2 SULFATOS.

Los sulfatos se precipitan en solución ácida (HCl) como BaSO_4 por la adición de BaCl_2 . La precipitación se lleva a cabo cerca del punto de ebullición; después de un periodo de digestión el precipitado se filtra y se lava con agua hasta que está libre de cloruros. Se calcina y se pesa como BaSO_4 .

Precisión y Exactitud. Una muestra sintética conteniendo 3.1 mg

K/1, 108 mg Ca/1, 82 mg Mg/1, 19.9 mg Na/1, 241 mg Cl/1, 0.25 mg NO_2^- -N/1, 1.1 mg NO_3^- -N/1, 259 mg SO_4^{2-} /1 y 42.5 mg de Alcalinidad Total/1 (por NaHCO_3) se analizó previamente en 32 laboratorios por el método gravimétrico, con una desviación estándar relativa de 4.7% y un error relativo de 1.95 según *Standard Methods*, (1985), y la precisión queda determinada por la solubilidad del BaSO_4 (0.00022 g/100 ml en agua fría) (*Handbook of Chem. and Phys.*, 1982).

4.2.3 BROMUROS.

El ión bromuro se determinó por oxidación a bromato por medio de una solución de hipoclorito amortiguado a $\text{pH} = 6$ con Na_2HPO_4 . Después de la reducción el exceso de hipoclorito es neutralizado con hipoclorito de sodio, y la muestra tratada con yoduro de potasio y ácido sulfúrico. El ión I^- liberado, y proporcional a la concentración de Bromo original en la muestra, es titulado con una solución estándar de tiosulfato.

Este método es el más satisfactorio disponible para la determinación de bromuro en agua de mar. El punto final de la titulación puede ser detectado con ± 0.001 ml de tiosulfato 0.002 N. La precisión está 0.06058 ± 0.00017 g/Kg que corresponde a un coeficiente de variación de 0.15% según Morris y Riley, (1966).

4.2.4 SODIO.

El sodio se determinó por diferencia entre equivalentes de aniones y cationes en cada muestra (Fernández et al., 1982; Vázquez, 1983; Millero et al., 1979; Díaz de León y Serna, 1984 y Vázquez et al., 1990).

Las determinaciones de Potasio, Calcio y Magnesio, se efectuaron por absorción atómica. Para la cuantificación, se seleccionan al menos tres concentraciones de cada solución estándar dentro del rango esperado. Para calibrar calcio y magnesio se mezclan 100 ml del estándar elegido con 10 ml de una solución de lantano al 5%.

Se prepara una curva de calibración de absorbancia del estándar vs concentración del metal. Las curvas de calibración para calcio y magnesio deben tomar en consideración la dilución efectuada al agregar la solución de lantano. Los estándares son revisados periódicamente al inicio y al final de cada grupo de muestras.

Para analizar las muestras, se enjuaga el nebulizador aspirando agua conteniendo 1.5 ml de HNO₃ concentrado/l, el cual se atomiza y se ajusta el aparato a cero.

Para determinar calcio y magnesio se mezclan 100 ml de muestra con 10 ml de solución de lantano antes de atomizar. Se analizan estándares al principio y al final de cada corrida. La estabilidad de la línea base del instrumento, se verificó entre cada muestra mediante un blanco, y la concentración del metal se determinó a partir de la curva de calibración.

4.2.5 POTASIO.

La valoración de potasio se efectuó por absorción atómica en un Espectrofotómetro Perkin Elmer 5000. A partir de una solución de 1000 ppm de KCl se preparó una curva estándar. Tanto la muestra como la curva estándar se leyeron a una $\lambda = 404.4 \text{ nm}$.

El límite de detección del método utilizado es de 0.005 mg/l,

con una sensibilidad de 0.04 mg/l y un rango óptimo de concentración entre 0.1 - 2 mg/l según *Standard Methods*, (1985).

4.2.6 CALCIO.

El calcio se cuantificó por absorción atómica en el mismo equipo. La solución patrón fué de 1000 ppm Ca, a partir de la cual se preparó una curva estándar. La curva estándar y las muestras se leyeron a $\lambda = 422.7$ nm.

El límite de detección del método utilizado fué de 0.003 mg/l, con una sensibilidad de 0.08 mg/l y un rango óptimo de concentración entre 0.2 - 20 mg/l según *Standard Methods*, (1985).

4.2.7 MAGNESIO.

El magnesio se cuantificó por absorción atómica en el mismo equipo. La solución patrón fué de 1000 ppm de Mg, a partir de la cual se preparó una curva estándar. La curva estándar y las muestras se leyeron a $\lambda = 202.6$ nm.

El límite de detección del método es de 0.0005 mg/l, con una sensibilidad de 0.007 mg/l y un rango óptimo de concentración entre 0.02 - 2 mg/l según *Standard Methods*, (1985).

4.2.8 BICARBONATOS.

Los bicarbonatos se determinaron indirectamente a través de la alcalinidad, considerando que únicamente está constituida por HCO_3^- (Fernández et al., 1982; Millero et al., 1979; Vázquez,

1983; Vázquez et al., 1990). Esto conlleva un error, ya que a $\text{pH} \cong 8.10$, el 90-95 % de las especies de carbonatos en el agua de mar está constituida por HCO_3^- (Stum y Morgan, 1970).

El método del manitol para la determinación de Boratos, tiene la ventaja de determinar simultáneamente la alcalinidad. Se puede obtener una precisión elevada en la determinación, si se lleva a cabo con un registro continuo del pH , efectuando las titulaciones en una atmósfera de nitrógeno libre de CO_2 y manteniendo un control apropiado de la temperatura de la solución estándar de NaOH (libre de Carbonatos) que no varíe en $\pm 2.0^\circ\text{C}$.

Para la determinación se dispone de 100 ml de muestra a los que se agregan 5 ml de solución estándar de HCl . Se reflujan durante cinco minutos para expeler el CO_2 formado, se enfría al chorro de agua.

La muestra así tratada se neutraliza hasta $\text{pH} = 7$ con NaOH (libre de carbonatos), en una atmósfera de nitrógeno libre de CO_2 . El volumen de NaOH gastado se utiliza para calcular la alcalinidad en meq/litro, que después se transforma en concentración de HCO_3^- .

Una vez concluida la determinación de la alcalinidad, se adicionan a la muestra 7 g de manitol y se titula nuevamente a $\text{pH} = 7$ con la misma NaOH . El manitol reacciona con los boratos para producir un ácido fuerte, manitobórico, que es el que en realidad se está titulando. La disminución en el pH al agregar el manitol es equivalente a la concentración de boratos en la muestra.

El método utilizado proporciona una precisión mayor de 0.001 mg-at-B-boratos/litro de agua de mar, lo que permite una precisión de la relación Boratos/Clorinidad de ± 0.00005 según Gast y Thompson. (1958).

4.2.9 BORATOS.

Con el mismo método de *Gast y Thompson (1958)* se determinaron los boratos. Una vez concluida la cuantificación de la alcalinidad en la misma la muestra a $\text{pH}=7$, se agrega manitol para formar ácido manitobórico, con lo cual disminuye el pH de la solución en forma estequiométrica a la concentración de boratos. Se titula hasta $\text{pH} = 7$ con NaOH valorada.

4.2.10 CLORUROS.

Los cloruros se determinaron por titulación potenciométrica con una solución de AgNO_3 con un sistema de electrodos de vidrio y cloruro-plata-plata.

Durante la titulación se utilizó un Potenciómetro Orión 701-A para registrar el cambio de potencial. El punto final de la titulación se registra como un gran cambio de potencial que ocurre al agregar el mismo incremento de solución de AgNO_3 ; sin embargo, es preferible elaborar una curva de titulación de volumen de AgNO_3 agregado vs cambio en mV/ml de AgNO_3 .

En ausencia de interferencias, la precisión y exactitud del método se estima en cerca de 0.12 mg a 5 mg Cl^- , o 2.5% de la cantidad presente según *Standard Methods, (1985)*.

4.2.11 ESPECIACION.

La especiación de los diferentes iones en aguas naturales se determina aprovechando la dependencia de K_A^* de la fuerza iónica

(I), a través de una ecuación de la forma:

$$\ln KA^* = \ln KA + ZA^2f^Y + I BA^* + fBA^* + I^2 CA \quad (47)$$

donde: $ZA^2 = ZM^2 + ZX^2 - ZMX^2$ [M y X son iones libres.]

$BA^* = BM^* + BX^* - B^*MX$ [MX es el par iónico.]

$CA = CM + CX - CMX$

Tomando como base lo anterior, y utilizando un programa básico facilitado por el Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez del ICMYL de la UNAM, se calculó la especiación de los iones más abundantes determinados en este trabajo.

4.2.12 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

El cálculo de los coeficientes de actividad para los mismos iones se hizo utilizando la ecuación de Pitzer (1973):

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 f + I B_i^* + B_i^* f + I^2 C_i \quad (48)$$

Esta ecuación describe la dependencia de las γ_i de la fuerza iónica (f y f^Y), y donde B_i^* , B_i^* y C_i son los parámetros determinados a partir de los coeficientes de Pitzer y Mayorga (1973).

5. RESULTADOS Y DISCUSION.

A las muestras de agua colectadas en la Laguna Ojo de Liebre, y en los vasos de concentraci3n y cristalizaci3n de las salinas de Guerrero Negro, B.C.S. se les determin3 la composici3n i3nica [incluyendo B(OH)₃] (Tabla 2).

La composici3n quimica promedio de las muestras de Guerrero Negro est3 formada principalmente por 76.37% de Na⁺ de cationes y 85.09% de Cl⁻ de aniones, comparativamente con el agua de mar (Kester et al., 1967) que tiene 79.79% de Na⁺ y 90.15% de Cl⁻, y a diferencia de salmueras del mar muerto (Krumgalz y Millero, 1982) donde el mayor porcentaje de cationes est3 formado por 56.66 de Mg⁺⁺ y 98.86% de Cl⁻ y de la Fosa de Orca (Millero et al., 1979) con 96.35 de Na⁺ y 98.12% de Cl⁻.

La composici3n quimica de las muestras de Guerrero Negro es pr3cticamente id3ntica a las salmueras de Minamidaito-jima (Tamotsu et al., 1988). El comportamiento de K⁺ y Ca⁺⁺ es id3ntico en ambas salmueras, mientras que magnesio y sulfatos para Guerrero Negro sufren un aumento muy marcado a clorinidades de 177.75 o/oo, en Minamidaito-jima el aumento es siempre gradual. Los dem3s componentes varian en la misma forma.

La concentraci3n de calcio encontrada para Guerrero Negro es m3s parecida a la encontrada para el Mar Rojo (Millero et al., 1982; Brewer et al., 1965), debido a que ambas salmueras est3n formadas a altas temperaturas, lo que puede alterar la composici3n por adsorci3n, desorci3n y procesos de solubilizaci3n (Craig, 1966), a diferencia de la Depresi3n de Orca (Millero et al., 1979) donde sus aguas aparentemente est3n compuestas por la disoluci3n de una evaporita en el agua de mar.

**TABLA 2. ANALISIS DE MUESTRAS DE LA SALINERA EN GUERRERO NEGRO, B. C. S.
EN g/Kg DE AGUA.**

Na+	Mg++	Ca++	K+	Cl-	SO4=	HCO3-	Br-	B(OH)3	Cl	Sv	S(Cl)
11.13	1.77	0.4	0.74	21.052	3.43	0.1495	0.08066	0.0369	22.87	38.79	41.22
21.269	3.45	0.74	1.36	40.46	6.4	0.2207	0.20986	0.0735	45.19	74.18	81.64
40.609	6.26	1.32	2.52	76.702	11.52	0.297	0.29052	0.1284	83.25	139.35	150.39
44.299	6.82	1.45	2.61	83.56	12.5	0.3428	0.35228	0.1483	91.5	152.08	165.3
50.541	8.24	1.34	3.21	96.481	13.87	0.5536	0.49467	0.1799	107.63	174.91	194.44
74.425	14.99	0.66	6.4	148.758	21.69	0.4976	0.93716	0.2734	169.88	268.63	306.89
68.909	18.42	0.54	8.18	146.521	28.47	0.5621	1.15266	0.5334	172.5	273.29	311.63
11.547	45.69	0.52	46.14	156.894	48.65	1.1104	0.92535	0.8432	177.75	312.32	321.11

Vázquez (1983), reporta la composición química de la Laguna de Mandinga, del Río Jamapa y su zona de mezcla, y hace un análisis fisicoquímico de sus aguas; Posteriormente, realiza un estudio de las condiciones fisicoquímicas del Banco de Chincorro en el Caribe Mexicano (Vázquez et al., 1990), sentando las bases junto con otros autores para este trabajo.

Las aguas de los océanos actuales presentan un alto grado de constancia en las proporciones relativas de los iones más importantes (Borchert, 1965), por lo que las propiedades físicas de aguas hipersalinas pueden ser caracterizadas midiendo uno de sus constituyentes, considerando su carácter conservativo (Fernández et al., 1982).

Fernández et al., (1982), consideran que para estudiar los cambios en la composición química de aguas hipersalinas asociadas con el agua de mar, es más adecuado utilizar a la clorinidad por caracterizar a un constituyente conservativo. Como veremos más adelante, esto es parcialmente cierto, ya que el cloruro deja de ser conservativo al precipitar en forma de halita, a clorinidades $\cong 165$ ‰.

Sin embargo, debido a la utilización que se ha venido dando a la clorinidad, en este trabajo se hace un análisis de composición química de las salmueras de Guerrero Negro con base en la clorinidad, resultados que se contrastan con un análisis similar, pero bajo la hipótesis de que la concentración de K' (‰), siempre es conservativa, que casi no forma pares iónicos y cuyo coeficiente de actividad se mantiene poco variable a lo largo de la evaporación y que esta "y" permanece constante entre aguas de diferente origen.

Es posible determinar la salinidad por varios métodos: La clorinidad, la conductividad, la densidad, etc., utilizando las

ecuaciones válidas para agua de mar estándar (Millero *et al.*, 1979); estos métodos producen valores que difieren tanto de la Salinidad Verdadera (Sv) de Millero (1974), que se determina a partir de la composición de la muestra y que es la sumatoria de aniones y cationes, incluyendo boratos, como de la salinidad por evaporación de Morris y Riley (1964).

Para las muestras de Guerrero Negro se determinó la salinidad verdadera (Sv) y la salinidad por Clorinidad (Scl) (Tabla 2) observándose lo siguiente:

MUESTRA	Sv	Scl (o/oo)	Δ	Sv/Cl*
1	38.79	41.32	- 2.53	1.70
2	74.18	81.64	- 7.46	1.64
3	139.35	150.39	- 11.04	1.67
4	152.08	165.30	- 13.22	1.66
5	174.91	194.44	- 19.53	1.63
6	268.63	306.89	- 38.26	1.58
7	273.29	311.63	- 38.34	1.58
8	312.32	321.11	- 8.79	1.76

MEDIA: - 17.39 1.65

(*) Sv/Cl = 1.8 (para agua de mar estándar).

La salinidad por clorinidad (Scl) siempre es mayor que la salinidad verdadera (Sv), dichas diferencias se incrementan hasta la muestra No.6 que es cuando empieza a precipitar la halita (NaCl), disminuyendo hasta la muestra No.8 que ya son amargos y donde el NaCl ha dejado de precipitar. Esto quiere decir que la determinación de la salinidad en salmueras por la clorinidad no es consistente dado que el cloro no es conservativo, observándose valores bajos de Na⁺ a altas salinidades, predominando MgCl₂.

La relación Sv:Cl(‰) para las muestras de Guerrero Negro fué en promedio 1.653 (incluyendo boratos), contra 1.813 para agua de mar evaporada en el laboratorio (Díaz de León y Serna (1984), 1.841 para el agua de mar promedio (sin boratos ni flúor) (Millero, 1974), 1.810 (Fernández et al., 1982) de la laguna de Apozahualco, lo cual demuestra que en Guerrero Negro las concentraciones de cloruros siempre se conservan elevadas en relación a la salinidad verdadera, independientemente de la precipitación de halita.

El promedio Sv:Cl(‰) = 1.53 para Guerrero Negro es idéntico al valor encontrado por Millero et al., (1982) para salmueras del Mar Rojo. Esto se explica debido a que guardan una gran similitud en composición química, ya que ambas tiene el mismo origen, producidas a altas temperaturas.

Esta relación Sv/Cl(‰) que para Guerrero Negro, presenta sus valores más bajos (1.58) en las muestras 6 y 7, demuestra que la proporción de iones Na⁺ y Cl⁻ dejan de ser constantes por la precipitación de halita.

5.1 RELACIONES [e:Cl(‰)]

El análisis químico de las muestras de Guerrero Negro, comprende a los iones principales del agua de mar: Na⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻, Br⁻ y B(OH)₃ (sin disociar) (Tablas 3 a 10).

