

# TEMAS DE QUÍMICA OCEANOGRÁFICA

Coordinador:  
José López Ruiz



SERVICIO DE PUBLICACIONES  
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

**UNED** CENTRO ASOCIADO DE CÁDIZ

# TEMAS DE QUÍMICA OCEANOGRÁFICA

COORDINADOR DE LA EDICIÓN:  
JOSÉ LÓPEZ RUIZ



UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



UNIVERSIDAD A DISTANCIA. CÁDIZ

2000

TEMAS de química oceanográfica / coordinador de la edición José López Ruiz. --Cádiz: Servicio de publicaciones de la Universidad; Universidad a Distancia, 2000. --276 p.

ISBN 84-7786-577-9

1. Oceanografía Química. I. López Ruiz, José, coord. II. Universidad de Cádiz. Servicio de Publicaciones, ed. III. Universidad a Distancia (Cádiz), ed. IV. Título

551.464

*Agradecemos a la Lda. Gema Mira la eficaz y difícil labor llevada a cabo en la revisión de pruebas de esta edición.*

© Edita: • Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz  
• Centro de la Universidad Nacional a Distancia en Cádiz

Diseño y Maquetación: CREASUR

Printed in Spain. Impreso en España

ISBN: 84-7786-577-9

Depósito Legal: CA-203-2001

Imprime: INGRASA Artes Gráficas

## AUTORES

Juan Carlos Alonso Santos. Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Málaga. Muelle Pesquero s/n. 29640 Fuengirola (Málaga).

José Demetrio de Armas. Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Tenerife. Carretera de San Andrés s/n. Santa Cruz de Tenerife. dearmas@ieo.canarias.es

Javier Botana Pedemonte. Departamento de Ciencias de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz). javier.botana@uca.es

José Juan Calvino Gámez. Departamento de Ciencias de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz).

Miguel Angel Cauqui López. Departamento de Ciencias de los Materiales y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz). miguelangel.cauqui@uca.es

Victor Díaz del Río Español. Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Málaga. Muelle Pesquero s/n. 29640 Fuengirola (Málaga). diazdelrio@ma.ieo.es.

José López Ruiz. Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz). jose.lopezruiz@uca.es.

Elena Marañón Maison. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Química. Universidad de Oviedo. 33006 Oviedo. emara@correo.uniovi.es.

Ricardo Prego Reboredo. Instituto de Investigaciones Marinas. CSIC. Eduardo Cabello 6. 36208. Vigo (Pontevedra). prego@iim.csic.es.

Carmen Rodríguez Puente. Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Murcia. Calle Varadero 1. 30740 San Pedro del Pinatar (Murcia) [mentxu.ieomu@mx2.redestb.es](mailto:mentxu.ieomu@mx2.redestb.es)

Alfonso Vidaurreta Campillo. Cultivos Piscícolas Marinos SA. Carretera de La Carraca. 11100 San Fernando (Cádiz). [campillo@cica.es](mailto:campillo@cica.es).

# ÍNDICE

## PRÓLOGO

### TEMA I.— COMPOSICIÓN DEL AGUA DEL MAR. 13

Miguel Angel Cauqui y Javier Botana

1.— Introducción. 2.— Materia particulada. 3.— Especies disueltas 4.— Interacciones entre especies disueltas en el medio marino 5.— Especiación: asociación de iones mayoritarios en el medio marino, complejación de elementos traza.

Bibliografía.

### TEMA II.— PROPIEDADES DEL AGUA DEL MAR. 33

José Calvino y Javier Botana.

1.— Introducción. 2.— Estructura molecular del agua. 3.— Estructura del hielo y del agua líquida. 4.— Clorinidad y Salinidad 5.— Densidad del agua del mar. 6.— Conductividad. 7.— Propiedades coligativas. 8.— Temperatura del agua del mar.

Bibliografía.

### TEMA III.— EQUILIBRIOS QUÍMICOS. 51

Juan Manuel López Alcalá y José López Ruiz

1.— Introducción: diagramas logarítmicos. 2.— Sistema del carbonato 3.— Sistema del borato. 4.— El pH del agua del mar. 5.— Capacidad tamponante. 6.— Alcalinidad. 7.— Sistema del fosfato. 8.— Sistema del fluoruro. 9.— Sistema del sulfato. 10.— Sistema del silicato. 11.— Factores que afectan a las constantes de equilibrio. 12.— Equilibrio redox. 13.— Zona de estabilidad. 14.— Redox con microorganismos. 15.— Determinación de oxígeno. 16.— Diagramas logarítmicos redox. 17.— Sistemas redox del nitrógeno. 18.— Sistemas redox del carbono. 19.— Sistemas redox del azufre. 20.— Sistemas redox del hierro. 21.— Sistemas redox del manganeso y del yodo.

Bibliografía.

#### TEMA IV.— GASES DISUELTOS.

83

José Demetrio de Armas.

1.— Introducción. 2.— La composición de la atmósfera. 3.— Solubilidad de los gases en el agua del mar. 4.— Intercambio entre el mar y la atmósfera. 5.— Gases no reactivos. 6.— El oxígeno disuelto en el agua del mar. 7.— El CO<sub>2</sub> disuelto.

Bibliografía.

#### TEMA V.— LOS CICLOS BIOGEOQUÍMICOS EN EL MAR.

97

Ricardo Prego Reboredo.

1.— Las sales marinas. 2.— Perfiles tipo de los elementos químicos en el medio marino. 3.— El desarrollo de la biogeoquímica marina. 4.— Los tiempos de residencia en el comportamiento oceánico.

Bibliografía.

#### TEMA VI.— PROCESOS Y MINERALES MARINOS.

113

Victor Díaz del Río Español y Juan C. Alonso Santos

1.— Minerales marinos. 2.— Barita marina. 3.— Ceolitas. 4.— Oxidos de hierro. 5.— Caracterización geoquímica de los sedimentos. 6.— Meteorización de las rocas. 7.— Ciclos glaciales. 8.— Dorsales y fuentes termales. 9.— Prospección de los minerales marinos. 10.— Situación y clasificación de los depósitos minerales. 11.— Provincias fisiográficas submarinas. 12.— Los minerales de manganeso ricos en cobalto. 13.— Placeres de arena con metales pesados. 14.— Gravas, arenas y depósitos calcáreos. 15.— Fosforitas. 16.— Los nódulos polimetálicos ferromanganesicos. 17.— Tabla de los principales minerales marinos: composición y características.

Bibliografía.

#### TEMA VII.— MATERIA ORGÁNICA EN EL MAR.

141

Carmen Rodríguez Puente.

1.— Introducción. 2.— Materia orgánica en el mar. 3.— Composición de la materia orgánica. 4.— Distribución de la materia orgánica. 5.— Variaciones regionales. 6.— Lugares de oxidación de la materia orgánica. 7.— Formación de la materia orgánica. 8.— Biota marino. 9.— Producción proteínica en el mar. 10.— Producción marina de interés bioquímico.

Bibliografía.

#### TEMA VIII.— PRODUCTOS QUÍMICOS MARINOS.

161

José López Ruiz

1.— Introducción. 2.— Producción de halógenos. 3.— Sal común. 4.— Potasio marino. 5.— Producción de magnesio. 6.— Aprovechamiento de minerales. 7.— Elementos escasos. 8.— Productos orgánicos marinos.

Bibliografía.

TEMA IX.- LA POLUCIÓN DE LOS MARES.

189

Elena Marañón Madison.

1.- Polución de las aguas. 2.- Origen de los contaminantes en el medio marino. 3.- Contaminación por metales pesados. 4.- Comportamiento y transformación de los metales en el medio marino. 5.- Bioacumulación y efectos biológicos de la contaminación por metales pesados. 6.- Contaminación por tensioactivos. 7.- Biodegradabilidad de tensioactivos. Medida de la biodegradabilidad. 8.- Contaminación por hidrocarburos. 9.- Mareas negras. 10.- Bio-remediación. 11.- Aguas residuales urbanas. 12.- Eutrofización. 13.- Contaminación radiactiva. 14.- Mareas rojas.

Bibliografía.

TEMA X.- ACUICULTURA MARINA

251

Alfonso Vidaurreta Campillo

1.- Introducción. 2.- Breve historia de la acuicultura marina. 3.- Evolución de la producción acuícola. 4.- Sistemas de cultivos de animales acuáticos. 5.- El agua como medio de cultivo. 6.- Implicaciones medioambientales de la acuicultura.

Bibliografía.

ÍNDICE TEMÁTICO

269



## PRÓLOGO

El presente texto de Temas de Química Oceanográfica pretende llenar un vacío existente en las publicaciones en español, referidas al tratamiento general de los diversos aspectos químicos con que puede enfocarse el estudio de los sistemas marinos.

En el texto participan diversos investigadores pertenecientes a una amplia distribución geográfica de Centros, representativa del creciente interés que en toda España despiertan los estudios de estas materias.

La necesidad de dotar a los estudiantes de un medio bibliográfico en el que estén incorporados los aspectos más importantes de esta disciplina, deja abierta la necesidad de que se sigan publicando monografías específicas de los distintos aspectos que se describen generalizadamente en el presente texto.

La Universidad de Cádiz a través de su Facultad de Ciencias del Mar y la participación del Centro UNED también de Cádiz, genera la importancia y el prestigio que han alcanzado en la zona gaditana los estudios marinos. Por medio del Servicio de Publicaciones de dicha Universidad de Cádiz y con la colaboración del mencionado Centro, se ha hecho posible esta edición.

Los autores quedan en la esperanza de que el presente texto sirva de ayuda a los muchos estudiosos que necesiten de un conocimiento global de la química del mar.

Puerto de Santa María (Cádiz), octubre de 1998

José López Ruiz



# **TEMA I: COMPOSICIÓN DEL AGUA DEL MAR**

MIGUEL ANGEL CAUQUI Y JAVIER BOTANA



# TEMA I.- COMPOSICIÓN DEL AGUA DEL MAR

MIGUEL ANGEL CAUQUI Y JAVIER BOTANA

*Dpto.de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalurgica, y Química Inorgánica.  
Universidad de Cádiz*

## 1.- INTRODUCCIÓN.

El medio marino puede ser considerado una disolución acuosa en la que están presentes la mayoría de los elementos naturales de la Tabla Periódica (Tabla I). Las especies químicas bajo las que los elementos se presentan, son muy diversas dependiendo de su propia reactividad y de las condiciones impuestas por el medio. Tan sólo los elementos más nobles, los del grupo del platino (a excepción de oro), no han sido identificados en el mar, si bien es posible que esto sea debido a que sus niveles de concentración quedan fuera de los límites de detección establecidos por las técnicas de análisis hasta ahora utilizadas.

## 2.- MATERIA PARTICULADA.

Como puede observarse en la Tabla I, existe un amplio rango de concentraciones posibles en función del elemento considerado. Para una adecuada interpretación de la información contenida en esta Tabla, debe considerarse un hecho importante, como es la existencia en el medio marino de una gran variedad de materia en forma de partículas suspendidas, “materia particulada”, cuya distinción de la parte verdaderamente disuelta no es siempre fácil de establecer. Para la mayoría de las especies, la filtración a través de una membrana de 0.45 micras de diámetro de poro permite discernir la fracción en disolución de la que constituye materia particulada. Existen, no obstante, algunas excepciones como son, por ejemplo, las formas hidratadas de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) que tienen tendencia a la coalescencia para formar partículas coloidales de tamaño inferior a las 0.45 micras y que, por su pequeña densidad, pueden quedar en suspensión indefinidamente. En este caso, la fracción de las partículas coloidales con diámetro inferior a 0.45 micras quedaría englobada, a pesar de estar formando parte de materia sólida, en la concentración del elemento en disolución.

**TABLA I.— Abundancia media de los elementos en el mar (mg/l).**

<b>ELEMENTO</b>	<b>CONCENTRACIÓN (mg/l)</b>	<b>ESPECIES</b>	<b>CANTIDAD TOTAL (Tn)</b>
Cl	$1.95 \times 10^4$	Cl	$2.57 \times 10^{16}$
Na	$1.077 \times 10^4$	Na <sup>+</sup>	$1.42 \times 10^{16}$
Mg	$1.290 \times 10^3$	Mg <sup>2+</sup>	$1.71 \times 10^{18}$
S	$9.05 \times 10^2$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NaSO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{18}$
Ca	$4.12 \times 10^2$	Ca <sup>2+</sup>	$5.45 \times 10^{14}$
K	$3.80 \times 10^2$	K <sup>+</sup>	$5.02 \times 10^{14}$
Br	67	Br	$8.86 \times 10^{14}$
C	28	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>2</sub>	$3.7 \times 10^{13}$
N	11.5	N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$1.5 \times 10^{13}$
Sr	8	Sr <sup>2+</sup>	$1.06 \times 10^{13}$
O	6	O <sub>2</sub>	$7.93 \times 10^{12}$
B	4.4	B(OH) <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$5.82 \times 10^{12}$
Si	2	Si(OH) <sub>4</sub>	$2.64 \times 10^{12}$
F	1.3	F, MgF <sup>+</sup>	$1.72 \times 10^{12}$
Ar	0.43	Ar	$5.68 \times 10^{11}$
Li	0.18	Li <sup>+</sup>	$2.38 \times 10^{11}$
Rb	0.12	Rb <sup>+</sup>	$1.59 \times 10^{11}$
P	$6 \times 10^{-2}$	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
I	$6 \times 10^{-2}$	I, IO <sub>3</sub>	$7.93 \times 10^{10}$
Ba	$2 \times 10^{-2}$	Ba <sup>2+</sup>	$2.64 \times 10^{10}$
Mo	$1 \times 10^{-2}$	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1.32 \times 10^{10}$
As	$3.7 \times 10^{-3}$	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	$4.89 \times 10^9$
U	$3.2 \times 10^{-3}$	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	$4.23 \times 10^9$
V	$2.5 \times 10^{-3}$	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$3.31 \times 10^9$
Ti	$1 \times 10^{-1}$	Ti(OH) <sub>4</sub>	$1.32 \times 10^9$
Zn	$5 \times 10^{-4}$	Zn <sup>2+</sup> , ZnOH <sup>+</sup> , ZnCO <sub>3</sub>	$1.32 \times 10^8$
Ni	$4.8 \times 10^{-4}$	Ni <sup>2+</sup> , NiCO <sub>3</sub> , NiCl <sup>+</sup>	$1.32 \times 10^8$
Al	$4 \times 10^{-4}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$1.32 \times 10^8$
Cs	$4 \times 10^{-4}$	Cs <sup>+</sup>	$1.32 \times 10^8$
Cr	$3 \times 10^{-4}$	Cr(OH) <sub>3</sub> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1.32 \times 10^8$
Sb	$2.4 \times 10^{-4}$	Sb(OH) <sub>3</sub>	$1.32 \times 10^8$
Kr	$2 \times 10^{-4}$	Kr	$2.64 \times 10^8$
Se	$2 \times 10^{-4}$	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2.64 \times 10^8$
Ne	$1.2 \times 10^{-4}$	Ne	$1.59 \times 10^8$
Mn	$1 \times 10^{-4}$	Mn <sup>2+</sup> , MnCl <sup>+</sup>	$1.32 \times 10^8$
Cd	$1 \times 10^{-4}$	CdCl <sub>2</sub>	$1.32 \times 10^8$
Cu	$1 \times 10^{-4}$	CuCO <sub>3</sub> , CuOH <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	$1.32 \times 10^8$
W	$1 \times 10^{-4}$	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1.32 \times 10^8$
Fe	$5.5 \times 10^{-3}$	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub>	$7.24 \times 10^7$

*Continúa en la página siguiente*

ELEMENTO	CONCENTRACION (mg/l)	ESPECIES	CANTIDAD TOTAL (Tn)
Xe	$5 \times 10^{-5}$	Xe	$6.61 \times 10^7$
Zr	$3 \times 10^{-5}$	Zr(OH) <sub>4</sub>	$3.97 \times 10^7$
Bi	$2 \times 10^{-5}$	BiO <sup>+</sup> , Bi(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$2.64 \times 10^7$
Nb	$1 \times 10^{-5}$	Nb(OH) <sub>6</sub>	$1.32 \times 10^7$
Tl	$1 \times 10^{-5}$	Tl <sup>3+</sup>	$1.32 \times 10^7$
Th	$1 \times 10^{-5}$	Th(OH) <sub>4</sub>	$1.32 \times 10^7$
Hf	$7 \times 10^{-6}$	Hf(OH) <sub>5</sub>	$9.25 \times 10^6$
He	$6.8 \times 10^{-6}$	He	$8.99 \times 10^6$
Be	$5.6 \times 10^{-6}$	BeOH <sup>+</sup>	$7.4 \times 10^6$
Ge	$5 \times 10^{-6}$	Ge(OH) <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	$6.61 \times 10^6$
Au	$4 \times 10^{-6}$	AuCl <sub>2</sub>	$5.29 \times 10^6$
Re	$4 \times 10^{-6}$	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$5.29 \times 10^6$
Co	$3 \times 10^{-6}$	Co <sup>2+</sup>	$3.97 \times 10^6$
La	$3 \times 10^{-6}$	La(OH) <sub>3</sub>	$3.97 \times 10^6$
Nd	$3 \times 10^{-6}$	Nd(OH) <sub>3</sub>	$3.97 \times 10^6$
Pb	$2 \times 10^{-6}$	PbCO <sub>3</sub> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2.64 \times 10^6$
Ag	$2 \times 10^{-6}$	AgCl <sub>2</sub>	$2.64 \times 10^6$
Ta	$2 \times 10^{-6}$	Ta(OH) <sub>5</sub>	$2.64 \times 10^6$
Ga	$2 \times 10^{-6}$	Ga(OH) <sub>3</sub>	$2.64 \times 10^6$
Y	$1.3 \times 10^{-6}$	Y(OH) <sub>3</sub>	$1.73 \times 10^6$
Hg	$1 \times 10^{-6}$	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HgCl <sub>2</sub>	$1.32 \times 10^6$
Ce	$1 \times 10^{-6}$	Ce(OH) <sub>3</sub>	$1.32 \times 10^6$
Dy	$9 \times 10^{-7}$	Dy(OH) <sub>3</sub>	$1.19 \times 10^6$
Er	$8 \times 10^{-7}$	Er(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Yb	$8 \times 10^{-7}$	Yb(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Gd	$8 \times 10^{-7}$	Gd(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Pr	$8 \times 10^{-7}$	Pr(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Sc	$8 \times 10^{-7}$	Sc(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Sn	$8 \times 10^{-7}$	SnO(OH) <sub>2</sub>	$1.06 \times 10^6$
Ho	$8 \times 10^{-7}$	Ho(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Lu	$8 \times 10^{-7}$	Lu(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Tm	$8 \times 10^{-7}$	Tm(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
In	$8 \times 10^{-7}$	In(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$1.06 \times 10^6$
Tb	$8 \times 10^{-7}$	Tb(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Pd	$8 \times 10^{-7}$	Pd <sup>2+</sup> , PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1.06 \times 10^6$
Sm	$8 \times 10^{-7}$	Sm(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Te	$8 \times 10^{-7}$	Te(OH) <sub>6</sub>	$1.06 \times 10^6$
Eu	$8 \times 10^{-7}$	Eu(OH) <sub>3</sub>	$1.06 \times 10^6$
Ra	$7 \times 10^{-11}$	Ra <sup>2+</sup>	92.5
Pa	$5 \times 10^{-11}$	Indeterminado	66.1
Rn	$6 \times 10^{-18}$	Rn	$7.93 \times 10^{-1}$

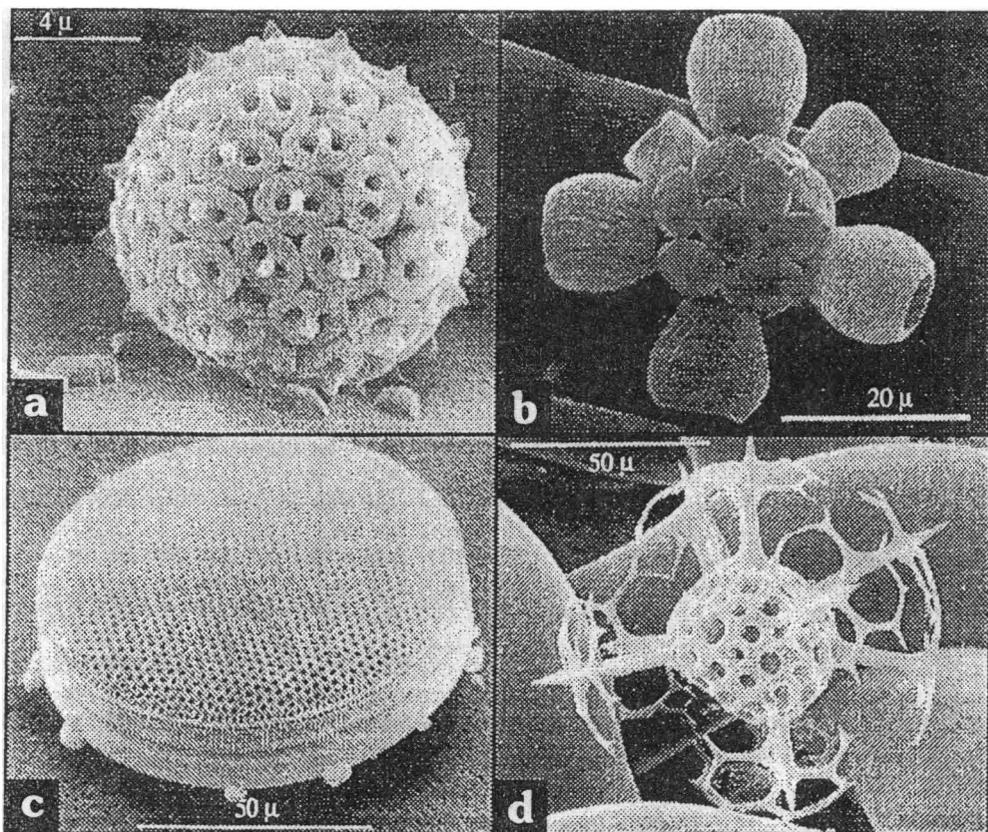


Figura 1.—Esqueletos de varios microorganismos de tipo calcáctico, (a) y (b), y de tipo silíceo (c) y (d).

Las principales fuentes de materia particulada pueden ser de tipo biogénico, caso de los esqueletos de tipo calcáctico ( $\text{CaCO}_3$ ) o silíceo ( $\text{SiO}_2$ ) de numerosos organismos marinos (Fig. 1), bien de naturaleza exogénica, como es el caso de las pequeñas partículas de aluminio-silicatos, provenientes de la erosión de las rocas continentales y que son transportadas por los ríos hasta los estuarios o, por último, caso de los óxidos, oxohidróxidos o carbonatos de distintos metales de transición (especialmente Fe y Mn), en parte formados “in situ” y en parte transportados por los vientos desde el continente hasta el aerosol marino (Zhu, 1992).

Según decíamos anteriormente, la densidad de estas partículas es mayor que la del agua del mar, por lo que tienden a sumergirse en la columna de agua. No obstante, debido a su tamaño, en el orden de las micras, su velocidad de sedimentación, de acuerdo con la ecuación de Stokes  $v = (g/18) \times (\rho - \rho_{\text{agua}}) \times (d^2/\mu)$ , es extraordinariamente pequeña, permitiendo de este modo su permanencia en el seno de la disolución durante periodos de tiempo lo suficientemente prolongados como para interactuar de forma significativa con elementos presentes en disolución. El resultado final es que la materia particulada en suspensión juega un importante papel en el control de numerosos procesos biogeoquímicos.

Como ejemplo de la actividad química de la materia en suspensión podríamos citar el efecto catalítico que ejercen determinados óxidos en suspensión sobre los procesos redox asociados a algunos metales en disolución. En la Fig. 2 se muestran resultados experimentales relativos a la oxidación del Mn(II) en presencia de FeO(OH) (goetita). Aunque los razonamientos de tipo termodinámico indican que el Mn debe estar presente en las aguas ricas en oxígeno en forma de Mn(IV), Diem y Stumm (1984) han demostrado que el Mn(II) puede permanecer en forma metaestable durante años (Fig. 2). No obstante, como se observa en esta Figura, la presencia de superficies minerales permite llevar a cabo dicha transformación de forma relativamente rápida. En general, las evidencias experimentales indican que las superficies de minerales en disolución acuosa catalizan procesos de oxidación de iones metálicos (Davies, 1989; Wehrli, 1990) y de contaminantes de origen orgánico (Stone, 1986).

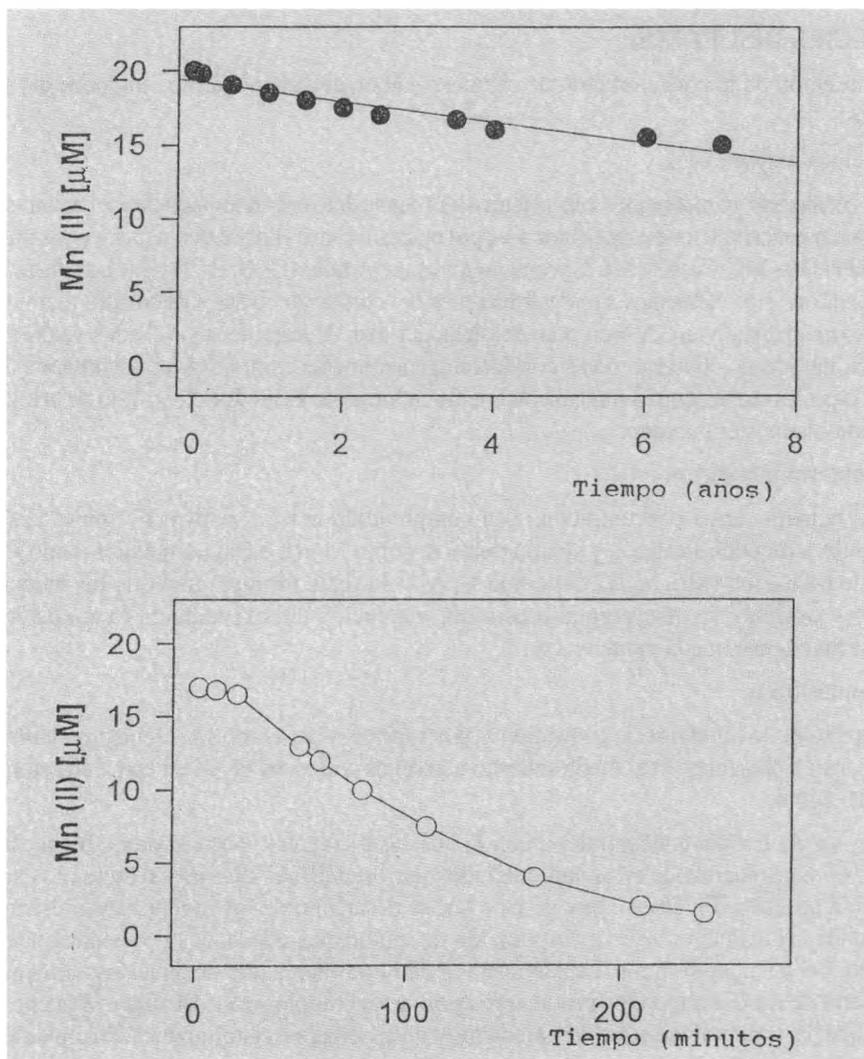


Figura 2 – Oxidación del Mn (II) con O<sub>2</sub> en fase homogénea (superior) y en presencia de FeO(OH) (inferior).

Un segundo fenómeno de interés en relación con la materia particulada es el denominado "scavenging". En este caso se produce la adsorción de una especie en disolución sobre la superficie de partículas que se van depositando, lo que origina un transporte de las especies disueltas a lo largo de la columna de agua. Una prueba clara de la importancia de este tipo de procesos fue la detección de grandes cantidades acumuladas de radionúclidos en los sedimentos del Mar del Norte, del Mar Mediterráneo y del Mar Negro, pocos días después de que la nube radiactiva generada por el accidente nuclear de Chernobyl se situara sobre dichas regiones. Diversas investigaciones probaron que los radionúclidos eran adsorbidos rápidamente sobre partículas en suspensión, que eran a su vez ingeridas por el zooplancton e introducidas en los restos fecales que se depositan sobre el fondo marino.

### 3.- ESPECIES DISUELTAS.

En función de la concentración de cada especie en el medio marino, aparecen los siguientes grupos:

Componentes mayoritarios.

Se consideran componentes mayoritarios del agua del mar todos aquellos elementos que se encuentran en concentraciones superiores a 1 ppm en peso. Entre ellos se distinguen varios metales de pretransición (Na, Mg, Ca, K y Sr), así como algunos no metales (Cl, S, Br, F y B). Las distintas especies asociadas a estos elementos son determinantes del contenido en sales del medio marino (salinidad); aproximadamente un 3.5% en peso del agua del mar. A pesar de sus elevados valores de concentración, nitrógeno y oxígeno no se consideran generalmente componentes mayoritarios debido a que estas especies se encuentran fundamentalmente en forma de gases disueltos, fruto de la interacción en la interfase atmósfera-océano.

Componentes minoritarios.

Son aquellos cuya concentración está comprendida entre 1 ppm y  $10^{-3}$  ppm. Entre ellos encontramos a metales alcalinos y alcalinotérreos, como Li, Rb o Ba; no metales como P, I y As; metales de transición (Mo, V, Ti), así como U, Al y Ar. Este último, igual que los mencionados nitrógeno y oxígeno, se incorpora al medio por disolución del existente en la atmósfera, de la que constituye aproximadamente el 1%.

Componentes traza.

El resto de los metales de transición y postransición así como los elementos lantánidos y actínidos, están presentes en el medio marino a nivel de trazas, es decir, en concentraciones inferiores a  $10^{-3}$  ppm.

A pesar de la baja concentración con la que los elementos minoritarios y traza están presentes en el mar, muchos de ellos son utilizados por organismos marinos, resultando esenciales para la vida acuática. En efecto, hoy se sabe que el desarrollo de los organismos presentes en el mar depende críticamente de la incorporación de cantidades adecuadas de metales tales como Fe, Zn, Ni, Cd o Cu, entre otros. Una muestra de la importancia que tienen estos elementos para el desarrollo de los denominados productores primarios (fitoplancton) la ofrece el hecho constatado de que la concentración de los elementos antes citados disminuye drásticamente en las zonas superficiales (zona fótica), que es la región ocupada por los mencionados microorganismos marinos. La Fig. 3 muestra varios perfiles de concentración a lo largo de la columna de

agua, en la que puede comprobarse este efecto. En el caso concreto del Fe, son muchos los autores que reconocen su papel como elemento micronutriente, habiéndose considerado en algún caso factor limitante del crecimiento del fitoplancton (Martin, 1988; Martin, 1989).

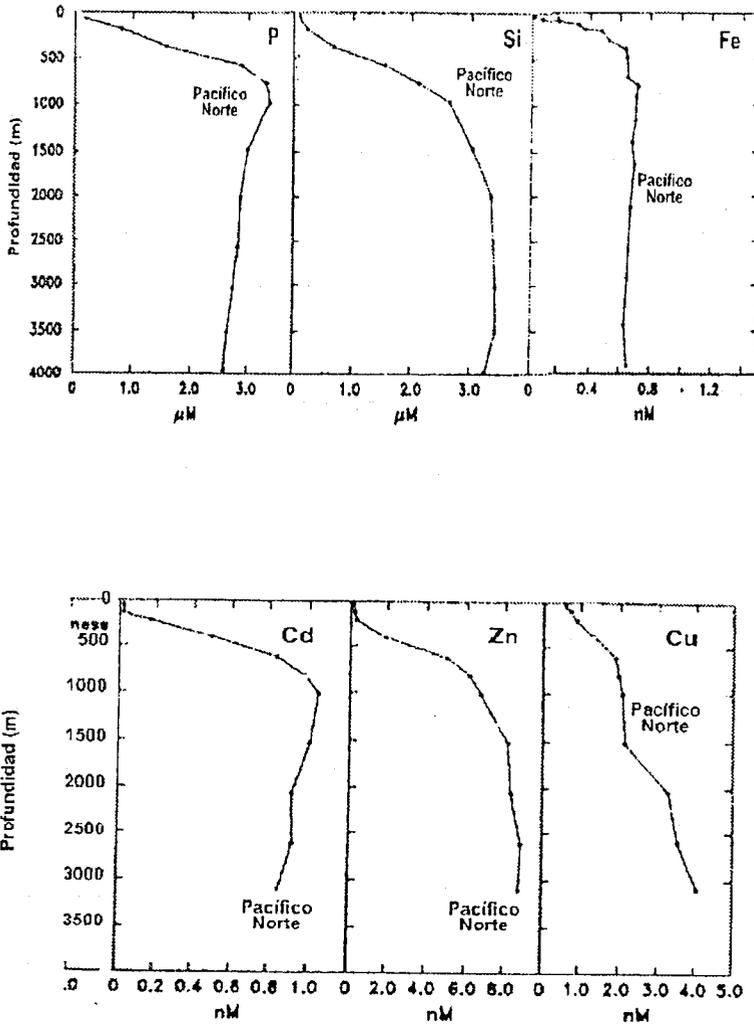


Figura 3.- Perfiles de concentración a lo largo de la columna de agua para varias especies nutrientes.

#### 4.- INTERACCIONES ENTRE ESPECIES DISUELTAS EN EL MEDIO MARINO.

Para entender las posibles interacciones que pueden experimentar las especies presentes en el medio marino debemos recordar que la mayoría de ellas son de tipo iónico y que en disolución acuosa se presentan rodeadas de una envoltura constituida por moléculas de agua, conocida como esfera de hidratación. Estas moléculas de agua disponen de cuatro regiones diferentes en torno al ion central (Fig. 4).

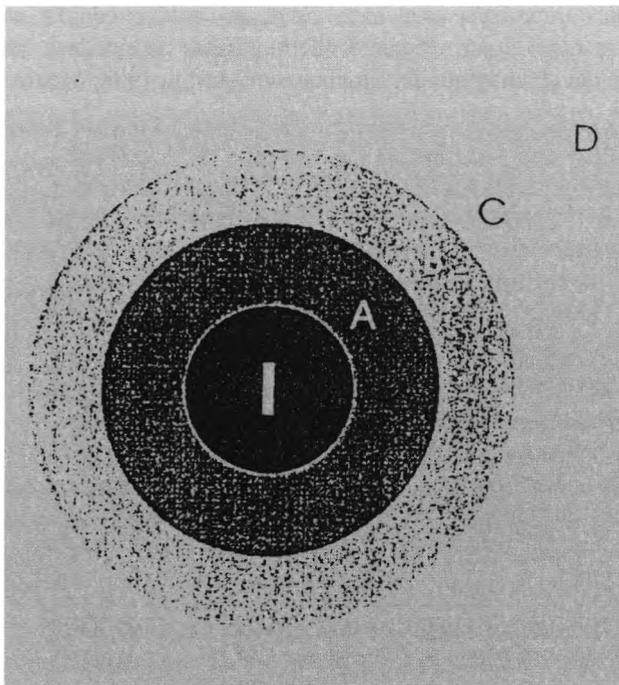


Figura 4.- Diferentes esferas de coordinación en el entorno de un ion en disolución.

1.- La primera región, llamada primera esfera de coordinación, se encuentra formada por aquellas moléculas de agua enlazadas químicamente y en contacto directo con la especie iónica central. La mayoría de los iones metálicos suelen rodearse de esta primera capa de 4 o 6 moléculas de agua, lo que hace que, por ejemplo para el caso del ion férrico en disolución acuosa, se utilice el simbolismo  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  en lugar de  $\text{Fe}^{3+}$ . En la Tabla II se recogen los números de coordinación y geometrías más frecuentes para algunos metales (Cotton y Wilkinson, 1972).

2.- La capa que le sigue, la segunda esfera de hidratación, está constituida por moléculas de agua que, si bien no se encuentran ya en contacto directo con la especie central, permanecen a una distancia suficientemente cercana como para sentir en buena medida la influencia electrostática de la misma. El volumen de esta capa es directamente proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional a su tamaño.

3.- Las moléculas de agua que constituyen la tercera capa se presentan en forma de dipolos desorientados, debido a la mayor distancia con respecto al ion central.

4.- La última región es la formada por el resto de moléculas que constituyen el disolvente, y que no experimentan influencia alguna por parte del ion central.

El tamaño de la esfera de hidratación depende de la carga y del radio de dicho ion central, es decir, de la densidad de carga. Cuanto mayor es ésta, mayor es la esfera de hidratación en relación al tamaño del ion central.

TABLA II.– Números de coordinación y geometrías más comunes para algunos metales

Especies	Nº Coordinación	Geometría	Ejemplo
Li(I)	4	Tetraédrica	Li(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Cr(II)	6	Octaédrica	Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
Cr(III)	6	Octaédrica	Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>
Cr(VI)	4	Tetraédrica	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Mn(II)	6	Octaédrica	Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
Mn(III)	6	Octaédrica	Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>
Mn(IV)	6	Octaédrica	MnCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
Fe(II)	6	Octaédrica	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
Fe(III)	6	Octaédrica	Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>
	4	Tetraédrica	FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Co(II)	6	Octaédrica	Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
	4	Tetraédrica	CoCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Co(III)	6	Octaédrica	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>
Ni(II)	6	Octaédrica	Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
	4	Cuadrada plana	Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	4	Tetraédrica	NiCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cu(I)	4	Tetraédrica	Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	2	Lineal	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Cu(II)	6	Octaédrica (distors.)	Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
	4	Cuadrada plana	CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Desde un punto de vista termodinámico, la energía de hidratación de un ion es crítica para determinar su existencia. La ionización de un metal o la separación de cationes y aniones desde el retículo cristalino son procesos ampliamente desfavorecidos desde un punto de vista energético. Así, por ejemplo, son necesarios 2700 kJmol<sup>-1</sup> para conseguir ionizar Cu a Cu<sup>2+</sup> en fase gaseosa. La existencia de iones cobre en disolución es posible gracias a la elevada energía de solvatación. En la Tabla III se recogen los valores de entalpías de hidratación para varios aniones y cationes (kJ/mol).

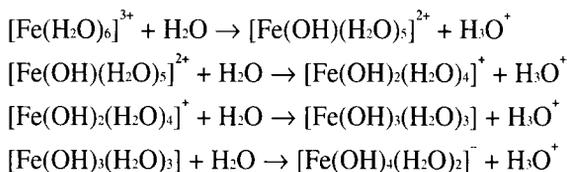
TABLA III.– Entalpías de hidratación (kJ/mol) para algunos cationes y aniones.

Li <sup>+</sup>	-515	Be <sup>2+</sup>	-2487			Ag <sup>+</sup>	-475
Na <sup>+</sup>	-405	Mg <sup>2+</sup>	-1922	Al <sup>3+</sup>	-4660	Cu <sup>2+</sup>	-2100
K <sup>+</sup>	-321	Ca <sup>2+</sup>	-1592	Sc <sup>3+</sup>	-3960	Cd <sup>2+</sup>	-1806
Rb <sup>+</sup>	-296	Sr <sup>2+</sup>	-1445	Y <sup>3+</sup>	-3620	Hg <sup>2+</sup>	-1823
Cs <sup>+</sup>	-263	Ba <sup>2+</sup>	-1304				
F <sup>-</sup>	-503	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1145				
Cl <sup>-</sup>	-369						
Br <sup>-</sup>	-336						
I <sup>-</sup>	-298						

Hidrólisis de iones en disolución.- La hidrólisis es, quizás, la reacción más simple que puede experimentar un acuocación en disolución. En química de las disoluciones acuosas de naturaleza fundamentalmente inorgánica, el término hidrólisis se utiliza para referirse a la pérdida irreversible de uno o más protones por parte de un acuocación, según la reacción química siguiente:

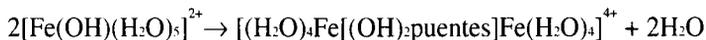


La hidrólisis de hierro(III) puede servirnos como ejemplo característico de este tipo de procesos:



Estos equilibrios son los responsables de que la disolución de una sal de  $Fe^{3+}$  presente carácter ácido. En principio, todos los iones hidratados pueden ceder un número de cationes superior al valor de su carga, formando incluso, como en el caso del hierro, hidroxocomplejos metálicos aniónicos. No obstante, y debido al rango limitado de pH en disoluciones acuosas, no todos los elementos pueden existir como oxo o hidroxocomplejos aniónicos.

Algunas especies hidrolizadas, como  $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , pueden sufrir procesos de condensación dando lugar a la formación de dímeros:



Estos dímeros pueden seguir sufriendo reacciones de hidrólisis y condensación, dando lugar, en condiciones de sobresaturación respecto al hidróxido metálico, a la formación de partículas coloidales y, en última instancia, a la formación de precipitados. Obviamente, los mecanismos de hidrólisis y agregación o polimerización del  $Fe^{3+}$  para formar  $Fe(OH)_3$ , o bien óxidos hidratados, dependen de la acidez del medio y de la concentración de  $Fe^{3+}$  presente. En concreto, la formación de estas especies se verá favorecida por el pH básico del medio y por el aumento de la concentración de  $Fe^{3+}$ . Así, por ejemplo:

- Para una concentración total de  $Fe^{3+}$  igual a 1 mol por litro y  $pH = 0$ , el 99.8% del Fe se encuentra como  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ .
- A  $pH = 2$ , tendríamos un 24% de  $Fe^{3+}(aq)$ , 2% de  $Fe(OH)^{2+}(aq)$ , 73% de  $Fe_2(OH)_2^{4+}(aq)$  y un 0.1% de  $Fe(OH)_2^+(aq)$ . El dímero sería ahora la especie predominante.
- Para una disolución más diluida, con  $[Fe^{3+}] = 0.01M$ , y  $pH = 2$ , las proporciones son de 84% de  $Fe^{3+}(aq)$ , 7% de  $Fe(OH)^{2+}(aq)$  y 8% de  $Fe_2(OH)_2^{4+}(aq)$ .
- Si el pH se eleva por encima de 2, tiende a ocurrir una polimerización, formándose complejos catiónicos enlazados por grupos hidroxopuentes. A  $pH = 3$  precipita un óxido de hierro hidratado:  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . En el rango de pH entre 3 y 14 este precipitado es insoluble. En disoluciones fuertemente alcalinas sin embargo, dicho precipitado puede solubilizarse formando hidroxocomplejos aniónicos de tipo  $Fe(OH)_4^-(aq)$  (Smith, 1990).

Para otros cationes diferentes, estos equilibrios están obviamente afectados por sus respectivas tendencias hacia el proceso de hidrólisis, las cuales depende en gran medida del poder polarizante del catión (Tabla IV).

TABLA IV.- Hidrólisis de diversos cationes en función del pH.

In/r	Ejemplos	Formas predominantes en función del pH		
		Acido	Neutro	Básico
2-5	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> <sup>(c)</sup>	M <sup>n+</sup> (aq)	M <sup>n+</sup> (aq)	M <sup>n+</sup> (aq)
5-20	Ca <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup> , Li <sup>+</sup>	M <sup>n+</sup> (aq)	n>1, hidrólisis	hidróxidos poco solubles
20-55	Be <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup>	M <sup>n+</sup> (aq) <sup>f</sup> hidroxocaciones polinucleares	óxido e hidróxidos insolubles	hidroxooaniones del tipo Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
55-110	Sn <sup>4+</sup> , V <sup>4+</sup> <sup>(a)</sup>	hidroxo u oxocaciones		aniones estables o bien óxidos insolubles
>110	B <sup>3+</sup> , Si <sup>4+</sup> , P <sup>5+</sup> , Cr <sup>6+</sup> <sup>(b)</sup>	hidróxidos neutros (normalmente insolubles) u oxohidróxidos.		hidroxo-, oxohidroxo, u oxoaniones.

<sup>(c)</sup>No existen como cationes simples M<sup>n+</sup> (aq).

<sup>(a)</sup>No se presentan como especies catiónicas.

<sup>(b)</sup>Forman hidróxidos muy solubles.

<sup>(f)</sup>Medio fuertemente ácido o básico.

In = Energía de Ionización enésima (kJ mol<sup>-1</sup>); r = radio de M<sup>n+</sup> en ppm (para coordinación=6).

Para las concentraciones iónicas características del agua del mar, las distancias entre iones y cationes presentes en el medio son suficientemente pequeñas como para que se produzcan interacciones electrostáticas entre ellos. Estas interacciones son responsables, en buena medida, del tipo de especiación y reactividad de cada uno de estos iones.

Además de las interacciones no específicas de vida corta en las que las especies implicadas, normalmente iones procedentes de sales iónicas fuertes, no ven alteradas sus esferas de hidratación, existen otros tipos de interacciones más estables en las que un ion metálico central se rodea de uno o varios ligandos, conduciendo a la formación de las llamadas especies complejas. En este sentido, existen fundamentalmente dos tipos de asociaciones posibles entre iones en disolución.

**Pares iónicos.**- También llamados complejos de esfera externa. Están formados por iones de carga opuesta que se aproximan hasta una distancia crítica. La formación de pares iónicos tiene un origen fundamentalmente electrostático. El ion metálico, el ligando, o ambos, retienen su esfera de hidratación cuando se forma el complejo, quedando finalmente separados por una o varias moléculas de agua. Este tipo de asociaciones se produce generalmente entre cationes y aniones duros, es decir, de pequeño tamaño, elevada carga y baja polarizabilidad, entre los que se encuentran algunos de los mencionados iones mayoritarios en el medio marino (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>).

Las constantes de estabilidad para la formación de pares iónicos se pueden estimar sobre la base de modelos electrostáticos simples que consideran interacciones coulombianas entre iones. En la Tabla V se recogen los rangos de constantes de estabilidad en función de la carga y fuerza iónica del medio (I), obtenidos por Stumm y Morgan (1981).

TABLA V.- Valores de log K en función de la carga y la fuerza iónica.

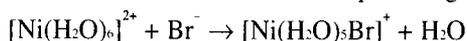
Cargas opuestas	I = 0	I = 0.7 (agua de mar)
1	0 a 1	-0.5 a 0.5
2	1.5 a 2.4	0.1 a 1.2

Complejos.- Son entidades más estables que los pares iónicos. Se forman mediante uniones de tipo covalente entre el ion central que actúa como ácido de Lewis (normalmente un metal de transición), y uno o varios ligandos que poseen pares de electrones no compartidos. Estos últimos pueden ser de tipo aniónico, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ , o bien moléculas orgánicas cuyos grupos funcionales contienen átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre, etc. En este sentido se suele considerar al protón como un metal y los grupos  $\text{OH}^-$  como ligandos. Cuando el ion complejo se forma entre un ion metálico con un número de coordinación superior a uno y un ligando multidentado, es decir, con más de un átomo donador, se habla de quelación. Los complejos formados con ligandos quelantes adquieren una estabilidad adicional debido fundamentalmente a factores entrópicos (Stumm, 1981).

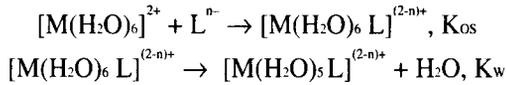
La diferencia entre un par iónico y un verdadero complejo no es siempre fácil de establecer. Incluso, con frecuencia, se tratan conjuntamente a la hora de abordar el análisis general de las interacciones entre especies en disolución, advirtiéndose, claro está, que la estabilidad de cada una de estas especies está gobernada por parámetros diferentes. No obstante, y como hemos visto al tratar cada una de ellas, existen algunos aspectos diferenciadores que podríamos resumir de la siguiente manera:

- 1.- La formación de un verdadero ion complejo obedece al establecimiento de interacciones fundamentalmente covalentes, mientras que un par iónico tiene un carácter predominantemente electrostático.
- 2.- Cuando se forma un ion complejo, las respectivas esferas de hidratación de las especies intervinientes se modifican para dar lugar a una única capa de moléculas de agua que queda envolviendo al complejo en su conjunto.
- 3.- Desde un punto de vista cinético, cuando se forman verdaderos complejos, la reacción de asociación es precedida por una etapa de deshidratación.
- 4.- La formación de pares iónicos implica variación de la absorción en la zona del espectro correspondiente al ultravioleta, mientras que la formación de un ion complejo implica cambios en la parte visible del espectro de absorción.

Como ya se dijo con anterioridad, los iones en disolución son realmente acuocomplejos, ya que las moléculas de agua por sí mismas se comportan como ligandos hacia los iones en disolución. Es por ello que se suele decir que una reacción de complejación en disolución acuosa es realmente una reacción de sustitución de ligandos. Así, por ejemplo, la formación de un complejo entre especies  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Br}^-$  en disolución, vendría descrita por la siguiente expresión:



Para estas reacciones suele proponerse un mecanismo como el que se describe a continuación (Eigen y Wilkins, 1965):



La constante de velocidad para la formación del complejo,  $K_f$ , puede escribirse de la siguiente forma:

$$d(ML^{(2-n)+})/dt = K_f[M^{2+}][L^n], \text{ donde } K_f = K_{os}K_w$$

La constante de estabilidad para la formación del complejo de esfera externa,  $K_{os}$ , depende fundamentalmente de las cargas de las especies reaccionantes y de la fuerza iónica del medio. El valor de  $K_w$ , por su parte, es característico del metal. La pérdida de agua del ligando no se incluye explícitamente en el mecanismo, ya que éste es un proceso muy rápido en relación con la formación del complejo de esfera externa.

**Coefficientes de actividad.**- Como es bien sabido, la reactividad de una determinada especie depende de la forma en la que ésta se encuentre en disolución. Es por ello que a medida que aumenta el grado de asociación de una especie en disolución, disminuye la fracción que conserva la reactividad y características de la especie libre (concentración efectiva). Ello nos obliga a sustituir el concepto de concentración por el de actividad (la concentración efectiva a la que antes aludíamos) para un tratamiento riguroso de los equilibrios en disolución. La relación entre actividad de una especie ( $a$ ) y su concentración molar, ( $c$ ), se conoce con el nombre de coeficiente de actividad ( $\gamma$ ):

$$a = \gamma c$$

En disoluciones muy diluidas se puede considerar en buena aproximación que la actividad es igual a la concentración molar. A medida que el número de especies en disolución aumenta, ésta se desvía del comportamiento ideal, debido fundamentalmente a las interacciones electrostáticas entre dichas especies. Estas interacciones coulombianas provocan una distribución no uniforme de iones en disolución, dando lugar a una separación de cargas a escala molecular que conduce a variaciones locales en el potencial de campo eléctrico de la disolución, lo que origina una disminución de la energía libre total del sistema. Este concepto es la base de la Teoría de Debye-Hückel sobre el comportamiento no ideal de disoluciones diluidas. El concepto de fuerza iónica definido a través de la ecuación (I), junto con la relación entre la fuerza iónica y el coeficiente de actividad, ecuación (II), son dos de los resultados más importantes de este Teoría.

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (I) \qquad \log \gamma \approx -A z_i^2 I^{1/2} \quad (II)$$

Para disoluciones a 25°C,  $A = 0.5$  aproximadamente.

El coeficiente de actividad individual para un ion concreto no puede ser medido experimentalmente. No obstante, sí podemos obtener lo que se conoce como coeficiente de actividad medio para electrolitos binarios, que se relaciona con los anteriores de la siguiente forma:

$$(z_+ + z_-) \log \gamma_{\pm} = z_+ \log \gamma_+ + z_- \log \gamma_-$$

donde  $z_+$  y  $z_-$  son las cargas iónicas del anión y catión, respectivamente.

Esta Teoría permite predecir de manera precisa, en primera aproximación, el efecto no ideal en disoluciones diluidas. No obstante, cuando la concentración va aumentando, la fórmula de Debye-Hückel no se ajusta a los coeficientes de actividad medidos experimentalmente.

Para extender la aplicabilidad de dicha fórmula a sistemas con mayor fuerza iónica, se han propuesto diferentes expresiones empíricas o semiempíricas, entre las que destaca la de Davies:

$$\ln \gamma_i = Az_i^2(I^{1/2}/(1+I^{1/2}) - bI); (b = 0.2-0.3)$$

La principal ventaja de esta expresión es que proporciona un valor prácticamente constante del coeficiente de actividad en el rango I = 0.3 a 0.7M. En la Tabla VI se recogen valores de coeficientes de actividad basados en la ecuación de Davies (Morel, 1993):

TABLA VI.-Coeficientes de actividad para especies iónicas disueltas.

I(mol/l)	$\log \gamma^z$			
	z = 1	z = 2	z = 3	z = 4
0.0001	0.005	0.02	0.05	0.08
0.0005	0.01	0.04	0.10	0.18
0.001	0.02	0.06	0.14	0.25
0.005	0.03	0.13	0.30	0.53
0.01	0.05	0.18	0.40	0.72
0.05	0.09	0.35	0.78	1.39
0.1	0.11	0.44	0.99	1.76
0.3	0.13	0.52	1.17	2.08
0.5	0.15	0.60	1.35	2.40
1.0	0.14	0.56	1.26	2.24
2.0	0.11	0.44	0.99	1.76
3.0	0.07	0.28	0.63	1.12
4.0	0.03	0.12	0.27	0.489

Las expresiones vistas hasta ahora recogen contribuciones a la no idealidad de interacciones electrostáticas no específicas. No obstante, para un análisis más preciso de las interacciones entre iones en el medio marino, los coeficientes de actividad deben dar cuenta también de aquellas interacciones específicas, como por ejemplo, las que conducen a la formación de pares iónicos. Todas ellas quedan recogidas en modelos como el de Mayer cuya fórmula general sería una expresión como la siguiente:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{DH} + \sum_j B_{ij} c_j$$

El primer término es simplemente el coeficiente de actividad de Debye-Hückel, que da cuenta de interacciones no específicas. El coeficiente  $B_{ij}$  recoge la contribución de las interacciones específicas para la formación de pares iónicos. A esta expresión se le pueden añadir más términos para englobar interacciones entre un número de iones de tres, cuatro, etc.

En la bibliografía se pueden encontrar valores de coeficientes de actividad para cada especie (Tabla VII) (Whitfield, 1974). Para el tratamiento de los equilibrios en agua de mar, son preferibles estos valores a los obtenidos a partir de una fórmula general semiempírica como las anteriores.

TABLA VII.- Coeficientes de actividad para iones libres.

Especie	$-\log \gamma_i$
H <sup>+</sup>	0.02
Na <sup>+</sup>	0.15
K <sup>+</sup>	0.20
Otros iones (+1)	0.17
Ca <sup>2+</sup>	0.59
Mg <sup>2+</sup>	0.54
OH	0.19
Cl <sup>-</sup>	0.20
Otros iones(-1)	0.17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.77
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.70
Especies sin carga	-0.05

## 5.- ESPECIACIÓN.

Un aspecto de gran importancia en la química del mar es el relativo a la especiación de los elementos presentes en el medio. En efecto, el comportamiento de cualquier elemento y, por tanto, el tiempo que permanecerá en disolución, van a depender de la formas químicas en que éste se encuentre, de ahí la necesidad de establecer de la manera más precisa posible la naturaleza de dichas formas químicas y los factores de los que depende su formación.

Asociación de iones mayoritarios en el medio marino.- Para obtener la distribución de pares iónicos y verdaderos complejos formados por las especies iónicas mayoritarias en el medio marino (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y H<sub>2</sub>O (OH<sup>-</sup>)), es necesario disponer de las constantes de estabilidad de los diferentes equilibrios convenientemente adaptadas a la fuerza iónica del medio (I = 0.7). Para ello se suelen utilizar los valores de coeficientes de actividad recogidos en la Tabla VII. Normalmente se desprecia la contribución sobre los mencionados coeficientes de los complejos formados entre estas especies mayoritarias y aquellas cuya concentración difiere en un factor igual o superior a 100.

Garrels y Thompson (1962) fueron los primeros en establecer un modelo de distribución de especies en agua de mar. De acuerdo con este modelo, los cationes mayoritarios en el medio marino se encontrarían predominantemente libres en forma de acuoiones, lo que está de acuerdo con su carácter de iones duros (Tabla IV). Por lo que respecta a aniones, llama la atención la escasa participación de las especies Cl<sup>-</sup> en la formación de complejos. No obstante, existen evidencias de que la formación de especies como NaCl, KCl, MgCl<sup>+</sup> y CaCl<sup>+</sup>, puede representar una fracción significativa de la concentración metálica total (Morel, 1993). La pobre participación de los iones Cl<sup>-</sup> permite explicar la contribución importante de iones como SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en la formación de complejos metálicos (60 y 30% aproximadamente).

Especies de F y P podrían ser considerados igualmente elementos mayoritarios en el medio marino. El F puede formar complejos relativamente estables con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Para esta especie se puede considerar la siguiente distribución:  $\text{F}^-$ : 51%,  $\text{MgF}^-$ : 47%,  $\text{CaF}^+$ : 2%;  $\text{HF} + \text{HF}_2^-$ : 0.001%.

En cuanto al fósforo, el 12% de los fosfatos inorgánicos se encuentra como  $\text{PO}_4^{3-}$ , el 87% como  $\text{HPO}_4^{2-}$  y un 1% como  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Por su parte, boratos ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ) y silicatos ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) forman complejos débiles con cationes mayoritarios.

**Complejación de elementos traza.**- La especiación afecta a la reactividad del elemento y, por tanto, a su disponibilidad biológica y carácter beneficioso/tóxico para un determinado organismo. No obstante, y a pesar de la importancia de la mayoría de los elementos traza desde el punto de vista biológico, sus bajos niveles de concentración hacen que la especiación de estos componentes no esté claramente establecida.

Un punto importante a considerar en la especiación de metales traza es su complejación con ligandos orgánicos presentes en el agua de mar. En los océanos, el contenido en materia orgánica disuelta varía desde 1 mg C/l en la profundidad (en unidades DOC; carbono orgánico disuelto) hasta valores diez veces superiores en las aguas superficiales. Aunque la naturaleza química de esta materia orgánica no está bien caracterizada, podríamos citar, a modo de ejemplos, ligandos procedentes de la actividad humana, como AEDT (ácido etilendiamino tetracético), o bien compuestos húmicos y polímeros de composición variable que contienen grupos aptos para la coordinación del tipo de alcoholes, fenoles, carboxílicos, etc.

En relación con la biodisponibilidad de un elemento, puede mencionarse el caso del Fe. Como se ha comentado, el Fe es considerado un posible nutriente limitante del crecimiento de organismos planctónicos. No obstante, son muchos los autores que consideran que tan sólo las especies iónicas solubles de Fe pueden ser asimiladas por el fitoplancton, y no el Fe en forma de especies hidróxido u oxohidróxido, en estado coloidal (Anderson, 1982; Hudson, 1990).

Del mismo modo, por lo que se refiere a la toxicidad de determinados metales, la forma en que éstos estén presentes y, en concreto, la naturaleza de los ligandos a los que se encuentran coordinados, puede modificar drásticamente sus propiedades. Este es el caso, por ejemplo, de Cu, que puede actuar como nutriente cuando se encuentra formando parte de especies en las que el Cu(II) está coordinado con ligandos de tipo orgánico, o como un tóxico, si se presenta en forma de ion Cu(II) libre (Sunda, 1979; Zevenhuisen, 1979; Screiber, 1985).

## BIBLIOGRAFÍA.

- Anderson, M.A. and F.M.M. Morel (1982). The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the cosal diatom "Thalassiosira weissflogii". *Limn.Oceanog.*, 27: 789.
- Cotton, F.A. and G. Wilkinson (1972). In "Advanced Inorganic Chemistry (3rd Ed.). Wiley Interscience. N.Y."
- Davies, S.H.R. (1989). Mn(II) oxidation kinetics on oxide surfaces. *J.Colloid.Interface Sci.*, 129:63.

- Diem, D. and W. Stumm (1984). Is dissolved  $Mn^{2+}$  being oxidized by  $O_2$  in absence of Mn-bacteria or surface catalysts ?. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:1571.
- Eigen, M. and R.G. Wilkins (1965). The kinetics and mechanism of formation of metal complexes. In "Mechanisms of inorganic reactions. ACS Symposium Series n? 49. American Chemical Society. Washington. pp. 55".
- Garrels, R.M. and M.E. Thompson (1962). *Amer.J.Sci.*, 260:57.
- Martin, J.H. and S.E. Fitzwater (1988). Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subartic. *Nature*, 331: 341.
- Martin, J.H *et al* (1989). VERTEX: phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.*, 35: 649.
- Morel, F.M.M. and J.G. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley Interscience. N.Y.
- Screiber, D.R. *et al* (1985). The toxicity of copper to the marine bacterium "Vibrioalginolyticus". *Can.J.Microbiol.*, 31: 83.
- Smith, D.W. (1990). Inorganic substances. A prelude to the study of descriptive inorganic chemistry. Cambridge University Press. Cambridge.
- Stone, A.T. (1986). Adsorption of organics reductants and subsequent electron transfer on metal oxide surfaces. In "Geochemical Processes at Mineral Surfaces. J.A Davis and K.F. Davis (Eds.). American Chemical Society. Washington D.C. pp. 446-461".
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1981). In "Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters (2nd ed.). Wiley Interscience. N.Y."
- Sunda, W. and A.P. Gillespie (1979). The response of a marine bacterium and its use to estimate cupric ion activity in seawater. *J.Mar.Res.*, 37: 761.
- The Open University Series on Oceanography (1989). Seawater: Its composition, properties and behaviour. Pergamon Press. Oxford.
- Wehrli, B. (1990). Redox reactions of metals ions at mineral surface. In "Aquatic chemical kinetics: Reaction rates of processes in natural waters. Stumm (Ed.). Wiley Interscience. N.Y."
- Zevenhuisen, L.P.T.M. *et al* (1979). Inhibitory effects of copper on bacteria related to the free ion concentration. *Microb.Ecol.*, 5: 139.
- Zhu, X. *et al* (1992). *Marine Chemistry*, 38: 91.



## **TEMA II: PROPIEDADES DEL AGUA DEL MAR**

JOSÉ JUAN CALVINO GÁMEZ Y JAVIER BOTANA



## TEMA II.- PROPIEDADES DEL AGUA DEL MAR

JOSÉ JUAN CALVINO GÁMEZ Y JAVIER BOTANA PEDEMONTE

*Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz.*

### 1.- INTRODUCCIÓN.

El agua es sin duda el compuesto químico más importante. La comprensión de su estructura y de sus propiedades resulta fundamental para el entendimiento de la química en general y de la química marina en particular.

El agua posee una serie de propiedades un tanto anómalas, la mayoría de las cuales tienen su origen en la estructura molecular del compuesto. Algunas de estas propiedades aparecen recogidas en la Tabla I (Greenwood, 1984).

TABLA I.- Algunas propiedades físicas del H<sub>2</sub>O (salvo indicación, todos los valores para 25°C).

Propiedad	Valor
Peso molecular	18.0151
Punto de fusión (°C)	0.00
Punto de ebullición (°C)	100.00
Temperatura de máxima densidad (°C)	3.98
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	0.997
Presión de vapor (mmHg)	23.75
Viscosidad (centipoises)	0.8903
Constante dieléctrica	78.39
Conductividad eléctrica (20°C) (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	5.7x10 <sup>-8</sup>
ΔH <sup>o</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	-285.85

$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-237.19
$\Delta H_{\text{vap}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	44.02
$\Delta S_{\text{vap}}$ (J grado <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	118.8
Tensión superficial (Nm <sup>-1</sup> )	$7.2 \times 10^{-3}$
Constante de disociación iónica	$1.821 \times 10^{-16}$

Destacan, por ejemplo, su alta constante dieléctrica (la mayor de todos los líquidos excepto el HCN), sus elevados valores de entalpía y entropía de vaporización, su alta tensión superficial (también la mayor de todos los líquidos) y moderada viscosidad.

Si bien la densidad de la mayoría de los sólidos es mayor que la de sus correspondientes líquidos, y la de estos disminuye progresivamente con la temperatura a partir del punto de fusión, en el caso del agua vuelve a presentarse un comportamiento anómalo, ya que se observa que el hielo es menos denso que el líquido y la densidad de éste alcanza su máximo a la temperatura de 4°C.

Como decíamos anteriormente, este comportamiento anómalo del agua puede entenderse sobre la base del conocimiento de su estructura molecular.

## 2.- ESTRUCTURA MOLECULAR DEL AGUA.

La teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR) nos permite obtener una estimación rápida y fiable de la geometría molecular de la molécula de agua. Los cuatro pares de electrones (dos enlazantes y los otros no enlazantes) se sitúan en un tetraedro para minimizar las repulsiones electrón-electrón como se muestra en la Fig 1.

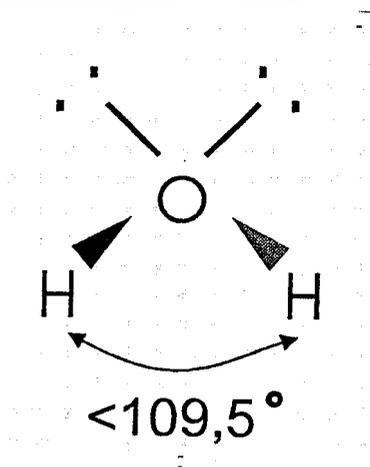


Figura 1.- Geometría de la molécula de agua a partir de la teoría VSEPR.

La repulsión entre pares de electrones no enlazantes es mayor que la de pares de enlaces, que están atraídos tanto por hidrógeno como por oxígeno. El resultado es la conocida geometría angular con un ángulo de enlace H-O-H de 104.5°, ligeramente menor que el ángulo básico del tetraedro, 109.5°.

Los valores experimentales de longitud y ángulo de enlace en la molécula de agua en fase de vapor, se recogen en la Tabla II.

TABLA II.- Características geométricas de la molécula de agua (Gutiérrez Ríos, 1991).

Longitud de enlace O-H	0.96 Å
Angulo H-O-H	104.50 Å
Radio Van der Waals del O	1.40 Å
Radio Van der Waals del H	1.20 Å

Por su parte, la Teoría de Enlace de Valencia (TEV) predice la geometría angular de la molécula de agua como resultado del solapamiento de 2 orbitales híbridos  $sp^3$  del oxígeno con orbitales s de sendos átomos de hidrógeno. El mayor espacio ocupado por los pares de electrones sin compartir, da lugar nuevamente a un acortamiento del ángulo teórico del tetraedro hasta el valor experimental de  $104.5^\circ$ .

Por lo que respecta a la energía de enlace O-H en la molécula de agua, ésta puede calcularse de la entalpía de formación del agua a partir de sus elementos ( $E_{OH} = 462.6$  kJ/mol).

Una característica importante de la molécula de agua es su polaridad. En efecto, la diferencia de electronegatividad de Pauling entre oxígeno e hidrógeno ( $X_O - X_H = 1.4$ ) hace que cada enlace O-H sea covalente polar. La probabilidad de encontrar el par de electrones es mayor cerca del átomo más electronegativo, lo que origina una carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) sobre el oxígeno y una carga parcial positiva sobre el hidrógeno ( $\delta^+$ ). Los dos momentos dipolares O-H individuales se suman vectorialmente para producir un momento dipolar no nulo de módulo  $\mu = 0.84$  Debyes.

El carácter polar de las moléculas de agua tiene destacada influencia en las propiedades de la sustancia. Precisamente en relación con este carácter polar está la alta constante dieléctrica del agua líquida.

### 3.- ESTRUCTURA DEL HIELO Y DEL AGUA LÍQUIDA.

El hielo es una sustancia polimórfica de la que se conocen al menos nueve estructuras diferentes, cada una de ellas estable en un determinado intervalo de presión y temperatura. La estructura que se forma por enfriamiento del agua (líquido o vapor) a presión atmosférica es de tipo hexagonal, conocida como hielo  $I_h$ . La forma cúbica, conocida como hielo  $I_c$ , puede obtenerse a muy baja temperatura ( $-130^\circ\text{C}$  aproximadamente).

En el hielo ordinario de estructura hexagonal ( $I_h$ ) cada molécula está rodeada de otras cuatro en posiciones correspondientes a los vértices de un tetraedro regular. Si se consideran las posiciones relativas de los átomos, resulta que cada átomo de oxígeno está unido a cuatro átomos de hidrógeno, situados en posiciones tetraédricas, y cada hidrógeno está unido a dos oxígenos. Los hidrógenos de una molécula se unen a los pares de electrones no compartidos de otras, mediante enlaces de hidrógeno. Ya no existen, por tanto, pares de electrones no compartidos como en la molécula aislada, pudiendo comprobarse por difracción de neutrones que el ángulo H-O-H es similar al tetraédrico,  $109^\circ 28'$ . La distancia O-H en el hielo es  $1.0$  Å en vez de de  $0.96$  Å, corres-

pendiente al estado de vapor. La distancia de los oxígenos unidos por enlaces de hidrógeno,  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ , es de 2.76 Å, de modo que la distancia  $\text{H}\cdots\text{O}$  entre moléculas contiguas es de 1.76 Å.

La existencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua en el hielo determina el excepcional alto punto de fusión del hielo (comparado con otros hidruros del grupo de oxígeno, por ejemplo) y su igualmente relativo alto valor de fusión (5.98 kJ/mol). Debe recordarse que los enlaces de hidrógeno son los más fuertes, en el contexto de fuerzas intermoleculares. La baja coordinación de las moléculas de agua en el hielo, debida también a la formación de puentes de hidrógeno, permite justificar la existencia de espacios vacíos en la estructura y, por tanto, su densidad relativamente baja.

En el punto de fusión, el hielo  $\text{I}_h$  tiene menor densidad que el agua líquida con la que se encuentra en equilibrio (propiedad de crucial importancia de cara a preservar la vida acuática). Este incremento de la densidad en la fusión es, como ya dijimos, una característica particular del agua.

Cuando el hielo funde, algunos de los enlaces de hidrógeno comienzan a romperse y algunas moléculas de agua se separan de la estructura del hielo rellenando las cavidades hexagonales, lo que lleva consigo un aumento tanto de la densidad como de la coordinación de las moléculas de agua. No obstante, se ha calculado que si la coordinación de las moléculas fuera doce, como ocurre frecuentemente en líquidos moleculares, la densidad del agua sería 1.84 g/cm<sup>3</sup>. Este valor está por encima del valor real, lo que indica que en el agua líquida sigue persistiendo baja coordinación. La existencia de puentes de hidrógeno, puestos de manifiesto mediante métodos espectroscópicos, confirman este hecho. Se propone, pues, una “estructura” del agua líquida constituida por agrupaciones de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno (como en el hielo) que coexisten con moléculas individuales libres que ocupan las cavidades de estas agrupaciones (Horne, 1969).

En un instante dado, una molécula puede encontrarse en medio de algún grupo, mientras que en el momento siguiente, la misma molécula puede encontrarse en otro grupo distinto o bien libre, sin formar parte de ningún grupo. Este modelo dinámico de estructura se conoce como “modelo del racimo grupo fluctuante del agua líquida” (Rodgers, 1995).

Los enlaces de hidrógeno en el agua líquida persisten, aunque en proporción decreciente con la temperatura, hasta el punto de ebullición, de ahí el elevado valor de éste.

El aumento de la temperatura produce dos efectos en la estructura del agua líquida que influyen de modo opuesto en la densidad. Por una parte, el aumentar la temperatura aumenta el número de agrupaciones de moléculas unidas por enlaces de hidrógeno, con disminución del número medio de moléculas constituyentes de dichas agrupaciones y con la consiguiente disminución de densidad. Por otro lado, al aumentar la temperatura aumenta el número de moléculas aisladas que ocupan cavidades, aumentando la densidad. Ambos efectos están compensados a 4°C. Por encima de esta temperatura predomina el primero y por debajo el segundo.

La existencia de enlaces de hidrógeno en el agua líquida formando agrupaciones de moléculas explica su relativamente alta viscosidad, alto calor de vaporización y elevado calor específico.

#### **4.- CLORINIDAD Y SALINIDAD.**

Salinidad significa, esencialmente, cantidad de sales contenidas en determinada muestra de agua de mar. En principio podríamos suponer que dicha cantidad será fácil de determinar por simple evaporación del agua del mar. Sin embargo, la cuestión experimental no es tan sencilla.

El calentamiento a que es sometida la muestra para la evaporación del agua, provoca la formación y aparición en las sales residuales, de sales hidratadas de composición no uniforme y dependientes de la temperatura.

Desde los estudios realizados por la expedición del barco “Challenger”, en los que se llevaron a cabo análisis de muestras de agua, quedó patente que existía una relación constante entre las concentraciones de los principales constituyentes inorgánicos del agua del mar. Por eso desde finales del siglo pasado, se ha establecido que para conocer las cantidades de cada uno de los elementos existentes en una determinada masa de agua, sólo es preciso conocer su contenido en halógenos. A partir de este contenido y por las relaciones constantes entre concentraciones a que nos hemos referido, se puede saber el de los demás elementos.

Sin embargo, este concepto de relación constante hay que interpretarlo debidamente, ya que después de muy precisos análisis de los principales constituyentes, llevados a cabo en todos los océanos del mundo y a muy diferentes profundidades, ha podido comprobarse que existen ligeras pero significativas diferencias en la composición de distintas aguas de mar, especialmente en lo que se refiere a aguas superficiales o profundas y a aguas de alta mar o costeras. Esto último es lógico que suceda debido a la diferente composición y cantidad de las aguas que aportan los ríos.

The International Council for the Exploration of Sea encargó al oceanógrafo Knudsen en 1902, que iniciara la investigación precisa para la determinación de constantes hidrográficas, con objeto de relacionar el contenido en halógenos -clorinidad- con la salinidad y con la gravedad específica de las aguas marinas. De estas investigaciones nació una definición de salinidad (Definición primera) en los siguientes términos: la salinidad es el contenido, en peso, de sales inorgánicas existentes en un kilogramo de agua de mar, si todo el bromuro y el yoduro son sustituidos por una cantidad equivalente de cloruro, y los carbonatos son sustituidos por la cantidad equivalente de óxido.

Después del análisis de gran cantidad de muestras, Knudsen llegó a la conclusión de que la relación entre la clorinidad (Cl‰) y la salinidad (S‰) viene dada por la fórmula (Definición segunda):  $S‰ = 1.805 \times Cl‰ + 0.030$  (Ecuación de Knudsen)

Por clorinidad se entiende el peso de cloro equivalente a todos los halógenos existentes en un kilogramo de agua de mar. Numéricamente, la clorinidad se calcula a través de la determinación del cloruro equivalente, por medio de una valoración con nitrato de plata.

Esto lleva a la siguiente generalizada definición de clorinidad (Definición tercera): Es la masa de plata, en gramos, necesaria para precipitar a los halógenos contenidos en 328.5233 gramos de agua de mar. Dicha definición tiene la ventaja de dar la clorinidad con independencia de los valores establecidos para los pesos atómicos de la plata, cloro, bromo y yodo.

Debe entenderse claramente que estas definiciones de clorinidad/salinidad no corresponden a la exacta realidad de la cantidad total de sales contenidas en el agua del mar. La salinidad de una muestra puede ser obtenida solamente de la suma de los resultados analíticos individuales de sus componentes.

Es obvio que la existencia de distintas definiciones para la salinidad (clorinidad) origina cierta confusión. Por ejemplo, si mezclamos dos cantidades iguales de dos aguas de distinta salinidad, la salinidad total de la mezcla deberá ser media de ambas salinidades definidas como el contenido total de sales, según definición primera. En cambio, si la salinidad es obtenida por la

Ecuación de Knudsen mediante determinación de clorinidad (Definición segunda), se presentan ligeras desviaciones.

Por otra parte, la Ecuación de Knudsen supone que todas las aguas de mar de la misma salinidad tienen la misma razón iónica entre sus componentes. Si se admite para aguas diluidas, hay que tener en cuenta que la dilución costera tiene lugar por parte de los ríos y entonces habría que aceptar una composición (relación iónica) constante para todos ellos y de las mismas características que la del agua del mar, lo que no es cierto. La relación cloruro/resto de sales en un río puede ser muy distinta a la que existe en el agua del mar y la aplicación de la Ecuación de Knudsen a aguas diluidas por el río, nos daría valores erróneos para su salinidad.

La relación entre salinidad y clorinidad se define también (Definición cuarta) por la siguiente fórmula:  $S‰ = 1.80655 \times Cl‰$ , lo cual es una simplificación de la Ecuación de Knudsen y compatible con ella, ya que para clorinidad del 19.374‰ se obtienen idénticos valores para la salinidad: 35‰.

Para la determinación de la salinidad por el método de Knudsen es de utilidad el concurso de un agua de mar estándar (AME), la cual es preparada por determinados Centros Oceanográficos de Investigación, a partir de agua de mar natural con una salinidad ligeramente superior al 35‰ y diluida a una clorinidad exacta.

Existe otra definición de la salinidad (Definición quinta), en función de la conductividad. Esta definición se puede expresar por  $S‰ = f(R)$ , siendo R = conductividad relativa.

A veces se usa el término clorosidad (CL‰), que se refiere a contenido en cloruros de un litro de agua de mar, una vez que los bromuros y los yoduros se transforman en cloruros equivalentes. Recordemos que la clorinidad se refiere al contenido en 1 kg de agua de mar. La relación entre salinidad y clorosidad viene dada por la expresión:  $S‰ = 1.80655 \times CL‰ \times s^{-1}$ , siendo s = gravedad específica a determinada temperatura.

#### 4.1.- Método de Knudsen.

La determinación de la salinidad por medidas de conductividad tienen gran interés por la facilidad operativa además de precisión y rapidez, pero lo que se hace en realidad es la determinación de un parámetro físico. Se obtiene así una salinidad “conductimétrica” que es numéricamente casi análoga al valor de la salinidad “química” obtenida por medida de la clorinidad, esto es, por la cantidad de halogenuros convertidas en cloruros contenidos en 1 kg de agua de mar.

La diferencia entre ambas medidas es prácticamente insignificante en aguas de océanos normales pero se encuentran notables diferencias en aguas diluidas, salobres o estancadas. Se ha mantenido la actualidad del método de Mohr-Knudsen por estar fundamentado en un concepto de pura significación química, acorde con el sentido químico de la salinidad. Fue desarrollado por Knudsen a partir del conocido método de Mohr para la determinación de halogenuros con disolución de  $AgNO_3$  y cromato potásico como indicador. Knudsen describió rigurosamente la operación a realizar con objeto de eliminar al máximo los posibles errores, e introdujo con este fin sus conocidas pipeta y bureta. Para el control y referencia se utiliza un agua de mar estándar (AME) con especificaciones muy estrictas.

Lo que se calcula con el método de Knudsen es la clorinidad del agua problema, mediante el conocimiento de la del AME, encontrándose en una Tabla el valor que corresponde a la salinidad

TABLA III.- Tabla de Knudsen para la determinación de salinidades.