La fuerza iónica inicial fué de 0.79 y la final de 7.9, en contraste con el agua de mar evaporada en el laboratorio (Díaz de León y Serna, 1984) que fueron 0.68 y 6.5 respectivamente; sin embargo, en ambos casos la evaporación incrementó la fuerza iónica diez veces su valor inicial, y a diferencia de la Laguna de

TABLA 3. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 1
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	nZ ² /Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Fiv	E(i)*Sv
Na+	11.13027	0.486675	0.021169	0.021169	0.021169	0.723382	16.63041	-1.20805	0.880356
Mg(2+)	1.77	0.077394	0.003184	0.006369	0.012737	0.217623	2.644664	-2.38732	0.193467
Ca(2+)	0.4	0.01749	0.000436	0.000873	0.001746	0.029824	0.597664	-0.26006	0.021652
K+	0.74	0.032357	0.000828	0.000828	0.000828	0.02828	1.105879	0.241508	0.029609
Cl-	21.052	0.920507	0.025964	0.025964	0.025964	0.887233	31.45507	16.0323	0.842871
SO4(2-)	3.43	0.149978	0.001561	0.003123	0.006245	0.106706	5.124971	0.792827	0.277009
HCO3-	0.1495	0.006537	0.000107	0.000107	0.000107	0.003661	0.223377	0.087312	0.001988
Br-	0.08066	0.003527	4.41E-05	4.41E-05	4.41E-05	0.001508	0.120519	0.037632	0.000935
SUM	1.694466	0.053294	0.058476	0.06884					
1/2SUM		0.026647	0.029238	0.03442					
B(OH)3	0.0369	0.001613	2.61E-05	2.61E-05		0.000892	0.055135	0.036113	0
SUM	38.78933	1.696079	0.026673	0.029264	0.03442		57.95749	13.37226	2.247887

TABLA 4. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 2
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	nZ ² /Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Fiv	E(i)*Sv
Na+	21.26892	0.470655	0.020472	0.020472	0.020472	0.721678	16.59123	-1.2052	0.878282
Mg(2+)	3.45	0.076344	0.003141	0.006282	0.012564	0.221456	2.69124	-2.42937	0.196874
Ca(2+)	0.74	0.016375	0.000409	0.000817	0.001634	0.028805	0.577251	-0.25118	0.020912
K+	1.36	0.030095	0.00077	0.00077	0.00077	0.027134	1.060894	0.231726	0.038178
Cl-	40.46	0.895331	0.025254	0.025254	0.025254	0.890238	31.56161	16.0066	0.845726
SO4(2-)	6.4	0.141624	0.001474	0.002949	0.005897	0.103947	4.992444	0.772325	0.269846
HCO3-	0.22207	0.004914	8.05E-05	8.05E-05	8.05E-05	0.002839	0.17323	0.067711	0.001542
Br-	0.20986	0.004644	5.81E-05	5.81E-05	5.81E-05	0.002049	0.163705	0.051117	0.00127
SUM	1.639983	0.051658	0.056683	0.066731					
1/2SUM		0.025829	0.028341	0.033365					
B(OH)3	0.0735	0.001626	2.63E-05	2.63E-05		0.000927	0.057335	0.037555	0
SUM	74.18435	1.64161	0.025856	0.028368	0.033365		57.86894	13.36129	2.25263

TABLA 5. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 3.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	nZ*2/Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Fiv	E(i)*Sv
Na+	40.60922	0.487798	0.021218	0.021218	0.021218	0.731756	16.82293	-1.22203	0.890548
Mg(2+)	6.26	0.075195	0.003894	0.006188	0.012375	0.213396	2.593292	-2.34095	0.189789
Ca(2+)	1.32	0.015856	0.000396	0.000791	0.001582	0.027287	0.546828	-0.23794	0.01981
K+	2.52	0.03027	0.000774	0.000774	0.000774	0.026701	1.043945	0.228024	0.037568
Cl-	76.702	0.921345	0.025988	0.025988	0.025988	0.896253	31.77487	16.1953	0.851441
SO4(2-)	11.52	0.138378	0.001441	0.002881	0.005762	0.099364	4.77232	0.738272	0.257948
HCO3-	0.297	0.003568	5.85E-05	5.85E-05	5.85E-05	0.002016	0.123036	0.048092	0.001095
Br-	0.29052	0.00349	4.37E-05	4.37E-05	4.37E-05	0.001506	0.120352	0.03758	0.000934
SUM	1.675901	0.053012	0.057942	0.067802					
1/2SUM		0.026506	0.028971	0.033901					
B(OH)3	0.1284	0.001542	2.49E-05	2.49E-05		0.00086	0.053191	0.034841	0
SUM	139.6471	1.677443	0.026531	0.028996	0.033901		57.85077	13.48118	7

TABLA 6. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 4.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	nZ*2/Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Fiv	E(i)*Sv
Na+	44.29901	0.484142	0.012059	0.021059	0.012059	0.73277	16.84624	-1.22373	0.891781
Mg(2+)	6.82	0.074536	0.003067	0.006133	0.012267	0.213416	2.593541	-2.34118	0.189727
Ca(2+)	1.45	0.015847	0.000395	0.000791	0.001582	0.027516	0.551413	-0.23994	0.019976
K+	2.61	0.028525	0.00073	0.00073	0.00073	0.025386	0.992543	0.216797	0.035718
Cl-	83.56	0.913224	0.025759	0.025759	0.025759	0.896302	31.77659	16.19617	0.851487
SO4(2-)	12.5	0.136612	0.001422	0.002844	0.005689	0.098973	4.753558	0.73537	0.256934
HCO3-	0.3428	0.003746	6.14E-05	6.14E-05	6.14E-05	0.002136	0.130362	0.050955	0.00116
Br-	0.35228	0.00385	4.82E-05	4.82E-05	4.82E-05	0.001677	0.133967	0.041831	0.001039
SUM	1.660482	0.043541	0.057425	0.058194					
1/2SUM		0.021771	0.028713	0.029097					
B(OH)3	0.1483	0.001621	2.62E-05	2.62E-05		0.000912	0.056396	0.03694	0
SUM	152.0824	1.662103	0.021797	0.028739	0.029097		57.8346	13.47323	2.247823

TABLA 7. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 5.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	nZ ² /Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Flv	E(i)*Sv
Na+	50.54098	0.469581	0.020426	0.020426	0.020426	0.725946	16.68936	-1.21233	0.883477
Mg(2+)	8.24	0.076559	0.00315	0.0063	0.0126	0.223902	2.720966	-2.4562	0.199049
Ca(2+)	1.34	0.01245	0.000311	0.000621	0.001243	0.02208	0.442487	-0.19254	0.01603
K+	3.21	0.029824	0.000763	0.000763	0.000763	0.027111	1.059980	0.231528	0.038145
Cl-	96.481	0.896414	0.025285	0.025285	0.025285	0.898638	31.85941	16.23839	0.853706
SO4(2-)	13.87	0.128867	0.001342	0.002683	0.005366	0.095361	4.580073	0.708532	0.247557
HCO3-	0.5536	0.005144	8.43E-05	8.43E-05	8.43E-05	0.002996	0.182807	0.071454	0.001627
Br-	0.49467	0.004598	5.75E-05	5.75E-05	5.75E-05	0.002044	0.163347	0.051005	0.001287
SUM	1.623434	0.051417	0.056219	0.065824					
1/2SUM		0.025709	0.02811	0.032912					
B(OH)3	0.1799	0.001671	2.7E-05	2.7E-05		0.000861	0.059406	0.038911	0
SUM	174.9102	1.625106	0.025736	0.028137	0.032912		57.75784	13.47875	2.240858

TABLA 8. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 6.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	nZ ² /Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Flv	E(i)*Sv
Na+	74.42471	0.438102	0.019056	0.019056	0.019056	0.692939	15.93052	-1.15721	0.843306
Mg(2+)	14.99	0.088239	0.00363	0.007261	0.014522	0.264027	3.208592	-2.89638	0.23472
Ca(2+)	0.66	0.003885	9.69E-05	0.000194	0.000388	0.00705	0.141272	-0.06147	0.005118
K+	6.4	0.037674	0.000964	0.000964	0.000964	0.035038	1.369913	0.299224	0.049298
Cl-	148.758	0.875665	0.024699	0.024699	0.024699	0.898132	31.84148	16.22925	0.853226
SO4(2-)	21.69	0.127678	0.001329	0.002658	0.005317	0.096665	4.64272	0.718223	0.250943
HCO3-	0.4976	0.002929	4.8E-05	4.8E-05	4.8E-05	0.001746	0.106511	0.041632	0.000948
Br-	0.93716	0.005517	6.9E-05	6.9E-05	6.9E-05	0.00251	0.200598	0.062637	0.001557
SUM	1.579888	0.049893	0.054949	0.065062					
1/2SUM		0.024946	0.027475	0.032531					
B(OH)3	0.2734	0.001609	2.6E-05	2.6E-05		0.000946	0.058521	0.038331	0
SUM	268.6309	1.581298	0.024972	0.027501	0.032531		57.50013	13.27424	2.239116

TABLA 9. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 7.
 EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	n2°2/Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Fiv	E(i)*Sy
Na+	68.90917	0.399473	0.017376	0.017376	0.017376	0.629979	14.48308	-1.05206	0.766684
Mg(2+)	18.42	0.106783	0.004393	0.008787	0.017574	0.318572	3.871449	-3.49474	0.283211
Ca(2+)	0.54	0.00313	7.81E-05	0.000156	0.000312	0.005663	0.113495	-0.04939	0.004112
K+	8.18	0.04742	0.001213	0.001213	0.001213	0.043973	1.719243	0.375526	0.06187
Cl-	146.521	0.849397	0.023958	0.023958	0.023958	0.868622	30.79525	15.696	0.825191
SO4(2-)	28.47	0.165043	0.001718	0.003436	0.006873	0.124586	5.983722	0.925675	0.323426
HCO3-	0.56521	0.003277	5.37E-05	5.37E-05	5.37E-05	0.001947	0.118794	0.046433	0.001057
Br-	1.15266	0.006682	8.36E-05	8.36E-05	8.36E-05	0.003032	0.242262	0.075646	0.00188
SUM	1.581206	0.048874	0.055064	0.067443					
1/2SUM		0.024437	0.027532	0.033722					
B(OH)3	0.5334	0.003092	5E-05	5E-05		0.001813	0.112108	0.073431	0
SUM	273.2914	1.584298	0.024487	0.027582	0.033722		57.43941	12.59652	2.267429

TABLA 10. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 8.
 EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/Cl	n(i)/Cl	e(i)/Cl	n2°2/Cl	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Fiv	E(i)*Sy
Na+	11.54475	0.064949	0.002825	0.007825	0.002825	0.09161	2.106087	-0.15289	0.111489
Mg(2+)	45.69	0.257046	0.010576	0.021152	0.042303	0.685879	8.335142	-7.52409	0.609746
Ca(2+)	0.52	0.002925	7.3E-05	0.000146	0.000292	0.004734	0.094863	-0.04128	0.003437
K+	46.141	0.259584	0.006639	0.006639	0.006639	0.21529	8.417417	1.838578	0.302913
Cl-	156.894	0.882667	0.024897	0.024897	0.024897	0.807319	28.62188	14.58825	0.766953
SO4(2-)	48.65	0.273699	0.002849	0.005699	0.011397	0.184788	8.875129	1.372972	0.479709
HCO3-	1.1014	0.006196	0.000102	0.000102	0.000102	0.003293	0.200926	0.078537	0.001788
Br-	0.92535	0.005206	6.52E-05	6.52E-05	6.52E-05	0.002113	0.16881	0.052711	0.00131
SUM	1.752273	0.048026	0.061524	0.088521					
1/2SUM		0.024013	0.030762	0.04426					
B(OH)3	0.8432	0.004744	7.67E-05	7.67E-05		0.002488	0.153823	0.100755	0
SUM	312.3097	1.757017	0.02409	0.030839	0.04426		56.97408	10.31345	2.277345

Apozahualco, donde la fuerza iónica se incrementó alrededor de cinco veces (Fernández et al., 1982).

Para Guerrero Negro, la molalidad inicial fué de 0.61 y la final de 4.3, en contraste con el agua de mar evaporada en el laboratorio, cuyos valores fueron 0.55 y 5.2 respectivamente (Díaz de León y Serna, 1984), y con Apozahualco que varió desde 0.62 hasta 3.66. El incremento de molalidad para Guerrero Negro es de 7 veces, mientras que para agua de mar evaporada en el laboratorio es de $\cong 10$, y para Apozahualco es $\cong 6$.

Dichas comparaciones entre los valores inicial y final tanto para la fuerza iónica como para la molalidad entre las muestras de este trabajo y las reportadas por otros autores, evidencian un proceso de evaporación bajo diferentes condiciones, lo que produce una composición química distinta en la salmuera final, aún cuando todas las muestras proceden del Océano Pacífico (Borchert, 1965).

Las relaciones $e_i:Cl$ (Tabla 11) se grafican individualmente para cada ión [incluyendo $B(OH)_3$]. En la Fig. 4, está representada la variación $Na^+:Cl$, y en la Fig. 5, $Cl^-:Cl$. En tales gráficas se puede apreciar una disminución en dichas relaciones al rededor de $Cl(\infty/\infty) = 165$, lo que seguramente corresponde a la precipitación de halita ($NaCl$) principalmente.

Las fracciones equivalentes obtenidas en este trabajo son similares a los valores encontrados para la Laguna de Apozahualco (Fernández et al., 1982), y la Laguna de Mandinga (Vázquez, 1983), presentando valores ligeramente más elevados de Mg^{++} y de Ca^{++} , lo cual se debe posiblemente a la absorción, precipitación y aporte de ríos.

Los equivalentes $e_i:Cl$ presentan el mismo comportamiento que

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Na⁺ : Cl (o/oo)**

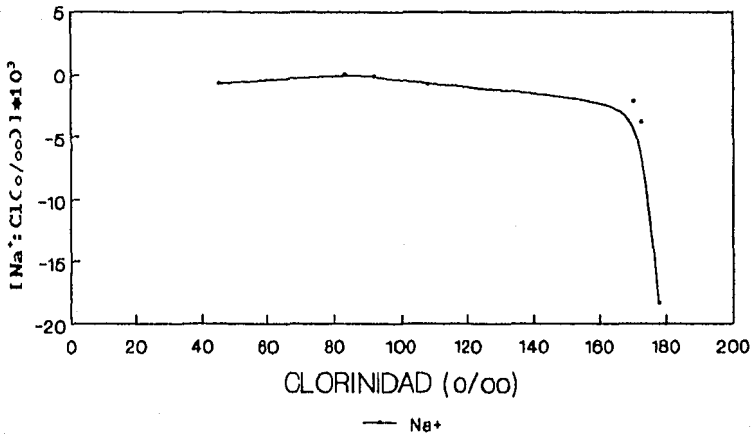


Fig. 4 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Cl⁻ : Cl (o/oo)**

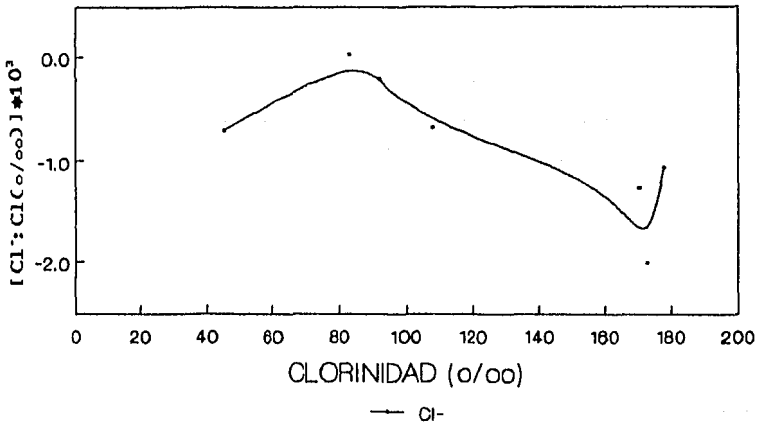


Fig. 5 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

las salmueras de la Laguna de Apozahuilco (Fernández et al, 1982) y que el agua de mar estándar (Millero, 1974). Las relaciones para Na^+ , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} y Br^- son similares; las variaciones en Ca^{++} y HCO_3^- se deben a precipitaciones de CaCO_3 que concuerda con lo encontrado para aguas de alta salinidad (Cloud, 1962; Wells e Illing, 1964; Broecker y Takashi, 1966).

En la Fig. 6 ($\text{Ca}^{++}:\text{Cl}$) se pueden apreciar dos disminuciones de la relación lo que sin duda corresponde a precipitaciones de Bicarbonatos, CaCO_3 y CaSO_4 respectivamente (Figs. 7 y 8).

El decrecimiento en Ca^{++} , SO_4^{--} y HCO_3^- se debe a precipitaciones de CaCO_3 y CaSO_4 durante el proceso de evaporación del agua de la Laguna Ojo de Liebre que lo que está de acuerdo con los trabajos de Cloud (1962), Wells e Illing (1964), Borchert (1965), Broecker y Takashi (1966), Fernández et al (1982), Lazar et al (1983) y Tamotsu et al, (1988).

Es importante resaltar el comportamiento que presentan K^+ , Mg^{++} y B(OH)_3 (Figs. 9, 10 y 11). Las relaciones $\text{K}^+:\text{Cl}$, $\text{Mg}^{++}:\text{Cl}$ y $\text{B(OH)}_3:\text{Cl}$, permanecen prácticamente constantes durante el proceso de evaporación hasta una clorinidad \cong de 170 ‰, justamente cuando ha precipitado la halita (NaCl), momento en el cual el Cl^- y el Na^+ dejan de ser conservativos y las relaciones proporcionales de K^+ , Mg^{++} y B(OH)_3 se incrementan considerablemente.

Finalmente, en la Fig. 12 está representada la relación $\text{Br}^-:\text{Cl}$, la cual es constante ya que presenta variaciones en un rango muy estrecho (0.0 a 0.00006) atribuibles al error analítico y no a variaciones propias en la concentración de bromuros.