Cl	S	Cl	S	Cl	S	Cl	S	Cl	S
11.0	20.10	12.0	21.89	13.0	23.68	14.0	25.46	15.0	27.25
.1	20.28	.1	22.07	.1	23.86	.1	25.64	.1	27.43
.2	20.46	.2	22.25	.2	24.04	.2	25.82	.2	27.61
.3	20.64	.3	22.43	.3	24.21	.3	22.00	.3	27.79
.4	20.81	.4	22.61	.4	24.39	.4	26.10	.4	27.97
.5	20.99	.5	22.79	.5	24.57	.5	26.36	.5	28.15
.6	21.17	.6	22.96	.6	24.75	.6	26.54	.6	28.32
.7	21.35	.7	23.14	.7	24.93	.7	26.72	.7	28.50
.8	21.53	.8	23.32	.8	25.10	.8	26.69	.8	28.68
.9	21.21	.9	23.50	.9	25.28	.9	27.07	.9	28.86
16.0	29.83	17.0	30.80	18.0	32.56	19.0	34.33	20.0	36.09
.1	29.21	1	30.98	.1	32.74	.1	34.51	.1	36.27
.2	29.38	.2	31.15	.2	32.91	.2	34.68	.2	36.45
.3	29.56	.3	31.33	.3	33.09	.3	34.86	.3	36.62
.4	29.74	.4	31.50	.4	33.27	.4	35.04	.4	36.80
.5	29.92	.5	31.68	.5	33.44	.5	35.21	.5	36.97
.6	30.09	.6	31.85	.6	33.62	.6	35.39	.6	37.15
.7	30.27	.7	32.03	.7	33.80	.7	35.56	.7	37.32
.8	30.45	.8	32.20	.8	33.97	.8	35.74	.8	37.50
.9	30.63	.9	32.38	.9	34.15	.9	35.91	.9	37.67
								21.0	37.84
Interpolación									
Cl	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
S	0.02	0.04	0.06	0.07	0.09	0.11	0.13	0.14	0.16

#### 4.2.- Métodos físicos de determinación de la salinidad.

La medida química de la salinidad (clorinidad) obliga al consumo de determinado tiempo analítico, que puede llegar a ser excesivo. Son muy útiles los procedimientos físicos de determinación de la salinidad con la ventaja, además, de poder realizar las medidas "in situ".

Los parámetros físicos más interesantes en este aspecto son la densidad, el índice de refracción y la conductividad. Así, la densidad está íntimamente relacionada con la cantidad de sales disueltas, por lo que su medida puede servir para conocer la salinidad. Sin embargo

puede ocurrir que, debido a la variación en la relación iones totales/clorinidad en un agua determinada, la medida de la salinidad llevada a cabo a través del cálculo químico de la clorinidad, resulte diferente a la realizada mediante la densidad. También, que en el valor de ésta influyan solutos que no sean específicamente salinos. Por otra parte, la relación salinidad/densidad se usa en sentido inverso al que nos interesa aquí; la densidad se calcula a partir del valor de la salinidad (Tabla IV).

La medida del índice de refracción se utiliza también a menudo para conocimiento de la salinidad, encontrándose tabulados datos recíprocos de estos parámetros, como los que ofrecemos en la Tabla V.

TABLA IV.-Gravedad específica especial ( $g_e \times 10^5$ ) del agua del mar en función de la salinidad y de la temperatura.

S‰	Temperatura (°C)									
	0	2	4	6	8	10	15	20	25	30
0	-13	-3	0	-5	-16	-32	-87	-177	-293	-433
5	397	403	402	394	381	362	301	207	87	-57
10	801	804	799	788	772	750	685	586	462	315
15	1204	1204	1195	1181	1162	1138	1067	964	836	686
20	1607	1603	1589	1573	1551	1532	1450	1342	1210	1057
25	2008	2001	1988	1970	1947	1920	1832	1720	1585	1428
30	2410	2400	2384	2363	2340	2308	2215	2098	1960	1801
32	2571	2560	2543	2521	2494	2464	2364	2250	2110	1950
34	2732	2719	2701	2678	2651	2619	2522	2420	2261	2100
36	2893	2879	2860	2836	2808	2775	2676	2554	2412	2250
38	3055	3040	3019	2994	2965	2931	2830	2707	2563	2400
40	3216	3200	3179	3153	3121	3088	2985	2860	2714	2550
42	3377	3361	3337	3310	3279	3243	3138	3011	2864	2700

La conductividad electrolítica del agua del mar es el parámetro físico más utilizado para medir la salinidad, construyéndose salinómetros basados en dicha propiedad. Debido a que las variaciones de temperatura ejercen influencia en los valores de la conductividad, es necesario mantener un estrecho control de aquella para que los valores atribuidos a una determinada salinidad no se encuentran afectados por error.

La posibilidad de usar medidas de conductividad para la determinación suficientemente precisa de la salinidad, ha sido estudiada desde hace tiempo. Sin embargo, sólo ha alcanzado importancia cuando se ha conseguido la debida exactitud en los aparatos electrónicos de medida. Se han realizado numerosos trabajos sobre el particular y publicadas Tablas que contienen datos sobre la Definición quinta de salinidad.

TABLA V.- Índice de refracción del agua del mar para luz D de sodio, en función de la temperatura.

S‰	Temperatura (°C)					
	0	5	10	15	20	25
0	1.33395	1.33385	1.33370	1.33340	1.33300	1.33250
5	3500	3485	3465	3435	3395	3345
10	3600	3585	3564	3530	3485	3435
15	3700	3685	3660	3625	3580	3525
20	3795	3780	3750	3715	3670	3620
25	3895	3875	3845	3805	3760	3710
30	3991	3966	3935	3898	3851	3798
31	4011	3985	3954	3916	3869	3816
32	4030	4004	3973	3934	3886	3834
33	4049	4023	3992	3953	3904	3851
34	4068	4042	4011	3971	3922	3868
35	4088	4061	4030	3990	3940	3886
36	4107	4080	4049	4008	3958	3904
37	4127	4099	4068	4026	3976	3922
38	4146	4118	4086	4044	3994	3940
39	4166	4139	4105	4062	4012	3958

#### 4.3.- Distribución de la salinidad.

Los principales procesos naturales que llevan a cambios en la salinidad de las aguas del mar, son aquellos que ocasionan la adición o eliminación de agua dulce. Un aumento de la salinidad se origina por evaporación o por eliminación de agua en el caso de la producción de hielo por congelación. Una disminución tiene lugar a causa de la lluvia, de los ríos o por la fusión de hielo en las regiones polares. Estos mecanismos afectan a las capas superiores de los mares y a las costas, y una vez que una masa de agua abandona esta situación, el cambio de salinidad solo puede producirse por mezclas con otra masa de agua de distinta salinidad.

Existe una distribución zonal de la salinidad, con variaciones entre 32 y 37‰. La importancia en el conocimiento de dicha distribución se centra fundamentalmente en dos cuestiones:

- 1º) La variación de salinidad es indicativa de la existencia de procesos físicos y movimientos de agua.
- 2º) La variación de salinidad incide en el crecimiento y desarrollo de especies marinas.

Para estudiar la distribución vertical de la salinidad ha de tenerse en cuenta que la de los océanos viene determinada por las densidades de las masas de agua, y que estas densidades están estrechamente relacionadas con las temperaturas. Las variaciones de salinidad

normalmente, insuficientes para contrarrestar el efecto de la temperatura, siendo por ello posible encontrar situaciones estables en las que el agua de mayor salinidad se encuentra por encima de otra de salinidad menor.

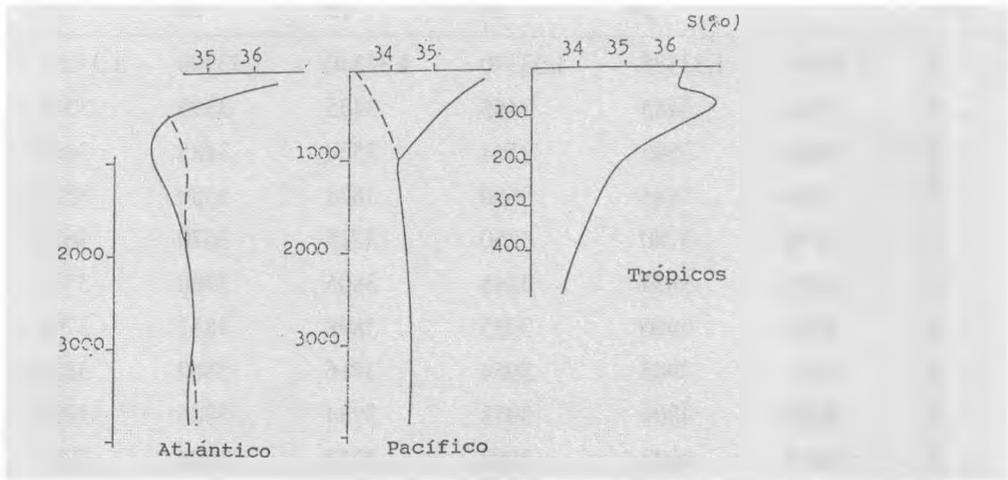


Figura 2.- Gradienates de salinidad para altas (---) y bajas (—) latitudes.

En la Figura 2 se muestra la distribución vertical de la salinidad en los océanos Atlántico y Pacífico, así como en los trópicos. Se observa que en altas latitudes la salinidad aumenta con la profundidad, mientras que para latitudes medias y bajas existen altas salinidades superficiales que van decreciendo hasta profundidades de 600/1000 metros, en los que se alcanzan valores mínimos. Por debajo de esta profundidad la salinidad aumenta hasta alrededor de los 2000 m, a partir de los cuales el aumento es escaso, aunque el comportamiento es distinto según se trate del Atlántico o del Pacífico. A partir de los 4000 m se mantiene constante entre 34.6 y 34.9‰. Por otra parte, en aguas tropicales se encuentra un máximo de salinidad bien definido, a unos 100 m.

#### 4.4.- El equilibrio de la salinidad.

Dada la constancia de la salinidad, la concentración de los elementos que se encuentran en el agua del mar alcanza, en términos generales, un estado estacionario caracterizado porque las cantidades en las que son aportados al mar deben ser análogas a aquellas en que desaparecen. Las aportaciones más importantes son las de los ríos, y las desapariciones son debidas a precipitación y a sedimentación. Existe consiguientemente lo que puede llamarse “velocidad de aportación”, definida como la cantidad de elemento que llega al mar por unidad de tiempo. Análogo concepto -inverso- es el de “velocidad de desaparición”. Ambos podríamos simbolizarlos por  $dC/dt = v$ , si la cantidad total de elemento la designamos por C.

Además, se llama “tiempo de residencia” al promedio de la permanencia de un elemento en el mar, contándose el tiempo entre su entrada en el océano y su eliminación. Para la correcta interpretación del concepto hay que suponer que el elemento es completamente mezclado en el mar en un tiempo sensiblemente inferior al de residencia y que los valores de C y de  $dC/dt$  no cambian apreciablemente en dicho periodo.

El cálculo de la velocidad de aportación/desaparición se consigue a través del estudio de la velocidad de sedimentación y de la composición de los sedimentos, así como del aporte del elemento a los océanos por parte de los ríos. También hay que tener en cuenta la deposición atmosférica y los fenómenos que se originan en los estuarios.

Los tiempos de residencia son muy variables para cada elemento, desde, por ejemplo,  $10^8$  años para el sodio, hasta 100 años para el aluminio. Ello es función de la diferente reactividad geoquímica que tienen los elementos en el agua del mar. Los metales alcalinos y alcalinotérreos tienen tiempos de residencia del orden de  $10^6$  años o más, sobre todo los de peso atómico bajo, debido a su baja reactividad geoquímica. Sin embargo, cuando aumenta el número atómico de los elementos de dichos grupo, disminuye el tiempo de residencia progresivamente debido a la alta afinidad de cambio iónico que tienen estos cationes, reaccionando con los correspondientes minerales arcillosos.

Algunos elementos, tales como aluminio, hierro, cromo, titanio, berilio y torio, tienen tiempo de residencia comprendido entre 100 y 1000 años, por lo que es válida la suposición que hicimos al definirlos. Los iones de dichos elementos son rápidamente hidrolizados al pH del agua del mar e incorporados a minerales autogénicos, como los nódulos de ferromanganeso y filipsita. También, durante la descomposición de las rocas continentales, estos elementos tienden a resistir la disolución y así pasan al mar en considerable cantidad como materia particulada, que es prontamente depositada como sedimento.

Los relativamente cortos tiempos de residencia de numerosos elementos de transición (cobre 50000 años, níquel 15000 años, cobalto 16000 años y manganeso 7000 años), son indicativos de la facilidad con que son eliminados de la disolución marina merced a la deposición de los citados minerales ferromanganosos.

## **5.-DENSIDAD DEL AGUA DEL MAR.**

Como cualquier sistema líquido al que se adicionan sustancias, la densidad promedia del agua del mar,  $1.03 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ , es superior a la del agua pura,  $1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ .

En los océanos, la densidad del agua del mar normalmente aumenta con la profundidad, siendo factor importante en los procesos de estratificación (lo que a su vez influye en los procesos químicos y biológicos), así como en la aparición de altas presiones en las grandes profundidades.

Debido a la dificultad para medir con precisión el valor de la densidad absoluta del agua del mar, se acostumbra a utilizar los valores correspondientes a la llamada densidad específica, entendida como la relación existente entre el peso de un determinado volumen de agua de mar, a cierta temperatura, y el del mismo volumen de agua pura a  $4^\circ\text{C}$ , obteniéndose así un número adimensional. Para obtener medidas precisas de la densidad específica es pues necesario contar con un agua pura de referencia, de densidad estándar. Se ha comprobado que las aguas profundas del Mediterráneo y las del norte del Pacífico presentan la mayor uniformidad de entre todas las conocidas, y que una triple destilación no altera su distribución isotópica.

## **6.- CONDUCTIVIDAD.**

Otro de los efectos de la presencia de iones disueltos en el agua del mar es que ésta presenta conductividad. La conductividad de una disolución es inversamente proporcional a la resistencia que la misma presenta al paso de la corriente eléctrica. Así, la medida de la conduc-

tividad electrolítica se suele hacer a través de lo que se llama resistividad o resistencia específica (R) medida en ohmios x cm.

La intensidad de corriente que atraviesa una disolución se relaciona con la conductividad a través de la relación  $I = C \times E \times S$ , siendo I la intensidad de la corriente; C, la conductividad específica; E, el valor del campo eléctrico entre electrodos y S, la superficie de dichos electrodos.

El número de cargas eléctricas transportadas por unidad de tiempo por los cationes y aniones a través de la superficie de los electrodos, es igual al número de cargas del ion transportante multiplicado por la molaridad y por la velocidad de desplazamiento de los iones. Para un electrolito de fórmula  $X_a Y_b$ , con una molaridad "M", se puede escribir:

$$I = F[(z_a \times M \times v)_x + (z_b \times M \times v)_y] \times E \times S$$

siendo F = 49490 culombios.

Cuando en una misma disolución aparecen varios electrolitos, la conductividad específica viene dada por la suma de las distintas conductividades participantes.

La conductividad específica es función lineal de la temperatura, como se puede apreciar en la Tabla VI. Se produce igualmente un aumento de la conductividad con la presión, lo cual es importante para las grandes profundidades oceánicas. Así, por ejemplo, a 10000 m la conductividad aumenta alrededor de un 11%, pudiendo esto deberse a varias causas como son:

- a) Aumento de la concentración en atención a la disminución de volumen.
- b) Disminución de la viscosidad.
- c) Aumento de la disociación de ciertos electrolitos.
- d) Aumento de la movilidad de los mismos.

TABLA VI.- Valores de la conductividad específica (C (ohmios x cm)<sup>-1</sup>) en función de la clorinidad (Cl‰) y de la temperatura (T° C).

T° C	16	18	20	22	Cl‰
5	0.0275	0.0312	0.0345	0.0360	
10	0.0310	0.0350	0.0390	0.0425	
15	0.0360	0.0398	0.0440	0.0475	
20	0.0400	0.0450	0.0485	0.0525	
25	0.0447	0.0490	0.0541	0.0595	

El resultado de dividir la conductividad de una porción de agua de mar entre la conductividad de un agua de mar estándar se conoce con el nombre de conductividad relativa. En la Tabla VII se recogen valores de conductividad relativa en función de la salinidad y de la temperatura. La relación entre conductividad y salinidad ha servido en la práctica como fundamento del funcionamiento de los salinómetros.

TABLA VII.- Conductividad relativa del agua del mar para distintas salinidades y temperaturas.

S‰	30	31	32	33	34	35
15°C	0.87100	0.89705	0.92296	0.94876	0.97443	1.00000
20°C	0.87130	0.89730	0.92320	0.94890	0.97450	1.00000
S‰	36	37	38	39	40	
15°C	1.02545	1.05079	1.07601	1.10112	1.12613	
20°C	1.02540	1.05060	1.07580	1.10080	1.12570	

### 7.- PROPIEDADES COLIGATIVAS.

Existen otra serie de propiedades que varían con la cantidad de sales disueltas en el agua del mar. Entre ellas, cabe citar el punto de congelación y la presión osmótica. En las Figuras 3 y 4 se recogen variaciones de ambas propiedades en función de la salinidad y de la clorinidad respectivamente.

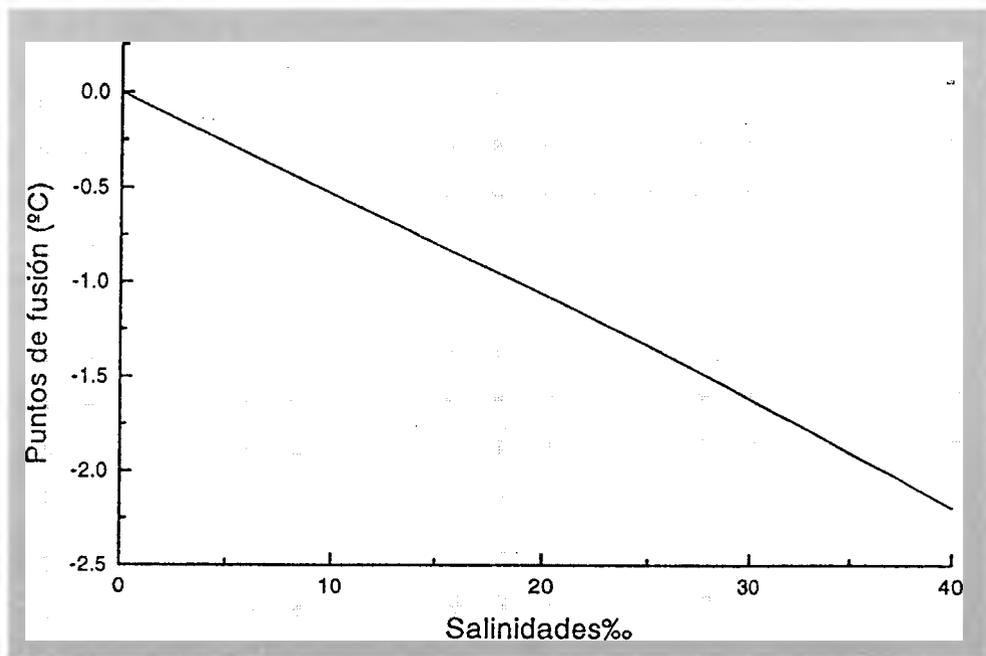


Figura 3.- Puntos de fusión del agua de mar en función de la salinidad

En la Figura 3 se puede observar como para salinidades del orden del 35‰ los descensos de la temperatura de fusión llegan a ser del orden de dos grados Celcius respecto al valor para el agua pura.

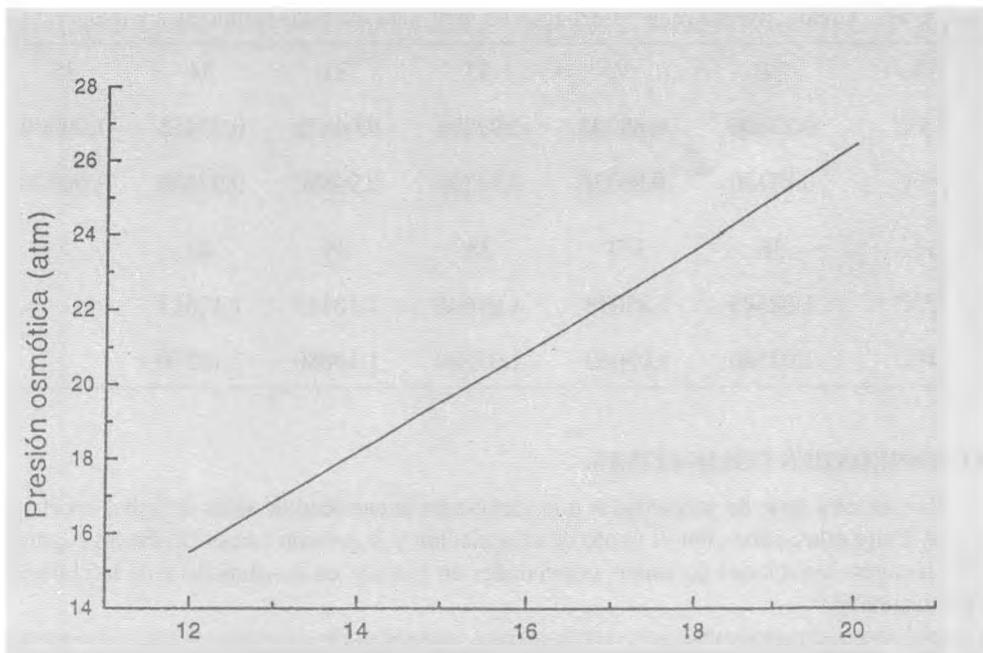


Figura 4 – Variación de la presión osmótica del agua de mar en función de la clorinidad.

## 8.- TEMPERATURA DEL AGUA DEL MAR.

La temperatura de la superficie del mar es función de la latitud y del periodo estacional, variando entre unos 28°C en el Ecuador y los casi 0°C de los Polos.

En general y para la mayoría de los océanos se observan tres zonas diferenciadas en el perfil vertical de temperaturas. En la Figura 5 se recoge un esquema del perfil de temperatura incluyendo las zonas mencionadas con formas diferentes en función de la latitud.

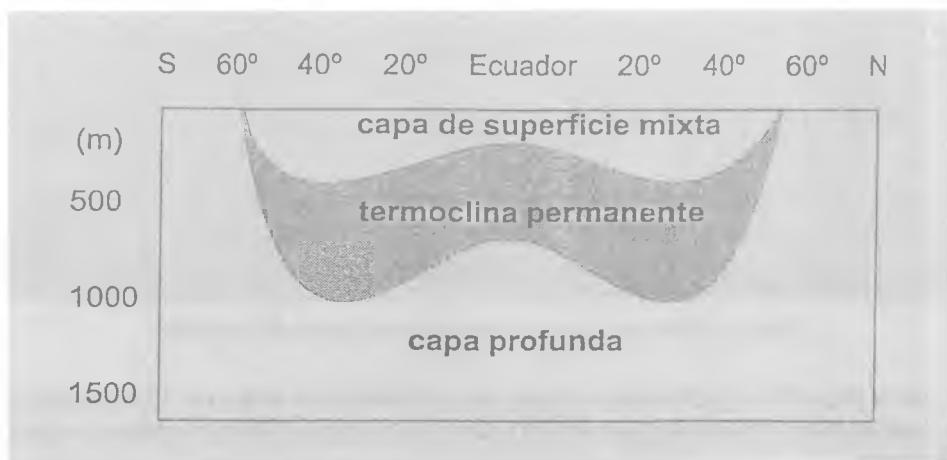


Figura 5.- Distintas zonas de temperaturas en los océanos.

La mayor parte de la energía solar que incide sobre la superficie oceánica es absorbida en los primeros metros de profundidad, calentando directamente las aguas superficiales y proporcionando la energía necesaria para la formación de moléculas orgánicas por fotosíntesis. El principal mecanismo para la transferencia de calor es la mezcla turbulenta debida a los efectos del viento y las olas, lo que provoca la formación de una capa superficial mezcla que puede tener una profundidad de 200-300 metros para latitudes medias en los océanos abiertos. En verano y en aguas protegidas por su proximidad a la costa, esta capa puede sin embargo extenderse hasta solo unos 10 metros.

La temperatura se hace mucho más baja en la zona comprendida entre los 200-300 m y los 1000 m de profundidad. Esta zona, en la cual existe un gradiente importante de temperatura, es conocida como termoclina permanente. Por debajo de la termoclina permanente, la temperatura no sufre variación con el periodo estacional, alcanzando valores de hasta 0°C.

## **BIBLIOGRAFÍA.-**

- Baier, R.W. *et al* (1985). Dissertation Symposium on Chemical Oceanography. East-West Center. Honolulu (Hawaii).
- Copin-Montegur, G. (Ed.) (1993). Chimie marine, Oceanis 19(5). Institut Oceanographique. Paris.
- García Méndez, R. y E. Marañón Madison (Eds.) (1996). La contaminación del mar. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo.
- Greenwood, M.N. and A. Earnshaw (1984). Chemistry of the elements. Pergamon Press. Oxford.
- Gutiérrez Ríos E. (1993). Química inorgánica. Ed. Reverté. Barcelona.
- Head, P.C. (Ed.) (1985). Practical estuarine chemistry. Cambridge University Press. Cambridge.
- Horne, R.A. (1982). Marine Chemistry. Wiley Interscience. N.Y.
- Olauson, E. and I. Cato (Eds.) (1980). Chemistry and biochemistry of estuaries. Wiley & Sons. Chichester. U.K.
- Riley, J.P. and R. Chester (Eds.) (1983). Chemical oceanography (8 vols.). Academic Press. London.
- Riley, R.P. and R. Chester (1971). Introduction to marine chemistry. Academic Press. London.
- Rodgers, G.E. (1995). Química inorgánica. Introducción a la química de la coordinación, del estado sólido y descriptiva. McGraw-Hill/Interamericana de España. Madrid.
- Stowe, K. (1979). Ocean Science. Wiley. Wiley & Sons. N.Y.



# **TEMA III: EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN AGUAS DE MAR**

JUAN M. LÓPEZ ALCALÁ Y JOSÉ LÓPEZ RUIZ



# TEMA III.- EQUILIBRIOS QUÍMICOS EN AGUAS DE MAR

JUAN M. LÓPEZ ALCALÁ Y JOSÉ LÓPEZ RUIZ.

*Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos. Universidad de Cádiz*

## 1.- INTRODUCCIÓN.

En el estudio de los equilibrios químicos que aparecen entre las diversas especies existentes en los mares, hay que tener en cuenta una serie de hechos característicos, como son:

- 1.- La relación constante que existe entre algunos de sus componentes principales.
- 2.- La situación permanente de inestabilidad entre las especies de varios de ellos.
- 3.- La influencia que la fuerza iónica del agua del mar ejerce sobre los equilibrios de los sistemas.
- 4.- La presencia de importantes sistemas redox.
- 5.- La formación de pares iónicos y de complejos, algunos de carácter orgánico.
- 6.- La existencia de un pH condicionante (alrededor de 8.1), del medio acuoso de alta capacidad tamponante.
- 7.- La aparición de procesos bioquímicos de gran importancia dentro de los equilibrios de algunos sistemas.
- 8.- La presencia de materia particulada en equilibrio con fases disueltas.
- 9.- Los intercambios entre el agua del mar, la atmósfera y los fondos marinos.

Todos estos hechos característicos presididos por el principio de electroneutralidad, dan lugar a un conjunto complejo, con sistemas interrelacionados, en el que generalmente resulta muy difícil estudiar equilibrios iónicos o redox, aislados.

A fin de sistematizar el estudio, vamos a distinguir desde un punto de vista clasificatorio, los que llamaremos equilibrios iónicos (en sistemas ácido base y complejos; no redox), de los equilibrios redox (en los que también participan especies iónicas).

Aparte de estos últimos y de la problemática del pH, que estudiaremos más adelante, consideraremos a continuación, por entenderlos como más importantes, los siguientes sistemas dentro de lo que hemos llamados equilibrios iónicos: carbonato, borato, fosfato, fluoruro, silicato y sulfato. Lo haremos en su forma más sencilla, procurando considerarlos aisladamente, con independencia de sus interrelaciones, en lo que sea posible.

Comenzaremos por tener en cuenta un balance iónico elemental de los componentes más importantes del agua del mar, incluidos algunos pares iónicos, lo que nos permite conocer el valor de la llamada fuerza iónica ( $I = 1/2 \sum(c z^2)$ , siendo  $c$  = concentración del ion, y  $z$  = carga eléctrica). En la Tabla I (Lange, 1969) exponemos datos concretos sobre este particular, resultando que  $I = 1/2 (0.74149 + 0.65031) = 0.6959$ .

En los equilibrios químicos en el agua del mar participan gran cantidad de especies y de situaciones, que le confieren una gran dinamicidad coherente y compleja. En el estudio de cada uno de ellos vamos a utilizar complementariamente la técnica representativa que comprenden los diagramas logarítmicos, que a cambio de ciertas limitaciones y simplificaciones, ofrecen una perspectiva clara de la evolución de cada equilibrio.

TABLA I.- Determinación de la fuerza iónica del agua del mar.

Cationes	$c z^2$	Aniones	$c z^2$
Na <sup>+</sup>	0.47110	Cl <sup>-</sup>	0.55862
K <sup>+</sup>	0.01045	Br <sup>-</sup>	0.00086
Mg <sup>2+</sup>	$0.05350 \times 2^2 = 0.21740$	F <sup>-</sup>	0.00004
Ca <sup>2+</sup>	$0.01053 \times 2^2 = 0.04212$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$0.01982 \times 2^2 = 0.07928$
Sr <sup>2+</sup>	$0.00095 \times 2^2 = 0.00038$	SO <sub>3</sub> Na <sup>-</sup>	0.00907
FMg <sup>+</sup>	0.00004	CO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>	0.00244
	0.74149		0.65031

Estos diagramas logarítmicos se basan en la contemplación del equilibrio simbolizado por  $AX = A^- + X^+$ , con su correspondiente pK. En el eje de ordenadas se sitúan las concentraciones de cada especie (log C), y en el de abscisas los valores de la concentración de la partícula ionizada ( $X^+$ ) ( $-\log [X] = pX$ ). En dicho eje, que se dibuja en la parte superior, se señala el pK de cada equilibrio. En el caso de sistemas ácido/base, el pX corresponde a pH, en cuyo caso el eje de abscisas está limitado por el valor pH = 14. En los ácidos polipróticos se considera separadamente cada equilibrio parcial ( $AH_3 \rightleftharpoons AH_2^- + H^+$ , con pK<sub>1</sub> o pK<sub>3</sub>, según la nomenclatura que se adopte;  $AH_2^- \rightleftharpoons AH^- + H^+$ , con pK<sub>2</sub>, etc.).

En la Figura 1 se exponen los diagramas logarítmicos de los sistemas más importantes que se estudian, y que comentaremos en cada momento.

Equilibrios químicos destacados son también los que se producen en la formación de pares iónicos y de complejos. La diferencia entre ambos tipos de especies no es fácil de establecer, y para distinguirlos se suele recurrir a criterios de hidratación de los iones sueltos y del par o complejo formado, como se ha indicado en el Tema I.

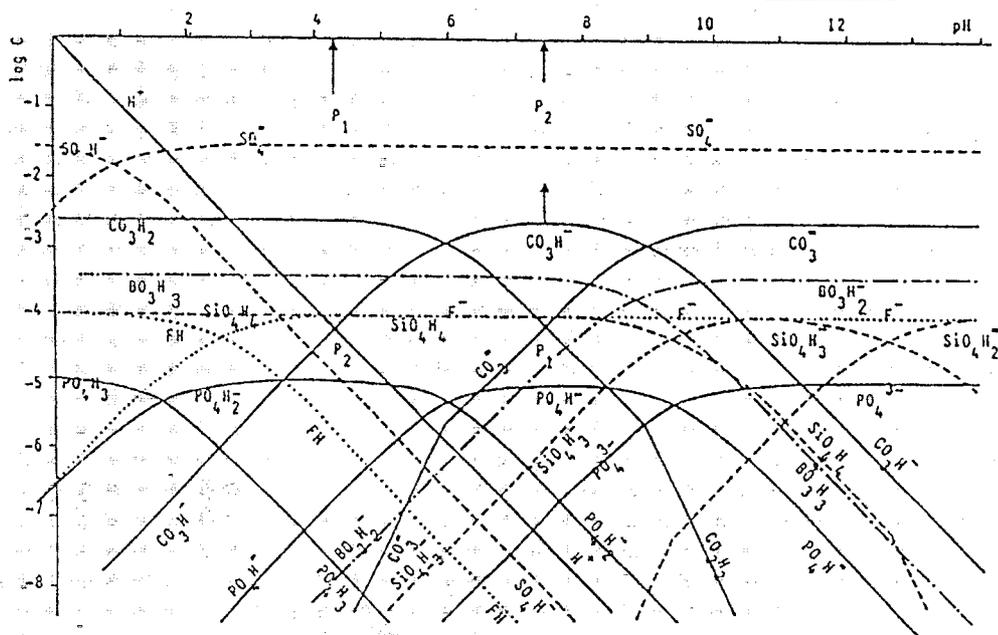
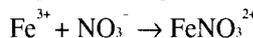
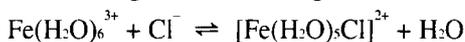
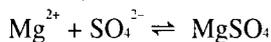


Figura 1.- Diagramas logarítmicos de  $\text{SO}_4\text{H}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3\text{H}_2/\text{CO}_3\text{H}^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3\text{H}_3/\text{BO}_3\text{H}_2^-$ ,  $\text{FH}/\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_4\text{H}_4/\text{SiO}_4\text{H}_3^-/\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$  y  $\text{PO}_4\text{H}_3/\text{PO}_4\text{H}_2^-/\text{PO}_4\text{H}^-/\text{PO}_4^{3-}$

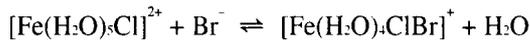
Como ejemplo de par iónico puede ponerse el que forma el  $\text{Fe}^{3+}$  con el anión  $\text{NO}_3^-$ :



Otros ejemplos de complejos son los siguientes:



También existen complejos mixtos:



Los ligandos más importantes en el agua del mar son:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .

El diagrama logarítmico de dicha Figura 1 nos permite visualizar simultáneamente los distintos sistemas, así como conocer siquiera sea aproximadamente, la especie predominante en cada uno, que es la que aparece en la vertical correspondiente a  $\text{pH} = 8.1$ . Estas especies predominantes, en orden decreciente de concentraciones, son:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3\text{H}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3\text{H}_2^-$ ,  $\text{SiO}_4\text{H}_3^-$ , etc.

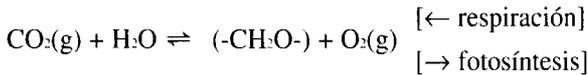
Si por alguna circunstancia se altera el valor del pH de una masa de agua de mar, varía la predominancia de algunas de las especies de determinados sistemas, según puede comprobarse en la referida Figura 1 y se expresa en la Tabla II.

TABLA II.- Predominancia de distintas especies de los sistemas carbonato, borato, silicato y fosfato, según el valor del pH.

6	8	10
$\text{CO}_3\text{H}_2$	$\text{CO}_3\text{H}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$
$\text{BO}_3\text{H}_3$	$\text{BO}_3\text{H}_2$	$\text{BO}_3\text{H}^{2-}$
$\text{SiO}_4\text{H}_4$	$\text{SiO}_4\text{H}_3$	$\text{SiO}_4\text{H}_2^-$
$\text{PO}_4\text{H}^{2-}$	$\text{PO}_4\text{H}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$

## 2.- SISTEMA DEL CARBONATO.

El carbono constituye un sistema biogeoquímico complejo, presentando un aspecto inorgánico con vinculaciones orgánicas. En este sistema intervienen los equilibrios involucrados en la distribución de  $\text{CO}_2$  entre la atmósfera y el mar, su hidratación, la disolución y reacción con el agua, la ionización del ácido, y la disolución y precipitación del  $\text{CaCO}_3$ . Todo ello teniendo presente la influencia que en estos equilibrios ejercen los procesos bioquímicos en los que, simultáneamente con los inorgánicos, participa el  $\text{CO}_2$ . En el esquema que se presenta más abajo hacemos una simplificación del sistema del carbónico.

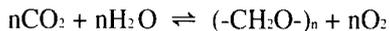


Vamos a analizar separadamente, en lo que sea posible, cada aspecto del sistema.

### 1.- Presencia de $\text{CO}_2$ .

La concentración de  $\text{CO}_2$  en el mar es muy irregular pero se ha estimado su promedio en  $2.4 \times 10^{-3}$  moles/l, lo que referido a los aproximadamente  $1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$  que constituyen los océanos, origina la impresionante cantidad de  $145 \times 10^{12}$  toneladas de  $\text{CO}_2$  en la totalidad de los mares. Esta cifra es unas sesenta veces mayor que la que indica la de  $\text{CO}_2$  atmosférico.

El principal consumo del  $\text{CO}_2$  marino se debe a la reacción fotosintética de formación del fitoplancton que tiene lugar en las capas superiores, fóticas, de los océanos con una velocidad ocho veces mayor que la reacción idéntica que se produce en la superficie terrestre. Resulta esencial para la vida, la rápida transferencia con que el  $\text{CO}_2$  atmosférico pasa al mar, con un flujo anual de  $5 \times 10^{11}$  toneladas, a fin de que pueda llevarse a cabo la reacción fotosintética:



El proceso inverso, con liberación de carbónico, tiene lugar durante la respiración de los organismos vivos y en la oxidación bacteriana de la materia muerta.

Las capas superiores de las aguas marinas están prácticamente en equilibrio con el aire y la ecuación que representa a dicho equilibrio entre cada gas atmosférico y la correspondiente especie disuelta, puede ser escrita así:

$X(g) \rightleftharpoons X(d)$ . La definición de su constante viene determinada en función de la correspondiente presión parcial ( $P(X)$ ) de gas en la atmósfera:  $K = X(d)/P(X)$ .

En el caso de  $CO_2$ , por ejemplo a  $10^\circ C$  y 19‰ de clorinidad, la concentración es  $2.4 \times 10^{-6}$  M y  $P(CO_2) = 32 \times 10^{-5}$  atm, de lo que resulta  $K = 750 \times 10^{-4}$ . Si se hacen análogas consideraciones con los otros dos gases atmosféricos más importantes, se llega a que sus constantes de solubilidad son:  $K(N_2) = 7 \times 10^{-4}$  y  $K(O_2) = 14 \times 10^{-4}$ . De estos valores de K, indicativos de la relación concentración/presión parcial en la atmósfera, se deduce que la interacción entre el  $CO_2$  de la atmósfera y el agua del mar, es mucho mayor que la que se produce entre los otros dos citados gases y el mar.

## 2.- Equilibrios de las distintas especies.

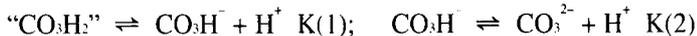
Las especies que aparecen como consecuencia de la disolución del  $CO_2$  atmosférico con el agua del mar, son:  $CO_2$ ,  $CO_3H^-$ ,  $CO_3H_2$  y  $CO_3^{2-}$ . En el análisis de cada uno de ellos encontramos:

- Parte del  $CO_2$  que se disuelve, se hidrata, esto es, pasa a ser la especie  $CO_3H_2$ , en una pequeña cantidad:  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_3H_2$ . Se encuentra para este equilibrio que  $K = [CO_3H_2]/[CO_2] = 15 \times 10^{-4}$ , lo que demuestra la predominancia de la especie  $CO_2$ .
- Al propio tiempo, se presenta una reacción con los  $OH^-$  existentes al pH del agua del mar:  $CO_2 + OH^- \rightleftharpoons CO_3H^-$ , con  $K = 4.4 \times 10^7$ . Este valor nos indica que la especie predominante en este equilibrio parcial, es  $CO_3H^-$ .
- De acuerdo con lo dicho en a), el estudio de la disociación del  $CO_3H_2$  está condicionado por la cantidad total de carbónico, [" $CO_3H_2$ "], esto es, por la suma de las especies  $CO_2$  y  $CO_3H_2$ , que están en equilibrio. Teniendo en cuenta el valor allí citado, se tiene:

$$["CO_3H_2"] = [CO_2] + [CO_3H_2] = [CO_2](1 + 0.0015)$$

Es decir, que la concentración  $CO_2$  es casi igual a la concentración total " $CO_3H_2$ ".

- Las disociaciones protónicas que se producen son:



Los valores de las constantes de estos equilibrios dependen, como siempre, de las condiciones existentes en el medio en el que se producen las ionizaciones. Aunque a nuestros intereses sólo son importantes los valores que corresponden al agua del mar, en la Tabla III. registramos los valores que, en distintos medios, aparecen para las constantes de disociación  $K(1)$  y  $K(2)$ . Las disoluciones  $NaCl$ , 0.7M y  $NaClO_4$ , 1M, tienen fuerza iónica análoga a la del agua del mar. El valor  $K(1) = 13.0 \times 10^{-7}$  en agua de mar, da idea de la escasísima disociación que se produce en la especie  $CO_3H_2$ .

TABLA III.- Valores de las constantes de disociación de las especies carbónicas según diferentes medios ionizantes.

	K(1)	K(2)
Agua destilada	$4.4 \times 10^{-7}$	$0.7 \times 10^{-10}$
Agua de mar (S = 3.5%)	$13.8 \times 10^{-7}$	$10.0 \times 10^{-10}$
Disolución NaCl, 0.7 M	$11.0 \times 10^{-7}$	$2.9 \times 10^{-10}$
Disolución $NaClO_4$ , 1M	$4.0 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-10}$

- e) En el diagrama logarítmico de la Figura 1 pueden apreciarse las concentraciones aproximadas de las distintas especies del sistema del carbónico, al pH del agua del mar. La especie predominante es  $\text{CO}_3\text{H}^-$ , seguido de  $\text{CO}_3^{2-}$  (casi mil veces menor), y por último  $\text{CO}_2 + \text{CO}_3\text{H}_2$ .

Por cálculos más precisos se conocen, a partir de las correspondientes constantes de equilibrio, las concentraciones parciales que se indican en la Tabla IV (Dyrseen and Wedborg, 1974). Se supone una concentración  $2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  de la totalidad de las especies del carbónico.

TABLA IV.- Concentraciones en agua de mar de las distintas especies del carbónico.

Especie	Concentración	% sobre el total
$\text{CO}_3\text{H}^-$	$20.50 \times 10^{-4}$	89.3
$\text{CO}_3^{2-}$	$2.30 \times 10^{-4}$	10.1
$\text{CO}_2 + \text{CO}_3\text{H}_2$	$0.15 \times 10^{-4}$	0.6

Parte del  $\text{CO}_3^{2-}$  y del  $\text{CO}_3\text{H}^-$  pueden aparecer complejados, con  $\text{Ca}^{2+}$  y con  $\text{Mg}^{2+}$  principalmente. Teniendo ésto en cuenta, las concentraciones de los aniones libres presentan estos porcentajes:

$$\begin{aligned} \text{CO}_3\text{H}^- &= 84.3\%; & \text{CO}_3\text{Me} &= 6.5\%; & \text{CO}_3^{2-} &= 3.5\%; \\ \text{CO}_3\text{HMe}^+ &= 5.0\%; & \text{CO}_2 &= 0.6\%. \end{aligned}$$

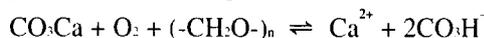
### 3.- Carbonato cálcico.

El carbonato cálcico se origina por precipitación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  con  $\text{CO}_2$  en el medio ligeramente alcalino que manifiesta el pH del agua del mar:



El desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, esto es, la disolución del precipitado, tiene lugar en el mar de manera natural por debajo de unos 4500 metros de profundidad, por efecto de una de estas tres causas:

- Por el aumento que sufre el valor de la constante de disociación a causa del aumento de presión que origina la profundidad:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$  ( $K_s = 6.3 \times 10^{-7}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , en aguas superficiales).
- Por reacción del  $\text{CO}_2$  en el que son ricas estas aguas debido al incremento de su solubilidad por disminución de la temperatura:  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{CO}_3\text{H}^-$
- Por reacción con organismos en descomposición:



Por otro lado, la formación de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  puede tener también una implicación biogénica, ya que su precipitación se ve estimulada por procesos que originan desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , como es el caso de la descomposición de la materia orgánica. También puede producirse carbonato cálcico en la formación de conchas, caparazones y esqueletos de algunos organismos marinos, que cuando éstos mueren, pasan al mar.

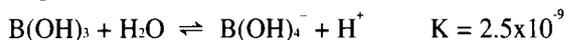
Dado que en las primeras capas superficiales aparece una precipitación de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , por abundancia natural de  $\text{CO}_2$ , y en las capas profundas se produce su solubilización por las causas que hemos señalado, existe la llamada profundidad de compensación (alrededor de 4500 m) en donde se igualan la capacidad de precipitación y la de solubilización.

Generalmente, el  $\text{CaCO}_3$  aparece en forma de calcita (estructura cristalina trigonal, estable), pudiendo aparecer también en la de aragonito (ortorrómbico metastable). El producto de solubilidad de la calcita es ligeramente menor que el del aragonito, por lo que es preferente la precipitación de la calcita. Si en algún caso apareciera aragonito, existe una tendencia a su transformación en calcita. No obstante, esta tendencia está fuertemente inhibida por la presencia de iones  $\text{Mg}^{2+}$ , que originan sales mixtas ortorrómbicas estables, lo que justifica la presencia de aragonito en el mar.

El equilibrio de solubilidad del sistema calcita/aragonito se presenta como un proceso complejo. Así, es de destacar las situaciones de supersaturación que se presentan frecuentemente, llegándose, por ejemplo en aguas ecuatoriales superficiales del Océano Atlántico, a sobresaturaciones de hasta el 300%. El tamaño de la partícula que se precipita y la presencia de  $\text{Mg}^{2+}$ , puede que sean las causantes de dicha situación de desequilibrio. A este respecto se ha visto que la calcita con bajo contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  coprecipitado, es una forma bastante soluble. Si el contenido en magnesio llega al 25%, el precipitado es mucho más soluble. En cambio, en otros océanos, como es el caso del Pacífico, las masas de agua no superficiales están insaturadas con respecto al  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , dependiendo esta insaturación de la temperatura.

### 3.-SISTEMA DEL BORATO.

El sistema del borato es muy importante en el agua del mar toda vez que participa en forma determinante, junto con los carbonatos, en el condicionamiento del valor de su pH. El equilibrio de disociación del ácido puede escribirse así:



Constituye un sistema conservativo cuya relación con la salinidad está dada por la ecuación  $[\text{B}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{S}$ , siendo  $[\text{B}]$  = moles totales de todas las especies de borato/kg de agua de mar, y  $\text{S}$  = Salinidad(%o).

En la representación logarítmica que corresponde a esta especie (Figura 1), puede verse que para  $\text{pH} = 8.1$  del agua del mar, la especie predominante es  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , con una concentración alrededor de  $3.1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Para  $\text{BO}_3\text{H}_2^-$  también aparece una concentración significativa, del orden de  $6.3 \times 10^{-5} \text{M}$ .

### 4.- EL pH DEL AGUA DEL MAR.

La disociación iónica del agua origina:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , apareciendo en el agua del mar el proton hidratado,  $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con valores variables de "n"; predominantemente  $n = 4$ .

En virtud del principio de electroneutralidad y teniendo en cuenta solamente a los iones que aparecen con mayores concentraciones, se puede escribir, desde el punto de vista de las cargas eléctricas:

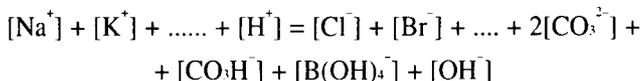
$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Sr}^{2+}] + \dots + [\text{H}^+] = \\ = [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + \dots + [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Se encuentra que  $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2.328 \times 10^{-3}$ , además de  $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ . Se deduce de ambas ecuaciones que:

$$\text{pH} = 14 + \log(2.328 \times 10^{-3}) = 11.37 \quad (\text{I})$$

lo que proporciona una cifra teórica inicial puesto que, entre otras consideraciones, no se han tenido en cuenta, por ejemplo, los equilibrios hidrolíticos de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  que harán disminuir dicho valor teórico del pH, ni, sobre todo, la influencia de los aniones débiles carbonato y borato.

Si en el balance de cargas tenemos también en cuenta a dichos sistemas, aparece:



Como el borato, de concentración total  $0.42 \times 10^{-3}$  M, se encuentra casi totalmente disociado en la forma  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , ocurre que la expresión (I) señalada más arriba, toma la forma:

$$\text{pH} = 14 - \log(2.328 \times 10^{-3} - 0.420 \times 10^{-3}) = 11.28.$$

Tan alto valor teórico del pH se ve sensiblemente reducido debido a que en el sistema del carbonato, de importante concentración en el mar, aparece la reacción  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$ , fuertemente desplazada hacia la derecha, lo que hace que el pH del mar alcance, por término medio en aguas superficiales, el valor de 8.1.

A pesar de la pequeña concentración con que se encuentra el ion  $\text{H}^+$  en el agua del mar ( $10^{-8.1}$  M), su presencia es muy importante porque se halla involucrado en la mayoría de los procesos que ocurren en ella, participando, por ejemplo, en:

- 1) Los equilibrios con aniones de ácidos débiles ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.)
- 2) La hidrólisis de numerosos metales ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc).
- 3) La mayoría de los procesos redox.
- 4) Los procesos biológicos de los organismos vivos, los cuales dependen de estrictos valores de dicho pH.

Ampliando estas últimas consideraciones podemos decir:

- 1) El sistema del borato, a pesar de su pequeña concentración ( $0.42 \times 10^{-3}$  M), tiene influencia sensible en el pH del agua del mar, ya que modifica el valor teórico 11.37 (ver (I) más arriba) hasta  $\text{pH} = 11.28$ , como hemos dicho anteriormente.
- 2) El sistema del carbonato es mucho más influyente, dada su alta concentración en los océanos, siendo el más directo responsable del valor 8.1.
- 3) Las arcillas en suspensión llevan a cabo un efecto tamponante de largo alcance, siendo las causantes del gran poder regulador que presentan las masas de aguas oceánicas.

Por otra parte hay que señalar que la actividad biológica en determinadas áreas del ecosistema marino causa considerables variaciones estacionales e incluso diurnas, por ejemplo por la acción fotosintética cuando ésta es suficientemente activa. Se ha señalado que en zonas de fuerte proliferación de algas, el pH puede alcanzar durante el día un alto valor (9.6), bajando por la noche hasta 6.8, debido a los fenómenos de fotosíntesis y respiración, respectivamente.

En este mismo sentido se ha comprobado la existencia de una irregular distribución vertical. Existe, por ejemplo, un máximo en la capa superficial de alta actividad fotosintética, con  $\text{pH} = 8.2$ , un mínimo de casi 7.6 a 200 metros de profundidad, seguido de un aumento hasta alrededor de 8.0 a los 3500 metros, siendo atribuible este último valor a la incidencia de los fenómenos de disociación de bicarbonatos.

Los valores del  $\text{pH}$  están influenciados además por la temperatura y por la presión. Con la primera se ha llegado a encontrar la siguiente ecuación de relación:  $\text{pH}(\text{T}_2) - \text{pH}(\text{T}_1) = 0.011(\text{T}_2 - \text{T}_1)$  (Riley y Chester. 1971).

También hemos de comentar que el valor  $K_w = 10^{-14}$  del producto iónico, se refiere a agua destilada, a  $22^\circ\text{C}$ . Este valor está modificado por la fuerza iónica del agua del mar y por la temperatura. Para agua destilada a  $4^\circ\text{C}$ , resulta  $K_w = 0.11 \times 10^{-14}$ . Debido a la salinidad, aparece también un coeficiente reductor:  $K_w = 1.75 \times 0.11 \times 10^{-14}$ , de donde resulta  $\text{pH} = 7.32$ . Luego aparecen las influencias de los iones disueltos, como hemos comentado antes, hasta llegar a  $\text{pH} = 8.1 \pm 0.2$ .

La medida del valor del  $\text{pH}$  ha sido siempre considerada de gran importancia. Recientemente parece que en algunos casos se le ha dejado de prestar parte de ella, lo que puede deberse a los problemas que se derivan de su medición exacta, y a las dificultades de interpretación correcta de sus valores que llevan consigo tal medición inexacta.

La medida del  $\text{pH}$  puede hacerse potenciométrica o espectrofotométricamente, cuyas técnicas perfeccionadas consiguen medidas con precisión de hasta  $\pm 0.001$  unidades del  $\text{pH}$ . La utilidad de tal precisión está relacionada con los requerimientos de la medida, esto es, con la precisión de las medidas de los otros parámetros que se estudian en relación con el  $\text{pH}$ , por ejemplo las constantes de equilibrio de sistemas ácido-base. Para el caso concreto del carbónico, la precisión del conocimiento de los valores de sus constantes es muy escaso en comparación con el del  $\text{pH}$ .

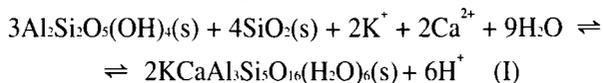
## 5.- CAPACIDAD TAMPONANTE.

Está suficientemente comprobada la capacidad reguladora del  $\text{pH}$  que presentan los mares. Pero si en laboratorio se hace una valoración de un litro de agua de mar libre de sustancias en suspensión, se comprueba que la acción de sólo  $3 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{HCl}$  hacen cambiar el  $\text{pH}$  desde 8.1 hasta casi 3.0, lo que parece indicativo de escasa capacidad tamponante en contra de lo que hemos dicho antes.

Recordemos que el valor del  $\text{pH}$  del agua del mar lo establecen fundamentalmente tres grupos de sustancias: carbonatos y boratos, iones metálicos hidratados y sales de fósforo y de silicio. Como el segundo y el tercer grupo están constituidos por especies de escasa concentración, queda únicamente el de carbonatos/boratos como responsable más importante en las consideraciones del  $\text{pH}$ . Efectivamente, la concentración de estos aniones es de un nivel concordante con la variación de  $\text{pH}$ , por acción del  $\text{ClH}$ , a que hemos hecho referencia.

Para explicar la discrepancia entre el escaso contenido en carbonatos y la gran estabilidad tamponante que presentan los mares en su conjunto, se ha sugerido que ésta se debe a la presencia estabilizadora de aluminosilicatos en suspensión, que originan equilibrios iónicos reguladores. Resulta pues que el importante sistema del carbonato no actúa como regulador del  $\text{pH}$  sino que participa decisivamente en el establecimiento de su valor.

Como ecuación representativa del mencionado equilibrio iónico regulador que llevan a cabo los aluminosilicatos, presentamos la siguiente:



Se observa que, con la participación de las especies en suspensión, existe un equilibrio entre las disueltas  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{H}^+$ , lo que es responsable del efecto regulador que comentamos.

Dichos silicatos tiene sobre el pH un efecto que pudiéramos denominar de largo alcance, Así, suponiendo que la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera fuese incrementada hasta 2.5 veces la actual, se originaría un aumento de pH en la capa superficial de alrededor de 0.2 unidades. Pero dicho incremento de carbónico en la capa superficial lleva a su posterior dilución en la masa oceánica, con disolución de carbonato cálcico y desplazamiento hacia la izquierda de la ecuación (I) anterior, reajustándose un equilibrio, que llevaría a un valor del pH prácticamente análogo al existente antes del incremento de carbónico. No obstante, hay que advertir que el proceso es extraordinariamente lento; del orden de 1000 años.

## 6.- ALCALINIDAD.

Hay que distinguir entre: a) la evidencia de que el agua del mar es una disolución alcalina; y b) el valor analítico que mide dicha alcalinidad. El término alcalinidad llega a usarse indistintamente, originándose confusión. Debe quedar claro que la alcalinidad es el modelo químico de la disolución acuosa del mar, en lo que se refiere a la presencia de cada especie y al conocimiento termodinámico de los equilibrios en que están implicadas las especies alcalinas. Otra cosa es el procedimiento analítico para su medida.

Tal vez la confusión reside en la definición inicial de alcalinidad formulada en estos términos: es el número de miliequivalentes de ion hidrógeno que son necesarios para neutralizar un litro de agua de mar, a 20°C.

La medida de la alcalinidad se basa efectivamente en esta definición, aunque a veces se expresa en meq/kg. Para medir dicho número hay que concretar los detalles analíticos de la valoración, que pueden ser varios y que se hace ostensible en la elección del indicador, esto es, en la determinación del punto final, lo que lleva a distintas soluciones y planteamientos. La alternativa de la determinación del punto final mediante métodos potenciométricos implica también la elección adecuada del electrodo correspondiente.

Actualmente, a pesar de los esfuerzo realizados, la medida de los valores de la alcalinidad sigue siendo objeto de estudios y de resultados no siempre concordantes. Ultimamente se comprobó que a pesar de los buenos resultados obtenidos en la precisión de las medidas de varios laboratorios, la exactitud de ellas ha sido justificadamente puesta en duda.

En la valoración experimental de la alcalinidad total (participación de todas las especies alcalinas que se encuentran en el agua del mar) se encuentran dos puntos de equivalencia (Ver Figura 1). Hay uno ( $P_1$ ), aproximadamente a  $\text{pH} = 7.1$ , que señala la determinación de  $\text{CO}_3^{2-}$  (predominante) y  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , de acuerdo con sus correspondientes equilibrios de disociación. El punto  $P_1$  se encuentra en donde la representación gráfica indica que la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  se hace igual a la de  $\text{CO}_3\text{H}^-$ .

El segundo punto (P<sub>2</sub>) corresponde a la valoración de CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, encontrándose gráficamente en la intersección de la línea del CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> con la del H<sup>+</sup> (línea oblicua de la izquierda) (la reacción es CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ⇌ CO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).

Por otra parte, desde el punto de vista conceptual a que nos hemos referido antes, la alcalinidad se basa en la contemplación del balance de masas de las especies implicadas, definiéndose la por:

$$AT = [\text{CO}_3\text{H}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{NH}_3] + [\text{SiO}_3\text{H}^-] + \\ + [\text{PO}_3\text{H}_2^-] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + \\ \dots - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots$$

Se sabe, además, que las contribuciones del silicato y de los fosfatos son muy pequeñas: 0.2, 0.1 y 0.05%, respectivamente. Entonces, carbonatos y boratos son en realidad los que determinan importantemente los valores de la alcalinidad: AT = AC + AB.

Se ha comprobado también que los valores de la AT sufren variaciones dependientes de la salinidad y de la profundidad, sobre todo hasta los aproximadamente 2 km, variando también según los océanos en que se midan. En la Tabla V se indican los valores de AT (meq/kg de agua de mar) que aparecen en diversas profundidades de dos Océanos, referidas a salinidad del 35‰, de acuerdo con datos obtenidos de Copin-Montegut (1993).

TABLA V.- Valores de AT (meq/kg) según la profundidad y los Océanos en que se midan: casos extremos del Atlántico Norte y del Pacífico Norte.

	superficie	2000 m	4500 m
Atlántico Norte	2.28	2.31	2.33
Pacífico Norte	2.31	2.45	2.44

Según la ecuación de definición de AT que hemos dado antes y de la constancia en la composición ordinaria del agua del mar, es admisible la existencia de una relación entre AT y la salinidad (S), habiéndose encontrado la siguiente:

$$AT/S = (AT)_{35}/35$$

Por otra parte, la variación estacional de Ca<sup>2+</sup>, de irregular concentración en la superficie de algunos océanos debido a su participación en procesos orgánicos, origina también irregulares variaciones en los valores de la AT. Se ha llegado a proponer la siguiente relación:

$$\text{Variación de AT} = 2 \times \text{variación de } [\text{Ca}^{2+}]$$

Análogamente podía esperarse que la variación de concentración de otros iones participantes en procesos orgánicos, ejercieran también influencia en los valores de la AT, lo que no ha sido confirmado.

## 7.- SISTEMA DEL FOSFATO.

El fósforo está presente en el agua del mar en forma de diferentes especies de fosfatos, incluidos los pares iónicos que forman con Ca<sup>2+</sup> y con Mg<sup>2+</sup> preferentemente. La concentración total de fósforo es del orden de 10<sup>-5</sup> M en aguas no contaminadas.

Los valores de las constantes de disociación (pK) de las especies protonadas, a 25°C, así como los porcentajes de cada una, libre y asociadas, están en la Tabla VI (Dyrssen and Wedborg, 1974), apareciendo notables diferencias en dichos valores de los pK según sea el medio disolvente (agua destilada (AD), agua de mar de 35‰ de salinidad (AM) o disolución 0.7 M de ClNa (DI)). Los correspondientes equilibrios protónicos son:



TABLA VI.- Valores de pK en diferentes medios disolventes, y porcentajes de distintas especies del sistema del fosfato en agua de mar.

Especie	Valores de pK según medio				Porcentajes		
	pK	AD	AM	DI	Par iónico		
					Libre	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>
PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	pK <sub>1</sub>	2.13	1.64	1.55	92.3	0.7	7.0
PO <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	pK <sub>2</sub>	7.12	6.01	6.39	49.3	4.9	45.8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	pK <sub>3</sub>	12.00	8.89	11.00	0.2	73.2	26.6

Como puede apreciarse en la gráfica logarítmica general presentada anteriormente (Figura 1), la predominancia corresponde a PO<sub>4</sub>H<sup>-</sup>, encontrándose los siguientes porcentajes de presencia total de cada especie:



En los sistemas marinos, la concentración de una especie libre está condicionada por los equilibrios que correspondan a la formación de pares iónicos y a los productos de solubilidad de sus sales insolubles.

## 8.- SISTEMA DEL FLUORURO.

Damos cuenta de la existencia del sistema del fluoruro en atención a la importancia cuantitativa de este ion en el agua del mar (Figura 1).

Por su característica de anión de ácido fuerte, no participa en ningún equilibrio cambiante en la disolución marina, aparte su presencia en el mineral apatito.

## 9.- SISTEMA DEL SULFATO.

Casi igual que ocurre con el fluoruro, el sistema del sulfato presenta su equilibrio desplazado hacia una especie única, en este caso SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:



Esta circunstancia queda reflejada gráficamente en el diagrama logarítmico de la Figura 1. Al valor del pH en el agua del mar, la única especie prácticamente existente es la SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, con una concentración media 10<sup>-3</sup> M.

Esta especie sulfato forma los importantes pares iónicos que se indican en la Tabla VII (Copin-Montagut, 1993) junto con sus correspondientes valores de pK. A su vez, los pares  $\text{NaSO}_4^-$  y  $\text{KSO}_4^-$  originan otros:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pK = 1.10) y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pK = 0.84). También aparece el par  $\text{MgHSO}_4^+$  aunque en escasa cantidad:

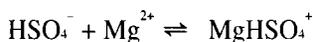
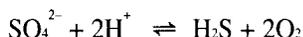


TABLA VII.- Pares iónicos de la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  y pK de sus equilibrios.

Par iónico	$\text{NaSO}_4^-$	$\text{KSO}_4^-$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CaSO}_4$	$\text{HSO}_4^-$
pK	0.57	0.37	2.40	2.36	1.99

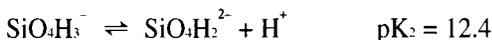
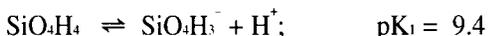
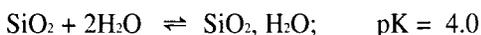
En situaciones fuertemente anóxicas, la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  forma parte de un proceso biológico de reducción causado por bacterias heterótrofas, cediendo su oxígeno, con producción de  $\text{S}^0$ , o  $\text{H}_2\text{S}$  si el medio es suficientemente ácido:



## 10.- SISTEMA DEL SILICATO.

El silicio origina un amplio sistema por cuanto aparecen formas silíceas anhidras e hidratadas ( $\text{SiO}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ), en equilibrio con formas particuladas pertenecientes algunas veces a minerales de compleja formulación química. Además participa en determinados procesos geológicos y biológicos, por ejemplo en la síntesis de diatomeas fitoplanctónicas. Debido a su connotación biológica está considerado como uno de los llamados elementos nutrientes, y su concentración, igual que ocurre con los otros nutrientes, nitrógeno y fósforo, presenta una notable dependencia estacional.

Las formas sencillas de sus equilibrios más importantes pueden ser expresadas así:



En la Figura 1 se encuentra simplificado el diagrama logarítmico del sistema, suponiendo una concentración total  $10^{-4}$  M. En el rango de pH marino, sólo un 4% de la sílice disuelta está en forma de  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_3^- / \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La mayor parte (96%) aparece en forma  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2^{2-} / \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disuelto, mientras que la especie  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2^{2-}$  es casi inexistente.

La solubilidad de la sílice es un problema extenso, dependiente de varios factores, como son el origen, el grado de hidratación, la composición del medio, etc. Las aguas oceánicas se encuentran generalmente insaturadas con respecto a la sílice y a los aluminosilicatos en suspensión, debido a la rápida incorporación del silicio a los procesos biológicos y a la lentitud de disolución de sus fases sólidas.

El silicio es uno de los elementos cuya concentración en los océanos es más variable, tanto en las formas disueltas como en las particuladas. Su perfil de concentración varía fuertemente según la localización geográfica, y es función de la profundidad, uniformándose a medida que aumenta ésta. A unos 700 m, la concentración puede aparecer con valores muy diferentes; entre 200 y 2000  $\mu\text{g Si/l}$ . A partir de los 2500 m, la concentración suele estar comprendida entre 400 y 900  $\mu\text{g Si/l}$ .

## 11.- FACTORES QUE AFECTAN A LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.

Los valores de las constantes de equilibrios químicos están influenciados por diferentes factores, entre los que destacan la temperatura y la presión. Son especialmente importantes estas dependencias en sistemas marinos al estar sometidos a notables variaciones de temperatura (entre 4 y 30°C) y de presión (desde la atmosférica superficial hasta la que aparece en miles de metros de profundidad). El conocimiento de dichas dependencias es necesario para el estudio y la interpretación de los equilibrios iónicos que aparecen en los sistemas de aguas profundas, de sedimentos, de aguas intersticiales y de la materia orgánica y particulada que sufre sedimentación.

Se ha encontrado que, de forma general modificable para casos concretos, la dependencia entre K y T puede ser expresada mediante una ecuación en la que interviene además, la variación de entalpía de la reacción correspondiente ( $\Delta H$ ) y R (cal/mol°K):

$$\ln(K_2/K_1) = - (\Delta H/R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

Análogamente, el efecto de la presión sobre los valores de K está definida por la siguiente ecuación:

$$\ln(K_2/K_1) = - (\Delta V/RT)(P_2 - P_1)$$

siendo  $\Delta V$  la variación del volumen molar estándar de los participantes en la ecuación.

Como casos específicos en los que han sido estudiadas estas influencias, exponemos los siguientes:

A) En la disociación del  $\text{CO}_3\text{H}_2$  ( $K_1$ ) y de  $\text{CO}_3\text{H}^-$  ( $K_2$ ), se conoce la dependencia entre las constantes K, la temperatura y la salinidad (Dickson y Millero. 1989):

a) En agua destilada:

$$pK_1 = (6320/T) - 126 + 19\ln T$$

$$pK_2 = (5143/T) - 90 + 14\ln T$$

b) En aguas de salinidad S:

$$pK_1^s = pK_1 + (20 - 840/T - 3\ln T)S^{1/2}$$

$$pK_2^s = pK_2 + (17 - 690/T - 2\ln T)S^{1/2}$$

B) También se conoce, para otros equilibrios, la relación matemática que valora la influencia de la temperatura y de la salinidad. En el caso de la disociación del ácido bórico ( $\text{BO}_3\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{BO}_3\text{H}_2^- + \text{H}^+$ ) las ecuaciones son (Millero. 1979):

a) En agua destilada:

$$\ln K = 148 - 8966/T - 24\ln T$$

b) En agua de salinidad S:

$$\ln K^s = \ln K + (0.60 - 75/T)S^{1/2}$$

C) Análogamente, se ha establecido la relación del pH con la temperatura y con la presión. Con la temperatura se ha formulado la siguiente ecuación de dependencia:

$$pH_2 = pH_1 + 0.011(T_2 - T_1)$$

Con la presión, o lo que es igual, con la profundidad, se ha comprobado experimentalmente una dependencia irregular del pH; primero crece y después decrecen sus valores. En la Tabla VIII se exponen como ejemplo orientativo los valores aproximados de pH que aparecen en función de la profundidad, en el noroeste del Océano Pacífico, según datos tomados de Horne (1983).

TABLA VIII.- Valores del pH en función de la profundidad (m), en el noroeste del Océano Pacífico.

pH	8.20	7.65	7.68	7.81	7.94	7.96
Profundidad	0	500	1000	2000	3000	4000

D) En el equilibrio  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{SO}_4\text{Mg}$ , en el agua del mar, se han calculado experimentalmente valores de su constante, K, obteniendo los datos que aparecen en la Tabla IX. Se observa que el aumento de presión favorece la disociación, lo que ha sido atribuido a diferencias en la solvatación de las especies que participan en el equilibrio. Esto sucede igualmente en el caso de los equilibrios de otras sustancias, en las que la profundidad favorece su disociación.

TABLA IX.- Valores de K en el equilibrio de formación de  $\text{SO}_4\text{Mg}$ , según la concentración (M) y la presión (atm) (Horne. 1983).

Concentración	K			
	1 atm	500 atm	1000 atm	2000 atm
0.0005	0.067	0.059	0.056	0.037
0.0020	0.157	0.145	0.132	0.105
0.0100	0.315	0.290	0.270	0.230
0.0200	0.387	0.360	0.340	0.298

## 12.- EQUILIBRIOS REDOX.

La actual constitución de nuestro Planeta es consecuencia de los cambios biogeoquímicos que se han producido a lo largo de diferentes etapas cíclicas, en las que las reacciones redox han tenido protagonismo fundamental. La formación de las primitivas moléculas complejas de la sopa macrobiótica, la aparición de los primeros seres vivos a partir de ella, su descomposición fermentativa originaria de  $\text{CO}_2$  y el fenómeno de la fotosíntesis inicial a que induce la acumulación de carbónico, están siempre generadas a través de reacciones de oxidación-reducción.

Existen una serie de elementos que son los principales participantes, bajo las formas de sus distintas especies, de estos fenómenos redox, como son nitrógeno, carbono y azufre, en relación siempre con el oxígeno y con la colaboración del sistema iónico del agua. En menor grado, junto con otras de escasa importancia cuantitativa, también intervienen las especies de hierro y del yodo.

En una reacción redox, la variación de energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) se puede expresar matemáticamente de dos formas:

A) En función de la constante de equilibrio (K) de la reacción redox:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

B) En función de la variación del potencial eléctrico ( $\Delta E = E - E^\circ$ ):

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E$$

De ambas expresiones resulta:

$\Delta E = -(RT/nF) \ln K$ . De ahí se obtiene la conocida Ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln([\text{oxi.}]/[\text{red.}]),$$

siendo [oxi.] y [red.] las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas en la semirreacción  $\text{oxi.} + n\text{e} \rightleftharpoons \text{red.}$

En dicha expresión:  $R = 8.31 \text{ v cul}^\circ/\text{K}$ ;  $F = 96490 \text{ cul}$ ;  $T = 298^\circ\text{K}$ .

En algunas formas de la Ecuación de Nernst aparecen logaritmos decimales, por lo que hay que tener en cuenta el factor 2.30 de conversión a neperianos.

Estrechamente vinculado al valor del potencial, E, se utiliza mucho otra unidad, pE, definida por  $pE = -\log[e]$ . La relación matemática entre ambos es ésta:

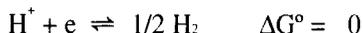
$$pE = 16.934 E,$$

estando E expresado en voltios.

También se encuentra una relación entre pE y  $\Delta G$  (kcal):

$$pE = -0.733 \Delta G$$

En el agua del mar es importantísima la consideración de las dos siguientes semirreacciones:



De la primera se obtiene:  $K = [\text{H}_2\text{O}]^{1/2} / [\text{O}_2]^{1/4} [\text{H}^+][\Delta e]$ .

Como  $K = 1$ ,  $[\text{H}_2] = 1$  y  $\Delta E = E - E^\circ$ , resulta:

$$pE = pE^\circ - pH - 1/4 \log P(\text{O}_2),$$

siendo  $P(\text{O}_2)$  = presión de  $\text{O}_2$ .

Se deduce de esta ecuación que en la realidad fisicoquímica del sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ , el valor del pE (que es el que mide el potencial redox del medio) depende del pH y de la concentración de  $\text{O}_2$ .

### 13.- ZONA DE ESTABILIDAD.

El agua puede asumir a veces el papel de sustancia oxidante y a veces el de reductora, según las circunstancias medioambientales, de acuerdo con sus dos posibles semirreacciones:



La primera ocasiona la ecuación:  $pE = -pH - 1/2 \log P(\text{H}_2)$  (III).

La segunda, ésta:  $pE = 20.77 - pH + 1/4 \log P(O_2)$  (IV).

Ambas ecuaciones originan líneas rectas, en un diagrama pE/pH, que dependen de las presiones de hidrógeno y de oxígeno.

Unas expresiones frecuentes son las que sustituyen E por pE. Derivadas de las anteriores y con  $P(O_2) = 0.21$  atm, resultan entonces éstas:

$$\text{De (II): } E = 1.22 - 0.06pH$$

$$\text{De (I): } E = -0.06pH$$

Su representación gráfica originan las rectas que se encuentra en la Figura 2.

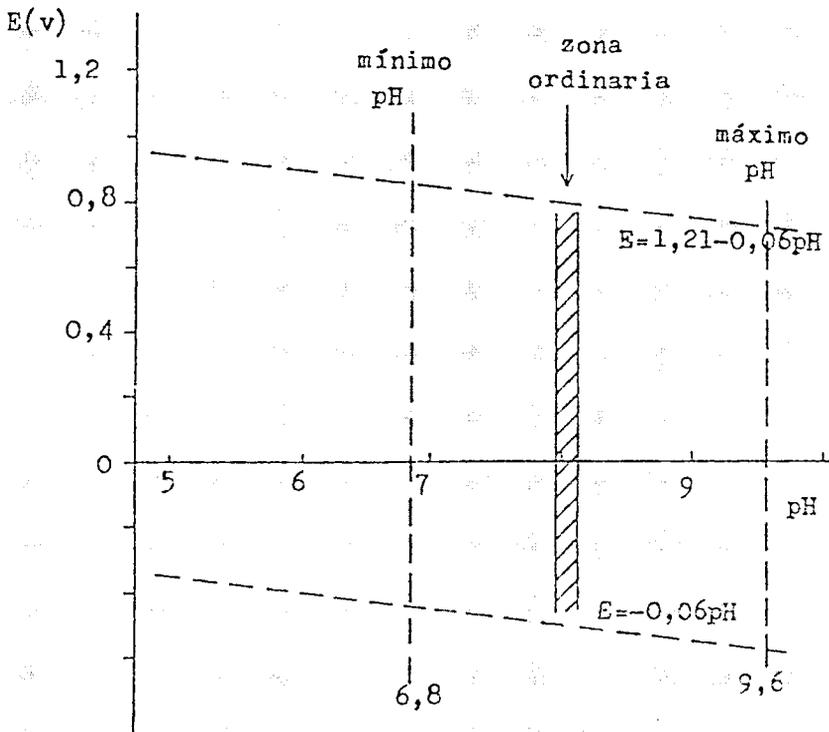


Figura 2.- Diagrama E/pH en agua de mar, con indicación de las rectas que marcan la zona de estabilidad

Dichas rectas delimitan los valores de E y de pH que permiten la estabilidad del agua. Los pares E/pH por encima o por debajo de dichas rectas, ocasionan situaciones en las que se produce su descomposición. La zona limitada por ambas rectas es la llamada zona de estabilidad del agua. Todos los procesos y transformaciones que ocurren en el mar deben contener pares de valores, de potencial y de pH, que originen puntos comprendidos dentro de dicha zona.

Si las condiciones de un proceso llevase a valores de E y de pH por encima de la recta superior, se estaría dentro de una zona de tal oxidación, que se descompondría el agua, con desprendimiento de oxígeno. Si, por el contrario, se alcanzasen valores por debajo de la recta inferior, se estaría bajo el dominio de reductores de tal naturaleza que ocasionarían la reducción de

$H^+$ , con desprendimiento de  $H_2$ . Inversamente, también se suele decir que dicha zona de estabilidad es la que condiciona los pares de valores E/pH con que pueden aparecer los sistemas redox presentes en el agua del mar. Aquellos sistemas con potenciales muy altos ( $>0.8$  por ejemplo) o muy bajos ( $<-0.4$ ), no pueden existir en el agua del mar, con  $pH = 8.1$  (Figura 2).

Dado que las aguas del mar están normalmente suficientemente oxigenadas, los sistemas contenidos en ellas aparecen en las condiciones que determinan las cercanías de la recta superior representativa de la ecuación (II). Además, con  $pH = 8.1$  y  $P(O_2) = 0.21$  atm, la ecuación (IV) lleva a que en aguas oxigenadas, el pE del mar valga teóricamente 12.60. Este valor está en considerable desacuerdo con los medidos experimentalmente, que indican pE alrededor de 8 ( $E = 0.5$  v), por lo que solo puede ser tomado como límite superior teórico. Dicho desacuerdo está relacionado con las situaciones reales de desequilibrio que se suceden constantemente en el mar, lejos de los equilibrios teóricos que reflejan la aplicación de las correspondientes ecuaciones.

La concentración de oxígeno en los mares es muy variable, dependiendo de la temperatura, de la profundidad y de la salinidad. Dicha concentración puede encontrarse entre la situación de su total ausencia en aguas rigurosamente anóxicas, y los de 6-7 ml/litro en aguas superficiales con  $S = 35\%$

La solubilidad del oxígeno controla los niveles redox del mar, siendo fundamental la reacción que corresponde a la ecuación (II), en la que la forma reducida aparece como  $H_2O$ . El mecanismo químico de su desarrollo parece ser sumamente complejo, con producción de especies intermedias muy efímeras, tales como  $O_2^-$ ,  $HO_2^-$ ,  $H_2O_2$ , etc.

Cuando en una masa de agua se produce un consumo excesivo de oxígeno, ya sea, por ejemplo, por la necesidad de oxidación de una gran cantidad de materia orgánica, ya por deficiencia de aportaciones de renovación, aparecen zonas anóxicas que pueden llegar a ser extremas, como sucede en el Mar Negro, en algunos fiordos noruegos o en suelos oceánicos profundos. En estas condiciones extremas existen organismos que persisten gracias a procesos bioquímicos de naturaleza diferente a los que tienen lugar en aguas oxigenadas.

Como consecuencia de la situación de anoxia, con la consiguiente disminución del valor del potencial redox ( $E$  o pE), se presentan en el mar algunas masas de agua con características peculiares, tales como:

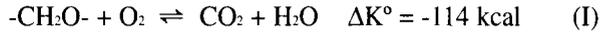
- a) Aparición de procesos de aprovechamiento del oxígeno contenido en nitratos y sulfatos.
- b) Escasa descomposición de materia orgánica, que se acumula y perpetúa la anoxia.