En Guerrero Negro el agua de mar se evapora lentamente en vasos de concentración y de cristalización, observándose una precipitación

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Ca⁺⁺ : Cl (o/oo)**

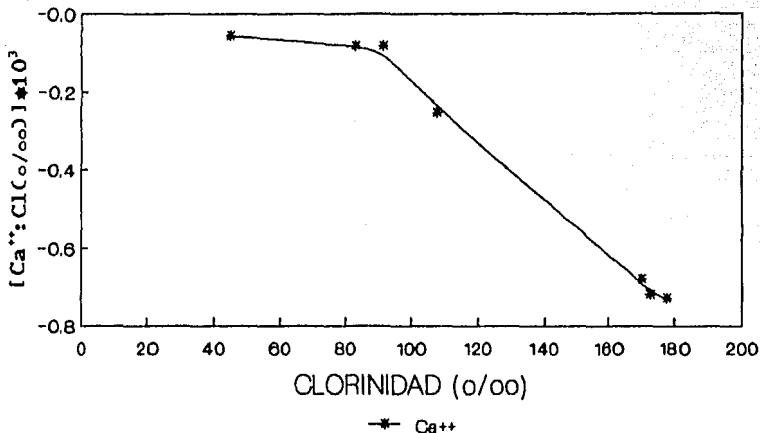


Fig. 6 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
HCO₃⁻ : Cl (o/oo)**

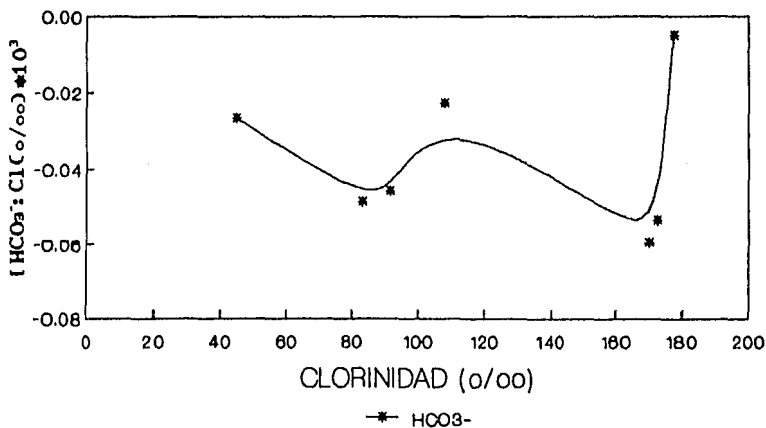


Fig. 7 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
SO₄⁻ : Cl (o/oo)**

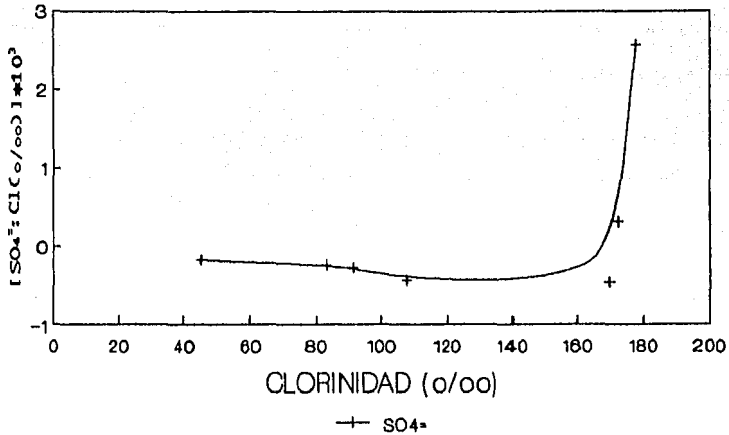


Fig. 8 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
K⁺ : Cl (o/oo)**

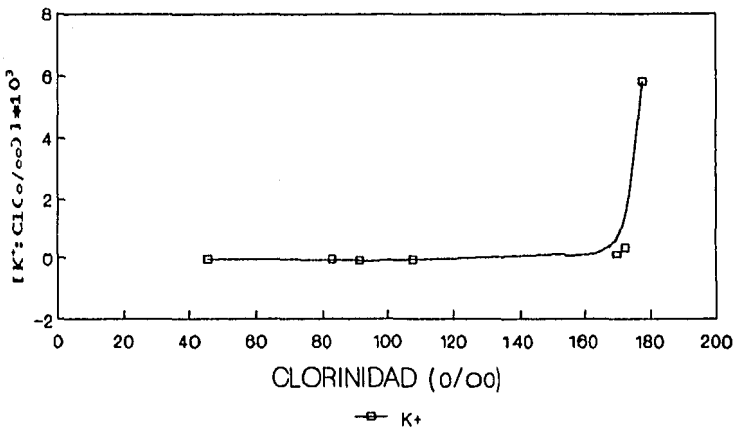


Fig. 8 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Mg⁺⁺ : Cl (o/oo)**

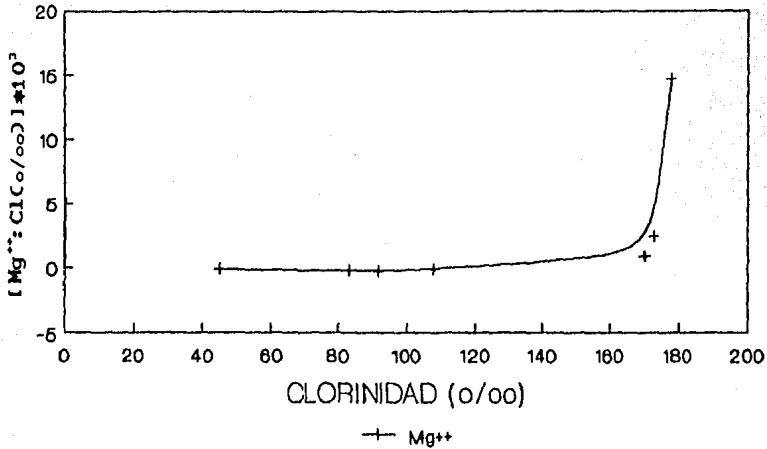


Fig. 10 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
B(OH)₃ : Cl (o/oo)**

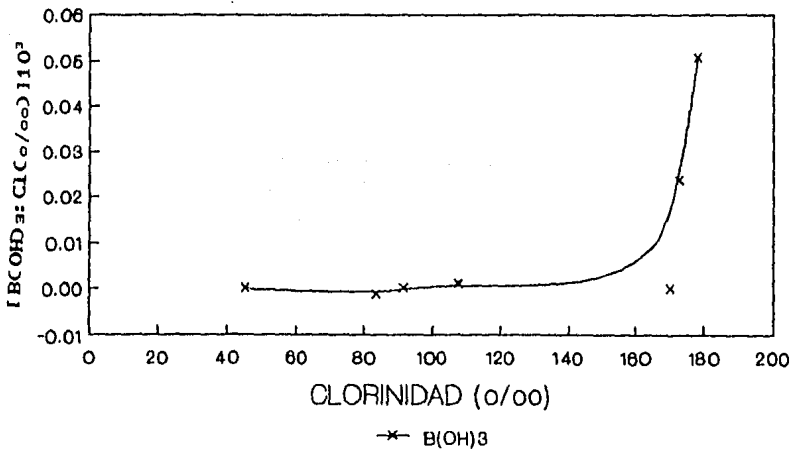


Fig. 11 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Br : Cl (o/oo)

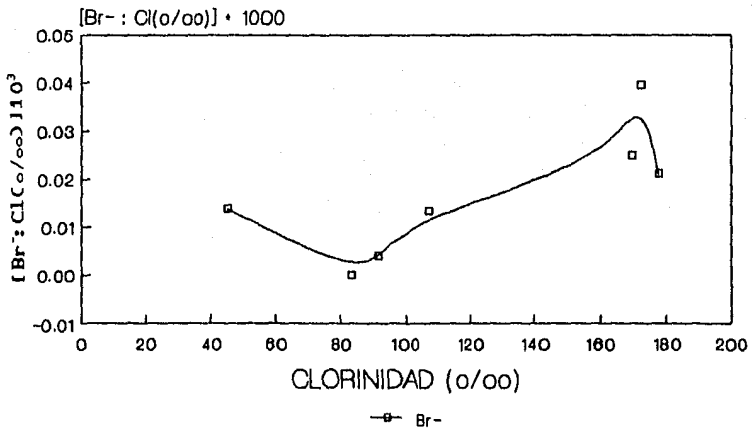


Fig. 12 INCREMENTOS DE COMPOSICION
RELATIVA GUERRERO NEGRO.

de minerales en pasos sucesivos. Inicialmente cuando el volúmen es 0.53 del original precipita CaCO_3 (calcita o aragonita), luego, cuando el volúmen se ha reducido hasta 0.2 del original, CaSO_4 (yeso); y finalmente, cuando el volúmen es de 0.095 del inicial, precipita NaCl (halita). Esta última, se obtiene de los vasos de "cristalización", pero los dos primeros minerales precipitan en los vasos de concentración.

Krungalz et al., (1980) reportan una disminución de la concentración de Calcio en una laguna hipersalina en el norte de Sinaí, durante una evaporación lenta semejante a la encontrada para este trabajo.

La evaporación del agua de mar no solamente afecta la composición de la misma, sino también a las interacciones químicas por efectos tales como formación de pares iónicos y solubilidad (*Millero, 1982; Millero et al., 1987; Millero y Schreiber, 1982*).

Particularmente, la solubilidad de los carbonatos disminuye por efecto de ión común (*Li y Tsui, 1971*). Las constantes de equilibrio aparentes del ácido carbónico varían durante la evaporación por cambios en la composición química y en la fuerza iónica (*Lyman, 1956; Sass y Ben-Yaakov, 1972; Ben-Yaakov y Goldhaber, 1973; Valdès, 1982; Grajeda, 1990*).

Lazar et al., (1983) evalúan el efecto de la evaporación sobre la alcalinidad y la solubilidad del CaCO_3 en agua de mar evaporada en el laboratorio, determinando la composición iónica, el pH y la alcalinidad durante el proceso de evaporación. Estudian las variaciones en la solubilidad del CaCO_3 realizando dos experimentos paralelos de evaporación, a uno de los cuales espolvorearon continuamente aragonita.

Las muestras colectadas en Guerrero Negro, fueron obtenidas en vasos de evaporación natural, procurando una variación homogénea, la cual estuvo comprendida entre 22 y 180 ‰ de clorinidad (Tabla 2). Estas aguas provienen del Océano Pacífico, y son preconcentradas en la Laguna Ojo de Liebre, la que en forma natural constituye una cuenca de evaporación (muestra 1).

En su trabajo, *Lazar et al.*, (1983) define el Grado de Evaporación (G.E.) como "la relación entre las concentraciones molales de magnesio en la solución evaporada y el magnesio en el agua de mar estándar de *Ryley y Skirrow (1975)*", y "normaliza" las concentraciones de Na^+ , Cl^- y alcalinidad total (AT) vs Mg^{++} .

Tomando como base lo anterior, para las muestras de Guerrero Negro se calculó Grado de Evaporación (G.E.), fuerza iónica (I), pH, alcalinidad total (AT), alcalinidad total normalizada ($\text{AT}:\text{Mg}^{++}$), sodio normalizado ($\text{Na}^+:\text{Mg}^{++}$) y cloruro normalizado ($\text{Cl}^-:\text{Mg}^{++}$) (Tabla 12).

"Normalizar" contra Mg^{++} , de acuerdo con *Lazar et al.*, (1983), se fundamenta en que este elemento es conservativo a lo largo del proceso de evaporación del agua de mar, por lo que proporciona un criterio para evaluar la composición relativa de salmueras. Las concentraciones normalizadas permiten observar con claridad varios estados de precipitación durante la evaporación.

La concentración de Ca^{++} contra el Grado de Evaporación (G.E.) (Fig. 13), se puede observar que para las aguas de Guerrero Negro la precipitación de yeso se inicia a un G.E. \cong 5, y la concentración de Ca^{++} decrece desde 35 hasta \cong 12.5 mmol/litro a un G.E. \cong 13; a diferencia de *Lazar et al.*, (1983), en que la precipitación de Ca^{++} se inicia a las mismas 35 mmol/litro pero a un G.E. \cong 3.5, descendiendo hasta \cong 7 mmol/litro a un G.E. \cong 9. *Díaz de León y*

TABLA 11. e(i) : Cl (%.) RESPECTO DEL AGUA ORIGINAL.

ION	1	2	3	4	5	6	7	8
Na+	0	-0.697	0.049	-0.11	-0.743	-2.113	-3.793	-10.3428
Mg++	0	-0.0869	-0.181	-0.236	-0.069	0.892	2.418	14.783
Ca++	0	-0.056	-0.082	-0.082	-0.252	-0.679	-0.717	-0.727
K+	0	-0.057	-0.053	-0.098	-0.064	0.136	0.386	5.812
Cl-	0	-0.71	0.024	-0.205	-0.679	-1.265	-2.006	-1.087
SO4-	0	-0.174	-0.242	-0.279	-0.44	-0.465	0.313	2.576
HCO3-	0	-0.0265	-0.0485	-0.0456	-0.0227	-0.059	-0.0533	-0.005
Br-	0	0.014	-0.0004	0.0041	0.0134	0.0249	0.0395	0.0211
B(OH)3	0	0.0002	-0.0012	1E-04	0.0009	-0.0001	0.0239	0.0506

TABLA 12. RELACIONES e(i) : Mg y TA:Mg (GRO NEGRO).

NUESTRA	GRADO DE EVAPORAC FUERZA		TA : Mg			
	Mg:Mg sw	IONICA	TA meq/lit	* 100 meq/lit	Na : Mg g/litro	Cl : Mg g/litro
SW (std).	1.00	0.70	2.30	2.12	8.33	15.00
1	1.34	0.79	2.45	1.68	6.29	11.89
2	2.61	1.51	3.62	1.28	6.17	11.73
3	4.74	2.82	4.87	0.95	6.49	12.25
4	5.17	2.66	5.62	1.00	6.50	12.25
5	6.24	3.54	9.07	1.34	6.13	11.71
6	11.36	5.52	8.16	0.66	4.97	9.92
7	13.96	5.81	9.21	0.61	3.74	7.95
8	34.62	7.84	18.05	0.48	0.25	3.43

Serna (1984), evaporando agua de mar en el laboratorio, obtienen que el Ca^{++} comienza a precipitar a una concentración de $\cong 28$ mmol/litro a un G.E. $\cong 4.5$, y decae hasta $\cong 4$ mmol/litro a un G.E. $\cong 15$.

En el caso de las salmueras de Minamidaito-jima (Tamotsu et al., 1988) la variación en la fuerza iónica estuvo comprendida entre 0.68 y 6.11, con una clorinidad que varió desde 19.5 hasta 194.2 ‰, presentando un comportamiento similar a Guerrero Negro, donde la fuerza iónica varió de 0.70 a 7.84 y la clorinidad de 22.87 a 177.75 ‰, lo que aunado a la similitud que guardan con su composición química hace suponer un proceso de evaporación bajo las mismas condiciones.

El comportamiento en los cuatro experimentos es similar, las variaciones se presentan solo en función del origen de la muestra y de las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el proceso de concentración. Las muestras de Guerrero Negro provienen del Pacífico, y son evaporadas en forma natural; las de Lazar et al., (1983) fueron colectadas en el Mar Mediterráneo y fueron evaporadas artificialmente; y las de Díaz de León y Serna (1984) proceden del Pacífico (costa de Guerrero) y también fueron evaporadas en el laboratorio, a diferencia de las obtenidas en Guerrero Negro y Minamidaito-jima (Tamotsu et al., 1988) donde la evaporación se lleva a cabo en forma natural.

La clorinidad, ha sido utilizada para evaluar indirectamente la salinidad y la composición iónica del agua de mar, sin embargo, el Cl^- no guarda una proporcionalidad relativa constante durante el proceso de evaporación, ya que precipita generosamente en forma de halita (NaCl). En la Fig. 14, se grafican las variaciones normalizadas de sodio ($\text{Na}^+:\text{Mg}^{++}$) y cloruro ($\text{Cl}^-:\text{Mg}^{++}$) para las muestras de Guerrero Negro. Aquí, la halita precipita a un G.E. $\cong 7$ después de lo cual el Cl^- y Na^+ dejan de ser conservativos. Un

**CONCENTRACION MOLAL DE Ca^{++}
VS GRADO DE EVAPORACION
GUERRERO NEGRO, BCS.**

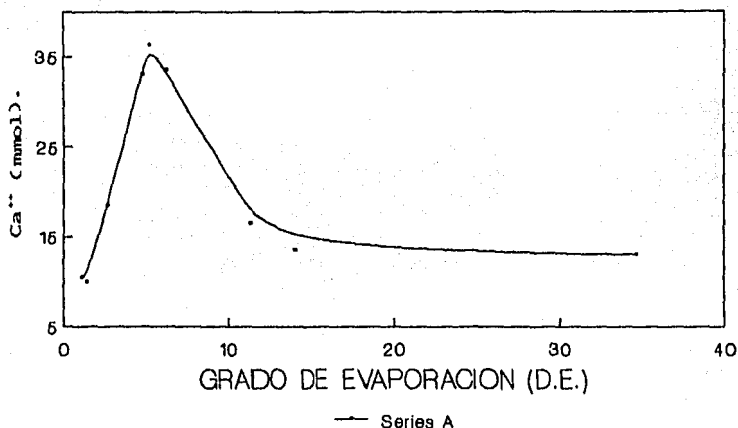


FIG. 13 GRADO DE EVAPORACION GUERRERO NEGRO.

**VARIACION DE Na:Mg y Cl:Mg DURANTE
LA EVAPORACION DE AGUA DE MAR.
(GUERRERO NEGRO, B.C.S.)**

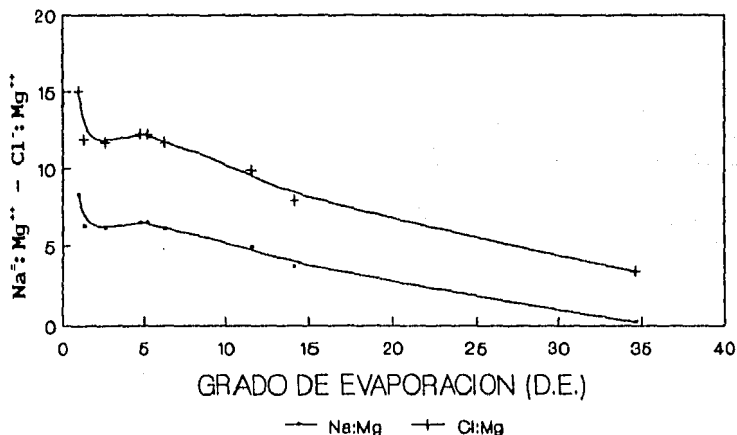


FIG. 14. VARIACIONES NORMALIZADAS DE SODIO Y CLORO VS D.E.

comportamiento similar es observado para los trabajos de *Lazar et al.*, (1983) y *Díaz de León y Serna* (1984).

Para relacionar las variaciones de alcalinidad total (AT) vs G.E. (Fig 15) de Guerrero Negro con otros trabajos, es importante recordar que *Lazar et al.*, (1983) realizan dos experimentos de evaporación, en uno simplemente evaporan agua del Mediterráneo, y en otro evaporan agua del Mar Rojo agregándole constantemente aragonita en polvo para observar los efectos de la evaporación sobre la solubilidad del CaCO_3 . En sus experimentos observan que el comportamiento de los iones mayores es similar para las muestras "con" y "sin" aragonita, lo que les permite sugerir que la reacción de carbonatos no está afectada marcadamente por los cambios en la composición iónica durante el proceso de evaporación.

Para las muestras "sin" aragonita, la alcalinidad se incrementa hasta un máximo $\cong 6$ meq/kg a un G.E. $\cong 2.5$, después de lo cual, la alcalinidad decrece hasta $\cong 3.5$ meq/kg, a un G.E. $\cong 5$, para incrementarse en forma conservativa durante el resto de la evaporación. Esto quiere decir que la precipitación activa de los carbonatos se lleva a cabo en una rango de G.E. entre 2.5 - 5.

Cuando ha sido agregada la aragonita, la A.T. presenta un incremento prácticamente constante y por lo tanto conservativo, debido a que la presencia de $\text{CaCO}_3(s)$ mantiene en equilibrio el carbonato disuelto con el sólido. Las variaciones que se presentan en G.E. 5 y 10, corresponden a las precipitaciones de yeso y halita respectivamente. Un comportamiento similar en la alcalinidad total se presenta para las salmueras de Minamidaito-jima (*Tamotsu et al.*, 1988) donde ésta varía de 2.65 hasta 16.08, en comparación con Guerrero Negro que oscila entre 0.70 y 7.84.

En forma similar, para las muestras de Guerrero Negro (Fig.