#### **14.- REDOX CON MICROORGANISMOS.**

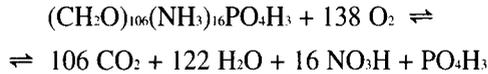
Muchos microorganismos existentes en el agua del mar actúan modificando sustancialmente la cinética de ciertas reacciones de oxidación-reducción, favoreciendo su posibilidad termodinámica.

La energía liberada en determinadas reacciones redox en el mar atienden las necesidades energéticas de los ciclos vitales de los organismos participantes. Estas necesidades propician preferentemente el desarrollo de aquella reacción de mayor liberación energética, en el caso de aparecer varias como posibles, dentro de la participación de una misma especie, como es frecuente en el caso del nitrógeno y del fósforo.

La descomposición microbiana de la materia orgánica puede describirse, simplificada-mente, por medio de esta ecuación:

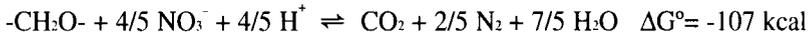


Si tomamos en consideración una formulación más compleja para designar la materia orgánica, la ecuación puede ser:



Dicha descomposición se produce en el mar tanto en medio aeróbico como anaeróbico. En el primer caso los requerimientos de oxígeno son satisfechos gracias a su presencia como gas disuelto. En medios anóxicos se recurre primero al oxígeno contenido en los nitratos y, consumidos éstos, al de los sulfatos.

El proceso con los nitratos presenta diversas alternativas según finalice en la etapa de producción de  $\text{NO}_2^-$ , de  $\text{NH}_4^+$  o llegue incluso hasta la formación de  $\text{N}_2$ , como se indica en esta ecuación:



El análisis de otras reacciones se hará más adelante durante el estudio del sistema del nitrógeno.

Cuando el oxígeno necesario para la oxidación de la materia orgánica llega a tener que proceder de los sulfatos, se origina la reacción que expresamos por la siguiente ecuación:



Si el pH presenta valores suficientemente bajos, puede producirse el desprendimiento de  $\text{SH}_2$ .

Las manifestaciones energéticas redox se producen a través de las reacciones que originan el intercambio de electrones. La relación entre  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta E$  se expresa, para la reacción (I), mediante la ecuación:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -2.3RT(\text{pE}_1 - \text{pE}_2), \text{ siendo:}$$

$\Delta G_T^\circ$  = variación total de energía libre en la reacción.

$\Delta G_1^\circ$  y  $\Delta G_2^\circ$  = variación de energía libre de los sistemas:  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2/-\text{CH}_2\text{O}-$ .

$\text{pE}_1$  y  $\text{pE}_2$  son los pE de cada uno de dichos sistemas.

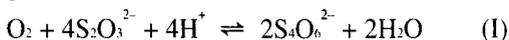
## 15.- DETERMINACIÓN DE OXÍGENO.

Como el oxígeno es un elemento esencial en muchos sistemas químicos marinos, parece interesante tener conocimiento del fundamento de los métodos principales que se utilizan para la determinación de su concentración. Nos vamos a referir a tres: 1) método Winkler, 2) método potenciométrico y 3) métodos con aparatos de inmersión y medición directa.

-1) El método volumétrico de Winkler consiste en la medida de la oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$  por medio del oxígeno contenido en el agua del mar. La medida se realiza indirectamente a través de una valoración yodométrica con tiosulfato sódico. La forma más simple de esta medición puede representarse por la ecuación:



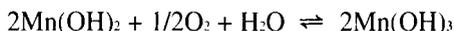
Más estrictamente puede escribirse:



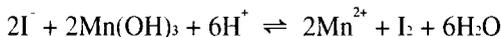
Y, rigurosamente, sólo:  $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  (II)

El desarrollo de esta reacción compleja comprende tres fases analíticas:

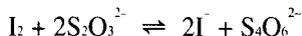
a) El  $\text{Mn}^{2+}$  en medio básico reacciona con el oxígeno disuelto en el agua del mar y origina  $\text{Mn}^{3+}$ :



b) La suspensión se lleva a pH ácido y con  $\text{I}^-$ , se origina  $\text{I}_2$ :



c) El  $\text{I}_2$  se valora con tiosulfato, detectándose el punto final con almidón como indicador:



Con independencia de las mediciones de las especies del yodo y del manganeso, la estequiometría importante de la valoración de oxígeno se resume en la citada ecuación (I). Es decir, por cada mol de oxígeno presente, se consumen cuatro moles de tiosulfato sódico.

- 2) En el método potenciométrico se utiliza un electrodo redox de platino que sirve para determinar el punto final de las reacciones (I) y (II). Mediante él se mide la variación de potencial que se va produciendo a lo largo de la valoración, en relación con otro electrodo de valor fijo que sirve de referencia. El punto de inflexión que presentan los valores de dicho potencial variable, corresponde al punto final de la valoración.

- 3) Los aparatos de inmersión se fundan en la existencia de una fina membrana permeable al oxígeno, que separa una disolución de KCl en el interior del aparato, del agua de mar conteniendo el  $\text{O}_2$  disuelto. Un disco de oro en contacto con el agua de mar, sirve de cátodo, mientras que el ánodo de plata hace el papel de electrodo de referencia gracias a la presencia de  $\text{Cl}^-$  ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$  con potencial normal de 0.22 v).

Al aplicar un potencial entre los electrodos se produce la reducción del  $\text{O}_2$  de la disolución marina en contacto con el cátodo:  $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$

Se origina así una corriente eléctrica constante gracias a la transferencia de  $\text{O}_2$  a través de la membrana. La corriente producida será proporcional a dicha transferencia, esto es, a la concentración de oxígeno en el agua del mar.

## 16.- DIAGRAMAS LOGARÍTMICOS REDOX.

Es frecuente la utilización de diagramas logarítmicos cuando se estudian los sistemas redox, por lo que nos vamos a referir a ellos siquiera sea brevemente.

Si se parte de  $\text{oxid.} + ne \rightleftharpoons \text{red.}$ , con  $E^\circ$ , resulta de acuerdo con la Ecuación de Nernst

$$E = E^\circ + (0.06/n)\log([\text{oxd.}]/[\text{red.}]), \text{ es decir}$$

$$\log[\text{oxid.}] = (n/0.06)E + \log C - (n/0.06)E^\circ \quad (\text{I})$$

La representación logarítmica de un sistema oxid./red., análogo al de los equilibrios iónicos (Fig. 1), origina una línea con tres sectores bien diferenciados, como puede apreciarse en la Figura 3.

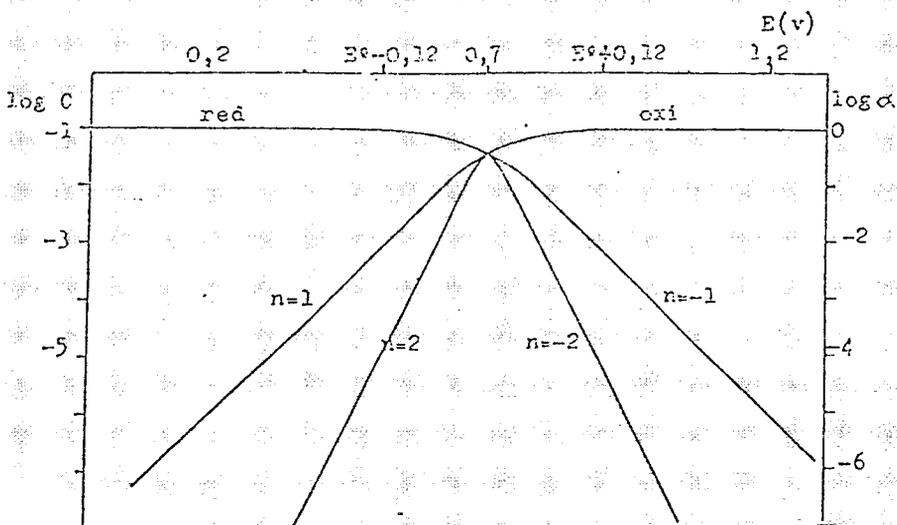


Figura 3.- Diagrama logarítmico redox mostrando dos gráficas: una del sistema "red  $\rightleftharpoons$  oxid + e" (pendiente =  $\pm 1$ ), y otra del sistema "red  $\rightleftharpoons$  oxid + 2e" (pendiente =  $\pm 2$ ).

- Un tramo corresponde a una recta cuya ecuación es la (I), con pendiente  $n/0.06$ .
- En otro sector, limitado por abscisas comprendidas entre  $E^\circ \pm 0.12/n$ , se originan curvas.
- El tercero se refiere a una recta horizontal, originada por C (concentración total del sistema).

En dicha Figura se muestran conjuntamente dos diagramas referidos a dos sistemas diferentes; uno con  $n = 1$  y otro con  $n = 2$ . Esto es, comprende dos reacciones con distintos intercambios de electrones. Ambos para  $E^\circ = 0.77$  v. En cada caso aparecen pendientes distintas ( $m = n/0.06$ ). Para su análisis contéplense por separado cada curva.

En el eje de abscisas, dibujado en la parte superior, se colocan los valores de E, determinando  $E^\circ$  lo que se llama punto del sistema. La línea horizontal  $\log C$ , se hace curva, primero lentamente y luego más rápidamente, en el intervalo que hemos señalado antes en d). Las divisiones de la escala corresponden a unidades  $\pm 0.1$ v antes y después de  $E^\circ$ . El mismo tamaño de escala se coloca en el eje de ordenadas para señalar  $\log C$  (C varía de 10 en 10).

En la Figura 4 queremos explicar las construcciones de las pendientes de las rectas oblicuas de estos diagramas (Ecuación (I)), según las escalas que se establezcan para los ejes de coordenadas. Como la pendiente es  $m = n/0.06$ , su valor para representarla en la gráfica depende de la escala que se adopte en abscisas:

Para unidades de E en voltios, señalados de 1 en 1 (Figura a):

$$m = 1/0.06 = 16.66 \quad (\text{difícil representación})$$

Para E de 0.06 en 0.06 (Figura b):

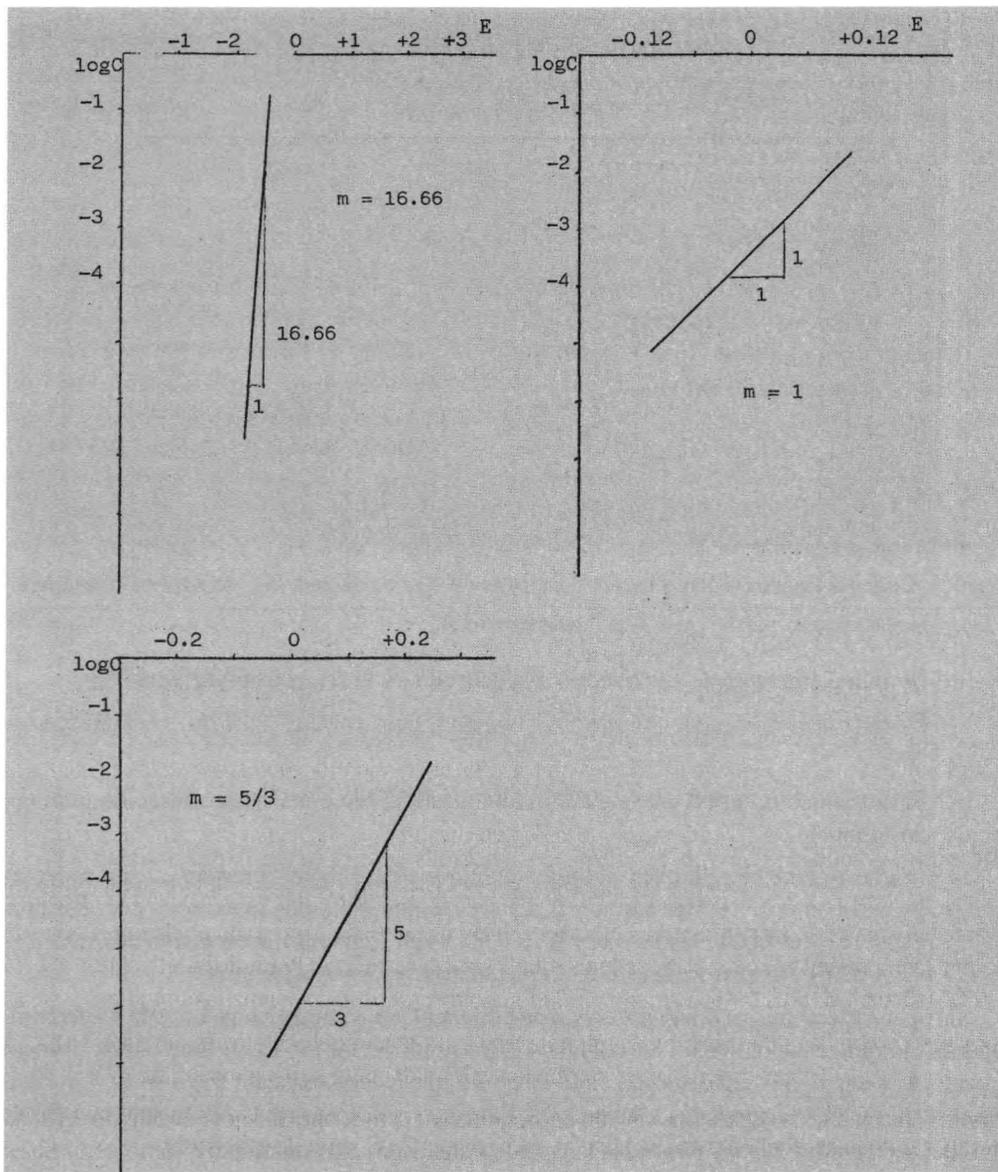


Figura 4.- Construcciones de las pendientes de las rectas en diagramas logarítmicos redox.

$$m = 0.06/0.06 = 1 \text{ (fácil representación)}$$

Para E de 0.1 en 0.1 (Figura c):

$$m = 0.10/0.06 = 1.66 \text{ (regular dificultad).}$$

En la Figura 5 exponemos el diagrama del sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , con  $E^{\circ} = 0.77 \text{ v}$ . En la Figura 6 aparecen los diagramas de sistemas del azufre, del carbono y del nitrógeno, habiéndose sustituido E por pE. En la Figura 7 se encuentra el diagrama del sistema  $\text{I}^{-}/\text{IO}_3^{-}$ .

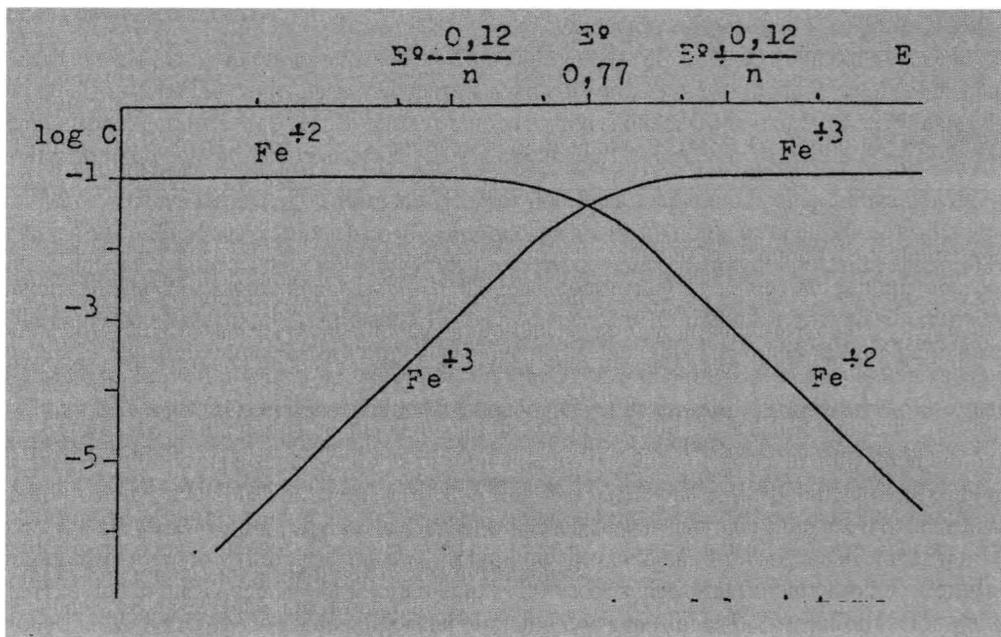


Figura 5.- Diagrama logarítmico del sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , 0,1M.

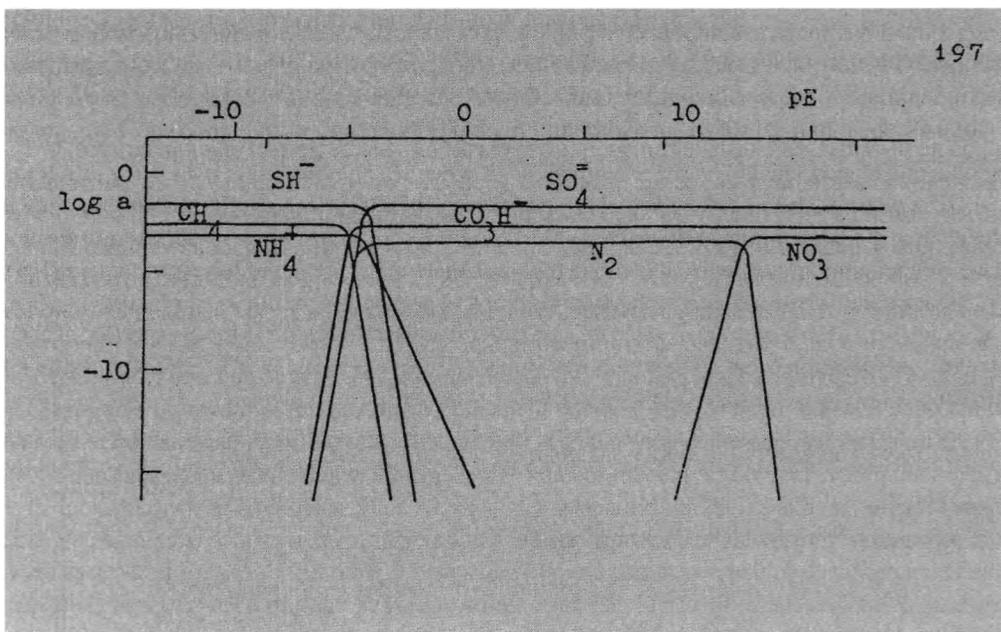


Figura 6.- Diagramas logarítmicos de los sistemas del azufre, del carbono y del nitrógeno (logarítmicos de actividades, en función del pE).

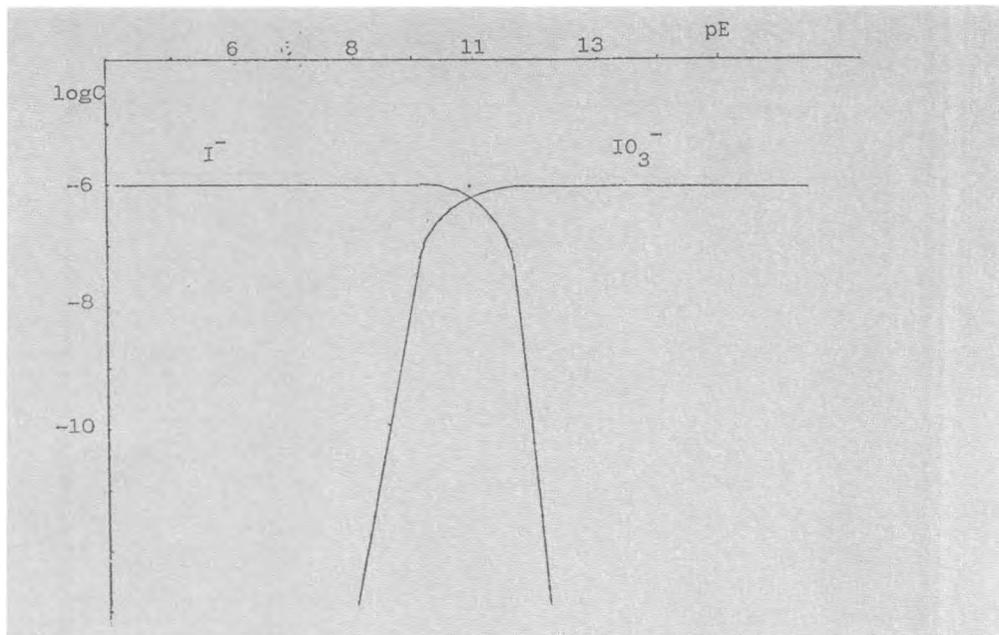


Figura 7.- Diagrama logarítmico del sistema I /IO<sub>3</sub> .

## 17.- SISTEMAS REDOX DEL NITRÓGENO.

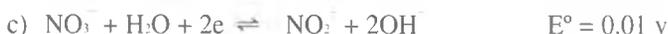
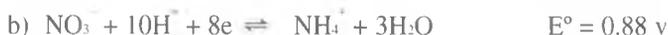
El nitrógeno origina un sistema muy complejo por la gran cantidad de especies que pueden presentarse correspondientes a sus distintos grados de oxidación y a su participación en procesos inorgánicos y orgánicos. Las formas inorgánicas más importantes son NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y N<sub>2</sub>. Las formas orgánicas aparecen disueltas y particuladas, procedentes de la descomposición de la materia orgánica nitrogenada en forma de proteínas, aminoácidos, urea, etc.

El complejo ciclo que engloba a estas especies comprende la fijación del N<sub>2</sub> disuelto en el agua del mar que llevan a cabo determinados microorganismos, la asimilación de formas inorgánicas mediante la síntesis fitoplanctónica, la nitrificación, la desnitrificación, etc. La degradación bacteriana de la materia orgánica lleva hasta la producción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y posteriormente las bacterias nitrificantes producen nitritos y nitratos. En el caso de condiciones anaeróbicas adecuadas tiene lugar la desnitrificación, con producción de N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. La aparición en un proceso de una u otra especie nitrogenada es función del valor del pE del medio.

En situaciones anóxicas, acompañadas de bajo valor del pH (= 7), se produce el fenómeno de la desnitrificación. La reacción puede seguir diferentes caminos, de acuerdo con estas ecuaciones:



$$\text{Si } P(\text{N}_2) = 0.78 \text{ atm, se obtiene: } E = 1.26 + 0.012 \log[\text{NO}_3^-] - 0.072 \text{ pH}$$





En a), con  $\text{pH} = 7$  y  $[(\text{NO}_3^-)] = 10^{-5} \text{ M}$ , resulta  $E = 0.68 \text{ v}$

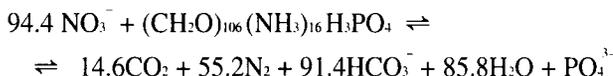
En b), con una concentración de  $\text{NO}_3^-$  mucho mayor que de  $\text{NH}_4^+$ , por ejemplo  $[\text{NO}_3^-]/[\text{NH}_4^+] = 10^7$ , resulta  $E = 0.43 \text{ v}$ .

En c), con inicialmente  $[\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_2^-] = 10^7$ , resulta  $E = 0.63 \text{ v}$ .

En d), con  $[\text{NO}_3^-]/[\text{NO}] = 10^7$ , resulta  $E = 0.92 \text{ v}$ .

Todos los valores de  $E$  y de  $\text{pH}$  de las anteriores semirreacciones se encuentran dentro de la zona de estabilidad, siendo consiguientemente posible su desarrollo. Sin embargo hay que tener en cuenta que será predominantemente favorecida aquella que se desarrolle con menor valor de potencial, siendo, por tanto, preferente entre las anteriores la b), seguida por la c). Esto es, la desnitrificación origina, ordinariamente,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_2^-$ . Sólo en situaciones extremas se origina  $\text{NO}$  e incluso  $\text{N}_2$ .

Dado que la desnitrificación es consecuencia de la aparición de medios anóxicos, en los que la demanda de oxígeno para descomposición de materia orgánica debe ser proporcionada por los nitratos, escribimos para este proceso una ecuación en la que participa una de las expresiones propuestas para definir la composición de dicha materia:

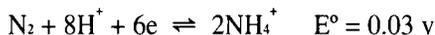


En situaciones anóxicas más extremas se llega también hasta la captación del oxígeno de los nitritos. La reacción puede seguir uno de estos dos caminos:



En condiciones de bajo  $\text{pH}$ , como hemos referido antes, suponiendo  $[\text{NO}_2^-]/[\text{NH}_4^+] = 10$  y  $[\text{NO}_2^-] = 10^{-1} \text{ M}$ , resulta  $E = 0.34 \text{ v}$  y  $E = 2.10 \text{ v}$ , respectivamente. La reacción descrita en a) aparece como la preferente y la b) necesita la existencia de alto potencial, por lo que resulta imposibilitada.

Por otra parte, en el proceso de fijación de  $\text{N}_2$  mediante su transformación en  $\text{NH}_4^+$ , se encuentra:



Esta reacción tiene lugar en aguas ordinarias, con  $\text{pH} = 8$  y  $[\text{NH}_4^+] = 0.02 \text{ M}$ , resultando  $E = 0.63 \text{ v}$ .

## 18.- SISTEMA REDOX DEL CARBONO.

El sistema del carbono inorgánico  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_3\text{H}_2/\text{CO}_3\text{H}^-$  se encuentra conexionado con sistemas de carbono orgánico a través de los procesos fotosintéticos que originan la materia viva. También, por la respiración y degradación de la materia muerta cuya oxidación regenera carbono inorgánico en forma de  $\text{CO}_2$ .

En las capas superiores de los océanos el  $\text{CO}_2$  se convierte en materia orgánica. Su demanda por parte de la fotosíntesis supera al producido por la respiración de los organismos vivos y

por la degradación de la materia muerta, consumiéndose  $\text{CO}_2$  de procedencia atmosférica. En su forma más elemental, el proceso, reversible, puede simbolizarse por la ecuación:



En determinadas condiciones reductoras extremas, y con pH por debajo de 7, el  $\text{CO}_2$  puede sufrir reducción y originar  $\text{CH}_4$ , glucosa y formiatos, de acuerdo con las siguientes semirreacciones:



Si en la ecuación a) se supone  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4] = 10^7$ , aparece la expresión:  $E = 0.22 - 0.06\text{pH}$

Si en la b) se supone  $[\text{CO}_2]/[\text{glucosa}] = 10^7$ , aparece  $E = 0.01 - 0.06\text{pH}$ .

Si en la c) ocurre que  $[\text{CO}_2]/[\text{HCOO}^-] = 10^7$ , se encuentra  $E = -0.10 - 0.03\text{pH}$ .

La representación gráfica de las tres ecuaciones según un diagrama E/pH, originan las rectas que aparecen en la Figura 8, en la que también se ha dibujado una de las que limitan la estabilidad del agua. Se observa que a pH = 7, la reacción  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , cuya recta es la que aparece como superior en el dibujo, es la predominante por desarrollarse a mayor valor de E, sin necesitar que se alcancen mayores grados reductores. La reacción de transformación de  $\text{CO}_2$  en  $\text{HCOO}^-$  también es posible por aparecer por encima de la recta de estabilidad del agua. En cambio, la transformación  $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  aparece por debajo, sin posibilidades de desarrollo directo.

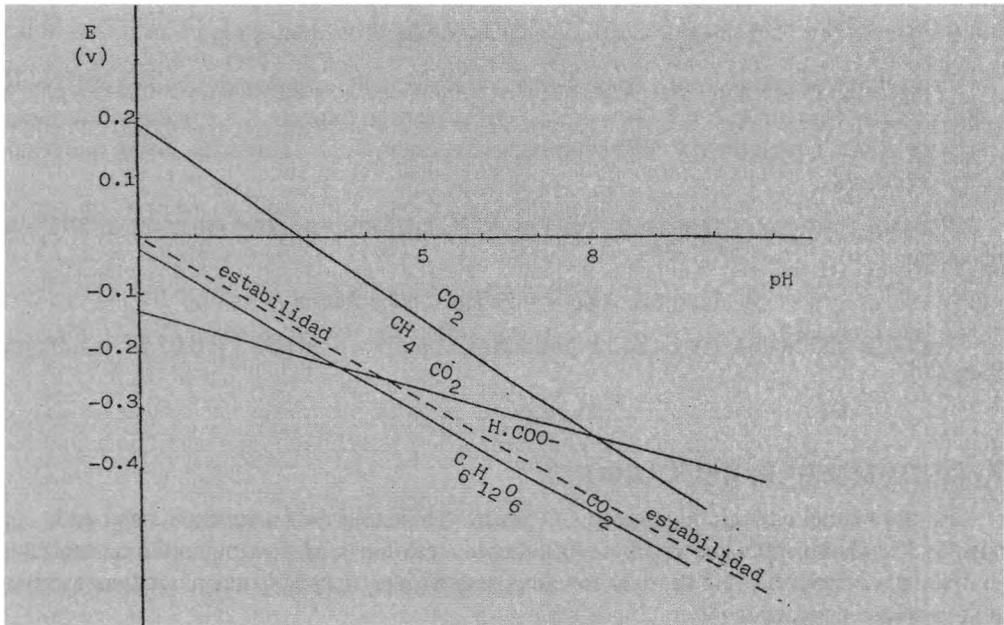


Figura 8.- Diagrama logarítmico de sistemas orgánicos del carbono.

A los altos niveles de E ordinarios en el agua del mar, el carbono existe sólo como CO<sub>2</sub> dentro del sistema del carbonato, siendo la forma CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> la más abundante, debido al pH = 8. Es difícil, por el contrario, dilucidar la forma simple reducida más abundante, en situaciones extremas de bajos valores del pE.

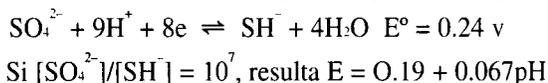
Son posibles entonces varios estados de oxidación comprendidos entre -4 a +4. Según sea el valor del pE, así aparece una u otra especie, formando los siguientes Grupos:

- |                   |   |
|-------------------|---|
| 12.5 > pE > -6.5; | Grupo I: Sistema del carbonato                          |
| -5.5 < pE < -6.5; | Grupo II: Sustancias carbonosas (C,-CH <sub>2</sub> O-) |
| pE < -6.5;        | Grupo III: Hidrocarburos (CH <sub>4</sub> )             |

Teóricamente es posible justificar dichos valores, los cuales coinciden con los encontrados experimentalmente. Estos tres grupos definen lo que se llama niveles del pE, teniendo en cuenta el valor teórico superior de 12.5.

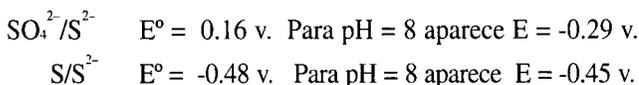
## 19.- SISTEMA REDOX DEL AZUFRE.

El azufre es un elemento que presenta numerosos estados de oxidación, siendo a través de sus especies SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, SH<sup>-</sup> y S<sup>0</sup>, participante en diversos procesos marinos. El principal puede ser el que tiene lugar en medios anaeróbicos cuando los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ceden sus oxígenos y se transforman en sulfuros. Como dichos medios suelen tener bajos valores de pH, es posible la aparición de la especie SH<sub>2</sub>. Dicha transformación puede representarse por la ecuación:



En la Figura 6 se presentó el diagrama logarítmico de la transformación SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SH<sup>-</sup>, que es la más frecuente en el agua del mar.

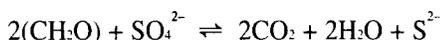
Otros sistemas del azufre son:



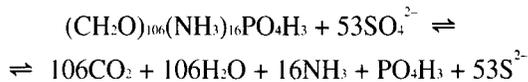
La transformación de S<sup>0</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presenta una cinética compleja, creyéndose que el anión sulfito aparece como especie intermedia muy inestable.

Como ordinariamente los valores de E son positivos, por ejemplo E = 0.40 v, la especie predominante resulta ser la SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En cambio, en aguas anóxicas, reductoras, los valores de E pueden ser, por ejemplo, E = -0.25 v, en cuyas condiciones la especie predominante es la S<sup>2-</sup>, o la SH<sup>-</sup>, según el pH.

Teniendo en cuenta que la liberación de oxígeno procedente de sulfato en ambientes anóxicos se realiza para satisfacer su demanda en la oxidación de materia orgánica, la ecuación de la transformación que comentamos podría escribirse así:



En el caso de considerar la composición más compleja de una molécula orgánica, la ecuación sería entonces ésta:



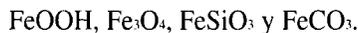
Por otra parte, determinadas bacterias llegan a transformar la especie  $\text{S}^{2-}$  en la elemental  $\text{S}^0$ , produciéndose interrelación con el sistema del hierro, ya que con la colaboración de un ambiente anóxico que propicie la existencia de hierro reducido ( $\text{Fe}^{2+}$ ), se origina pirita en virtud de la siguiente reacción:  $\text{S} + \text{S}^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Fe}$

Además, cuando se ha consumido todo el hierro y coincide con pH excepcionalmente bajo (pH = 4, por ejemplo), se llega a originar la especie  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ ). También es posible la formación de precipitados mediante la acción de especies sulfuradas con otros cationes metálicos distintos del hierro, según el valor del pH, así como la formación de complejos ((SH)<sub>2</sub>Cd, SHZnOH, S<sub>2</sub>HHg<sup>-</sup>, etc.).

## 20.- SISTEMA REDOX DEL HIERRO.

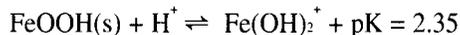
En la Figura 5 puede contemplarse el diagrama logarítmico del sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0.77 \text{ v}$ ) existente en el agua del mar, al que ya anteriormente hemos relacionado con el sistema del azufre a través de la formación de pirita.

Además de las referidas especies del hierro, en sistemas marinos aparecen otras como son:



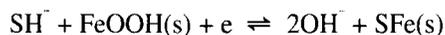
Los campos de predominancia de cada una de ellas, según los valores de pE y de pH, están representados en la Figura 9, mostrándose además las líneas que definen las zonas de estabilidad del agua.

Como puede apreciarse en dicha Figura, en condiciones oxidantes (altos valores de pE), la especie predominante es la  $\text{FeOOH(s)}$ , cuyo equilibrio con  $\text{Fe(OH)}_2^+$  puede expresarse por:



De este equilibrio se deduce que en condiciones oxidantes, la especie  $\text{Fe(OH)}_2^+$  es la predominante, mientras que en reductoras, la predominante es la  $\text{Fe}^{2+}$ . También hay que tener en cuenta que gran cantidad de hierro existente en el agua del mar no aparece bajo la forma de las diversas especies a que nos estamos refiriendo, sino bajo la de complejos orgánicos de otra naturaleza, tanto solubles como particulados.

Cuando las formas sólidas  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SFe}$  llegan a depositarse en sedimentos con ambientes reductores, se produce el equilibrio:



En ambientes reductores y producción de  $\text{SH}^-$  la reacción se desplaza hacia la derecha con precipitación de  $\text{SFe}$ . Por el contrario, si el medio se vuelve oxidante, con pH alto, se precipitará  $\text{FeOOH}$ .

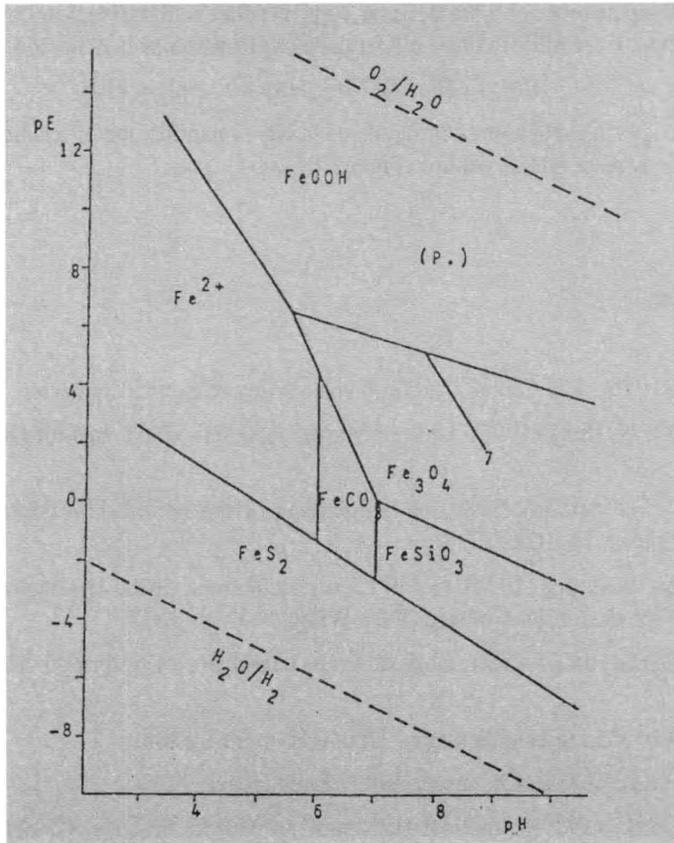


Figura 9.- Diagrama logarítmico pE/pH de predominancia de diversas especies del hierro.

## 21.- SISTEMAS REDOX DEL MANGANESO Y DEL YODO.

Nos ocupamos por último de dos elementos cuyas especies, aun careciendo de la importancia de las estudiadas anteriormente, merecen también alguna consideración: el manganeso y el yodo.

1).- El manganeso puede presentarse en varios estados de oxidación y forma sólida, siendo MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>1.3</sub>, CO<sub>3</sub>Mn y SiO<sub>3</sub>Mn las formas más comunes. El equilibrio más importante es:  

$$\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{pK} = -48.0$$

En ambientes reductores existe Mn<sup>2+</sup>, y en oxidantes, MnO<sub>2</sub>. Tal equilibrio se hace patente en los abundantes e importantes nódulos de manganeso del fondo de algunos océanos, en donde aparecen estructurados en forma de sucesivas capas concéntricas originadas, parece ser, por procesos biológicos. Cada capa corresponde a un ciclo oceánico en el que han aparecido condiciones reductoras (solubilización de especies manganeso en forma Mn<sup>2+</sup>), seguido de otro oxidante (precipitación de MnO<sub>2</sub>).

2).- El yodo aparece en el agua del mar con los estados de oxidación correspondientes a las especies  $I^-$  y  $IO_3^-$ . El equilibrio entre ellas puede expresarse por la ecuación:



En aguas óxicas la especie predominante es la  $IO_3^-$ , mientras que en ambientes reductores, la predominancia corresponde al yoduro (Figura 7).

## BIBLIOGRAFIA.-

- Bolin, B. *et al* (1979). The Global Carbon Cycle. Wiley & Sons. Chichester.
- Copin-Montegut, G. (Ed.) (1993). Chimie Marine. Oceanis 19(5). Institut Oceanographique. Paris.
- Dickson, A.G y F.J. Millero (1987). A comparison of the equilibrium constant of carbonic acids. Deep-Sea Res. 34, 10A: 1733.
- Dyrssen D. y M. Wedborg (1974). Equilibrium calculations of the speciation of elements in sea water. En "The Sea. E.D. Golberg (Ed.). Wiley. N.Y. pp. 181".
- Head, P.C. (Ed.) (1985). Practical Estuarine Chemistry. Cambridge University Press. Cambridge.
- Hester, R. (1990). Marine Geochemistry. Unwin Hyman. Boston.
- Horne, R.A. (1983). Marine Chemistry. Wiley Interscience. N.Y.
- Kennich, M.J. (Ed.) (1989). Practical Handbook of Marine Science. CRC Press Inc., Boca Raton. Florida.
- Leyendekkers, V.J. (1976). Thermodynamics of Seawater (2 Vols.). Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Millero, F.J. (1979). The thermodynamics of the carbonate system in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1651.
- Olausson, E. and I. Cato (Eds.) (1980). Chemistry and Biochemistry of Estuaries. John Wiley & Sons. N.Y.
- Riley, J.P. and Chester, R. (1971). Introduction to Marine Chemistry. Academic Press. London.
- Riley, J.P. and Chester, R. (Eds.) (1983). Chemical Oceanography (8 volumes). Academic Press. London.
- Rothwell, R.G. (1989). Minerals and Mineraloids in Marine Sediments. Elsevier Applied Science. London.
- Seminario de Estudios Gallegos (1983). Actas del Primer Seminario de Ciencias del Mar. Cuadernos del Area de Ciencias Marinas. Vigo (Pontevedra).
- Steemann Nielsen, E. (1975). Marine Photosynthesis. Elsevier Oceanography Series. Amsterdam.
- Stowe, K. (1979). Ocean Science. John Wiley & Sons. N.Y.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1982). Aquatic Chemistry. A Wiley Interscience Publication. N.Y.

## **TEMA IV: GASES DISUELTOS**

J. DEMETRIO DE ARMAS



## TEMA IV.- GASES DISUELTOS

JOSÉ DEMETRIO DE ARMAS

*Instituto Español de Oceanografía. Santa Cruz de Tenerife*

### 1.- INTRODUCCIÓN.

El estudio de los gases disueltos en el agua del mar ha generado considerable interés entre los científicos que se ocupan de estudiar los problemas marinos debido a su importancia para la comprensión de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el océano. El oxígeno ha sido, a excepción del CO<sub>2</sub>, el más estudiado, aunque también se han realizado investigaciones sobre la presencia de diferentes gases como el nitrógeno, el argón y otros gases nobles.

Las observaciones sobre los gases disueltos en el agua del mar han sido y siguen siendo de gran utilidad en el estudio sobre corrientes oceanográficas, sobre los procesos de mezcla que tienen lugar en los océanos y también porque algunos gases, que son contaminantes, pueden introducirse en el mar, ya sea transportados por la lluvia, por el agua de los ríos, pudiendo producir cambios en las condiciones atmosféricas y en los ecosistemas marinos.

El conocimiento sobre la distribución de los gases nobles ha dado indicaciones de los procesos que tienen lugar en la interfase aire-agua y, asimismo, el conocimiento de las cantidades de otros gases, como metano o monóxido de carbono en el mar, ha sido importante para evaluar el ciclo global de los mismos. Por otro lado, en los balances y ciclos de estos gases hay que tener en cuenta las interacciones e intercambios en la capa de mezcla mar-aire a causa de los procesos físicos, químicos y biológicos que en ella tienen lugar, siendo buen ejemplo de este aspecto el ciclo del CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Del papel del dióxido de carbono hay que hablar separadamente y en otro apartado de este Texto debido a su importancia para el proceso tamponador y la regulación del pH del agua del mar. Dado que la fuente principal de la mayoría de los gases es la atmósfera, hemos de considerar primero la composición de los gases en la atmósfera y su transferencia a través de la interfase aire-agua.

## 2.- LA COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA.

La atmósfera está compuesta por una mezcla homogénea de gases y es la mayor fuente de ellos para los océanos. Junto a N<sub>2</sub> y a O<sub>2</sub>, que son los componentes principales, el aire atmosférico contiene una gran variedad de gases y, de acuerdo con la Ley de Henry, todos estos gases deben encontrarse en el mar, dependiendo su concentración de su presión parcial en la atmósfera, de su solubilidad y de la temperatura del agua. Entre la atmósfera y la superficie del mar tienen lugar procesos de intercambio y transferencia de gases, originándose unos estados de equilibrio o de casi equilibrio.

Una vez incorporados a los océanos, la distribución de los gases en la totalidad de los mismos se realiza por la difusión que ocasiona la circulación de dichos océanos. La concentración de algunos gases en el mar se mantiene constante, mientras que la de otros, como oxígeno y dióxido de carbono, resulta influenciada por diferentes procesos entre los que se encuentran los biológicos o los derivados de las actividades humanas. Debido a ello, a los gases disueltos en el mar se los acostumbra a clasificar en conservativos, de concentración constante, tales como los gases nobles, y los no conservativos, entre los que se incluyen CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, NO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

Las fracciones molares de los gases que forman la atmósfera están recogidos en la Tabla I (Kester, 1975). Sus valores no varían geográficamente ni hasta los 95 km de altitud. El vapor de agua atmosférico sí varía de forma significativa por lo que se hace necesario hacer correcciones debido a la humedad (%) del aire a una determinada temperatura. La presión parcial del vapor de agua será:  $P_{\text{agua}} = (h/100)P_g$

Cuando P<sub>o</sub> es la presión de vapor del agua seca (atm) a una temperatura dada, se tiene:

$$\ln P_o = -0.63536311 \times 10^4 T^{-1} + 0.3404926034 \times 10^2 - 0.19509874 \times 10^{-1} + 0.12811805 \times 10^{-4} T^2$$

La presión parcial de otros gases puede ser referida a aire seco usando la expresión:  $P_g = [P_i - (h/100)P_{\text{agua}}]X_g$

TABLA I.- Abundancia y propiedades de los gases atmosféricos (coeficientes de Van der Waals y volumen molar).

Gas	Coeficientes de la fracción molar en aire seco (X <sub>g</sub> )	Van der Waals		Volumen molar (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
		TPE a	b	
N <sub>2</sub>	0.78084 ± 0.00004	1.390	0.03913	22.391
O <sub>2</sub>	0.20946 ± 0.00002	1.360	0.03183	22.385
Ar	9.34 ± 0.01 × 10 <sup>-3</sup>	1.345	0.03219	22.386
CO <sub>2</sub>	3.30 ± 0.01 × 10 <sup>-4</sup>	3.592	0.04267	22.296
Ne	1.80 ± 0.004 × 10 <sup>-5</sup>	0.2107	0.01709	22.421
He	5.20 ± 0.004 × 10 <sup>-6</sup>	0.0341	0.02370	22.436
Kr	1.14 ± 0.01 × 10 <sup>-6</sup>	2.318	0.03978	22.350
Xe	8.70 ± 0.1 × 10 <sup>-8</sup>	4.194	0.05105	22.277

### 3.- SOLUBILIDAD DE LOS GASES EN EL AGUA DEL MAR.

Los valores de las presiones parciales ( $P_g$ ) vienen definidas matemáticamente en función de su concentración ( $C_g$ ) a través de la conocida expresión  $P_g = k_g \times C_g$ , siendo  $k_g$  = constante de la Ley de Henry. La magnitud de esta constante depende del gas, de la salinidad o fuerza iónica de la disolución, de la temperatura y de la presión total considerada, así como de las unidades en que vengan dadas la presión parcial (atm, mm Hg, etc) y la concentración (molar, molal, etc.). El equilibrio gaseoso entre la atmósfera y el agua de mar se obtiene cuando la presión parcial del gas es la misma en las dos fases:  $P_g(\text{liq.}) = P_g(\text{gas})$ .

La concentración de un gas en disolución (solubilidad) puede ser expresada de diferentes formas. La mayoría de los autores la expresan como molalidad (moles/kg de agua). También la solubilidad de un gas en un líquido se expresa por el llamado coeficiente de solubilidad ( $C_s$ ), el cual representa el volumen de gas que puede disolverse por unidad de volumen de líquido, a cierta temperatura y a la presión de una atmósfera de dicho gas. Según Henry:  $C_s = K_g \times P_g$ , viniendo  $C_s$  medido en volumen de gas/volumen de líquido  $\cdot \text{atm}^{-1}$ , es decir, que  $C_s$  es la cantidad de gas que se disuelve (volumen de gas/volumen de líquido disolvente) por cada atmósfera de presión de dicho gas. De manera más práctica, en oceanografía se habla de solubilidad como de la cantidad de gas disuelta bajo la presión atmosférica total de 760 mm Hg, incluida la presión parcial del vapor de agua. Es decir se expresará en moles de gas/kg de agua de mar cuando la presión parcial y la presión total es de 1 atm.

La corrección de  $P_g$  para diferentes presiones parciales (atm) y porcentaje de humedad (h), es:

$$P_g' = P_g(P_t - P_s \cdot h/100)(1 - P_s)$$

en donde  $P_g'$  es la presión parcial corregida del gas y  $P_s$  es la presión parcial de vapor de agua en agua de mar a una temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) y salinidad.

Durante décadas se han venido realizando esfuerzos considerables para obtener valores precisos de solubilidades de gases en agua de mar. Estos datos tienen especial importancia debido a que cualquier desviación de las condiciones de equilibrio nos va a proporcionar información sobre los procesos que se están produciendo. Por ejemplo, que la sobresaturación de gases no reactivos como nitrógeno o argón puede ser relacionada con el papel que juegan las burbujas de aire en el intercambio de gases, o que la sobresaturación de oxígeno puede indicar una producción fotosintética del gas, etc. Estas desviaciones de las concentraciones de equilibrio atmosférico normal se producen frecuentemente. Muchas veces se encuentran concentraciones ( $C_g$ ) diferentes a las que, teóricamente, en función de la temperatura y salinidad, deberían encontrarse, apareciendo lo que se llama porcentaje de saturación ( $x$ ):  $C'/100 = C_g/x$ .

En este mismo sentido, en el caso del oxígeno se utiliza corrientemente el término "utilización aparente de oxígeno" (UAO), que expresa la diferencia entre la cantidad de oxígeno que debía existir ordinariamente de acuerdo con las condiciones presentes de salinidad y de temperatura, y la concentración con que aparece realmente.

### 4.- INTERCAMBIO ENTRE EL MAR Y LA ATMÓSFERA.

La mayoría de los gases presentes en el agua del mar proceden de tres fuentes principales: de la atmósfera, de la actividad volcánica en el fondo marino y de los procesos físicos, químicos y biológicos que se producen en el mar (fotosíntesis, descomposición de la materia orgánica, desintegración radiactiva, etc.).

El intercambio de un gas entre la atmósfera y el mar es un proceso dinámico. En condiciones de saturación, cuando la presión es la misma en ambos medios, las moléculas de dicho gas se incorporan y abandonan cada fase con la misma velocidad. Si por el contrario, la presión parcial es más alta en uno cualquiera de los dos medios, se producirá un flujo neto de gas de uno a otro.

El modelo de intercambio más sencillo considera tres regiones en la interfase aire-mar: una capa atmosférica en la que es uniforme la presión parcial de cada gas, una capa líquida con presión parcial uniforme y una capa laminar que separa las citadas dos fases. La difusión que tiene lugar a través de dicha capa laminar, de espesor "e", viene regida por la primera Ley de Fick:  $dC_g/dt = D_g(dC_g/de)$ , en donde  $D_g$  = coeficiente de difusión molecular o de difusividad de las especies gaseosas. Si esta ecuación se combina con la Ley de Henry, aparece:

$$dC_g/dt = (AD_g/eK_g)[P_g(\text{gas}) - P_g(\text{líqu.})],$$

siendo A = área de la superficie de interfase y  $k_g$  = constante de la Ley de Henry.

De esta fórmula se deduce que el flujo de un gas a través de la lámina de la interfase es: Directamente proporcional al coeficiente de difusión, inversamente proporcional a la constante de Henry, directamente proporcional a la diferencia de presiones parciales de gas y de líquido.

A una temperatura dada los coeficiente se difusión decrecen al aumentar el peso molecular o tamaño de la molécula. Cualquier incremento de la temperatura produce también un incremento en dicho coeficiente. En la Tabla II se dan los coeficientes de difusión de varios gases a distintas temperaturas.

TABLA II.- Coeficientes de difusión de varios gases en agua de mar.

Gas	Peso molecular	$D \times 10^{-5} (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1})$	
		0°C	24°C
He	4	2.0	4.0
Ne	20	1.4	2.8
N <sub>2</sub>	28	1.1	2.1
O <sub>2</sub>	32	1.2	2.3
Ar	40	0.8	1.5
Kr	84	0.7	1.4
Xe	131	0.7	1.4
Rn	222	0.7	1.4
CO <sub>2</sub>	44	1.0	1.9
N <sub>2</sub> O	22	1.0	2.0

Dicho modelo de capa laminar es apropiado para capas entre 0.002 y 0.02 cm de espesor. Los espesores más pequeños se producen cuando el aumento de viento origina mayor turbulencia de las fases gaseosa y líquida. En general los valores de e varían entre 10 y 90 micrones ( $10^{-6}$  m) dependiendo de la velocidad del viento.

Una ecuación más general para la tasa de transferencia de un gas a través de la interfase aire-agua, es:

$$dC_g/dt = A(f_g/k_g)[P_g(\text{gas}) - P_g(\text{líq.})],$$

siendo  $f_g = D_g/e$ , el llamado coeficiente de transferencia o velocidad de transferencia y  $A$  = área de superficie de la interfase.

Si suponemos que el factor determinante es el tiempo “ $t$ ” en que un volumen de gas está en la interfase aire-agua, entonces el coeficiente de transferencia viene dado por:

$$f_g = 2(D_g/\pi t)^{1/2}$$

A su vez, la primera Ley de Fick puede expresarse entonces de la siguiente manera:

$$F = dC/dt = k \cdot \Delta C,$$

siendo:  $F$  el flujo en moles·cm<sup>-2</sup>·seg<sup>-1</sup>

$\Delta C$  la diferencia en la concentración de la interfase, en moles·cm<sup>-3</sup>.

$k$  la constante de transferencia de velocidad (cm·seg<sup>-1</sup>), llamada también algunas veces coeficiente de permeabilidad, coeficiente de transferencia de masa, coeficiente de absorción o coeficiente de salida.

## 5.- DISTRIBUCIÓN DE GASES EN EL AGUA DEL MAR.

El nitrógeno y los gases nobles son considerados como no reactivos, y por ello su distribución se verá sólo alterada por los procesos físicos y por los efectos de temperatura y de la salinidad sobre la solubilidad. Los estudios sobre la distribución de estos gases no reactivos son de gran utilidad para conocer cuáles son los efectos de los procesos físicos y biológicos sobre la distribución de gases reactivos de la importancia del O<sub>2</sub> y del CO<sub>2</sub>.

La variación de los gases no reactivos se estudia examinando la solubilidad a 1 atm de presión total y 100% de humedad relativa. Entonces el grado de saturación vendrá dado por  $s = [g]/[g^*]$ , en donde  $[g]$  es la concentración que se ha medido de gas, y  $[g^*]$  es la concentración que puede alcanzarse a la temperatura y salinidad de que se trate.

También se usa el término “anomalía de saturación” ( $\Delta_g$ ), definido por:  $\Delta_g = ([g] - [g^*])/[g^*] \times 100$

El estudio de  $s$  y de  $\Delta_g$  nos permite seguir la distribución del gas sin tener en cuenta la temperatura y la salinidad. Los efectos en los cambios de presión y de humedad afectan a todos los gases de la misma forma. A 30°C la anomalía de saturación se incrementa un 0.9% cuando la humedad decrece hasta el 80%.

Los procesos físicos que pueden producir niveles de concentración diferentes a los esperados son:

- 1) Cambios de presión y humedad.
- 2) Disolución parcial de las burbujas de aire.
- 3) Inyección de aire.
- 4) Calor diferencial e intercambio de gases.
- 5) Mezcla de aguas de diferentes temperaturas.
- 6) Producción radiogénica.

Cuando una burbuja de aire se sumerge por debajo de la superficie, se producirá su disolución por efecto de la presión hidrostática. A veces esto ocurre sólo parcialmente con la consiguiente disolución parcial de los gases contenidos en la burbuja y el correspondiente aumento de la anomalía de saturación. Cuando se produce la disolución completa de la burbuja ocurre lo que llamamos inyección de aire, y los cambios de la concentración de cada gas diferirán de acuerdo con su solubilidad.

Debido a que dicha solubilidad varía con la temperatura, cualquier cambio de ésta sin que se produzca un intercambio con la atmósfera, hará que varíe la anomalía de saturación. La mezcla de aguas de diferentes temperaturas también dará lugar a anomalías debido al desarrollo no lineal de la solubilidad con la temperatura. Por ejemplo, la mezcla de aguas de 0°C y 30°C producirá anomalías de saturación del 1.3% para el He y del 18% para el Xe.

Estudiando diferentes gases es posible determinar las magnitudes de los diferentes procesos. Así, el Xe y el Kr no son sensibles al problema de la inyección de aire, por lo que se pueden usar para examinar el efecto de la temperatura. El He sí es sensible a la inyección de aire pero no se ve afectado por los cambios de temperatura. Por otro lado, al ser el Ar y el O<sub>2</sub> afectados por los diferentes procesos casi de la misma manera, el uso de Ar ha sido muy importante para la realización de estudios sobre los efectos de los procesos físicos y biológicos sobre el O<sub>2</sub> dado que es un gas mucho menos reactivo.

Las anomalías de saturación de N<sub>2</sub> han sido estudiadas por diferentes investigadores. Se sabe que el N<sub>2</sub> puede convertirse en nitrógeno orgánico mediante procesos bioquímicos, y también que este nitrógeno orgánico puede pasar a N<sub>2</sub> en condiciones anóxicas, siendo una cuestión clave el conocer hasta que grado el N<sub>2</sub> puede considerarse como conservativo. Los valores para la mayoría de las aguas oceánicas están comprendidos entre 1% y 2% de saturación, excepto en las zonas de aguas anóxicas que están entre un 2% y un 4% sobresaturadas.

Dichas anomalías de saturación de un gas pueden ser atribuidas a tres componentes:

$$\Delta_s = d_p + d_r + d_a,$$

Cada componente se define así:

$$1) d_p = [P_{atm} - (h/100)P_{agua}]100/(1-P_{agua}) + Z/10$$

Z = profundidad (cm) a la que se disuelve la burbuja

$$2) d_r = [-100(d\ln[g]/dT)]\Delta T$$

$\Delta T$  = diferencia entre la temperatura potencial observada y la temperatura en el momento en que se produce el equilibrio

Este término se aplica cuando los cambios en la temperatura son debidos a calentamientos o enfriamientos radiactivos y calentamiento geotérmico, y no a la mezcla de aguas de diferentes temperaturas.

$$3) d_a = X_g 100a/[g]22.390$$

a = cm<sup>3</sup> de aire inyectados a TPS/kg de agua de mar; 22390 = volumen molar del aire (cm<sup>3</sup>) a TSP.

Este factor se debe a la inyección de aire.

Kester (1975) usó las siguientes relaciones entre los valores de las anomalías de saturación (A<sub>s</sub>) de Ne, Ar y He, y los citados tres factores, para las aguas atlánticas (T = 26°C y S = 36.0). Mediante ellas se pueden calcular los valores de los citados factores.

$$\Delta_{Ne} = 4.5 = d_p + 0.626d_T + 12.47d_a$$

$$\Delta_{Ar} = 2.0 = d_p + 11.620d_T + 4.220d_a$$

$$\Delta_{He} = 4.6 = d_p + 0.180d_T + 14.160d_a$$

Se encuentra que  $d_p = -2.8\%$ ,  $d_T = 1.7^\circ\text{C}$ , y  $d_a = 0.50 \text{ cm}^3$  de aire a TSP/kg. El valor negativo de  $d_p$  indica que  $P_{\text{atm}} < 1 \text{ atm}$ . Para que se produzca un incremento de  $d_p$  del 1% se ha de incrementar la presión en 8 mm Hg.

Se ha observado que las aguas profundas de los océanos son inyectadas con 0.5-1.0  $\text{cm}^3$  de aire a TPS por kilo de agua de mar. El He puede también ser inyectado desde el fondo del mar debido a la desintegración radiactiva del uranio y torio de los sedimentos y rocas de los fondos. Algunos investigadores han estudiado el exceso de He en las zonas profundas para poder conocer los movimientos de las aguas en estas zonas.

Las anomalías de saturación del He, Ne y Ar en el Atlántico Norte son atribuidas a la inyección de aire. En el Pacífico, sin embargo, son debidas al He en un 50%.

## 6.- EL OXÍGENO DISUELTO EN EL AGUA DEL MAR.

El oxígeno es el gas más estudiado entre los que se encuentran disueltos en aguas de mar. Esto se debe a su facilidad de medida y al interés que su conocimiento presenta para los oceanógrafos, que estudian los procesos advectivos, y para los biólogos, que estudian la síntesis y la oxidación de la materia orgánica.

En las aguas superficiales, la concentración de oxígeno disuelto está cerca de los valores esperados según la temperatura y la salinidad de las aguas. En estas aguas superficiales se puede producir una sobresaturación debido a la inyección de burbujas de aire o a la fotosíntesis. Precisamente en la zona fotosintética es donde se encuentran los máximos de oxígeno.

El hecho más marcado de la distribución de oxígeno en las aguas de los océanos del mundo es el valor mínimo que se encuentra alrededor de los 900-1000 metros de profundidad, y el incremento de concentración que se produce en aguas más profundas. Este mínimo es el resultado de un balance entre la oxidación biológica de la materia orgánica y la advección de agua fría rica en oxígeno. La intrusión de aguas antártica y ártica ricas en oxígeno se produce en todos los océanos.

La distribución del oxígeno en los océanos es el resultado de:

- 1) El casi equilibrio de la capa superficial con el oxígeno atmosférico.
- 2) La producción biológica en las aguas subsuperficiales debido a la fotosíntesis.
- 3) El uso biológico del oxígeno en la respiración y en la oxidación de la materia orgánica en aguas intermedias.
- 4) El incremento de oxígeno en las aguas profundas debido al hundimiento de aguas frías ricas en dicho gas.

En la Fig. 1 se indica la solubilidad del oxígeno en función de la temperatura y la salinidad (Coll, 1993).

En la Fig. 2 aparecen tres perfiles representativos de la concentración de oxígeno en diferentes espacios oceánicos. (Wyrtsky, 1962).

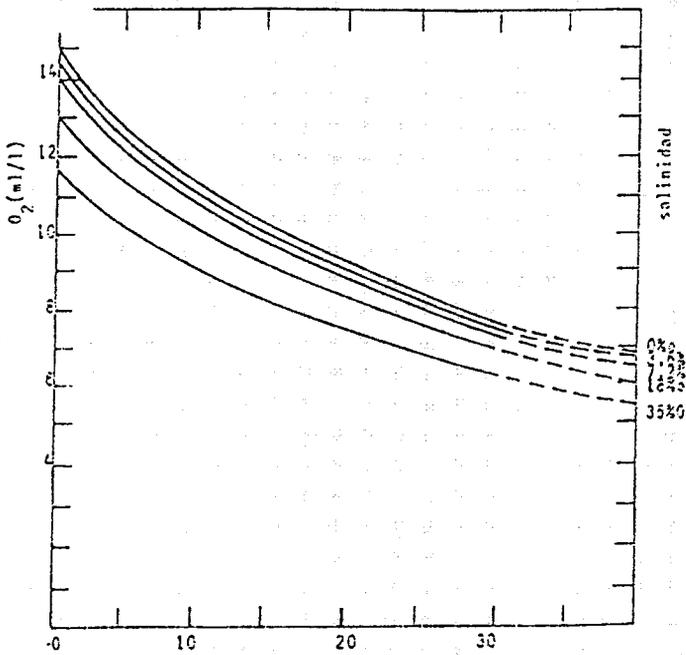


Figura 1.- Solubilidad del oxígeno en función de la temperatura y de la salinidad.

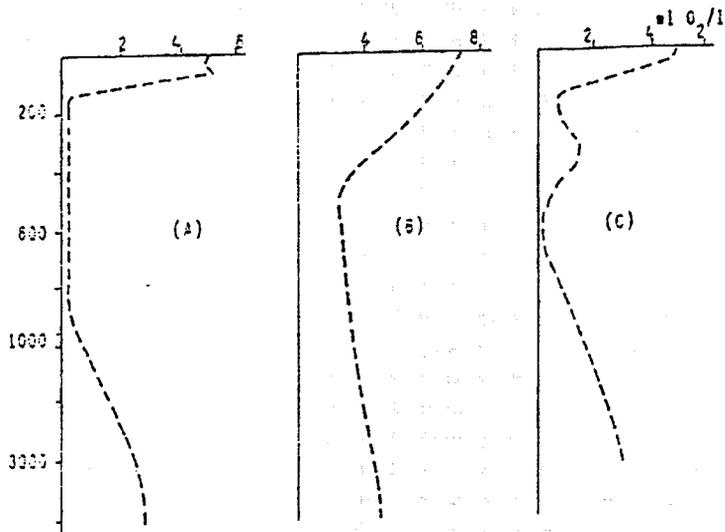


Figura 2.- Perfiles representativos de la concentración de  $O_2$  disuelto en el agua del mar en : A) Pacífico ( $11^\circ N$ ,  $114^\circ W$ ); B) Antártico ( $30^\circ S$ ,  $35^\circ W$ ), y C) Pacífico ( $65^\circ N$ ,  $103^\circ W$ ).

## 7.- EL CO<sub>2</sub> DISUELTO.

El CO<sub>2</sub> disuelto en el agua del mar es uno de los componentes del complejo ciclo del carbono en los océanos. Aparece como protagonista fundamental en el proceso de la fotosíntesis, en el que participa como materia prima esencial para la producción primaria de la vida animal y vegetal:



Dicho gas se encuentra en la atmósfera procedente de procesos respiratorios de los seres vivos, de la descomposición de la materia orgánica muerta y de las combustiones de sustancias carbonosas, cuya producción antropogénica está teniendo relevante importancia en la actualidad. La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera llega actualmente a encontrarse en alrededor de 330 ppm aunque esta cantidad varía con el tiempo y con la situación geográfica. Su crecimiento medio ha sido de aproximadamente 1.5 ppm/año. Se observan variaciones estacionales debidas a la fotosíntesis y a la respiración de las plantas, con máximos en abril-mayo y mínimos en septiembre-octubre.

En la Fig. 3 aparece un esquema del sistema de flujos de carbono en la Naturaleza.

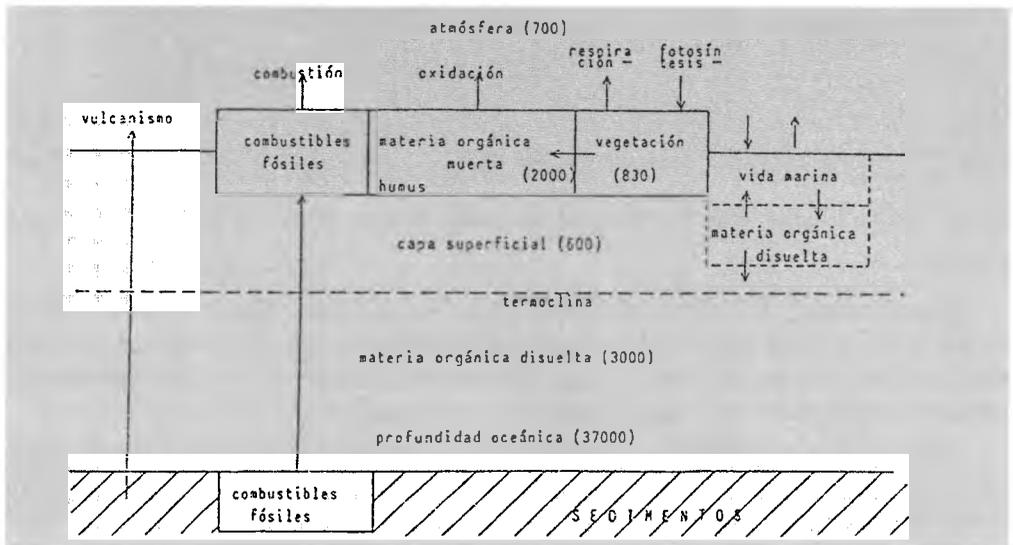


Figura 3.- Sistemas de flujos de carbono en la Naturaleza. Los números indican 10<sup>15</sup> Tn de carbono en cada fase

Las grandes masas oceánicas realizan un efecto regulador de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, absorbiéndolo en grandes cantidades para integrarlo en el sistema del carbonato. Normalmente, la presión parcial de dicho gas en la atmósfera y en el mar están en equilibrio aunque puntualmente puede desnivelarse y transferirse carbónico de una a otra fase.

La Fig. 4 representa un esquema del modelo de estado estacionario de circulación de masas de agua y de CO<sub>2</sub>, con indicación de tiempos de residencia (Riley and Chester, 1971),

A pesar de la considerable capacidad de asimilación de CO<sub>2</sub> que presentan los mares, el problema no es sencillo por cuanto los océanos no aparecen con disposición general de mezclar

sus aguas, sino que más bien se presentan estratificados. Así, los gases procedentes de la atmósfera sólo acceden inicialmente a las capas de aguas superficiales, tardándose varios años en conseguir su presencia en las capas inferiores. Por otra parte, cualquier incremento del anhídrido en el mar induce a la aparición de ácido, con disminución del pH, el cual se opone, aunque siquie-rra sea débilmente, a posteriores entradas de CO<sub>2</sub>.

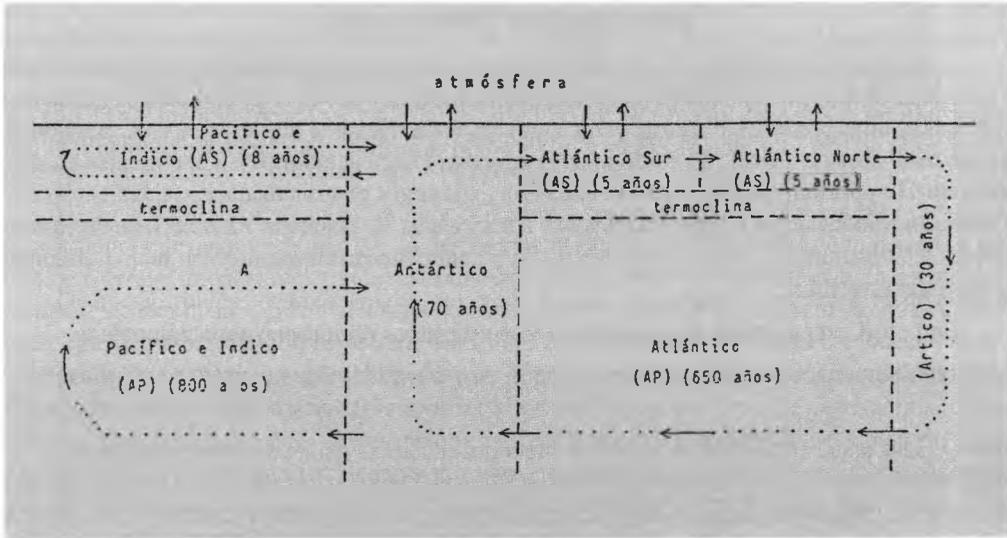


Figura 4.- Modelo del estado estacionario de circulación de masas de agua y de CO<sub>2</sub>, con indicación de los tiempos de residencia.

Cuando se habla de CO<sub>2</sub> disuelto en los océanos hay que tener presente que en el agua del mar hay dos especies de esta sustancia. Una es el gas disuelto y otra el gas hidratado formando ácido carbónico. Por eso al hablar de concentración total de este gas [CO<sub>2</sub>'] hay que tener en cuenta que está formado de dos sumandos: [CO<sub>2</sub>'] = [CO<sub>2</sub>(g)] + [CO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]

Entonces en la relación de la Ley de Henry quien participa es la concentración total: [CO<sub>2</sub>'] = P<sub>CO<sub>2</sub></sub>·x<sub>k</sub>. No obstante, cuando los valores del pH son elevados aparecen sesgos químicos, con formación de las especies HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que hacen que no sea de aplicación dicha Ley. Por eso la disolución del CO<sub>2</sub> en el agua del mar no puede ser estudiada con criterios físicos de solubilidad sino enmarcada dentro de la complejidad bioquímica en la que participa el sistema inorgánico del carbonato y los sistemas biológicos. El estudio de estos procesos se hará en el Tema de este Texto dedicado a equilibrios químicos.

La solubilidad del CO<sub>2</sub> al igual que ocurre para otros gases, decrece cuando aumenta la temperatura y la salinidad. En el aire aparece la relación N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 240:630:1, mientras que en disolución la relación es 28:19:1.

No existen datos históricos que se puedan utilizar para explicar la variación que se produce de P<sub>CO<sub>2</sub></sub> en las aguas superficiales, en función del tiempo. No obstante sí puede decirse, a título de resumen, que los cambios o variaciones de este parámetro en las aguas superficiales del mar pueden ser causados por:

- 1) Eliminación por fotosíntesis.
- 2) Eliminación por formación de  $\text{CaCO}_3$ .
- 3) Eliminación debida al calentamiento solar.
- 4) Aumento por oxidación de los materiales vegetales.
- 5) Aumento por la disolución de  $\text{CaCO}_3$ .
- 6) Aumento por incremento del  $\text{CO}_2$  atmosférico debido a la quema de combustibles fósiles.

## **BIBLIOGRAFÍA.-**

- Bieri, R.H. (1974). The sea. Willey. N.Y.
- Coll Morales, J. (1986). Acuicultura marina animal. Mundi Prensa. Madrid
- Copin-Montegut, G. (1993). Chimie marine. Oceanis, Vol 19,Fasc. 5.
- Graña, J. y F. Macías (1984). Actas do Primeiro Seminario de Ciencias do Mar. Seminario de Estudios Gallegos. Vigo (Pontevedra).
- Head, P.C. (Ed.) (1985). Practical estuarine chemistry. Cambridge University Press. Cambridge.
- Keeling, C.D. (1987). Oceanus, 29: 4.
- Murray, J.W. (1979). Marine minerals. Vol.6. Burns (Ed.). Mineralogical Soc. of America. N.Y.
- Parrilla, G (1988). Prospectivas en oceanografía. Universidad Internacional Menéndez Pelayo. Seminario en La Coruña.
- Riley, J.P. and R. Chester (1971). Introduction to marine chemistry. Academic Press. N.Y.
- Riley, J.P. and R. Chester (Eds.) (1983). Chemicaloceanography. 8 vols. Academic Press. London.
- Seiler, W. and M. Schmidt (1974). In The sea. Goldberg (Ed.).Willey. N.Y.
- Woodwell, G.M. (1978). Investigación y Ciencia, 18: 16.
- Wyrtyk, K (1962). Deep Sea Research, 9: 11.



# **TEMA V: LOS CICLOS BIOGEOQUÍMICOS EN EL MAR**

**RICARDO PREGO REBOREDO**



# TEMA V.- LOS CICLOS BIOGEOQUÍMICOS EN EL MAR

RICARDO PREGO

*Instituto de Investigaciones Marinas. CSIC. Vigo.*

## 1.- LAS SALES MARINAS.

Desde los albores de la humanidad ya debía ser conocida tanto la salobridad del agua de mar como la explotación de las salinas. Sin embargo, las razones del origen de las sales marinas no se empezaron a plantear hasta bastante más tarde. Boyle, que se puede considerar como uno de los padres de la química marina, fue quien demostró en 1670 que las aguas dulces en su camino hacia el mar transportaban pequeñas cantidades de sal. Aunque ésta pudiera parecer una causa razonable para justificar la presencia de sal en el mar, el hecho es bastante más complejo.

La mayor parte de las sales provienen de la disolución en la primitiva hidrosfera (40-90% del volumen actual de los océanos) de sustancias derivadas de la formación de nuestro planeta hace unos 4 Ga. Hay evidencias geológicas de procesos de sedimentación que presuponen un volumen de agua considerable sobre La Tierra hace 3 Ga. Parece que la concentración y composición de las sales en los océanos (34,72 de salinidad media) ha sido relativamente constante desde hace 1,5 Ga (Fig. 1); en todo caso, no ha cambiado durante los últimos 250 Ma, período durante el cual se han formado las actuales cuencas oceánicas. Los constituyentes de las sales en los mares del período Jurásico o Cretácico serían semejantes cualitativa y cuantitativamente a los presentes del Holoceno.

La constancia en el contenido de sales es dinámica: los océanos están recibiendo y retirando o reciclando compuestos desde sus fronteras. En este punto, es clave el conocimiento de los tiempos de residencia de las sustancias en el medio marino, lo cual es el objeto del último apartado de este Tema, mientras que las sales contenidas en el el mar en relación con los elementos químicos lo son del presente apartado.

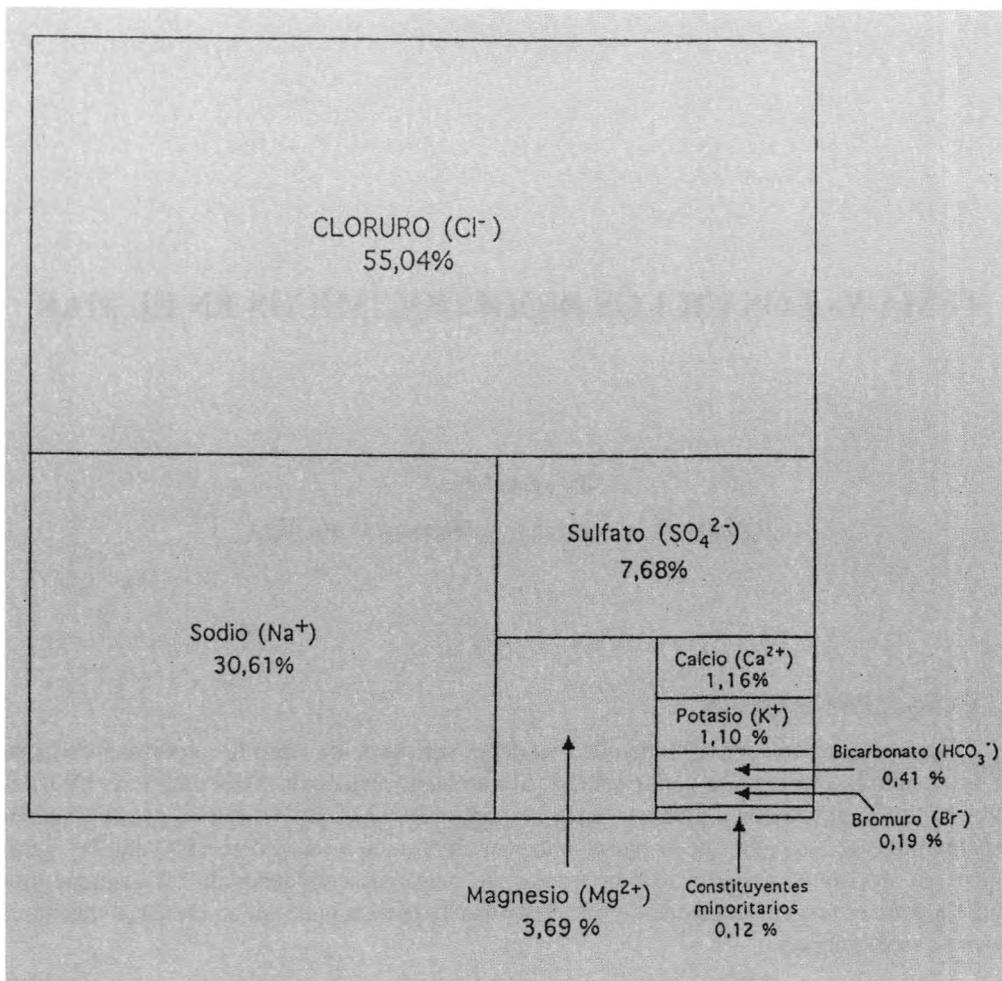


Figura 1.- Composición porcentual de los iones mayoritarios disueltos en el agua de mar.

Para explicar los procesos que ocurren en los océanos se han propuesto diferentes modelos de equilibrio. Desde el primer balance geoquímico para los sedimentos de Goldsmith en 1933, Sillen en 1959 ha desarrollado un modelo que se basa en un control de la composición del agua marina por reacciones de equilibrio entre los iones disueltos y algunos minerales presentes en los sedimentos. Hace referencia a nueve componentes: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y HCl, correspondientes a volátiles terrestres, y NaOH, KOH, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> y Al(OH)<sub>3</sub>, correspondientes a las rocas. Posteriormente, se consideró también la frontera de los aportes de los ríos. Mackenzie y Garrell en 1966 construyeron un modelo basado en balances fluviales. Ellos asumen que el exceso de sales introducidas en los océanos por el agua dulce se compensa por sedimentación. De esta manera Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> y H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> son retirados como CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, FeS, MgCO<sub>3</sub>, NaCl y ópalo, respectivamente. Todavía quedaba por considerar los procesos autóctonos dentro de la columna de agua. Boecker en 1971 propuso un modelo cinético para justificar la composición del agua marina. En él, la existencia de situaciones de desequilibrio en los océanos se deben principalmente a

dos razones: el ciclo biológico marino, donde los organismos retiran sustancias del agua superficial para depositarlas en el sedimento o, vía remineralización, retornarlas en las zonas profundas de los mares; y la circulación oceánica, la cual ocasiona un enriquecimiento de las aguas profundas más viejas y sigue la secuencia de dicha circulación, esto es, Atlántico-Indico-Pacífico.

Poco a poco, los modelos se han ido haciendo más complejos sugiriendo una visión globalizadora que comprende los aspectos químicos, geológicos y biológicos de los procesos que ocurren en el mar. Ello supone un nuevo enfoque cuantificador con un lenguaje propio, el de la biogeoquímica marina, que se tratará en el apartado siguiente para aplicarlo a algunos ciclos biogeoquímicos y completar así este Tema que pretende ofrecer una visión breve y homogénea acerca de nuestro conocimiento de los procesos de las sales en los mares.

En el medio marino, aunque el oxígeno es el elemento más abundante en peso (86%), los cationes y aniones de los elementos mayoritarios (Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, F) suponen prácticamente el contenido total de iones en el agua del mar (Fig. 1). Dicha información, que ahora nos parece corriente, se ha obtenido hace poco más de cien años cuando Dittmar publicó en 1884 los resultados de los análisis de 77 muestras de agua tomadas de todos los océanos y recogidas por el navio "Challenger". Este científico descubrió que 1 kg de agua marina contenía 35 g de sales con una variación de  $\pm 2$  g y, además, que ocho iones constituían el 99,9% de estas sales, los denominados constituyentes mayoritarios. Aunque su concentración varíe de un mar a otro, sus proporciones son casi constantes. Desde entonces se han medido o detectado en el agua marina la mayor parte de los 92 elementos naturales, probablemente a la espera de que nuevos métodos más sensibles acaben detectándolos a todos.

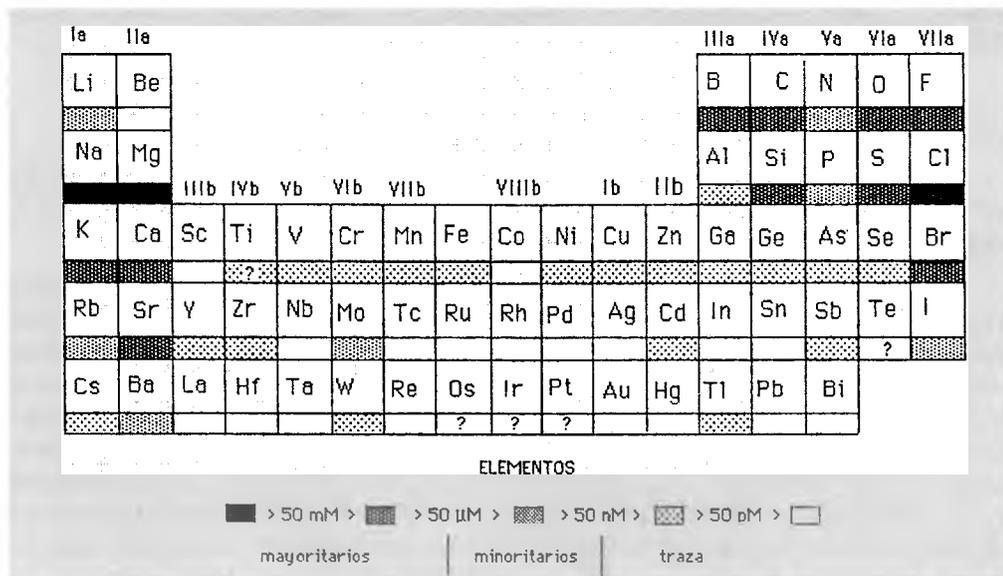


Figura 2.- Tabla talasoquímica: clasificación de los elementos químicos en el agua oceánica.

El conocimiento que se tiene de dichos elementos se puede reunir en una Tabla Periódica Talasoquímica (Fig. 2). Ella refleja las características generales de los elementos en el medio marino, los cuales ha clasificado Buland en tres grupos según su concentración:

elementos	mayoritarios:	de 0,05 a 750 mM
“	minoritarios:	de 0,05 a 50 $\mu$ M
“	traza:	de 0,05 a 50 pM

Quedan fuera de la clasificación una docena de elementos que no se han detectado nunca en el agua del mar, aunque Pd e Ir existen en los sedimentos marinos en concentraciones ppb y Pt está presente en los nódulos de manganeso.

Los elementos mayoritarios, más abundantes en los océanos, corresponden a las primeras filas en la Tabla Periódica (Fig. 2), lo que es reflejo de la mayor abundancia cósmica de los elementos ligeros, excepto para el litio, el berilio y el boro que son bastante escasos en el mar. Así, de los once constituyentes mayoritarios, ocho de ellos están en los grupos I y II (cationes) o en el VI y VII (aniones) de la Tabla Talasoquímica.

Solamente 14 elementos tienen concentraciones superiores a 1 ppm en el mar. A pesar de que N y O son relativamente abundantes, no se incluyen entre los mayoritarios ya que son gases disueltos, al igual que el hidrógeno al estar en la molécula de agua. La mayor parte de ellos son muy poco reactivos biogeoquímicamente, salvo el silicio, motivo por el que su concentración puede decrecer por debajo de 1 ppm, y también se excluye de dicho grupo. Los restantes, los elementos minoritarios, son muy activos y participan en reacciones biológicas o geoquímicas en el ambiente marino; debido a ello suelen presentar un amplio rango de concentración. Algunos elementos traza pueden mostrar un comportamiento conservativo. Sin embargo esto no ocurre con la mayor parte de ellos, que se suelen incorporar al tejido orgánico o a las partes duras inorgánicas del biota y, por ello, variar su concentración a lo largo de la columna de agua marina.

## 2.- PERFILES DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS EN EL MEDIO MARINO.

La clasificación de los elementos según sus perfiles verticales, permite obtener tres diferentes perfiles tipo característicos de concentración frente a la profundidad. La Fig. 3 resume los principales tipos de perfiles así como los elementos de cada grupo.

1.- Perfil de elemento conservativo.- El motivo principal para distinguir los componentes mayoritarios de los demás, aparte de su gran importancia en términos de masa, es su influencia sobre la salinidad. Aunque ésta varíe entre 33 y 37, la relación entre sus concentraciones permanece prácticamente constante, como ya se comentó. Ese hecho se debe a que los constituyentes mayoritarios exhiben un comportamiento conservativo, esto es, que su contenido en el agua marina no varía significativamente con las reacciones biogeoquímicas que ocurren en los océanos; sus concentraciones solo cambian por mezcla entre cuerpos de agua. En consecuencia, su concentración permanece prácticamente constante con la profundidad, definiendo un tipo particular de perfil. Sus proporciones constantes en la salinidad son debidas a su baja reactividad. Algunos metales traza como  $Rb^+$  o  $Cs^+$  junto con aniones como  $MoO_4^{2-}$  muestran también este tipo de perfil conservativo; otros elementos, Au y Ag, también parecen poseer este comportamiento.

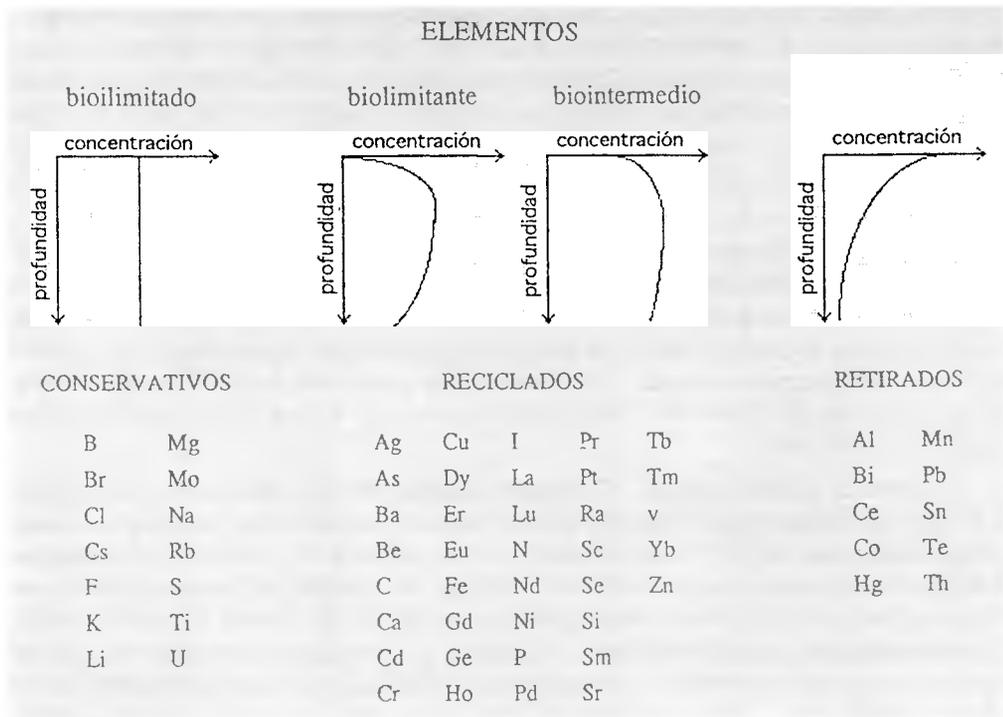


Figura 3.- Clasificación de los elementos según sus perfiles concentración-profundidad en el agua marina.

2.- Perfil de elemento reciclado.- Es el resultado de la actividad biológica en las capas superficiales de los océanos. En este tipo de perfil, la concentración decrece en superficie, ya que es "retirado" por el plancton para construir su propia material particulado orgánica o su esqueleto inorgánico. Posteriormente, la descomposición de este material particulado en aguas más profundas, principalmente por la actividad bacteriana, regenera los compuestos iniciales y causa un incremento en sus concentraciones. Se puede comprender fácilmente si acudimos a la ecuación RKR propuesta por Redfield en 1963, la cual escrita en base a datos de aguas gallegas es la siguiente:



Representa la reacción de síntesis de materia orgánica por el fitoplancton a partir de las sales nutrientes contenidas en la capa fótica y permite justificar los cambios de pH y saturación de oxígeno que acompañan a la fotosíntesis en el mar.

La reacción puede considerarse como reversible cuando ocurre la remineralización de fosfato y nitrato en la zona afótica de los mares. Según sea la profundidad de regeneración pueden definirse tres subtipos de perfil. El primero, cuando la concentración máxima (y el mínimo de oxígeno) ocurre bajo la zona de producción (en los océanos por encima de 1 km de profundidad) sin alcanzar el fondo marino. Este es el caso del  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ . El segundo subtipo correspondería a una profundidad de regeneración próxima al fondo marino. Es el caso del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Esta sal nutriente no aparece en la ecuación anterior ya que solo forma parte de los frústulos de las diatomeas. Otros ejemplos de ello son Ba, Ge y Zn. Finalmente, habría un tercer subtipo de perfil que sería la combinación de los dos anteriores, como ocurre para Ni y Se.

El importante papel que desempeñan estos elementos reciclados permiten clasificarlos en biolimitantes (v.g. N, P) y biointermedios (v.g. C, Ca, Ba) según sean o no limitantes para la producción primaria. Su concentración en aguas superficiales sería prácticamente cero en el primer caso o simplemente decrecería, en el segundo, originando los perfiles indicados en la Fig. 3. No obstante, hay que tener en cuenta que algunos elementos pueden ser potencialmente biolimitantes pues en algunas áreas geográficas derivan en limitantes, como el Fe en aguas Antárticas y sub-Articas.

Existen otros elementos que presentan un perfil tipo nutriente. Así, el Cd es, curiosamente, un buen ejemplo. Este interesante comportamiento particular, dado que al Cd no se le conoce un papel metabólico, se debe a que el Cd estaría asociado a las partes duras del biota junto con otros metales divalentes y también a que podría acceder al camino seguido por el Zn en los organismos. Dicho comportamiento de nutriente debido a captación por similitud química ocurre entre elementos próximos en la Tabla Periódica: As por P; Ag por Cu; Pd por Ni y Cd por Zn, como ya se comentó.

3.- Perfil de elemento retirado.- Corresponde a elementos que aumentan su concentración en la superficie del mar y la disminuyen hacia el fondo. Su incremento se produce por un aporte continental o atmosférico hacia el océano y su depleción al ser retirado en el sedimento. Normalmente siguen un proceso pasivo de transporte: bien porque los iones metálicos o sus complejos iónicos son adsorbidos sobre partículas que, al hundirse, actúan de agentes portadores de estos metales hacia el sedimento (“scavenging”); o bien porque sean absorbidos por los organismos (v.g. metales pesados) y transportados con ellos. Los elementos con perfiles de este tipo se citan en la Fig. 3. Hay que tener en cuenta, no obstante, que algunos también podrían intervenir en procesos de reciclaje. Este sería el caso de Cu, Sn y Al que presentan un perfil típico con un mínimo a profundidades medias. Es debido a una entrada en superficie seguida de una retirada por “scavenging” hacia el sedimento, sucediendo en él o cerca de él su reciclado hacia la columna de agua.

Otros casos particulares de perfiles pueden observarse en los océanos. Localmente, en las dorsales mesoocéánicas, las fuentes hidrotermales ocasionan un incremento en las concentraciones de algunos elementos, siendo Mn y He buen ejemplo de ello y, junto con el silicato, se han utilizado como trazadores para localizar esas áreas. Se estima que en los ejes de las dorsales es donde se consume la mayor parte del  $Mg^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  que vierten los ríos al mar.

Finalmente hay que tener en cuenta que esta clasificación no es rígida. Algunos elementos particulares en áreas oceánicas concretas pueden participar en diferentes procesos conjuntamente y el perfil que se observa sólo indica el comportamiento dominante. Por consiguiente no quiere decirse que, por ejemplo, Cu, Ni o V con un perfil reciclado no participen en procesos de adsorción; o que Co y Mn con perfiles de elemento retirado no intervengan en procesos metabólicos propios de uno reciclado.

### 3.- EL DESARROLLO DE LA BIOGEOQUÍMICA MARINA.

En el año 1926 el científico ruso Vernadsky propuso la denominación de biogeoquímica para una sub-disciplina de la geoquímica que se dedicaría al estudio del ciclo de los elementos de la vida y que comprendería al C, O, N, S y P. Durante los últimos 40 años, cuando los geólogos y geofísicos han reunido una imagen comprensible de la historia de La Tierra, ha sido posible

ordenar la química marina y que los geoquímicos hayan comenzado a interesarse en los ciclos biogeoquímicos que ocurren en el mar. Recíprocamente, dichos ciclos nos proporcionan una información útil sobre la evolución de La Tierra, además de permitirnos entender y cuantificar los procesos que actualmente están ocurriendo en los mares. De este manera el enfoque biogeoquímico se ha ido desarrollando y extendiendo, y ahora la biogeoquímica se refiere a cualquier elemento o compuesto en su ciclo terrestre global o parcial, como es el caso del medio marino.

1.- El lenguaje de la biogeoquímica marina.- La biogeoquímica ha ido desarrollando un lenguaje propio del cual los principales términos y definiciones se aplican a cualquier estudio de ciclos o procesos biogeoquímicos. En ellos, lo primero es considerar un “compartimento” (se simboliza por la letra M y tiene unidades de masa, v.g., gramo o mol). Este es una cantidad de materia con ciertas propiedades físicas, químicas o biológicas que podrían considerarse homogéneas. Ejemplos en el medio marino sería el carbono en un estuario, el oxígeno en los océanos, el silicio en el sedimento costero, etc. Normalmente un compartimento se divide en sub-compartimentos o cajas, como v.g. la capa de agua entrante y la saliente en una ría, o el contenido de fósforo en el sedimento, el biota y la columna de agua. Entre distintas cajas se puede establecer un intercambio de materia, “flujo”, generalmente denotado por una F con unidades de masa divididas por tiempo. En casos concretos también se suele especificar como materia transferida por unidad de tiempo y área, lo que se llama “densidad de flujo” (v.g. una velocidad de sedimentación de materia particulada por metro cuadrado). Cuando el flujo es entrante en una caja, se considera como un “manantial” (v.g. el agua dulce aportada a una zona costera) y si es saliente, “sumidero” (v.g. un consumo de fosfato por el fitoplancton), representable por la letras Q y S respectivamente. Una vez que se conocen los flujos de un compartimento se puede hacer el balance de ellos, esto es, su sumatorio:

$$B = \Sigma F$$

Se considerarán flujos positivos los correspondientes a manantiales, y negativos los de los sumideros. Si un balance no cambia con el tiempo se considera que el compartimento se halla en “estado estacionario”:

$$dM/dt = 0. \text{ En consecuencia: } \Sigma Q = \Sigma S$$

Cuando en un compartimento hay varias cajas interconectadas por flujos de intercambio, su conjunto constituirá un “sistema”, donde la materia se mueve de forma cíclica. Si la recirculación es solo dentro del compartimento, entonces se trata de un “sistema cerrado”.

2.- Un ejemplo: el ciclo biogeoquímico del fosfato.- La biogeoquímica se puede aplicar a cualquier compartimento y, de esta forma, considerar únicamente al compartimento oceánico cuando se trata de abordar los ciclos biogeoquímicos en el medio marino. No obstante, la circulación del agua en nuestro planeta es el principal agente de disolución y transporte de compuestos hacia el mar y es conveniente tener en cuenta al ciclo hidrológico global en la hidrosfera. Las cantidades, los flujos y el balance en condiciones estacionarias de este ciclo se recoge en la Fig. 4. Su principal característica es el continuo y rápido (en una escala geológica) movimiento de una caja a otra: el agua permanece en el mar sobre 3400 años mientras que en la atmósfera solo 10 días.

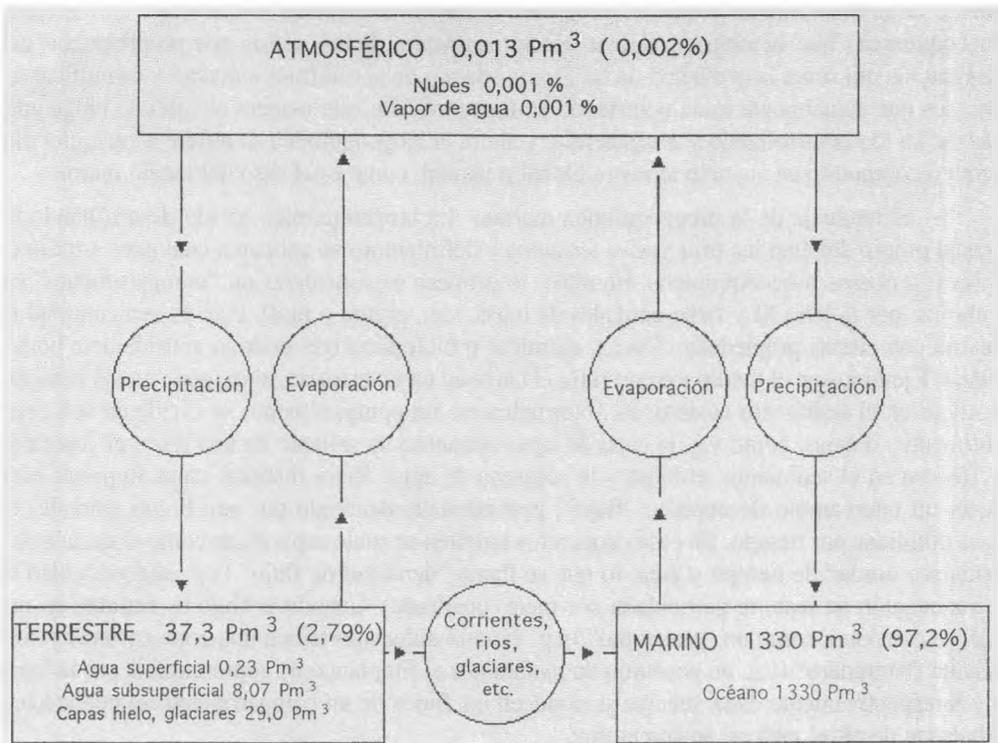


Figura 4.- El ciclo hidrológico en nuestro planeta (P. peta. es  $10^{18}$ ).

Un camino para explicar cómo se abordan los ciclos biogeoquímicos en el mar, es aplicarlo simplificado al fósforo como ejemplo. Este es muy apropiado ya que:

- (a) es un elemento biolimitante: participa en reacciones bioquímicas fundamentales para la vida al estar unido por enlaces éster a ácidos nucleicos; también juega un papel central en la transmisión y control de la energía química por procesos de hidrólisis del ATP.
- (b) tiene una forma predominante pues casi siempre está presente en estado de oxidación (V), lo que simplifica grandemente el cálculo de su balance.

El océano es considerado como un compartimento abierto, esto es, que recibe aportes desde su entorno. No obstante, los flujos entre el mar y la atmósfera son despreciables: la lluvia y la evaporación no transportan fosfatos; no se han encontrado formas naturales gaseosas del fósforo en cantidades significativas; el transporte eólico corresponderá a fósforo particulado que globalmente es muy pequeño; otras fuentes posibles, como las hidrotermales o las aguas subterráneas también se ignoran por bajo valor.

En consecuencia, el fósforo añadido al mar provendrá únicamente de los aportes fluviales. El flujo de los ríos se calcula como producto del caudal por su concentración media de fósforo. De acuerdo con la Tabla I es de  $18,75 \times 10^9$  mol por año (a).

TABLA I.- Caudales de agua ( $10^{10} \text{ m}^3$ ), concentraciones medias de fósforo ( $\mu\text{M}$ ) y sus flujos ( $10^9$  mol) anuales dentro del compartimento oceánico y en sus fronteras.

	caudal	concentración	flujo
aportes fluviales	3,75	0,5	18,75
afloramiento	75	2,5	1875
hundimiento	75	0,1	75

El océano se considera en estado estacionario, luego la entrada y salida de cualquier sustancia disuelta debe estar compensada. Así, la fuente continental de fosfato debe equipararse con el sumidero de fósforo en el sedimento. Es decir, que  $18,75 \times 10^9$  mol  $a^{-1}$  de fosfato son retirados hacia el sedimento como fósforo orgánico biogénico y la composición del océano permanece constante.

Otro aspecto a tener en cuenta es la circulación normal de los océanos que causa un flujo de fósforo entre la capa superficial y la profunda de los océanos, debido a la utilización biológica del fosfato en la zona fótica. Se pueden definir dos cajas: una correspondiente a la capa de mezcla superficial y otra profunda inferior. Entre las dos capas habrá un flujo ascendente causado por afloramiento y otro descendente por hundimiento de agua. En base a dataciones por  $^{14}C$  se ha estimado que el caudal por afloramiento es 20 veces superior al fluvial (Tabla I). Por estacionaridad debe ser igual al caudal por hundimiento de agua (Tabla I). Esta información, junto con las concentraciones medias de fosfato (límite de capas situado entre los 100-200 m de profundidad) en los caudales de agua, permite calcular (Tabla I) el flujo anual por afloramiento en  $1875 \times 10^9$  mol y por hundimiento en  $75 \times 10^9$  mol de fosfato.

Si la concentración de fosfato en la caja superior se mantiene baja es porque la diferencia entre ambos flujos más el fluvial debe ser consumido por el fitoplancton en la fotosíntesis de materia orgánica. El balance nos ofrece el dato del fósforo orgánico particulado (FOP) que será  $1818,75 \times 10^9$  mol  $a^{-1}$  de fosfato. El FOP cae hacia la caja profunda del océano y remineraliza o sedimenta. Como este último flujo es conocido, remineralizarán  $1800 \times 10^9$  mol  $a^{-1}$  de fosfato.

Aunque el método seguido pueda parecer muy simple, permite obtener conclusiones sobre el ciclo del fósforo. El mayor intercambio ocurre entre la capa superficial del océano y la biota oceánica en respuesta a la producción primaria. El 99% del FOP es remineralizado y reciclado y solamente un 1% del biota oceánico se incorpora al sedimento, que contendrá la mayor reserva de fósforo. Finalmente, cada mol de fosfato realizará, por término medio, cien reciclados antes de perderse en el sedimento marino.

Un planteamiento más detallado permite una mejor comprensión de los ciclos biogeoquímicos en el comportamiento oceánico. Ejemplo de ello sería el del nitrógeno expuesto en la Fig. 5. Está planteado con más cajas y un número mayor de procesos (v.g. fijación de nitrógeno gas, desnitrificación, etc.) y, consiguientemente, de flujos. Sin embargo, en ambos modelos se observa la gran importancia de la remineralización y la pequeña sedimentación. Comparando ambos, el estado estacionario para el ciclo biogeoquímico del nitrógeno se mantiene por la desnitrificación; el del fósforo no tiene pérdidas gaseosas desde el océano y su balance estacionario se hace a partir de la sedimentación.

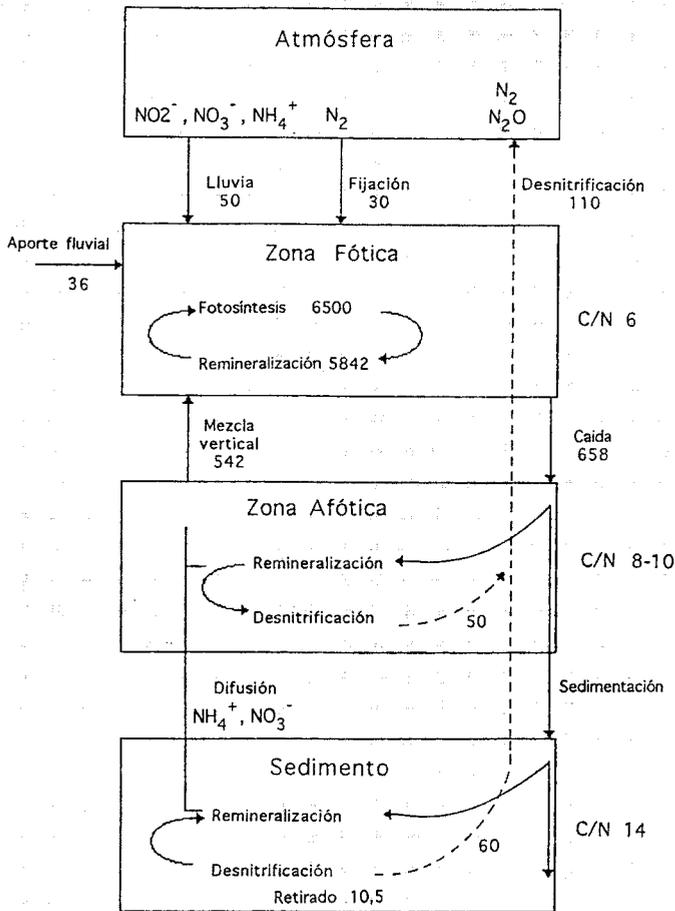


Figura 5.- Balance del ciclo biogeoquímico del nitrógeno en los océanos (valores en  $10^{12}$  g a<sup>-1</sup> de N).

#### 4.- LOS TIEMPOS DE RESIDENCIA EN EL COMPORTAMIENTO OCEÁNICO.

El concepto de "tiempo de residencia" ( $t_r$ ) fue introducido por Barth en 1952. Aplicado a un elemento o compuesto de masa  $M$  en el compartimento oceánico, al cual se incorpora desde una fuente con un flujo  $Q$  o se retira por un sumidero de flujo  $S$ , sería el tiempo medio que dicho elemento o sustancia permanece en el medio marino. Si se considera que el comportamiento oceánico se halla en estado estacionario, el tiempo de residencia viene dado por la expresión:

$$t_r = M/Q = M/S$$

El tiempo de residencia sería, pues, el tiempo que permanece un átomo, ion o molécula en los océanos, es decir, su edad cuando abandona este compartimento. Si no participara en ningún proceso biogeoquímico es, simplemente, transportado físicamente, en cuyo caso se puede utilizar también el término "tiempo de tránsito".

Sobre la base de datos isotópicos se ha calculado un tiempo de residencia medio de 3400 para el agua del compartimento oceánico. Este es menor, 1800 años, si se considera únicamente la capa de 0-200 m de profundidad.

Debido a que el flujo saliente se presenta como proporcional a la masa ( $S = kM$ , donde  $k$  es una constante de primer orden), hay una correlación inversa entre el tiempo de residencia y el flujo hacia el sumidero. Esto supone una medida de la reactividad química de un constituyente del agua marina. Desafortunadamente, los tiempos de residencia no revelan el mecanismo mediante el cual un elemento es separado del agua marina. Para los tiempos de residencia mayores de un millón de años es útil invocar al "modelo de equilibrio", el cual trata solamente de la proporción de cambio entre el océano y sus sedimentos. A este respecto, cuando Barth introdujo  $t_r$ , lo hizo para los elementos que participan en los ciclos sedimentarios mayores, de forma que hacía referencia al tiempo que permanece una sustancia en los océanos antes de ser retirada al sedimento. La otra vía es calcular los  $t_r$  a base de los vertidos fluviales. En el siglo XVIII Halley sugirió que la edad del océano se podía estimar a partir de la proporción de sal transportada por los ríos. Cuando Joly lo hizo en 1899 obtuvo 90 millones de años. Esta edad es muy próxima a la del tiempo de residencia calculado actualmente para el sodio. Los resultados de los  $t_r$  (Tabla II) que se obtienen por los dos métodos son bastante parecidos sobre todo si se tiene en cuenta la sencillez de los modelos y la complejidad del ciclo hidrológico. Los valores comprenden un lapso de tiempo desde  $2,6 \times 10^6$  años (Na) hasta 100 años (Al) y se encuentran indicados en la Fig. 6.

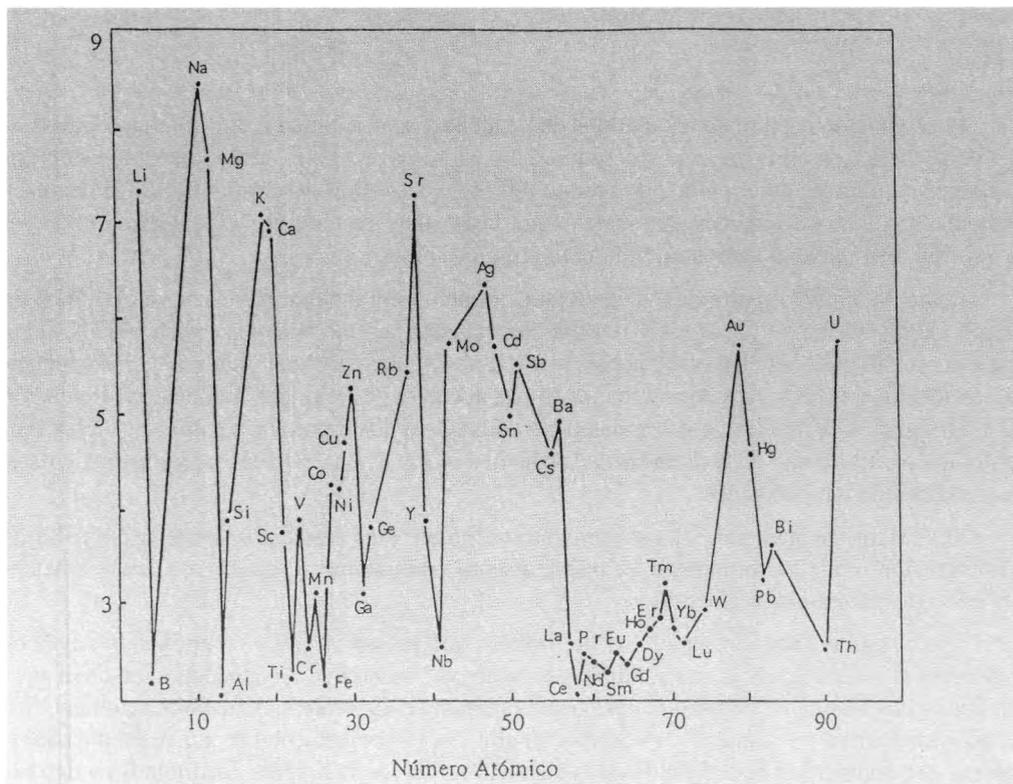


Figura 6.- Tiempos de residencia en años frente al número atómico.

TABLA II.- Concentraciones en agua fluvial y marina y tiempos de residencia en el océano de sus componentes mayoritarios.

	Concentración mar (ppm)	Concentración río (ppm)	Tiempo de residencia (10 <sup>6</sup> años)
Sodio	10,76	5,15	75
Magnesio	1294	3,35	14
Calcio	412	13,4	1,1
Potasio	399	1,3	11
Estroncio	7,9	0,03	12
Cloro	19,35	5,75	120
Sulfato	2712	8,25	12
Bicarbonato	145	52	0,1
Bromo	67	0,02	100
Silicio	2,9	10,4	0,02
Boro	4,6	0,01	10
Fluor	1,3	0,1	0,5

Los elementos con mayores tiempos de residencia se caracterizan por la falta de reactividad de sus iones en el medio acuoso marino. Una participación en las reacciones biogeoquímicas, v.g. bioquímicas en el plancton o geoquímicas de adsorción-desorción, hace que decrezca dicho tiempo. Para los cationes, su retención por las arcillas aumenta con el diámetro iónico por lo que el  $t_r$  disminuye al aumentar el número atómico (Fig. 6).

Los  $t_r$  de la mayor parte de los elementos químicos son mucho mayores que el tiempo de mezcla de los océanos (500 años) y por ello se encontrarán uniformemente distribuidos. Esto, que es correcto para los elementos conservativos, no se puede afirmar para los demás elementos, reciclados y traza, cuyas concentraciones varían con la profundidad. También la circulación de los océanos y la mezcla de sus aguas tiene consecuencias importantes sobre sus ciclos biogeoquímicos. El tiempo de mezcla para el Atlántico Norte es de 250 años mientras que para el Pacífico excede los 1000 años.

Si se sigue manteniendo el agrupamiento hecho para los elementos según sus perfiles de concentración frente a profundidad, se puede discutir conjuntamente las diferencias y semejanzas entre sus tiempos de residencia.

Los constituyentes conservativos del océano que presentan altos tiempos de residencia, superiores al millón de años, son solubles y escasamente reactivos. Su concentración en el agua marina es prácticamente constante, por lo que también se denominan elementos acumulativos. Al no participar en los procesos biológicos, su eliminación del mar ocurre por reacciones inorgánicas que compensan el vertido de estos elementos a través de los ríos. La Tabla II recoge sus concentraciones en agua dulce y marina y sus tiempos de residencia, que oscilan entre 120 Ma para Cl y 0,1 Ma para el bicarbonato.

Entre ellos, de acuerdo con Broecker, se pueden hacer dos grupos. Uno de ellos formado por elementos controlados tectónicamente, como el Cl. Este se originó por una pérdida de gases desde el interior de la Tierra y que se elimina por la formación de depósitos de evaporitas. El 75% del flujo actual de Cl en los ríos es debido a la descomposición de viejas evaporitas y al reciclado de sales marinas via atmosférica. Mg y K también formarían parte de este grupo y sus cationes son retirados al entrar en contacto el agua marina con los fluidos calientes de las fuentes hidrotermales. También el transporte y la sedimentación de materia arcillosa en suspensión transportada fluvialmente, puede retirar a estos elementos según indica el hecho de que la mayor parte de las arcillas de los fondos oceánicos contengan altas concentraciones de Na, K y Mg.

En el otro grupo estarían Ca y Na que son retirados por intercambio iónico en los estuarios o, en el caso del Ca, precipitado como carbonato. Ca es el catión más abundante en el agua de los ríos ( $12 \times 10^{12}$  mol a<sup>-1</sup>). Se libera cuando las arcillas llegan al mar, y en las fuentes hidrotermales ( $3 \times 10^{12}$  mol a<sup>-1</sup>). Su participación en procesos biológicos como la formación de conchas, sería la principal razón de su relativamente bajo tiempo de residencia dentro de los elementos conservativos. El sulfato aportado por los ríos también se puede retirar via biológica: en el proceso de sulfato-reducción, quedando retenido en el sedimento como sulfuro (pirita); o por via geoquímica: intercambio iónico en los sistemas hidrotermales o en la formación de evaporitas.

Los elementos de perfil reciclado suelen presentar tiempos de residencia inferiores al millón de años que, normalmente, se miden en miles de años (v.g. Mn, Co, Cu, Mn y Zn, con 7, 18, 65 y 180 mil años respectivamente). Es el resultado de su característica común de participar directamente en los ciclos biológicos.

Las peculiaridades de este ciclo ya se han comentado con detalle al referirse al fósforo. Si ahora calculamos su tiempo de residencia sobre la base de los datos citados anteriormente, se obtiene un valor de 140000 años (a partir del flujo fuente o sumidero y su contenido en los océanos:  $7,93 \times 10^{16}$  g). Un periodo menor, 50000 años, se obtiene al considerar que cada dianión fosfato permanece 100 ciclos en el océano antes de pasar al sedimento y que el tiempo de mezcla del agua oceánica es de 500 años. Para comprender esta diferencia hay que tener en cuenta la gran simplificación que supuso su balance, que se hizo para mostrar los principios básicos del balance biogeoquímico. Cálculos más finos realizados recientemente proporcionaron un  $t_r$  de 47270 años, esto es, un reciclado rápido dentro del océano. El interés del conocimiento de los tiempos de residencia se observa cuando se compara este dato con otros tiempos de residencia del fósforo: 53 h en la atmósfera; 48 días en el biota marino; 2,6 años en la capa superficial de océano; y 1400 años en la profunda.

Algunos elementos presentan tiempos de residencia inferiores a mil años (Be, Al, Cr, Fe, Nb y Th), siendo del orden del tiempo de mezcla para los océanos. Por esta razón no pueden ser mezclados uniformemente en los océanos y su distribución es reflejo de la situación geográfica de las fuentes o de la mezcla de la columna de agua. Ejemplo de ello es la mayor presencia de Al en aguas superficiales del Océano Atlántico en comparación con el Pacífico. Está causado por un mayor aporte fluvial relativo al tamaño de los respectivos océanos y al transporte eólico desde el desierto de Sahara.

Dichos elementos de corta residencia pueden llegar al océano como materia particulada (arcillas, feldspatos, etc) resultado de la actividad volcánica y alcanzan rápidamente los sedimentos. El proceso de "scavenging" es una vía extremadamente eficiente para retirar elementos traza puesto que la vida media de una partícula en la columna de agua es solo 7,5 años. Los tiempos de residencia de estos elementos son superiores a ese periodo (Al con 100 años) pues los

procesos de adsorción-desorción son un equilibrio. Serán los elementos más reactivos de los componentes del agua marina.

A lo largo de este Tema se han ido comentando diferentes razones para permitir comprender los ciclos biogeoquímicos en el compartimento oceánico. Un resultado de su cálculo han sido los tiempos de residencia para los elementos químicos, lo que nos proporcionan una información útil sobre el rol de sus compuestos e iones constituyentes de la sal. Diversos investigadores han buscado un nexo de unión final entre los diferentes tiempos de residencia mostrados en la Fig. 6 y sus concentraciones en disolución. Recientemente Whifield y sus colaboradores han propuesto una ecuación semi-empírica para ello:

$$\log(t_r) = 2,6 \log(C_m/C_f) + aH + b$$

donde  $t_r$  es el tiempo de residencia;  $C_m$  y  $C_f$  son las concentraciones medias de un elemento en agua marina y fluvial;  $H$  es su energía de hidratación;  $a$  (0,00452) y  $b$  (-0,6) son parámetros de ajuste.

## **BIBLIOGRAFÍA.-**

- Bearman, G. (1989). Ocean circulation. The Open University/Pergam.
- Bearmen, G. (1989). Ocean chemistry and deep-sea sediments. The Open University/Pergam.
- Broecker, W.S. (1971). A kinetic model for the chemical composition of the sea water. *Quaternary Research*, 1: 188-207.
- Broecker, W.S. and T.H. Peng (1982). Tracers in the sea. Lamont-Doherty Geol. Observatory.
- Degens, E.T. (1989). Perspectives in biogeochemistry. Springer Verlag.
- Garrison, T. (1993). Oceanography; an invitation to marine science. Wadsworth.
- Harvey, J.G. (1982). Atmosphere and ocean. Our fluid environments. Artemis.
- Mackenzie, F.T. and R.M. Garrels (1996). Chemical mass balance between rivers and oceans. *American Journal of Science*, 264: 507-525.
- Martín C. González, A. y J.D. Pérez (1975). Scientific American, Selecciones (1975). Oceanografía. H.Blume Ediciones.
- Millero, F.J. and M.L. Sohn (1992). Chemical oceanography. CRC Press.
- Prego, R. (1997). La biogeoquímica marina; una nueva visión de los océanos. En actas del VII Seminario de Química Marina, 13-27 Serv. Publicaciones de la Universidad de Cádiz. Cádiz.
- Redfield, A.C. (1958). The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist*, 46: 205-221.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum and R.A. Richard (1963). The influence of organisms on the composition of sea water. En: The sea, 26-77. Hill, M.H. (Ed.). Interscience Publishers.
- Riley, J.P. (1989). Chemical oceanography. Academic Press.
- Schlesinger, W.H. (1982). Biogeochemistry: an analysis of global change. Academic Press.
- Sillen, L.G. (1967). The ocean as a chemical system. *Science Nature*, 156: 1189-1197.

## **TEMA VI: PROCESOS Y MINERALES MARINOS**

JUAN C. ALONSO SANTOS Y VICTOR DÍAZ DEL RÍO ESPAÑOL



## TEMA VI.- PROCESOS Y MINERALES MARINOS

JUAN C. ALONSO SANTOS Y VÍCTOR DÍAZ DEL RÍO ESPAÑOL

*Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Málaga.*

### 1.- MINERALES MARINOS.

El estudio de los minerales diagenéticos o autógenos, frente al de los minerales alotígenos o detríticos, proporciona una valiosa información sobre las reacciones y procesos biológicos, físicos, químicos y geológicos que han existido en el área donde se localizan. Los datos que ofrece el estudio de las sucesivas capas que constituyen los nódulos polimetálicos, el de los núcleos de la barita, de las ceolitas, etc., son tremendamente importantes para poder interpretar las condiciones en las que se ha formado el depósito mineral. Nos informan no sólo de la evolución geológica del entorno sino también de las condiciones que concurren para la precipitación inicial de metales. Tal es el caso de los depósitos de óxidos de hierro que se encuentran en los sedimentos abisales recientes de muchas áreas oceánicas.

Existe una gran variedad de especies minerales autígenas en los sedimentos de las profundidades oceánicas, con cuatro grandes grupos relativamente abundantes: barita, ceolitas, óxidos de hierro y nódulos polimetálicos. Debido a su importancia, los nódulos polimetálicos tendrán un tratamiento más detallado.

### 2.- BARITA MARINA.

La barita ( $\text{BaSO}_4$ ) es el mineral de bario más abundante en la corteza terrestre. Se presenta en forma de sulfato en yacimientos de carácter filoniano, siendo sus asociaciones más frecuentes con el cuarzo y la calcita. También se presenta en calizas y areniscas y es importante en algunas concreciones, pero es raro como mineral constituyente de las rocas en sentido estricto. En los fondos marinos se ha encontrado asociado a carbonatos y silicatos biogénicos. Se puede presentar en forma de nódulos aunque la forma más común es la microcristalina. La barita representa un 1% del peso del sedimento, aunque a veces puede llegar hasta un 10%. Debemos distinguir entre los depósitos sedimentarios de barita y los nódulos de barita. Los sedimentos pro-

fundos del Océano Pacífico son ricos en barita, siendo las Costas de California, Ceilán y Este de la India, donde se dan mayores concentraciones de nódulos de barita.

Habitualmente la barita tiene un alto grado de pureza, siendo excepcionales las ocasiones en las que contenga inclusiones heterogéneas o que forme disoluciones sólidas, como en el caso de algunos cristales en los que se ha encontrado hasta el 3% de estroncio (Church, 1970). El calcio y el potasio apenas alcanzan una concentración del 0.1% aparte de algunas concentraciones altas y poco frecuentes que se deben a la presencia de impurezas de feldespato. La concentración de fosfato es mayor en la barita perteneciente a los sedimentos muy profundos que en aquellos otros cercanos a los continentes, hecho que se utiliza para establecer un criterio diferenciador. Hay que destacar que la barita que se encuentra en cuencas más profundas presentan una concentración de Th y U del orden de 35 y 2.5 ppm respectivamente, sensiblemente mayor que la barita de zonas menos profundas. Ocasionalmente la barita presenta una mezcla de metales pesados, en cantidades totales muy variables, entre las 10 y las 300 ppm (Church, 1970).

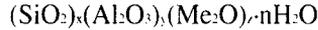
Existen varios modelos para explicar el exceso del catión bario que origina la precipitación de la barita marina. Según Chow y Goldberg (1960) existe una concentración biológica del catión, el cual se desprende durante el proceso de descomposición orgánica. Este desprendimiento origina un gradiente de concentración de  $Ba^{2+}$  en la columna de agua, con mayores concentraciones a mayores profundidades. Por otra parte, parece lógico pensar en un origen hidrotermal para la deposición de barita contenida en los nódulos, suponiéndose que las aguas ricas en sulfatos reaccionen con disoluciones magmáticas enriquecidas en bario. Según Arrhenius y Bonatti (1965) la alta concentración en mineral de bario de los sedimentos de la cuenca del Pacífico Sur, tiene su origen en la reacción de los aniones sulfato con el bario procedentes de los materiales magmáticos que son extruídos a lo largo de las dorsales. No obstante existen diferencias notables entre unos depósitos y otros; precisamente Goldberg *et al* (1960) llegaron a la conclusión de que por su bajo contenido en Th y en U, la barita procedente de la costa californiana, no tiene un origen autigénico marino sino continental, a la vez que se puso de manifiesto que no se habían formado “in situ”, sino que habían pasado al mar desde su lugar de procedencia originaria más cercana a la costa.

Church (1970) puso de manifiesto la existencia de procesos biológicos en el mecanismo de formación de barita. Según dicho autor, existen organismos que extraen el catión  $Ba^{2+}$  del mar y lo acumulan en sedimentos ricos en materia orgánica, de los que se libera por descomposición posterior. Esto explica la diferente concentración del catión bario en distintas áreas oceánicas. Los sedimentos más ricos en barita son aquellos a los que se les atribuye un origen volcánico (5% al 10%) frente a aquellos de origen orgánico (1% al 5%).

### 3.- CEOLITAS.

Las ceolitas (más correctamente que zeolitas, como también se denominan) son estructuras hidratadas de aluminosilicatos alcalinos y alcalinotérreos que en general se presentan como minerales secundarios en las cavidades de las rocas ígneas subsilíceas, especialmente basaltos. La gama de minerales que se engloban dentro de la denominación general de ceolitas, es muy amplia: analcima, heulandita, estilbita, chabacita, natrolita, thamsonita y escolecita entre otros. Las diferencias que existen entre unos y otros residen en su distinta composición química y en su sistema de cristalización. Se caracterizan por presentar deshidratación reversible, fenómenos

de intercambio iónico, así como fenómenos de adsorción. por lo que se utilizan como tamiz molecular y como catalizadores. Una fórmula empírica para las zeolitas puede ser:



en donde Me representa a un metal alcalino (normalmente Na y K), o alcalinotérreo (principalmente Ca, Mg, Ba y Sr).

Aunque en baja concentración, las zeolitas son constituyentes ordinarios de los sedimentos marinos de los fondos profundos. Su mayor abundancia se alcanza en las arcillas pardas que caracterizan a la mayoría de los fondos del Pacífico que se encuentran por debajo de la profundidad de compensación del carbonato. También se presentan en áreas de influencia volcánica. En los océanos Índico y Atlántico, particularmente en este último, son menos abundantes que en el Pacífico (Turekian, 1965).

Su estructura característica consiste en tetraedros de  $\text{SiO}_4$ - $\text{AlO}_4$  unidos entre sí por átomos de oxígeno, formando canales y cavidades uniformes, estando su diámetro comprendido entre 4 y 10 Å (Breck, 1974). En las cavidades se acomodan importantes cantidades de agua y el desequilibrio de las cargas eléctricas de los tetraedros  $\text{AlO}_4$  se compensa principalmente por la existencia de cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ . El agua alojada en las cavidades puede eliminarse con facilidad bajo la acción conjunta de la temperatura y el vacío, y ser posteriormente reabsorbida con facilidad. Tienen en general una alta capacidad de cambio catiónico, sustituyendo sus cationes originales por otros, como  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  del agua del mar. Dos de las formas minerales más frecuentes de las zeolitas formadas en los fondos marinos son la clinoptilolita y la filipsita. Son hidrosilicatos diagenéticos abundantes en los sedimentos profundos.

La clinoptilolita constituye alrededor del 2% de los sedimentos profundos, cristaliza en el sistema monoclinico, y aunque se da en los tres principales océanos, es la zeolita más común del Atlántico (Peterson *et al.*, 1970). En el Pacífico ecuatorial se encuentra asociada a zonas de fractura con materiales de naturaleza volcánica, siendo menos evidente su génesis volcánica en la parte del Atlántico occidental, donde llega a representar el 70% de la capa de fangos de edad cretácica. Se presenta asociada a diversas formas minerales e incluso a sedimentos ricos en radiolarios. Existen depósitos mixtos de filipsita y clinoptilolita en determinadas zonas ecuatoriales del Pacífico y cuando esto ocurre se produce una dominancia de la filipsita sobre la clinoptilolita. Se ha señalado el hecho de que en sedimentos antiguos, la clinoptilolita se encuentra en mayor proporción que la filipsita, existiendo otro mineral de la familia de las zeolitas, la analcima ( $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), cuya presencia se hace más importante con el aumento de la edad geológica (Kastner, 1981).

La filipsita constituye alrededor del 1.5% de los fondos sedimentarios submarinos más profundos. Está constituida por cristales cuyo tamaño oscila entre 10 y 120  $\mu$ . Excepcional es el caso de algunos en forma de cruz, que alcanzan hasta 5 mm de largo (Steinfick, 1962). Son de color ligeramente amarillento y cuando se tornan más parduzcos, se debe a la existencia de óxidos de hierro. La filipsita es estable a pH comprendido entre 7 y 10; por debajo de estos valores se transforma en feldespato. El índice de refracción es de 1.48 y es dependiente del contenido en sílice y de los cationes intercambiados (Sheppard *et al.*, 1970). En la Tabla I se presenta la composición química detallada de la filipsita, incluyéndose los metales intercambiados, como magnesio y bario (Sheppard *et al.*, 1970).

TABLA I.- Composición media de la filipsita en sedimentos marinos.

SiO <sub>2</sub>	54.00%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.71%
MgO	0.49%
CaO	1.29%
BaO	0.24%
Na <sub>2</sub> O	3.83%
K <sub>2</sub> O	6.77%
H <sub>2</sub> O	15.58%

La filipsita representa con frecuencia más del 50% del total de los sedimentos (Bonatti, 1963), excluidos los carbonatos, en regiones de sedimentación lenta y alejadas de la costa, siendo escasa su concentración en regiones ecuatoriales. De todos modos, su concentración es irregular aún dentro de las zonas de abundancia, con áreas de alta concentración lindantes con otras de concentración escasa. Frecuentemente aparecen asociadas a óxidos de hierro y de manganeso, así como a arcillas rojas. Menor es su frecuencia en fangos silíceos y en depósitos calcáreos aunque hay numerosas excepciones. En general es abundante en el sureste del Pacífico y menos abundante en el Atlántico.

La génesis de la filipsita está vinculada a los depósitos volcánicos de los fondos oceánicos (Bernat *et al*, 1969). Según Bonatti (1963), puede proceder de la transformación de la palagonita ("mineraloide"<sup>(1)</sup>) producto de la alteración del vidrio basáltico fragmentado) con el concurso del agua del mar, mientras que Arrhenius (1963) comprobó que el flujo de aluminio por lo océanos es del mismo orden de magnitud que el de acumulación de las ceolitas en los sedimentos, pudiéndose suponer que la filipsita se sintetiza en el mar a partir de compuestos de aluminio, de manera análoga a lo que se hace en el laboratorio (ceolitas sintéticas). La fuente silícea necesaria para tal síntesis puede provenir de esqueletos de organismos, lo que fuerza una connotación biológica en el origen de la filipsita. Una vez formada crece dentro del sedimento, aunque tiene un ritmo de acumulación menor respecto al resto de los sedimentos. Otras ceolitas de menor importancia cuantitativa en los sedimentos de los fondos marinos son la analcima, heulandita, mordenita, harmotoma, chabacita, erionita, gmelinita, laumontita, thomsonita y natrolita.

<sup>(1)</sup>"Mineraloide": Son unos componentes de las rocas, similares a los minerales, cuya composición química no está bien definida, ni tampoco sus propiedades físicas. El más frecuente es el vidrio volcánico.

#### 4.- ÓXIDOS DE HIERRO.

Los óxidos de hierro son constituyentes importantes de los sedimentos de lenta acumulación en los fondos marinos profundos. Aparecen como agregados rojizos escasamente cristalinos, sobre arcillas y otros minerales, así como pequeños glóbulos esparcidos entre los sedimentos (Riley y Chester, 1971). La akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) es la forma mineralógica más común en la que el hierro precipita a partir de disoluciones salinas cloruradas tales como el

agua del mar (Murray, 1978), aunque algunos autores (Riley y Chester, 1971) la identifican como goetita ( $\alpha$ -FeOOH). La causa de la confusión radica en el hecho de que la akaganeita se convierte en goetita (que es más estable termodinámicamente) y es en esta forma como se encuentra en los sedimentos. En el agua del mar el hierro está presente como Fe(OH)<sub>3</sub> coloidal y puede depositarse a partir de esta especie sobre otros óxidos ya existentes en los sedimentos (Fig. 1).

Las asociaciones cristalinas tienen forma aproximadamente esférica, con diámetro variable (1 a 40  $\mu$ ), opacas o translúcidas de color amarillento/parduzco. También aparecen asociadas a vidrios volcánicos y ceolitas, así como mezcladas con cantidades variables de fangos calcáreos o silíceos. En los nódulos polimetálicos (de manganeso) aparecen importantes cantidades de óxidos de hierro, así como en los sedimentos y flancos de las crestas de las dorsales oceánicas que presentan un crecimiento activo, los cuales contienen casi un 14% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y más del 70% de CaCO<sub>3</sub> (El Wakeel y Riley, 1961). Se admite que estos óxidos aparecen asociados a la generación de nuevos fondos oceánicos. En condiciones oxidantes la hematita es la forma más estable, mientras que en condiciones reductoras y alto pH, la forma estable es la magnetita.

TABLA II.- Contenido en metales pesados de los sedimentos del Pacífico oriental, ricos en óxidos de hierro.

Fe(%)	Mn(%)	Ni(ppm)	Co(ppm)	Cu(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	
18.0	6.0	430	100	730	150	380	(1)
17.5	4.5	535	83	915	145	360	(2)
5.0	0.5	210	100	325	70	-	(3)

(1) Sedimentos en crestas de dorsales, libres de carbonato.  
 (2) Sedimentos basálticos libres de carbonato.  
 (3) Promedio de arcillas pelágicas.

Los sedimentos ferruginosos que estamos estudiando tienen como característica común el llevar a cabo una adsorción de otros metales pesados, debido al enorme entorno oxidante. Así, el Mn se acumula más rápidamente en sedimentos ricos en óxido de hierro que en los que no lo son. Igualmente, el Pb aparece en estos sedimentos en cantidades que no son explicables por su concentración en el agua de mar. En la Tabla III (Cronnan, 1972) se presentan las concentraciones medias de diversos elementos, en sedimentos de los Océanos Pacífico, Índico y Atlántico. Se aprecian variaciones notables en los contenidos porcentuales de Fe y Al entre el Atlántico y el Pacífico debido a la entrada de sedimentos terrestres. Otros elementos que se encuentran enriquecidos en los óxidos con respecto al normal contenido en los océanos son B, Cd, V, Hg, U, Tl y Zn (Horowitz, 1970).

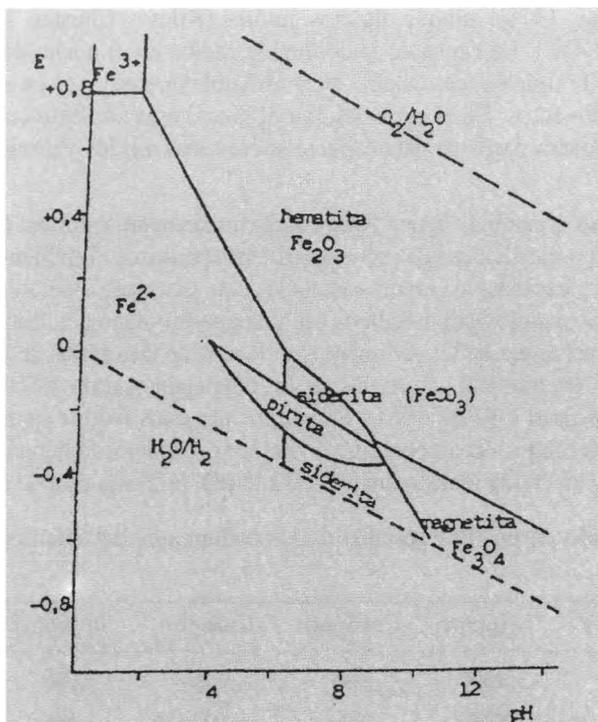


Figura 1.- Distribución de óxidos de hierro en sedimentos.

TABLA III.- Concentración promedio de varios elementos en los sedimentos ferruginosos de tres océanos.

	Pacífico Este	Océano Indico	Atlántico Norte
Al(%)	0.64	--	5.8
Pb(ppm)	120	70	50
Ag(ppm)	3.75	0.75	0.10
Tl(ppm)	10.8	1.9	2.4
Zn(ppm)	205	125	75
As(ppm)	145	--	175
Fe(%)	18.8	--	8.0
Mn(%)	6.0	--	0.4

Existen varias teorías para justificar el origen de los sedimentos ferruginosos:

- 1) Origen hidrotermal, habiendo precipitado a partir de disoluciones acuosas del magma (Brostrom y Peterson, 1966).
- 2) Corliss (1970) y Bertine (1972), han propuesto que la disolución conteniendo el metal precipitante, puede proceder de la lixiviación de basaltos de reciente formación.
- 3) Se postula también un origen orgánico, habiéndose encontrado estructuras en las que ha sido posible observar una intervención bacteriana (Von der Borch *et al*, 1971).

## 5.- CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS.

La caracterización de los sedimentos puede hacerse a través de los llamados indicadores moleculares o biomarcadores, mediante su interpretación geo-organoquímica. Estos indicadores moleculares son carbohidratos, celulosa (polisacárido) y quitina (mucopolisacárido), aminoácidos, urea y pigmentos que están normalmente asociados a la bioquímica de organismos o provienen de los aportes terrígenos, que se han conservado sin alteración en los sedimentos, y que permiten reconocer las especies y organismos de los que proceden. Los lípidos son particularmente eficaces para estos fines por presentarse en las partes más resistentes de los organismos, sufriendo una menor alteración (Fig. 2) (Albaigés y Grimalt, 1986).

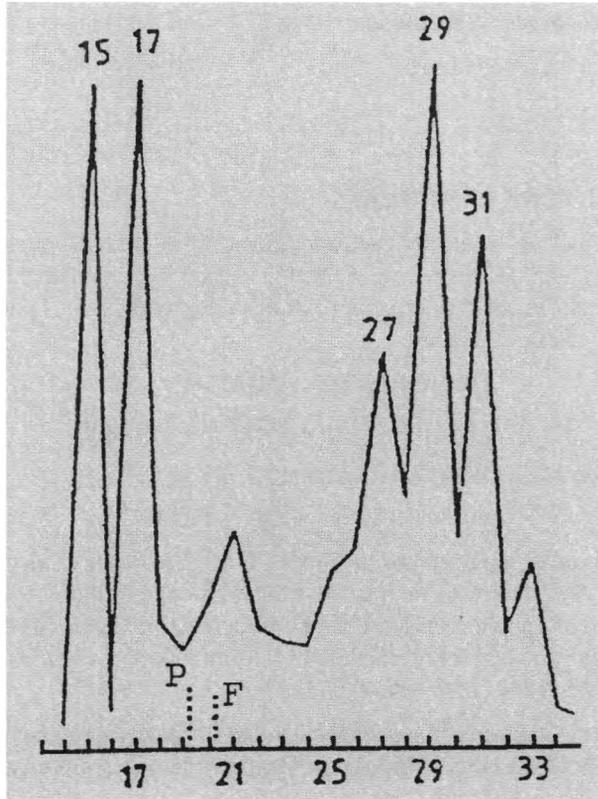


Figura 2 – Distribución de alcanos en sedimentos.

Los sedimentos con abundancia de n-alcanos de número impar de carbonos entre  $C_{15}$  y  $C_{17}$  indican la presencia de algas, mientras que entre  $C_{25}$  y  $C_{29}$  señalan la presencia de plantas superiores. En ambos casos se trata de zonas marinas con aportes continentales. Si predominan  $C_{16}$  y  $C_{18}$  se trata de sedimentos con aportación bacteriana y si no aparece predominio claro de ninguna cadena carbonada, puede sugerirse la influencia de alguna contaminación antropogénica petrolífera.

La mayor parte del carbono de nuestro planeta está en forma de carbonatos (forma oxidada), encontrándose en mucha menor cantidad en la forma reducida que constituye la materia

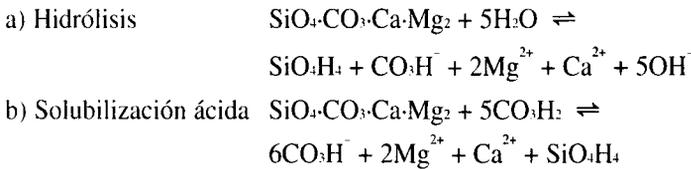
orgánica. En la Tabla IV se presentan las diversas formas y cantidades de carbono existentes y su participación en diversos ciclos.

TABLA IV.- Cantidades de carbono y participación en diversos ciclos.

Cantidad total de carbonatos	$39 \times 10^{12}$ Tn C
Cantidad total de materia orgánica	$1.1 \times 10^{12}$ Tn C
Generación anual por fotosíntesis marina	$4.3 \times 10^{10}$ Tn C
Generación anual por fotosíntesis terrestre	$5.7 \times 10^{10}$ Tn C
Sedimentación anual desde zona eufótica	$7 \text{ gC/m}^2 \cdot \text{año}$
Productividad anual en zona eufótica	$100 \text{ gC/m}^2 \cdot \text{año}$
Reciclado fitoplancton	90-96%

## 6.- METEORIZACIÓN DE LAS ROCAS.

La causa principal de la meteorización química de las rocas terrestres se produce por acción combinada del agua de lluvia y del  $\text{CO}_2$  atmosférico. De una manera simplista podemos considerar por separado la acción del agua (hidrólisis de las rocas) y la acción del ácido, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En ambos casos aparecen disueltos los iones  $\text{CO}_3 \cdot \text{H}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , además de sílice disuelta y particulada, que llegan a través de los ríos al mar. La composición de las aguas de los ríos es muy variada según el tipo de roca sobre la que ha actuado la lluvia. Si son areniscas o pizarras, el porcentaje de sólidos disueltos puede ser escaso: 0.006%. Si se trata de rocas calcáreas, el porcentaje se eleva considerablemente: 0.03%.

Esta parte de materia particulada que en cantidades considerables llega a los océanos, está contrarrestada por los procesos de eliminación y sedimentación de minerales, manteniéndose constante la composición y concentración del agua de los mares; alrededor de un 3.5% de sales disueltas. En ciertos mares interiores o lagos en donde la evaporación es superior al aporte fluvial, la salinidad llega a cifras muy altas, como es el caso del Mar Muerto, con casi 23% de sólidos disueltos, del Gran Lago Salado de Utah con 23%, el Lago Elton (Rusia) con 27% e incluso en ciertas zonas del Mediterráneo en donde se llega a más del 3.8% (Mar Menor 4.2%).

## 7.- CICLOS GLACIARES.

Los últimos ocho periodos glaciares se han registrado a razón de uno cada 100000 años. Se atribuyen a variaciones en la excentricidad de la órbita terrestre, así como a las modificaciones de la inclinación y orientación del eje de rotación de la Tierra (Broecker y Denton, 1990). En estos periodos glaciares, las capas de hielo que llegan a alcanzar espesores de varios kilómetros, acumulados durante

decenas de años, dejan notables huellas en la superficie de la Tierra. La propia carga, de tan ingente cantidad de hielo, sobre los continentes produce un hundimiento progresivo de la corteza terrestre.

La historia completa de las glaciaciones se ha deducido, en parte, del estudio del fondo de los océanos, analizando la composición en isótopos del oxígeno de las conchas de los foraminíferos. La proporción de isótopos  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  guarda una estrecha relación con la proporción de agua en el hielo y en el mar. Las moléculas de agua con  $^{18}\text{O}$  se concentran en el mar por su menor facilidad de evaporación, mientras que las de  $^{16}\text{O}$  pasan a la atmósfera y en su condensación en forma de nieve, constituyen los glaciares. El carbonato cálcico de las conchas de los foraminíferos contiene los isótopos del oxígeno según la relación en que se encuentran en el agua en la que se han precipitado. Los periodos glaciares se caracterizan por una abundancia de agua sólida, que determina una menor cantidad de agua oceánica y mayor concentración de  $^{18}\text{O}$  en ellas. Esta concentración, en función del periodo glacial, queda registrada en las conchas de los foraminíferos, con lo cual se puede determinar su antigüedad.

## 8.- DORSALES Y FUENTES TERMALES.

Como se verá más adelante, la teoría de la tectónica global (movimiento relativo de las placas litosféricas) justifica la existencia de las dorsales de los fondos oceánicos, en donde aparecen surgencias de agua caliente, llamadas fuentes termales, algunas de las cuales llegan a alcanzar temperaturas próximas a los  $350^{\circ}\text{C}$ . En estos lugares no se produce ebullición debido a las altas presiones existentes. Estas fuentes aparecen en gran número y desempeñan un importante papel en tres tipos de fenómenos (Edmond y Von Damm, 1983):

- a) Debido al enriquecimiento en sales minerales y a su elevada temperatura, las aguas de las fuentes termales presentan un excelente campo de cultivo de determinados organismos vivos, como pueden ser bacterias, bivalvos y gusanos.
- b) Las reacciones hidrotermales que en ellas se producen, generan sedimentos especialmente ricos en metales pesados.
- c) La composición salina actual, que se ha mantenido constante en los últimos 2500 millones de años por las aportaciones de las fuentes termales, además de por las fluviales.

Cuando el magma fundido asciende por las fracturas existentes en la corteza oceánica bajo las dorsales, se enfría rápidamente, descendiendo su temperatura desde unos  $1200^{\circ}\text{C}$  hasta casi  $500^{\circ}\text{C}$ , originando, en consecuencia, una corteza con grietas por donde penetra el agua bajo el efecto de la presión hidrostática, que reacciona con las rocas basálticas y origina solubilización e hidrólisis. La expulsión súbita de estas aguas, tras recorrer largas distancias en el interior de la corteza oceánica (parte superior de la litosfera), constituyen las fuentes termales que tienen como característica más sobresaliente, el poseer una elevada concentración sulfhídrica, lo que determina la existencia de dos fenómenos:

- a) Proliferación de bacterias oxidantes de  $\text{S}^{2-}$ , que lo transforman en  $\text{SO}_4^{2-}$ . La energía necesaria para este proceso no es lumínica como en el caso de la fotosíntesis, sino que procede de la desintegración radiactiva de isótopos de U, Th y K, presentes en el magma. El oxígeno necesario es el disuelto en el agua, de origen fotosintético.
- b) Los iones  $\text{S}^{2-}$  precipitan cationes pesados, originando sedimentos ricos en sulfuros metálicos. Cuando la concentración sulfhídrica es suficientemente grande se desprende en forma de nube negra que constituyen las chimeneas o fumarolas.

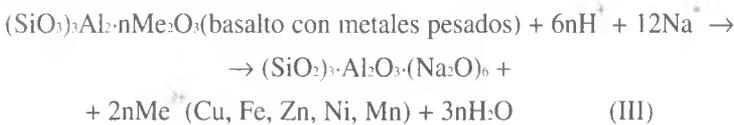
La existencia de  $S^{2-}$  se justifica mediante la reducción que sufren los sulfatos por parte de compuestos ferrosos, mediante la siguiente reacción:



Las reacciones hidrotermales que estamos comentando y que tienen lugar en las dorsales oceánicas, son de muy diversa naturaleza. En ellas, las rocas volcánicas constituyentes de la corteza oceánica (basaltos) desempeñan un papel fundamental. Los silicatos de aluminio conteniendo metales pesados (Cu, Fe, Mn y Zn) les presta el característico color negro. Las rocas volcánicas terrestres, en gran medida, son también silicatos de aluminio escasos en metales pesados, por lo que son de color claro a diferencia de los basaltos.



En un medio especialmente ácido se produce la descomposición de los basaltos conteniendo metales pesados, lo que puede representarse por medio de la siguiente reacción:



La existencia en las chimeneas (fumarolas submarinas, formadas en las zonas de fractura) de desprendimiento de sulfhídrico junto con metales pesados, origina la citada nube negra, constituida por sulfuros de dichos metales.

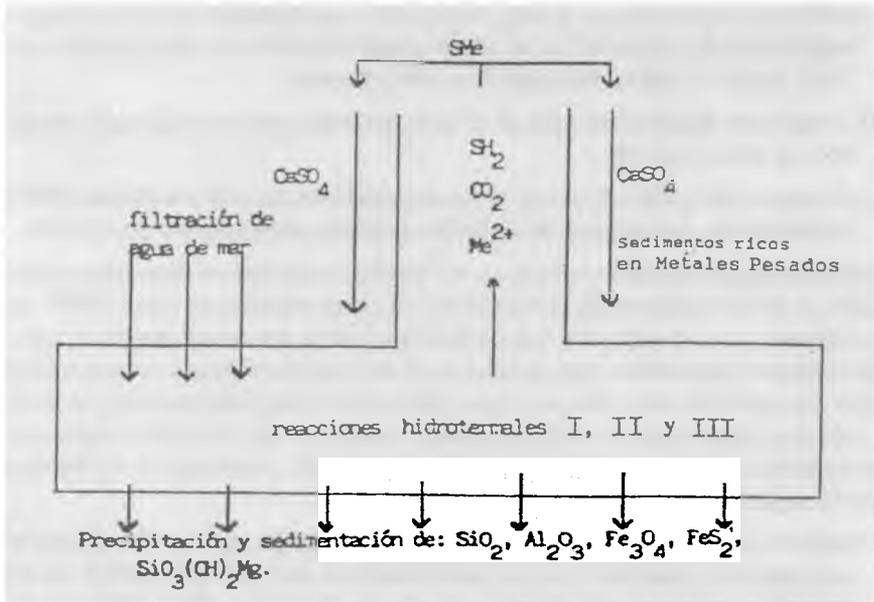


Figura 3.- Proceso de filtración de aguas marinas profundas a lo largo de la parte superior de la litosfera, expulsadas a través de las chimeneas negras o fumarolas.

En la Fig. 3 se presenta un esquema del proceso de filtración de agua de mar hasta los lugares calientes en donde tienen lugar las reacciones hidrotermales. En ella también se representa la precipitación como consecuencia de las expulsiones súbitas de agua y el desprendimiento del humo negro por las chimeneas.

Las aguas emergentes de las fuentes termales se mezclan con el agua de mar ordinaria. El análisis de esta mezcla ha permitido conocer que la concentración de magnesio y de sulfato desciende al aumentar la temperatura del agua mezclada, ocurriendo igual con la concentración de metales pesados. El magnesio y el sulfato se consumen en las reacciones hidrotermales (Ecuaciones II), mientras que se produce precipitación casi completa de tales metales en forma de óxidos y de sulfuros. El descenso de la temperatura significa mayor mezcla con las aguas oceánicas y de éstas es de donde proceden los metales pesados que se registran en los análisis. Por el contrario, la concentración de sílice aumenta con la temperatura por haberse producido mayor descomposición de basaltos.

Debido a la reacción de la citada Ecuación II, en las dorsales oceánicas se elimina la mayor parte del sulfato y del magnesio que los ríos llevan al mar, al tiempo que aportan casi la mitad del potasio, calcio, bario y sílice que llega a los océanos. Además, los suministros de manganeso son suficientes como para explicar la presencia de este metal en los nódulos polimetálicos. También hay en las dorsales una notable producción de anhídrido carbónico a costa del  $\text{CO}_3\text{H}^-$  producido por la erosión continental (Edmond y Van Damm, 1983).

Las aguas que surgen de las chimeneas, llamadas también fumarolas, tienen una composición química particular como consecuencia de las reacciones hidrotermales de los basaltos.

Lo más característico de la composición está reflejado en la Tabla V.

TABLA V.- Composición característica de las aguas surgentes de las dorsales y comparación con las concentraciones ordinarias en el agua de mar.

Especie	Agua surgente	Agua de mar
Fe	100 ppm	0.05 ppm
Zn	-	0.01 ppm
Cu	algunos	0.02 ppm
Ni	ppm	0.01 ppm
$\text{SH}_2$	210 ppm	0.00 ppm
$\text{SiO}_2$	13.00 ppm	variable
$\text{Mg}^{2+}$	0	1.29 g/l
$\text{SO}_4^{2-}$	0	2.71 g/l

## 9.- LA PROSPECCIÓN DE LOS MINERALES MARINOS.

Como consecuencia de la ejecución de las primeras investigaciones oceanográficas realizadas durante el siglo XIX, se puso de manifiesto la existencia de minerales submarinos de interés comercial, localizados en los fondos profundos de los mares y océanos. Como ejemplo de este fenómeno, basta citar el hecho de que a lo largo de la famosa expedición del Glomar

Challenger (1873-1876) se recogieron del fondo marino en las cuencas profundas de diversos océanos, numerosas muestras de nódulos polimetálicos (con dragas muy semejantes a las que se utilizan hoy en día) junto con algunos agregados minerales claramente diferenciados.

Pero es también muy cierto que este tipo de expediciones no se realizaron en su momento de la misma manera que se hace en la actualidad. Las programaciones científicas de hoy, obligan a presentar evaluaciones de costes e inversiones que determinan la existencia de un protocolo de actuaciones de carácter técnico -previo a la ejecución de cualquier prospección en la mar- que hay que cumplir con absoluto rigor. Así pues, son muchas las actividades que se desarrollan en fase de gabinete, recopilando informaciones, antecedentes y cartografías específicas que faciliten la labor posterior que se realiza a bordo, y sobre todo, que reduzcan los gastos de investigación evitando duplicidades de esfuerzos y acciones.

De esta manera, previamente a la acción de prospectar las áreas susceptibles de poseer recursos minerales, conviene realizar un levantamiento batimétrico detallado que permita identificar las irregularidades del fondo marino, así como analizar detalladamente su morfología (actualmente englobadas en la fisiografía que incorpora a la morfología, sus condicionantes geológicos). Este cartografiado previo será determinante a la hora de decidir la estrategia a seguir en la prospección marina, según el tipo de yacimiento que se vaya a investigar, ya sean hidrotermales, placeres, campos de nódulos polimetálicos, etc.

Los estudios previos a una valoración sobre el interés potencial de un recurso (yacimiento) mineral en particular, contempla la elaboración de un conjunto de cartografías temáticas que incluyen, no solamente la batimetría sino también la sísmica de alta resolución (que permite calcular el espesor del recurso englobado en la unidad litosísmica), o bien la cartografía topográfica (que refleja la fisiografía real de los afloramientos de interés, y permite definir con exactitud sus contornos) o cualquier otra más específica (texturas sedimentarias, facies, asociaciones minerales, etc) que exijan el propio programa de prospección.

Es bien cierto, que la cartografía detallada del fondo marino, y más particularmente la de los fondos profundos, ha sufrido un considerable retraso respecto a la cartografía continental. En cierta forma este hecho es comprensible por la dificultad que entraña la prospección de zonas que son inaccesibles para el ser humano, en las que ha de utilizar "métodos indirectos" para definir lo que el ojo humano no es capaz de ver. En este sentido se ha polemizado desde diversos sectores científicos sobre la dificultades o imposibilidad de aplicar al medio marino, conceptos especialmente concebidos para el espacio natural continental -como es el caso del concepto de paisaje-. El fondo de la polémica reside en el hecho de que algunos conceptos se han definido en base a percepciones sensoriales, como la vista, que en ningún caso podrían sustituirse por observaciones indirectas recogidas con sensores acústicos o sísmicos, por mucho que el resultado se asemeje a una imagen real.

En los primeros años de la investigación oceanográfica, se utilizó el método tradicional que empleaban los antiguos navegantes para calcular la profundidad de las aguas. El método requería el uso del denominado "escandallo" (plomada sujeta al extremo de un cabo) que se arría desde la cubierta del buque y que permite conocer, con una relativa exactitud, las profundidades por las que navega. Una variante consiste en adherir una porción de grasa a la plomada y observar el sedimento que se ha fijado tras su colisión con el fondo. Así se puede saber, no solamente la profundidad, sino también la calidad del substrato marino, con el consiguiente margen de error intrínseco al método.

Es a partir del año 1920, cuando se activa el proceso de perfeccionamiento de las técnicas de prospección, hecho que supondrá un profundo cambio en el método de la investigación marina y una inmediata repercusión en los levantamientos cartográficos que cobraron una mayor calidad y precisión. El primer avance consistió en mejorar el sistema de medición de las profundidades, mediante el empleo de los ecosondas que han ido, posteriormente, perfeccionándose y sofisticándose, hasta alcanzar el nivel técnico que poseen en la actualidad; ejemplo de este extraordinario progreso es la “sonda multihaz”, sistema diseñado a base de múltiples emisores de haces de ondas sonoras, permitiendo recoger la señal de retorno y reflejarla directamente en un registrador gráfico (plotter) en curvas de nivel (batimétricas).