15), a los mismos G.E., de 5 y de 10 respectivamente también se observa precipitación de yeso (Shaffer, 1980) y halita, y el comportamiento de A.T. es idéntico al determinado por Lazar et al., (1982) para su experimento "con" aragonita.

Esto quiere decir, que las muestras de Guerrero Negro estuvieron siempre en contacto con aragonita sólida, lo cual ciertamente es así, ya que las muestras colectadas hasta un G.E. \cong 10, proceden de los vasos de concentración, donde independientemente de que el agua de mar se va concentrando antes de pasar a los vasos de cristalización donde se obtiene NaCl (prácticamente pura), hay precipitación de sales, principalmente CaCO_3 .

Los valores de alcalinidad total obtenidos para Guerrero Negro, varían entre 2.65 y 16.88 para una fuerza iónica de 0.7 a 7.87 respectivamente, que coinciden con lo encontrado por Tamotsu et al., (1988), donde la alcalinidad total varía desde 2.3 hasta 18.05 para $I = 0.68 - 6.11$ respectivamente.

El mismo comportamiento (Fig. 16) se puede observar para la alcalinidad normalizada (AT:Mg^{**}). El decaimiento en el valor de AT:Mg^{**} implica la precipitación de CaCO_3 ; el incremento en su valor se debe a la disolución de CaCO_3 y, una pendiente de cero en la curva de la Fig 16, implica un comportamiento conservativo de la alcalinidad.

De donde se puede observar que a un G.E. entre 0 y 5 hay una disminución de AT:Mg^{**} lo que sugiere una precipitación proporcional de CaCO_3 . A un G.E. entre 5 y 7 se presenta una redisolución de CaCO_3 ; después de lo cual y, hasta G.E. \cong 17.5 hay nuevamente precipitación, para seguir de ahí en adelante con un comportamiento conservativo.

CAMBIO DE ALCALINIDAD TOTAL DURANTE EVAPORACION DE AGUA DE MAR (GUERRERO NEGRO, BCS.)

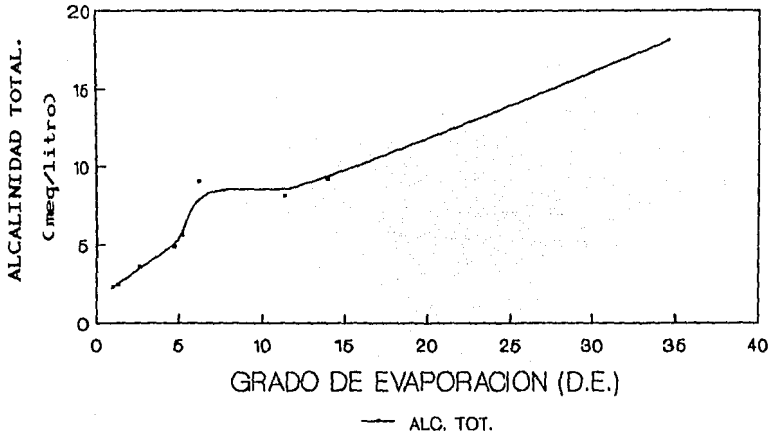


FIG 15. VARIACION DE ALCALINIDAD TOTAL VS D.E.

VARIACION EN LA ALCALINIDAD NORMALIZADA PARA GUERRERO NEGRO BCS.

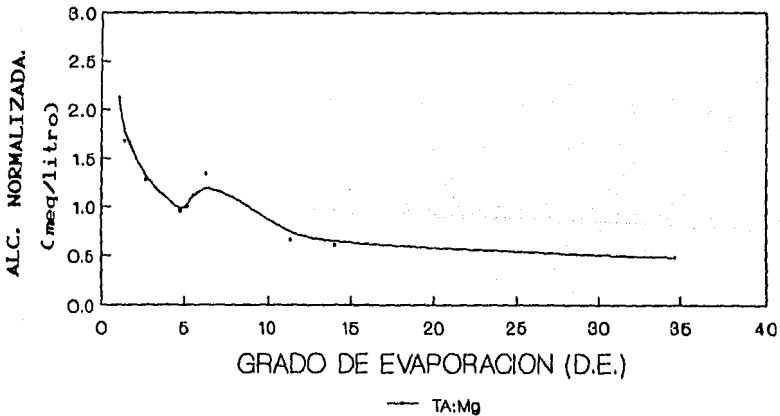


FIG 16. ALCALINIDAD NORMALIZADA:
 $[(100 \cdot TA : Mg) \text{ (meq/litro)}]$
 VS D.E.

Utilizando la ecuación de *Lazar et al.*, (1983) para calcular la "alcalinidad perdida":

$$AT_{(PERDIDA)} = Mg_{(SW)} [(AT/Mg_{(SW)}) - (AT/Mg)] \quad (49)$$

donde $Mg_{(SW)}$ es la concentración de Mg en el agua de mar estándar de *Riley y Skirrow (1975)*; $(AT/Mg_{(SW)})$ es la alcalinidad de la misma agua de mar estándar normalizada; y (AT/Mg) es la alcalinidad de la muestra normalizada. Entonces, para Guerrero Negro, se tiene:

$$AT_{(PERDIDA)} = (108.58 \text{ meq}) [(0.0212) - (0.0048)]$$

$$AT_{(PERDIDA)} = 1.78 \text{ meq/litro.}$$

La alcalinidad residual, permite entender la razón por la cual se registran variaciones de concentración y el pH sube y baja, vuelve a subir y de nuevo a bajar dependiendo de la precipitación de una nueva sal (*Abdallah et al.*, 1980). El concepto de alcalinidad residual permite entender la fluctuación de la molalidad total de los elementos y la alcalinidad total a lo largo del proceso de evaporación.

La concentración de algunos elementos puede bajar, incrementarse de nuevo o simplemente fluctuar durante la evaporación (*Abdallah et al.*, 1980) tal como ocurre con la salmuera de Guerrero Negro, la Laguna de Apozahuilco (*Fernández et al.*, 1982), las aguas del Mar Rojo (*Millero et al.*, 1982), las aguas de Mar Muerto (*Krumgalz y Millero*, 1982), del Mar Mediterráneo (*Lazar et al.*, 1983), y las salmueras de Minamidaito-jima (*Tamotsu et al.*, 1988), entre otras.

Como un equivalente de alcalinidad perdida se debe a la precipitación de 0.5 moles o de 50 g de $CaCO_3$, entonces:

$$\text{CaCO}_3 \text{ (mol)} = (0.5) (1.78) = 0.89 \text{ mol de CaCO}_3/\text{litro.}$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ (gramos)} = (50) (1.78) = 89 \text{ gramos de CaCO}_3/\text{litro.}$$

La precipitación calculada de CaCO_3 para las muestras de Guerrero Negro, da un valor de 0.89 mol Kg^{-1} , similar a lo reportado por otros autores (Cloud, 1962; Wells e Iling, 1964; Borchert, 1965; Broecker y Takahashi, 1966; Shafer, 1967; Plath y Pytkowicz, 1980; Fernández et al., 1982; Krungalz y Millero, 1982a; Lazar et al, 1983; Diaz de León y Serna, 1984; Tamotsu et al, 1988).

Cuando se construyeron las instalaciones de la salinera, para formar el fondo de los vasos de cristalización y concentración se dejó evaporar agua de mar, y las sales resultantes fueron compactadas con motoconformadora.

Particularmente, en los vasos de concentración, al evaporarse el agua de mar, se precipitan minerales de CaCO_3 , motivo por el cual, las muestras colectadas en estos vasos, estuvieron en contacto permanente con CaCO_3 sólido, el cual actúa como "semilla" de cristalización, provocando una precipitación temprana (hasta un G.E. \cong 5).

Después de que ha precipitado el CaCO_3 esa agua "aparentemente insaturada" en CaCO_3 , que está en contacto con el sólido provoca una redisolución de aragonita (hasta un G.E. \cong 7.5).

Esto quiere decir que durante todo el proceso de evaporación el agua está saturada de CaCO_3 provocada por el contacto permanente con su forma sólida. El agua en evaporación, puede de este modo, precipitar y redissolver su propio carbonato de calcio, lo cual se puede entender, si se observa que a un en G.E. tan elevado como \cong 34 y a pesar de la disolución de CaCO_3 hay una pérdida neta de 1.78

meq. de alcalinidad/litro (89 gramos CaCO_3 /litro).

5.2 RELACIONES [e:K(‰/‰)]

Si bien es cierto que el Mg^{++} es conservativo durante el proceso de evaporación, también el K^+ lo es. Sin embargo, el Mg^{++} forma más pares-iónicos que el K^+ y sus coeficientes de actividad varían de un lugar a otro para la misma fuerza iónica.

Es importante hacer notar, que de los trabajos reportados en la literatura, la única comparación posible con Guerrero Negro, por el tipo de trabajo realizado en lo que a coeficientes de actividad se refiere, es el de *Krumgalz y Millero (1982)*.

Como se puede observar en la tabla siguiente, el único ión que conserva un mismo valor de coeficiente de actividad en salmueras de diferente origen es el potasio. Esto apoya la utilización de las ecuaciones de *Pitzer (1973)* para soluciones altamente concentradas.

COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

<u>ION</u>	<u>MAR MUERTO (1)</u>	<u>GRO. NEGRO</u>
Na^+	0.803	0.677
K^+	0.515	0.488
Mg^{++}	1.028	0.483
Ca^{++}	0.555	0.274
Cl^-	2.246	1.924
Br^-	3.281	2.707
SO_4^-	0.053	-----
HCO_3^-	2.506	0.329

(1) *Krumgalz y Millero, 1982.*

Tomando como base lo anterior y siguiendo la misma forma de análisis que se hizo para las relaciones con la clorinidad, en las Tablas 13 a 20, se presenta la composición química para las muestras de Guerrero Negro, pero contra $K'(o/oo)$, es decir $e_i:K(o/oo)$.

En las Figs. 17 a 25 se grafican las relaciones $e_{(i+)}:K(o/oo)$ y $e_{(i-)}:K(o/oo)$, (Tabla 21); En las Figs. 17 y 18 se puede apreciar claramente la precipitación de NaCl, que se inicia alrededor de 5 o/oo de lo que en este trabajo se denomina "potasidad", proporcionando un criterio para evaluar el comportamiento no-conservativo del Cl^- a altas salinidades.

En la Fig. 22 es posible apreciar el comportamiento conservativo del ión potasio a lo largo del proceso de evaporación.

Las gráficas (Figs. 18, 19, 20, 21, 23, 24 y 25) para los demás iones observan el mismo comportamiento que cuando se graficaron contra $Cl(o/oo)$.

Por comparación, resulta interesante plantear una hipótesis similar a la hecha con el Mg^{++} ahora con el K^+ , que por las razones expuestas tiene mayor solidez. La alcalinidad total, y la concentración de Na^+ y Cl^- se "normalizarán" contra K^+ .

De este modo se define: Razón de Evaporación (R.E.) es "la relación entre las concentraciones molales de potasio en la muestra evaporada y el potasio en el agua de mar de Riley y Skirrow (1975)".

Los datos normalizados contra K^+ se reportan en la Tabla 22. Se observa que el mismo criterio de composición relativa permanece, pero ahora con más consistencia; por ejemplo, en la Fig. 26, está graficada la concentración de Ca^{++} contra R.E., observándose que la precipitación de yeso se inicia a un $R.E. \cong 2.5$

TABLA 13. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 1.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ*2/K	E(i)	E(i)*M'	E(l)*Flv	E(i)*Sv
Na+	11.13027	15.0409	0.654242	0.654242	0.654242	0.723382	16.63041	-1.20805	0.880356
Mg(2+)	1.77	2.391892	0.098412	0.196823	0.393646	0.217623	2.644664	-2.38732	0.193467
Ca(2+)	0.4	0.540541	0.013487	0.026973	0.053946	0.029824	0.597664	-0.26006	0.021652
K+	0.74	1	0.025577	0.025577	0.025577	0.02828	1.105679	0.241508	0.029609
Cl-	21.052	28.44865	0.802433	0.802433	0.802433	0.887233	31.45507	16.0323	0.842871
SO4(2-)	3.43	4.635135	0.048254	0.096507	0.193015	0.106706	5.124971	0.792827	0.277009
HCO3-	0.1495	0.202027	0.003311	0.003311	0.003311	0.003661	0.223377	0.087312	0.001988
Br-	0.08066	0.109	0.001364	0.001364	0.001364	0.001508	0.120519	0.037632	0.000935
SUM	52.36815	1.647078	1.807231	2.127534					
1/2SUM		0.823539	0.903615	1.063767					
B(OH)3	0.0369	0.049865	0.000806	0.000806		0.000892	0.055135	0.036113	0
SUM	38.78933	52.41801	0.824346	0.904422	1.063767		57.95749	13.37226	2.247887

TABLA 14. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 2.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ*2/K	E(i)	E(i)*M'	E(l)*Flv	E(i)*Sv
Na+	21.26892	15.63891	0.680254	0.680254	0.680254	0.721678	16.59123	-1.2052	0.878282
Mg(2+)	3.45	2.536765	0.104372	0.208744	0.417489	0.221456	2.69124	-2.42937	0.196874
Ca(2+)	0.74	0.544118	0.013576	0.027152	0.054303	0.028805	0.577251	-0.25118	0.020912
K+	1.36	1	0.025577	0.025577	0.025577	0.027134	1.060894	0.231726	0.030178
Cl-	40.46	29.75	0.839139	0.839139	0.839139	0.890238	31.56161	16.0866	0.845726
SO4(2-)	6.4	4.705882	0.04899	0.09798	0.195961	0.103947	4.992444	0.72325	0.269846
HCO3-	0.22207	0.163287	0.002676	0.002676	0.002676	0.002839	0.17323	0.067711	0.001542
Br-	0.20986	0.154309	0.001931	0.001931	0.001931	0.002049	0.163705	0.051117	0.00127
SUM	54.49327	1.716515	1.883454	2.21733					
1/2SUM		0.858258	0.941727	1.108665					
B(OH)3	0.0735	0.054044	0.000874	0.000874		0.000927	0.057335	0.037555	0
SUM	74.18435	54.54731	0.859132	0.942601	1.108665		57.86894	13.36129	2.25263

TABLA 15. COMPOSICION QUINICA MUESTRA No. 3.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ ² /K	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Flv	E(i)*Sv
Na+	40.60922	16.11477	0.700953	0.700953	0.700953	0.731756	16.82293	-1.22203	0.890548
Mg(2+)	6.26	2.484127	0.102206	0.204413	0.408826	0.213396	2.593292	-2.34095	0.189709
Ca(2+)	1.32	0.52381	0.013069	0.026138	0.052276	0.027287	0.546828	-0.23794	0.01981
K+	2.52	1	0.025577	0.025577	0.025577	0.026701	1.043945	0.228024	0.037568
Cl-	76.702	30.4373	0.858525	0.858525	0.858525	0.896253	31.77487	16.1953	0.851441
SO4(2-)	11.52	4.571429	0.04759	0.095181	0.190362	0.099364	4.77232	0.738272	0.257948
HCO3-	0.297	0.117857	0.001932	0.001932	0.001932	0.002016	0.123036	0.048092	0.001095
Br-	0.29052	0.115286	0.001443	0.001443	0.001443	0.001506	0.120352	0.03758	0.000934
SUM	55.36458	1.751296	1.914161	1.914161	1.914161	2.398994			
1/2SUM		0.875648	0.957081	0.957081	0.957081	1.19947			
B(OH)3	0.1284	0.050952	0.000824	0.000824	0.000824		0.00086	0.053191	0.034841
SUM	139.6471	55.41553	0.876472	0.957905	1.119947		57.85077	13.48118	7

TABLA 16. COMPOSICION QUINICA MUESTRA No. 4.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ ² /K	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Flv	E(i)*Sv
Na+	43.84011	16.79698	0.730627	0.730627	0.730627	0.725179	16.67172	-1.21105	0.882543
Mg(2+)	6.82	2.613027	0.10751	0.21502	0.430039	0.213416	2.593541	-2.34118	0.189727
Ca(2+)	1.45	0.555536	0.013861	0.027722	0.055445	0.027516	0.551413	-0.23994	0.019976
K+	2.61	1	0.033225	0.033225	0.033225	0.032977	0.992543	0.281624	0.046399
Cl-	83.56	32.01533	0.903036	0.903036	0.903036	0.896302	31.77659	16.19617	0.851487
SO4(2-)	12.5	4.789272	0.049858	0.099717	0.199433	0.098973	4.753558	0.73537	0.256934
HCO3-	0.3428	0.131341	0.002153	0.002153	0.002153	0.002136	0.130362	0.050955	0.00116
Br-	0.35228	0.134973	0.001689	0.001689	0.001689	0.001677	0.133967	0.041831	0.001039
SUM	58.03647	1.841959	2.013188	2.355647					
1/2SUM		0.920979	1.006594	1.177823					
B(OH)3	0.1483	0.05682	0.000919	0.000919		0.000912	0.056396	0.03694	0
SUM	151.6235	58.09329	0.921898	1.007513	1.177823		57.66009	13.55073	2.249265

TABLA 17. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 5.

EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ'2/K	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Flv	E(i)*Sv
Na+	50.54098	15.74485	0.684863	0.684863	0.684863	0.725946	16.68936	-1.21233	0.883477
Mg(2+)	0.24	2.566978	0.105615	0.21123	0.422461	0.223902	2.720966	-2.4562	0.199049
Ca(2+)	1.34	0.417445	0.010415	0.020831	0.041661	0.02208	0.442487	-0.19254	0.01603
K+	3.21	1	0.025577	0.025577	0.025577	0.027111	1.059908	0.231528	0.038145
Cl-	96.481	30.05639	0.847781	0.847781	0.847781	0.898638	31.85941	16.23839	0.853706
SO4(2-)	13.87	4.320872	0.044982	0.089964	0.179928	0.095361	4.580073	0.708532	0.247557
HCO3-	0.5536	0.172461	0.002826	0.002826	0.002826	0.002996	0.182807	0.071454	0.001627
Br-	0.49467	0.154103	0.001929	0.001929	0.001929	0.002044	0.163347	0.051005	0.001267
SUM	54.4331	1.723989	1.885001	2.207027					
1/2SUM		0.861994	0.9425	1.103513					
B(OH)3	0.1799	0.056044	0.000906	0.000906		0.000961	0.059406	0.038911	0
SUM	174.9102	54.48914	0.862901	0.943407	1.103513		57.75784	13.47875	2.240858

TABLA 18. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 6.

EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ'2/K	E(i)	E(i)*M'	E(I)*Flv	E(i)*Sv
Na+	74.42471	11.62086	0.505827	0.505827	0.505827	0.692939	15.93052	-1.15721	0.843306
Mg(2+)	14.99	2.342188	0.096366	0.192733	0.385466	0.264027	3.208592	-2.89638	0.23472
Ca(2+)	0.66	0.103125	0.002573	0.005146	0.010292	0.00705	0.141272	-0.06147	0.005118
K+	6.4	1	0.025577	0.025577	0.025577	0.035038	1.369913	0.299224	0.049298
Cl-	148.758	23.24344	0.655613	0.655613	0.655613	0.898132	31.84148	16.22925	0.853226
SO4(2-)	21.69	3.389063	0.035282	0.070563	0.141126	0.096665	4.64272	0.718223	0.250943
HCO3-	0.4976	0.07775	0.001274	0.001274	0.001274	0.001746	0.106511	0.041632	0.000948
Br-	0.93716	0.146431	0.001833	0.001833	0.001833	0.00251	0.200598	0.062637	0.001557
SUM	41.93085	1.324344	1.458565	1.727007					
1/2SUM		0.662172	0.729283	0.863504					
B(OH)3	0.2734	0.042719	0.000691	0.000691		0.000946	0.058521	0.038331	0
SUM	268.6309	41.97357	0.662863	0.729974	0.863504		57.50013	13.27424	2.239116

TABLA 19. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 7.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ ² /K	E(i)	E(i)*M'	E(l)*FIV	E(i)*SV
Na+	60.05188	7.341306	0.319329	0.319329	0.319329	0.597379	13.73363	-0.99762	0.72701
Mg(2+)	18.42	2.251834	0.092649	0.185298	0.370596	0.346643	4.212581	-3.80268	0.308166
Ca(2+)	0.54	0.066015	0.001647	0.003294	0.006588	0.006162	0.123496	-0.05374	0.004474
K+	8.18	1	0.025574	0.025574	0.025574	0.047842	1.870733	0.408574	0.067314
Cl-	146.521	17.9121	0.458133	0.458133	0.458133	0.857046	33.50877	15.48681	0.814193
SO4(2-)	28.47	3.48044	0.036233	0.072466	0.144931	0.135564	6.510976	1.00724	0.351924
HCO3-	0.56521	0.069097	0.001132	0.001132	0.001132	0.002118	0.129261	0.050525	0.00115
Br-	1.15266	1.40912	0.001764	0.001764	0.001764	0.003299	0.263609	0.082312	0.002045
SUM	32.26171	0.936461	1.06699	1.328048					
1/2SUM		0.468231	0.533495	0.664024					
B(OH)3	0.5334	0.065208	0.001055	0.001055		0.001973	0.121986	0.079901	0
SUM	264.4342	32.32691	0.469285	0.53455	0.664024		60.47504	12.26133	2.276278

TABLA 20. COMPOSICION QUIMICA MUESTRA No. 8.
EN g/Kg DE AGUA.

ION	g(i)	g(i)/K	n(i)/K	e(i)/K	nZ ² /K	E(i)	E(i)*M'	E(l)*FIV	E(i)*SV
Na+	11.54475	0.248756	0.01082	0.01082	0.01082	0.09161	2.106087	-0.15299	0.111489
Mg(2+)	45.69	0.984486	0.040505	0.081011	0.162022	0.685879	8.335142	-7.52409	0.609746
Ca(2+)	0.52	0.011204	0.00028	0.000559	0.001118	0.004734	0.094863	-0.04128	0.003437
K+	46.141	0.994204	0.025429	0.025429	0.025429	0.21529	8.417417	1.838578	0.302913
Cl-	156.894	3.380608	0.095355	0.095355	0.095355	0.807319	28.62188	14.58825	0.766953
SO4(2-)	48.65	1.048265	0.010913	0.021826	0.043652	0.184788	8.875129	1.372972	0.479789
HCO3-	1.1014	0.023732	0.000389	0.000389	0.000389	0.003293	0.200926	0.078537	0.001788
Br-	0.92535	0.019939	0.00025	0.00025	0.00025	0.002113	0.16881	0.052711	0.00131
SUM	6.711194	0.18394	0.235638	0.339033					
1/2SUM		0.09197	0.117819	0.169517					
B(OH)3	0.8432	0.018168	0.000294	0.000294		0.002488	0.153823	0.100755	0
SUM	312.3097	6.729362	0.092264	0.118113	0.169517		56.97408	10.31345	2.277345

TABLA 21. e(i) : K (%) RESPECTO DEL AGUA ORIGINAL.

ION	1	2	3	4	5	6	7	8
Na+	0 0.026006	0.046715	0.084039	0.030639	-0.14842	-0.28781	-0.64341	
Mg 2+	0 0.011908	0.007588	0.018171	0.0144	-0.0041	-0.01154	-0.11582	
Ca 2+	0 0.000187	-0.00085	0.00075	-0.00616	-0.02183	-0.02369	-0.02642	
K+	0 2.67E-05	1.09E-05	-1.9E-06	2.43E-05	2.86E-06	2.1E-05	-0.00013	
Cl-	0 0.03671	0.056104	0.100617	0.045368	-0.14682	-0.2972	-0.70707	
SO4-	0 0.001472	-0.00134	0.003186	-0.00656	-0.02596	-0.02406	-0.07469	
HCO3	0 -0.00063	-0.00137	-0.00115	-0.00048	-0.00203	-0.00217	-0.00292	
Br-	0 0.000568	8.07E-05	0.000327	0.000565	0.000469	0.0004	-0.00111	
B(OH)3	0 6.73E-05	1.6E-05	0.000112	9.87E-05	-0.00012	0.000248	-0.00051	

TABLA 22. RELACIONES e (i) : K y TA:K (GRO NEGRO).

NUESTRA	RAZON DE EVAPORAC FUERZA		TA : K			
	Km : Ksw	IONICA	TA meq/lit	* 100 meq/lit	Na : K g/litro	Cl : K g/litro
SW (std).	1.00	0.70	2.30	7.02	8.59	15.47
1	0.58	0.79	2.45	12.94	15.04	28.45
2	1.06	1.51	3.62	10.40	15.64	29.75
3	1.97	2.82	4.87	7.55	16.12	30.44
4	2.04	2.66	5.62	8.42	16.97	32.02
5	2.51	3.54	9.07	11.05	15.74	30.06
6	5.00	5.52	8.16	4.98	11.63	23.24
7	6.39	5.81	9.21	4.40	8.42	17.91
8	36.05	7.84	18.05	1.53	0.25	3.40

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Na⁺ : K (o/oo)**

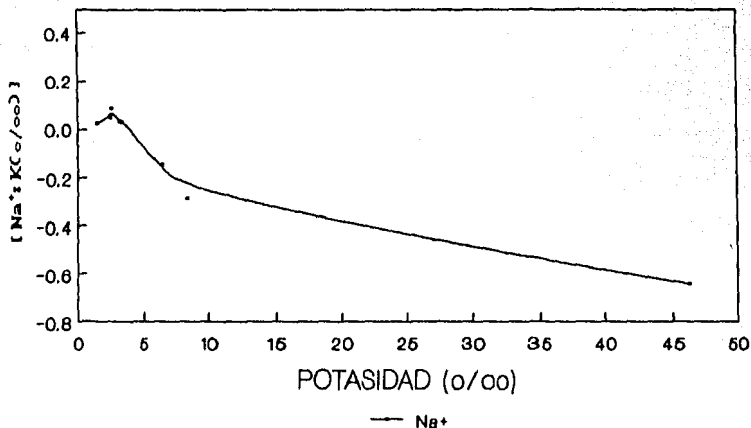


FIG. 17 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Cl⁻ : K (o/oo)**

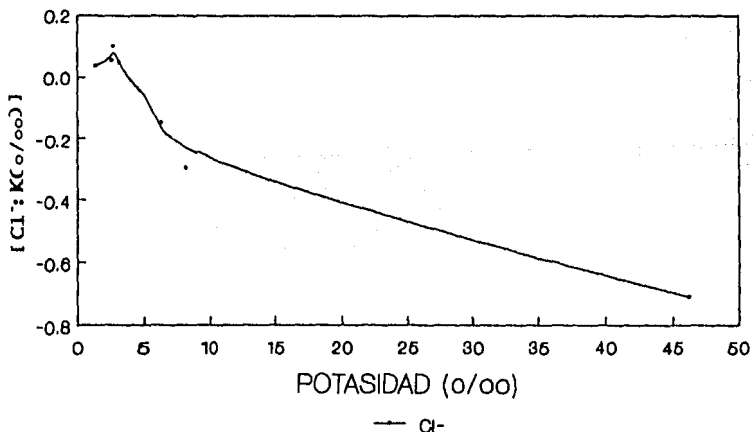


FIG. 18 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Ca⁺⁺ : K (o/oo)**

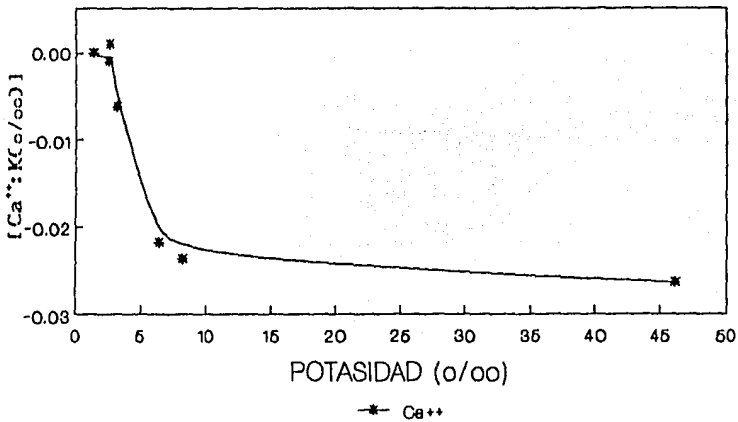


FIG. 19 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERREERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
HCO₃⁻ : K (o/oo)**

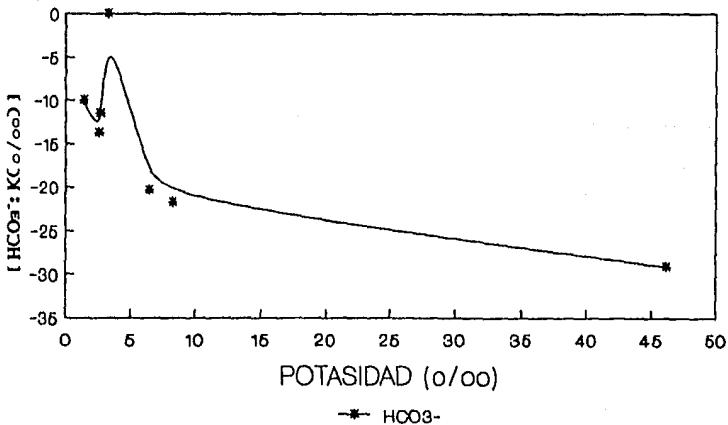


FIG. 20 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERREERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
SO₄[•] : K (o/oo)**

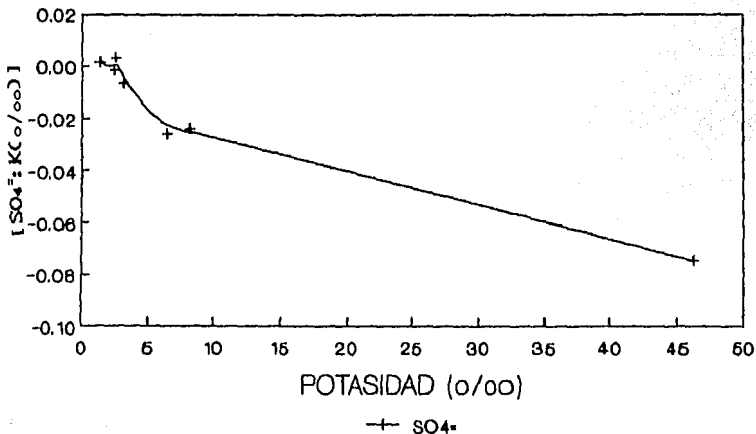


FIG. 21 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
K⁺ : K (o/oo)**

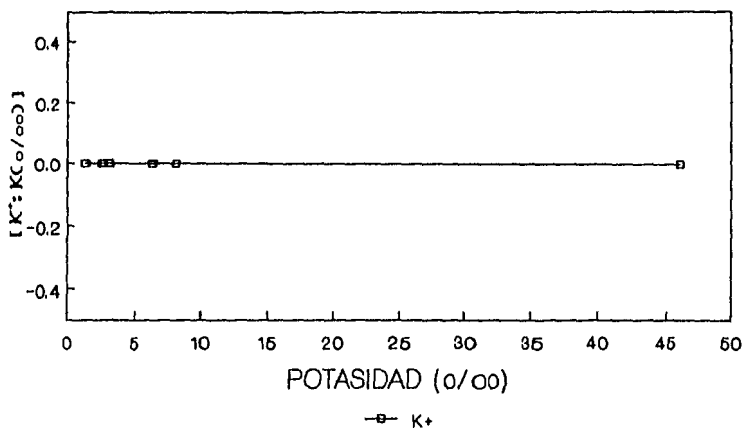


FIG. 22 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
Mg⁺⁺ : K (o/oo)**

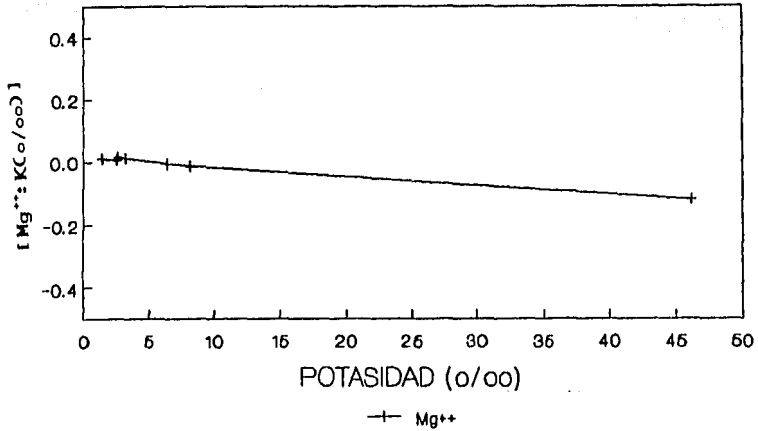


FIG. 23 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUERRERO NEGRO.

**CONSTANCIA RELATIVA
EQUIVALENTES QUIMICOS DE
B(OH)₃ : K (o/oo)**

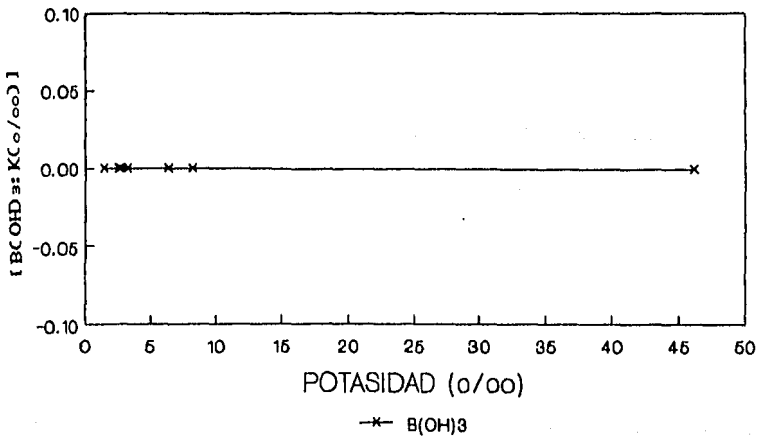


FIG. 24 INCREMENTOS DE COMPOSICION RELATIVA GUEREERO NEGRO.

CONSTANCIA RELATIVA EQUIVALENTES QUIMICOS DE Br- : K (o/oo)

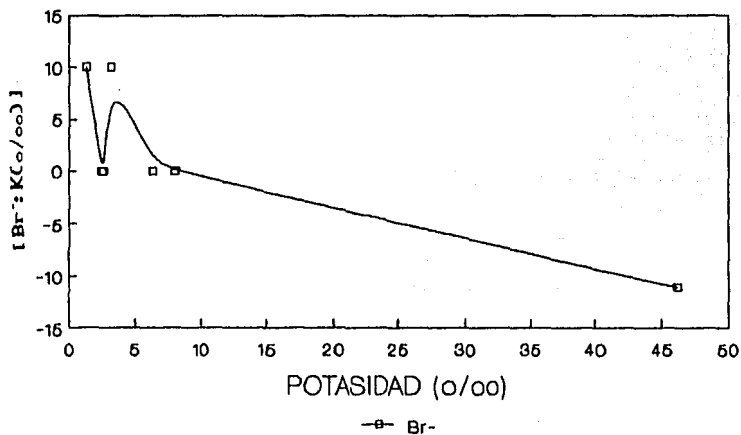


FIG. 25 INCREMENTOS DE COMPOSICION
RELATIVA GUEREERO NEGRO.

continuando hasta R.E. \cong 5. La tendencia de las curvas (Figs. 13 y 26) es la misma.

Comparativamente, (Fig. 27) la precipitación de halita se produce a un R.E. \cong 2.5 dejando en lo sucesivo su carácter conservativo.

La curva para el cambio en la alcalinidad total contra R.E. (Fig. 28) presenta una inflexión correspondiente a la precipitación de yeso a un R.E. \cong 2.2 y de halita a un R.E. \cong 5. Un comportamiento similar al descrito para la AT:Mg⁺⁺ se presenta para la AT:K⁺ (Fig. 29).

La alcalinidad perdida se puede entonces calcular:

$$AT_{(PERDIDA)} = K^*_{(SW)} [(AT/K^*_{(SW)}) - (AT/K^*)] \quad (50)$$

donde $K^*_{(SW)}$ es la concentración del K⁺ en el agua de mar estándar (Riley y Skirrow, 1975); $(AT/K^*_{(SW)})$ la alcalinidad de la misma agua de mar estándar normalizada a K⁺, y (AT/K^*) la alcalinidad de la muestra estandarizada a K⁺. De donde:

$$AT_{(PERDIDA)} = (32.73) [(0.0702) - (0.0153)] = 1.79 \text{ meq/litro.}$$

Y,

$$\text{CaCO}_3 \text{ (moles)} = 0.89$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ (gramos)} = 89$$

CONCENTRACION MOLAL DE Ca^{++} VS RAZON DE EVAPORACION (GUERRERO NEGRO, BCS.)