El ecosonda es un sistema acústico para la medida de la profundidad, que se basa en el cálculo de la medida del tiempo que tarda un pulso acústico en recorrer la distancia existente entre el lugar donde se aloja el foco emisor (casco del barco) y el fondo del mar donde se refleja, y su posterior retorno al punto de partida. La gran ventaja que ofrece el sistema es permitir registrar la señal recogida en continuo, de tal manera que, a medida que el barco se desplaza a lo largo de una trayectoria previamente definida, el ecosonda va recogiendo la señal de las profundidades en cada uno de los puntos por los que ha pasado. La señal de retorno se procesa a bordo mediante un registrador gráfico (que posee un microprocesador en su interior) convirtiendo los tiempos en metros y trazando sobre un papel continuo, las señales que ha ido recibiendo.

Existe una gran variedad de ecosondas, que han sido diseñados en función de la finalidad que se persigue en cada prospección. Las diferencias sustanciales entre ellos reside en los distintos valores que toma la frecuencia de sus componentes acústicos. Estas frecuencias se acotan en un rango que oscila entre los 12 y los 35 kHz. Otro factor que los diferencia es la potencia de emisión y las longitudes de los pulsos, de tal manera que en función de las profundidades de prospección se emplearán equipos más o menos potentes. En lo referente a la precisión del dato, desempeña un papel fundamental el haz de emisión (téngase en cuenta que el haz de sonido en cualquier fuente sonora tiene forma cónica -con vértice en el foco emisor-; así cuanto más estrecho sea el haz, mayor será la calidad del dato, puesto que la base del cono será más pequeña y barrerá menos superficie).

Por otra parte es importante mencionar el hecho de que la cartografía de toda la información registrada del fondo marino, ha de realizarse a partir de la correcta ubicación de las diversas unidades geomorfológicas recogidas en los registros. Por esta razón, es fundamental utilizar un sistema de navegación de alta precisión que evite errores en la localización exacta de los accidentes batimétricos observados. Las ofertas en este tipo de sistema son múltiples, sin bien existe una opinión generalizada entre los usuarios respecto al GPS diferencial (Global Positional System), reconociendo la bondad de sus características peculiares respecto a su exactitud, sencillez de uso, reducido volumen, fácil manejo y tremenda eficacia, lo que hacen de él el sistema más ampliamente implantado en trabajos oceanográficos.

Todos estos avances en los métodos y sistemas de propección geológica y geofísica marina no hubieran sido posible, de no ser por la creciente inquietud surgida en la comunidad científica, iniciada tras la Primera Guerra Mundial, por investigar los mares que circundan los continentes en busca de fuentes alternativas energéticas y minerales. Como consecuencia de este hecho, puede decirse que el desarrollo tecnológico y de conocimientos científicos fue tan significativamente grande, que sin temor a exagerar puede decirse que la segunda mitad del siglo XX podría realmente considerarse como la edad de oro de la exploración submarina.

## 10.- SITUACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS DEPÓSITOS MINERALES.

Son muy diversas las formas en las que se pueden clasificar los depósitos minerales submarinos, y en cierta manera cada cual puede establecer su propia clasificación, si bien han dominado las clasificaciones que agrupan dichos depósitos por el tipo de yacimiento y su ubicación, y también por su naturaleza geoquímica. Citamos a continuación cada una de estas dos maneras, tal como se expresa en las Tablas VI y VII.

TABLA VI.- Relación entre minerales marinos y las morfologías submarinas dominantes.

---

Márgenes continentales:	Arenas y gravas, costras calcáreas, placeres, capas de fosforitas, baritas.
Montes y llanuras abisales:	Nódulos y costras polimetálicas (manganeso).
Zonas de montículos:	Costras de fosforitas y cobalto.
Dorsales centro-oceánicas:	Sedimentos metalíferos y sedimentos ricos en costras salinas.

---

TABLA VII.- Clasificación de los depósitos minerales atendiendo a su naturaleza geoquímica.

---

a) Depósitos sedimentarios no consolidados:
Agregados (arenas y gravas).
Placeres (diamantes, casiterita, oro, arenas con metales pesados, etc.).
Fosforitas.
Costras calcáreas.
Sedimentos metalíferos ricos en formaciones salinas.
b) Depósitos de nódulos polimetálicos y costras:
Baritas.
Fosforitas.
Nódulos ferromangánicos.
Costras ricas en cobalto.
c) Depósitos de sulfuros.

---

## 11.- PROVINCIAS FISIAGRÁFICAS SUBMARINAS.

Más del 70% de la superficie terrestre está cubierta por los océanos y mares. Debido al relieve existente en el fondo marino, la profundidad del agua varía considerablemente de unos lugares a otros, llegándose a alcanzar como en el caso de la famosa Fosa de las Marianas, hasta 11 km de profundidad, lo cual supera con creces a la mayor elevación existente sobre la corteza continental.

En Geología Marina se acostumbra a distinguir tres grandes provincias morfológicas para las cuencas marinas, atendiendo a la clasificación de Heezen (Heezen y Hollister, 1971):

- 1) Márgenes continentales (activos y estables).
- 2) Cuencas oceánicas profundas.
- 3) Dorsales y fosas oceánicas activas.

Cada una de estas provincias morfológicas posee una gran variedad de unidades y subunidades que revelan la rica diversidad tipológica de los relieves existentes en el fondo marino. Sin entrar a realizar una descripción exhaustiva de cada una de ellas, vamos a hacer una somera mención a sus aspectos más significativos (Fig. 4).

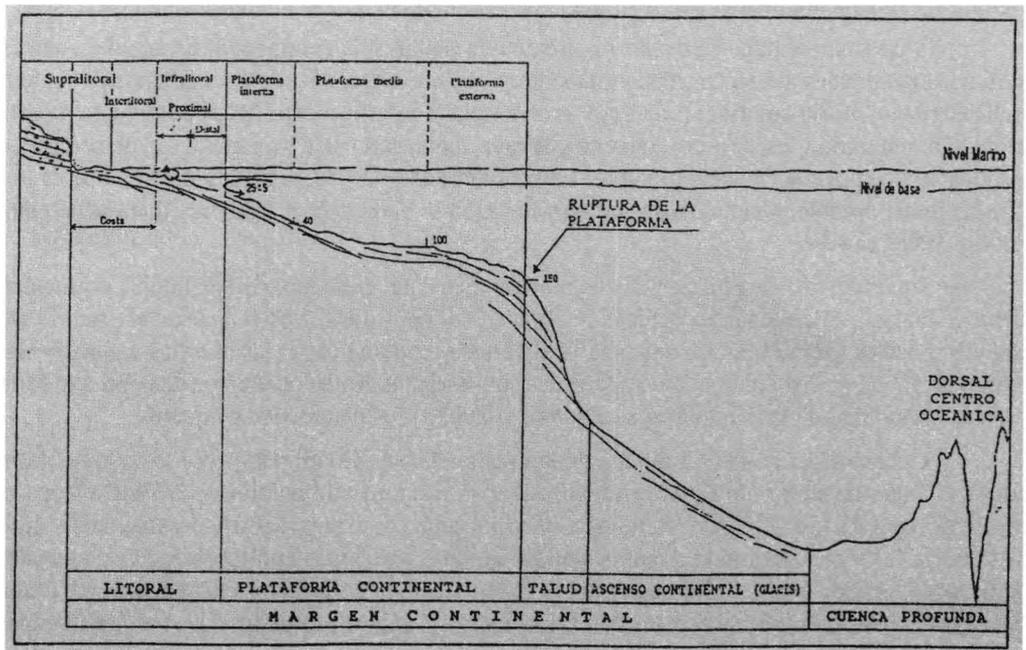


Figura 4.- Perfil fisiográfico de las provincias reconocibles en las cuencas marinas.

- 1) Márgenes Continentales.- Constituyen la unidad geológica que enlaza directamente los continentes con la cuenca profunda. Es una zona tremendamente variable en cuanto a su morfología. Sin embargo pueden establecerse a grandes rasgos las características más sobresalientes de sus cuatro dominios principales:

a) Litoral.- Representa la unidad de contacto entre la costa y la plataforma continental, y abarca desde el límite superior de la acción del oleaje, hasta el nivel inferior de influencia de dicho oleaje (Maldonado y Zamarreño, 1983). Este medio sedimentario de transición sólo tiene un significado geológico temporal, y numerosas llanuras y cuencas costeras emergidas pertenecieron en realidad, tanto por su estructura como por su morfología, a la plataforma continental adyacente (Boillot, 1984). El enorme dinamismo que posee es fruto de la alta energía que gobierna el sistema (eólica, oleaje y dinámica marina) y que se refleja en la variabilidad morfológica, claramente observable a escala temporal reducida (periodos de tormenta o de calma, estaciones del año, etc.) o de larga duración (época histórica o periodos geológicos).

b) Plataforma Continental.- Bordeando las tierras emergidas, y tomando como límite superior el dominio litoral, se desarrolla la plataforma continental que se presenta como una superficie ocasionalmente irregular, con una anchura variable (por lo general estrecha) que se prolonga aguas afuera sin alcanzar profundidades elevadas, hasta que se produce un cambio brusco en la pendiente, lugar en el que se inicia el Talud Continental. Está caracterizada por la existencia de procesos dinámicos propios del medio marino (hidrológicos) sin apenas acusar las interferencias producidas por los agentes dinámicos exógenos.

Se pueden distinguir tres sectores, establecidos en razón de los ambientes deposicionales y de las morfologías que se generan: plataforma continental interna, media y externa. En cada uno de estos sectores dominan determinados ambientes y procesos sedimentarios que están relacionados, fundamentalmente, con los rangos de profundidad que se contemplen en cada caso.

c) Talud Continental.- Se desarrolla frente a la plataforma continental. Es aquella zona en la que las pendientes aumentan repentinamente y son muy frecuentes los fenómenos dinámicos (hidrológicos y sedimentarios) a media y gran escala. El perfil morfológico dominante de esta provincia submarina, es de tipo convexo-cóncavo, enlazando por lo general de manera poco accidentada con el Ascenso Continental. La profundidad a la que se realiza este enlace es tremendamente variable, efectuándose por término medio a una cota batimétrica que oscila entre 2000 y 4000 metros.

No son muy variados los accidentes morfológicos que tiene lugar en el Talud Continental, si bien son particularmente espectaculares por sus dimensiones. Los más usuales son: 1) los cañones y valles submarinos, de una notable diversidad topológica; 2) las barreras y plataformas marginales, que se presentan como superficies sub-horizontales de pequeña extensión que rompen la continuidad de la pendiente en la que se sitúan; 3) los macrodeshlizamientos.

d) Ascenso Continental.- También denominado “Glacis Continental” por los autores francófonos y que ha sido empleado en numerosas publicaciones de autores españoles. Ocupa el espacio situado en pie del Talud Continental y se presenta como una superficie suavemente inclinada hacia la cuenca profunda, reconociéndose algunas incisiones con morfologías de canales de desagüe, producidos por el drenaje de los valles y cañones submarinos encajados en el Talud. Esta es la razón por la que se acostumbra a asociar los abanicos profundos (depósitos generados por aquel drenaje) con el Ascenso Continental, formando una misma unidad fisiográfica. Bien es verdad que tal asociación no tiene por qué estar representada en todos los márgenes continentales, puesto que los sistemas de drenaje mencionados son exclusivos de ciertos sectores de algunos márgenes.

Las unidades sedimentarias que componen esta provincia fisiográfica, descansan sobre substratos de distinta naturaleza. Pueden desarrollarse sobre corteza continental adelgazada o bien sobre corteza oceánica, siendo muy amplio el rango de profundidades a las que se presentan (entre 2000 y 3000 metros). El rasgo geológico más interesante que sucede en el Ascenso Continental, es la superposición de los Abanicos Profundos anteriormente mencionada y que genera un engrosamiento de los depósitos del pie del Talud, debido a la existencia de una potente acumulación de turbiditas (sedimentos transportados hacia el fondo de la cuenca en régimen de corrientes de turbidez) y a la decantación de la carga sólida aportada por las corrientes profundas. Ejemplos espectaculares de estas unidades se pueden observar en el Valle Submarino de Valencia y en el sistema de abanicos profundos del Ebro (Nelson *et al*, 1984).

- 2) Cuencas Oceánicas Profundas.- Constituyen inmensas regiones submarinas que se desarrollan frente al Ascenso Continental y que están surcadas por frecuentes relieves aislados o en forma de cadenas continuas. La morfología de la llanura abisal que domina en los fondos de las cuencas, está determinada, en gran medida, por la naturaleza geológica de los márgenes continentales que la rodean. Por lo general son de relieve muy aplacerados sobre las que resaltan las irregularidades antes mencionadas. La sedimentación característica consiste en materiales muy finos, por general fangos predominantemente organógenos, que se generan por el transporte y posterior decantación de las fracciones más finas de sedimento acarreado por las corrientes marinas, a las que se añade la propia producción orgánica de la columna de agua.

Los montes submarinos, como relieve genérico, son de forma cónica o troncocónica, y son además los relieves más frecuentes en todas las cuencas profundas. Realmente existe toda una gama de formas de relieve para los montes submarinos, pues a medida que se avanza en el conocimiento de la geología de los océanos y mares, se comprenden mejor las diversas singularidades de cada cuenca, que en principio se aceptaban como caracteres generales para todas ellas. Hoy en día sabemos de la existencia de domos salinos, puntos calientes, volcanes de fango, conos volcánicos inactivos, etc. Las alturas que alcanzan estas formas de relieve, sobre el fondo marino, son muy variadas, existiendo incluso las que sobresalen del nivel marino, constituyendo auténticas islas -como pueden ser las Islas Canarias, todas ellas de origen volcánico-. Así pues las hay con unos centenares de metros, hasta las que alcanzan miles de metros sobre el fondo. Hay que pensar que nos estamos moviendo en una zona submarina en la que las profundidades oscilan entre 3000 y 6000 metros; así pues, relieves de la entidad mencionada, no nos deben extrañar.

- 3) Dorsales y Fosas Oceánicas Activas.- Uno de los descubrimientos más espectaculares de los que se produjeron como fruto de las expediciones oceanográficas realizadas a partir de la segunda mitad del siglo XX, fue la observación y posterior cartografía de una inmensa cordillera submarina que se extiende a lo largo de unos 75000 km (Nicolas, 1995), recorriendo todos los océanos de la Tierra y surcando las zonas medias de gran parte de ellos. La observación y estudio de dicha cadena de montañas, permitió establecer algunas hipótesis sobre la formación de los océanos y sobre la teoría de las placas tectónicas, y de la deriva continental. A este conjunto de sistemas submarinos se le denominó "Dorsales Centro Oceánicas" (o medio-oceánicas para algunos). Discurren de una manera casi continua por el centro de las cuencas oceánicas norte y sur del Atlántico, dirigiéndose hacia la cuenca del océano Indico, para pasar luego entre Australia y la Antártida y entrar en la cuenca del Pacífico sur. Gira al norte por la cuenca del Pacífico Oriental, entrando en contacto con el continente norteamericano a lo largo de la costa de México. La dorsal atlántica puede seguirse también hacia el norte, en dirección a la cuenca del Océano Artico.

El rasgo más sobresaliente de este sistema de montañas submarinas es la existencia de un profundo valle central coaxial a la línea de cumbres, denominado "rift". La interpretación que se hace en la actualidad del rift axial, le asigna la función de ser un borde de placa expansivo a lo largo del cual se genera nueva corteza oceánica (Bonatti y Grane, 1984). Se ha observado que este extenso sistema montañoso está fragmentado en secciones individualizadas por fracturas transversales a la dirección principal de la línea de crestas. Estas fallas siguen planos de fractura que no suponen límites de placa, sino que siguen direcciones impuestas por el sistema de esfuerzos a los que le someta la cinemática de las placas que las desplaza en sentido y direcciones diferentes. La génesis de todos estos movimientos y de la propia existencia de las dorsales

submarinas centro-oceánicas hay que buscarla en el interior del globo. La Tierra se comporta como una auténtica máquina térmica que genera calor y en consecuencia desplaza los materiales que se encuentran en su interior siguiendo rutas de enfriamiento que ocasionalmente llegan a “extruir” y alcanzar el exterior del globo -generando, por ejemplo, formaciones volcánicas-. Este movimiento continuo de materiales ígneos, produce circuitos o “células” de convección y advección que arrastran en su zona superior a los continentes -de la misma manera que las corrientes marinas arrastran a los cuerpos flotantes-. Todo ello perfectamente conjugado, determina la deriva o desplazamiento de los continentes, unos respecto de otros.

Los sistemas de dorsales con su continua extrusión de materiales ígneos, van generando la corteza oceánica como parte de la litosfera, por debajo de la cual se encuentra la astenósfera compuesta por mezcla de diversos materiales en estado plástico (reológico), sometida a temperaturas superiores a  $1100^{\circ}\text{C}$  y a las lentas, pero continuas corrientes de convección que fuerzan el desplazamiento de las placas tectónicas. A medida que los materiales ígneos alcanzan la superficie de la litósfera para producir nueva corteza oceánica, sus componentes minerales magnéticos van quedando polarizados bajo la influencia del campo magnético terrestre que exista en el momento de su extrusión, como parte del proceso de formación de las rocas. El registro magnético de estas rocas muestra un bandeo de polaridades normales (en negro) e inversas (en blanco) (Fig. 5), coaxial a las crestas de las dorsales, correspondiendo las edades más antiguas a las bandas que se encuentran más alejadas de la dorsal. Este hecho pone de manifiesto la naturaleza de “borde placa expansivo” que poseen las zonas de dorsal, siendo las rocas más recientes cuanto más cerca de la dorsal se encuentren (Bonatti y Grane, 1984).

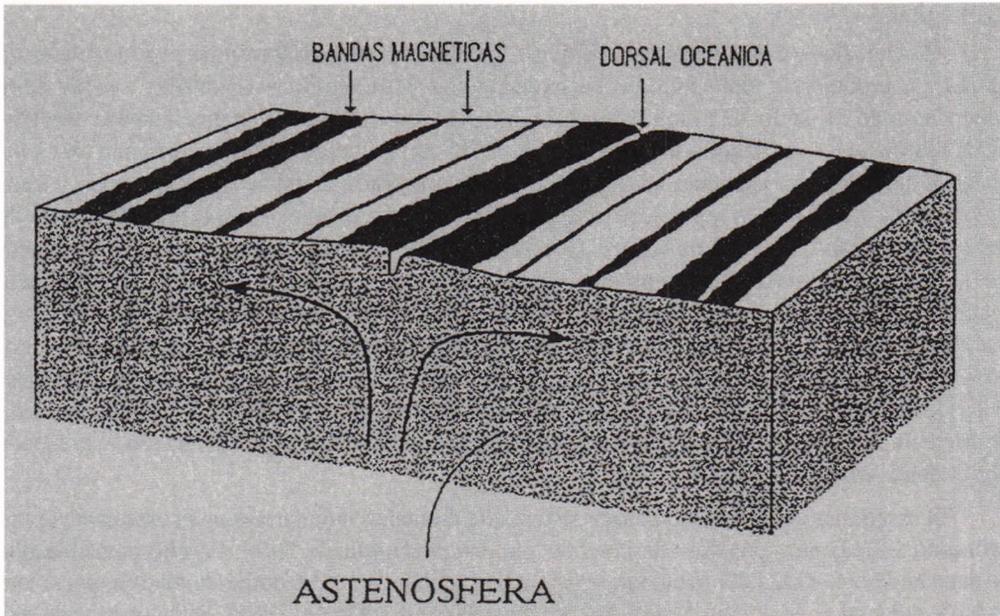


Figura 5.- Astenósfera, registro de bandas magnéticas y dorsal oceánica.

En la Fig. 6 se ilustra la interpretación que hace Nicolas (1995) de las “células de convección” que se producen en el manto terrestre (y en su parte superior o astenósfera). Las placas rígidas (en negro fuerte en la Fig. 6) descienden a lo largo de las zonas de subducción en

dirección al núcleo, mientras que las zonas de dorsal extruyen nuevos materiales del manto incandescente que pasan a formar la corteza oceánica. Es precisamente la transferencia del calor terrestre hacia la superficie y la subducción de antiguas rocas hacia el manto, el hecho que ilustra el comportamiento de “máquina térmica” que muestra el globo terráqueo.

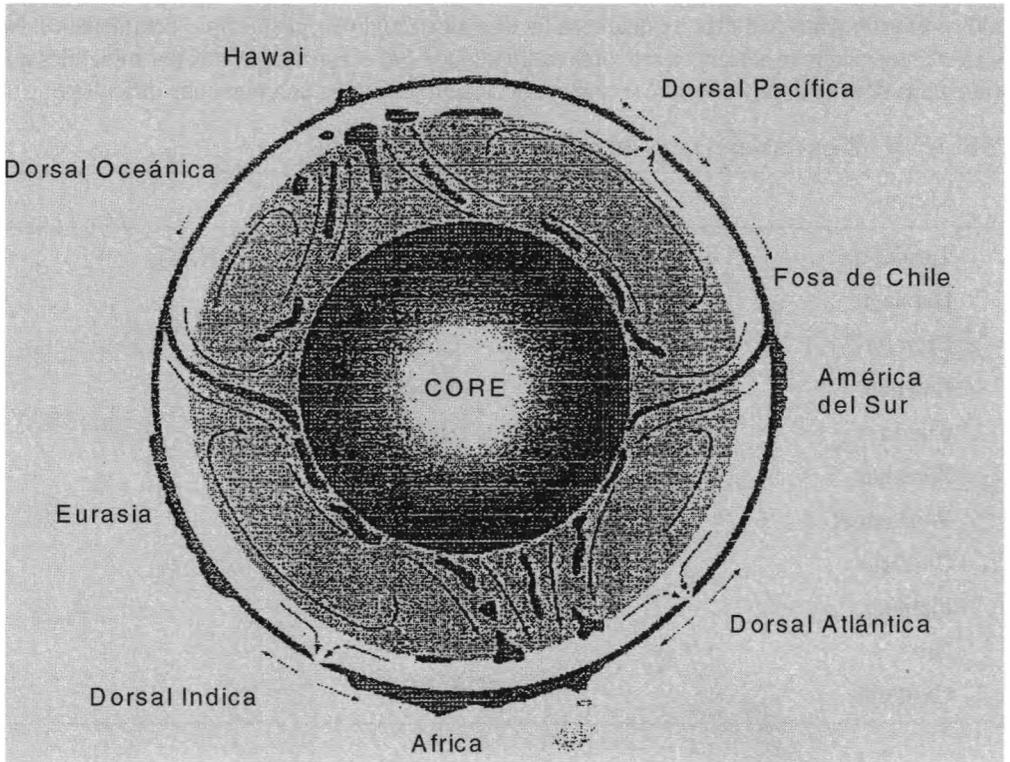


Figura 6.- Células de convección que se producen en el manto terrestre.

## 12.- LOS MINERALES DE MANGANESO RICOS EN COBALTO.

Debido a que el cobalto es un mineral considerado de carácter estratégico, su prospección y estudio tiene especial importancia, habiéndose localizado en agregados y costras ferromangánicas. Estos depósitos se encuentran en la rasas de algunos montes submarinos (elevaciones de hasta 1 km) y en las islas oceánicas, formadas en puntos singulares llamados “puntos calientes” (como las Islas Hawai). Son bien conocidas las costras ferromangánicas ricas en cobalto que se encuentran alrededor de las islas Hawai, en el Océano Atlántico Sur-Occidental y en el Caribe. Generalmente se forman en aguas con profundidades comprendidas entre 800 y 2500 metros, pero los mayores contenidos en cobalto se observan en depósitos localizados por debajo de dicha profundidad. Dichas costras suelen tener un espesor medio de unos 2 cm, si bien los contenidos en cobalto son muy variables (entre 0.6% y 1%).

### 13.- PLACERES DE ARENA CON METALES PESADOS.

Los placeres son concentraciones de minerales de alta densidad -entre 3 y 5 g/cm<sup>3</sup>- localizados en depósitos sedimentarios de carácter detrítico.

Proceden de la erosión continental tras ser arrastrados por ríos y glaciares hasta ser depositados posteriormente en deltas o estuarios e incluso alcanzando las plataformas continentales. No es frecuente encontrar placeres a mayores profundidades; al estar compuestos por minerales que poseen una densidad muy elevada, su transporte acuático, entraña una tremenda dificultad.

TABLA VII.- Placeres minerales submarinos de interés comercial.

Mineral	Composición
Turmalina	Al <sub>6</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>27</sub> (OH,F) <sub>4</sub> NaMg <sub>3</sub>
Diamante	C
Cromita	Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Fe
Ilmenita	TiO <sub>3</sub> Fe
Circón	SiO <sub>4</sub> Zr
Pirrotina	SFe <sub>1-x</sub>
Wolframita	WO <sub>4</sub> (Fe,Mn)
Cinabrio	SHg
Platino	Pt
Oro	Au
Casiterita	SnO <sub>2</sub>

Dentro de estos placeres podemos destacar por su importancia:

- 1º Placeres de estaño (casiterita).
- 2º Arenas con metales pesados.
- 3º Minerales preciosos y diamantes.

La casiterita se extrae del fondo marino en Tailandia e Indonesia. Como subproducto importante aparece el tántalo, que se encuentra en disolución sólida con el estaño. Igualmente existen depósitos de casiterita en Cornwell (Reino Unido).

Las arenas con metales pesados contienen ilmenita, rutilo, circón, magnetita, cromita, etc. A causa de la reducida extensión que ocupan los depósitos que imponen tiempos de explotación de unos 10 años, presentan un interés económico limitado.

### 14.- GRAVAS, ARENAS Y DEPÓSITOS CALCÁREOS.

Las gravas se utilizan principalmente en la construcción, extrayéndose de los depósitos sedimentarios submarinos. Son productos procedentes de la erosión terrestre (cuyo principal constituyente es el cuarzo) que son transportados por los ríos y depositados posteriormente bajo la

acción del oleaje, de las corrientes y de las mareas. Su explotación se lleva a cabo en aguas someras, por encima de los 30 metros de profundidad, por ser este el dominio en el que se localizan dichas formaciones. En la actualidad se utilizan básicamente para la regeneración de playas y la protección de costas (hay que tener en cuenta el elevado contenido salino que poseen).

Desgraciadamente son cada vez más escasas las posibilidades de autoalimentación de los depósitos que se explotan para aquellos objetivos, pues el déficit de aportes de los ríos se incrementa de año en año a causa de la regulación a la que se someten todas las cuencas fluviales. Esto determina un importante decrecimiento del volumen de sedimentos que alcanza el medio marino y por lo tanto la falta de disponibilidad de dicho material para ser transportado por los agentes dinámicos marinos (olas, corrientes y mareas principalmente). La consecuencia inmediata es la regresión de las líneas de costa -particularmente grave es el caso de las costas bajas- por causa de la fuerte erosión a la que la someten los fuertes oleajes y las intensas corrientes litorales.

Los depósitos calcáreos son muy ricos en conchas calizas y se extraen en diversos lugares del mundo, utilizándose principalmente en la construcción. Estos depósitos de conchas se renuevan biológicamente en un proceso continuo, gracias a la alta productividad biológica de las aguas en las que se ubican. Se han utilizado como fuente de calcio en el proceso de obtención de  $\text{Ca(OH)}_2$ , necesario en el método de la Dow Chemical para la recuperación del magnesio marino, tal como se indica en otro lugar de este Texto (Tema VIII).

## **15.- FOSFORITAS.**

Se presentan en dos tipos de depósitos:

1.- Capas de fosforita.- Los fosfatos marinos son relativamente abundantes en los fondos marinos y se localizan especialmente en diversas áreas de los márgenes continentales, en plataformas insulares y en algunos montes submarinos. Una de las formas en la que se presenta el fosfato marino puede ser el "guano", generado por acumulación de los excrementos de las aves en amplias zonas del litoral, siendo explotado comercialmente como abono nitrogenado.

Sin embargo, la más importante fuente de fosfato marino la constituyen las capas de fosforitas, que están formadas mayoritariamente por fluoroapatito junto con carbonatos. Las capas de fosforitas, tanto la de los fondos marinos como la de los continentes, tienen un origen común, procediendo de los afloramientos de áreas oceánicas (antiguas y actuales). Es precisamente en Perú, Chile, África Oriental, Australia y California donde se dan los principales yacimientos de capas de fosforita.

2.- Nódulos y costras de fosforita.- Se encuentran en algunas plataformas continentales y sobre ciertos montes submarinos, en cuyo caso frecuentemente aparecen con abundancia de cobalto. Este tipo de yacimientos no es muy abundante y se han localizado en sectores muy concretos del Sur de África y en el Océano Índico.

## **16.- LOS NÓDULOS POLIMETÁLICOS FERROMANGANÉSICOS.**

Los nódulos polimetálicos susceptibles de ser explotados comercialmente para recuperar algunos de los elementos contenidos en ellos, son mezclas de distintas especies minerales, fundamentalmente óxidos de manganeso en varias de sus formas, óxidos de hierro -especialmente en forma de goetita- y otros óxidos de Ni, Co y Cu, acompañados de cuarzo, calcita y silicatos diversos, que constituyen la ganga y significan alrededor del 30% del total del volumen de cada nódulo.

Los nódulos se presentan en forma de acreciones esféricas irregulares con una pátina negruzca, y de tamaños muy variados. Sus diámetros oscilan desde unos pocos milímetros hasta decenas de centímetros (0.5 a 25 cm), con una densidad media aproximada de 2.4 g/cm<sup>3</sup>. Es precisamente la existencia de dos grupos bien diferenciados de tamaños lo que ha generado una polémica en cuanto a su origen. Existen los llamados “micronódulos” de muy pequeño tamaño y los “macronódulos” por contraposición a los anteriores. Las prospecciones desarrolladas en muy diversas zonas de las cuencas profundas en las que se encuentran, pone de manifiesto que los micronódulos no son formas incipientes de macronódulos. Es más, unos y otros presentan contenidos medios muy distintos en sus componentes metálicos y acusadas diferencias en su morfología externa.

La explotación de los nódulos polimetálicos entraña tremendas dificultades. La primera de ellas es su extracción, causada por la elevada profundidad a la que se encuentran (entre 3000 y 5000 metros) y por la naturaleza fangosa del substrato en el que se engloban. Esto hace difícil su aprovechamiento con buenos rendimientos económicos, de lo que se habla oportunamente en el capítulo correspondiente, a pesar de que las estimaciones de la cantidad de Ni y de Cu por ejemplo, exceden a las reservas terrestres de estos minerales.

La teoría comunmente aceptada sobre el origen y crecimiento de los nódulos establece que el proceso se inicia sobre un núcleo central de óxido de manganeso precipitado alrededor de una partícula sólida inerte de carbonato, fosfato, sílice, ceolita, etc. Posiblemente por acción de determinados organismos vivos que rodean a dicho núcleo, se produce una acumulación de metales en forma de capas concéntricas de lentísimo crecimiento; algunos milímetros cada millón de años, según afirman Riley y Chester (1971). Las capas concéntricas comunes a todos los nódulos hacen pensar en un crecimiento discontinuo por etapas, con intervalos entre ellas (Ku, 1977). La presencia de Ni, Cu y Co se justifica por el intercambio iónico de Fe y Mn. Según el grado de oxidación en que se encuentren el Fe y el Mn, y las condiciones redox posteriores en las que los iones de níquel, cobre y cobalto permanezcan en prolongado contacto con los nódulos, se producirá una u otra sustitución y enriquecimiento de estos metales más nobles.

Desde el punto de vista del núcleo, los nódulos pueden clasificarse en mono y polinucleados, estando éstos formados por la coalescencia de varios núcleos. Por otra parte, normalmente presentan una superficie lisa, siendo más rugosa la parte en contacto con el sedimento.

El origen del manganeso según Edmond y Von Damm (1983), radica en las complejas reacciones hidrotermales de la dorsales oceánicas, que aportan por medio de las aguas surgentes de las chimeneas, suficiente manganeso como para explicar su presencia en los nódulos. La formación de Mn<sup>4+</sup>, como especie predominante en los nódulos, a partir del Mn<sup>2+</sup> presente normalmente en el agua del mar, es debido a la oxidación que tiene lugar con el concurso de la especie Fe(OH)<sub>3</sub> que presta la superficie sobre la que precipita el MnO<sub>2</sub>, así como las condiciones de basicidad necesarias para catalizar la reacción:



La variación en la composición de los nódulos de manganeso está relacionada con el lugar de su formación y es además función de diversas variables, como son:

- 1) Velocidad de decantación de los sedimentos.
- 2) Procesos redox en dichos sedimentos.
- 3) Velocidad de crecimiento de los nódulos.
- 4) Mineralogía de los mismos.

La composición de los óxidos ferromanganosos se explica por el equilibrio que los óxidos de Fe y Mn precipitados de las aguas oceánicas, mantienen con éstas y con las aguas intersticiales de los sedimentos, por lo que hay que añadir las propiedades adsorptivas y cristalográficas de los óxidos como variables que intervienen en la formación. Según el grado de oxidación en el que se encuentren el Fe y el Mn, y las condiciones redox posteriores en las que los iones Ni, Cu y Co permanezcan en prolongado contacto con los nódulos, se producirá una u otra sustitución y enriquecimiento de estos metales.

TABLA IX.- Principales minerales marinos: composición y características.

NOMBRE	COMPOSICIÓN	SISTEMA	CARACTERÍSTICAS
Aragonito	CaCO <sub>3</sub>	Ortorrómico, en cristales hexagonales (maclas), en masa, a veces coraloide.	Biogénico y autigénico. De color blanco. Su profundidad de compensación es de unos 3 Km.
Baritina	SO <sub>4</sub> Ba	Ortorrómico. Cristales tabulares incoloros blancos o grises.	Aparece asociada a depósitos residuales arcillosos procedentes de las calizas. También autigénico
Calcita	CO <sub>3</sub> Ca	Trigonal. Cristales incoloros o blancos. También en masa, granular o compacto.	Biogénico (generalmente detrítico) y autigénico.
Arcillas	Aluminosilicatos hidratados con Fe, Mg, Ca, Na y K	Monoclínicos y Triclínicos.	El término arcilla se aplica a un material terroso de grano fino muy plástico (en el medio marino) dando lugar a soluciones coloidales.
Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonal en color blanco, amarillo o rosa.	Autigénica. Parece ser la forma más estable de carbonatos en agua de mar.
Feldespatos Potásicos	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Sanidina: Monoclínico Ortosa: Monoclínico Microclina: Triclínico.	Frecuente en los sedimentos procedentes de rocas metamórficas. También autigénicos.
Feldespatos sodico-cálcicos (Serie de las Plagioclasas)	(Na,Ca)(Al,Si)AlSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Triclínico. La serie es: Arbita Oligoclasa Andesina Labradorita Bitownita Anorita	Son frecuentes en los sedimentos procedentes de la corrosión de las rocas metamórficas. También autigénicos.
<b>Silicatos Ferromagnesianos</b>			
1° Anfíboles	(Mg, Fe) <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> (Fe, Mg) <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	Anfibolita (Ortorrómico) Cummingtonita (Monoclínico) Tremolita-Actinolita (Monoclínico)	Las especies minerales se semejan mucho unas a las otras, aún dependiendo de los distintos sistemas de cristalización. Son relativamente abundantes en los sedimentos procedentes de la corrosión de rocas metamórficas.
	NaCa <sub>2</sub> (Mg, Fe, Al) <sub>5</sub> (Al, Si) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> (Mg, Fe, Al) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	Hombienda (Monoclínico) Anfíboles alcalinos (Monoclínicos)	
2° Olivinos	(Mn, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ortorrómico	Abundan en los sedimentos procedentes de la erosión de rocas básicas o ultrabásicas.
3° Piroxenos	(W, X, Y) <sub>2</sub> Z <sub>2</sub> O <sub>6</sub> W= Ca, Na X= Mg, Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Li Y= Al, Fe <sup>3+</sup> , Ti Z= Si, Al	Ortorrómico Enstatita. Hiperstena Monoclínicos Clinoenstatita Clinohiperstena. Diópsido, Hedembergita, Augita, Pigeonita, Egirina, Jadeita, Espodumena, Johanssenita	En general proceden de la erosión de rocas básicas e ígneas.

Glauconita	$K(Fe,Mg,Al)_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	Monoclínico	Es un mineral autigénico de las rocas sedimentarias marinas. Actualmente se forma en los lugares donde faltan o escasean los sedimentos clásicos, o sea donde la tasa de sedimentación es muy baja.
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclínico	Es la primera sal en depositarse al evaporarse el agua del mar.
<b>Minerales Pesados</b>			
1º. Andalucita	$Al_2SiO_5$	Ortorrómico	
2º. Apatito	$Ca_5(PO_4)_3F$	Hexagonal	
3º. Casiterita	$Al_2SiO_5$	Tetragonal	
4º. Cainita	$CePO_4$	Triclínico	
5º. Monacita	$TiO_2$	Monoclínico	
6º. Rutilo	$CaTiSiO_5$	Tetragonal	
7º. Esfena	$Na(Mg,Fe)_3Al_6(BO_3)_3$	Monoclínico	También llamado Titanita.
8º. Turmalina	$(Si_6O_{18})(OH)_4$	Trigonal	
9º. Zircón	$ZrSiO_4$	Tetragonal	
<b>Óxidos de Hierro</b>			
1º. Hematites	$Fe_2O_3$	Trigonal	Detríticos y Autigénicos
2º. Ilmenita	$FeTiO_3$	Trigonal	También llamado Oligisto.
3º. Corindón	$Al_2O_3$	Trigonal	
4º. Goethita	$HFeO_2$	Ortorrómico	
5º. Magnetita	$Fe_3O_4$	Regular	Su variedad terrosa es la Limonita.
<b>Micas</b>			
1º. Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Monoclínico	
2º. Biotita	$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	Monoclínico	
3º. Clorita	$(Mg,Fe,Al)_6(Al,Si)_4O_{10}(OH)_8$	Monoclínico	
Nódulos polimetálicos	Oxidos hidratados de Fe y Mn	Agregados de escasa cristalinidad.	Autigénicos.
Palagonita	Compuestos de $SiO_2$ , $Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $FeO$ y $CaO$ hidratados	Amorfos	Vidrios volcánicos modificados.
Pirita	$FeS_2$	Cúbico	Autigénica y detrítica. Asociada a procesos bacterianos anaeróbicos
Cuarzo	$SiO_2$	Trigonal	Detrítico
Vidrios volcánicos			Génesis volcánica. Tamaños variables.
<b>Ceolitas</b>			
1º. Clinoptilolita	$(Na,K)_4CaAl_6Si_3O_{72} \cdot 24H_2O$	Monoclínico	Frecuente en sedimentos antiguos.
2º. Filipsita	$K_{2,8}Na_{1,6}Al_{4,4}Si_{11,6}O_{32} \cdot 10H_2O$	Monoclínico	
Elementos Nativos			Placeres de oro, platino y diamantes.
Materiales cósmicos			Fragmentos de meteoritos. Son escasos aunque aportan $4 \times 10^2$ tn/año. Son muy ricos en Fe.

## BIBLIOGRAFÍA

- Albaigés, J. y C. Grimalt (1986). III Seminario de Química Marina. Cádiz. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz.
- Arrhenius, G. (1963). The sea (Vol.3). Clausson and Cato (Eds.). Willey. N.Y.
- Arrhenius, G. and E. Bonatti (1965). Progress in oceanography (Vol.3). Alianza Editorial.

London.

- Bernat, M.R. and E.D. Goldberg (1969). Earth and planet. Sc. Letters. Ed. Goldberg 5. 308.
- Bertine, K.K. (1972). Science.
- Boillot, G. (1984). Geología de las márgenes continentales. Masson SA. Paris. 141 pp.
- Bonatti, E. (1963). Acad.Sci.Trns. II, 25. N.Y. 938.
- Bonatti, E. y K. Krane (1984). Investigación y Ciencia, 94: 20.
- Bostrom, K. and M.N. Peterson (1969). Mar. Geol., 7: 427.
- Breck, D.W. (1974). Zeolite Molecular sieves. Willey. N.Y.
- Broecker, W.S. y G.M. Denton (1990). Investigación y Ciencia, 162: 49.
- Chow, T.W. and E.D. Goldberg (1960). Geochim.Cosmochim.Acta. Riley and Skirrow. 20: 192.
- Church, T.M. (1979). Marine Mineral, Vol 6, Cap. 17. Riley and Skirrow (Eds.). Mineralogical Soc. of America.
- Corliss, J.B. (1970). Tesis. Goldberg (Ed.). San Diego.
- Cronan, D.S. (1972). Nature. London. 235.
- Cronan, D.S. (1974). The sea. Vol. 5. Willey. N.Y.
- Edmond, J.M. y K. Von Damm (1983). Investigación y Ciencia, 81: 52.
- El Wakeel, S.K. and J.P. Riley (1961). Nature, 25: 110. London.
- Goldberg, E.D. *et al* (1969). Geochim.Cosmochim.Acta, 33: 287.
- Heezen, B.C. and C.D. Hollister (1971). The face of the deep. Oxford University Press. N.Y. 659 pp.
- Horowitz, A. (1970). Mar. Geolo., 9: 241.
- Maldonado, A. e I. Zamarreño (1983). Modelos sedimentarios en las plataformas continentales del Mediterráneo español: factores de control, facies y procesos que rigen su desarrollo. En "Estudio oceanográfico de la plataforma continental. Castellví (Ed.). Gráficas Buper SA. Barcelona. pp. 15-52.
- Murray, J.M. (1978). Trans.Am.Geophys.Union, 59: 411.
- Nicolas, A. (1995). The mid-oceanic ridges. Mountains below sea level. Spring-Verlag. 200 pp.
- Nelson, C.H. *et al* (1984). Geomarin. Letters, 5(3): 149-156.
- Ku, T.L. (1977). Rates of accretion. In: Marine manganese deposits. Elsevier Oceanographic Series. Amsterdam.
- López Ruiz, J. (1992). Fundamentos de Química Oceanográfica. UNED. Cádiz.
- Peterson, M.N.A. *et al* (1970). Initial reports of deep sea drilling proyect. Vol. 2. Peterson (Ed.) U.S. Government Printing Office. Washington, D.C.
- Riley, J.P. and R. Chester (1971). Introduction to marine chemistry. Academic Press. N.Y.
- Sheppard, R.A. *et al* (1970). American Minerals, 55: 2053.

- Steinfick, H. (1962). *Acta Cryst.*, 15: 644.
- Strahler, A.N. (1987). *Geología física*. Ediciones Omega. Barcelona.
- Turekian, K.K. (1965). *Chemical Oceanography*. Riley and Skirrow (Eds.). Academic Press. N.Y.
- Von der Borch, C.C. *et al* (1971). *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project, Vol. VIII*. U.S. Government Printing Office. Washington D.C.

# **TEMA VII.- MATERIA ORGÁNICA EN EL MAR**

CARMEN RODRIGUEZ PUENTE



# TEMA VII.- MATERIA ORGÁNICA EN EL MAR

CARMEN RODRÍGUEZ PUENTE

*Instituto Español de Oceanografía. San Pedro del Pinatar (Murcia).*

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Si exceptuamos una pequeña contribución a la reserva de carbono por lo macrofitos pelágicos y la materia de origen terrestre, toda la materia orgánica de los océanos se deriva del CO<sub>2</sub> fijado por las algas unicelulares. Durante mucho tiempo se había asumido que contrariamente a lo que ocurre en el medio terrestre, la abundancia de estas plantas estaba controlada fundamentalmente por los organismos consumidores. Una diferencia importante entre los dos ecosistemas se pensaba que estribaba en que en tierra menos del 10% de la materia de la planta era ingerida, entrando la mayor parte directamente en el ciclo de descomposición, contrariamente a lo que ocurría en el mar en que 90% o más de la materia de la planta era consumida. Sin embargo hoy en día se sabe que una parte importante de la producción primaria es excretada directamente al medio externo por el fitoplancton y una fracción importante del fitoplancton puede no ser consumido y sedimentar.

Hay muchas clases de organismos marinos que fijan el carbono inorgánico a carbono orgánico utilizando fuentes externas de energía, desde los organismos unicelulares fitoplanctónicos, algas bentónicas, macroalgas, a productores simbióticos como los corales y plantas. De todos ellos, el fitoplancton contribuye con un 95% a la producción primaria (Steeman Nielsen, 1975). Dentro del fito, la mayor contribución proviene del macroplankton. Las algas diatomeas sintetizan más del 50% de la materia orgánica total. La producción por fitobentos y la quimio y fotosíntesis bacteriana es menor.

El fitoplancton es cuantitativamente el grupo de organismos marinos responsable de la mayor parte de la producción en el mar. Aunque las algas son responsables de la producción en aguas someras, su contribución a la productividad total del mar es insignificante puesto que están restringidas a aguas poco profundas de la plataforma continental. Por esta razón la discusión sobre productividad primaria se centrará fundamentalmente en la generada por el fitoplancton.

La producción primaria en el mar es de gran importancia, ya que constituye el estadio inicial de la cadena alimentaria marina, que termina en los peces y mamíferos marinos tales como las ballenas. A la hora de considerar la cantidad de plancton potencialmente disponible para la cadena alimentaria en un área determinada del océano debemos considerar, no solo la cantidad en un momento dado, sino también la velocidad a la cual se produce. La cantidad de fitoplancton se denomina biomasa y se expresa generalmente como la cantidad de fitoplancton vivo (en mg de C) presente en 1 m<sup>2</sup> de agua de mar. La producción primaria se define como el peso de carbono inorgánico fijado fotosintéticamente por unidad de tiempo y superficie (p.e. mg C/m<sup>2</sup>/año).

## 2.- MATERIA ORGÁNICA EN EL MAR.

El carbono asimilado fotosintéticamente en las capas superficiales puede hundirse hasta salir de la zona fótica bajo determinadas condiciones, pero generalmente entra en la cadena alimentaria marina a través de la actividad de los organismos heterótrofos. Los heterótrofos, también llamados productores secundarios, obtienen la energía de la materia orgánica, más que de la luz o de los compuestos reducidos. El zooplancton heterótrofo, las bacterias y los protozoos usan los productos de la fotosíntesis disueltos y particulados. El zooplancton consume fitoplancton y quizás algunas partículas no vivas. Las bacterias pueden tomar materia orgánica disuelta (MOD) excretada por el plancton y liberadas en el proceso de ruptura de las células después de su muerte o en los procesos de alimentación; también pueden colonizar materia fecal y otras partículas detríticas. Los protozoos pueden alimentarse de las bacterias o pueden tomar los compuestos disueltos directamente. Estas interacciones y procesos de transformación dentro de la cadena alimentaria se muestran de forma esquemática en la Fig. 1.

La producción primaria es devuelta al agua en forma de productos de excreción o cuerpos muertos, los cuales son degradados a nutrientes inorgánicos por la actividad de los heterótrofos. Los afloramientos devuelven estos nutrientes a la superficie donde tiene lugar la fotosíntesis del fitoplancton.

En cada paso de la cadena alimentaria hay una pérdida considerable de materia orgánica y energía. En los hervíboros, tanto como un 90% de la total comida disponible puede no ser asimilada y será desechada en forma de heces. En los carnívoros hasta un 75% puede ser asimilado, aunque lo normal es un 30 a 50%. Sólomente una pequeña parte de lo que un animal consume, es transformado en tejidos. El resto se disipa en varias formas de energía; una parte importante como energía mecánica en la caza de la presa por el predador. Por ejemplo, en el Océano Antártico, un 80 a 90% de la materia se pierde en cada paso de la cadena alimentaria. En los ecosistemas acuáticos podemos asumir de forma general que la eficiencia en la transferencia ecológica a nivel de hervíboros es probablemente no menos del 20%, y que las eficiencias en transferencias en niveles más altos pueden estar entre 10 y 15%. Ryther (1969) asignó un 10% de eficacia a la cadena alimentaria oceánica, un 15% a la cadena alimentaria de la plataforma continental y un 20% a las de las regiones de afloramientos.

La complejidad de las relaciones alimentarias en un ecosistema acuático se pueden simplificar si consideramos la cadena alimentaria en el Océano Antártico, donde la mayoría de las cadenas alimentarias son relativamente simples. Debido a la inmensa fertilidad del agua, que se mantiene por el afloramiento de nutrientes minerales, la región pelágica del Océano Antártico es más rica en vida que otras áreas oceánicas comparables. En la Figura 2 se muestra cómo cada paso en el proceso implica una disminución. Es decir, 100 unidades de fitoplancton (p.e. diatomeas) da lugar a 10 unidades de "krill", el cual a su vez sólo puede alimentar a una ballena.

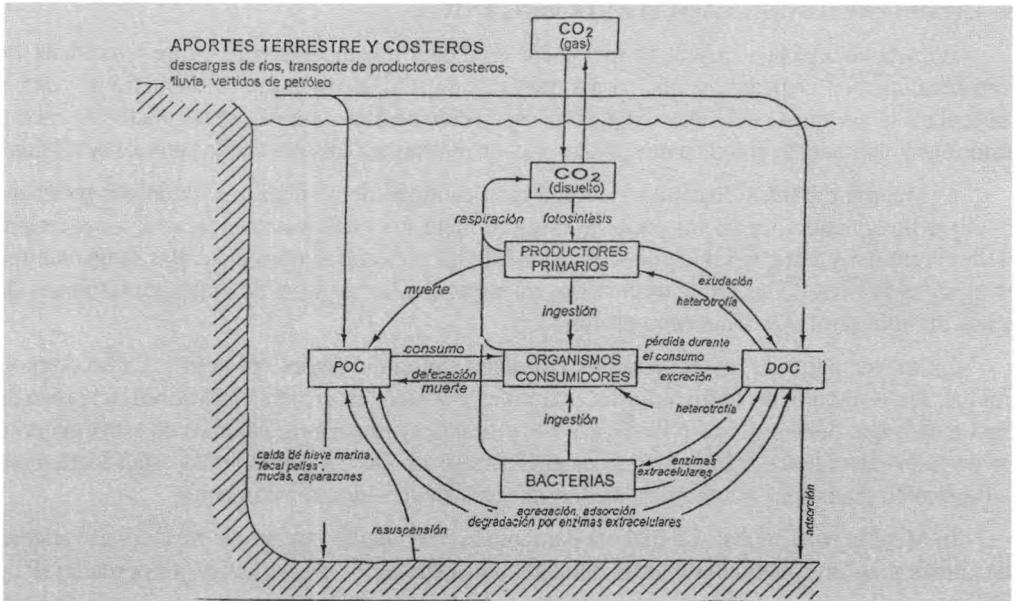


Figura 1.- Transferencia del carbono en el medio marino en condiciones aeróbicas.

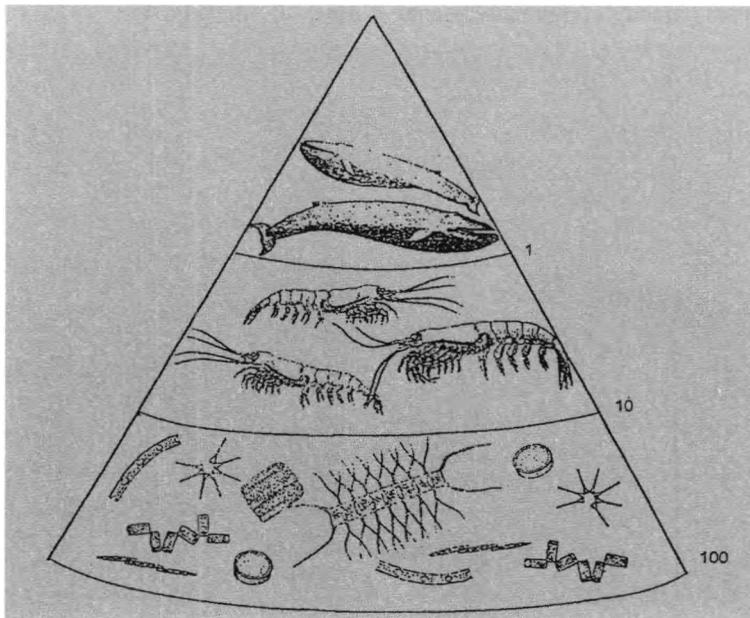


Figura 2.- Cadena trófica simplificada del Océano Antártico que muestra como cada paso implica una disminución

### 3.- COMPOSICIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.

El carbono orgánico en agua de mar puede estar en forma disuelta o en forma particulada. Se considera fracción disuelta a la que pasa a través de un filtro de  $0.45 \mu\text{m}$  de diámetro de poro, y particulada la que queda retenida, aunque esta separación no está clara ya que normalmente encontramos una distribución continua de tamaños y parte del carbono disuelto tiene naturaleza coloidal.

a) Materia orgánica disuelta.- Hay una gran cantidad de compuestos orgánicos presentes en el medio acuático. La mayor parte de estos compuestos está en forma disuelta a concentraciones entre  $0.4$  y  $2 \text{ mg C/l}$  de agua. Generalmente las concentraciones más altas se encuentran en aguas eutróficas de las regiones costeras, mientras que las menores se miden en las masas de aguas ultraoligotróficas del océano profundo.

La mayor parte de los compuestos químicos son aminoácidos, proteínas, carbohidratos, lípidos, ácidos orgánicos, hidrocarburos, vitaminas y hormonas, en concentraciones del orden de  $\text{mg/l}$  a  $\text{ng/l}$ , que pueden ser asimilados por los diferentes organismos. Muchos de estos materiales disueltos en el agua de mar además de encontrarse a bajas concentraciones están fuertemente ligados en materiales tipo humus, siendo muy resistentes bioquímicamente.

b) Materia particulada.- La materia particulada en el medio marino ocurre en gran variedad de formas y en un rango continuo de tamaños. La distribución de partículas va desde  $2 \times 10^4 \text{ g}$  (bacterias) a  $1.3 \times 10^6 \text{ g}$  (ballenas). La conversión del tamaño de la partícula a una esfera de igual volumen permite que se puedan normalizar todas las partículas a un espectro continuo de tamaño basado en una progresión logarítmica del mismo (Fig. 3).

Sheldon *et al*, en 1973, calcularon que la concentración de partículas es del mismo orden de magnitud para tamaños comprendidos entre  $1 \mu\text{m}$  y  $10^6 \mu\text{m}$  (Fig. 4).

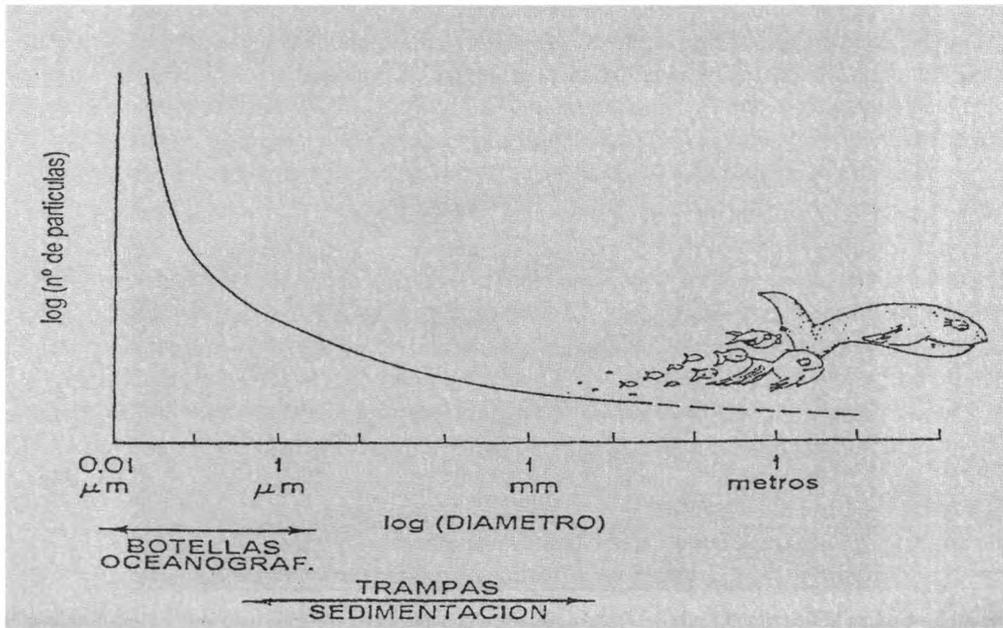


Figura 3.- Distribución de partículas oceánicas por tallas.

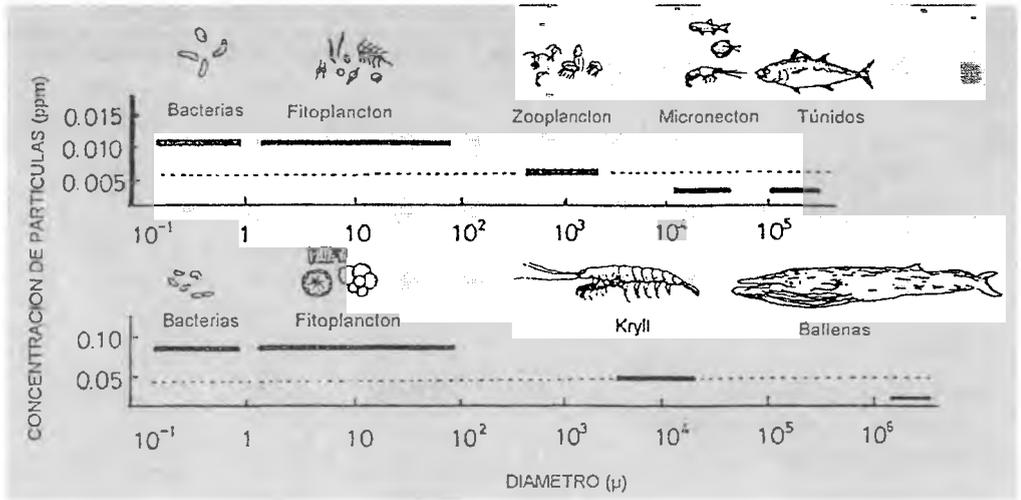


Figura 4.- Estimación de la biomasa (líneas gruesas). Arriba: Pacifico Ecuatorial. Abajo: Antártida. La línea discontinua corresponde a la estimación del potencial de biomasa viva.

#### 4.- DISTRIBUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.

La fuente principal de materia orgánica en el medio marino es la producción fitoplanctónica. De las mediciones de la producción primaria mediante el método de <sup>14</sup>C se han observado grandes diferencias entre los niveles de producción en las diferentes áreas del océano. Estas variaciones están controladas por factores físicos y químicos que regulan la velocidad de fotosíntesis, fundamentalmente el aporte de luz y nutrientes. En general, la luz limita el crecimiento en la superficie solamente en las regiones polares, en profundidad en mar abierto y en aguas costeras turbias. Debido a que la luz es atenuada rápidamente por el agua y sus partículas, la producción se limita generalmente a los 120 metros como máximo, en las aguas más claras e improductivas. Sin embargo en áreas muy productivas o turbias, el crecimiento activo de las plantas se reduce a varios metros.

Fuera de las regiones polares, la velocidad de producción está controlada por el aporte de nutrientes y por lo tanto influenciado, in situ, por la velocidad de reciclado y recirculación que llevan estos aportes a la zona eufótica. Definido en forma simplista, el océano se puede dividir hidrográficamente en áreas de afloramientos, zonas costeras, convergencias y giros centrales en orden decreciente de productividad.

Diferentes autores han dado Tablas de producción primaria en diversas áreas (Tabla I, Koblentz-Mishke *et al* en Goldberg 1974, y Tabla II, Ryther, 1969). Estos valores se deben considerar como aproximados puesto que no se ha tenido en cuenta la fracción soluble.

TABLA I.- Valores de producción primaria en diferentes tipos de aguas oceánicas.

Tipo de agua	Porcentaje de océano	Area (km <sup>2</sup> )	Productividad media (g C/m <sup>2</sup> /año)	Productividad total (10 <sup>9</sup> Tn C/año)
Aguas oligotrópicas de las partes centrales de áreas subtropicales	40.3	148x10 <sup>6</sup>	25.6	3.79
Aguas transicionales entre las zonas subtropicales y polares; extremos de las divergencias polares	22.7	83x10 <sup>6</sup>	51.1	4.22
Aguas de la divergencia ecuatorial y regiones oceánicas de zonas subpolares	23.4	86x10 <sup>6</sup>	73.0	6.31
Aguas interiores	10.6	39x10 <sup>6</sup>	124.14.8	
Aguas neríticas	3.0	11x10 <sup>6</sup>	365.0	3.9
Total				23.0

TABLA II.- División del océano en provincias de acuerdo con su nivel de producción primaria.

Provincia	Porcentaje de océano	Area (km <sup>2</sup> )	Producción media (g C/m <sup>2</sup> /año)	Producción total (10 <sup>9</sup> Tn C/año)
Océano abierto	90.0	326x10 <sup>6</sup>	50	16.3
Zona de costa <sup>1</sup>	9.9	36x10 <sup>6</sup>	100	3.6
Areas de afloramiento	0.1	36x10 <sup>5</sup>	300	0.1
Total	20.0			

<sup>1</sup>Incluidas áreas abiertas de alta productividad

La estimación de los materiales disueltos y particulados que llegan a mar, procedentes de tierra, a través de los ríos es difícil y tiene una gran incertidumbre debido a la escasez de valores de la concentración de carbono en el agua. También la contribución por la lluvia directamente a la superficie del mar es difícil de determinar. En las últimas décadas, se debe tener en cuenta la entrada a través de los emisarios industriales de nuevos contaminantes orgánicos.

La producción orgánica procedente de los organismos fotosintetizadores es dos órdenes de magnitud superior a la procedente del aporte de fuentes terrestres. El aporte anual puede considerarse que es de 20x10<sup>9</sup> Tn C/año, con una cantidad adicional de 0.2x10<sup>9</sup> Tn C/año y 0.06x10<sup>9</sup> Tn C/año de materiales disueltos y particulados respectivamente procedentes de fuentes terrestres.

La mayor parte de esta cantidad sirve de alimento a otros organismos y fracciones importantes de los residuos del metabolismo animal, junto a plantas no comidas se descomponen en la superficie del mar.

## 5.- VARIACIONES REGIONALES.

1.- Carbono Particulado.- Si consideramos las capas superficiales del mar, se producen grandes variaciones, estacionales y regionales, en la cantidad del carbono particulado, ya que en estas mediciones se incluye el fiplancton vivo (Fig. 5. Grahame, 1987).

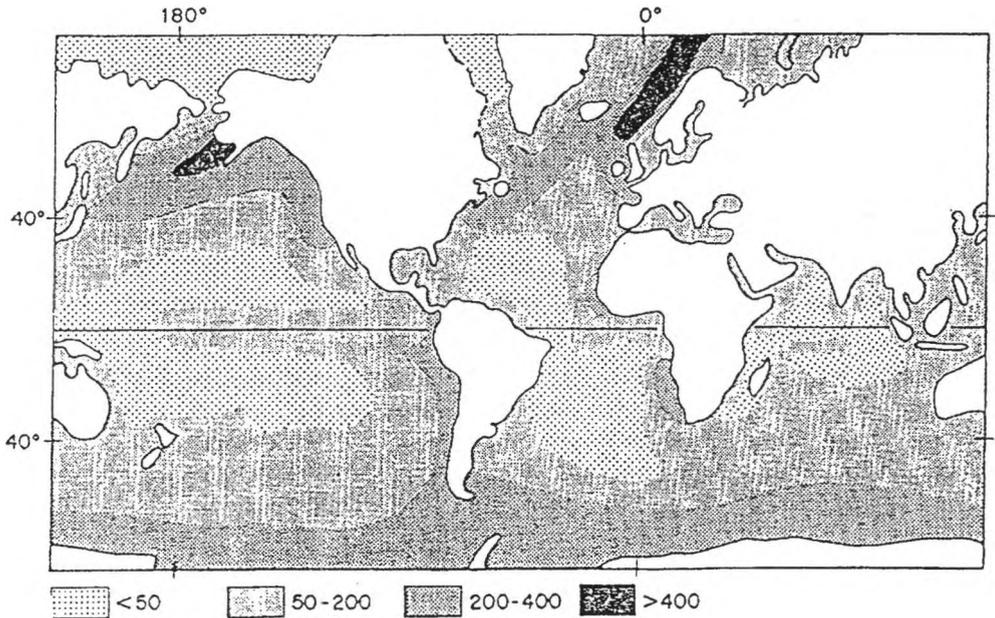


Figura 5.- Producción primaria en los océanos, en g C m<sup>2</sup>

Estas diferencias regionales se correlacionan con las diferentes regiones oceánicas expresadas en la Tabla I. Sin embargo y dentro de cada área se espera que ocurran también variaciones, dependiendo de los ciclos estacionales en el crecimiento de las plantas y así por ejemplo en la época de máximo pico de los "blooms" o explosiones fitoplanctónicas, la fracción más importante de las plantas se asocia con las plantas vivas y menos con los detritos no vivos.

Una de las formas de medir la concentración de carbono particulado es a través de la medición de clorofila como un indicador de las plantas vivas, asumiendo una relación carbono/clorofila y sustrayendo este valor del de carbono total para estimar la cantidad de detritos. Este enfoque puede tener errores ya que se conoce claramente que este cociente varía tanto estacionalmente como con la profundidad (Steele, 1964).

Hay una disminución de la cantidad de carbono particulado con la profundidad. Las partículas que se hunden o que son transportadas por debajo de la zona eufótica están sujetas a la oxidación bacteriana y a su consumo por depredadores y/o detritívoros.

2.- Carbono Orgánico Disuelto.- Los compuestos orgánicos disueltos en el mar se pueden originar de diversas fuentes o procesos, incluyendo extracción por las plantas y animales, descomposición bacteriana y la autólisis de organismos muertos. Cualquiera de estas fuentes se

espera que aumente la concentración en las capas superficiales más que en las profundas, y todas deben influenciar determinadas áreas del océano más que otras. A pesar de estos factores, la cantidad absoluta de carbono, tanto en superficie como en aguas profundas es similar en todas las áreas estudiadas del océano.

Las concentraciones medidas en cualquier lugar de la superficie del mar, excepto en circunstancias especiales, varía entre 0.4 y 2 mg C/l. La relación entre la actividad biológica y estas concentraciones no se ve muy claramente, pero probablemente está relacionada con la muerte del fitoplancton y las poblaciones microbianas. Cuando estas poblaciones aumentan, los materiales orgánicos en disolución se descomponen tan rápidamente como se producen. Y de forma contraria, los compuestos disueltos se pueden acumular en el agua cuando la producción de organismos descomponedores es menor a la disponibilidad del sustrato. En el océano abierto la concentración de carbono orgánico disuelto está inversamente relacionada con la producción primaria. Altos valores de carbono disuelto, se reducen rápidamente a niveles normales cuando progresa el "bloom".

La velocidad de aportes durante las estaciones de activo crecimiento de la planta, exceden presumiblemente la capacidad de los organismos para descomponerlas; sin embargo el carbono orgánico disuelto vuelve a niveles basales cuando la producción cesa.

Las cantidades de carbono orgánico disuelto medidas por los diferentes autores varían de forma considerable, siendo las concentraciones medias de 1 a 2 mg C/l en aguas superficiales, aunque una parte importante de estas cantidades deben ser atribuidas a blooms planctónicos en algunas áreas. A profundidades de 300 m, el rango de concentraciones varía entre 0.3 y 0.7 mg C/l.

## **6.- LUGARES DE OXIDACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.**

De la observación de las distribuciones de carbono parecen desprenderse que una gran proporción de la materia orgánica producida en la superficie del mar es reciclada en las capas superficiales, y en este caso se observa una disminución clara de la concentración con la profundidad. Sin embargo, si las concentraciones no decrecen con la profundidad por debajo de una capa de discontinuidad (generalmente entre 200 y 500 m) debe existir algún método que mantenga el equilibrio entre utilización y liberación, ya que los organismos viven y metabolizan a todas las profundidades.

Las estimaciones de la velocidad de sedimentación de los diversos tamaños y componentes del sistema vivo son complejos, ya que estas velocidades dependen de la densidad y la constitución orgánica de las partículas específicas. La profundidad a la cual la materia orgánica puede penetrar en el océano profundo por hundimiento depende de la velocidad relativa de la descomposición in situ, una velocidad que variará con la temperatura y depende de cómo la materia orgánica es ingerida por los organismos que viven por debajo de la zona fótica.

La situación con respecto al carbono orgánico disuelto es considerablemente más simple, ya que los materiales producidos en la superficie son transportados a aguas profundas por convección. Por tanto las contribuciones significativas de los componentes disueltos en el mar profundo están restringidos casi exclusivamente a la actividad biológica en superficie y en sitios cercanos a zonas de formación de aguas profundas. Contribuciones adicionales son debidas a la solubilización de los detritus que se hunden y por excreción de organismos que viven a profundidad. Estas fracciones si son liberadas, pueden formar una reserva lábil que puede ser usada por otros organismos a profundidad para soportar las funciones vitales. No es probable que se refle-

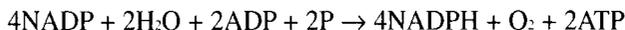
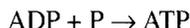
jen estas contribuciones en el carbono medido, ya que es un sistema en equilibrio en el que los nutrientes limitantes son utilizados tan rápidamente como están disponibles. La cantidad de carbono orgánico disuelto no varía por debajo de los 200 m.

## 7.- FORMACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.

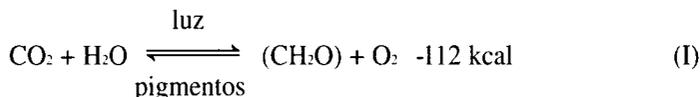
Los organismos autótrofos producen compuestos orgánicos ricos en energía a partir de agua y dióxido de carbono. Los autótrofos que utilizan la luz como fuente de energía, se denominan organismos fotosintéticos, mientras que los organismos que utilizan la energía almacenada en compuestos inorgánicos como  $\text{SH}_2$ , metano, amonio, nitrito, azufre, hierro, se denominan quimiosintéticos.

1).- Fotosíntesis.- El proceso fotosintético se puede dividir en tres fases:

- i) Adsorción de los fotones de luz por los pigmentos fotosintéticos que están contenidos en los cromatóforos. El más importante es la clorofila.
- ii) Parte de esta energía es convertida en energía química mediante una serie de reacciones enzimáticas cíclicas en las que interviene el Citocromo I y que conduce a la producción de ATP (adenoxina trifosfato).
- iii) El dióxido de carbono es asimilado en una serie de reacciones químicas que incluyen NADPH y ATP. Estas reacciones pueden tener lugar en la oscuridad y conducen a la producción de carbohidratos ( $\text{CH}_2\text{O}$ ):



La combinación de las tres ecuaciones da lugar a la ecuación básica de la fotosíntesis:



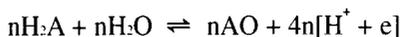
Los compuestos orgánicos producidos por fotosíntesis, se pueden almacenar o ser utilizados inmediatamente. La energía que contienen se hace disponible mediante una serie de reacciones oxidativas; por ejemplo, la oxidación completa de glucosa a  $\text{CO}_2$  da 36 moléculas de ATP:



La ecuación general de la fotosíntesis (I) está incompleta porque los productores necesitan una variedad de nutrientes como nitratos, fosfatos y minerales para la síntesis de muchos compuestos presentes en las células.

La eficacia en la captación de luz es baja. Sólo entre 0.4 y 0.9% de la luz incidente se convierte en energía.

2.- Quimiosíntesis.- En ausencia de la luz solar, las bacterias obtienen la energía de compuestos inorgánicos simples. Las vías bioquímicas de las bacterias quimiosintéticas son muy diversas, pero la reacción básica es:



donde  $H_2A$  es un compuesto inorgánico reducido y  $AO$  el oxidado resultante. En esta reacción el  $H^+$  obtenido se puede utilizar para reducir compuestos como  $NAD$  a  $NADH_2$ , el cual, junto con  $ATP$ , puede servir para asimilar  $CO_2$ , dando lugar a materia orgánica:



La mayor parte de las bacterias quimiosintéticas requieren oxígeno libre como aceptor de electrones, pero las bacterias anaeróbicas pueden usar oxígeno ligado como nitratos o sulfatos para este propósito.

Aunque generalmente la cantidad de  $CO_2$  fijado por quimiosíntesis no suele sobrepasar el 5% fijado por fotosíntesis, en algunas regiones la producción quimiosintética puede ser similar a la fotosintética.

Hay diversos factores que influyen en el proceso fotosintético, como son luz, temperatura, salinidad, micronutrientes, metales y otros compuestos orgánicos.

Al estudiar la influencia de la luz en el proceso fotosintético, hemos de tener en cuenta que la intensidad y la composición espectral en un momento dado depende de varios factores. La cantidad de energía solar que llega a la superficie del mar depende de la altitud y de la nubosidad, y es atenuada, una vez que entra en el agua, por procesos de absorción y reflexión en la materia particulada en suspensión. Aún en aguas muy claras, sólo un 20% del total de la radiación solar llega a una profundidad de 10 m.

La capa superior en la cual la productividad excede a la respiración (productividad neta positiva) se denomina zona eufótica. La profundidad a la cual la producción es cero, se denomina punto de compensación.

Hay una intensidad óptima de luz, e intensidades mayores o menores hacen que la fotosíntesis disminuya (Fig. 6). En la fotosíntesis sólo intervienen longitudes de onda entre 370-720 nm, que es la banda en la que absorben la mayoría de los pigmentos.

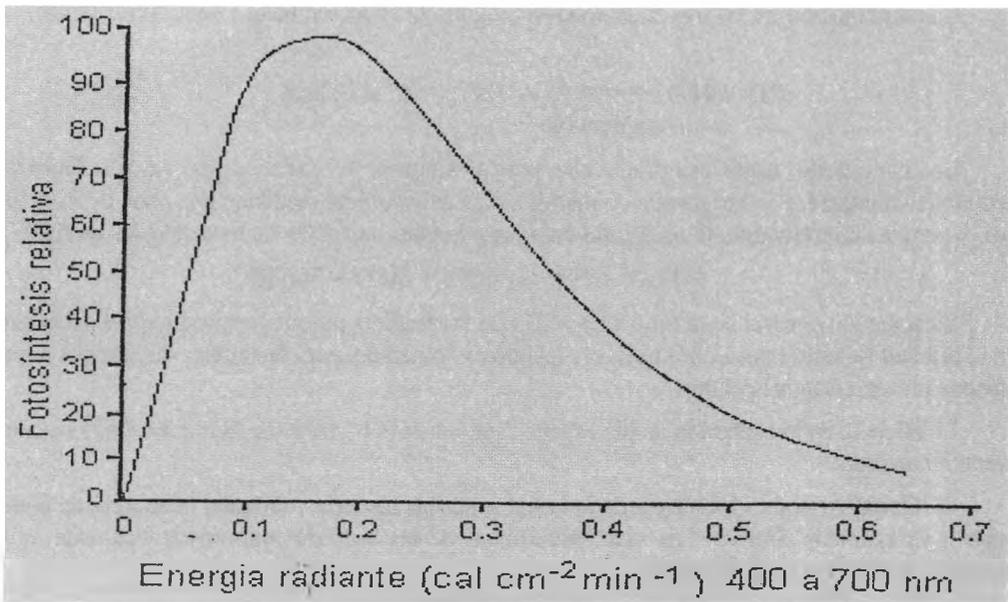


Figura 6.- Relación entre intensidad luminosa y fotosíntesis.

La fotosíntesis se produce eficazmente en todo el rango de temperatura encontrado en el mar, desde los  $-2^{\circ}\text{C}$  en los polos hasta  $>30^{\circ}\text{C}$  en las lagunas tropicales. Parece que las especies se adaptan perfectamente a las temperaturas en la que viven. Lo mismo ocurre con la salinidad. Aunque las variaciones en la salinidad tienen algún efecto en la velocidad de la fotosíntesis, se ha encontrado que el fitoplancton crece abundantemente también a salinidades bajas. Los organismos se han adaptado a vivir tanto en aguas salobres, como estuarios o mares interiores como el Báltico, siendo mínima la influencia en la productividad de las variaciones de salinidad encontradas en el mar.

Para un adecuado crecimiento, el fitoplancton necesita nitrógeno y fósforo. El crecimiento decae si las concentraciones disminuyen por debajo de un nivel determinado, aunque este nivel no es igual para todas las especies. Parece probable que el tamaño de las células de fitoplancton pueda estar relacionado con las necesidades de nutrientes; las especies adaptadas a concentraciones bajas de nutrientes son generalmente menores que las que viven en concentraciones altas. La deficiencia en nutrientes, especialmente en nitrato, es probablemente el principal factor limitante de la producción primaria. Por otro lado, la contaminación de algunas áreas como bahías o estuarios con grandes cantidades de nitrógeno y fósforo (procedentes de emisarios de aguas residuales o escorrentías de campos agrícolas), pueden conducir a grandes explosiones de fitoplancton, proceso conocido con el nombre de eutrofización. Cuando estas algas mueren, su descomposición consume oxígeno, produciendo mortandad de peces y otros organismos (si el oxígeno disminuye hasta niveles críticos).

Algunos organismos necesitan otros elementos; por ejemplo, las diatomeas y radiolarios utilizan sílice que incorporan a sus esqueletos. Las plantas marinas requieren un número de metales traza como hierro, manganeso, molibdeno, cinc, cobre, cobalto y vanadio, y algunas especies de fitoplancton necesitan vitaminas y otros compuestos orgánicos, como ácido ascórbico y cisteína, para crecer.

## **8.- BIOTA MARINO.**

El océano, en contraste con la Tierra, en que la mayor parte de los organismos viven en la superficie, es un mundo de tres dimensiones, donde la vida existe a todas las profundidades, desde la superficie iluminada por el sol a las aguas profundas y oscuras de los grandes fondos abisales. Los organismos marinos han desarrollado mecanismos para adaptarse a estas diferentes condiciones.

Los grupos ecológicos que vamos a considerar son: plancton, necton y bentos. El plancton está constituido por organismos con poca capacidad nadadora, siendo fácilmente transportados por las corrientes marinas. Generalmente son pequeños y se incluyen en este grupo bacterias, fitoplancton y zooplancton. En el necton encontramos potentes nadadores y algunos de los organismos marinos de mayor tamaño, como peces, calamares y ballenas. El bentos está constituido por los organismos que viven en estrecha relación con el fondo e incluye desde plantas que crecen en aguas someras, a animales que que se entierran en el fondo a cualquier profundidad.

Dentro de los organismos fitoplanctónicos los más abundantes son las diatomeas y en segundo lugar los dinoflagelados. El nanoplancton (organismos menores de  $50\ \mu\text{m}$  de diámetro) está ampliamente distribuido por todo el océano, incluyéndose en este grupo las bacterias heterótrofas, las cianobacterias autótrofas y los microflagelados que se alimentan de ellas. Mucho de

la productividad marina es debido a organismos pequeños, de longitud entre 1-3  $\mu\text{m}$ , que procesan la materia y energía mucho más rápidamente de lo que lo hacen los grandes organismos.

El nivel más bajo de consumidores en las redes alimentarias marinas está constituido por el zooplancton. La mayoría se alimenta de las partículas en suspensión y por lo tanto su distribución en la columna de agua depende de la disponibilidad de comida y de la influencia de las corrientes. Otro factor limitante en la distribución de zooplancton es el estrecho margen de temperatura en el que se pueden reproducir (generalmente solo unos pocos grados).

No todo el zooplancton permanece flotando durante su ciclo vital. Los crustáceos constituyen el grupo más numeroso del zooplancton; aproximadamente el 70%. Los copépodos y eufaciáceos son los más importantes en el holoplancton. Los últimos son de mayor tamaño que los copépodos y especialmente abundantes en la Antártida (denominado "krill"), constituyendo la principal fuente de comida para muchos organismos.

Las formas planctónicas de los organismos bentónicos también son muy abundantes. La mayoría de los animales bentónicos tienen un estado larvario-pelágico que dura varias semanas. Los huevos y el esperma son liberados en forma de grandes nubes para fecundarse en el agua. Aunque producen varios millones por cada individuo al año, es alta la mortalidad por los depredadores y otros peligos y solamente llegan a adultos unos pocos organismos.

Las larvas de peces pelágicos también forma parte del meroplancton. Algunos peces, como arenques y anguilas, dejan sus huevos en rocas o en "nidos" cerca de las orillas o en masas gelatinosas, pero la mayoría de los huevos son liberados y fecundados en aguas costeras. Estos huevos flotan a la deriva y cuando están suficientemente desarrollados eclosionan empezando a tomar alimento, viviendo como formas planctónicas durante semanas.

La principal característica del necton es su habilidad natatoria. Sus cuerpos están adaptados para moverse rápidamente en el agua. En este grupo de incluyen peces y cefalópodos; éstos son muy rápidos y eficaces depredadores. Los mamíferos marinos, también incluidos son de sangre caliente y respiran aire, y son algunos de los animales más grandes de la tierra. Focas y leones marinos viven en áreas costeras, mientras que otros, como los cetáceos, ballenas y delfines, son completamente oceánicos. También se incluyen las aves marinas, aunque suelen ir a tierra para reproducirse y cuidar de las crías. El necton de las grandes profundidades marinas tiene características bastante diferentes de los que viven en superficie. La intensidad de la luz decrece y las aguas van siendo más frías al aumentar la profundidad, lo cual influye en el tipo de animales que encontramos y en sus estilos de vida, habiendo desarrollado órganos de adaptación como los fotóforos (productores de luz), o reducido su metabolismo basal.

Los organismos bentónicos viven en un mundo de dos dimensiones, contrario al de las tres dimensiones de los organismos planctónicos y del necton, y pueden estar adheridos a la superficie, moviéndose libremente por el fondo o enterrado en los sedimentos.

Las comunidades de las costas rocosas varían en función de las condiciones del medio, que suelen ir desde sequedad a totalmente sumergidas. Hay una gran competencia por el espacio y podemos encontrar muchas clases de algas, percebes, caracolas, crustáceos, estrellas de mar, anémomas, erizos, mejillones y nudibranchios. También las langostas y pulpos se encuentran cerca de zonas rocosas.

En fondos blandos encontramos organismos que se entierran en los sedimentos, denominados infauna, entre los cuales están los gusanos poliquetos y nudibranchios. La epifauna se mueve en la superficie y a ella pertenecen muchos bivalvos.

Especial consideración merecen las zonas de marismas, arrecifes de coral y las comunidades de animales que viven cerca de las fumarolas que encontramos en alineaciones geológicamente activas de las grandes profundidades, considerados como "oasis de vida bentónica", puesto que tienen entre diez mil y cien mil veces más de materia orgánica que las comunidades abisales normales. Los organismos más abundantes en estas chimeneas son: gusanos gigantes, que pueden tener 3 metros de largo y 2 o 3 cm de diámetro, y también almejas y mejillones. Estos organismos dependen de las bacterias quimiosintéticas para su supervivencia.

## 9.- PRODUCCIÓN PROTEÍCA EN EL MAR.

El pescado constituye alrededor del 3% del total de las proteínas de la dieta humana, y un 10% de las animales, aunque en algunos países en vías de desarrollo o en poblaciones costeras de pescadores puede alcanzar hasta un 95% de sus proteínas.

Durante algún tiempo se pensó que los océanos iban a ser la gran despensa de la humanidad, sobre todo en la época de los años 50 y 60 en que se aumentó en gran medida la producción debido al aumento del esfuerzo pesquero, pero según las estadísticas de la Organización de Naciones Unidas para la Pesca y Alimentación, el producto de la pesca que a finales del siglo pasado era de 5 millones de toneladas, se ha estabilizado en unos 80 millones de toneladas anuales actuales (Fig. 7. FAO, 1989). El máximo histórico se detectó en 1989, con 86190 toneladas.

Los principales bancos de pesca tienen correspondencia con las regiones de mayor productividad fotosintética. Un tercio de estas capturas corresponde a áreas de afloramientos que proporcionan principalmente especies de pequeño tamaño utilizadas ordinariamente en la fabricación de aceites y harinas de pescado, otro tercio se obtiene de fondos costeros y el resto correspondería a la pesca pelágica en la que también se incluyen cefalópodos y cetáceos.

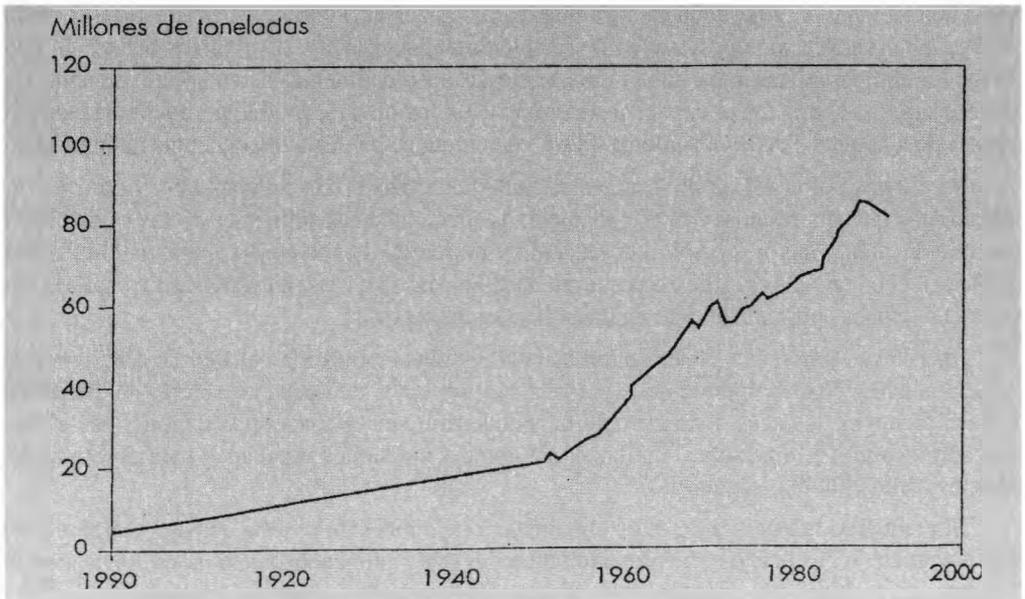


Figura 7.- Captura mundial de peces marinos en el período 1990- 2000

En áreas costeras y estuáricas ciertos moluscos (mejillón, almeja y ostra) y crustáceos (langosta, langostino, gamba, cangrejo) producen limitadas pero lucrativas capturas. Sin embargo los peces constituyen la mayoría de la pesca y aunque todos los Estados costeros llevan a cabo algún tipo de pesca, más del 75% de las capturas anuales es realizada por 14 países: Perú, Japón, Rusia, USA, Noruega, Sudáfrica, India, España, Canadá, Dinamarca, Tailandia, Indonesia, Gran Bretaña y Chile.

La extracción de productos del mar por el hombre representa solamente unos 30 mg C/m<sup>2</sup>/año, una fracción pequeñísima de la producción primaria. Esta producción no es utilizable directamente ni en los niveles más bajos de la cadena trófica. No podemos comer zooplancton y las especies aprovechables de los primeros niveles son pocas. Los peces carnívoros, al final de las largas cadenas tróficas no permiten gran rendimiento en la explotación de la capacidad productora de los mares por estar muy alejados de la fuente.

Se ha dedicado un esfuerzo considerable a la ciencia pesquera, encaminado a predecir el estado de las poblaciones explotables y la posibilidad de regularlas y conservarlas a través de un control del esfuerzo total de pesca y del tipo de selectividad que ésta ejerce; por ejemplo, estableciendo la dimensión mínima de los peces capturados mediante la normalización del tamaño de las mallas. La presión de la pesca cambia la estructura de las poblaciones explotadas, en particular si se trata de especies sedentarias de fondos costeros mediante artes de arrastre. También una pesca selectiva muy intensa, como la ejercida sobre atunes y ballenas, ha producido una caída de las poblaciones que habían ajustado su multiplicación a necesidades de baja reproducción por la no existencia de enemigos naturales.

En las dos últimas décadas la pesca ha decaído en algunos caladeros como en el Mar del Norte, y otros se han agotado, manteniendo los pescadores las capturas al dirigir sus esfuerzos hacia nuevas especies, que generalmente son peces de poco valor económico y que son utilizados principalmente como alimento de animales, fertilizantes y otros productos industriales. Aproximadamente un 30% de la captura mundial de peces va a parar a usos secundarios (FAO, 1993). Debido a esta sobrepesca que ha precipitado el agotamiento de diversos bancos en todo el mundo, algunos países han establecido moratorias a fin de intentar detener la disminución de sus reservas y la Unión Europea está gestionando actualmente la actividad pesquera mediante un sistema de Capturas Totales Permitidas (TAC) en el que se han establecido cuotas por países.

Para una gestión eficaz de la pesca se necesitan conocer las cadenas alimentarias de las poblaciones que interesan y contar con modelos precisos de la dinámica de las poblaciones, teniendo en cuenta factores como reproducción y mortalidad. Si se observa una disminución en el stock se debe reducir el esfuerzo pesquero hasta que las capturas se estabilicen y entonces dar recomendaciones sobre tamaño de mallas y límites de captura.

En 1902 se fundó el Consejo Internacional para la Explotación del Mar (ICES), con sede en Copenhague, con el objetivo de asesorar a los gobiernos europeos a explotar de una forma racional los stocks de peces. Este ejemplo ha sido seguido en muchas otras regiones del planeta y se han creado organizaciones similares, así como Comisiones especiales para determinadas especies como el atún o el salmón.

Sin embargo la eficacia de estos Organismos regionales de gestión es baja. Durante 1995 se han negociado dos nuevos acuerdos multilaterales que incluyen disposiciones innovadoras. El Acuerdo de la Naciones Unidas sobre Peces Transzonales (como por ejemplo bacalao) y Altamente Migratorios (como el atún) obliga a los organismos regionales y gobiernos, a acatar disposiciones relativas a la protección de la biodiversidad de los océanos frente al impacto de la

pesca, minimizar las capturas accesorias y el despilfarro, recoger datos sobre todo tipo de operaciones y capturas y establecer medidas preventivas de gestión. El tratado incluye además algunas consideraciones sobre los intereses de las comunidades de pequeña escala y la pesca de subsistencia, para asegurarle el acceso a su caladeros tradicionales. Aunque estas comunidades de peces constituyen sólo un 20% de las capturas mundiales, el mencionado tratado sienta precedentes en el Derecho pesquero internacional. El Código de Conducta para una Pesca Responsable de la FAP, aborda además de la pesca otros aspectos como la acuicultura y el comercio. Ambos Acuerdos asumen la necesidad de que la gestión pesquera proteja los ecosistemas con un sistema precautorio (Lleonart, 1996).

## 10.- PRODUCCIÓN MARINA DE INTERÉS BIOQUÍMICO.

En un apartado de otro Tema de este Texto se hace referencia al interés comercial y a los procesos de extracción y aplicaciones de productos químicos contenidos en organismos marinos. En el presente Tema se describen los compuestos bioquímicos activos que se encuentran en ellos.

Probablemente, la primera vez que el hombre se interesó por los productos naturales marinos fue debido a la toxicidad de algunos. Las referencias antiguas, a menudo incluidas en el folclore de marinos y pescadores, citaban organismos tóxicos y peligrosos. Siguiendo esta vía, los biólogos marinos han acumulado informes científicos de la toxicología de muchas especies. Sin embargo los estudios químicos han evolucionado mucho más lentamente.

La primera elucidación estructural de una toxina marina fue la murexina, en 1953, a pesar de que ya en la Biblia aparecen ciertas citas sobre toxinas marinas. La elucidación estructural de la nereistoxina comienza a partir de una historia contada por los pescadores y termina con el uso comercial de un derivado como insecticida; los pescadores japoneses que utilizaban el gusano *Lumbriconereis heteropoda* como cebo, se dieron cuenta de que los insectos que comían el gusano se morían. Estas observaciones condujeron al aislamiento y caracterización de una poderosa toxina presente en el gusano, a partir de la cual se han sintetizado y comercializado como insecticidas, una gran variedad de derivados. Muchas de las toxinas aisladas tienen aplicaciones comerciales y médicas.

Varios miles de productos marinos naturales se han definido químicamente; muchos de ellos son compuestos biológicamente activos. El interés de las aplicaciones biotecnológicas de los productos marinos naturales ha aumentado durante la década pasada. Los estudios indican que es posible la utilización de estos productos como agroquímicos o en la industria farmacéutica. La evidencia sugiere que los organismos marinos proporcionan un recurso importante en futuras aplicaciones biotecnológicas. Varios productos marinos naturales se usan como anticancerígenos y antiinflamatorios.

Pero al contrario de lo que ocurre con los estudios terrestres, se conoce mucho menos sobre las funciones naturales de estos metabolitos marinos. Solamente en los últimos años se ha avanzado de forma importante en estos estudios. Nuestro conocimiento de la historia natural y la ecología de los organismos marinos, y las complejidades de las comunidades marinas avanza rápidamente, lo cual facilita las investigaciones sobre como afectan las interacciones químicas a la población y a la estructura de la comunidad (Paul, 1992).

Hay áreas de la química de productos naturales marinos que tienen interés para los químicos-ecólogos. Por ejemplo, el fitoplancton forma toxinas que pueden afectar a los humanos, como

la saxitoxina y sus metabolitos relacionados, que están implicados en la toxina PSP, la saponina aislada de los equinodermos, y la murexina aislada del *Murex trunculus*. Varias especies de peces contienen la tetrodotoxina que se ha aislado del lenguado, quetognatos, pulpo, glóbulos y estrella de mar. Se usa en neurofisiología como relajante muscular y analgésico.

Los nudibranchios segregan ácidos para evitar a sus depredadores. Lo mismo ocurre con peces planos del Mar Rojo sobre los que se ha demostrado que producen secreciones defensivas para repeler a los tiburones.

Algunos hidrocarburos producidos por algas marinas funcionan como feromonas sexuales. Los gametos femeninos producen estos hidrocarburos que atraen a los gametos masculinos. Esta misma función parece que juegan los diterpenoides en los celentéreos.

Los terpenos se encuentran en algunas algas, celentéreos, esponjas y moluscos. Estos compuestos pueden ser tóxicos para otros peces y tienen una acción de protección contra los macrodepredadores en las colonias de celentéreos.

De las macroalgas se obtienen dos polisacáridos con actividad fisiológica. Uno de ellos, el ácido algínico, tiene muchas aplicaciones, como se detalla en otro lugar de este Texto.

Los pigmentos carotenoides se encuentran en bacterias, levaduras, hongos, en todas las algas y en algunos vertebrados e invertebrados. Entre los más importantes está la fucoxantina, que se obtiene de las algas marrones y de las diatomeas y el peridininol de los dinoflagelados. Estos compuestos son importantes porque pueden servir como modelos para la síntesis de compuestos que se usan en la prevención del desarrollo del cáncer. En los corales se encuentran prostaglandinas.

Muchos alfa-aminoácidos han sido aislados de las algas marinas y también de los pulpos, caracolas y anémonas. Los amoníacos aromáticos halogenados se han aislado de especies como el coral. La proteína fibrosa esponjina, que tiene un importante valor farmacológico pues sus extractos tienen poder antibiótico y antimicrobial, se ha aislado de las esponjas.

Ultimamente se han aislado de organismos marinos agentes usados para el tratamiento del cáncer. Según el Instituto Nacional del Cáncer de los Estados Unidos, al menos 6 drogas marinas se están evaluando clínicamente por su prometedor uso como agentes anticancerígenos; por ejemplo el ecteinascidin 743, un alcaloide aislado de la ascidia *Ecteinascidida turbinata*, el bryostain-1, del briozoo *Bugula neritina*, el dolastatin-10 aislado de la *Dolabella auricularia*, y el halicondrin B, aislado de la esponja *Halichondria okadai*. Además, algunos compuestos aislados de la cianobacteria *Lyngbya majuscula* y de la esponja de profundidad *Discodernia dissoluta*, tienen un comportamiento similar al Taxol, que es una droga utilizada en el tratamiento de ciertas formas de cáncer.

Algunos compuestos marinos tienen un gran potencial para tratar un amplio rango de enfermedades además del cáncer, por ejemplo las pseudopterosinas, aisladas de la gorgonia *Pseudopteroergorgia elisabethae* tienen propiedades antiinflamatorias para la piel, lo que ha conducido al desarrollo de un nuevo aditivo, usado recientemente por la casa comercial Estee Lauder en su línea de productos para la piel. Un derivado del mismo producto natural, se está investigando en el tratamiento de una amplia variedad de enfermedades inflamatorias como la artritis, psoriasis y asma (Fenical, 1997).

La farmacología marina, junto con la química de los productos naturales con ella relacionada, tiene un gran futuro, dándose un gran auge a la investigación para encontrar compuestos antiviricos y antitumorales a partir de organismos marinos, puesto que el océano es nuestra gran

fuelle de de productos metabólicos, después de los insectos. Sin embargo la promesa "drogas del mar" se materializa muy lentamente. Con la información obtenida hasta ahora parece poco probable que se obtengan del mar cantidades comerciales de fármacos aunque la investigación no debe abandonarse, ya que las estructuras novedades de los fármacos marinos puede ser el punto de partida para el desarrollo de nuevas drogas. Un ejemplo son las prostaglandinas, que cuando fueron aisladas no eran activas fisiológicamente pero posteriormente fueron químicamente modificadas para convertirlas en activas.

La mejora de las técnicas de separación y los avances en los equipos analíticos han hecho posible la identificación y aislamiento de muchos compuestos. También el desarrollo en el equipamiento submarino ha aumentado la facilidad para conseguir organismos marinos.

## **BIBLIOGRAFÍA.-**

- Berger, W.H *et al* (Eds.) (1989). Productivity of the ocean: present and past. Willey-Interscience Publication.
- FAO (1993). Marine fisheries and the Law of the sea: a decade of change. Circular de Pesca FAO nº 853.
- Fenical, W. (1997). New pharmaceuticals from marine organisms. Trends in Biotechnology, 15: 339.
- Goldberg, E.D. (1975). The sea. Ideas and observations on progress in the study of the seas. Vol. 5. Marine Chemistry.
- Grahame, J. (1987). Plankton and fisheries. Edward Arnold.
- Gross, M.G. (1992). Oceanography. A view of earth. Prentice Hall.
- Koblentz-Mishke, O.J. *et al* (1968). Plankton primary production of the world ocean. In "Symp.Sci.Explor.South Pacific. W.S Wooster (Ed.). Scripps Institution of Oceanography, pp.183- 93".
- Leonart J.L. *et al* (1996). La crisis pesquera española: un enfoque ecológico. Informe anual del Worldwatch Institute sobre medio ambiente y desarrollo. pp 401-435.
- Paul, V.J. (1992). Ecological roles of marine natural products. Constock Publishing Associates.
- Riley, J.P. and R. Chester (1971). Introduction to marine chemistry. Academic Press.
- Ryther, J.H. (1969). Photosynthesis and fish production in the sea. Science, 166: 72.
- Scheuer, P.J. (1978). Marine natural products. Chemical and biological perspectives. Academic Press.
- Seki, H. (1982). Organic materials in aquatic ecosystems. CRC Press.
- Sheldon, R.W. *et al* (1972). The size distribution of particles in the ocean. Limnol.Oceanogr., 17: 327.
- Steele, Y. H. (1964). A study of the production in the gulf of Mexico. J. Mar. Res., 22: 211-222.
- Steemann Nielsen, E. (1975). Marine photosynthesis with special emphasis on the ecological aspects. Elsevier Oceanography Series 13. Amsterdam.

- Summer Hayes, C.P. *et al* (1994). Upwelling in the ocean modern processes and ancient records. Environmental Sciences Research. Report 18. John Willey & Sons.
- Sverdrup, H.V. *et al* (1970). The oceans. Their physics, chemistry and general biology. Prentice Hall.
- The Open University (1992). The ocean basins: Their structure and evolution. Pergamon Press.
- Valiela, I. (1984). Marine ecology processes. Springer-Verlag.
- Weber, P. (1996). El abandono de los océanos. Políticas para su recuperación. Cuadernos Worldwatch Institute.

**TEMA VIII.- PRODUCTOS QUÍMICOS OBTENIDOS  
DE LOS MARES**

JOSÉ LÓPEZ RUIZ



# TEMA VIII.- PRODUCTOS QUÍMICOS OBTENIDOS DE LOS MARES

JOSÉ LÓPEZ RUIZ.

*Centro Andaluz Superior de Estudios Marinos. Universidad de Cádiz.*

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Tradicionalmente el mar como fuente de productos químicos casi se ha limitado a producir la conocida sal común. Modernamente es tanta la importancia que se preconiza para su fertilidad química, que las riquezas que ofrece el futuro son suficientemente tentadoras como para provocar apetencias y recelos entre los países que sean capaces de explotarlas. Hasta el extremo de que ha sido necesaria promulgar una Ley del Mar y muchas son las dificultades que se encuentran para encerrar en los estrechos límites de cada Estado ribereño, los muy importantes intereses económicos implicados en los mares a los que pertenecen sus costas.

Como valor inmediato más codiciado se encuentra el petróleo, cuyo tratamiento entendemos que se encuentra fuera de lo que debe estudiarse dentro de la química oceanográfica. Igual que la potabilización del agua del mar, la explotación petrolífera es un aspecto tecnológico muy concreto de la oceanología, que se aparta de lo que se pretende estudiar en este Tema de la química del mar.

Hoy en día, la minería del fondo de los océanos es una potencial fuente de riqueza cuya explotación masiva se persigue desde hace algunos años, sin que hasta ahora la rentabilidad de las tecnologías ensayadas hayan hecho posible su aprovechamiento económico. Los nódulos polimetálicos, por ejemplo, que se encuentran en las profundidades marinas ofrecen importantes contenidos en metales valiosos como manganeso, cobre y níquel, que exceden las reservas terrestres conocidas actualmente. También existen otros tipos de nódulos, como son los de fosfato, que llegan a tener una riqueza en este mineral de hasta el 30%, junto con cierta cantidad de metales pesados. A título de ejemplo citamos el campo de fosforitas situado frente a California, con un riqueza estimada de 1000 millones de toneladas de nódulos, a lo que nos referiremos nuevamente más adelante.

Por otra parte, es relativamente antigua la técnica de la extracción directa de magnesio a partir del agua del mar, que industrialmente se lleva a cabo en Estados Unidos desde 1941. Clásica es también la recuperación de bromo, contenido en el mar en forma de bromuro, que tanta importancia tuvo no hace mucho tiempo, por medio de una oxidación con cloro. Un problema que aparece en este caso es el relacionado con los enormes volúmenes de agua que hay que procesar; para extraer una tonelada de bromo hace falta manipular 15400 toneladas de agua de mar. Este problema de los grandes volúmenes aparece comunmente en todos los casos de posibles extracciones de otros elementos.

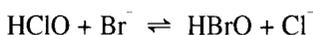
Modernamente está adquiriendo una gran importancia la recuperación de interesantísimos productos orgánicos a partir de diversos organismos marinos.

## 2.- PRODUCCIÓN DE HALOGENOS.

Es tradicional la producción de bromo, yodo y cloro a partir del agua del mar.

1) El bromo puede obtenerse directamente del agua del mar (en donde aparece, en las situaciones más favorables, con una concentración de alrededor de 67 ppm de bromuro, como por ejemplo en las costas del Mar de Irlanda) o partir de salmueras salinas naturales, en cuyo caso llegan a alcanzarse los 250 ppm. En ambos casos, el proceso consiste en una oxidación del bromuro con cloro, recuperándose el Br<sub>2</sub> liberado gracias a una corriente de aire o de vapor de agua. El aire es el que suele utilizarse en el caso del agua del mar.

El mecanismo químico de la oxidación puede representarse por las siguientes ecuaciones parciales:



Para que se desarrolle favorablemente la tercera reacción es preciso ajustar un pH = 3.5, acidificando convenientemente.

Si se parte de agua de mar, las posteriores etapas del proceso consisten en:

- 1) Extracción de bromo liberado, por tratamiento en columna de contracorriente de aire.
- 2) Concentración del halógeno por absorción en disolución alcalina. Aparece entonces una disolución de bromuros, con concentración de alrededor de 800 mayor veces la que tenía en el agua del mar, a través de la reacción:



- 3) Nueva liberación de Br<sub>2</sub> por acidificación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



- 4) Recuperación y concentración del bromo producido, por destilación.

Si el proceso utiliza salmueras concentradas, se calientan éstas a unos 90°C y cloran en una torre, condensándose los vapores de bromo, con lo que se consigue recuperar más del 95% del bromo de partida.

Los procesos Du Pont y Dow Chemical, que han tenido gran importancia, son variantes de los citados. Otras Patentes utilizan mecanismos diferentes, como son los del empleo de  $\text{CO}_2$  para ajustar el pH, utilizar una corriente de hidrocarburos para extraer en columna el bromo liberado, ocasionar su transformación en bromuro férrico, adsorberlo en carbón activo impregnado de cloro, etc.

El bromo presenta un notable número de aplicaciones entre las que destacan fotografía ( $\text{AgBr}$ ), productos farmacéuticos e industria de colorantes. Hace unos años se empleó en grandes cantidades en la preparación de productos antidetonantes en las gasolinas, como secuestradores de plomo, habiendo actualmente decrecido considerablemente su importancia por la inexistencia de demanda para este menester, debido a la reducción legal de dicho metal en esos carburantes.

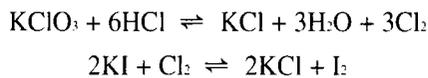
II) El yodo se encuentra en el agua del mar en concentraciones de sólo 0.06 ppm, principalmente en forma de yodato. Ciertas algas llevan a cabo una acumulación en su organismo, reteniéndolo hasta alcanzar altas concentraciones, dependientes de la especie; hasta 0.6-1.0% de su peso. Las más aptas para la recuperación de yodo suelen ser las laminarias y determinadas algas rojas.

En la época en la que es mayor la concentración de yodo en dichas algas, alrededor del verano, éstas o sus cenizas pueden ser sometidas a determinados procesos de recuperación del halógeno. También se utilizan las aguas residuales procedentes de tratamientos a que se someten las algas para la preparación de agar o alginatos. No obstante, debido a la competencia que en el mercado del yodo ejercen otras fuentes, principalmente las minas chilenas, ha ido decreciendo la práctica de dicha recuperación.

El proceso más utilizado a partir de las algas marinas ofrece dos alternativas iniciales:

- a) Lixiviando las algas y concentrando el líquido obtenido hasta poder calcinar su residuo.
- b) Calcinando directamente las algas.

En ambos casos, las cenizas se lixivian en contracorriente repetidas veces para conseguir un líquido con unos 10 gramos de yodo por litro. Esta disolución se concentra luego por evaporación, y fraccionadamente se van cristalizando cloruros y sulfato potásico. Las aguas madres se tratan entonces con  $\text{HCl}$  y  $\text{KClO}_3$  para originar  $\text{Cl}_2$ , el cual libera  $\text{I}_2$  a partir de los yoduros existentes en las mismas:



Por otra parte, el yodo aparece en notables concentraciones en tortas salitreras existentes en depósitos de nitrato de Chile, de donde procede actualmente la mayor parte de la producción mundial, así como en salmueras existentes en determinados campos petrolíferos de California (200 ppm), o en aguas subterráneas de Japón anexas a bolsas de gas natural.

Otro método propuesto es el de la recuperación de yodo a partir del agua del mar, aprovechando complementariamente el que se utiliza para la extracción de bromo. Así, cuando éste es liberado por cloración, todo el yodo se oxida a yodato, el cual posteriormente, una vez separado el bromo, se reduce a yodo libre por reducción con cloruro ferroso. Luego es arrastrado por una corriente de aire y concentrado por reacción sobre disolución alcalina.

III).- El cloro es el elemento más abundante en el agua del mar y su recuperación tiene dos vertientes según interese el elemento libre o el cloruro en forma de sal común.

La recuperación del elemento cloro se lleva a cabo electrolíticamente a partir de disoluciones de NaCl, que puede tener origen marino, previamente purificada mediante la separación, especialmente, de sus impurezas de calcio y de magnesio. También existen técnicas electrolíticas que parten directamente de salmueras salinas sin pasar por la etapa de cristalización de la sal común. De todas formas dichos procesos constituyen hoy una importantísima faceta de la química industrial cuyos aspectos se salen rigurosamente de lo que es objeto de estudio por parte de la química oceanográfica.

### 3.- SAL COMÚN.

La preparación y utilización de sal común ha sido importante en el mundo y concretamente en España, desde donde se ha estado exportando desde hace siglos. Así, ya figura en el testamento de Colón una relación de herederos entre los que se encuentra la familia de los Negro, que aparece en el Libro de Sal de Ibiza como propietaria de barcos que transportaban sal de esta población hasta Génova.

Hoy en día continúa dicha actividad exportadora española aunque en escasa cuantía en relación con lo que sucedía hace sólo unos años.

Las principales salinas se encuentran en España en Alicante (Torrevieja), Cádiz (San Fernando, Puerto de Santa María, Puerto Real, Chiclana y Sanlúcar de Barrameda) y Huelva.

Las exportaciones de sal de Cádiz siguen produciéndose hacia Inglaterra y otros países del Norte de Europa, con destino al deshielo de carreteras, principalmente, siendo Unión Salinera de España el principal exportador. El mayor número de salinas se encuentran en San Fernando, sobre todo después de que en 1924 se anexionase a su término municipal una amplia extensión salinera perteneciente al término de Puerto Real, comprendiendo las de La Carraca hasta el caño Zurraque, incluidas las del Puente Suazo. Hubo un tiempo en que Puerto Real albergó la mayor extensión salinera de la provincia, exportando a Suecia, Holanda, Dinamarca, Inglaterra, Portugal y Francia.

De las 135 salinas que en la zona llegaron a producir 1200000 Tn en 1975, se ha bajado a 47 (1992), y a muy pocas actualmente, a medio camino entre la producción y el abandono. Las que no lo están por completo, sólo se dedican a la cría de peces en sus esteros (100/200 kg/año/estero), o están reconvertidas en granjas acuícolas (Cupimar SA). La competencia de las salinas de Huelva y de Torrevieja, así como, fundamentalmente, las minas terrestres de NaCl, han arrasado las de Cádiz.

El complejo salinero de más importante producción actual en la provincia de Cádiz, está constituido por las salinas de La Isleta, La Tapa y Mariveles (Unión Salinera Española SA), con una producción anual media de unas 40000 Tn. Sometidas a subasta pública como perteneciente a bienes de propio del Ayuntamiento de Puerto de Santa María fueron adjudicadas a Salinera Gaditana SA, quien las vendió posteriormente a la citada Sociedad. No obstante la titularidad fue sometida a juicio por el Estado al entender que dichas salinas formaban parte de dominio público al estar integradas en zona marítima terrestre, como el resto de las salinas de la zona, hecho que comentamos por significar esta circunstancia un handicap para el desarrollo de la industria salinera y piscícola. No obstante, en este caso concreto, la Empresa ha hecho constar que la finca no se encuentra incurso en las características que define a una zona marítima-costera.

En Sanlúcar de Barrameda también han existido salinas sitas en la desembocadura del Guadalquivir, entre El Puntal y Bonanza, teniendo noticias históricas de ellas a partir del siglo

XVI. De época romana se conoce la presencia en dicha localidad gaditana de una fábrica de salazones que sin duda se proveía de sal de las salinas cercanas. Las salinas de Bonanza alcanzaron su máxima producción en 1980, con una exportación de 40000 Tn.

La recogida de sal cristalizada en las salinas que estamos comentando, se ha venido llevando a cabo manualmente mediante las llamadas "varas". Terminan éstas en una ancha pala que arrastra la sal del fondo, en cuyo caso dicen los salineros tradicionales que la sal se recoge limpia y que no se deteriora la "tela" de sal endurecida que queda en el fondo, en donde se depositará la próxima cosecha. Así ésta no aparecerá manchada por las impurezas de lodo que puedan arrastrarse del suelo. Modernamente se utilizan máquinas que intentan de una manera más económica y cómoda, llevar a cabo la misma misión recolectora de las varas.

Las partes más importantes de una salina gaditana son:

- a) Caño de alimentación; a través del cual el agua entra en la salina por la elevación de las mareas. El resto de la circulación del agua se ocasiona por sucesivos desniveles.
- b) Estero; depósito de forma irregular que comprende al menos el 25% de la superficie total de la salina, de alrededor de 1.75 m de profundidad, en donde se produce la decantación de la materia particulada. En el estero se produce la primera concentración del agua. Sirve complementariamente de criadero de peces, los cuales, al vaciar el estero, se recogen en el chiquero.
- c) Lucios; que son canales rectangulares de unos 0.75 m de profundidad, en donde progresa la concentración de las aguas.
- d) Retenida y vueltas de periquillo; canales de cada vez menor profundidad, 0.50 y 0.30 m respectivamente, con la misma finalidad de los lucios.
- e) Superficies de cristalización o tajos, organizadas en "naves", de 6 x 7 m y 10/15 cm de profundidad, separados por espacios utilizados para las operaciones de recogida de sal, que se llaman "la madrid". Están enlazados por canalillos llamados correderas.

La producción de sal común depende considerablemente de su demanda para la producción de cloro y sosa. En la Tabla I aparecen datos de la producción española en los últimos años en donde se pone de manifiesto la predominancia de la sal terrestre con respecto a la marina, significando ésta aproximadamente un sexto de la producción total en España. En Estados Unidos solo alcanza el 5%.

La sal marina española procede mayoritariamente de Torrevieja en donde la Unión Salinera Española SA dispone de su explotación por arrendamiento al Estado en Concurso público, hasta el año 2001. El aumento de producción que tuvo lugar en Torrevieja a partir del año 1980 se debe a la introducción de una técnica mixta de aprovechamiento de los importantes depósitos de salmueras existentes en su cercanía. El tonelaje que se ha venido alcanzando no solamente depende de la demanda sino también de las fluctuaciones climatológicas a las que tan sensibles son las salinas.

La técnica de Torrevieja consiste en agregar al gran lago, (1400 ha de superficie evaporadora) salmueras concentradas en NaCl, procedentes de los mencionados depósitos, traídas a través de una tubería de 50 km, que se mezclan con aguas del mar. Se aumenta así la capacidad de cristalización a igualdad de agua evaporada, contrarrestando, en parte, las eventualidades climatológicas.

Dicha técnica también palía el grave peligro que aparece en la superficie evaporadora, si es abastecida exclusivamente por agua de mar, al extraer cantidades masivas de NaCl sin la correspondiente extracción de las otras sales marinas, que se van acumulando en las aguas madres de cristalización. En cambio, las mencionadas salmueras terrestres aportan fundamentalmente NaCl. En la Tabla II se expone una composición tipo medio, (g/l) de las lejías de la laguna de Torre Vieja, según los meses del año.

TABLA I.- Producción nacional española de NaCl (miles Tn) total y de Torre Vieja.

Año	Nacional	Torre Vieja
1960	1390	410
1965	1860	480
1970	2100	465
1975	3130	860
1980	3900	1200
1985	5000	1200
1990	7400	1200

TABLA II.- Composición media (g/l) lejías de Torre Vieja.

	Enero	Abril
Den.(°Be)	26.2	26.2
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.23	0.19
MgCO <sub>3</sub>	0.37	0.31
CaSO <sub>4</sub>	0.24	0.24
MgSO <sub>4</sub>	46.85	40.94
MgBr <sub>2</sub>	1.60	11.42
MgCl <sub>2</sub>	74.87	61.85
KCl	14.87	13.31
NaCl	19.45	207.05

La iniciación de cristalización de sal en Torre Vieja tiene lugar en el mes de abril, fecha en que la salmuera alcanza la concentración de NaCl que se indica en la Tabla II. Su recogida comienza cuando el espesor de la capa cristalizada llega a ser de unos 5 cm. Se utilizan unas máquinas llamadas "volvedoras", equipadas con unas palas que arrastran la sal del fondo y la deposita en unas cinta transportadora que la lleva hasta la superficie. La conducción al almacén se lleva a cabo en barcazas de poco calado, ya que la profundidad de la laguna en verano no suele pasar de los 60 cm.

La sal es sometida a un proceso de lavado para separar el lodo retenido y parte de las sales cálcicas y magnésicas cristalizadas junto con NaCl, lo que se hace en dos fases. En la primera la sal es batida fuertemente con aguas madres concentradas para eliminar dicho lodo y la mayor parte del sulfato cálcico. En la segunda fase se hace un lavado con aguas madres más diluidas que las anteriores, a fin de disolver parte de las sales magnésicas, además de llevar a cabo un riego con agua dulce.

La composición de la sal cristalizada varía en cada campaña debido a la propia composición de la salmuera y a las condiciones de cristalización. Un ejemplo de composición de sal bruta y de sal almacenada después del proceso de purificación que hemos descrito, se encuentra en la Tabla III.

TABLA III.- Composición media de sal (seca) (%) de Torre vieja.

	Bruta	Almacenada
NaCl	97.269	99.413
CaSO <sub>4</sub>	1.552	0.302
MgSO <sub>4</sub>	0.362	0.093
MgCl <sub>2</sub>	0.532	0.147
Insolubles	0.285	0.045
	100.000	100.000
Humedad	4.811	2.627

Cercanas al área geográfica de Torre vieja aparecen otras cuencas salineras como son las Bas del Port (Santa Pola, Alicante) y la evaporítica de Lorca (Murcia). La sal de esta bolsa se originó por la aparición de una cuenca marina que quedó aislada del Mediterráneo. La formación salina de Lorca tiene unos 200 m de espesor, conteniendo Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Cuando se lleva a cabo la evaporación progresiva de un agua de mar, por ejemplo de densidad inicial 1.026 g/l, se producen sucesivas cristalizaciones diferenciadas al irse alcanzando las cada vez mayores densidades. Se produce la separación secuencial de los productos que se indican en la Tabla IV. En dicha Tabla aparecen también los volúmenes de aguas madres residuales (porcentaje con respecto al volumen inicial).

El porcentaje de cada una de las sales cristalizadas recogidas es éste: 1) 90.75% de NaCl; 2) 5.64% de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 3) 2.02% de MgCl<sub>2</sub>; 4) 0.72% de NaBr; 5) 0.50% de MgSO<sub>4</sub>; 6) 0.38% de CaCO<sub>3</sub>.

Modernamente se sugiere optimizar el proceso de evaporación solar mediante sencillas técnicas auxiliares tales como la adición de colorantes al agua para la mejor captación de la energía solar. También, la situación en los fondos de las salinas, de láminas de plástico cubiertas por una capa del suelo natural de la salina, tal como recomienda Unión Carbide. En esta caso se auguran mayores velocidades, y rendimientos de evaporación de hasta el 110% sobre el conseguido en una salina convencional.

La comercialización actual de la sal marina se lleva a cabo bajo diversos tipos, como son: a) Sal "seca" para mesa y cocina; 2) Yodada y fluorurada; c) Seca y centrifugada para usos industriales; d) Especial para sistemas de regeneración de ablandadores de aguas.

TABLA IV.- Sustancias depositadas por concentración sucesiva de un litro de agua de mar, en función de las densidades, con indicación de los porcentajes de aguas madres residuales.

Densidad	Volumen residual	Sustancias depositadas (g) por paso de una a otra densidad
1.028	99.0%	CaCO <sub>3</sub> y Fe <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.126	19	0.1172 CaCO <sub>3</sub> y 0.5600 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1.214	-	Comienza precipitar NaCl
1.221	6.4	1.1040 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 13.9114 NaCl; 0.0170 MgCl <sub>2</sub> y 0.0434 MgSO <sub>4</sub>
1.257	3.0	0.0840 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O; 10.5200 NaCl; 0.0436 MgCl <sub>2</sub> ; 0.0584 MgSO <sub>4</sub> y 0.1086 NaBr
1.307	1.6	3.6760 NaCl; 0.5636 MgCl <sub>2</sub> ; 0.0514 MgSO <sub>4</sub> y 0.1138 NaBr

Las aguas madres contienen: 2.5885 g NaCl, 1.8545 g MgCl<sub>2</sub>, 3.1640 g MgSO<sub>4</sub>, 0.3300 g NaBr y 0.5339 g KCl.

Una importantísima utilización de la sal común es como materia prima en plantas cloro/sosa, tal como se ha comentado anteriormente. Entonces el NaCl necesita tener suficiente grado de pureza a fin de que las sustancias indeseables, no interfieran en el proceso electrolítico e impurifiquen, a su vez, a los productos obtenidos. Por otra parte, el NaCl de depósitos terrestres suelen presentar mayor pureza que la de procedencia marina (Tabla V), necesiéndose adecuar procedimientos de purificación de esta última para que puede ser utilizada en procesos electrolíticos. Las impurezas más comunes en la sal marina son: Fe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (epsomita), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e insolubles (arena, lodo, arcillas, materia orgánica, etc.). La purificación puede consistir en un lavado en contracorriente de una papilla de la sal, pudiéndose señalar tres operaciones distintas: a) molienda de la sal bruta; b) lavado en contracorriente con salmuera bruta; c) lavado con agua.

TABLA V.- Composición media (%) de sales terrestre y marina.

Componentes	Marina	Terrestre
NaCl	97	99
Sulfatos	1	0.1
Ca <sup>2+</sup>	0.2	0.01
Mg <sup>2+</sup>	0.5	0.005

#### 4.- POTASIO MARINO.

Conocido es el interés que desde hace mucho tiempo se presta al tema de la recuperación del potasio contenido en los mares. Se han ensayado diversos procesos aunque sólo algunos han tenido interés industrial, de manera circunstancial en determinadas situaciones excepcionales del comercio internacional, o en países de especiales características como Israel o India.

Los grandes yacimientos terrestres de sales potásicas acaparan la comercialización de las mismas en condiciones competitivas. No obstante, desde un punto de vista químico resulta muy interesante el estudio y conocimiento de los procesos de recuperación del potasio contenido en el mar por las grandes reservas que de dicho elemento existen en los mares, en espera, como otros productos marinos potencialmente importantes, de una coyuntura técnica y comercial favorable. Se estima en unas 400 billones las toneladas que de potasio existen en los mares.

De los varios procedimientos de recuperación potásica que se han propuesto, vamos a ocuparnos de los que consideramos más interesantes. Son los siguientes:

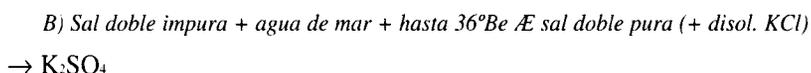
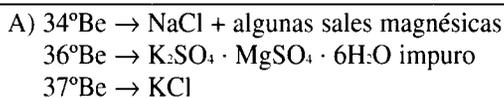
- a) Cristalización fraccionada por concentración de salmueras.
- b) Precipitación con intervención de sales inorgánicas.
- c) Precipitación por medio de reactivos orgánicos.
- d) Obtención de sales dobles potásicas.
- e) Métodos de amoniación.
- f) Procesos en el Mar Muerto.

Nos ocuparemos de cada uno de ellos describiéndolos brevemente a continuación.

- a) Por concentración de salmueras marinas, generalmente gracias al concurso de la energía solar, se consigue la cristalización fraccionada de sales potásicas tales como  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , etc.

Como ejemplo de un proceso de esta naturaleza exponemos el esquema (Tabla VI) en el que se comienza por concentrar la salmuera hasta  $34^\circ Be$ , con lo que se consigue cristalizar la mayor parte del  $NaCl$  y algunas sales magnésicas. Continuando con la concentración, a  $36^\circ Be$  se deposita una notable cantidad de potasio, principalmente como sal doble ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) impurificada con otras sales de magnesio. A  $37^\circ Be$  cristaliza  $KCl$ . Posteriormente, la sal doble se somete a un tratamiento de purificación consistente en disolverla en agua de mar y concentrar la disolución hasta  $34^\circ Be$ , en cuyo momento precipitan determinadas sales de magnesio. Al pasar a  $36^\circ Be$  se reprecipita nuevamente la mencionada sal doble pero ahora con mayor grado de pureza. El proceso finaliza por tratamiento con disolución de  $KCl$ , apareciendo insolubilizado  $K_2SO_4$  con suficiente pureza, permaneciendo solubilizado el  $MgSO_4$ .

TABLA VI.- Esquema de obtención de  $K_2SO_4$  y  $KCl$ , por cristalización fraccionada.



- b) Existen numerosas sales potásicas inorgánicas poco solubles en agua, sobre todo en frío, que posibilitan teóricamente la extracción de potasio del agua del mar. Los inconvenientes principales derivan de la relativamente escasa concentración con que aparece este elemento, así como de la necesidad de recuperación del anión precipitante. Los compuestos más utilizados con estos fines, son clorato de calcio, sulfato de aluminio, perclorato de calcio y tetrafluorato sódico, según las siguientes técnicas:

- 1) El  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  se utiliza gracias a la distinta solubilidad que presenta el  $\text{KClO}_3$  en frío y en caliente: 74 g/l a 20°C, y 385 g/l a 80°C. No obstante, para esta precipitación por diferencia de temperatura, es necesario que la concentración potásica de la salmuera tenga unos valores iniciales adecuadamente altos, lo que se consigue con dificultad.
- 2) Por adición de sulfato de aluminio se llega a cristalizar  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (alumbre potásico) y a partir de él, posteriormente,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . El procedimiento tiene el inconveniente de la relativamente alta solubilidad del alumbre, lo que condiciona una alta concentración potásica en la salmuera. Además, se produce notable pérdida de aluminio en las aguas madres, con la consiguiente repercusión económica.
- 3) El uso del perclorato de calcio exige el enfriamiento de la salmuera hasta 0°C, precipitándose entonces  $\text{KClO}_4$  con un rendimiento de hasta del 96% en potasio. El problema radica, aparte del enfriamiento, en la necesidad de recuperación del  $\text{ClO}_4^-$ , habiéndose propuesto algunos procedimientos que no han resultado rentables.
- 4) La utilización de tetrafluoroborato aventaja a la del perclorato en que la solubilidad del  $\text{KBF}_4$  es menor que la del  $\text{KClO}_4$  pero para su recuperación se ha propuesto un procedimiento intercambiador en columna de difícil realización.

- c) Otro tipo de procedimiento sugerido se basa en el empleo de reactivos orgánicos tales como la dipicrilamina y el tetrafenilborato.

La forma ácida de la dipicrilamina (hexanitro difenilamina, DPA.H) es soluble en determinadas disoluciones alcalinas e insoluble en medios ácidos. Asimismo, son solubles sus sales de sodio, magnesio y calcio, mientras que la sal potásica es insoluble.

El procedimiento consiste en precipitar DPA.K a partir de salmueras marinas a las que se agrega  $(\text{DPA})_2\text{Ca}$ . El tratamiento ácido (por ejemplo con nítrico) de la DPA.K origina la solubilización del potasio en forma de nitrato y la insolubilización de DPA.H. La rentabilidad del procedimiento es relativamente buena pero aparece el inconveniente, además de algunos tecnológicos, de la toxicidad de la dipicrilamina.

El uso del tetrafenilborato potásico se basa en la escasa solubilidad de su sal potásica en agua fría. Se ha propuesto extraer con acetona la fase sólida formada y posterior elución a través de una columna cambiadora sódica.

- d) El aprovechamiento del potasio marino a partir de salmueras, puede también efectuarse mediante la obtención de sales dobles. Entre los diversos procedimientos propuestos señalamos:

- 1) Separación de carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) por refrigeración de las aguas madres procedentes de la recuperación de sales magnésicas.
- 2) Evaporación fraccionada de salmueras para separar cainita ( $4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) mezclada con astracanita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), kiserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y  $\text{NaCl}$ . Posteriormente los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se precipitan con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , consiguiéndose separar por evaporación,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  del 98% de pureza.

3) Separación de  $5\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por reacción de salmueras con yeso, a  $80^\circ\text{C}$ .

- e) Otros varios procedimientos de recuperación de potasio marino se realizan a través de la intervención del amoníaco, entre los que señalamos aquí los dos siguientes:

- 1) Las aguas madres procedentes de la cristalización de  $\text{NaCl}$ , se tratan con amoníaco y  $\text{CO}_2$  para originar sales amónicas-magnésicas-potásicas, que son recogidas mediante continuación de la evaporación solar, y pueden ser utilizadas como fertilizantes.
- 2) Un interesante procedimiento aunque algo complejo, se basa en que la solubilidad del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  existente en salmueras marinas, decrece ante el aumento de concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , más rápidamente que la de las otras sales presentes. Las condiciones óptimas aparecen a  $25^\circ\text{C}$  y saturación de amoníaco.

El problema importante que se presenta es que en esas condiciones los valores del pH permiten también la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , lo que se evita con la incorporación de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tamponante. De este modo se consigue una fase sólida con 63% de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , junto con sulfatos de sodio y de amonio.

El posterior tratamiento de las aguas madres de la amoníación, con  $\text{CO}_2$  (obtenido a partir de  $\text{CaCO}_3$ ), produce la precipitación de la sal doble  $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Por calentamiento de esta sal se recupera parte del amoníaco y obtiene  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con 99.5% de pureza. En las aguas madres permanece el resto de sales amónicas, de las que se recupera el amoníaco por el convencional tratamiento con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A su vez, este hidróxido ha sido obtenido en la descomposición  $\text{CaCO}_3$  que se llevó a cabo para obtener  $\text{CO}_2$ .

En definitiva, el proceso tiene grandes connotaciones con el proceso Solvay para la fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ya que las únicas materias primas necesarias son la salmuera marina y la piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ).

- f) Muy importantes tecnológicamente son los procesos de recuperación de sales que lleva a cabo Israel en una extensión de  $130 \text{ km}^2$  del Mar Muerto, especialmente el que se refiere a las potásicas.

Así, en aproximadamente las tres cuartas partes de dicha extensión se realiza una pre-concentración, por evaporación solar, hasta conseguir eliminar el 50% de las aguas. En este momento las salmueras se trasladan a otra superficie evaporadora en donde se vuelve a perder agua -el 20%- y precipita carnalita. La salmuera remanente puede aprovecharse para la obtención de algunos productos ( $\text{Br}_2$  y sales magnésicas) si la coyuntura del mercado de estos productos así lo aconseja.

La recuperación de  $\text{KCl}$  a partir de la carnalita comprende dos fases. En la primera se lava con agua para eliminar el  $\text{MgCl}_2$  aún a costa de separar también casi el 20% de  $\text{KCl}$ . En la segunda el  $\text{KCl}$  se separa del  $\text{NaCl}$  por disolución en caliente, ya que en esas condiciones el  $\text{KCl}$  se hace muy soluble mientras que el  $\text{NaCl}$  no se ve afectado por la temperatura y permanece en la fase sólida.

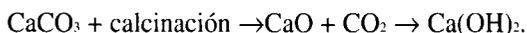
## 5.- PRODUCCIÓN DE MAGNESIO.

El magnesio es el tercer elemento más abundante en el agua del mar (1.27 g/l). Alrededor de un tercio de la producción mundial de magnesio es de origen marino.

Su recuperación se realiza con el concurso de un hidróxido, preferentemente  $\text{Ca(OH)}_2$ , con lo que se consigue precipitar  $\text{Mg(OH)}_2$ . A partir de este hidróxido puede obtenerse  $\text{MgO}$  que tiene aplicaciones refractarias, o conseguir el aislamiento del elemento  $\text{Mg}$  metálico.

El aprovechamiento del magnesio a partir del agua del mar comenzó en la década de los cuarenta, manteniendo actualmente su vigencia. Los tres principales problemas que afectan al proceso son: a) Conseguir materia prima asequible, barata y suficientemente pura, para la preparación del hidróxido precipitante; b) Paliar las dificultades que aparecen en la separación por filtración del  $\text{Mg(OH)}_2$  hidratado que precipita; c) Alcanzar suficiente pureza del sólido obtenido en esta filtración.

El hidróxido que se emplea preferentemente para la precipitación del de magnesio, es  $\text{Ca(OH)}_2$ . Puede ser obtenido por calcinación de piedra caliza, de dolomita o conchas marinas, muy ricas en carbonato:

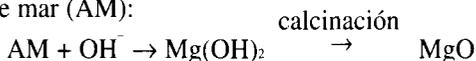


El problema de la filtración del  $\text{Mg(OH)}_2$  gelatinoso se encuentra en que aparece hidratado, voluminoso y poco compacto, obstruyendo los filtros. Para atenuar el problema es preciso una cuidadosa precipitación y disponer de elementos filtrantes muy especializados.

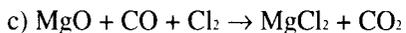
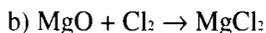
Para la última fase del proceso de obtención de magnesio metálico, que necesita especificaciones rigurosas adecuadas a sus aplicaciones, es necesario partir de un precipitado puro de hidróxido de dicho metal. Esta pureza depende del hidróxido precipitante y de las coprecipitaciones que pueda favorecer el propio  $\text{Mg(OH)}_2$ . En algunas ocasiones se prefiere precipitar carbonato básico de magnesio, por medio de la acción de  $\text{CO}_2$ , en vez del hidróxido.

La descripción esquemática de las diferentes técnicas más importantes de preparación de magnesio metálico, pueden resumirse simplíficadamente así:

- 1): I.- Con agua de mar (AM):



El  $\text{MgO}$  puede sufrir tres diferentes tratamientos a fin de convertirlo en  $\text{MgCl}_2$ .



II.- Con salmueras marinas (SM):



- 2): Una vez obtenido  $\text{MgCl}_2$ , de una u otra forma, se lleva a cabo su electrolisis:



## 6.- APROVECHAMIENTO DE MINERALES.

Las más importantes investigaciones técnicas que se llevan a cabo para la recuperación de minerales de interés comercial existentes en los fondos oceánicos, se refiere a los nódulos metálicos, a fosforitas, a baritas, a placeres de metales nobles y a calizas.

Gran parte de dichos fondos están cubiertos por una capa de sedimentos constituida por una fase líquida de aguas intersticiales y por diferentes fases sólidas. Parte importante de éstas la constituyen las arcillas, las cuales concentran notables cantidades de metales pesados, especialmente Mn, Cu, Ni, Co y Pb, que podrían ser industrialmente recuperados. Aunque es muy grande el rango de concentraciones (mg-g) con que aparecen los elementos más importantes en los diversos sedimentos marinos, hemos resumido diversas medias de datos que exponemos en la Tabla VII. Igual puede decirse de los que aparecen en la Tabla VIII.

TABLA VII.- Rango estimado de concentraciones de elementos en sedimentos marinos.

Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti
20/95	10/45	9/65	14/28	5/18	0.7/6	5/40	250/300	0.8/6

TABLA VIII.- Porcentaje estimado de compuestos más importantes en sedimentos marinos.

Compuesto	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
Porcentaje	27/64	8/18	3/7	1/50	1/2

a) Recuperación y tratamiento de nódulos ferromanganesos.- Los mayores esfuerzos en la recuperación de metales procedentes de los fondos oceánicos se están realizando con los nódulos polimetálicos. En la Tabla IX presentamos una composición representativa media de nódulos, aunque varían mucho de unas localizaciones a otras. De modo general puede decirse que en dicha composición participa el manganeso en porcentajes comprendidos entre 5 y 50%, junto con otros metales en cantidades que permiten augurar su recuperación comercial cuando las técnicas consigan ser adecuadas. El hierro está presente en cantidades muy elevadas -entre 10 y 40%- aunque su recuperabilidad no ha sido aún suscitada por razones obvias de abundancia en depósitos terrestres.

TABLA IX.- Composición tipo, aproximada, de nódulos polimetálicos.

Elemento	Mn	Fe	Si	Al	Na	Ca	Mg	Ni	K	Ti	Cu	Co	Ba	Sr	Pb
%	24	14	10	3	3	2	2	1	1	0.7	0.5	0.4	0.2	0.1	0.1

Es enorme la riqueza potencial de estas agregaciones con vistas a su futuro aprovechamiento comercial, no solo por los grandes extensiones de fondos oceánicos en que aparecen sino también por la alta concentración de algunos metales que las forman. Las reservas de éstos parece que exceden con mucho a sus actuales terrestres por lo que se les augura un gran porvenir. Tanto, que han aparecido ya recelos y disputas por parte de determinados países interesados, en demanda de asegurar su posesión futura.

No obstante sigue persistiendo, a pesar de los esfuerzos técnicos realizados para la explotación y minería de los nódulos, el handicap económico que presentan las grandes profundidades desde los que hay que recuperarlos (3000/5000 m). Llevarlos hasta la superficie requiere un esfuerzo económico que malogra las excelentes expectativas que despiertan, al no poder resistir la competencia de precios de los metales extraídos de minas terrestres.

La minería de los nódulos constituye, como estamos diciendo, la parte más complicada en el proceso de la recuperación de los metales que contienen, presentando actualmente unos altos costos de explotación que no las hacen competitiva con la minería terrestre de los mismos metales. La recogida de los nódulos del fondo y su transporte hasta la superficie del mar, es un problema generado por las grandes profundidades que hay que vencer. Ni la cinta de cangilones, ni el tubo aspirador son soluciones satisfactorias.

Mayor facilidad presenta la metalurgia de los nódulos una vez que están en superficie. Existen numerosos procedimientos según qué metales se quieran beneficiar preferentemente. A su vez la elección de éstos depende del interés comercial que coyunturalmente puedan ofrecer los mercados, algunas veces muy variables en lo que se refiere a precios. Las tecnologías ensayadas se orientan especialmente a la recuperación de Mn, Cu, Ni o Co.

Para la extracción de dichos metales las grandes Compañías internacionales interesadas en el proyecto de futuro que presentan los nódulos, han estudiado principalmente dos procesos alternativos: pirometalúrgico e hidrometalúrgico.

1.- El proceso pirometalúrgico persigue fundamentalmente la fácil recuperación de manganeso, pudiéndose incluso desechar los demás metales si la coyuntura comercial no aconseja su recuperación. Consiste en la fusión de nódulos en presencia de carbón como reductor de los óxidos que los constituyen. Se obtiene así por una parte una escoria conteniendo el manganeso, y, por otra, una aleación de hierro en la que se encuentra el 80-90% del níquel, cobalto y cobre existente en los nódulos tratados.

Posteriormente, en el caso de que se desee recuperar el resto de dichos metales, la aleación se somete a una disolución ácida y separación de cada metal, ya sea por extracción selectiva con distintos disolventes, ya por precipitación o por cristalización. Finalmente los metales se purifican mediante electrolisis.

2.- El proceso hidrometalúrgico trata fundamentalmente la recuperación de metales distintos al manganeso, pudiendo quedar éste como último elemento, recuperable o rechazable en función de la coyuntura comercial. Comienza por una reacción que presenta tres variaciones según los reactivos empleados: 1) ácido sulfúrico o  $\text{SO}_3$  (sulfatación); 2)  $\text{HCl}$  o  $\text{Cl}_2$  (cloruración); 3)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$  (amoniación). Sigue, la extracción selectiva de metales.

b) Depósitos de fosforitas.- Los depósitos de fosforitas se encuentran en los fondos oceánicos, con posibilidades de comercialización. Se presentan en forma de capas continuas o de nódulos y cortezas. Las capas son relativamente abundantes y están formadas fundamentalmente por apatito ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ) y carbonato de calcio. Los nódulos fosforados aparecen algunas veces enriquecidos con minerales metálicos, especialmente de cobalto.

Por encontrarse a escasa profundidad, no existe grave inconveniente desde el punto de vista minero, para la recuperación de estos minerales, al contrario de lo que ocurre con los de manganeso. No obstante, las frecuentes irregularidades del relieve de los suelos en donde se encuentran, pueden complicar su extracción. Otras veces a este inconveniente se une el encontrarse en sedimentos pulverulentos de difícil recogida.

Aunque de muy distinta composición y procedencia, el guano constituye también un material fosforado de carácter marino, de composición múltiple, que se aprovecha actualmente con

gran interés (Perú, Chile, Oceanía) como abono nitrogenado al contener este compuesto junto con fósforo y potasio.

c) Placeres, gravas y conchas.- Las extensiones arenosas llamados placeres, abundantísimas en determinadas localizaciones tales como la plataforma continental oeste de EE.UU., contiene una amplia gama de minerales de futuro interés comercial: cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ), casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), platino, oro y diamantes.

Generalmente los placeres están poco explotados por razones de competitividad con mineras terrestres, y aunque son numerosos los países que pueden utilizarlos, solamente se ha recurrido a ellos en coyunturas comerciales especiales, tanto, que hasta se ha llegado ocasionalmente a recuperar hierro en Japón y Filipinas. Únicamente la casiterita ha sido extraída con continuidad en Tailandia, Indonesia y en Inglaterra.

Por otra parte, las grandes cantidades de gravas y arenas que son necesarias en la construcción, pueden obtenerse de depósitos marinos, práctica que es usual en todo el mundo. No solamente se extraen estos materiales de playas, en donde frecuentemente se ocasionan problemas ecológicos al dañar seriamente su configuración, sino también de aguas someras; algunas veces hasta los 50 metros de profundidad.

Otra materia prima apreciada en muchos lugares son las conchas calizas, que también son fuente de  $\text{CaCO}_3$  y utilizadas en la construcción y en la preparación de  $\text{CaO}$  de notable pureza, previa calcinación. Ejemplo importante ha sido su utilización en el pasado, en EE.UU., como materia prima para la extracción de magnesio marino. Estos depósitos de conchas calizas tienen la ventaja de que pueden ser renovados biológicamente.

## 7.- ELEMENTOS ESCASOS.

A pesar de la enorme fuente potencial de elementos existentes en el agua del mar, la escasa concentración con que se presentan los que pudieran ser más valiosos, hacen, de momento, muy difícil su recuperación de forma económica y competitiva con respecto a los que se extraen de yacimientos terrestres.

A título de ejemplos vamos a ocuparnos de algunos casos concretos por haber sido centrados en ellos muchos de los esfuerzos realizados en este sentido.

1.- El boro, en forma de boratos, se encuentra relativamente abundante en el agua del mar. Hace el número diez en cuanto a la importancia de su concentración, aunque ésta es variable según las latitudes (entre 0.1 y 5 ppm de B). Por otra parte, dado que es un elemento indeseable considerado como contaminante, la mayoría de los trabajos realizados sobre el boro no se refieren a su recuperación del mar sino a su eliminación en aquellos casos en los que alguna acción antropogénica ocasiona concentración excesiva.

2.- Mucho interés ha suscitado siempre la posibilidad de recuperación de metales valiosos aunque aparecen en tan bajas concentraciones que, por ejemplo, en el caso del oro hay que medirla en ppb. Así, se hace muy difícil su recuperación con rentabilidad apreciable a pesar de las diversas técnicas utilizadas. Para el oro se ha intentado su adsorción sobre piratas, retención sobre  $\text{SnCl}_2$ , resinas cambiadoras, etc. En el caso de la plata, aun sin ser satisfactorio, el mejor procedimiento parece ser la retención sobre una zeolita férrica, con la que tiene lugar un intercambio catiónico. La retención de cobre se ha estudiado sobre clinoptilolita, debiéndose manejar grandes volúmenes, comercialmente prohibitivos.

En vista de la falta de buenos rendimientos alcanzados con dichas técnicas inorgánicas de recuperación de estos metales valiosos, se ha vuelto la cara a técnicas biológicas, intentando conocer especies de bacterias específicas que concentran selectivamente en sus organismos los metales codiciados. Se ha llegado a encontrar que el oro se acumula intensamente en actinomicetes, el titanio en un tipo de ascidia y el vanadio en determinados tunicados.

3.- También ha sido estudiada con interés la retención de uranio, el cual se encuentra en el mar en forma de complejo: carbonato de uranilo ( $[UO_2(CO_3)_3]^+$ ). El estudio de su recuperación ha sido objeto de numerosos trabajos y reuniones científicas. Se han postulado posibles técnicas entre las que destaca la sorción en lecho fluidizado, en columna o en un aparato de inmersión en el mar, con lo que se llegan a conseguir disoluciones de uranio treinta veces más concentradas que la que aparece inicialmente en los océanos. La clave está en la eficacia de los productos utilizados como sorbentes, entre los que pueden citarse sulfuro o fosfato de plomo, fosfato de aluminio, sílice, óxidos de titanio, hidróxidos metálicos,  $ZnCO_3$ , compuestos orgánicos adsorbentes, etc.

## 8.- PRODUCTOS ORGÁNICOS MARINOS.

La utilización de productos orgánicos marinos es una práctica muy antigua pudiéndonos referir, por ejemplo, al conocido empleo de colorantes (rojo púrpura) procedentes de moluscos, por parte de los fenicios (1600 años a.C.). Actualmente existe gran interés por dichos productos, como se refleja en los importantes esfuerzos investigadores que se llevan a cabo, principalmente con esponjas, moluscos y algas.

Cerca de 6000 metabolitos marinos han sido ya registrados, y como muestra de dicha actividad investigadora está el hecho de que entre 1987 a 1993, los compuestos químicos de origen marino descubiertos con actividad citológica pasaron de 185 a 434. Como ejemplo cercano de interés investigador se encuentra la Empresa PharmaMar, que rastrea todos los mares del mundo con ayuda de su Empresa asociada, Pescanova, cuyos barcos aportan las muestras que se investigan en sus Laboratorios de Madrid. Tiene coleccionadas más de 20000 especies marinas (entre las casi 1800000 existentes en todos los océanos), de las que sólo algunas proporcionan productos interesantes. Por ejemplo, únicamente 85 originan sustancias antitumorales valiosas.

El mencionado interés investigador se hace notorio en la gran cantidad de Patentes que se registran sobre las aplicaciones y usos industriales y comerciales de los productos químicos marinos de diversa naturaleza que pueden obtenerse. Por eso, el 64% de las Patentes registradas entre 1969-95 están realizadas por Compañías privadas, que buscan beneficios económicos en los resultados de sus investigaciones. En la Tabla X se indican los porcentajes de Compañías, Universidades y otros Grupos importantes en cuanto al número de Patentes registradas en relación con los productos orgánicos marinos (Bongiorni and Pietra, 1996).

TABLA X.- Porcentajes de Patentes registradas por parte de Empresas privadas, Universidades y otros Grupos de investigación, durante el período 1969-95.

Grupos	% sobre total Patentes
Harbor Branch Co.	19.25
Universidad de Arizona	6.57
Kawasaki Steel Co.	5.63

Universidad de California	5.16
Upjohn Co.	4.22
PharmaMar	3.75
Universidad de Illinois	3.75
Sankyo Co.	1.88
Otros varios Grupos industriales	29.11
Otros varios universitarios, estatales, etc.	20.66

Por países destaca EE.UU. con el mayor número de Patentes, seguido de Japón, apareciendo España en tercer lugar (Tabla XI). (Bongiorni and Pietra, 1996).

TABLA XI.- Porcentajes de Patentes sobre productos de origen marino, registradas por diversos países (1969-95).

País	%
Estados Unidos	56.60
Japón	25.94
España	11.79
Francia	5.66

Los sectores en que tienen mayor aplicación estos productos naturales marinos, se indican resumidamente en la Tabla XII. Destacan, como puede apreciarse, los usados en la industria farmacéutica y otras áreas relacionadas con la salud. En ellas, los compuestos antitumorales acaparan casi el 48% de la totalidad de estos usos, seguidos de los antivirales, con 21%.

TABLA XII.- Porcentajes de utilización del número total de diferentes productos naturales marinos, en diferentes áreas.

Area	%
Compuestos farmacéuticos	69.79
Bioteologías	9.89
Aditivos alimentarios	9.37
Material sanitario	8.33
Productos cosméticos	2.60

Los diferentes tipos de compuestos químicos más frecuentemente extraídos del medio marino son: 1) acetogeninas; 2) alcaloides; 3) terpenos/carotenoides; 4) péptidos; 5) macrolidas; 6) enzimas; 7) polisacáridos; 8) esteroides y 9) proteínas.

Los principales lugares de recolección masiva de organismos marinos con vistas a la extracción de productos útiles, están en el Pacífico (alrededores de Okinawa), noroeste del Atlántico (Bahamas y Caribe), Océano Indico, Mar Rojo y Mar Mediterráneo. Con otra intención, son importantes las recolecciones de algas que desde hace mucho tiempo se realiza con vistas a la recuperación de agar, lo que se lleva a cabo en las costas de California, de Baja California y entre las de Japón y el continente asiático. En España tiene importancia la recolección de algas, especialmente en las costas gallega y cántabra/vasca, que tiene lugar con especial rendimiento en las bajamares del invierno. Estas algas se comercializan en primera instancia como materia prima bruta, en forma húmeda o seca. Si no se secan bien y almacenan húmedas hasta su aprovechamiento químico, se deterioran por la proliferación de hongos.

Dicha recolección no solo consiste en la recuperación de las que abundantemente aparecen en la playa sino que también pueden ser recogidas a mano de los fondos bajos que dejan las mareas. En este caso se tiene la ventaja de conseguir una cosecha selectiva y sistemática, en contra de la mezcla de varias especies que pueden aparecer en la playa, pero dicha recogida debe hacerse cuidadosamente para no causar daños cuando se arrancan las algas de raíz. Por eso se recomiendan tijeras que corten el tallo. El descuido y abuso en la recolección puede llevar a dificultades de regeneración de los cultivos, así como de pervivencia de peces hervíboros y de los carnívoros que se alimentan de ellos.

Las cifras que hemos recogido, en precios y cantidades recolectadas en la costa cántabra y su vecina vasca, son muy variables. Así, en las Vascongadas se oye hablar de días en los que retiran hasta 700 kg por persona (250 kg secas) para vender a 175 ptas/kg seco. No tenemos cifras fiables acerca del total recogido. En Cantabria, por otra parte, dicen recoger del orden de 10 Tn/año en la playa de Castro Urdiales, con un precio de venta de alrededor de 100 ptas/kg seco (1997).

Estas algas españolas se utilizan principalmente para la preparación de agar-agar de gran calidad. También son empleadas como fertilizantes, ya sea directamente enterrándolas en las tierras de cultivos, o calcinándolas previamente para aprovechar sus cenizas ricas en potasio, calcio y fósforo.

La industria española que utiliza las algas como material de partida es la primera de Europa, siendo deficitaria en materia prima, que debe ser importada, por ejemplo, de la costa sahariana. Su capacidad de producción es de 1500 Tn de producto/año. La mayor parte de esta producción es exportada. Aproximadamente, de cada m<sup>2</sup> de mar se suelen obtener 10 kg de alga húmeda, que se convierten en unos 7 kg una vez secas al aire y 160 g secas en horno. De este peso seco se puede dar esta composición aproximada: 37% de sustancias minerales, 63% de orgánicas y 30% de proteínas. En las sustancias minerales se encuentran los siguientes porcentajes medios: 1.7% de bromo, 1.7% de yodo, 50% de potasio y 47% de otras sales (sodio, magnesio y calcio, principalmente). En la materia orgánica destacan: 65% de alginatos, 15% de sustancias nitrogenadas y 13% de celulosa.

Las algas que se utilizan para la recuperación de productos químicos comprenden desde la unicelulares hasta las pluricelulares de gran tamaño. Son muy abundantes en todos las latitudes; sólo en los mares de Europa aparecen más de 1500 especies diferentes. De forma simplista pueden establecerse tres grandes grupos principales: algas verdes (clorófitos), pardas (cromófitos) y rojas (rodófitos).

Las algas rojas (rodófitas) son especialmente adecuadas para la producción los polisacáridos ficocoloidales llamados agar-agar y carragen. Las algas pardas (feofíceas) producen preferentemente alginatos (ácido alginico).

Las algas microscópicas que forman el fitoplancton, se encuentran en las capas fóticas de los mares en una concentración entre 0.005 y 5.000 g de producto seco/m<sup>3</sup>, con un total estimado de  $3.5 \times 10^{12}$  Tn, lo que supone alrededor de 500 kg/habitante del planeta. Los tres compuestos más importantes que se encuentran en ellas son proteínas (8-45%), hidratos de carbono (15-33%) y ácidos grasos poliinsaturados, PUFAs, (20-77%).

Las sustancias inorgánicas contenidas en las algas se extraen actualmente de manera más rentable a partir de otras fuentes o materias primas, por lo que industrialmente el interés por las algas se refiere a la extracción de determinadas sustancias orgánicas ya referidas (alginatos, carragen y agar, principalmente). Por otra parte, es creciente el citado interés por los productos que pueden obtenerse de las microalgas.

El aprovechamiento de productos químicos a partir de sus metabolitos presenta también gran interés en los invertebrados marinos. Algunos de los metabolitos pueden ser obtenidos por cultivo de bacterias procedentes de las esponjas. Son tan específicos que su análisis, por espectrofotometría de fluorescencia de rayos X, por ejemplo, sirve muchas veces para diferenciar distintas especies de esponjas.

Los principales compuestos químicos que se pueden aislar de las esponjas son:

- a) Ácidos grasos, compuestos poliacetilados, polifenoles, esteroides y terpenos. Los ácidos grasos pueden ser saturados, insaturados, con grupos metílicos, con anillos ciclopropilicos, hidroxilados, etc.
- b) Especialmente importantes son los productos halogenados (bromados preferentemente pero también clorados y yodados) que se obtienen a través de los referidos metabolitos de espongiarios. Presentan propiedades antibacterianas, anticancerígenas y antivíricas.
- c) También son destacables los péptidos cíclicos bromados, con aplicaciones insecticidas y antibióticas.

En la utilización de los productos obtenidos de las algas podemos distinguir:

- a) Alimentación humana.
- b) Abonos para cultivos.
- c) Aprovechamiento de productos inorgánicos, como yodo y sosa.
- d) Idem de orgánicos, tales como los ficoloides en su versión de alginatos (algas pardas) y carrageninas (algas rojas).

El empleo de ficocoloides presenta gran importancia por las propiedades gelificantes y espesantes aun apareciendo en dosis pequeñas: entre 0.05 y 0.5%. Como usos concretos podemos señalar de manera general:

- a) Productos alimentarios: pasteles, helados, batidos, zumos de frutas, conservas, gelatinas, mermeladas, etc.
- b) Aplicaciones de diversa índole: aprestos textiles, barnices, dentífricos, fotografía, etc.
- c) Biotecnología: inmovilizante de enzimas y bacterias, preparación de cultivos microbiológicos, etc.
- d) Productos farmacéuticos: cicatrizantes, plantillas dentales, medicamentos, etc.

Desde hace muchísimos años que se tiene conocimiento de la utilización de algas marinas en la alimentación humana, a través de diferentes civilizaciones. Este uso se ha visto incentivado por la abundancia con que se multiplican en muchos mares y por la facilidad de su recogida. En determinadas zonas se encuentran con tal profusión que constituyen verdaderas praderas marinas. Su empleo en la alimentación humana aparece en lugares tan diversos como Gran Bretaña, Chile, China, Perú, Polonia, Suráfrica y Japón. En otros muchos se utilizan como complemento de la alimentación de animales.

Una notable cantidad de algas pardas son comestibles. Frescas o hervidas, tienen un agradable sabor, habiéndose producido tal aumento en su consumo sistemático, que a pesar de su abundancia, ha sido demandado el cultivo artificial de ciertas especies como *Porkira* y *Laminaria*. Otra forma de utilización culinaria es la de ser trituradas, dejadas secar y cortadas en trozos.

Hasta España ha llegado el interés por la algas en la gastronomía, especialmente en Galicia, donde se recolectan abundantemente, y se hacen intentos de popularizar su consumo. Así, en la Escuela de Hostelería de Santiago se ha llegado a cocinar "pechuga con salsa de algas", "potage vigilia de mar", "tarta de queso al aroma de algas", "crema de algas", etc., al tiempo que una conocida hamburguesería presenta una "hamburguesa baja en calorías" gracias a la utilización de derivados de las algas. También se ofrece un "aguardiente de gelidium". A su vez, la industria conservera ha realizado sus experimentos y preparado, por ejemplo, "laminaria con ajetes" y "algas con mejillones".

Es frecuente, por otra parte, ver etiquetas de productos lácteos, salsas, patés, embutidos, cremas, cervezas, mermeladas, etc., con indicaciones de espesantes, emulsionantes y gelificantes, según proceda, bajo la denominación E 400, E 401, E 402, etc., que no son más que productos preparados con agar, alginatos o carrageninas procedentes de algas marinas.

En la Tabla XIII (Castro González *et al*, 1996) damos un ejemplo de composición química de un alga de posible uso en alimentación animal. Para que este uso animal sea posible, así como en el de alimentación humana, es preciso tener en cuenta previamente los siguientes contenidos y propiedades de las algas que vayan a ser utilizadas: a) Minerales; b) Carbohidratos; c) Proteínas; d) Digestibilidad; e) Ausencia de factores antinutricionales.

TABLA XIII.- Ejemplo de análisis químico (%) y contenido energético de un alga de posible empleo en alimentación humana y animal.

Componentes	%
Proteínas (Nx6.25)	10.7
Fibra cruda	4.8
Extracto etílico	0.25
Cenizas	53.2
Carbohidratos	30.9
(kcal/gramo: 1.60)	

En la Tabla XIV damos cuenta del rango más frecuente del contenido en elementos químicos (%) que suelen presentarse en las cenizas de algas marinas.

Aunque la obtención de productos químicos más importante y de mayor actualidad se refiere a la los citados ficocoloides, también debemos recordar la importancia que en la incipiente industria química tuvo la utilización de productos inorgánicos contenidos en las cenizas de las algas. Tales son los casos de los carbonatos alcalinos para la fabricación de jabón y de vidrio, así como la del potasio, utilizado como fertilizante. Posteriormente apareció la industria de la extracción del yodo a partir de dichas cenizas, que se llaman kelp en Gran Bretaña, y aparecen en forma de tortas, con un contenido en carbonato sódico de hasta el 15%. La utilización de cenizas de varias "hiervas marítimas" fue la base de la fabricación de jabón en Sanlúcar de Barrameda (Cádiz) en el siglo XVI; una de las más antiguas jabonerías de España.

Debido a la competencia de las minas chilenas, se ha ido abandonando lo que fue importante industria de extracción de yodo a partir de las algas y de sus cenizas, como se describe en el apartado que corresponde a la extracción del yodo de origen marino.