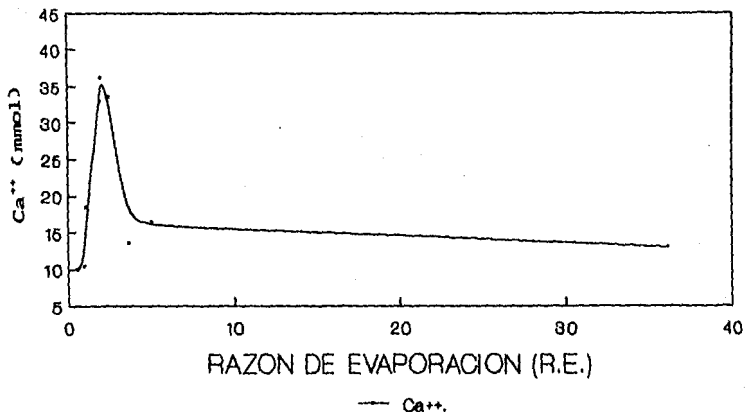


FIG. 26 RAZON DE EVAPORACION
GUERRERO NEGRO VS AGUA DE MAR
ESTANDAR.

VARIACION DE $\text{Na}:K$ y $\text{Cl}:K$ DURANTE LA EVAPORACION DE AGUA DE MAR. (GUERRERO NEGRO, B.C.S.)

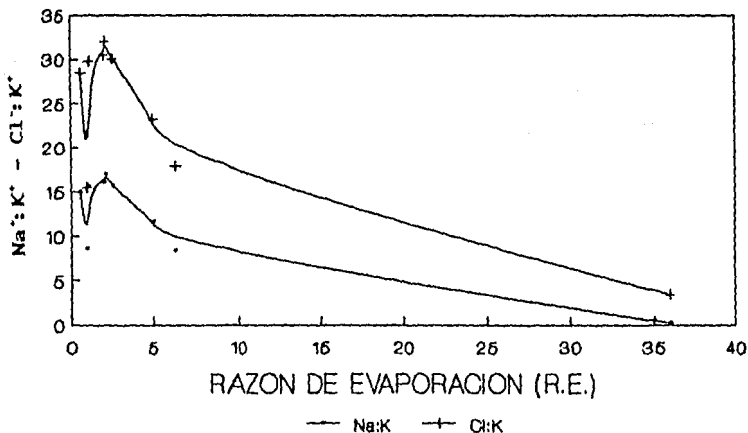


FIG 27 VARIACIONES NORMALIZADAS
DE Na Y Cl VS R.E.

CAMBIO DE ALCALINIDAD TOTAL DURANTE EVAPORACION DE AGUA DE MAR (GUERRERO NEGRO, BCS.)

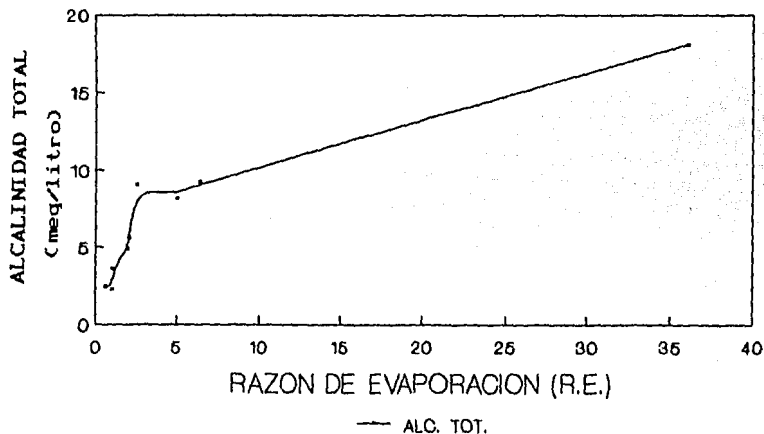


FIG 28. VARIACION DE ALCALINIDAD TOTAL VS R.E.

VARIACION EN LA ALCALINIDAD NORMALIZADA PARA GUERRERO NEGRO BCS.

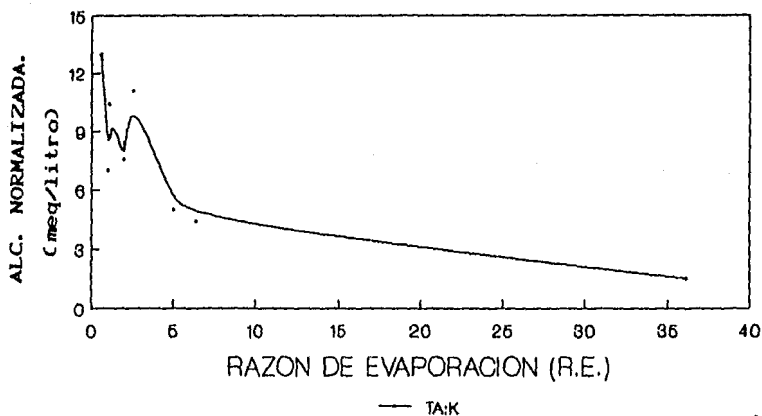


FIG 29. ALCALINIDAD NORMALIZADA:
[[100 • TA : K] (meq/litro)]
VS R.E.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Graficando los conceptos Grado de Evaporación (G.E.) de *Lazar et al (1983)* y Razón de Evaporación (R.E.) (este trabajo) contra clorinidad (‰) (Figs. 30 y 31 respectivamente) se sustenta aún mejor la utilidad de considerar al K⁺ en vez del Mg⁺⁺ e inclusive de la clorinidad. Ambas curvas presentan una tendencia similar; ambos elementos son conservativos, pero la curva de R.E. en un rango comprendido entre 20 y 170 ‰ de clorinidad presenta una pendiente mucho más suave que la del G.E., lo que proporciona un mejor criterio para evaluar la composición relativa de salmueras.

Para utilizar a la K(‰) o "potasidad", se requiere establecer una ecuación que relacione la salinidad verdadera con la concentración de potasio (‰), sin embargo, como se puede observar en los datos que aparecen en seguida, la relación Sv/K(‰) no es siquiera semejante para las muestras de Guerrero Negro y de agua de mar evaporada en el laboratorio (*Díaz de León y Serna, 1984*), como tampoco lo es la relación Sv/Cl(‰).

GUERRERO NEGRO			AGUA DE MAR EVAP. EN EL LABORATORIO.		
Sv	Sv/K	Sv/Cl	Sv	Sv/K	Sv/Cl
38.78	52.41	1.696	34.54	89.07	1.813
74.18	54.54	1.641	48.86	89.06	1.807
139.64	55.41	1.673	77.79	91.16	1.790
152.08	58.27	1.662	135.26	87.56	1.779
174.91	54.49	1.625	183.81	81.92	1.689
268.63	41.47	1.581	241.65	86.29	1.760
273.29	33.41	1.584	278.62	69.57	1.757
312.30	6.73	1.757	287.53	48.42	1.685
			282.34	43.86	1.472

EVAPORACION DE AGUA DE MAR GUERRERO NEGRO, B.C.S.

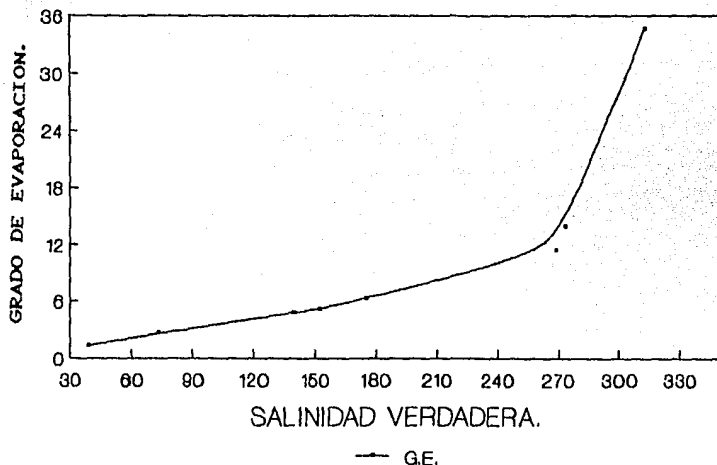


FIG 30 GRADO DE EVAPORACION (Mg++)
VS SALINIDAD VERDADERA.

EVAPORACION DE AGUA DE MAR GUERRERO NEGRO, B.C.S.

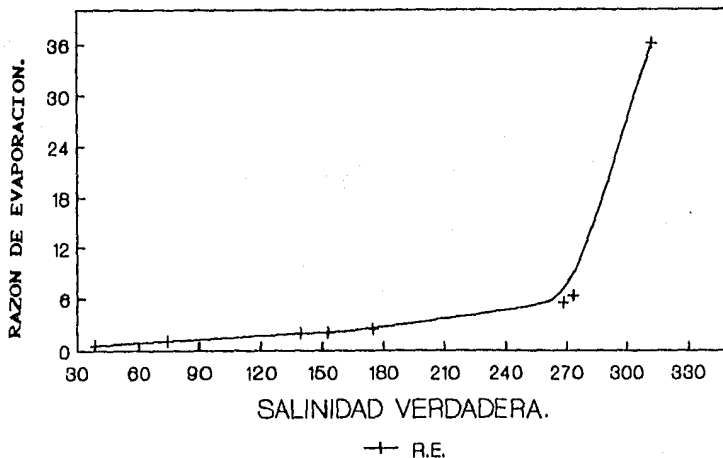


FIG 31. RAZON DE EVAPORACION (K+)
VS SALINIDAD VERDADERA.

Ello conduce a pensar que existen variables aún no determinadas que provocan tales diferencias, aunado a las diferentes técnicas analíticas, incluyendo el número de especies químicas que conforman a la salinidad verdadera.

5.3 DENSIDAD.

La densidad de las muestras de Guerrero Negro se calculó por extrapolación para altas clorinidades de la ecuación teórica de Redlich (1940) (Millero, 1974):

$$d = d^0 + A_v Cl_v + B_v Cl_v^{3/2} + C_v Cl_v^2 \quad (51)$$

donde:

$$A_v = 10^{-3} [M_T^2 - T_v^0 d^0] * 0.0312803 \quad (52)$$

$$B_v = -10^{-3} (S_v d^0) * 0.0059350 \quad (53)$$

$$C_v = -10^{-3} (b_v d^0) * 0.0011261 \quad (54)$$

Las constantes A_v , B_v y C_v para el agua de mar están determinadas a partir de las densidades de Knudsen (1901) y Cox et al., (1970) (Millero, 1974). Esta ecuación de Redlich está diseñada hasta salinidades de 40, por lo que es necesario plantear ecuaciones para salinidades elevadas, que incluyan el comportamiento no conservativo del cloro a clorinidades mayores de 165 ‰.

La Fig. 32 en donde se grafica la $Cl_v^{1/2}$ vs Densidad, muestra un comportamiento similar al encontrado por Diaz de León y Serna (1984), en aguas evaporadas en el laboratorio, a aguas del Mar Rojo

RELACION COMPARATIVA ENTRE LA DENSIDAD Y LA Clv PARA GUERRERO NEGRO, B.C.S.

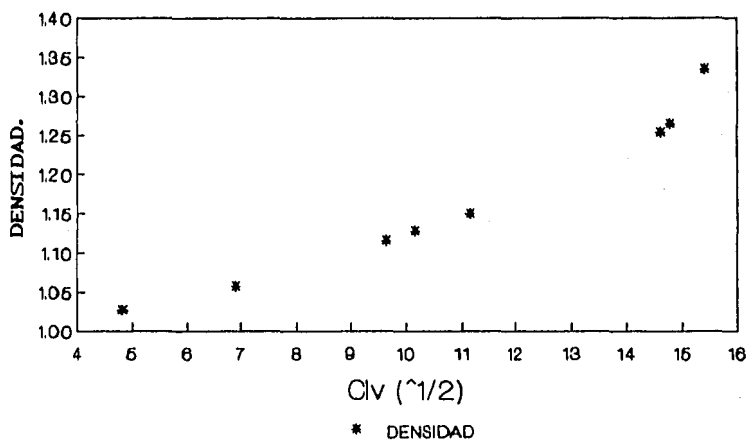


FIG 32. RELACION DE DENSIDAD
VS CLOROSIDAD (Clv).

(Brewer et al., 1965), a salmueras de la Laguna de Apozahualco (Fernández et al., 1982), a aguas de la Depresión de Orca (Millero et al., 1982) e inclusive a aguas de la Laguna de Mandinga (Vázquez, 1983). Sin embargo existen diferencias entre los valores de densidad debido a valores altos o bajos de Φ_v , al usar constantes calculadas para agua de mar con salinidad de 35 (Millero et al., 1974) y no para salmueras altamente concentradas.

Estas disparidades pueden deberse a pequeñas precipitaciones de CaCO_3 y CaSO_4 (Millero et al., 1976) o a un error en los datos de composición química. Una variación de 20 ppm en la composición química produce una desviación de $16 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ en la densidad (Millero et al., 1976). Las ecuaciones desarrolladas para calcular la densidad están calculadas hasta salinidades de 40, por lo que las discrepancias pueden ser debidas a diferente composición química de las muestras con respecto al agua de mar usada para proponer la ecuación de estado (Millero, 1975; Millero et al., 1976).

En la Fig. 32, se pueden apreciar cuatro zonas, la primera correspondiente a la precipitación de CaCO_3 y poco CaSO_4 ; la segunda a CaSO_4 y poco NaCl , y la tercera a NaCl y poco MgSO_4 y MgCl_2 (Borchert, 1965).

De conformidad con las relaciones $\text{Sv:Cl}(o/o)$, la muestra No. 6 de Guerrero Negro, presenta una densidad similar a la encontrada por Millero et al., (1982) para salmueras del Mar Rojo.

5.4 ESPECIACION.

Debido a que la fuerza iónica se incrementa $\cong 10$ veces (de 0.70 a 7.9) durante el proceso de evaporación de Guerrero Negro, las

interacciones iónicas cambian a medida que la relación soluto/disolvente se hace mayor, y debido también a la precipitación fraccionada de minerales del agua de mar.

Para sistemas muy complejos como las salmueras, es conveniente calcular los coeficientes de actividad para el ión simple, porque a partir de estos valores se pueden obtener los coeficientes de actividad para cualquier especie neutra representada en la salmuera (Krungalz y Millero, 1982; Pitzer y Mayorga, 1973).

Los coeficientes de actividad de los iones se calcularon mediante el uso del Modelo del Par Iónico (Millero, 1975; Millero, 1977; Whitfield, 1973). A partir del coeficiente de actividad de los iones sencillos se puede calcular el coeficiente de actividad iónica promedio de cada electrolito en la salmuera a través de la relación:

$$\gamma_{\pm MX} = (\gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X})^{1/\nu} \quad (55)$$

Donde ν_M y ν_X son los números estequiométricos del catión y del anión respectivamente, y ν es el número de iones que forman el electrolito considerado. Tomando como base los coeficientes de actividad promedio, se puede calcular la actividad media iónica del electrolito a través de la relación:

$$a_{\pm MX} = (m_M m_X)^{1/2} \gamma_{\pm MX} \quad (56)$$

Por lo tanto, los coeficientes de actividad de los iones libres en las muestras colectadas en Guerrero Negro, se calcularon mediante la siguiente relación:

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 f^r + I(B_i^0) + f^r B_i^r + I^2 C_i \quad (57)$$

donde:

$$f = -0.392 \frac{I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 I^{1/2}) \quad (58)$$

$$f' = 1 + e^{-2I^{1/2}} (1 + 2I^{1/2} - 2I) \quad (59)$$

Donde I es la fuerza iónica molal, Z_i es la carga iónica, B_i° , B_i' y C_i , son valores constantes para cada ión (Millero y Schreiber, 1982). En la Tabla 23 se presentan los coeficientes de actividad así calculados. En las Figs. 33 y 34 se han graficado dichos coeficientes versus $I^{1/2}$. Los coeficientes de actividad de los iones SO_4^{2-} y HCO_3^- , permanecen prácticamente constantes durante todo el proceso de evaporación. El ión K^+ tiene una variación de su γ en el rango de 0.6 a 0.4 durante toda la evaporación. Br^- , Cl^- y $B(OH)_3$ incrementan su γ a partir de $I^{1/2} \cong 2.4$, de forma similar que lo hacen calcio, potasio y sodio a $I^{1/2} \cong 2$ posiblemente por la formación de pares iónicos.

La especiación de los cationes se estimó mediante la ecuación:

$$[M]_F / [M]_T = (1 + \sum K_{MX_i}^* [X_i]_F)^{-1} \quad (60)$$

y la fracción libre de los aniones por:

$$[X]_F / [X]_T = (1 + \sum K_{M_iX}^* [M_i]_F)^{-1} \quad (61)$$

Las constantes estequiométricas se determinaron mediante la siguiente ecuación:

**GAMMA.
MUESTRAS DE GUERRERO
NEGRO, B.C.S.**

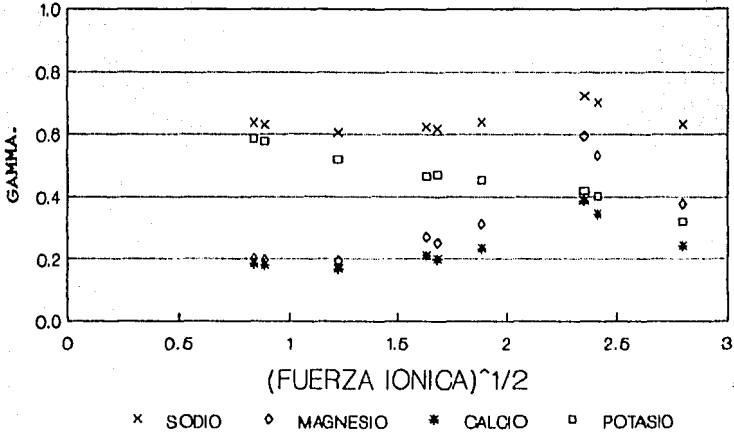


FIG 33 COEFICIENTE DE ACTIVIDAD PARA CATIONES PRINCIPALES.

**GAMMA.
MUESTRAS DE GUERRERO
NEGRO, B.C.S.**

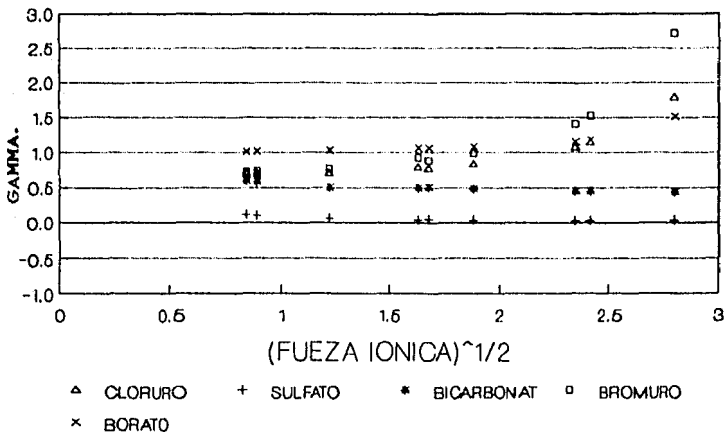


FIG 34. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD PARA ANIONES PRINCIPALES.