TABLA XIV.- Rango de porcentajes con que suelen presentarse determinados elementos químicos en las cenizas de algas.

Elementos	%
Calcio	0.2 - 3.8
Cloro	3.5 - 9.8
Fósforo	0.1 - 2.6
Magnesio	0.8 - 12.0
Potasio	0.2 - 7.2
Sodio	2.5 - 3.9
Hierro (ppm)	350-6500

Los productos obtenidos a partir de macroalgas que representan un mayor volumen comercial son el agar-agar, alginatos y carrageninas.

- 1) El agar-agar está químicamente constituido por una cadena de galactosa (COH-(COH)-CH:OH) esterificada por el pirano y enlazada en los carbonos 1 y 3. Se extrae preferentemente de *Gelidium* y *Gracilaria*, que proporcionan el 70% de la producción.

El proceso de extracción, descrito en su forma más simplificada, consta de las siguientes fases:

- a) Alrededor de 100 kg de algas secas se hierven en 5000 litros de agua ligeramente acidificada (unos 500 g de sulfúrico), durante 4 horas.
- b) Se filtra y enfria hasta la formación de un gel.
- c) El gel se corta a trozos y deja secar durante varios días hasta su solidificación.

De estas operaciones básicas existen determinadas variantes técnicas que pretenden optimizar el rendimiento y la calidad del producto obtenido.

El agar es usado fundamentalmente en: a) Industria alimentaria, como por ejemplo la de conservas; b) Cultivos bacterianos en técnicas microbiológicas; c) Industria farmacéutica.

- 2) Los alginatos, o el ácido algínico, son ficoloides contenidos en las algas pardas, constituidos por cadenas lineales de unos 1000 anillos del ácido  $\beta,1,4,D$  manurónico,  $-(C_6H_8O_6)_n-$ , con un peso molecular de alrededor de 200000. Su sales comerciales ordinarias son sódicas, potásicas y amónicas, las cuales forman sistemas coloidales cuando se dispersan en agua. La sal cálcica es insoluble. El ácido es más fuerte que el tartárico, e insoluble en agua aunque la absorbe y se convierte en una masa hinchada.

La suspensión acuosa de un alginato al 1% ofrece consistencia de jarabe equiparable a la de gelatina al 10%; al 3%, la de una pasta, y al 4%, la de gelatina pura. La variedad sódica presenta un  $pH = 7.7$ , con una viscosidad que varía según dicho  $pH$ . La máxima la presenta a  $pH = 6.5$ . Por debajo de  $pH = 4$  va decreciendo la viscosidad y llega a aparecer un gel.

Las preparaciones con alginato sódico no se coagulan por los álcalis, ni por sales alcalinas, ni por ácidos débiles (bórico, gálico y fenol, por ejemplo), pero precipitan con ácidos, orgánicos e inorgánicos, fuertes; también con disolventes orgánicos tales como alcoholes y cetonas, así como por la presencia del calcio y de metales pesados. Con el  $NH_4OH$  concentrado se forman complejos solubles en los que participan dichos metales pesados.

La forma clásica de obtención de alginatos constituye un proceso que básicamente contiene cinco/seis etapas, que son:

- 1) Lavado y desintegración de las algas.
- 2) Extracción del alginato mediante solubilización con carbonato sódico.
- 3) Filtración para separar los residuos.
- 4) Precipitación de alginato cálcico mediante  $CaCl_2$ .
- 5) Tratamiento de dicho alginato con  $HCl$  para obtener el ácido algínico.
- 6) Neutralización del ácido con  $NaOH$  para obtener el alginato sódico, si es éste el producto que se desea.

La mayor complicación del proceso se encuentra en la dificultad de la eliminación del agua que queda retenida en las formas cálcica y ácida.

Comercialmente, la forma sódica es la más utilizada para sus principales aplicaciones, las cuales derivan de sus propiedades emulgentes, espesantes y gelificantes. Estas aplicaciones son:

- a) Alimentación: batidos, helados, pudins, pasteles, cervezas, etc.
- b) Colorantes e industria textil.
- c) Industria papelera.
- d) Preparados farmacéuticos.

Como aplicación interesante de los alginatos, exponente de la multiplicidad de sus usos, podemos citar su capacidad selectiva de recuperación de metales pesados por medio de intercambio catiónico. Por eso, los geles de derivados del ácido algínico, especialmente el alginato cálcico, pueden ser utilizados para la separación selectiva y concentración de metales pesados. La capacidad total de intercambio es de alrededor de 1.9 milimoles de metal por kilo de alginato, existiendo la siguiente escala de constantes de selectividad: 2.00 para  $Cu^{2+}$ , 0.97 para  $Cd^{2+}$ , 0.44 para  $Co^{2+}$ , 0.30 para  $Zn^{2+}$  y 0.26 para  $Ni^{2+}$ .

- 3) Las carrageninas son polisacáridos, sulfatados en distinto grado, y etilados, constituidos por un polímero de la galactosa  $-\text{COH}-(\text{HCOH})_6-\text{CH}_2\text{OH}-$ . Se señala para su peso molecular un valor entre  $3.5$  y  $7 \times 10^5$ .

Una de las principales aplicaciones con que comenzaron a utilizarse las carrageninas fue en la industria cervecera. También se usan en la de textiles, colorantes y curtidos. En alimentación se emplean en helados, bebidas de chocolate, sustitutos de leche en polvo, merengues, etc. Igualmente importante es su participación en cosmética, champús y lociones para la piel.

El proceso de su recuperación a partir de las algas consiste en:

- 1) Lavado de las algas con agua y con disoluciones salinas de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{KCl}$  para hacer soluble el contenido en carragen.
- 2) Blanqueo de la disolución con  $0.12\%$  de  $\text{NaClO}$ , eliminando los restos de este oxidante con bisulfito sódico.
- 3) Agitación de la suspensión con agua a  $100^\circ\text{C}$  durante 4 horas (30 kg/100 litros de agua).
- 4) Filtración y concentración del filtrado hasta un volumen con  $3-4\%$  de sólidos.
- 5) Precipitación de la carragenina con isopropanol (un volumen de disolución con otro de alcohol).
- 6) Centrifugación para recogida del precipitado.
- 7) Separación de restos del alcohol mediante prensado.
- 8) Secado de la carragenina a  $80^\circ\text{C}$ .

Otro proceso también muy empleado difiere en la forma inicial que se utiliza para la extracción. Consiste entonces en:

- 1) Solubilización de la carragenina de las algas por medio de ajuste del pH entre 7 y 8, lo que se consigue con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 2) Filtrado.
- 3) Hidrólisis de la disolución con  $\text{KOH}$  (28 kg/100 litros).
- 4) Neutralización del posible exceso de  $\text{KOH}$ , con  $\text{HCl}$ .
- 5) Concentración y precipitación de la forma convencional que se indica a partir del apartado 4) anterior.

## BIBLIOGRAFÍA

- Amer, S (1984). La refinación de metales féreos. Ing. Química, 188: 109.
- Ayora, C. *et al* (1993). Evaporitas. Investigación y Ciencia, 205: 70.
- Bongiorno, L. and F. Pietra (1996). Marine natural products for industrial applications. Chemistry and Industry, 2: 54.
- Bulutcu, A.N. and R. Tolun (1981). Recovery of potassium salts from bittern by a new ammoniation process. 2ª Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. (Libro de Actas. pag. 73). Barcelona.

- Carranza, A. *et al* (1986). Sulfuros metálicos submarinos al sur de la Península de Baja California. *An.Inst.Cienc.Mar. y Limnol.*, 13(1): 287.
- Castro González, M.I. *et al* (1996). Composición química del alga marina *Alba lactuca*. *Ciencias Marinas*, 22(2): 205.
- Cifuentes, J.L. *et al* (1985). El Océano y sus recursos. La Ciencia. México.
- De la Noué, J. and N. De Pauw (1988). The potential of microalgal biotechnology. *Biotech. Adv.*, 6: 725.
- Epsteim, J.A. (1977). The recovery of potash from Dead Sea. *Chemistry and Industry*, 16 julio: 572.
- Estefan, S.F. (1982). Exploitation of the mineral wealth of the Red Sea. *Speculations in Science and Technology*, 5(2): 151.
- Estefan, S.F and F.T. Awadalla (1981). Minerals salts, marine chemicals and fertilizers from brines. *Salt Research and Industry*, 17: 43.
- Fernandez Lozano (1995). Nuevo método de purificación de sal marina. *Ingeniería Química*, 316: 155.
- Fernández Lozano, J.A. y A. Wint (1988). Modelo cinético de conversión de yeso con silvinita a glaserita en sistemas acuosos amoniacaes. *Ingeniería Química*, 235: 271.
- Fischer, D.W. (1989). Ocean mining: What does mean for local Governments?. *Ocean & Shoreline Management*, 12: 81.
- Ford, G. and M. Gibbons (1981). Marine resources policy. *J. of the Society for Underwater Technology*, 7(2): 1.
- García Sánchez, J.L. *et al* (1994). Estudio de macronutrientes para la producción de PUFAs a partir de la microalga marina *Isochrysis galbana*. *Grasas y Aceites*, 45(5): 323.
- Georghiou, L. and G. Ford (1981). Arab silver from Red Sea mud. *New Scientist*, 89: 470.
- Hardie, L.A. and H.P. Eugster (1980). Evaporation of seawater. *Science*, 208: 498.
- Horne, R.A. (1983). *Marine Chemistry*. Wiley Interscience. N.Y. - Krumgalz, B.S. *et al* (1986). Physico-chemical study of Dead Sea waters. *Marine Chemistry*, 19: 9.
- Kutasi, J. *et al* (1986). Polyunsaturated fatty acids from fresh and seawater microalgae. *Ist International Phycological Congress*. Colonia.
- Le Suavé *et al* (1986). Cadre geologique de concrections polymetalliques cobaltiferes sous-marines dans Polynesie française. *R.C. Acad.Sc.Paris*, t.303, serie II, 11: 1013.
- López Ruiz, J. (1995). *Fundamentos de Química Oceanográfica*. UNED. Cadiz.
- López Ruiz, J. y M<sup>ta</sup> Fernández del Barrio (1987). Recuperación de bromuro marino en columna de zeolita. *X Encontro da Sociedade Portuguesa de Química*. Porto.
- Millero, F.J. *et al* (1982). The density of Red Sea brines. *Marine Chemistry*, 11: 463.
- Nanni N. y P.H. Alurralde (1988). Salares argentinos: fuentes de riqueza. *Ingeniería Química*, 227: 115.
- Newton, I.S. (1997). Polyunsaturated fatty acids in diet. *Chemistry and Industry*, 8: 302.

- Piorreck, M. *et al* (1984). Biomass production of fresh water green and blue-green algae. *Phytochemistry*, 23(2): 207.
- Rona, P.A. (1986). Depósitos minerales creados por fuentes termales submarinas. *Investigación y Ciencia*, 114: 60.
- Schreiber, B.C. and H.L. Harner (Eds) (1985). *Salt International Symposium on salt*. The Salt Institute. Alexandria. Virginia. USA.
- Spagni, D. *et al* (1983). Deep seabed mining. *New Scientist*, January: 255.
- Steinhorn I. y J.R. Gat (1983). El Mar Muerto. *Investigación y Ciencia*, 87: 64.
- Tallmadge, J.A. *et al* (1964). Minerals from sea salt. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56(7): 45.
- Yongmanitchai, W. and O.P. Ward (1989). Omega-3 fatty acids. Alternative sources of production. *Process Biochemistry*, August: 117.



## **TEMA IX.- LA POLUCIÓN DE LOS MARES**

ELENA MARAÑÓN MAISON



# TEMA IX.- LA POLUCIÓN DE LOS MARES

ELENA MARAÑÓN MAISON

*Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente.*

*Universidad de Oviedo,*

## 1.- POLUCIÓN DE LAS AGUAS.

La utilización creciente de agua que demanda la industrialización y la elevación del nivel de vida, provoca la contaminación de las aguas del mar y de los continentes. Los residuos, mayoritariamente no depurados, llegan a los ríos y por ellos al mar. Algunos contaminantes llegan al ciclo del agua también a través de la atmósfera, encontrándose entre éstos los siguientes: lluvia ácida (a partir de efluentes de combustiones, tales como  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ), amoníaco (procedente de residuos de animales), nitratos (por las aguas de escorrentía de terrenos abonados), cenizas de carbón en centrales térmicas, restos de pesticidas dispersados en el aire, etc. Cabe también resaltar la contaminación de sedimentos de los estuarios y deltas de ríos altamente contaminados, como sucede en el Rhin, donde se produce una intensa contaminación por metales pesados, nutrientes y productos tóxicos diversos.

Otros efectos nocivos los producen los plásticos no biodegradables, los residuos radiactivos y las aguas urbanas eutroficantes. Además, el 1% de la producción mundial de petróleo va a parar al mar (1 g/m<sup>2</sup> superficie oceánica). Afortunadamente la mayor parte se evapora o degrada por acción de determinados microorganismos.

Al referirnos a la contaminación marina es necesario distinguir entre el deterioro producido en la zona costera y el producido en alta mar. La zona costera (aproximadamente el 10% de la superficie total del mar) está muy influenciada por su proximidad al continente y por los fondos. Es una zona de intensa actividad biológica donde tiene lugar la producción primaria marina que constituye la base de la cadena trófica. Es también en esta zona donde se realiza un elevado aprovechamiento de sus recursos naturales, así como actividades recreativas, lo que ha generado una especial sensibilización en la población frente a la contaminación y deterioro. La zona costera recibe vertidos directos de materia procedentes del continente, a través de los ríos, de las escorrentías, y aportación de otros tipos de sólidos provenientes del medio terrestre y de la atmósfera, así como los vertidos directos de industrias próximas al litoral y de los barcos.

Durante las últimas décadas, el balance entre la entrada de sustancias autóctonas y alóctonas y los procesos de descomposición en el mar -la capacidad de autodepuración- se ha visto alterada. Principalmente en las zonas cerradas de agua de mar, en las costas y en las plataformas o áreas de ecosistemas continentales, las cuales son de importancia económica elevada, se han observado cambios en la microbiota, macrobiota y en la composición química del agua. Esto es debido al incremento de la descarga de las aguas residuales al mar, que incluyen compuestos fácilmente degradables y otros resistentes a la degradación conocidos como tóxicos.

Las industrias descargan materia orgánica y productos químicos en el agua que sirven de alimentos a los microorganismos que se encuentran en el medio marino, primer eslabón de la cadena alimentaria que acaba en el pez. Si la descarga se efectúa de manera uniforme y en cantidades relativamente pequeñas puede beneficiar a la productividad del medio. Sin embargo, cantidades excesivas de estos vertidos dan lugar a un rápido crecimiento del fitoplancton y la falta de oxígeno en el agua la hace impropia para los peces y otras formas de vida acuática.

La forma en que se efectúe la deposición de los residuos en el mar influye en su degradación y en la interferencia con el medio ambiente. De ahí que se haya intentado utilizar los diferentes tratamientos físicos, químicos o biológicos conocidos para eliminar o al menos minimizar los efectos negativos que provocan los residuos en la biosfera marina y en la salud humana.

Desde el punto de vista microbiológico, el problema del vertido de agentes contaminantes es del mayor interés porque:

- las concentraciones de los componentes de los vertidos no deben exceder a la capacidad de degradación y de adaptación de la microflora autóctona.
- las características de las corrientes de agua y la topografía del fondo tienen una enorme importancia en la acumulación del material residual o en la contaminación de la margen costera.

Además, las condiciones físico-químicas del agua serán importantes en la velocidad de degradación bacteriana de los agentes contaminantes, ya que:

- en aguas templadas tendrán una alta velocidad de descomposición acompañada de una disminución acusada del oxígeno, mientras que en aguas frías o de zonas menos templadas el proceso de descomposición es más lento y la acumulación en los fondos será mayor.
- el efecto bactericida del agua de mar sobre las bacterias alóctonas puede ser beneficioso desde el punto de vista higiénico. Sin embargo, si los procesos de descomposición son más rápidos en agua fresca o en agua de mar es una cuestión sin resolver.

La población microbiana marina ciertamente tiene una gran flexibilidad en su respuesta hacia los materiales que se introducen en el mar. Por otra parte, la naturaleza de estos materiales tiene también una gran influencia en la eficacia y sobre la velocidad de degradación. Es muy diferente la degradación que experimentan las sustancias orgánicas contenidas en las aguas residuales municipales, a la que experimentan los derivados del petróleo y sus residuos.

La degradación de las sustancias en un ecosistema tan complejo como es el mar, no es sólo función de la población microbiana. En cierto grado, también depende de la estructura de la cadena alimentaria, y es casi imposible conocer los comportamientos del sistema hacia influencias externas, alóctonas, como es la deposición de residuos.

Los contaminantes químicos de las aguas costeras, antes de que desaparezcan por decantación, por descomposición, por dispersión con las aguas de alta mar o por el consumo de organismos vivos, pueden permanecer durante meses e incluso años; mientras tanto los estuarios intercambian sus aguas con la alta mar. Además, el tiempo que transcurre entre la entrada de un contaminante y el reconocimiento de sus efectos puede durar décadas.

Las regiones de alta mar, con algunas excepciones como pueden ser aguas ecuatoriales productivas, se puede decir que son los desiertos marinos. Las aguas más profundas, situadas a partir de los 100 metros, no entran en contacto con las aguas superficiales durante periodos comprendidos, por término medio, entre unos centenares y unos miles de años, dependiendo de la cuenca de que se trate. Es por ello, por lo que se han elegido estas cuencas como receptoras de los desechos tóxicos y peligrosos producidos por la humanidad. Actualmente se está produciendo en las aguas profundas de alta mar una acumulación gradual, pero continua, de compuestos orgánicos sintéticos que contienen átomos de cloro e incluso de fluor -es decir organohalogenados- que inhiben en estos sistemas la degradación de la materia orgánica en los ciclos bioquímicos normales.

Las alteraciones provocadas por la presencia de contaminantes en las aguas pueden ser de carácter físico, químico y/o biológico. Las alteraciones físicas suelen implicar un cambio en las características organolépticas de las aguas, formación de espumas o aumento de la turbidez. Las alteraciones químicas dependen de la naturaleza del contaminante, orgánico o inorgánico, así como de su grado de toxicidad. Las alteraciones biológicas suponen un aumento de la presencia de microorganismos patógenos transmisores de enfermedades.

Para minimizar el impacto de los vertidos es cada vez más necesario una buena gestión de las aguas que obligue a controlar y depurar los vertidos, lo cual proporciona ventajas a medio y largo plazo, tanto desde el punto de vista de la conservación del medio ambiente como del ahorro de recursos. Una planificación integrada de las diferentes acciones de población e industria, puede permitir una utilización más racional del agua y de los residuos, incrementándose necesariamente el tratamiento y la reutilización de aguas y residuos. Cualquier reutilización, sin embargo, exigirá un control cuidadoso que descubra la presencia de patógenos y/o componentes tóxicos. Mención aparte merece el agua de consumo agrícola (téngase en cuenta que la agricultura consume de un 50 a un 80% del total del agua consumida). La reutilización agrícola del agua depurada, así como minimizar las pérdidas durante el riego contribuirán, sin duda alguna, a un mejor aprovechamiento de los "escasos" recursos hídricos.

## **2.- ORIGEN DE LOS CONTAMINANTES EN EL MEDIO MARINO.**

Los orígenes de la contaminación del medio marino son muy variados. Aunque parte de la contaminación del mar procede de fuentes naturales, la más importante es la generada por el hombre en tierra y depende del desarrollo de los pueblos. El mar constituye el destino final de los residuos generados por las actividades procedentes de otros lugares.

En tierra, las principales fuentes están relacionadas con el tráfico y las actividades industriales, agrícolas y domésticas. Los contaminantes procedentes de estas fuentes tienen como destino final las aguas costeras, ya sea por vertido directo a través de las desembocaduras de los ríos o por deposición atmosférica. También puede producirse una entrada directa por la generación de lixiviados en el almacenamiento de residuos tóxicos en tierra.

En el mar, las entradas directas de contaminantes proceden de las actividades de los buques y de las explotaciones mar adentro. Otros aportes directos los constituyen las descargas y vertidos así como la incineración de desechos generados en tierra.

Las sustancias tóxicas están parcialmente adsorbidas en la materia particulada, pudiendo depositarse en el fondo de los ríos. La deposición de sedimentos contaminados en las secciones bajas de los ríos y estuarios constituyen una amenaza para los ecosistemas locales.

Tanto el dragado para la navegación como las medidas de restauración se ven afectadas por la ausencia de un destino adecuado para los lodos contaminados. Por tanto, para reducir la entrada de contaminantes al mar será necesario tomar una serie de medidas conducentes a minimizar el problema, tales como: reducción de la producción de residuos tóxicos por cambios en los métodos productivos, reciclado o inertización de dichos residuos, reducción de aporte de contaminantes por deposición atmosférica mediante técnicas de minimización y tratamiento de dichas emisiones, tratamiento de las aguas residuales antes de su vertido, dragado y almacenamiento de los sedimentos contaminados en las secciones bajas de ríos y estuarios, y mediante un control de las actividades marinas.

Las principales fuentes de contaminación marina pueden agruparse como sigue:

- vertidos de aguas residuales urbanas e industriales.
- residuos sólidos procedentes de tierra o de los buques.
- contaminantes transportados por los ríos.
- deposición de contaminantes vertidos a la atmósfera.
- operaciones de extracción en los océanos.
- petróleo procedente de:
  - plataformas de perforación y explotación.
  - operaciones de limpieza y de deslastes de tanques.
- accidentes marítimos.

En la Tabla I se muestran los efectos y duración de los diversos tipos de contaminantes según la zona oceánica a la que afecten.

Las aguas residuales son portadoras de contaminantes de tipo físico, químico y biológico (Tabla II). Las aguas residuales de origen urbano, industrial u otro, al igual que la mayoría de contaminantes que llegan al mar a través de la línea de costa, son especialmente dañinas debido a que el vertido de la mayor concentración de contaminantes se efectúa en la zona de máxima utilidad del mar: la zona de cría y alevinaje de peces, moluscos y crustáceos, de cultivo de algas con fines nutritivos o de comercialización, la zona más utilizada para el recreo, la zona más utilizada para la acuicultura.

Los contaminantes químicos comprenden tanto productos orgánicos como inorgánicos. El aspecto fundamental resultante de la contaminación por compuestos orgánicos es la disminución de oxígeno disuelto como consecuencia de su consumo para los procesos de degradación biológica de dichos compuestos. Esta disminución de oxígeno puede conducir a perturbaciones indeseables en el medio y en su biota. En el caso de la contaminación por compuestos inorgánicos, el resultado más importante depende de su efecto tóxico. Sin embargo, hay algunos compuestos inorgánicos que ejercen una gran demanda de oxígeno, tales como los sulfitos y nitritos.

TABLA I.- Categorías de zonas oceánicas y tipos de contaminación.

Zona oceánica	Tipos de contaminación	Efectos de la contaminación	Duración de los efectos
Aguas costeras (10% de la superficie total; 99% de la pesca)	Aguas residuales Desechos indust. Residuos Hidrocarburos	Destrucción de recursos vivos Reducción de usos indust. del agua del mar. Disminución de valores recreativos y estéticos	A corto plazo, principalmente durante el periodo de descarga
	Sustancias orgánicas sintéticas. Metales Radiactividad	Disminución o inutilización de recursos vivos.	A largo plazo, los metales y las sustancias sintéticas depositadas en los sedimentos pueden ser liberadas por lixiviación o por efecto de dragado
Océano abierto (90% de la superficie total; 1% de la pesca)	Sustancias orgánicas sintéticas, Metales Radiactividad	Problemas de acumulación en el agua y en los organismos.	A largo plazo, la duración depende del tiempo de residencia del contaminante.

En España existen pocas plantas de tratamientos de residuos tóxicos y peligrosos y, teniendo en cuenta que generamos anualmente más de dos millones de toneladas de residuos tóxicos y peligrosos (RTPs), se estima que el 70% de los RTPs se vierten conjuntamente al mar con los efluentes urbanos.

Las aguas de origen agrícola constituyen un importante foco de contaminación debido a que presentan un elevado contenido en nutrientes y también cantidades más o menos importantes de pesticidas. Los nutrientes pueden provocar problemas de eutrofización y los pesticidas son sustancias en general muy tóxicas y poco biodegradables por lo que presentan problemas de acumulación.

Los productos químicos no biodegradables, persistentes, junto con los metales pesados y los residuos radiactivos, constituyen los elementos más preocupantes por su repercusión sobre los procesos biológicos marinos.

TABLA II.- Posibles contaminantes de las aguas y su procedencia.

Contaminantes	Procedencia
<b>Físicos</b>	
Color	Aguas residuales domésticas e industriales, biodegradación de sustancias orgánicas.
Olor	Vertidos, agua residual en descomposición.
Sólidos	Agua de suministro, aguas residuales, erosión del suelo, infiltración.
Temperatura	Aguas residuales.
<b>Constituyentes químicos</b>	
a) Orgánicos:	
Carbohidratos	Aguas residuales, comerciales e industriales.
Aceites y grasas industriales	Aguas residuales domésticas, comerciales
Pesticidas	Residuos agrícolas.
Fenoles	Vertidos industriales.
Proteínas	Aguas residuales domésticas y comerciales.
Agentes tensioactivos	Aguas residuales domésticas e industriales.
b) Inorgánicos:	
Alcalinidad	Aguas residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea.
Cloruros	Aguas residuales domésticas, agua de suministros, infiltración de agua subterránea, ablandadores de agua.
Metales pesados	Vertidos industriales.
Nitrógeno	Aguas residuales domésticas y vertidos agrícolas.
Fósforo	Aguas residuales domésticas e industriales, escorrentías.
Azufre	Aguas de suministro, aguas residuales domésticas e industriales.
pH	Vertidos industriales.
Compuestos tóxicos	Vertidos industriales.
c) Gases	
Sulfuro hidrógeno	Descomposición de aguas residuales domésticas.
Metano	Idem.
Oxígeno	Aguas de suministro, infiltración de agua superficial.
<b>Constituyentes biológicos</b>	
Animales	Cursos de agua y plantas de tratamiento.
Plantas	Idem
Protistas	Aguas residuales domésticas, planta de tratamiento.
Virus	Aguas residuales domésticas.

Los hidrocarburos clorados como el DDT, bifenilos policlorados (PCBs), hexaclorobenceno, dieldrin, endrin, hexacloruro de benceno, cis y transclordan y sus derivados insecticidas, así como otros productos persistentes, como pueden ser tensioactivos no biodegradables, son especialmente peligrosos.

Los contaminantes vertidos a la atmósfera tienen su origen principalmente en actividades industriales y urbanas. Las primeras pueden generar una gran cantidad de contaminantes dependiendo de la actividad industrial. Las aglomeraciones urbanas son foco importante de contaminación debido al transporte (partículas,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ , hidrocarburos), y a los generadores de calor (partículas,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ). Estos contaminantes emitidos directamente por los focos, y que se denominan contaminantes primarios, pueden sufrir transformaciones en la atmósfera, tales como reacciones de fotooxidación y de hidratación. Es lo que ocurre con los gases ácidos que originan la denominada lluvia ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) y con los hidrocarburos que forman radicales libres que interfieren en el ciclo natural de los óxidos de nitrógeno, produciéndose un aumento de las concentraciones de ozono troposférico y numerosos compuestos de carácter irritante, como los nitratos de peroxiacilo (PAN), formando el denominado “smog fotoquímico” o niebla fotoquímica.

También es necesario prestar especial atención a los petróleos y a sus derivados; el número de accidentes y petróleo derramado en el mar en los últimos 20 años ha sido elevado, dado el estado en que se encuentra la flota petrolera, cuyos buques han sido sustituidos por otros con tanques con doble pared y dotados de elementos de seguridad. Los petroleros producen también contaminación ya que arrojan al mar el agua de lastrado del combustible excedente o simplemente el agua de limpieza de los depósitos.

### **3.- CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS.**

La contaminación del medio marino por metales pesados es conocida desde muy antiguo, principalmente por los efectos organolépticos que confiere a algunos animales cuyo hábitat se desarrolla en zonas contaminadas por metales. Así, ya en el año 1886, Lankester demostró que la coloración verde que presentaban las ostras de algunas zonas de Norteamérica era debida a un exceso de cobre acumulado por estos moluscos, que les confería un sabor metálico característico y las hacían impropias para la alimentación humana.

En los últimos años se ha incrementado enormemente la atención mundial sobre las contaminaciones producidas por metales, debido a los desastres ocurridos en 1956 y 1965 en Minamata y en Niagata, en el Japón. Como es bien conocido, éstos fueron producidos por el consumo de peces y moluscos que contenían una alta concentración de mercurio, debido a que las fábricas de acetaldehído y cloruro de vinilo, que utilizaban compuestos de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) como catalizadores, vertían sus residuos a esa zona. A causa de estos envenenamientos por mercurio murieron 43 personas en Minamata y 5 en Niagata, sufriendo otras, lesiones orgánicas permanentes.

La presencia de metales en aguas es motivo de preocupación, principalmente por sus efectos tóxicos y su bioacumulación en la cadena trófica. Algunos metales son esenciales para la vida: alcalinos (Na y K), alcalinotérreos (Ca y Mg) y metales de transición (Fe, Mn, Mo, Co, Cu y Zn). Los metales de transición también se denominan metales pesados debido a su densidad (>5 mg/ml). El hierro forma parte de la hemoglobina de la sangre, proteína transportadora del

oxígeno, y el cobalto forma parte de la vitamina B<sub>12</sub>, necesaria para la síntesis de hemoglobina y es además, un activador de enzimas al igual que el manganeso. El cobre y el cinc participan en la síntesis de enzimas. El molibdeno participa en los procesos de transferencia de electrones y en los procesos de fijación del nitrógeno. No obstante, estos metales esenciales resultan tóxicos a concentraciones que exceden los niveles adecuados para una respuesta nutricional correcta. Para darnos una idea, sirvan de ejemplo las cantidades que llegan anualmente al Mar Mediterráneo procedentes de fuentes no naturales: 100 toneladas de mercurio, 3700 Tn de plomo, 2400 Tn de cromo y 21000 Tn de cinc.

Un exceso o defecto de un metal esencial produce un desarrollo deficiente, siendo necesario reseñar que todos los metales esenciales para la vida presentan un comportamiento análogo, es decir, todos son tóxicos a partir de un determinado nivel de concentración en el ser vivo.

Los metales para los que no ha sido identificada ninguna función biológica son los conocidos como no esenciales, si bien este concepto de esencialidad es objeto de continua revisión a medida que se avanza en la investigación. Algunos ejemplos de metales no esenciales son Hg, Cd y Pb.

El aumento continuado de efluentes industriales y urbanos, que se vierten tanto al mar como a los ríos sin tratamiento previo, en las últimas décadas, está originando acumulaciones importantes de metales en los sedimentos. Esta situación ha sido confirmada por algunas organizaciones internacionales como la OMS, a través de la elaboración de un informe donde se ponen de manifiesto los graves problemas que se derivan de la presencia de metales pesados en sedimentos fluviales, y expone una serie de recomendaciones concretas con el fin de paliar el incesante aumento de esta polución.

En la Tabla III, a título de ejemplo, pueden observarse los aportes de metales pesados a través de las aguas residuales en una población de 1000000 de habitantes.

TABLA III.- Aportes de metales pesados (kg/día) vía aguas residuales en una ciudad de un millón de habitantes.

Metal	Industrial	Comercial	Doméstica	Total
Arsénico	-	0.13	0.81	0.94
Cadmio	1.13	0.04	0.18	1.35
Cromo	2.94	0.09	0.77	3.80
Cobre	8.83	1.81	9.33	19.97
Plomo	8.38	0.23	1.36	9.97
Mercurio	0.14	0.04	0.18	0.36
Níquel	4.08	0.36	2.26	6.70
Plata	2.31	0.04	0.23	2.58
Cinc	22.47	7.75	43.94	74.16

#### 4.- COMPORTAMIENTO Y TRANSFORMACIÓN DE LOS METALES EN EL MEDIO MARINO.

La mayoría de los metales presentes en el medio ambiente marino lo están en forma de partículas o adsorbidos sobre la materia suspendida, incluidas células vivas. Consecuentemente los metales serán transportados como la materia suspendida, hacia los sedimentos donde serán acumulados.

Los sedimentos marinos han sido considerados tradicionalmente como un sumidero permanente de los metales pesados que llegan al medio, y se emplearon como un indicador de la contaminación en el ecosistema costero o para el estudio cronológico de fuentes antropogénicas, pero en ciertas condiciones pueden actuar como fuente contaminante, ya sea por transporte de los mismos cuando las características del medio lo permiten, caso de las corrientes, o bien por acciones alteradoras ajenas como las efectuadas por el hombre en los procesos de dragado. Además, si las condiciones químicas del medio varían (pH, potencial redox, etc.) se puede producir una removilización o solubilización de los metales pesados retenidos en los diferentes procesos físico-químicos.

Una gran parte de los sedimentos marinos son de origen natural, si bien el hombre contribuye cada vez en mayor medida al aporte, directamente a través de las aguas residuales o de forma indirecta por actividades agrícolas, mineras y de construcción, así como por la progresiva desertización que favorece la erosión del suelo. Los efectos sobre el medio ambiente son muy diversos, pudiendo destacar: atarramiento de puertos y canales, alteración de la vida marina, reducción de la penetración luminosa y enturbiamiento del agua.

Los sedimentos costeros pueden ser considerados como una mezcla de materia inorgánica y orgánica que llega al lugar de deposición como materia sólida particulada (detritus) o que se han incorporado en los sedimentos desde el agua (no detritus) por diferentes vías. Los ríos aportan cantidades importantes de sedimentos y carbono orgánico que se acumulan en los estuarios. Se pueden clasificar según su granulometría, color, cantidad de materia inorgánica y orgánica, según su predominio químico (silíceo o calcáreo), y por su composición mineralógica.

Por tanto, la distribución de los metales entre los diversos componentes del ecosistema marino (agua, sedimento, organismos vegetales y animales) se halla regulada por fenómenos hidrodinámicos de dilución y difusión, así como por fenómenos de adsorción y precipitación, junto con los procesos de absorción y eliminación realizados por los organismos marinos.

Los sedimentos constituyen un eslabón de la cadena trófica marina, puesto que la reincorporación de metales pesados al medio marino por procesos de removilización puede originar su transferencia a los organismos vivos y finalmente al hombre. Esta es la razón para considerar que los metales pesados presentes en los sedimentos marinos constituyen un riesgo potencial para la salud humana.

La retención de estos metales en los sedimentos depende de diversos factores, pero, en general, se puede decir que la adsorción de cadmio aumenta con el pH y varía inversamente a la salinidad. Además existe una gran correlación entre la adsorción de este metal y el contenido de materia orgánica que en muchas ocasiones puede estar presente en los sedimentos en forma de partículas sólidas de pequeño tamaño (fango <63  $\mu$ m). El cobre se adsorbe rápidamente en los sedimentos, variando dicha adsorción con el tipo de sedimento, pH, conteni-

dos de hierro y manganeso, presencia de ligandos orgánicos, etc. Por lo que se refiere al cromo, su presencia en los sedimentos se debe fundamentalmente a su forma reducida, poco soluble, a especies asociadas a la materia orgánica, así como a componentes de hierro y manganeso cuyos elementos se encuentran en los sedimentos a elevadas concentraciones. El cinc presenta una marcada tendencia a ser eliminado del medio acuoso a través de procesos de adsorción sobre óxidos de hierro y manganeso, o asociado a carbonatos; estas formas químicas del cinc presente en los sedimentos son significativamente mayores que las asociadas a la materia orgánica.

La Tabla IV presenta las formas y distribución de tamaños de las especies metálicas en aguas naturales. Como puede observarse, una parte importante de los metales se encuentra formando complejos, ya sea con ligandos pequeños como  $\text{CO}_3^{2-}$ , macromoléculas orgánicas e inorgánicas tales como proteínas o hidróxidos de hierro, suspensiones coloidales o partículas como arcilla o desechos de organismos. En todo caso, la proporción de metal retenido por el agente complejante depende de varios factores que se comentan a continuación:

- Formación de enlace covalente por el ion metálico con uno o varios átomos donantes de electrones del grupo coordinante del complejante. Los principales átomos donantes de electrones son: F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P, As y C.

- Formación de complejos multiligandos, que son una combinación de un ion metálico con varios ligandos de moléculas, ya sean idénticos (clásico complejo metal/ligando) o diferentes (complejos de ligandos mixtos). Esto ocurre fundamentalmente con ligandos de pequeño tamaño ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , aminoácidos) debido a que no existen impedimentos estéricos.

- Polifuncionalidad y propiedades electrolíticas. Afectan a los complejantes de tamaño medio y grande (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, proteínas, polisacáridos, arcillas, oxihidróxidos metálicos), los cuales pueden poseer un gran número de grupos coordinantes. Los grupos complejantes más fuertes son ocupados primero por los metales, dependiendo la energía total del enlace, de la relación de concentración entre el metal total y el agente complejante. La mayoría de los centros coordinantes pueden retener o ceder cationes, siendo por tanto ionizables. El resultado neto de esta alta polifuncionalidad de las macromoléculas conduce a una elevada carga en las mismas. En aguas naturales, los complejantes están generalmente cargados negativamente y por consiguiente muchos cationes son retenidos no solamente por enlaces covalentes, sino también por atracción electrostática.

- Factores conformacionales, que tienen importancia con las grandes macromoléculas y partículas en suspensión (húmicos, polisacáridos, desechos celulares, arcillas, oxihidróxidos metálicos). El grado de hidratación e ionización de las macromoléculas cambia con las condiciones ambientales (pH, fuerza iónica). Esto puede inducir cambios en la conformación de las macromoléculas, las cuales pueden afectar al medio ambiente local y además a la energía de retención de los grupos específicos coordinantes. La retención de metales en la superficie o dentro de las partículas está influenciada por efectos similares.

Para estimar el grado de interacción entre el metal y el ligando se emplean modelos matemáticos, pero generalmente son incapaces de predecir correctamente la especiación metálica en aguas naturales debido a la complejidad de los factores que intervienen en el proceso. Realmente, hasta el momento, hay muy poca información cuantitativa sobre estos factores, limitándose el conocimiento a reacciones de pequeños ligandos en soluciones que contienen uno o muy pocos. Estos sistemas son mucho más simples que los naturales.

TABLA IV.- Distribución de tamaño de las especies metálicas en aguas naturales.

Especies metálicas en forma de:	Iones metálicos libres	Pares iónicos inorgánicos. Complejos inorgánicos. Complejos orgánicos de bajo peso mol.	Complejos orgánicos de alto peso mol.	Especies metálicas adsorbida sobre coloides inorgáni. Metales asociado con detritus	Metales adsorbidos dentro de células vivas. Metales adsorbid. sobre o incorporados en sólidos minerales y precipitados
	Muestras	Mn <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	NiCl <sup>+</sup> HgCl <sub>4</sub> <sup>2+</sup> Zn-fulvatos	Pb-humatos Co-MnO <sub>2</sub> Pb-Fe(OH) <sub>3</sub>	Cu-arcilla PbCO <sub>3</sub> (s)
	Soluble		Coloidal	Particulada	
Tamaño:	1 nm <-----> 10 nm		<-----> 100 nm	<-----> 1000 nm	

La interacción entre sistemas y ligandos puede estimarse teniendo en cuenta las propiedades de hidrólisis de los elementos y el concepto de “dureza” o “blandura” de los metales y de los átomos donantes de electrones. Los cationes duros participan preferentemente en interacciones electrostáticas, mientras que los blandos lo hacen en enlaces covalentes. El grado de dureza del carácter se puede estimar de forma semicuantitativa por el término  $z^{2r}$ , donde  $z$  y  $r$  son la carga del catión y el radio, respectivamente. Se ha observado el siguiente orden de afinidad entre los átomos donantes de electrones y los metales de carácter duro: F>O>N-Br>I>S. Por el contrario, este orden es inverso para los metales blandos. Puede estimarse el grado de blandura de un metal por medio del parámetro:

$$\Delta\beta = \log \beta_{MF}^{\circ} - \log \beta_{MCl}^{\circ}, \text{ donde:}$$

$\beta^{\circ}$  son las constantes de estabilidad a dilución infinita para los complejos metal-fluoruro y metal-cloruro.

La blandura se incrementa con el aumento negativo del valor de  $\Delta\beta$ . La Tabla V muestra una clasificación de metales en función de  $\beta^{\circ}$  y de  $z^{2r}$ . Los elementos agrupados juntos poseen reactividades similares. Los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos son duros (grupo I) y no son muy reactivos. Por el contrario, los metales blandos (grupo III) pueden formar complejos muy fuertes, pudiendo variar su estabilidad de un sistema acuático a otro.

La Tabla VI presenta los agentes complejantes principales presentes en sistemas acuosos y biológicos, clasificados en función de su afinidad por los metales duros (grupo I) y por metales blandos (grupo III).

TABLA V.- Clasificación de los metales en función de su grado de dureza.

$z^{2r}$	$\beta^{\circ}$	I		II		III	
		>2	2-0	0-(-2)	<(-2)		
< 2.5	Na(I),Cs(I), Li(I),K(I), Rb(I)			Cu(I),Tl(I)	Ag(I), Au(I)		
2.5-7.0	Ca(II) Mg(II)	Co(II)	Cu(II)				
7.0-11.0	Ba(II) Sr(II)	Fe(II).	Mn(II)				
>11.0	Ln(III),Y(III)	Ni(II)	Zn(II)		Cd(II) Hg(II)		
			Pb(II)				
		Hidroxo u oxo complejos (en particular Al(III), Be(II), Cr(III) Fe(III), Bi(III), U(IV), In(III), Tl(III))					

TABLA VI.- Ligandos existentes en sistemas biológicos y en aguas.

Ligandos preferidos por los cationes del grupo I	Ligandos intermedios	Ligandos preferidos por los cationes blandos del grupo III
Ligandos inorgánicos.		
$F^{-}$ , $O^{2-}$ , $OH^{-}$ , $H_2O$	$Cl^{-}$ , $Br^{-}$	$H^{+}$ , $I^{-}$
$CO_3^{2-}$ , $HCO_3^{-}$	$N_3^{-}$ , $NH_4^{+}$	$CN^{-}$ , $CO$
$SO_3^{2-}$ , $NO_3^{-}$	$NO_2^{-}$ , $SO_3^{2-}$	$S^{2-}$ , $SH^{-}$
$H_2PO_4^{-}$ , $HPO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$	$O_2$ , $O^{2-}$ , $O_2^{2-}$	
Ligandos orgánicos		
$R-COO^{-}$ , $R-COO-R'$	$R-NH_2-$	$R-$
$ROH$ , $R-O-R'$	$R-NH-R'$ , $R-N-R'(R'')$	$R-SH-$ , $R-S-$
$R-CO-R'$	$R-NH-CO-R'$	$R-S-S-R'$ , $R-S-R'$
$R-O-PO_3^{2-}$ , $R-OPO_3^{-}$		$N$ -heterociclos
$R-O-SO_3^{-}$		

La gran diversidad de especies disueltas, orgánicas e inorgánicas, con capacidad de formar complejos con los iones metálicos y la presencia de sólidos en suspensión sobre los que se pueden adsorber las especies metálicas, modificando la distribución de la concentración total del metal disuelto, dificultan la identificación y cuantificación de las distintas formas fisico-químicas bajo las que los metales pueden estar presentes en el ecosistema marino.

Existen modelos teóricos basados principalmente en la teoría de Bjerrum, que permiten predecir las propiedades termodinámicas de las disoluciones de electrolitos. Si se desprecia el intercambio de materia con el medio, el tratamiento termodinámico del sistema es directo, y la composición de equilibrio vendrá dada por las correspondientes constantes, sometidas a las restricciones que imponen las ecuaciones de balance de materia. En la elaboración de un modelo químico se contemplan las etapas:

- 1.- Determinar el número de componentes que se necesitan para definir el sistema. Esta información servirá para establecer qué especies pueden actuar como ligandos en la formación de complejos con el ion metálico cuya especiación se pretende estudiar.
- 2.- Identificar todos los equilibrios en que intervienen los componentes del medio y obtener los valores de las correspondientes constantes.

De la gran dificultad que plantea el establecimiento del modelo nos da una idea el hecho de que el número mínimo de componentes es de 30 y el de constantes, de 200. Por otra parte, es necesario diferenciar el establecimiento del modelo, del método numérico empleado para su resolución. En los últimos años se han desarrollado un buen número de métodos de resolución numérica de modelos, ampliamente recogidos en la bibliografía. Las limitaciones que presenta la aplicación de un modelo químico surgen a consecuencia de la necesidad de disponer de valores para las constantes de equilibrio, ya que difícilmente se encontrarán en la bibliografía todos los necesarios, y raramente para las condiciones experimentales del sistema que se desea estudiar. No obstante, existen valores tabulados para las constantes de estabilidad de los complejos que forman los metales pesados con los ligandos inorgánicos presentes en un medio natural.

La gran dificultad con que se encuentra la aplicación de los modelos de especiación surge al tratar de introducir el efecto complejante de los ligandos orgánicos disueltos en el medio. La materia orgánica disuelta (MOD) es una combinación de ácidos húmicos y fúlvicos, hidratos de carbono, ácidos carboxílicos, aminoácidos e hidrocarburos. El agua de mar tiene un contenido menor en ácidos húmicos y fúlvicos, y mayor en ácidos hidrolizables que las aguas dulces. Este hecho se justifica por la elevada proporción de materia orgánica producida por el fitoplancton marino y el pequeño aporte de MOD de origen terrestre que llega a mar abierto. Sin embargo, esta situación es muy diferente en aguas costeras, en donde el aporte de MOD de origen terrestre es muy significativo.

La gran variedad de materia orgánica presente, juntamente con el hecho de que una gran proporción de esta materia orgánica, en concreto las sustancias húmicas, no tienen una estructura molecular y composición definidas, hacen del desarrollo de modelos teóricos de especiación metálica una tarea difícil y que está siendo objeto de actuales investigaciones.

Existen procedimientos experimentales para separar distintas especies metálicas existentes en el medio natural, basados en sus diferentes propiedades fisico-químicas. A la hora de aplicar estas técnicas de separación suponemos que la extracción selectiva de un componente no altera el equilibrio de la muestra, lo que parece difícil de aceptar para un sistema dinámico como es una muestra de agua natural. Es necesario tener en cuenta estas limitaciones cuando se analizan los resultados obtenidos, pero a pesar de ello el empleo de estas técnicas es imprescindible en

los estudios de especiación. Las técnicas de separación más utilizadas, de acuerdo con la bibliografía consultada, son las siguientes:

- 1.- Filtración. El empleo de un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  para separar las partículas de la fase disuelta constituye una práctica aceptable mundialmente. Esta separación es convencional y depende del diámetro del poro del filtro empleado, existiendo amplia bibliografía sobre esta técnica.
- 2.- Diálisis. En este proceso se separan las distintas especies metálicas basándose en sus diferentes velocidades de difusión, controladas por un gradiente de concentración a través de una membrana porosa. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada con muestras de agua de mar.
- 3.- Adsorción. El interés de esta técnica se debe, por una parte, a la posibilidad de emplear resinas altamente selectivas para determinadas especies, así como a la poca manipulación necesaria, lo cual minimiza la posibilidad de contaminación de la muestra. Una de las resinas más utilizadas es la Chelex-100, empleada por primera vez por Florence y Batley en estudios de especiación (1976).
- 4.- Foto-oxidación. El empleo de energía radiante, UV o microondas, si bien no es una técnica de separación, transforma algunas de las especies presentes en la disolución, en formas más fácilmente detectables. Los trabajos originales de Armstrong y colaboradores (1968) pusieron de manifiesto que la materia orgánica disuelta podría ser fotooxidada con facilidad, dejando en libertad los iones metálicos. La irradiación de las muestras aciduladas transforma todo el metal pesado disuelto en forma iónica simple hidratada.

La combinación de estas técnicas de separación ha dado lugar al diseño de una serie de esquemas de especiación, que fraccionan la concentración total del metal en las distintas formas bajo las que se encuentra presente en el medio.

## 5.- BIOACUMULACIÓN Y EFECTOS BIOLÓGICOS DE LA CONTAMINACIÓN MARINA POR METALES PESADOS.

Desde el punto de vista de los efectos provocados por los metales, éstos pueden clasificarse en: (a) metales no críticos, (b) tóxicos pero muy insolubles o muy raros y (c) muy tóxicos relativamente accesibles. Esta clasificación se muestra en la Tabla VII.

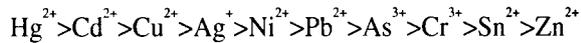
TABLA VII.- Clasificación de los metales según toxicidad y disponibilidad.

No críticos		Tóxicos pero insolubles o muy raros			Muy tóxicos y accesibles		
N	C		Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca		Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
		Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
			Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
			Re	Ba	Pt		

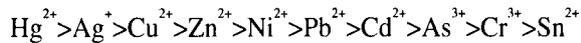
En toxicología se establece como principio básico una relación directa entre la toxicidad de una especie y la forma química bajo la que está presente. Generalmente se considera que la toxicidad de un metal pesado es mayor si se encuentra en forma iónica libre o complejoado por ligando inorgánicos, que si está formando complejos orgánicos, menos lábiles. Por lo tanto, para el estudio de la toxicidad de los metales pesados es necesario el conocimiento de las distintas formas químicas bajo las que se encuentra presente en el medio. Además, la presencia de varios metales o de otras sustancias puede producir un efecto sinérgico, antagónico o simplemente aditivo. Los efectos dependen también de varios factores fisico-químicos tales como temperatura, pH, O<sub>2</sub> disuelto, etc. (Tabla VIII).

La forma en que se presenta un metal y su estado de oxidación juegan un papel importante a la hora de determinar su toxicidad sobre los organismos acuáticos. Para establecer la toxicidad de los metales se realizan una serie de bioensayos y a partir de estos datos se calcula la CL50.

La toxicidad en los peces puede establecerse como sigue:



Sin embargo, si se estudia la toxicidad referida al estado de larva, el orden es el siguiente:



Como se puede observar, el mercurio es el más tóxico, pero el cadmio no es tan tóxico para las larvas como para los peces, y en cambio el cinc es más tóxico para las larvas que para los peces adultos.

El efecto tóxico de algunos metales sobre determinados animales marinos es conocido desde hace mucho tiempo. La toxicidad del cobre se conoce y es utilizada desde muy antiguo para la protección de los cascos de los barcos contra la fijación de determinados organismos. Asimismo, los efectos del plomo y cinc sobre los peces fueron conocidos ya en 1878 como consecuencia del vertido de los residuos de algunas minas de estos metales a determinados ríos de Gales. Posteriormente se demostró que determinadas concentraciones de plomo en agua producían el recubrimiento del cuerpo y las branquias de los peces por una película o velo de mucus coagulado que les producía dificultades respiratorias y finalmente, la muerte por anoxia.

A continuación se describen los efectos biológicos de los metales más frecuentemente encontrados como contaminantes en las aguas.

**Mercurio.**- Como ya ha sido mencionado, en los últimos años se ha incrementado la atención mundial sobre este tipo de contaminaciones, debido fundamentalmente a los desastres ocurridos en Minamata y Niagata (Japón). Estudios realizados con motivo de las muertes que se produjeron demostraron que fueron producidos por el metilmercurio que había sido acumulado en altas proporciones por los organismos marinos de estas zonas. En estudios posteriores se ha demostrado que del 85 al 100% de mercurio acumulado se encuentra en forma de metilmercurio.

El mercurio es probablemente el contaminante metálico más importante. Entre las causas antropogénicas que pueden representar una fuente de liberación de mercurio o de algunos de sus compuestos, podemos citar: producción de sosa cáustica y cloro, manufactura de aparatos de instrumental eléctrico, producción de hidrógeno y consumo de combustibles fósiles, destacando por su peligrosidad la industria papelera y la fabricación de acetaldehído y cloruro de vinilo, que liberan grandes cantidades de fenil metilmercurio. También es preocupante la utilización de productos mercuriales en agricultura, que han producido en la fauna intoxicaciones directas y agudas.

**TABLA VIII.– Factores que influyen sobre la toxicidad de los metales pesados.**

FORMA DEL METAL EN EL AGUA			PRESENCIA DE OTROS METALES O SUSTANCIAS VENENOSAS		FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FISIOLOGÍA DE LOS ORGANISMOS Y LA FORMA DEL METAL EN EL AGUA	CARACTERÍSTICAS DE LOS ORGANISMOS
INORGÁNICA			ACCIÓN COMBINADA	Más que aditiva	Temperatura	Estadio vital (huevo, larva ,etc.)
				Aditiva		cambios en el ciclo vital (mudas, reproducción)
ORGÁNICA	SOLUBLE	Ion	NO INTERACCIÓN	Menos que aditiva	pH	Edad y tamaño
		Ion complejo				Sexo
		Ion quelato				Desnutrición
	PARTICULADA	Molécula	ANTAGONISMO	Más que aditivo	Luz	Actividad
		Coloidal		Aditivo		Protección adicional (ej.,concha)
		Precipitada		Menos que aditivo		Salinidad
Adsorbida	Respuesta conductual (ej.,conducta alterada)					

Si bien el mercurio elemental, tanto procedente de fuentes naturales como antropogénicas, puede transformarse en la naturaleza, la formación de compuestos organomercuriales se realiza casi exclusivamente en los sedimentos acuáticos. El metilmercurio se incorpora a los peces por tres vías distintas:

- a) Directamente del agua a través de branquias y piel.
- b) Por el tubo digestivo a través del alimento.
- c) Como mercurio inorgánico metilado en el propio intestino.

La importancia de una u otra vía de incorporación del mercurio a los tejidos de los peces dependerá de la especie y de las condiciones del medio. El metilmercurio es extremadamente tóxico para el hombre con gran tendencia a bioacumularse en los organismos marinos, es decir, el metal es acumulado y concentrado en los tejidos de los organismos a concentraciones que exceden a las que hay en el agua. En muchos casos la bioacumulación continúa a través de la cadena trófica. Por otro lado, la cantidad de mercurio que un pez puede acumular está en función de la longevidad y de su tasa de desarrollo.

El umbral de tolerancia de este metal acumulado en los peces es superior al de la especie humana, de aquí se infiere el gran peligro que representaría el consumo frecuente de peces contaminados. El mercurio en estado inorgánico y elemental se acumula principalmente en los riñones y en menor grado en el cerebro. El mercurio elemental y orgánico atraviesa fácilmente la placenta y también puede estar en la leche materna. En cambio, los compuestos de metilmercurio son capaces de traspasar la barrera sangre-cerebro y se concentran con facilidad en el cerebro. El resultado final es una disfunción del sistema nervioso central.

La concentración de mercurio en las aguas superficiales del Océano Atlántico varía desde 14 ng/l en el hemisferio sur, a 33.5 ng/l en el hemisferio norte. El plancton marino contiene niveles de mercurio de 2 a 10 ng/l. Las concentraciones en moluscos y crustáceos son considerablemente más altas. En los peces, las concentraciones varían entre 10 y 2000 ng/g con una considerable fracción de metilmercurio. Los niveles más altos encontrados están en los depredadores mayores como el atún, el salmón o el pez espada, donde las concentraciones exceden los 1000 ng/g.

La concentración máxima de mercurio tolerada en los productos pesqueros oscila entre 0.4-1.0 ppm sobre el peso húmedo, y en el caso de España es de 0.5 ppm. Dada la peligrosidad de este metal, la legislación española fija la máxima concentración para el agua de bebida en 1 ng/l.

**Cromo.-** El cromo elemental no existe en la naturaleza como tal y el único mineral de cierta importancia es la cromita ferrosa ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ampliamente distribuido en la corteza terrestre y que puede obtenerse tanto de minas subterráneas como a cielo abierto. La aplicación más importante del cromo puro es el cromado de una gran variedad de piezas de automóviles y equipos eléctricos. También se utiliza aleado con hierro y níquel, para la fabricación de aceros inoxidables.

El cromo está presente en los océanos en forma trivalente y hexavalente, predominando esta última, y solamente el 10% del Cr se encuentra en forma particulada. El ion cromo puede existir en cuatro estados de valencia:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ , si bien el ion hexavalente es el más tóxico y debe reducirse el estado trivalente para formar productos insolubles antes que los residuos del cromo pasen al ambiente. El cromo hexavalente tiene una toxicidad del orden de 100 veces superior al del cromo trivalente. Afortunadamente, debido a la acidez del estómago, suele producirse la reducción del cromo hexavalente siendo la capacidad de absorción intestinal del

romo inferior al 1%. Por este motivo, los mamíferos pueden tolerar niveles de cromo relativamente elevados sin que se produzcan efectos nocivos.

Los vertidos municipales son la principal fuente de contaminación del mar por cromo. Asimismo, los combustibles fósiles introducen cromo en la atmósfera, el cual, por fenómenos de deposición seca o húmeda, acaba contaminando las aguas. El cromo es concentrado por el plancton con un factor de 100 a 1000.

El límite tolerable para bebida se fija en España en 50  $\mu\text{g/l}$  para el  $\text{Cr}^{6+}$ . Un exceso de este elemento puede producir trastornos digestivos graves y llegar a ser cancerígeno por acumulación. Sin embargo, investigadores rusos están descubriendo que pequeñas cantidades de cromo retrasan o evitan la arterioesclerosis.

**Hierro.**- Entre todos los metales es el segundo en abundancia, y el cuarto entre todos los elementos de la tierra, siendo superado únicamente por el oxígeno, el silicio y el aluminio. Los minerales de hierro más comunes son: la hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que contiene un 70% de hierro “mineral de hierro rojo”; la limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), que contiene un 42% de hierro “mineral de hierro marrón”; la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), de alto contenido en hierro; la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ); la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), el mineral azufrado más común, y la pirrotita ( $\text{FeS}$ ). Los compuestos de hierro más importantes son los óxidos y el carbonato, que constituyen los minerales principales para la obtención del metal.

El hierro es un metal de gran importancia geoquímica y biológica en el medio marino. Es esencial para los organismos marinos al estar implicado en sus procesos metabólicos y su disponibilidad puede limitar el desarrollo del fitoplancton. Al ser un metal esencial, no se considera tóxico, pues el organismo es capaz de absorber el Fe necesario y eliminar el sobrante por vía fecal o renal. Las cantidades consumidas deben ser grandes debido a que sólo una pequeña proporción del hierro ingerido es absorbida a partir del tracto gastrointestinal. La deficiencia del hierro es un estado en el que el aporte de este elemento no es el adecuado para permitir la síntesis normal de los compuestos férricos esenciales. La anemia es la característica más destacada de la deficiencia grave de hierro y su aparición es frecuentemente gradual, lo que permite un proceso de adaptación excelente del organismo. El término de anemia ferropénica se utiliza para denominar aquella situación en la que existen anemias y deficiencias de hierro.

El exceso de hierro en el hombre puede producirse por un aumento de absorción intestinal o por la administración férrica parental. El exceso de hierro en los alimentos por sí mismo no ocasiona hematomacrosis, al no ser que esté en forma soluble y fácilmente asimilable; en los casos de enfermedades como la cirrosis se asocia frecuentemente a la acumulación excesiva de hierro que se debe a varios factores. El alcohol estimula la absorción de hierro, probablemente de forma indirecta, aumentando la secreción de ácido clorhídrico; algunos vinos son muy ricos en este metal y la mayor disponibilidad de hierro inorgánico puede contribuir al aumento de su absorción.

Por otra parte, la inhalación de polvo de hierro puede causar una pneumoconiosis benigna y puede resaltar los efectos dañinos del dióxido de azufre y varios carcinógenos.

La legislación española establece como concentraciones orientadoras de calidad para las aguas de consumo hasta 50  $\mu\text{g/l}$  y tolerables hasta 200  $\mu\text{g/l}$ , considerando al Fe como sustancia no deseable.

**Níquel.**- Es uno de los elementos mayoritarios de la tierra, constituyendo aproximadamente el 2% en peso. Sin embargo, es un elemento minoritario en la corteza terrestre, 0.01%, y constituye entre el 5% y el 50% del peso de los meteoritos.

Los depósitos de importancia comercial están constituidos por sulfuros y óxidos. La pentlandita ((NiFe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), el principal mineral de sulfuro, suele estar depositado asociado con la pirrotita (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y pequeñas porciones de cobalto, selenio, plata, oro y platino. En la industria existen más de 3000 aleaciones de níquel siendo la más importante la de acero inoxidable, y el automóvil el principal consumidor. Otros usos del níquel son la fabricación de monedas, baterías, producción de pigmentos para pinturas, industrias del vidrio y cerámica.

Las concentraciones de níquel en mar abierto son de 2 µg/l, si bien en aguas costeras son frecuentes concentraciones de 20 µg/l. En España, la concentración límite tolerable de Ni en agua de bebida es de 50 µg/l.

La toxicidad del níquel es inferior para las plantas acuáticas que la que presenta el mercurio, cobre y cadmio, siendo más tóxico que el plomo y el cinc. Es un metal esencial para la vida humana en pequeñas concentraciones, pero puede producir toxicidad aguda por interacción con los cinco elementos más esenciales: calcio, cobalto, cobre, hierro y cinc. El níquel presenta una elevada actividad superficial y se adhiere fácilmente a las partículas que respiramos, lo que constituye la principal vía de entrada en la población urbana. Estudios de epidemiología han demostrado que los compuestos de níquel pueden producir cáncer en nariz, laringe y pulmones.

**Cobre.**- Se encuentra en la naturaleza como constituyente de minerales, en los cuales hay un 69.1% de Cu<sup>63</sup> y un 30.9% de Cu<sup>65</sup>. Este elemento está ampliamente distribuido en todos los continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos. Aunque se han descubierto algunos depósitos de cobre metálico, generalmente se extrae en forma de sulfuros, como en el caso de la covelita (CuS), calcosita (Cu<sub>2</sub>S), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>); o de óxidos, como la malaquita (Cu:CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) y calcantita (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O). Se extrae mediante minas cerradas o abiertas y el metal se obtiene a partir de sus minerales por reducción. Aproximadamente el 75% del cobre que se produce se emplea en la industria eléctrica. Entre otros usos se encuentran la fabricación de cañerías, materiales para techos, baterías de cocina, equipos para química y farmacia, y la producción de aleaciones de cobre y cinc (latón). El sulfato de cobre se emplea como algicida y fungicida. El sulfato de cobre neutralizado con cal hidratada conocido como mezcla de Burdeos, es empleado en la prevención del mildiu en viñedos. En la fabricación del rayón se utiliza como disolvente de la celulosa una solución saturada de hidróxido cúprico en amoniaco.

La toxicidad del cobre es conocida desde hace mucho tiempo por los efectos organolépticos que confiere a los animales que viven en la zona contaminada.

Aun teniendo en cuenta que es un metal esencial para la vida de animales, plantas y organismos inferiores, a partir de ciertos niveles de concentración puede producir efectos tóxicos, tales como trastornos gastrointestinales o hepáticos, entre otros. La toxicidad del óxido cúprico es utilizada desde hace mucho tiempo para la protección de los cascos de los buques contra la fijación de determinados organismos. Actualmente se utiliza el cobre y otros metales como Pb, Zn, Sn o Hg en la fabricación de pinturas antiincrustantes. Los metales contenidos en dichas pinturas se solubilizan en el agua de mar y resultan tóxicos para los organismos que pueden atacar al casco. Este tipo de protección es una de las fuentes más importantes de contaminación por metales en las aguas próximas a los puertos.

El efecto del cobre que llega al agua del mar es despreciable en mar abierta, pero puede ser significativo en aguas costeras. En aguas abiertas las concentraciones de Cu son del orden de 0.003 mg/l pero en aguas contaminadas pueden ser del orden de 11 mg/l.

La toxicidad del cobre parece deberse a la facilidad con que el catión libre reacciona con amoniácidos y proteínas, dando origen a quelatos muy estables. En los animales superiores, los daños cerebrales son un rasgo característico del envenenamiento con cobre.

La legislación española fija la concentración de 100 µg/l como orientadora de calidad para aguas potables, calificando al Cu como sustancia no deseable.

Cinc.- Este metal constituye aproximadamente el 0.02% de la corteza terrestre. Se encuentra en forma de sulfuro de cinc (esfalerita) que es el principal mineral del cinc y la fuente del 90% del cinc metálico, conteniendo hierro y cadmio en forma de impurezas. Casi siempre aparece acompañado de galena, sulfuro de plomo, y en ocasiones aparece asociado con minerales que contienen cobre u otros sulfuros metálicos básicos. Su producción global se incrementó notablemente en las últimas décadas, siendo las principales aplicaciones industriales las que incluyen procesos de galvanizado, y en menor medida se utiliza en la industria textil y en la fabricación de colorantes.

Es un nutriente esencial, componente de las metaloenzimas que juegan un papel importante en el metabolismo de los ácidos nucleicos y la síntesis de proteínas, que regulan diferentes equilibrios en los sistemas biológicos. Raramente puede presentar efectos nocivos para el hombre ya que no es acumulativo y no existen depósitos de reserva en el organismo humano y en caso de toxicidad lo es debido a un efecto sinérgico o bien antagonico por interacción con otros metales, particularmente con el cadmio. Para los adultos conviene que haya una ingesta diaria de 15 mg de Zn, y en el caso de mujeres en periodos de gestación y lactancia, de 20 y 25 mg. Algunas manifestaciones clínicas observadas en los casos de déficit de Zn en las personas son: retraso del desarrollo, hipogonadismo en los varones, alteraciones cutáneas, falta de apetito, letargo mental y mala cicatrización de las heridas.

La concentración de Zn en mar abierta es del orden de 0.01 mg/l, encontrándose concentraciones por encima de los 100 mg/l en aguas costeras contaminadas y en sedimentos. El fitoplancton o los invertebrados, como el percebe, pueden acumular elevadas concentraciones de Zn; las algas lo acumulan con un factor de  $1.3 \times 10^4$  pero estas concentraciones disminuyen en la cadena alimentaria, al ser dicho elemento un metal esencial para la vida. La toxicidad del cinc es inferior a la del cobre, si bien origina efectos muy semejantes.

Para aguas potables de consumo público, la Administración española establece la concentración de 100 mg/l como nivel guía indicador de calidad para una sustancia no deseable.

Cadmio.- El cadmio tiene muchas similitudes químicas y físicas con el cinc, y en la naturaleza se presenta junto con este metal. En los minerales y en las menas, la proporción de cadmio/cinc suele oscilar entre 1:100 y 1:1000. El cadmio se obtiene como subproducto del proceso de refinado del cinc y otros metales, especialmente cobre y plomo. La obtención se realiza por precipitación de electrólito del cinc en los procesos de refinado por electrólisis. También puede obtenerse en forma de cloruro, de óxido o de sulfato, que más tarde se somete a lixiviación, se descompone y se precipita.

El cadmio es un metal que posee una gran resistencia a la corrosión y que se utiliza en gran proporción para su electrodeposición en otros metales, sobre todo acero y hierro, destinándose

para este fin el 50% de la producción. También se utilizan grandes cantidades de compuestos de cadmio como pigmento y como estabilizante para plásticos, en la manufactura de PVC, varillas de control de reactores nucleares y en las baterías.

Otra fuente importante de contaminación son los fertilizantes fosfatados, ya que su contenido medio en Cd es de 68 mg/kg, y supone una aportación a los suelos cultivables de la Unión Europea de 263 toneladas por año.

Debido a los envenenamientos producidos en determinadas zonas de Japón por ingestión de agua, arroz y peces contaminados con cadmio, cuya enfermedad se conoce como Itai-Itai, se ha fijado la máxima concentración en los productos de consumo en 2 ppm y se tiende a rebajar a 1 ppm sobre peso húmedo. A consecuencia de la intoxicación por Cd fallecieron 119 personas en 1968, todos habitantes de la ribera del río Jintsu cuyas aguas estaban contaminadas. En España se considera la concentración de 5 µg/l como la máxima admisible en aguas de bebida para una sustancia tóxica como el cadmio.

Las concentraciones de cadmio en mar abierta son del orden de 0.01 mg/l, mientras que en aguas costeras el rango varía de 0.05 a 1 mg/l. El factor de concentración para los organismos marinos es del orden de 100 a 1000. No obstante, la retención a partir del alimento por parte de los mamíferos es baja, pero la absorción aumenta si están sometidos a una baja dieta en calcio. Una vez absorbido, el cadmio se asocia con las proteínas de bajo peso molecular, metalotioneína, y se acumula en los riñones, el hígado y los órganos reproductores. Dosis muy pequeñas pueden causar vómitos, diarreas y colitis. La exposición continua al cadmio causa hipertensión, agranda el corazón y puede provocar muerte prematura. Por lo tanto, el consumo de peces procedentes de aguas contaminadas con cadmio conduce a daños importantes en el ser humano y debe ser controlado. La Environmental Protection Agency (EPA) ha clasificado al cadmio como posible carcinógeno, aunque sólo por vía inhalación.

Plomo.- Es uno de los metales más antiguos conocidos por el hombre. El efecto del plomo sobre los peces fue conocido ya en 1878 como consecuencia del vertido a los ríos de residuos procedentes de las minas en el país de Gales.

El plomo llega al mar desde fuentes terrestres o desde la atmósfera. La concentración de plomo en el agua del mar es más alta cerca de la costa. En mar abierta la concentración de plomo es del orden de 20 ng/l, mientras que en aguas costeras cercanas a núcleos urbanos, la concentración puede llegar a alcanzar los 150 µg/l.

Una gran parte del plomo que entra en las aguas costeras lo hace en forma particulada y por ello el plomo se acumula en los sedimentos costeros, si bien la mayor parte corresponde a emisiones atmosféricas; así, en el Mar del Norte entran procedentes de la atmósfera entre 2600 y 7400 Tn/año. Las concentraciones medias en los sedimentos son del orden de 27 a 45 mg/g. El plomo es bioacumulado por los organismos marinos, llegando a encontrarse concentraciones del orden de 10000 ng/g.

El límite tolerable en España en agua de bebida es de 50 µg/l desde 1982; anteriormente estaba fijado en una concentración doble. El plomo asimilado por el organismo incide negativamente en el funcionamiento de los órganos renales y puede en ciertos casos originar daños irreversibles en el cerebro. La mayor parte del plomo es absorbido por los glóbulos rojos y circula a través del cuerpo, pudiéndose concentrar inicialmente en el hígado y pasar luego a los huesos y dientes. En los huesos, el plomo queda inmovilizado y no contribuye a la toxicidad inmediata, pero es un peligro potencial, puesto que puede movilizarse durante procesos febriles, como

resultado de un tratamiento con cortisona y en la vejez. La anemia es el primer síntoma del envenenamiento crónico producido por el plomo en los animales, ya que interfiere en la síntesis del grupo hemo. Puede producir dolores abdominales, incluyendo náuseas y vómitos. Más grave es la degeneración del tejido en el sistema nervioso central, que también se observa, especialmente en los niños.

La Tabla IX recoge las concentraciones naturales de los metales pesados en el agua de mar, así como los factores de bioacumulación en el ecosistema marino.

Estándares de calidad.- Se han establecido estándares de calidad por varios Gobiernos y Agencias de Medio Ambiente, con el fin de proteger el ecosistema marino y asegurar la vida marina a la vez que la salud humana. En la Tabla X se muestran los estándares propuestos por el Estado de California, generalmente de los más restrictivos, así como las concentraciones en metales con efectos tóxicos en los organismos.

TABLA IX.- Concentraciones naturales de los metales pesados en el ecosistema marino y factores de bioacumulación.

Metal	Conc. natural en agua de mar µg/l	Fitoplancton	Zooplancton	Factor de Peces bioacumulación		Conc. estimulante para algas µg/l	Conc. inhibidora para algas, µg/l
Al	1	745	1150				1500-2000
Sb	0.33						
As	2.6			300-3300	77-4100		
Ba	20	62	110				34000
Be	0.0006						
Bi	0.02			1000			
Cd				11	11694	9440	82000-182000
Cr	0.2	<34	<65				
Co	0.005	<190	<365			0.04	500
Cu	2	30	437	24000-35000	50-660	6-200	6.4-1000
Fe	3.4	2400	5430			0.06-10	
Pb	0.03	2087	15500	7000-10000	6000-10000		
Mn	1.9	158	290	16-26	0.05-50		
Hg	0.15	180	172		530-		30-50

				12300			
Mo	10	<10	<20	0	0.01-10	54000	
Ni	2	41	149				
Rb	120						
Ag	0.28	98	117				50
Tl	<0.01						
Th	<0.0005						400-800
Ti	1	<290	<550				2000
U	3.3						
V	1.9	<100	<200		100	10000-	20000
Zn	2	113	1800	148000-	1600-	6.5	500-
				290000	2100		5000

TABLA X.- Concentraciones medias de metales en aguas de mar, concentraciones con efectos tóxicos en organismos y estándares propuestos por el Estado de California.

Metal pesado	Toxicidad aguda, concentr. estimada µg/l	Toxic. crónica, concentr. estimada µg/l	Concent. media del agua del mar	Estándar de concentr. propuesto µg/l
As	800	-	3.0	8.0
Cd	300	10	0.1	3.0
Cr	3000	20	0.2	2.0
Cu	500	10	2.0	4.0
Pb	400	100	0.4	8.0
Hg	14	1	0.06	0.14
Ni	1000	100	2.0	20.0
Ag	9	0.6	0.16	0.45
Zn	900	40	8.0	20.0

## 6.- CONTAMINACIÓN POR TENSIOACTIVOS.

En el año 1823 se supo gracias a los trabajos de investigación del químico francés M. Eugen Chevrel (1786-1889), que el jabón, un producto descubierto por la civilización sumeria 3000 años antes de Cristo, y utilizado, tanto para combatir enfermedades de la piel como para el lavado de tejidos de lana y algodón, era, químicamente, una sal alcalina de ácidos grasos. Casi 100 años más tarde, en 1917, dos investigadores norteamericanos, W.D. Harkins e I. Langmuir (Premio Nobel de Química 1932), descubrieron por separado y casi simultáneamente, la existencia de una serie

de sustancias sintéticas con propiedades equiparables a la de los jabones. A estas sustancias se les llamó “agentes de superficie o tensioactivos”, en alusión a su poder de acumularse en la superficie de las disoluciones acuosas y de rebajar, de forma considerable, la tensión superficial del agua.

Los primeros detergentes sintéticos producidos a principios de siglo, derivados alquilados del naftaleno, causaron una gran alarma en las autoridades medioambientales. Eran detergentes “duros” no biodegradables o de escasa biodegradabilidad, que producían verdaderas masas de espumas, dificultando la aireación de las plantas de tratamiento por lodos activos, y la aparición de espuma en las aguas receptoras de los vertidos. Debido a estos problemas, los fabricantes de detergentes han desarrollado nuevas formulaciones de detergentes, llamados “blandos” de fácil biodegradación, con menor formación de espumas y que no producen problemas en las plantas de tratamiento de aguas.

La producción de jabones, detergentes y productos de limpieza supera actualmente los 30 millones de Tn/año, de los cuales la tercera parte, es decir 10 millones de toneladas aproximadamente, corresponden a los detergentes en polvo.

La presencia de detergentes en el mar es habitual en las aguas costeras de los países desarrollados, extendiéndose dicha presencia hasta varias decenas de kilómetros de la costa. Las formas de llegada al mar de los agentes tensioactivos son simples:

- Por los ríos costeros, después de que una parte de los vertidos haya sufrido tratamiento en las estaciones depuradoras.
- Por medio de las redes de alcatarillado.
- Por vertido directo, cuando dichos productos son utilizados como dispersantes en el tratamiento de mareas negras.

La utilización de dispersantes para provocar la emulsificación y degradación del crudo de petróleo derramado en accidentes de petroleros está siendo cada vez más cuestionada. En la actualidad, y como consecuencia del estudio de casos prácticos, se cree que puede ser preferible no recurrir al empleo de detergentes pues, si bien favorecen la dispersión y degradación del crudo derramado, se está introduciendo otro agente extraño al medio y el ecosistema marino puede tardar más tiempo en recuperarse. No es en este caso, a pesar de todo, donde radican los mayores peligros de la presencia de agentes tensioactivos en el mar, sino en el aporte continuo y creciente ligado a los vertidos domésticos e industriales. El agente tensioactivo en las formulaciones de detergentes va siempre acompañado de una serie de sustancias necesarias para potenciar y mejorar el efecto limpiador: sustancias coadyuvantes que ablandan el agua, cargas que permiten el ajuste de la sustancia activa a la dosis utilizadas y aditivos varios (blanqueadores, perfumes, inhibidores de la corrosión, enzimas, antiespumantes). En la Tabla XII se indican los componentes más frecuentemente encontrados en las formulaciones de detergentes en polvo, así como sus proporciones.

La acción detergente de los tensioactivos está directamente relacionada con la estructura de la molécula, constituida por una cadena carbonada de carácter lipófilo con grupos polares hidrófilos. Los tensioactivos pueden dividirse en cuatro categorías, según la naturaleza del grupo polar hidrófobo:

- Tensioactivos aniónicos (derivados de ácidos carboxílicos y sulfónicos).
- No iónicos (ésteres de ácidos grasos y polialcoholes).
- Catiónicos (sales de amonio cuaternario, poliaminas).

- Anfóteros, que se comportan como aniónicos en medio básico y como catiónicos en medio ácido (betaínas, aminoácidos).

Los agentes tensioactivos aniónicos son los más utilizados (más del 80% de los vendidos en Europa Occidental). La eficacia de los agentes de superficie se ve reducida en aguas duras e incluso, en aguas blandas, por lo que requieren la presencia de agentes coadyuvantes Tabla XII).

TABLA XI.- Composición de detergentes en polvo.

Componentes	Productos más comunes	Proporción(%)
Tensioactivos	Alquilbencenosulfonato (LAS) Alcohol graso etoxilado	10-20
Coadyuvantes	Tripolifosfato, Policarboxilato EDTA, Citratos	25-40
Agentes de antirredeposición	Carboximetilcelulosa	1-2
Inhibidores de corrosión	Silicato sódico	5-10
Enzimas	Proteasas, Amilasas	0.1-1
Blanqueantes	Perborato, Persulfato	<1
Antiespumantes	Silicona	0-5
Perfumes		<1
Carga	Sulfato sódico	5-45

TABLA XII.- Coadyuvantes utilizados en formulaciones de detergentes.

Coadyuvantes inorgánicos:	Coadyuvantes orgánicos:
Tripolifosfato sódico (TPP)	Acido etilendiamino tetraacético
Pirofosfato potásico (KPP)	(EDTA)
Carbonato sódico	Acido cítrico
Silicato sódico	Acido nitrilotriacético (NTA)
Zeolitas	Acido dipicolínico (DPA)
	Tartrato sódico
	Policarboxilatos sulfonados

Problemas derivados del empleo de agentes tensioactivos.- Los tensioactivos forman productos insolubles o coloidales con el calcio y magnesio del agua del mar, sedimentando el precipitado y enturbando el agua, lo que origina trastornos en la flora y, fundamentalmente, en la fauna del fondo marino, además de obstaculizar el paso de la luz solar, con lo que disminuye la actividad fotosinté-

tica: estos productos, al situarse en la interfase aire/agua, agua/sedimento o incluso agua/epidermis del pez, dificultan los procesos de intercambio, tan fundamentales, que se dan en dichas interfases.