TABLA 23. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.
GURERREO NEGRO.

===== MUESTRA =====									
ION	AGUA MAR ESTANDAR	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Na+	0.6361	0.6298	0.6043	0.6167	0.6232	0.6371	0.7211	0.7015	0.632
K+	0.5879	0.5783	0.52	0.4709	0.4646	0.4536	0.4105	0.4026	0.3188
Mg++	0.201	0.1978	0.1944	0.2529	0.271	0.3106	0.5951	0.5329	0.378
Ca++	0.185	0.1805	0.1683	0.1997	0.2102	0.2343	0.3083	0.3436	0.241
Cl-	0.6907	0.693	0.7014	0.766	0.7842	0.8255	1.0603	1.1302	1.776
SO4=	0.1074	0.1011	6.5088	4.0858	3.8389	3.4906	2.7415	2.8908	3.7967
B(OH)3	1.001	1.011	1.024	1.0482	1.0541	1.0678	1.1406	1.1717	1.5031
HCO3-	0.5912	0.5831	0.5333	0.4962	0.4925	0.4811	0.442	0.4397	0.4385
Br-	0.7197	0.7253	0.76	0.8823	0.9141	0.9841	1.397	1.5873	2.707

TABLA 24. ESPECTACION DE AGUA DE MAR ESTANDAR (C1 = 19.37 %)

C A T I O N E S .						
	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	97.65	0	2.3	0.5	0	0
MAGNESIO	89.48	0	10.17	0.35	0	0
CALCIO	88.98	0	10.67	0.35	0	0
POTASIO	98.22	0	1.78	0	0	0
PROTONES	74.21	0	25.79	0	0	0

A N I O N E S .						
	LIBRE (%)	Na+ (%)	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+ (%)	H+ (%)
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	38.53	36.42	19.15	3.88	2.02	0
BICARB.	79.99	10.03	8.37	1.61	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

$$\ln K_A^* = \ln K_A + Z_A^2 f + I B_A^0 + f^2 B_A + I^2 C_A \quad (62)$$

En la Tabla 24, con el objeto de comparación se presenta la especiación para agua de mar estándar, y en las Tablas 25 a 32 la composición para las muestras de Guerrero Negro. En las Figs. 35 y 36 se grafican los % de catión y anión libre respectivamente vs. clorinidad.

El sodio permanece libre (2.74 % de variación) en una gran proporción en todo el proceso, cuyos valores son comparables con los obtenidos para agua de mar estándar (Millero, 1974b). Teóricamente se pueden formar pares iónicos tales como NaSO_4^+ , NaHCO_3^0 , NaCO_3^- y NaOH^0 .

El Potasio permanece libre en un rango más estrecho (2.45 % de variación), y en promedio con el 98.4% de fracción libre durante la evaporación. Únicamente formando par iónico con KSO_4^+ , cuyo comportamiento es análogo con el agua de mar estándar (Millero, 1974b; Millero, 1975).

Las variaciones para los otros cationes son mayores; Para el Magnesio está entre 19.86 % de variación y su promedio libre se encuentra cercano al 78%. El Mg^{++} forma pares iónicos con casi todos los iones más abundantes excepto con NO_3^- , y en el siguiente orden preferencial: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^-$.

El calcio varía entre 57.72 y 80.19, también forma pares iónicos con todos los aniones principales y en el mismo orden preferencial que el magnesio (Millero, 1975).

De acuerdo con los resultados reportados por Millero (1974b) y Millero (1975) cloruros y bromuros presentan una baja posibilidad de formar pares iónicos, por lo que se les asigna un valor de 100%

TABLA 25. ESPECIACION MUESTRA No. 1 (Cl- = 22.87 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	97.31	0	2.64	0.5	0	0
MAGNESIO	88.17	0	11.47	0.36	0	0
CALCIO	87.72	0	11.93	0.35	0	0
POTASIO	97.98	0	2.02	0	0	0
PROTONES	70.77	0	29.23	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+	H+
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	36.42	35.78	23.39	3.33	1.07	0
BICARB.	77.88	10.13	10.56	1.43	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 26. ESPECIACION MUESTRA No. 2 (Cl- = 45.19 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	96.66	0	3.28	0.6	0	0
MAGNESIO	85.07	0	14.53	0.4	0	0
CALCIO	85.61	0	14.02	0.37	0	0
POTASIO	97.71	0	2.29	0	0	0
PROTONES	58.98	0	41.02	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+	H+
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	18.46	45.52	30.95	3.89	1.2	0
BICARB.	67.36	14.94	15.81	1.89	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 27. ESPECIACION MUESTRA No. 3 (Cl = 83.25 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	96.5	0	3.44	0.6	0	0
MAGNESIO	79.64	0	19.93	0.43	0	0
CALCIO	82.75	0	16.9	0.35	0	0
POTASIO	97.99	0	2.01	0	0	0
PROTONES	44.55	0	53.45	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+ (%)	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+ (%)	H+ (%)
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	0.81	50.67	42.8	4.64	1.08	0
BICARB.	53.05	21.57	23.01	2.37	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 28. ESPECIACION MUESTRA No. 4 (Cl = 91.50 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	96.61	0	3.33	0.7	0	0
MAGNESIO	78.8	0	20.71	0.49	0	0
CALCIO	82.48	0	17.13	0.39	0	0
POTASIO	98.12	0	1.88	0	0	0
PROTONES	42.91	0	57.09	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+ (%)	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+ (%)	H+ (%)
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	0.32	49.29	44.66	4.76	0.96	0
BICARB.	50.48	22.56	24.47	2.48	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 29. ESPECIACION MUESTRA NO. 5 (C1 = 107.63 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4- (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	96.95	0	2.95	0.1	0	0
MAGNESIO	77.86	0	21.38	0.76	0	0
CALCIO	82.58	0	16.85	0.57	0	0
POTASIO	98.45	0	1.55	0	0	0
PROTONES	41.34	0	58.66	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+ (%)	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+ (%)	H+ (%)
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	0.4	44.98	50.2	3.9	0.88	0
BICARB.	45.54	23.8	28.55	2.11	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 30. ESPECIACION MUESTRA No. 6 (C1 = 169.88 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4- (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	98.17	0	1.76	0.6	0	0
MAGNESIO	72.65	0	26.74	0.61	0	0
CALCIO	82.66	0	16.97	0.37	0	0
POTASIO	99.33	0	0.67	0	0	0
PROTONES	35.29	0	64.71	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+ (%)	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+ (%)	H+ (%)
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	0	25.24	73.04	1.24	0.48	0
BICARB.	27.19	25.7	46.37	0.75	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 31. ESPECIACION MUESTRA No. 7 (Cl = 172.50 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	98.03	0	1.9	0.7	0	0
MAGNESIO	68.31	0	31.05	0.64	0	0
CALCIO	80.19	0	19.43	0.38	0	0
POTASIO	99.32	0	0.68	0	0	0
PROTONES	31.02	0	68.98	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+	H+
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	0	19.24	79.4	0.88	0.48	0
BICARB.	24.55	22.33	52.36	0.56	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

TABLA 32. ESPECIACION MUESTRA No. 8 (Cl = 177.75 %.)

C A T I O N E S .

	LIBRE (%)	Cl- (%)	SO4= (%)	HCO3- (%)	Br- (%)	CO3- (%)
SODIO	99.35	0	0.58	0.7	0	0
MAGNESIO	72.52	0	26.61	0.87	0	0
CALCIO	87.5	0	12.12	0.38	0	0
POTASIO	99.86	0	0.14	0	0	0
PROTONES	40.1	0	59.9	0	0	0

A N I O N E S .

	LIBRE (%)	Na+	Mg++ (%)	Ca++ (%)	K+	H+
CLORURO	100	0	0	0	0	0
SULFATO	0	0.58	98.79	0.31	0.33	0
BICARB.	8.26	1.82	89.66	0.27	0	0
BROMURO	100	0	0	0	0	0

ESPECIACION CATIONES PRINCIPALES GUERRERO NEGRO, B.C.S.

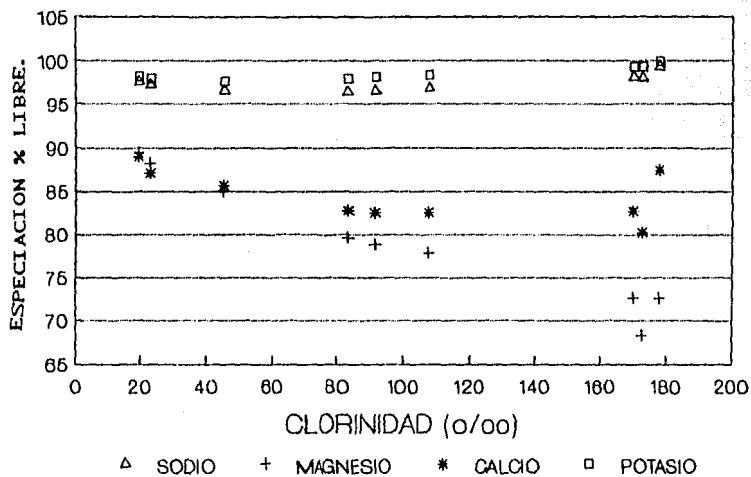


FIG 35. % DE ION LIBRE
VS CLORIDIDAD.

ESPECIACION DE ANIONES PRINCIPALES GUERRERO NEGRO, B.C.S.

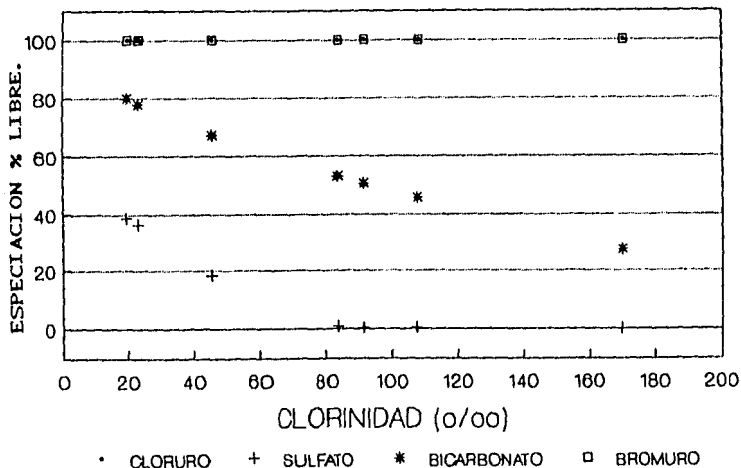


FIG 36. % DE ION LIBRE
VS CLORIDIDAD.

libres, lo cual no es estrictamente válido, pues a salinidades de 200 hay precipitación de NaCl y MgCl₂ y a 280 de NaBr (Borchert, 1965).

El programa para calcular las constantes de equilibrio no contempla valores para Br⁻ y Cl⁻, por lo que presentan valores del 100% durante el proceso, lo cual no es realmente válido, pues a salinidades de 200 se pierde el Cl⁻ como halita, y a salinidades de 280 precipita NaBr (Borchert, 1965). Las variaciones para SO₄²⁻ y HCO₃⁻ se encuentran entre 36.42 - 0 y 77.88 - 8.26 % de íon libre respectivamente.

El sulfato forma muchos pares iónicos (Millero, 1974b). Para las muestras de Guerrero Negro presentó variaciones entre 0 y 36.42 % libre que es muy diferente de lo reportado por Vázquez (1983) y por Millero (1974b y 1975), debido al origen y composición de las muestras así como a la fuerza iónica alcanzada. Forma pares iónicos con todos los cationes más abundantes tanto para agua de mar como para agua de ríos (Millero, 1975b) en el siguiente orden preferencial: NaSO₄⁺ > MgSO₄⁰ > CaSO₄⁰ > KSO₄⁺ > SrSO₄⁰, a salinidades superiores a 10; y MgSO₄⁰ ó CaSO₄⁰ > NaSO₄⁺ > KSO₄⁺ > SrSO₄⁰, dependiendo de la concentración del calcio y el magnesio.

El HCO₃⁻ presenta una variación desde 77 hasta 8 % libre conforme se incrementa la fuerza iónica. A bajas salinidades no presenta comparación con lo reportado por Vázquez (1983) para la Laguna de Mandinga donde varía entre 83.18 y 90.44, lo que se explica debido a que el HCO₃⁻ forma pares iónicos con la mayoría de los cationes excepto con el K⁺, comportamiento que se ve favorecido por el incremento en la salinidad y por lo tanto en las interacciones iónicas. Preferentemente forma los siguientes pares iónicos: MgHCO₃⁻ > CaHCO₃⁻ > NaHCO₃⁻ > SrHCO₃⁻.

A fuerzas iónicas mayores de 2 mol/Kg el coeficiente de actividad de los iones libres Na^+ , K^+ y Cl^- aumentan por formación de pares iónicos (KSO_4^- , NaSO_4^- , NaHCO_3^0 , etc), lo que sucede con más intensidad en los iones HCO_3^- , Ca^{++} y Mg^{++} , los cuales también forman pares iónicos (Millero y Schreiber, 1982).

Es importante hacer notar que los iones Na^+ y Cl^- dejan de ser constantes con la precipitación de halita, y que de los iones que resultan ser conservativos durante la evaporación, el Mg^{++} varía su composición iónica formando compuestos con SO_4^{--} y HCO_3^- ; el K^+ , solo forma pares iónicos con SO_4^{--} , y es mucho más consistente como ión libre durante la evaporación que el Mg^{++} (Figs. 37 y 38), lo que sugiere nuevamente la utilización del K^+ como elemento válido para determinar las propiedades fisicoquímicas del agua de mar, incluyendo salmueras.

Las comparaciones de las muestras de Guerrero Negro con trabajos de otros autores generalmente coinciden en la metodología empleada. Por ejemplo, la clorinidad en todos los trabajos revisados se determina por titulación con AgNO_3 ; La determinación de sulfatos, algunos autores lo hacen a través de titulación ácida con dimetilsulfóxido y otros por precipitación ácida como BaCl_2 . Los bromuros son determinados con la misma técnica empleada en este trabajo. La alcalinidad varía de un autor a otro, pero todas son titulaciones potenciométricas. El potasio, algunas veces es precipitado con tetrafenil borato de potasio en medio ácido, y otras por absorción atómica. Calcio y magnesio en ocasiones a través de titulaciones colorimétricas y otras por medio de absorción atómica. El sodio se puede determinar por absorción atómica, pero da muchos errores por lo que es preferible calcularlo por balance de equivalentes entre aniones y cationes.

Sin embargo, el comportamiento general observado en los

**% DE ESPECIACION MAGNESIO.
GUERRERO NEGRO, B.C.S.**

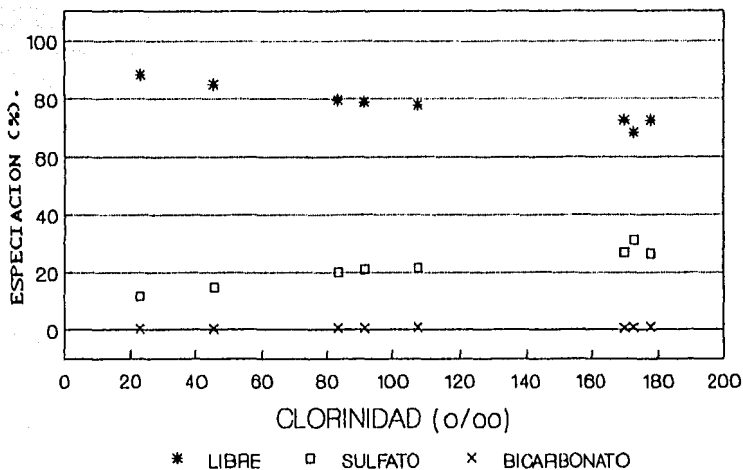


FIG 37. FORMACION DE PARES IONICOS PARA MAGNESIO.

**% DE ESPECIACION POTASIO.
GUERRERO NEGRO, B.C.S.**

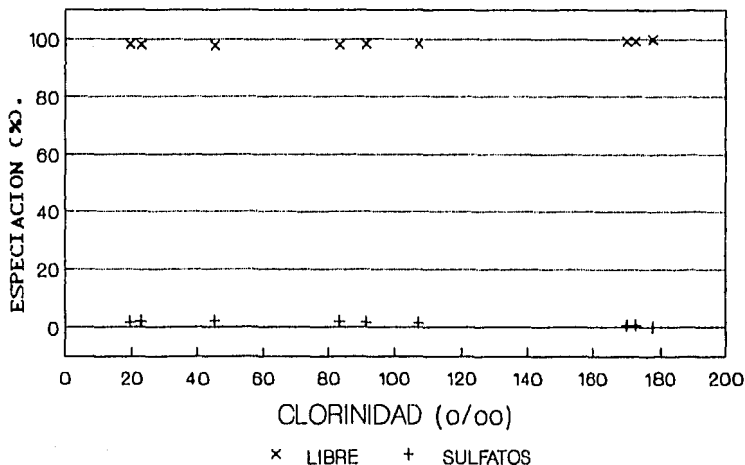


FIG 38. FORMACION DE PARES IONICOS PARA MAGNESIO.

trabajos discutidos aquí tiene tendencias similares independientemente de las técnicas analíticas empleadas, no obstante lo cual, sería adecuado normalizar el estudio de la fisicoquímica de las salmueras bajo una misma metodología, pero no solo en lo que a determinaciones químicas se refiere, sino también en cuanto a los parámetros que se van a determinar y a calcular. Un ejemplo de ello es que no siempre es posible hacer comparaciones debido a que no en todos los casos se determinan los mismos elementos para el cálculo de Sv. En algunos trabajos determinan fluoruros y en otros no, lo mismo sucede con carbonatos, estroncio y boratos por citar algunos.

Es importante pues una homogenización en la metodología para hacer consistentes las comparaciones y poder de este modo contribuir al establecimiento de modelos predictivos del comportamiento fisicoquímico del agua de mar cuando ésta se torna hipersalina.

Con el objeto de encontrar la relación antes citada, y evaluar la bondad de utilizar al K' como caracterizador del comportamiento de salmueras, es necesario efectuar mediciones de salinidad verdadera y determinar tal relación, colectando muestras en diversos cuerpos de agua hipersalinos aprovechando la gran cantidad que de ellos existen en nuestro país.

6. CONCLUSIONES.

En este trabajo se realizó un análisis fisicoquímico del proceso de evaporación natural que ocurre en las salinas de Guerrero Negro, B.C.S., analizando la composición química, las relaciones iónicas, la precipitación de algunos minerales y las variaciones en alcalinidad, con el propósito de contribuir al desarrollo de modelos predictivos sobre las relaciones fisicoquímicas de salmueras.

La concentración de iones mayores en las muestras de Guerrero Negro, se comportó de manera similar a lo encontrado por otros autores, salvo que, las salinidades alcanzadas en este trabajo fueron más elevadas ($S_v = 312.30$). La variación de calcio y alcalinidad total indican que la evaporación en Guerrero Negro se efectuó en presencia de $CaCO_3$ sólido, pudiendo ser calcita o aragonita, lo cual deberá comprobarse posteriormente, en equilibrio con la salmuera, lo que ocasiona una precipitación temprana de $CaCO_3$ y su redisolución a mayores grados de evaporación, permaneciendo, durante todo el proceso, las soluciones saturadas en $CaCO_3$.

Se presentaron algunas diferencias con otros trabajos respecto a fuerza iónica y molalidad así como en la precipitación de calcio atribuibles al origen de la muestra y al tipo de proceso de concentración, ya que las muestras de Guerrero Negro se evaporan en forma natural, y su origen es típicamente marino y prácticamente sin aportes de agua dulce ya que las lluvias son escasas y los ríos inexistentes.

La fuerza iónica alcanzada en Guerrero Negro (7.84) fué superior a la reportada por otros autores lo que hacía suponer que las propiedades físicas de las soluciones estuvieran influenciadas

por diversas interacciones iónicas, sin embargo, el comportamiento encontrado concuerda con lo planteado por otros autores (Hillero 1974 y 1975) en lo relativo a la validez de los métodos aplicados para el examen de interacciones iónicas en ríos, estuarios y agua de mar, métodos que aún para aguas muy salinas ofrecen una representación razonable de las propiedades físicas.

Se comprobó que a fuerzas iónicas y salinidades tan elevadas como las alcanzadas en este trabajo, los modelos fisicoquímicos establecidos para el agua de mar pueden extrapolarse para aguas hipersalinas, con excepción de la consideración del comportamiento conservativo del cloro.

La relación Sv/Cl (o/oo) encontrada en Guerrero Negro es diferente de la calculada en otros trabajos. Tal divergencia en las relaciones Sv/Cl (o/oo) es un indicador de procesos de evaporación bajo diferentes condiciones físicas, químicas e incluso biológicas, de composición iónica distinta, y el última instancia de técnicas analíticas distintas.

Para Guerrero Negro la S(Cl o/oo) siempre fue mayor que la Sv, diferencia que se incrementa a clorinidades de 160 o/oo cuando precipita la halita y el cloro deja de ser conservativo.

Con base en ello, y con los resultados aquí obtenidos se propone al K⁺ (o/oo) como componente de la salinidad para caracterizar las propiedades fisicoquímicas de aguas hipersalinas dado que este constituyente es conservativo durante la evaporación, y a diferencia del Mg⁺⁺, que también es conservativo, forma muy pocos pares iónicos ya que en promedio un 90% se encuentra libre y el resto asociado con SO₄⁻² durante toda la evaporación.

Se proponen los términos "potasidad": concentración de potasio

en salmueras (o/oo), y "Razón de Evaporación": relación entre las concentraciones molares de K^+ en la muestra evaporada y el agua de mar estándar, para utilizarse en el estudio de aguas hipersalinas.

Para utilizar la "potasidad" [$K(o/oo)$], se requiere establecer una ecuación que relacione la salinidad verdadera con la concentración de potasio (o/oo), sin embargo, las relaciones Sv: $K(o/oo)$ para Guerrero Negro y otros trabajos no son semejantes lo que conduce a pensar que existen variables aún no determinadas que provocan tales diferencias, aunado a las técnicas analíticas empleadas, incluyendo el número de especies químicas que conforman a la salinidad verdadera.

Con el objeto de determinar la relación Sv: $K(o/oo)$ para establecer la ecuación correspondiente se requiere un estudio de composición química (Sv) de salmueras provenientes de distintos cuerpos de agua, pero analizados con la misma metodología.

Se recomienda adecuar los cálculos para la especiación ya que Br^- y Cl^- tienen asignados valores de 100% libre, lo que no es real ya que a salinidades de 200 hay precipitación de $NaCl$ y $MgCl_2$ y a 280 de $NaBr$. Son necesarios estudios a fuerzas iónicas elevadas para determinar la constante K' para Na^+ y Cl^- .

7. LITERATURA CITADA.

ABDALLAH, A.D., F. BERTRAND, G. JEAN-YVES y T. YVEZ, 1980. Generalized residual alkalinity concept; Application to prediction of of the chemical evolution of natural waters by evaporation. *Am. Jour. Sci.*, 280:560-572.

ALVARADO, B. J., G.G. GALINDO, K.M. IWADARE, B.R. MIGOYA y Ph.M. VAZQUEZ, 1986. Evaluación de los parámetros ambientales y su relación con la distribución y movimientos de la ballena gris *Eschrichtius robustus* Lacepede 1804, en la Laguna Ojo de Liebre, B.C.S., México. *Ciencia Pesquera. Inst. Nal. Pesca. Srta. Pesca. Méx.*, 5:33-49.

BEN-YAAKOV, S. y B. GOLDBABER, 1973. The influence of seawater composition on the apparent constant of the carbonate system. *Deep. Sea Res.*, 20:87-89.

BJERRUN, N., 1926. Ionic association. I. Influence of ionic association on the activity of ion at moderate degree of association. *Kgl. Danske Videnskab Selskab. Mat.-Fys. Medd.*, 7(9):1-48.

BORCHERT, H., 1965. Principles of oceanic salt deposition and metamorphism. En: J.P. Riley y G. Skirrow (eds). *Chemical Oceanography*. Acad. Press. Lond. y N.Y., 2:205-276.

BREWER, P.G., J.P. RILEY y F. CULKIN, 1965. The chemical composition of the hot salt water from the bottom of the Red Sea. *Deep. Sea Res.*, 12:497-503.

BROECKER, W.S. y T. TAKAHASHI, 1986. Calcium carbonate precipitation on the Bahama Banks. *J. Geophys. Res.*, 71:1575-1602.

CARRANZA-EDWARDS, A., M. GUTIERREZ-ESTRADA y R. RODRIGUEZ-TORRES, 1975. Unidades morfo-tectónicas continentales de las costas mexicanas. *An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. UNAM.*, 2(1):81-88.

CLOUD, P., 1962. Environment of calcium carbonate deposition west of Andros Island, Bahamas. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 16:350-360.

COPELAND, B.J., 1965. Environmental characteristics of hypersaline lagoons. *Texas Jour. Sci.*, 18:207-218.

CONTRERAS, F., 1988. *Las Lagunas Costeras Mexicanas*. CECODES-SEFESCA. México, 2ª Ed. 263 p.

COX, R.A., M.J. MCCARTNEY y F. CULKIN, 1970. The specific gravity/salinity/temperature relationship in natural seawater. *Deep. Sea. Res.*, 17:679-689.

CULKIN, F., 1965. The major constituents of seawater. En: Riley J.P. y Skirrow G. (Eds). *Chemical Oceanography*. Academic Press, N.Y., 1: 121-161.

CHEN, C.T., R.A. FINE y F.J. MILLERO, 1977. The equation of state of pure water determined from sound speed. *J. Chem. Physics.*, 66:2142-2144.

DIAZ DE LEON H.L. y P.C. SERNA, 1984. Estudio fisicoquímico de agua de mar evaporada en condiciones artificiales. *Tesis. Lic. Enep-Zaragoza, UNAM.*, 98 p.

EDMON, J.M., 1970. High precision determination of tritiation alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. *Deep. Sea. Res.*, 17:737-750.

FERNANDEZ, H., G.F. VAZQUEZ y F.J. MILLERO, 1982. The density and composition of hypersaline waters of a Mexican lagoon. *Limnol.Oceanogr.*, 27(2):315-321.

FLEISCHER, L.A., 1979. Preliminary report on the California Gray Whale survey in Ojo de Liebre Lagoon, Baja California, México, *College Fisheries, University of Washington*, 55 p.

FRIEDMAN, H.L., 1972. Comment on theories of the primitive model of ionic solutions. *Jour. Phys. Chem.*, 76:1229-1230.

GAST, J.A. y T.G. THOMPSON, 1958. Determination of the alkalinity and borate concentration of sea water. *Anal. Chem.*, 30(9):1549-1551.

GRAJEDA M.M., 1990. Determinación del equilibrio químico del sistema CO₂-Carbonatos en aguas hipersalinas de origen natural. *Tesis M. en C., I.P.N. CICIMAR, México*, 50 p.

GRASSHOFF, K., 1983. Methods of seawater analysis. En: Grasshoff K., M. Ehrhardt y K. Kremling (Eds.) *Rev. and Extended Wein Heim, Alemania: Chemie.*, 419 p.

GROEN, P., 1967. Physical hidrology of coastal lagoons. *Lagunas Costeras, un Simposium. UNAM-UNESCO*, 275-280.

GUGGENHEIM, E.A., 1935. Thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. *Phil. Mag.*, 19:506-643.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (CRC)., 1962. Eds: Weast R.C. y J.A. Melvin (Eds.), CRC Press, Inc. USA.

HERRMANN A.C., D. KNAKE, J. SCNEIDER y H. PETERS, 1973. Geochemistry of modern sea water and brines from salt pans: Main components and bromine distribution. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40:1-24.

HERSHEY J.P. y F.J. MILLERO., 1986. The dependence of the acidity constants of silicic acid on NaCl concentration using Fitzer's equations. *Mar. Chem.*, 18:101-105.

KELL, G.S., 1975. Density thermal expansibility and compressibility of liquid water from 0 to 150 °C: corrections and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Jour. Chem. Data.*, 20:97 p.

KESTER, D.R., I. W. DUEDALL, D.N. CONNORS y R.M. PYTKOWICZ., 1967. Preparation of artificial seawater. *Limnol. Oceanogr.* 12:176-179.

KNUDSEN, M. 1901. Hydrographical tables according to the measurings of Forch C., Jacobsen P., Knudsen M. y Sorensen P.L. *G.E.C. Gad, Copenhagen, Williams Norgate.*, 63 p.

KRUMGALZ, B.S., H. HORNUNG y D.H. OREN., 1980. The study of natural hypersaline lagoon in a desert area (the Bardawil lagoon in northern Sinai). *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 10:403-415.

----- y F.J. MILLERO, 1982. Physico-chemical study of the Dead Sea waters I. Activity coefficients of mayor ions in Dead Sea Waters. *Mar. Chem.*, 11:209-222.

LAZAR, B., A. STARINSKY, A. KATZ, E. SASS y S. BEN-YAAKOV, 1983. The carbonate systems in hypersaline solutions: alkalinity and CaCO_3 solubility of evaporated sea water. *Limnol. Oceanogr.*, 28:978-986.

LI, H. y T.F. TSUI., 1971. The solubility of CO_2 in water and sea water. *J. Geophys. Res.*, 76:4203-4207.

LYMAN, J. y R.H. FLEMING, 1940. Composition of Seawater. *J. Mar. Res.*, 3:134-146.

MAGALLANES, O. R., 1989. Boratos en aguas hipersalinas naturales. *Tesis M. en C., I.P.N. CICIMAR, México*, 81 p.

MASSON, D.O., 1929. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. *Phil. Mag.*, 8:218-235.

MILLERO, F.J., 1971. The physical chemistry of multicomponent salt solutions. En: Elden, H.R. (Ed.), *Biophysical Properties of the Skin.*, New York, John Wiley and Sons., 329 p.

-----, 1971. The molal volumes of electrolytes. *Chem. Rev.*, 71:147.

-----, 1974. Seawater as a multicomponent electrolyte solution. *The Sea*. 5:3-80.

-----, 1974b. The equation state of seawater. *Naval. Res. Reprint. From.*, 5:40-57.

-----, 1975. The physical chemistry of estuaries. En: Curch T.W. (Ed.) *Marine Chemistry in the Coastal Environment.*, Symp. Ser. 18 ACS. Washington, D.C., 25 p.

-----, 1975b. The physical chemistry of natural waters.
En: Mark H. y J. Mattson (Eds.) *Water Quality*, New York, Marcel
Dekker.

-----, A. GONZALEZ y G.K. WARD., 1976. The density of
seawater solutions at one atmosphere as a function of temperature
and salinity. *J. Mar. Res.* 34:61-93.

-----, 1977. The use of the specific interaction model
to estimate the partial molal volumes of electrolytes in seawater.
Geochim et Cosmochim. Acta., 41:215.

-----, A. LOSURDO, P. CHETIRKIN y N.L. GUINNASO,
1979. The density and speed of sound of Orca Basin Waters.
Limnol. Oceanogr. 24:218-225.

-----, A. MUCCI, J. ZULLING y P. CHETIRKIN, 1982. The
density of Red Sea brines. *Mar. Chem.*, 11:463-475.

-----, 1962. Use of models to determine ionic
interactions in natural waters. *Thalassia Jugoslavica*
18(1-4):253-291.

----- y D.R. SCHREIBER, 1982. Use of the ion pairing
model to estimate activity coefficients of the ionic components of
natural waters. *Am. J. Sci.* 282:1508-1540.

MORRIS, A.W. y J.P. RILEY, 1964. The direct gravimetric
determination of the salinity of seawater. *Deep. Sea.
Res.*, 11:899-904.

MORRIS, A.W. y J.P. RILEY, 1966. The bromide/chlorinity and
sulfate/chlorinity ratio in sea water. *Deep. Sea. Res.*, 13: 699-705.

PHLEGER, F.B. y G.B. EWING, 1962. Sedimentology and oceanography of coastal lagoons in B.C. Méx. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 73:145-182.

-----, 1969. En: Lagunas Costeras un simposium. Mem. Simp. Internac. Lagunas Costeras. *UNAM-UNESCO, MEX.*, 1968.

PITZER, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes I: Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77:268-277.

----- y G. MAYORGA, 1973. Thermodynamics of electrolytes II: activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 77:2300-2308.

-----, 1974. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *Jour. Soln. Chem.*, 3:539.

----- y J.J. KIM., 1974. Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Am. Chem. Soc. Jour.*, 96:5701-5707.

PLATH, D.C. y R. PYTKOWICZ., 1980. The solubility of aragonite in seawater at 25 °C and 32.62 ‰ salinity. *Mar. Chem.*, 10:3-7.

POSTMA, H., 1967. Water circulation and suspended matter in B.C. Chemistry of coastal lagoons. Lagunas costeras, un simposio. *UNAM-UNESCO.*, 421-430.

QUINONES, S.A., 1981. Estudio técnico sobre producción de sal común y sales mixtas a partir de agua de mar por evaporación solar en Guerrero Negro, B.C.S. *Univ. Aut. Son. Méx. Tests. Lic.*, 140 p.

REDLICH, O., 1940. Molal volumes of solutes. *J. Phys. Chem.*, 44:619-629.

RILEY, J.P. y R. CHESTER, 1971. Introduction to marine chemistry. *Acad. Press. Londres.*

----- Y G. SKIRROW, 1975. Chemical Oceanography. V. 1 *Acad. Press. Londres.*

SASS, E. y S. BEN-YAAKOV, 1977.. The carbonate system in hypersaline solutions: Dead Sea brine. *Mar. Chem.*, 5:183-199.

SHOKES, R.F., P.K. TRABANT, B.J. PRESLEY Y D.F. REID, 1977. Anoxic hypersaline basin in the northern Gul of Mexico. *Science.*, 196:1443-1446.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER., 1980. *APHA, AWWA, WPCF*, Washington, D.C.

TAMOTSU, O., KANESHIMA K. y KITANO Y., 1988. Solubilities of calcite, aragonite and protoconomite in supratidal brines of Minamidaito-jima Island, Okinawa, Japan. *Mar. Chem.*, 25:57-74.

VALDES, L.D., 1982. Constantes de equilibrio del ácido carbónico en aguas hipersalinas. *Tesis M. en C., UNAM, Méx.* 51 p.

VAZQUEZ, G.F., 1983. La fisicoquímica de la Laguna de Mandinga, el río Jamapa y su zona de mezcla, Ver., México. *Tesis Doctoral, UNAM-CCH.*, 200 p.

-----, H.V. ALEXANDER y F.J. MILLER., 1990. Physicochemical conditions at Chinchorro Bank, Mexicana Caribbean Sea. *Submitted.*

WARD G.K. y F.J. MILLERO, 1972. The apparent molal volume of boric acid and sodium borate in pure water and sodium chloride solutions. Meeting-in-Miniature, May, Key Biscayne, Flo. USA. Abstract paper #9, F.L.A.C.S. Vol. XXV A.C.S.

WELLS, A.J. y L.V. ILLING, 1964. Present-day precipitation of calcium carbonate in the Persian Gulf. *Develop in Sediment* 1:429-435.

WHITFIELD, M., 1973. A chemical model for the major electrolyte component of seawater based on the Brønster-Guggenheim hypothesis. *Mar. Chem.*, 1:251-266.

WOOD, R.H. y H.L. ANDERSON, 1966. Heats of mixing of aqueous electrolytes. (II y III). *J. Phys. Chem.*, 70:992-996 y 1877-1879.

WOOD R.H. y J.P. REILLY, 1970. Electrolytes. *Annual. Rev. Phys. Chem.* 21:287-406.

YOUNG, T.F., 1951. Recent developments in the study of interactions between molecules and ions, and equilibrium in solutions. *Rec. Chem. Progr.*, 12:81-95.

3. AGRADECIMIENTOS.

Deseo hacer patente mi reconocimiento a Roca Fosfórica Mexicana, en particular a los Ings. Filiberto Rojas Muciño y Didia Durán Castellanos por su apoyo en los análisis de las muestras.

Quiero agradecer a los Profesores:

Dr. Felipe Vázquez Gutiérrez
Dr. Frank J. Millero
Dr. Federico Páez Osuna
Dr. Luis Soto González
Dr. Arturo Carranza Edwards
Dr. Ingvar Emilsson
Dr. David Salas de León,

Por haber aceptado formar parte de la comisión revisora de tesis, por su participación en el jurado, así como por sus atinadas observaciones.

También deseo agradecer al M. en C. Victor René Magallanes Ordóñez sus comentarios, orientación y apoyo siempre desinteresado. A mis estimados amigos Rafael Cervantes Duarte y Raúl Ocampo Torrea por su empeño siempre contagioso. A Mario Grajeda por su simpatía.

Finalmente al Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, CICIMAR, I.P.N., mi actual centro de trabajo.