Los agentes tensioactivos provocan la formación de espumas, con los problemas que se derivan:

- Impacto visual.
- Enmascaran obstáculos, con el consiguiente peligro para la navegación.
- Riesgo de dispersión a grandes distancias pudiendo diseminar bacterias o virus patógenos que hayan podido concentrarse en la zona de espumas.
- Dificultan el intercambio gaseoso entre las aguas y la atmósfera (disminución de los coeficientes de transferencia de oxígeno), lo que provoca una atenuación de los procesos de biodegradación aerobia.
- En las estaciones depuradoras perturban los procesos de decantación primarios, dificultando la floculación a partir de concentraciones superiores a 4-5 mg/l.
- Forman depósito de grasa en los colectores.
- Disminuyen la eficacia del tratamiento secundario biológico de las depuradoras. En el caso de que se realice en medio anaerobio, la biodegradación prácticamente no tiene lugar.
- Inhiben el desarrollo de ciertas bacterias autótrofas, como las nitrificantes, a concentraciones próximas a 10 mg/l.
- Debido a la disminución de la tensión superficial del agua, modifican los cambios respiratorios en las branquias de los peces.

Los efectos dependen de la concentración y tipo de tensioactivo. Los datos cuantitativos sobre concentraciones de detergentes en agua de mar suelen ceñirse a los detergentes aniónicos y son bastante escasos. En el caso de zonas marítimas próximas a la desembocadura de un río, cabe resaltar la gran heterogeneidad que se aprecia en las concentraciones de detergentes (del orden de 100 a 500  $\mu\text{g/l}$ ) en función de la corriente; en zonas próximas a los desagües de alcantarillas de una gran ciudad pueden encontrarse valores de hasta 200  $\mu\text{g/l}$  a 1 km de los vertidos y valores comprendidos entre 50 y 75  $\mu\text{g/l}$  a unos 3 km de distancia de los vertidos. Estos valores, incluso superiores, también se han encontrado en zonas marítimas abiertas a grandes distancias de la costa.

En los años sesenta, coincidiendo con el gran incremento del consumo de detergentes sintéticos derivados del petróleo, pudieron apreciarse significativas desapariciones de algas y de invertebrados en aguas marinas. La acción de estos agentes tensioactivos sobre los organismos marinos parece existir siempre, incluso cuando su concentración en el medio es baja.

Existen dos dificultades principales para el estudio de los efectos tóxicos de los detergentes: en primer lugar, el gran número de métodos existentes para evaluar la toxicidad en los organismos, aunque en todos ellos se trata, a grosso modo, de determinar la alteración de los fenómenos respiratorios en organismos de experimentación, cualesquiera que sean (bacterias, algas, levaduras, animales). Una segunda dificultad se debe al hecho de que, generalmente, se conoce mal la naturaleza y composición del detergente que se experimenta.

Cabe distinguir entre dos grandes tipos de resultados: los obtenidos con experiencias a corto plazo y que tratan esencialmente de la mortalidad de los organismos objeto del test, y los que se obtienen con experiencias a largo plazo, que permiten apreciar la acción subletal de dichos productos.

Acción a corto plazo de los tensioactivos.- Se trata de evaluar la mortalidad de los individuos experimentados con test de toxicidad aguda. Los resultados se expresan en forma de concentración letal 50 (concentración del detergente que provoca la muerte del 50% de la población objeto de estudio,  $CL_{50}$ ) durante un determinado periodo de tiempo.

En general se admite que los tensioactivos catiónicos son los más tóxicos y que los no iónicos suelen ser más tóxicos que los aniónicos. Sin embargo, una separación neta entre las categorías aniónicas, catiónicas y no iónicas según su toxicidad, es prácticamente imposible. Cabe resaltar lo siguiente:

- Entre los tensioactivos aniónicos, los derivados del alcohol laúrico son menos tóxicos que los compuestos a base de alquilarilos.
- La diversidad de tensioactivos no iónicos determina una gran variedad toxicológica, siendo los menos tóxicos los ésteres oxietilénicos, los ácidos oleicos y los condensados mixtos de óxido de propileno y óxido de etileno. Esteres y aminoras grasas son tóxicas a las concentraciones susceptibles de encontrarse en el medio natural.

En cuanto a las especies objeto de los test, se admite que las algas y ciertos animales como los poliquetos son muy sensibles. Los crustáceos son muy tolerantes frente a los detergentes. Los moluscos lamelibranquios son bastante resistentes a corto plazo, lo cual puede deberse al hecho de que estos animales son capaces de aislarse del medio externo durante un periodo de tiempo más o menos largo por oclusión de las valvas. De todas formas, este comportamiento ocurre solo en un intervalo de concentraciones del detergente. Por otra parte, estos moluscos deben elegir entre morir por asfixia o morir por acción del producto tóxico.

Acción a largo plazo de los tensioactivos (efectos subletales).- En este caso se estudian fenómenos tales como la tasa de crecimiento, el desarrollo larvario y las reacciones fisiológicas, encontrándose siempre alteraciones de los mismos, incluso a bajas concentraciones de los detergentes. Algunas de estas alteraciones son: acción de enterrarse en los bivalvos y en crustáceos, disminución de la tasa de crecimiento o en la secuencia de desarrollo en poliquetos, anomalías en las antenas o pérdida de branquias en isópodos.

Modalidades de acción de los agentes tensioactivos.- Si bien es relativamente fácil observar los efectos que los detergentes provocan sobre los organismos, no lo es tanto el comprender las causas que los provocan; éstas parecen tan variadas como los propios agentes tensioactivos y los organismos ensayados. Parece bastante evidente la relación entre la toxicidad y el poder tensioactivo. La variación de la tensión superficial influye sobre los cambios celulares a nivel de membranas, en los fenómenos de oxidación (actividad de la oxidasa de los citocromos), en los de neurotransmisión, así como en diversos fenómenos o reacciones de las distintas fases de la actividad respiratoria.

Los detergentes son unos potentes agentes bioquímicos, alterando los sistemas lipoproteicos. La acción de los detergentes sobre el sistema lipoproteínico parece manifestarse en tres etapas: ruptura de los enlaces macromoleculares, por lo cual se facilita la solubilización de determinadas proteínas, extracción de los lípidos de los complejos lipoproteínicos debido a la gran afinidad entre los lípidos y los agentes tensioactivos, y acción directa sobre las proteínas.

Estas diferentes hipótesis conducen a suponer que los detergentes actúan a diferentes niveles. Según las especies, las diferentes funciones metabólicas son alteradas por la acción nociva de los detergentes, en función de la naturaleza de los mismos, de su concentración y de la duración del contacto, análogamente a la acción de otros agentes tóxicos.

## **7.- BIODEGRADABILIDAD DE TENSIOACTIVOS. MEDIDA DE LA BIODEGRADABILIDAD.**

Se puede definir la biodegradación como la destrucción de compuestos químicos por la acción biológica de organismos vivos, es decir, la metabolización de estas sustancias por los microorganismos que en el medio habitan. Del concepto de biodegradación se deduce el de biodegradabilidad, que se define como susceptibilidad de una sustancia a sufrir dicha biodegradación. Esta degradación de los residuos orgánicos que se lleva a cabo en la naturaleza por la acción de los microorganismos, da lugar a una autodepuración del medio ambiente. Es igualmente, la base de la depuración de aguas residuales en plantas adecuadas de tratamiento, donde este ataque biológico se realiza de una forma más rápida, efectiva y controlada que en el caso de la depuración natural.

Las condiciones en el mar difieren de las que generalmente se encuentran en tierra, ya que los materiales que se introducen en el mar inmediatamente se mezclan con las sustancias naturales existentes. Los residuos se introducen en un biotopo natural y no dentro de zonas especiales, como pueden ser los estanques de cultivo, depósitos de seguridad, etc. Esto significa que la descomposición de las sustancias autóctonas y las alóctonas están sujetas aquí a las mismas condiciones y mecanismos. Por ello, la descomposición de ambos tipos de sustratos, autóctonos y alóctonos, pueden no distinguirse en condiciones naturales, por lo que un único modelo del ciclo de la materia orgánica en el mar puede servir para los dos.

Las bacterias alóctonas que acompañan a los residuos en su vertido al mar se encuentran en un medio hostil, quedando sometidas a diversas acciones antagónicas. Además del efecto nocivo del medio salino, existe una especificidad de acción ligada cada una al medio donde se ejerce: en el estuario actúan los macro y microdepredadores; en el medio bentónico los fenómenos de depuración son debidos a bacterias específicamente marinas y a las algas; en el medio pelágico, son muy importantes los efectos bactericidas por la liberación de sustancias antibióticas del fitoplancton. La capa superior o neuston, de un espesor de pocas micras, está expuesta a las condiciones atmosféricas. En la interfase aire/agua, sustancias como petróleo, aceites, grasas, tensioactivos y ciertos pesticidas se acumulan en esta capa provocando la existencia de una población microbiana especial, el bacterioneuston.

A pesar de los efectos bactericidas de la radiación solar, el contenido bacteriano del neuston es, generalmente, más elevado que en la capa subyacente. El bacterioneuston es, no obstante, un biotopo bastante inestable debido al intercambio de microorganismos con el aire y la capa subyacente, por ejemplo, por burbujas de aire o acción de las olas. De ahí que sea difícil distinguir su población microbiana típica.

La población microbiana de la zona eufótica está especializada en la degradación de sustancias más o menos degradables solubles en el agua, las cuales provienen de la exudación o de la lisis de las algas del fitoplancton, así como de los componentes solubles de los vertidos terrestres. Las bacterias de esta zona eufótica viven en libertad y su abundancia o propiedades dependen de las condiciones nutritivas existentes.

La zona eufótica también es frecuentemente el lugar donde se introducen los residuos líquidos. La degradación de los productos residuales se debe a la población bacteriana marina autóctona, -por supuesto, después de haber sufrido un cierto tiempo de adaptación o aclimatación- y no se debe a las bacterias que acompañan al vertido. Hay que destacar que los contaminantes pueden afectar a una gran variedad de funciones metabólicas de los microorganismos marinos, pudiendo estimular o inhibir dichas funciones. Así, pueden provocar cambios en la pared y membrana celu-

lar (transporte y permeabilidad, capacidad de enlace, función y estructura de los lípidos), alteraciones en la síntesis de proteínas y en la producción de exoenzimas, cambios morfológicos, de movilidad o de replicación.

La zona afótica, que alcanza desde el final de eufótica hasta el fondo del mar, se caracteriza por la degradación microbiana de la materia orgánica polimérica, tanto particulada como disuelta. La abundancia de las bacterias disminuye, de forma gradual, conforme aumenta la profundidad del mar. Por el contrario, la cantidad de bacterias firmemente ligadas a las partículas aumenta si existe material particulado, lo que se atribuye al efecto de la inanición de las bacterias por ser esta zona pobre en nutrientes.

El grado de degradación antes de que las partículas penetren en la columna del sedimento, depende de la degradabilidad del material, de la velocidad de sedimentación y de la profundidad de la columna de agua, por lo que no se pueden establecer consideraciones generales. En las zonas profundas del mar, sobre los 2000 metros, la actividad microbiana generalmente es muy pequeña por lo que materiales, incluso altamente nutritivos, pueden permanecer allí inalterados si no son digeridos por animales marinos.

Los procesos de biodegradación de la materia orgánica disuelta en el agua por los microorganismos, bacterias principalmente, puede llevarse a cabo aeróbicamente, con consumo de oxígeno disuelto y formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , o anaeróbicamente en ausencia de oxígeno disuelto. En este último caso, las bacterias toman el oxígeno presente en las moléculas orgánicas y, además del  $\text{CO}_2$  se formará  $\text{CH}_4$  en pequeñas cantidades y pequeñas cantidades de sustancias causantes de malos olores, como el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ , mercaptanos, etc. Entre estos dos mecanismos, cabe también una situación anóxica, de bajo contenido de oxígeno en las aguas.

La descomposición aerobia es más eficaz y no produce productos tóxicos o malolientes y, siempre que haya suficiente oxígeno disuelto, será el mecanismo que predomine. Cuando exista gran cantidad de materia orgánica en el agua, el consumo del oxígeno disuelto será más rápido que la reoxigenación del agua por transferencia del oxígeno atmosférico y por fotosíntesis, y se producirá una disminución de la concentración del gas disuelto que puede afectar seriamente al ecosistema acuático. El nivel crítico de oxígeno varía en función de las especies. Algunas necesitan contenidos en oxígeno próximo a la saturación mientras otras, como la carpa pueden sobrevivir con niveles de 3 mg/l.

Biodegradación de los tensioactivos.- La necesidad de que los detergentes fueran biodegradables para minimizar el daño ecológico condujo a la industria en los años 1964 y 1965 a introducir grandes cambios en las estructuras de los agentes tensioactivos. El alquilbenceno sulfonato (ABS) de cadena ramificada fue sustituido por el alquilbenceno sulfonato de cadena lineal (LAS). Análogamente los alcoholes lineales más biodegradables han sustituido a los alcoholes ramificados y a los alquilfenoles. Actualmente la fabricación de detergentes no biodegradables está prohibida por la legislación. En la mayoría de los países europeos los detergentes han de ser biodegradables en un 90%.

Los estudios de biodegradabilidad suelen limitarse, en la mayoría de las ocasiones, a la capacidad de degradación por la acción bacteriana en agua dulce. No se conocen muchos datos acerca de la biodegradación en el medio marino, aunque algunos investigadores consideran que el proceso de biodegradación en agua salada es comparable al del agua dulce.

Estudios realizados en Alemania en 1988 sobre la biodegradabilidad de los LAS en el medio ambiente estimaron como buena la capacidad de degradación (75-98%) eliminándose de un 98 a un 99% en las estaciones depuradoras, aunque aproximadamente un 25% se elimina por

sedimentación con los sólidos sin que se haya biodegradado. Así, se encontraron LAS en lodos de depuradoras y en el suelo debido a la aplicación de lodos como abono de tierras agrícolas.

Los tensioactivos no iónicos, usados en muy inferior proporción a los aniónicos, presentan diferente biodegradabilidad en función de su estructura. Detergentes de difícil biodegradación son los alquilfenoles polietoxilados. En la legislación de la Unión Europea se exige como mínimo una biodegradabilidad del 80% para los tensioactivos no iónicos; por el contrario, la legislación suiza los prohíbe en los productos de lavado pero los autoriza en los productos de limpieza.

Estudios de biodegradabilidad (test OCDE 301 E) demostraron que los detergentes líquidos son más tóxicos que los detergentes en polvo. Sin embargo, es necesario tener en cuenta no sólo la capacidad sino la velocidad de biodegradación; una velocidad de biodegradación más rápida podría contrarrestar la toxicidad. Los productos líquidos presentan una biodegradabilidad del 70% en algunas días mientras que los productos en polvo se degradan más lentamente alcanzando algunos un 20% en 28 días.

Aunque la biodegradación alcance el nivel fijado por la legislación, deja una fracción nada despreciable de producto intacto. Además, la lentitud de dicha degradación en algunos tipos de detergentes, hace que los productos no degradados puedan, sobre todo en el caso de los vertidos próximos a la costa o directamente al mar, permanecer en contacto varios días con los organismos marinos. Queda también por demostrar que los productos de degradación sean menos tóxicos que los productos originales.

Desde el punto de vista de la contaminación es importante no sólo que el tensioactivo alcance un cierto grado de biodegradación, sino que su degradación se realice a una velocidad determinada para que sea eliminado con facilidad de las aguas residuales en su tratamiento convencional en las estaciones depuradoras o, aunque más lentamente, por autodepuración de los cursos receptores.

El estudio de la biodegradación de los tensioactivos pueden dar idea de la complejidad de las rutas metabólicas de degradación microbiana. Además, estos compuestos son representativos de un conjunto de contaminantes por su estructura, composición, abundancia y efectos tóxicos. Este conocimiento dará lugar al diseño de nuevos tensioactivos, no sólo de mayor labilidad desde el punto de vista ambiental, sino también con un funcionamiento mejor en su mecanismo de actuación y una producción más económica que los iniciales. Teniendo en cuenta que los tensioactivos aniónicos son los más frecuentemente utilizados y que entre éstos, el alquilbenceno lineal sulfonato sódico (LAS) es el que se emplea en mayor cantidad (en Estados Unidos la producción anual supera las cuatrocientas mil toneladas), los estudios experimentales de biodegradación de tensioactivos se suelen basar en este tensioactivo aniónico.

Aunque la ruta de biodegradación del LAS no es del todo conocida, el esquema generalmente aceptado es el mostrado en la Fig. 1. La cadena lineal alquímica es primeramente atacada mediante una omega-oxidación del carbono y termina obteniéndose como resultado la formación de un ácido sulfufenilcarboxílico (SPC). La siguiente etapa es la conversión mediante una beta-oxidación en otro ácido sulfufenilcarboxílico conteniendo dos carbonos menos que el original y produciéndose ácido acético. El proceso de beta-oxidación continúa produciendo ácidos monocarboxílicos de menor peso molecular; en algún momento de la biodegradación puede suceder también que el otro metilo terminal sea atacado mediante una oxidación dando lugar a la formación de ácidos sulfufenildicarboxílicos (SP2C). Sucesivas etapas conllevan a la desulfonación y/o ruptura del anillo aromático obteniéndose los productos finales de biodegradación comunes (dióxido de carbono, agua y sulfato).

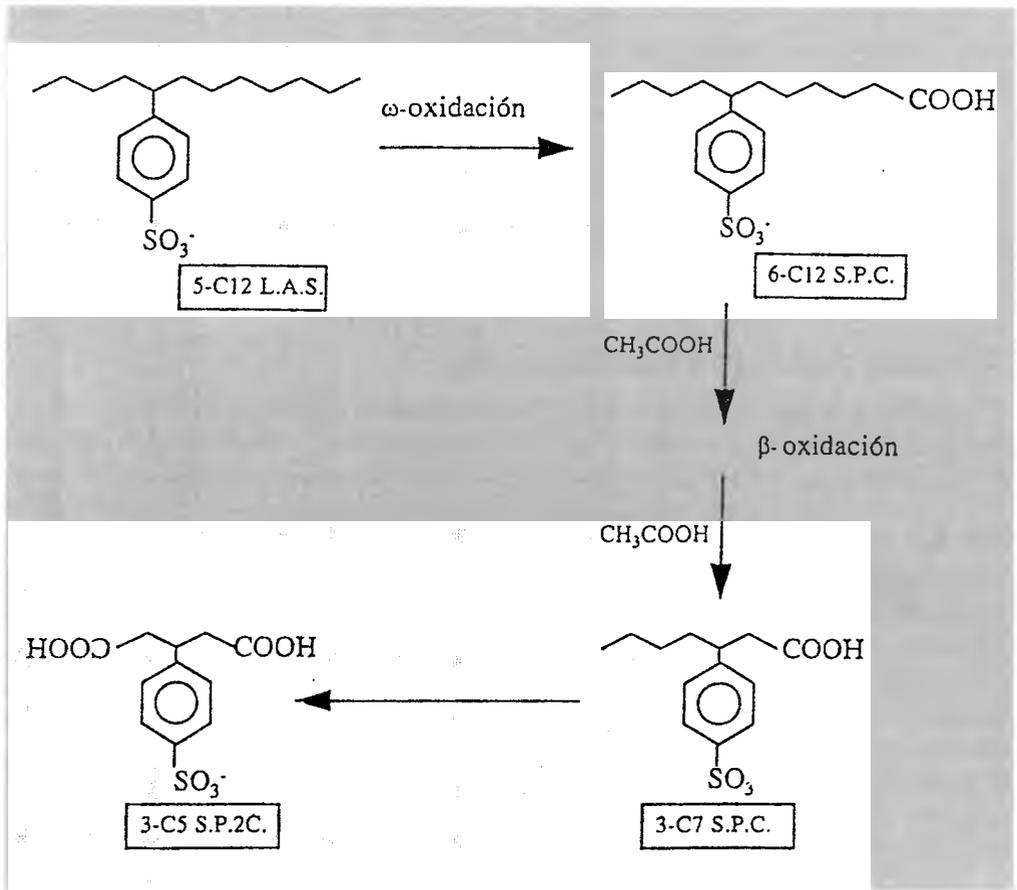


Figura 1.- Ruta de biodegradación del tensioactivo L.A.S.

**Medida de biodegradabilidad.**- Como consecuencia de la importancia cada vez mayor de los aspectos ecológicos, es necesario disponer de métodos adecuados de laboratorio para estudiar la biodegradabilidad de los distintos compuestos que nos permitan predecir, con todo lo impredecible que esto pueda resultar, el comportamiento de estas sustancias en el medio ambiente.

El método natural de ensayo de biodegradación consiste en exponer al tensioactivo al medio en un sistema aislado y el progreso de la biodegradación se observa por el análisis periódico de tensioactivo, conforme el tensioactivo va desapareciendo.

El tensioactivo se disuelve en una muestra de agua y la solución se analiza a intervalos de tiempo determinados, para calcular la degradación producida por las bacterias. Además de medir la concentración de LAS residual, se mide el oxígeno disuelto, pH, DBO<sub>5</sub> y también pueden medirse los microorganismos existentes en el medio. En los ensayos debe mantenerse constante la temperatura para estudiar el efecto de ésta en la biodegradación. Numerosos estudios de biodegradación de LAS han sido realizado en la Universidad de Cádiz por Sales Márquez y colaboradores, encontrando que a los 17 días la biodegradación había superado

en todos los casos el 90%, valor exigido en la legislación española. La velocidad de degradación aumenta al disminuir la concentración de tensioactivo en el medio y con la longitud de la cadena lineal del LAS, al existir menor impedimento estérico. Asimismo, se produce un aumento de los microorganismos al aumentar la concentración de tensioactivo lo que permite concluir que es la adición del componente xenobiótico (fuente de carbono) el causante del aumento de la actividad biológica, y por lo tanto, que está teniendo lugar una biodegradación del mismo por servir como nutriente a la flora autóctona. Además, el máximo se produce precisamente en aquellos instantes del proceso en los que tiene lugar un aumento en el porcentaje de biodegradación.

## 8.- CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS.

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados por carbono e hidrógeno que se encuentran en la naturaleza en grandes cantidades en el petróleo crudo y en el gas natural. El petróleo crudo es un producto natural que se encuentra en determinadas zonas bajo la corteza terrestre y está compuesto por mezclas de hidrocarburos que representan en la mayoría de los crudos más del 95%, correspondiendo el restante 5% a ciertas cantidades variables de compuestos de oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio, níquel, sales minerales y residuos diversos. El consumo mundial de productos petrolíferos supera actualmente los 3000 millones de toneladas anuales, lo que da idea de su protagonismo en la economía mundial.

Una de las teorías más admitidas sobre la formación del petróleo es su procedencia de la acumulación de flora y fauna que quedaron retenidas en zonas de la tierra aisladas por rocas u otra materia impermeable. A lo largo de miles de años, la materia orgánica original mezclada con otros productos naturales, arena, lodo, agua, ha ido evolucionando hasta formar el líquido casi negro, viscoso y de densidad ligeramente inferior a la del agua, que se conoce como petróleo crudo. En la mayoría de los casos el petróleo se encuentra juntamente con agua y/o gas natural.

La composición del petróleo es muy compleja y depende de su origen pero en la industria del refino de crudos se suelen distinguir tres tipos fundamentales, dependiendo de la clase de hidrocarburos predominante. Los mencionados tipos son:

Parafínicos: Son aquellos crudos en los que predominan los hidrocarburos parafínicos en los cuales los átomos se hallan formando una cadena y son muy estables.

Nafténicos: En este tipo de hidrocarburos los átomos están unidos formando un anillo y también son muy estables.

Asfálticos: Son los crudos que contienen un alto porcentaje de productos parecidos a los asfaltos y son muy viscosos.

Los hidrocarburos aromáticos también tienen los átomos unidos en forma de anillo pero al no estar saturado son bastante reactivos y por este motivo no se encuentran crudos en los que predomine este hidrocarburo.

La composición química de los crudos del petróleo oscila alrededor de los siguientes valores: 83.9-86.8% C; 11.4-14.0% H; 0.06-8.0% S; 0.11-1.7% N; 0.5% y 0.03% Metales (Fe, V, Ni, etc.).

Las características físicas más importantes desde el punto de vista de la contaminación son las siguientes:

Densidad a 15°C: 0.800 a 0.980 kg/litro

Viscosidad a 40°C: 3 a 100 cst.

Punto de inflamación: -30 a +25° centígrados

Contenido de cera: hasta 15%

Contenido de asfalto: hasta 5%

La obtención de los productos que se pueden extraer del petróleo se basa en los diferentes puntos de ebullición de los hidrocarburos que lo componen; a este proceso se le conoce como destilación fraccionada. Los primeros vapores que se desprenden corresponden a gases, normalmente butano y propano. A continuación se desprenden las gasolinas y otros productos según la siguiente escala: Gasolinas (de 40 a 150°C), Naftas (de 150 a 175°C), Keroseno (de 170 a 200°C), Gas oil (de 200 a 350°C).

A continuación se suele proceder a un proceso de destilado a vacío que permite obtener los restantes productos pesados, aceites y fuel oil sin sobrepasar temperaturas que descompondrían dichos productos. El residuo final son las ceras parafínicas y los asfaltos.

Las refinerías disponen, por lo general, de grandes instalaciones de recepción de los lastres sucios de los buques, de donde se separa el petróleo y se vierte al mar el agua con un contenido de hidrocarburos que suele oscilar entre 5 y 10 partes por millón (ppm), lo cual se puede considerar aceptable teniendo en cuenta que el convenio MARPOL 73/78 para la prevención de la contaminación causada por los buques, define el lastre limpio aquel que contiene menos de 15 ppm. En todo caso, salvo en las instalaciones flotantes, los vertidos al mar desde estas instalaciones de recepción de residuos se rigen por legislaciones nacionales o siguiendo normas del Convenio de París sobre contaminación de origen terrestre en los países de aplicación de este convenio ya que no es aplicable el MARPOL.

En el proceso industrial de refinado del petróleo intervienen grandes cantidades de agua que resultan contaminadas por hidrocarburos por lo que las refinerías disponen de plantas depuradoras, que separan los contaminantes y vierten el agua con un contenido de 3 a 4 ppm de hidrocarburos. Este tipo de contaminación también es controlado por las autoridades de cada país de acuerdo con la legislación nacional o siguiendo normas del Convenio de París antes mencionado.

En la Tabla XIII se presentan las principales contribuciones de hidrocarburos a la contaminación del mar según un informe del Consejo Nacional de Investigación de Estados Unidos.

El informe da como mejor estimación la cifra de 3200000 toneladas/año de hidrocarburos que entraron en el medio marino en 1985 y para el año 1989 estima en 568000 toneladas las descargas al mar de hidrocarburos procedentes de los buques. Dicho informe no facilita la cantidad total de hidrocarburos vertidos al mar durante 1989 pero a la vista de los datos actualizados para dicho año relativos a los buques, se puede apreciar una reducción de aproximadamente 1000000 de toneladas con respecto al año 1985.

La llegada al mar de hidrocarburos procedentes de filtraciones de yacimientos petrolíferos o erosión de sedimentos es una fuente de origen natural difícil de evitar. La contaminación del mar a través de la atmósfera tiene su origen en diversas actividades humanas principalmente por la combustión incompleta de hidrocarburos y su evaporación, que posteriormente son arrastrados al mar por las lluvias.

Los buques si no operan correctamente o incumplen las normas establecidas pueden originar contaminación del mar en sus operaciones normales y en casos de accidentes. Pueden contaminar el mar con hidrocarburos en las operaciones de lavado, deslastrado, limpieza de sentinas, etc.

TABLA XIII.- Contaminación del mar por hidrocarburos; 1985/1989.

Origen de la contaminación:	Tn métricas/año (estimadas)
Natural (filtraciones, erosión)	250000
Atmósfera	50000-500000
Descargas industriales	300000
Aguas residuales municipales	750000
Arrastre sedimentos urbanos	120000
Ríos	40000
Operaciones de buques tanque (1989)	158600
Sentinas de buques (1989)	252600
Operaciones en terminales (1989)	30000
Astilleros/dique seco (1989)	4000
Accidentes (1989)	121000
Plataformas (1989)	50000
Desguaces (1989)	2600

Del informe de 1989 se deduce que el porcentaje de hidrocarburos procedentes de las operaciones de buques ha disminuido del 32.3% al 20% aproximadamente. Esta disminución es debida a la entrada en vigor, el año 1983, del convenio MARPOL, que contiene normas muy estrictas sobre cómo han de realizarse dichas operaciones en los buques.

La contaminación de carácter operacional en los puertos es muy variada ya que puede deberse a pequeños derrames durante la carga o descarga de hidrocarburos o sustancias nocivas, descarga de residuos sólidos y restos de carga. De todas formas está prohibida la descarga voluntaria de cualquier contaminante y existen normas preventivas que se deben cumplir para evitar o reducir al mínimo los pequeños derrames de carga durante las operaciones.

El Convenio MARPOL establece normas por las cuales los puertos y terminales de buques petroleros y quimiqueros deberán tener instalaciones de recepción adecuadas para que los buques puedan descargar los residuos procedentes de sus operaciones y que no esté permitido verter al mar. El efluente de estas instalaciones deberá ser controlado para evitar que, de forma rutinaria y constante, se esté introduciendo en el medio acuático un contaminante que aunque en baja concentración, puede tener efectos importantes al acumularse en el punto de descarga.

## 9.- MAREAS NEGRAS.

De todos los posibles efectos de la contaminación por hidrocarburos, los más importantes son aquellos en los que la cuantía y localización del derrame hacen necesaria una intervención para paliar los efectos derivados. Derrames que pueden causar importantes molestias y perjui-

cios pueden deberse a fugas de combustible en factorías cercanas a la costa o a un accidente marítimo de un petrolero (Tabla XIV).

TABLA XIV.- Comparación de la incidencia de derrames de hidrocarburos a nivel mundial ocasionado por tanqueros (1974-1985), como resultado de operaciones rutinarias y accidentes mayores.

	<7 Tn	7-700 Tn	>700 Tn	Total
Carga/descarga	2236(90%)	227(9%)	11(1%)	2474
Abastecimiento de combustible	442(95%)	22(5%)	-	464
Colisión	39(17%)	134(59%)	54(24%)	227
Encalladura	69(25%)	134(49%)	70(26%)	273
Total	2786(81%)	517(15%)	135(4%)	3438

Los efectos del petróleo sobre el medio ambiente serán distintos atendiendo a sus características. Así el "iranian heavy", como el que transportaba el petrolero "Khark V" accidentado en el año 1989 en las proximidades de la costa de Marruecos, se evapora fácilmente por lo que el derrame de dicho petrolero no llegó a producir graves efectos sobre las costas. Por el contrario el petróleo "maya" que transportaba el petrolero "Aragón" cuando se accidentó a finales del año 1989, originó una gran contaminación en las costas de la Isla de Porto Santo varias semanas después de producirse el derrame ya que dicho petróleo, de alta densidad y muy viscoso, permanece largo tiempo en el mar pues se evapora, diluye y dispersa muy poco y se degrada muy lentamente.

A consecuencia de la catástrofe del "Torrey-Canyon" en el año 1967, los investigadores ingleses realizaron diversos estudios de la acción del derrame sobre la vida marina, aunque con mayor exactitud cabría afirmar que los efectos observados fueron debido a la acción sinérgica de la mezcla entre detergentes y petróleo crudo, pues la marea negra fue combatida con dispersantes. Los investigadores encontraron que únicamente las lapas se vieron afectadas directamente por el crudo de petróleo mientras que los efectos causados por el empleo de detergentes fueron más alarmantes: los peces y la mayoría de los invertebrados marinos fueron encontrados muertos horas después del tratamiento. Se observó también una importante decoloración (desaparición de las algas). La reconalización fue en todos los casos, muy lenta. Los daños fueron sensiblemente diferentes según los lugares, y especialmente cuando las rocas no habían sido directamente tratadas; en este caso, los factores hidrodinámicos que dirigen la deriva de los detergentes jugaban un factor importante. Diferencias muy marcadas fueron encontradas entre los diferentes microhábitats: debajo de las piedras, fisuras de las rocas, etc. Los datos obtenidos en el caso de las playas arenosas no son muy evidentes, teniendo en cuenta el alto grado de retención de la mezcla aceite-detergente en las arenas y también los procedimientos mecánicos de limpieza de las mismas.

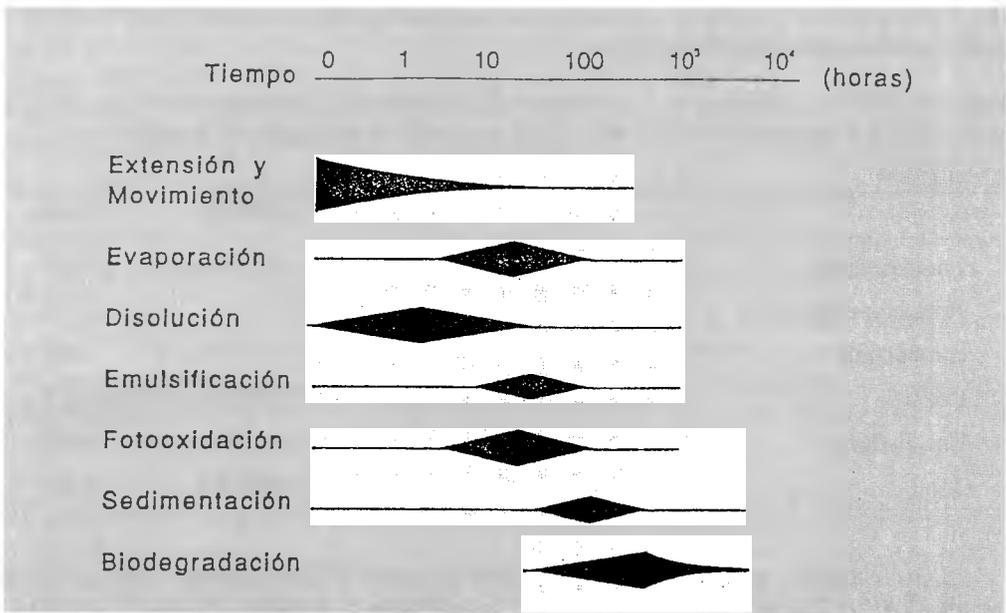


Figura 2.— Procesos que afectan a un crudo derramado.

Cuando una cierta cantidad de hidrocarburos se derrama en el mar experimenta una serie de procesos que se resume en la Fig. 2. Estos cambios se conocen como procesos de envejecimiento o de curtido por la intemperie. Algunos de estos procesos contribuyen a que el hidrocarburo desaparezca naturalmente; otros, a hacerlos más resistentes. Estos procesos tienen lugar, en su mayor parte, simultáneamente pero su duración y velocidad es diferente y depende de ciertos factores externos, como la temperatura, viento, propiedades del agua y sobre todo de las características físicas y químicas de los hidrocarburos.

El esparcimiento o extensión sobre la superficie del agua depende de la tensión superficial y las fuerzas hidrostáticas que hacen que el petróleo derramado tienda a extenderse en una fina capa de 0.1 mm de espesor y aún menor. Los petróleos ligeros tienden a esparcirse más rápidamente que los pesados.

Nada más producirse el derrame los hidrocarburos flotan extendiéndose en una capa uniforme y continua para después disgregarse en franjas, paralelas a la dirección del viento, y manchas con diferentes espesores. La mayoría de los crudos se extienden en espesores de capa de algunas décimas de milímetro después de una hora, hasta algunas milésimas de milímetro después de dos o tres horas. La velocidad de esparcimiento inicial depende del tipo de producto y de la temperatura.

La deriva es el movimiento de la mancha de petróleo derramado debido a la acción de las corrientes y vientos. Se ha comprobado que el movimiento de una mancha de hidrocarburos es el resultante de dos fuerzas; por una parte la corriente y por otra el viento. Para el cálculo se considerará que la velocidad de una mancha por efecto del viento es un 3% del mismo, y por efecto de la corriente el 100% de su valor.

Para la predicción del movimiento de un derrame es pues imprescindible tener un conocimiento previo del viento y de las corrientes. El problema se agudiza en las zonas costeras donde

el estudio de las corrientes oceánicas y su combinación con las de marea no está muy desarrollado. Se hace necesaria una vigilancia del derrame para tener la certeza de la situación y evolución de la mancha. Por otra parte, sirve para comparar el comportamiento real con el predicho en los modelos matemáticos.

La evaporación es un proceso importante para la eliminación del petróleo del agua ya que dependiendo de sus características algunos llegan a evaporarse hasta un 50% y tiene lugar en su mayor parte en las primeras 24 horas después del derrame. La evaporación es mayor en los crudos ligeros y se ve favorecida por la extensión de la mancha, el movimiento o turbulencia del mar, la temperatura del aire y del mar, y la velocidad del viento.

La dispersión es otro proceso que juega un papel importante en la eliminación de petróleo en la superficie del mar. La dispersión es acelerada por el movimiento de las aguas del mar que hace que pequeñas gotas de petróleo, de 0.01 a 1 mm de diámetro se integren en la columna de agua y permanezcan allí hasta ser biodegradadas o eliminadas por otros procesos como la oxidación, reacción química, disolución o absorción por organismos. Por lo general mediante este proceso el agua puede alcanzar en un principio concentraciones de hidrocarburos de varias partes por millón, que pronto pasan a ser solamente de algunas partes por billón.

La emulsificación es la mezcla de agua con petróleo formando una masa muy viscosa de color marrón rojizo o anaranjado, que se suele conocer como “mousse de chocolate”. La cantidad de agua que la emulsión puede contener llega hasta el 80%, por lo que este proceso, cuando ocurre, complica las operaciones de lucha contra la contaminación ya que la masa altamente viscosa hace muy difícil las operaciones de los equipos de recogida y además aumenta considerablemente el volumen del producto a recoger.

La disolución es el proceso mediante el cual las partes solubles de los hidrocarburos forman un todo homogéneo con el agua (no debe confundirse con la dispersión donde el petróleo permanece en minúsculas gotas). La disolución depende de la proporción de componente solubles que tenga el petróleo. La solubilidad de la gasolina es de 20 a 50 mg/l y la del petróleo crudo oscila alrededor de 10 mg/l. Los componentes más solubles son las fracciones ligeras de los hidrocarburos pero como éstas también son las más volátiles, se evaporan pronto y por eso la cantidad de petróleo que se disuelve en el agua es muy pequeña y por lo general no pasa del 1%.

La sedimentación de petróleo en el fondo del mar tiene lugar principalmente cuando la densidad es alta y la evaporación o disolución de las partes más ligeras hace que aquella aumente y el petróleo se hunda. A veces debido al envejecimiento del petróleo derramado se forman bolas compactas y casi sólidas que terminan también por hundirse. Los hidrocarburos también pueden adsorberse sobre partículas de arena o fango que favorecen su hundimiento; esto ocurrirá más frecuentemente en aguas poco profundas y en las cercanías de la costa, precisamente donde la actividad bentónica es más rica y hay mayor actividad biológica.

El proceso de foto-oxidación se origina por la acción de la luz solar, que provoca reacciones químicas de algunas moléculas del petróleo derramado que se transforman en otros productos. Este proceso afecta solamente a un porcentaje muy pequeño del petróleo derramado.

La biodegradación es la transformación del petróleo en otros productos fácilmente asimilables por el medio acuático y tiene lugar por la acción de microorganismos, como bacterias y hongos, que utilizan el petróleo como alimento. El proceso de biodegradación es muy

lento y tarda en manifestarse dos o tres semanas a partir del derrame pero es importante para la eliminación a largo plazo de los restos de petróleo que permanecen en el mar después de las operaciones de limpieza.

Ultimamente se están desarrollando métodos sobre biodegradación artificial que se basan en el uso de bacterias especialmente seleccionadas y preparadas juntamente con nutrientes que favorecen el desarrollo de dichas bacterias, o bien en la adición exclusiva de nutrientes para fomentar el desarrollo de microorganismos existentes en el lugar del derrame que utilizan el petróleo como fuente de alimentación. Estos métodos son los denominados de bio-remediación o de rehabilitación biológica y serán comentados con mayor detalle más adelante, en otro apartado de este Tema.

Métodos de contención y eliminación del crudo derramado.- Uno de los aspectos más importantes en el tratamiento de mareas negras es el limitar el esparcimiento de la masa del crudo, lo que obliga a actuar lo más rápidamente posible y con lo cual se favorece también la eficacia de los métodos de eliminación. Esta es mayor cuando actúa sobre crudos recientemente derramados, que sobre crudos muy envejecidos. Asimismo, al aumentar el área cubierta por el derrame, el proceso de limpieza se hace mucho más dificultoso y, en consecuencia, mucho más costoso.

Existen diversos sistemas para limitar el esparcimiento de la mancha, entre los que se pueden señalar: barreras flotantes de contención, barreras de burbujas de aire, barreras de alta estabilidad contra el viento, barreras químicas, etc.

El siguiente paso después de la contención del crudo es la recuperación, operación que también puede realizarse simultáneamente a la contención. Es el procedimiento más recomendado para el tratamiento de mareas negras ya que no produce contaminación adicional. Su único inconveniente es el elevado coste. Los mejores resultados se obtienen cuando se actúa rápidamente para que no se produzca el envejecimiento del crudo. Algunos de estos procedimientos pueden emplearse para recuperar el crudo cuando se encuentra derramado sobre la arena de la playa. Los sistemas más importantes de recuperación son:

- Empleo de “skimmers” o recolectores de diversos tipos (tipo prensa, de succión, centrífugos, de inmersión...)
- Empleo de absorbentes, que pueden ser de origen natural (orgánicos o de base mineral) o bien de origen sintético.
- Recogida manual.

Después de la recuperación del crudo o en los casos en que ésta no sea viable (crudo muy dispersado y emulsificado, crudo envejecido, etc.) puede ser necesario recurrir a la eliminación de los hidrocarburos mediante algunos métodos basados en el empleo de dispersantes, agentes hundidores, agentes gelificantes, agentes biológicos o agentes de combustión. La utilización de una u otra técnica dependerá de varios factores tales como: tipo de crudo derramado, lugar del derrame, grado de envejecimiento, posibilidad de acercamiento de la mancha a zonas de especial protección, etc. No obstante, en muchas ocasiones es más conveniente no “hacer nada”, ya que el empleo de algunos de estos agentes puede provocar a su vez efectos adversos sobre el ecosistema marino.

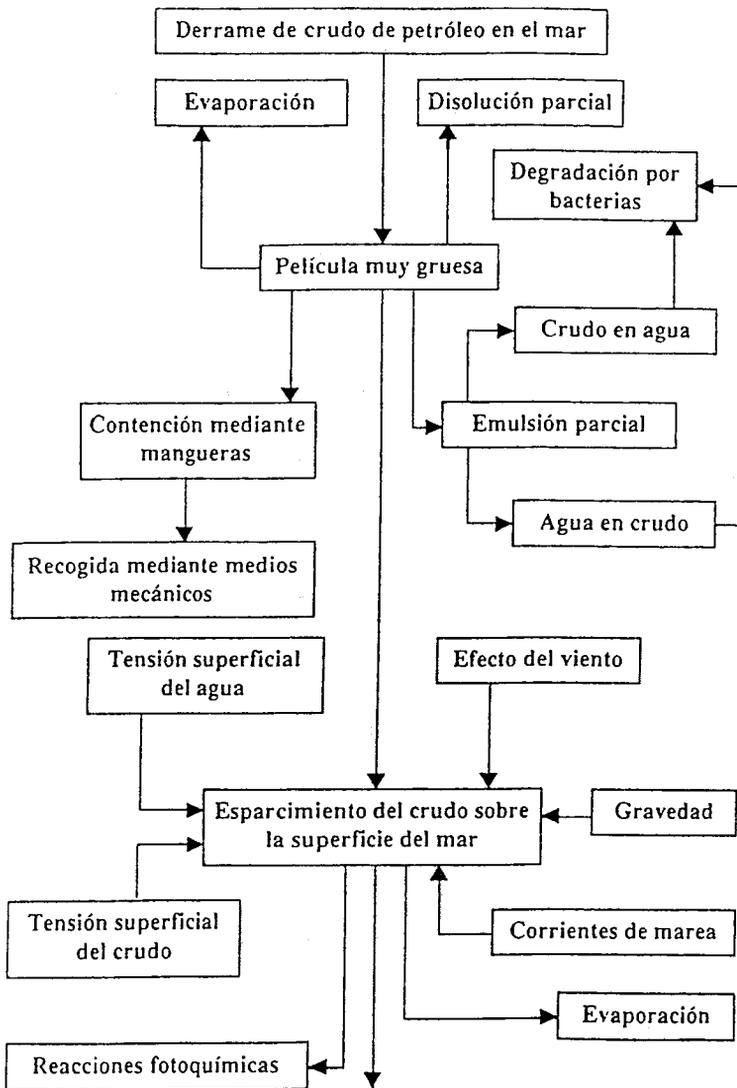


Figura 3.- Procesos que afectan a un derrame de hidrocarburos y operaciones de contención, recuperación y eliminación.

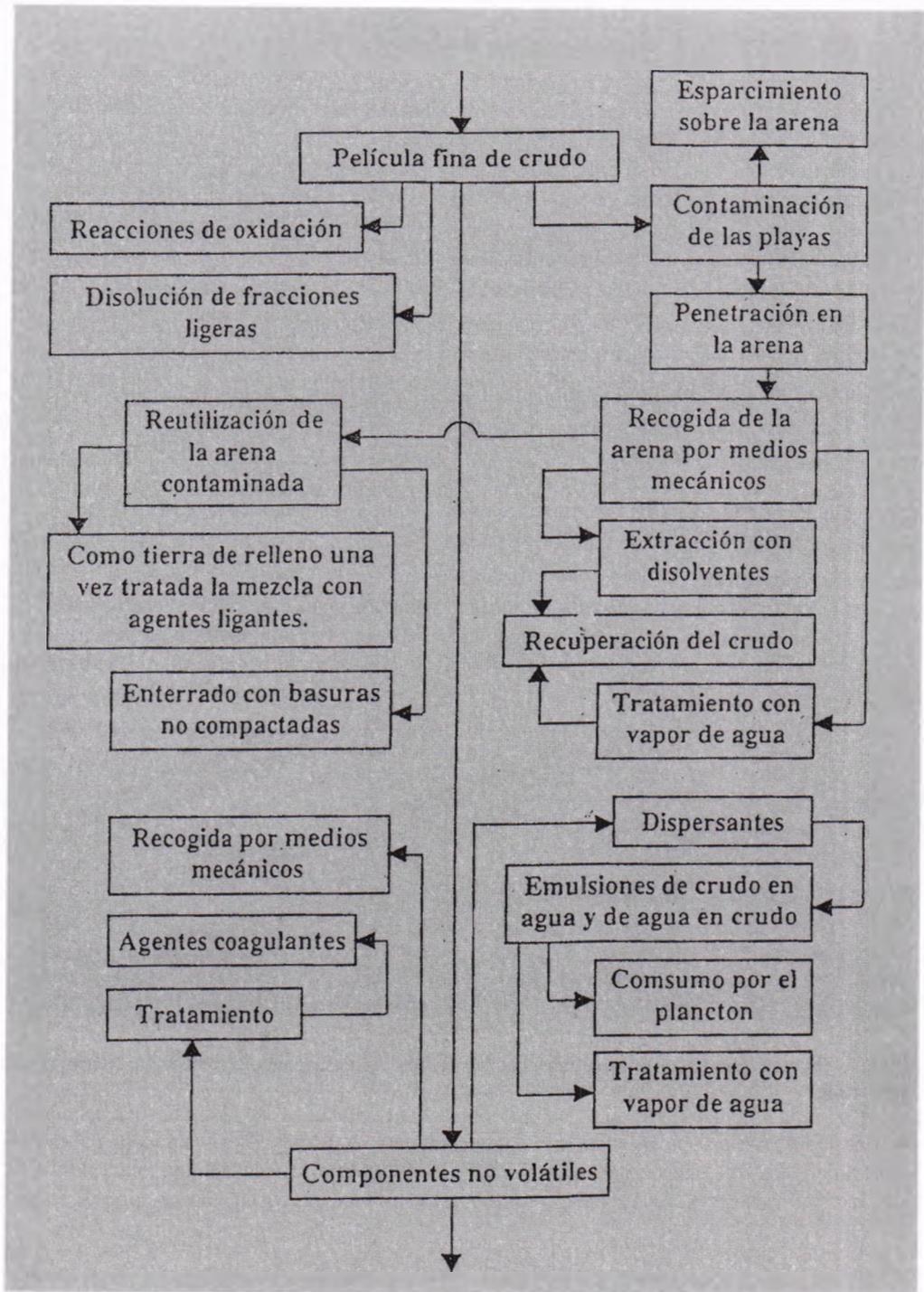


Figura 3.- Continuación

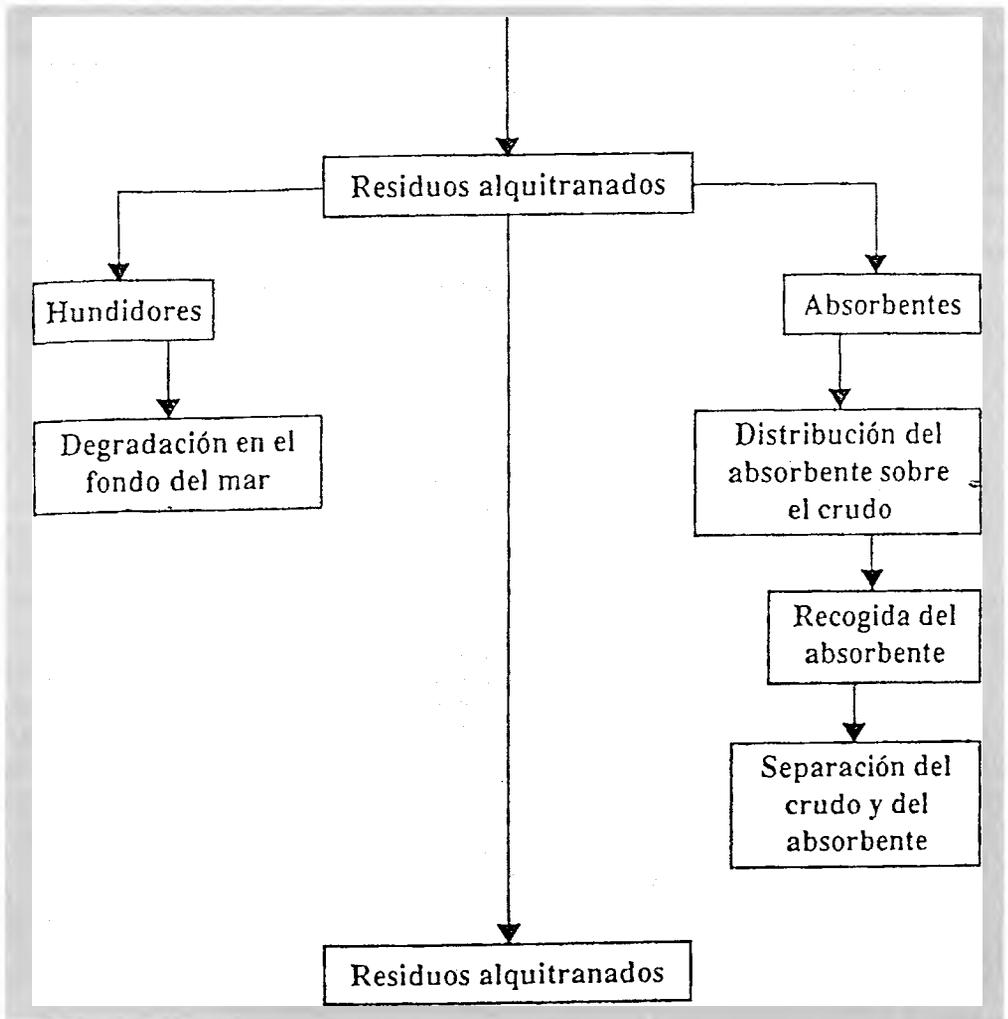


Figura 3.- Continuación

El esquema de la Fig. 3 muestra todos los procesos físicos, químicos y biológicos que afectan a un derrame de hidrocarburos en el mar, y el conjunto de acciones externas encaminadas a la contención, recuperación y eliminación del crudo, tanto del agua como de la costa, para la recuperación de la misma.

Efectos de las mareas negras.- Los peces de superficie pueden ser afectados por asfixia al quedar impregnados su sistema respiratorio por el petróleo y también por la toxicidad del producto ingerido. Los huevos y las larvas son mucho más sensibles a la toxicidad de los hidrocarburos.

Las especies pelágicas serán afectadas por el petróleo en dispersión o disuelto pero sus efectos sólo son importantes en las proximidades del derrame. Se ha observado en la práctica que estas especies y las de superficie que tienen fácil movilidad, se alejan rápidamente de la zona contaminada.

Las especies bentónicas pueden ser afectadas levemente por los hidrocarburos disueltos y más probablemente por los sedimentados como se observó en el accidente del “Amoco Cádiz” en el que se encontraron lenguados con las aletas podridas o deformadas.

Los moluscos son especies que no se desplazan o lo hacen lentamente por lo que son más vulnerables a la contaminación. Por otra parte, algunas especies como ostras, almejas, mejillones, etc. al alimentarse de sustancias disueltas en el agua que filtran en grandes cantidades, ingieren el petróleo disperso o disuelto y por eso estas especies son muy afectadas, en particular las que viven en las zonas intermareales.

Experimentos de laboratorio han demostrado que los organismos integrantes del fitoplancton y zooplancton son muy sensibles a los hidrocarburos, incluso en concentraciones inferiores a 10 ppm. Además en grandes derrames de petróleo se forma una capa sobre la superficie del mar que impide el paso de la luz solar que afecta a la vida del fitoplancton y por lo tanto al resto de la cadena trófica.

Las aves son afectadas principalmente por el contacto físico con el petróleo y escasamente por su toxicidad. Las plumas se impregnan de petróleo, se adhieren entre sí, haciendo que el ave pierda su aislamiento natural y permitiendo que el agua y petróleo penetren en su plumaje; el ave pierde flotabilidad y su capacidad de volar y muera ahogada. En casos de contaminación menor, las aves, aunque no mueran, sufren trastornos importantes ya que disminuye su capacidad de volar y si están en época de incubación, la suciedad de sus plumas afecta a la misma.

En caso de grandes derrames de petróleo, el equilibrio del ecosistema resulta alterado en la zona debido a la separación de las especies por los efectos del contaminante, los dispersantes y los medios mecánicos empleados. Después de que el petróleo desaparece de la zona, no quedan organismos y se inicia un proceso de crecimiento del algas marinas en las rocas que proliferan rápidamente. Ante la abundancia de este “pasto” marino acuden y se multiplican ciertas especies de la fauna marina que acaban con las algas y luego tienen problemas de alimentación; solo al cabo de algunos años se restablece el equilibrio.

La Fig. 4 resume el efecto sobre el medio marino de las distintas concentraciones de hidrocarburos.

## 10.- BIO-REMEDIACIÓN.

La bio-remediación consiste en el empleo de microorganismos para transformar sustancias nocivas en otras menos peligrosas para el medio ambiente, es decir, se trata de acelerar el proceso de biodegradación natural. Los microorganismos son generalmente bacterias, pero también se conocen hongos capaces de degradar al petróleo, algunos del género *Cladosporium* incluso excretan al medio productos con propiedades tensioactivas, tensioactivos que así formados deben ser necesariamente biodegradables.

Esta técnica ha alcanzado un desarrollo importante en la última década y es cada vez más empleada para combatir los efectos de las mareas negras en las zonas costeras.

La bio-remediación puede llevarse a cabo bien cultivando en el área a descontaminar microorganismos que produzcan la degradación del contaminante (procesos de bioincrementación o “bioaugmentation”) o favoreciendo la actividad de la microflora local, normalmente mediante el empleo de nutrientes (procesos de bioestimulación o “biostimulation”).

**CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS  
EN AGUA DE MAR ( escala logarítmica )**

**EFFECTOS SOBRE  
LA VIDA MARINA**

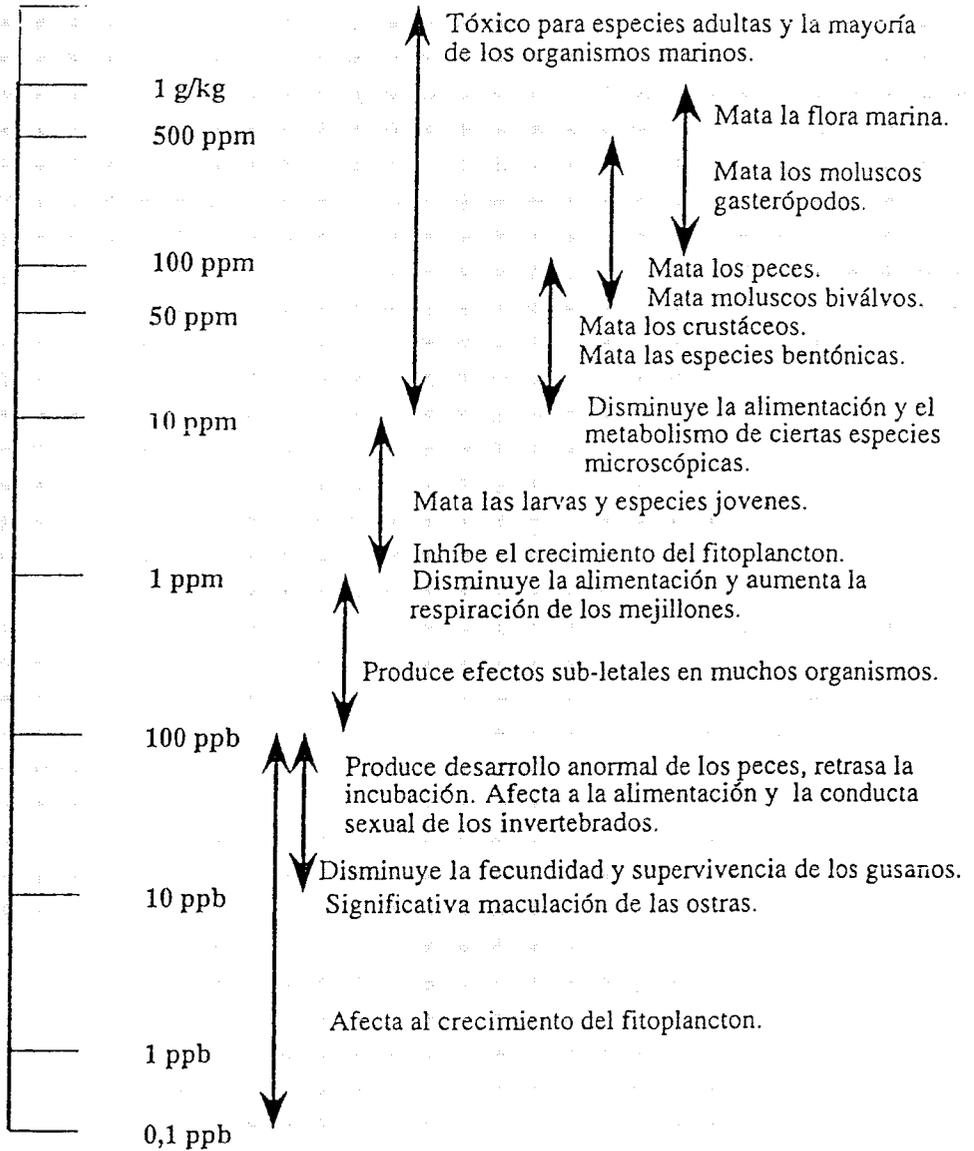


Figura 4.- Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el ecosistema marino.

En las zonas costeras, la bioestimulación ofrece buenas perspectivas. Ha sido empleada con éxito en el derrame del "Exxon Valdez" en las costas de Alaska donde se añadieron elevadas cantidades de nutrientes, tanto inorgánicos o hidrofílicos, como orgánicos o lipofílicos, consiguiendo acelerar la velocidad de biodegradación al menos cinco veces, dependiendo de la concentración de nitrógeno en el agua intersticial de los sedimentos.

La necesidad de mantener elevadas concentraciones de nutrientes en las aguas intersticiales para aumentar la eficacia de la biodegradación ha sido ampliamente demostrada. Esto puede llevarse a cabo mediante la adición periódica de nutrientes o bien mediante el empleo de formulaciones de nutrientes que permitan una liberación de nutrientes durante un periodo largo de tiempo, disminuyendo así los costes del tratamiento. Sin embargo, la liberación de los nutrientes en algunas formulaciones depende de la temperatura, de tal forma que si ésta es inferior a 15°C puede ser más aconsejable el empleo de adiciones periódicas de nutrientes inorgánicos, como el nitrato amónico. Las formulaciones orgánicas de nutrientes, tales como el agente oleofílico Inipol EAP 22, pueden ser eficaces, ya que son también una fuente de materia orgánica. Dicho nutriente resultó bastante eficaz en el tratamiento de la marea negra de las costas de Alaska, lo que condujo a realizar investigaciones utilizando como nutriente residuos de pescado o de animales. Teóricamente, estos nutrientes deberán mantener concentraciones óptimas de nutrientes durante largos periodos de tiempo y, además, suministrar oligoelementos que son necesarios para el crecimiento bacteriano.

La bio-remediación basada en el enriquecimiento de nutrientes ha tenido gran aceptación para el tratamiento de zonas costeras contaminadas con hidrocarburos ya que su objetivo es la disminución de los efectos tóxicos. Sin embargo, algunos ambientalistas han expresado cierta preocupación por la posible toxicidad de los subproductos que se forman en la degradación del petróleo o de los componentes de las formulaciones de fertilizantes. Por el momento, no se conocen efectos negativos derivados del empleo de nutrientes en las operaciones de campo llevadas a cabo, aunque una adición de exceso de nutrientes puede provocar incluso una menor capacidad de biodegradación debido a la disminución de oxígeno y producción de amonio.

Cuando se añaden microorganismos a la zona contaminada, éstos pueden ser específicos para la degradación de los hidrocarburos; incluso se comercializan microorganismos distintos para los diferentes crudos de petróleo. Conjuntamente con dichos microorganismos se añaden los nutrientes necesarios. Se están actualmente llevando a cabo investigaciones sobre nuevos agentes de bio-remediación aplicando nuevos conocimientos y técnicas en microbiología. Se pueden formular productos adecuados para la degradación del petróleo si se conocen los mecanismos de actuación. Por ejemplo, existe un producto compuesto por microorganismos y un polímero oleofílico asociado formado por urea-formaldehído que, teóricamente, puede conseguir la biodegradación de una variedad de hidrocarburos suministrando tanto los microorganismos como los nutrientes necesarios.

La bio-remediación es una técnica eficaz para combatir las mareas negras en zonas costeras. Sin embargo, a pesar del éxito obtenido en Alaska con el derrame del "Exxon Valdez", existen muchas preguntas acerca de la eficacia de dicha técnica y de la falta de un protocolo para su aplicación. Existen algunas limitaciones como su no efectividad en alta mar, la dependencia de las características del crudo y de su grado de envejecimiento, la existencia de sedimentos de grano fino en marismas y ciénagas en donde suelen prevalecer condiciones anóxicas que retardan el proceso de biodegradación. Se están llevando a cabo estudios para desarrollar y evaluar técnicas de bio-remediación que combinen la capacidad de proveer oxígeno y nutrientes para el

tratamiento de sedimentos finos contaminados. Es necesaria, por tanto, una mayor investigación en este campo para entender mejor el proceso de biodegradación de los hidrocarburos, por una parte, y por otra, para esclarecer las diferencias que se han encontrado entre los ensayos a nivel de laboratorio y las aplicaciones en campo.

## 11.- AGUAS RESIDUALES URBANAS.

En las ciudades costeras ha sido práctica habitual (y aún sigue siéndolo en muchos lugares) el vertido de las aguas residuales al mar si ningún tipo de tratamiento que elimine su carga contaminante. Afortunadamente, cada vez existen más limitaciones al vertido y, en los países de la Unión Europea, es obligatorio incorporar sistemas de tratamiento primario, secundario e incluso terciario (eliminación de nutrientes) en poblaciones con más de 10000 habitantes equivalentes según que la zona a la que vierten se clasifique como menos sensible, normal o sensible (con problemas de eutrofización).

El efecto que produce este vertido en las aguas y sedimentos del litoral se atribuye fundamentalmente a su gran contenido en sólidos y en materia orgánica, con una demanda bioquímica de oxígeno muy elevada. También pueden, además, provocar eutrofización por su elevado contenido en fósforo y nitrógeno.

La materia orgánica que llega al mar procede de las aguas residuales urbanas y de vertidos industriales procedente de industrias químicas, papeleras, conserveras y alimentarias en general. En las ciudades costeras hay dificultades para averiguar si los vertidos son urbanos o industriales, ya que ambos se suelen mezclar en los sistemas de alcantarillado.

La tendencia al asentamiento de población en la costa es un fenómeno reciente; actualmente más de 13 millones de habitantes, a los hay que añadir otros 6 en época estival, viven en los 500 municipios costeros españoles, estimándose que vierten al mar más de un billón de metros cúbicos de aguas residuales al año.

La presencia de oxígeno disuelto es fundamental para mantener la vida acuática y la calidad de las aguas. Las aguas superficiales limpias suelen estar saturadas de oxígeno y por tanto, existe una adecuada actividad biológica. La concentración de saturación varía en función de la temperatura y de la salinidad del agua. Un agua que contenga menos de 4 mg/l de oxígeno disuelto no es apta para el desarrollo de la vida en su seno. Esta carencia de oxígeno sólo se da en un agua no contaminada cuando procede de capas profundas de la tierra. En los demás casos, la ausencia de oxígeno se produce como consecuencia de una contaminación. La concentración de oxígeno disuelto indica, entre otros: el estado de septización y potencialidad de las aguas residuales en producir malos olores, la calidad de las aguas para aceptar o no determinadas formas de vida acuática necesarias para mantener el equilibrio ecológico del sistema y como fuentes productoras de alimentos, y la estimación de la actividad fotosintética de las masas hídricas.

La demanda de oxígeno de las aguas residuales suele medirse por la demanda bioquímica y por la demanda química. La demanda biológica de oxígeno ( $DBO_5$ ) se define como la cantidad de oxígeno disuelto requerido por los microorganismos para la oxidación aerobia de la materia orgánica biodegradable presente en el agua. En la práctica, esta degradación es un proceso lento, y, teóricamente, tarda un tiempo infinito en completarse. Al cabo de un periodo de 20 días, la oxidación se ha completado en un 95-99% del total ( $DBO_{\text{última}}$ ) y en el plazo de 5 días, la oxidación se ha efectuado en un 60-70%.

La medida de la DBO es importante en el tratamiento de aguas residuales porque se utiliza para: 1) Determinar la cantidad aproximada de oxígeno que se requerirá para estabilizar biológicamente la materia orgánica presente; 2) Determinar el tamaño de las instalaciones de tratamiento biológico o secundario de aguas residuales; y 3) Medir la eficacia de los tratamientos.

La demanda química de oxígeno (DQO) corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica utilizando un potente oxidante químico, que suele ser el dicromato potásico en medio ácido. La medida se hace a temperatura elevada y empleando un catalizador (sulfato de plata) para facilitar la oxidación de los compuestos orgánicos refractarios o resistentes a la oxidación, como la celulosa, lignina, derivados aromáticos polinucleares, etc. Debido a que algunos compuestos inorgánicos reductores pueden interferir, debe tenerse cuidado de eliminarlos previamente.

La DQO es, en general, mayor que la DBO ya que es mayor el número de compuestos que pueden oxidarse por vía química. En muchos tipos de aguas residuales pueden relacionarse ambos parámetros, lo cual es de gran utilidad porque la DQO se determina en 3 horas frente a los 5 días que supone la medida de la DBO<sub>5</sub>. Sin embargo, la DQO no diferencia entre materia biodegradable o no biodegradable, y además no suministra información sobre la velocidad de degradación en condiciones naturales.

Los aceites y grasas presentes en las aguas residuales urbanas provienen de restos de alimentos (mantecas, mantequillas, aceites vegetales, carnes, cereales, semillas, frutos secos, etc.). Son compuestos bastante estables y no se descomponen fácilmente por las bacterias. Sin embargo, los ácidos minerales los atacan, hidrolizándolos a glicerina y ácidos grasos. En presencia de bases se produce la saponificación de las grasas, liberándose la glicerina y las sales alcalinas de los ácidos grasos o jabones.

Las grasas y aceites también pueden tener una procedencia mineral, como los aceites lubricantes, queroseno y materiales bituminosos, que son derivados del petróleo, y contienen principalmente carbono e hidrógeno. Estos aceites pueden llegar a las aguas procedentes de talleres, garajes, calles, etc.

En su mayoría, los aceites y grasas flotan sobre las aguas extendiéndose sobre la superficie, creando películas que afectan a la vida biológica de las aguas.

Los aportes de origen antropogénico pueden estimarse fácilmente mediante la caracterización de los vertidos de las distintas actividades urbanas. En la Tabla XV se recogen los aportes por habitante y día de los contaminantes mayoritarios de las aguas residuales urbanas.

TABLA XV.- Aportes de contaminantes vía aguas residuales urbanas (en gramos por persona y día)

Sólidos totales	250
Sólidos disueltos	160
Sólidos en suspensión	90
Sólidos sedimentables	54
Sólidos no sedimentables	36
DBO <sub>5</sub>	60
NTK (N orgánico + amoniacal)	14
Fósforo	4

Las aguas residuales municipales contaminantes constituyen una importante contribución a la contaminación de las aguas ya que contienen o pueden contener todo tipo de sustancias que indebidamente son vertidas a la red colectora municipal desde desagües de almacenes, talleres, industrias y desde las viviendas. Existe diversa legislación al efecto y los servicios de aguas, por lo general, disponen de plantas de tratamiento de efluentes antes de verterlos a los ríos o al mar.

El 21 de mayo de 1991 fue aprobado por el Consejo de Ministros de la Unión Europea una Directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas cuyo principal objetivo es evitar que los vertidos de dichas aguas tengan efectos negativos sobre el medio ambiente. La Directiva fue publicada en el Diario Oficial de la Unión Europea con la denominación de Directiva del Consejo 91/271/CEE. Actualmente se encuentra en proceso de implantación en los países miembros de U.E. En España, el Plan Nacional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales (BOE nº 113 de 12 marzo de 1996) fija las directrices y escenarios de financiación durante el periodo 1995 a 2005, para garantizar la calidad de la depuración y del vertido de las aguas residuales urbanas, acordes con el criterio fijado por la mencionada Directiva. Esta Directiva contiene entre otras las siguientes disposiciones:

- Requisitos de los sistemas colectores de las aguas residuales municipales.
- Requisitos de composición y de reducción de porcentaje de los parámetros que se fijan para los vertidos de plantas de tratamiento.
- Requisitos especiales de composición y reducción de porcentajes de los parámetros que se fijan para vertidos en zonas sensibles.
- Municipios a los que se aplica la Directiva en función del número de habitantes y si los vertidos se hacen a ríos, estuarios o aguas costeras.
- Normas relativas a las aguas residuales industriales.
- Criterios de determinación de zonas sensibles.
- Normas sobre vertidos de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales.
- Autorización de vertidos y conexión a sistemas colectores y plantas de tratamiento.

Las aguas residuales urbanas, por su variada procedencia, son portadores de gran número de sustancias por lo que, si no son debidamente depuradas, afectarán negativamente al medio marino. Entre otros se destacan los siguientes aspectos:

- Son vehículos de transporte de las enfermedades que se den en la población.
- Contienen detergentes procedente de lavado de ropas, vajillas, etc.
- Pueden contener hidrocarburos y otras sustancias nocivas vertidas indebidamente desde las casas, talleres, garages, industrias, etc.
- Enturbian las aguas.
- Contienen plásticos, papeles y otros desechos.

El impacto de estas aguas sobre el medio dependerá de los productos que contengan pero quizás sea de señalar como más importante el aporte de microorganismos, bacterias, virus, etc. portadores de enfermedades. Si estas aguas son depuradas como exige la legislación vigente, sólo habrá que considerar su impacto en casos de accidentes o saturación de la capacidad depuradora en épocas de afluencia masiva de población a ciertas zonas turísticas.

## 12.- EUTROFIZACIÓN.

Las aguas de origen doméstico contienen nitrógeno orgánico procedente de restos de alimentos (proteínas) y nitrógeno amoniacal procedente de la descomposición de las sustancias orgánicas nitrogenadas.

El fósforo, al igual que el nitrógeno, es esencial para el crecimiento de las plantas y animales. Por esta razón, a ambos elementos se les denomina nutrientes. Los derivados del fósforo se emplean para el control de la corrosión en suministros de agua y en sistemas de refrigeración. También son ampliamente utilizados como fertilizantes de suelos y en las formulaciones de detergentes, fundamentalmente en forma de polifosfato sódico. Asimismo, las aguas residuales domésticas también contienen fósforo proveniente de restos de comidas y de los excrementos. Debido a estas razones, el contenido en fósforo de las aguas municipales ha aumentado hasta niveles que en algunos casos conducen a una excesiva proliferación de algas y otros organismos acuáticos con el subsiguiente problema de la eutrofización que mencionaremos más adelante.

Los compuestos de interés desde el punto de vista de la calidad de las aguas son los siguientes: ortofosfatos ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), polifosfatos ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) y fósforo orgánico.

El fósforo total incluye la suma de ortofosfatos, polifosfatos y fósforo orgánico. Analíticamente se determinan los ortofosfatos. Por tanto si se quiere conocer el contenido total de fósforo de un agua es necesario convertir el fósforo orgánico y los polifosfatos, en ortofosfatos.

Además de los compuestos de nitrógeno y fósforo presentes en las aguas residuales, las prácticas agropecuarias constituyen un foco de nutrientes no menos importante. El objetivo principal de las prácticas agropecuarias consiste en obtener un elevado rendimiento de las explotaciones. En concreto en el campo agrícola, para alcanzar este objetivo se recurre, en la mayoría de los casos, al empleo de abonos, fertilizantes y plaguicidas. Los abonos y fertilizantes aportan a los suelos sustancias que mejoran sus características físicas y químicas, además de nutrientes fundamentales para el desarrollo de las plantas. Los plaguicidas se utilizan para combatir las distintas plagas que afectan a los cultivos. Sin embargo, sólo una pequeña cantidad de las sustancias aportadas al terreno son aprovechadas por las plantas. El resto tiene tres posibles destinos: 1) el propio suelo; 2) las aguas superficiales (ríos, lagos, mares), a las que llegan como consecuencia de escorrentías superficiales, drenajes y erosiones; y 3) las aguas subterráneas (embalses subterráneos y acuíferos), a los que llegan por infiltración en el terreno (escorrentía subterránea).

Los abonos y fertilizantes contienen abundante materia orgánica, nutrientes (nitrógeno, fósforo, potasio) y oligoelementos. La materia orgánica puede ser transportada a los ríos por procesos de erosión hídrica o eólica, y, si bien es biodegradable, provoca un aumento de la demanda de oxígeno en los cauces receptores. Los nitratos del suelo presentan gran movilidad y pueden ser transportados con las aguas de infiltración de lluvia o riego a través del terreno y alcanzar así a los acuíferos. El fósforo aplicado al suelo como fertilizante no presenta los riesgos del nitrógeno sobre las aguas subterráneas, ya que, en general, tiene una inferior movilidad y queda retenido mayoritariamente en el terreno; sin embargo, sí puede ser arrastrado hacia las aguas superficiales por procesos de erosión.

Un aporte importante de fósforo a las aguas lo constituye, como se ha mencionado, el empleo de detergentes, ya que muchos contienen derivados de fósforo como coadyuvantes. Uno de los coadyuvantes más utilizados y que es objeto de una gran polémica por sus efectos ambientales, es el tripolifosfato sódico (TPP). El TPP comenzó a usarse como coadyu-

vante en 1940 por sus excelentes propiedades antidureza, emulsificante, dispersante, antirredpositivas, su sinergismo con los tensioactivos y su acción tampón manteniendo la alcalinidad óptima para la acción deterderva. También presenta otra serie de características de interés, tales como: no tóxico para los seres humanos, animales ni plantas, no es corrosivo, no produce irritación de la piel ni las mucosas, es compatible con los otros componentes del detergente y es económico.

A pesar de estas indudables ventajas que ofrece el empleo de TPP, su contribución a la eutrofización de las aguas hace que su utilización en las formulaciones de detergentes suscite una gran controversia.

La eutrofización se define como el enriquecimiento de nutrientes en las aguas superficiales que da lugar a un desarrollo excesivo de la microflora y en especial de las algas. Este fenómeno tiene mayor importancia en aguas estancadas y de curso lento (lagos); no tanto en aguas marinas.

Para el crecimiento de las plantas acuáticas se requieren macronutrientes como carbono, nitrógeno y fósforo, y micronutrientes, como los metales pesados esenciales. De todos estos nutrientes, el único que no está presente en las aguas naturales limpias es el fósforo, siendo por tanto, el nutriente límite que controla la producción de algas.

Aunque el incremento de nutrientes como consecuencia de los vertidos acelera el crecimiento de las plantas acuáticas y, al servir éstas como alimento, también de la vida animal, la mayoría de las consecuencias producidas por un aporte excesivo de nutrientes son perjudiciales: se produce una proliferación excesiva de algas en detrimento de otras especies acuáticas, las cuales al descomponerse producen un gran consumo de oxígeno que puede conducir a condiciones anaeróbicas muy peligrosas en el fondo de los ríos o lagos, debido a la formación y desprendimiento de  $\text{SH}_2$  y  $\text{NH}_3$ . Estas condiciones resultan particularmente nocivas para algunas especies, como los salmónidos, produciendo además en el agua, olor y sabor desagradables. Pueden producirse, incluso, toxinas perjudiciales para el hombre si el agua se va a utilizar como agua de bebida o para actividades recreativas.

La concentración máxima de nitrógeno y fósforo que se permite en las aguas residuales es de 20 mg/l para ambos elementos pero si el vertido se produce a lagos o embalses, los límites se reducen a 10 mg/l y 0.5 mg/l, respectivamente, en previsión de brotes eutróficos.

Las zonas más afectadas por este problema se encuentra en la región de los Grandes Lagos de Estados Unidos y Canadá, y en las naciones de Europa en las que abundan los lagos, como los países escandinavos, Suiza, Holanda y algunas regiones de Italia y Alemania. En España el puerto de Castellón y el litoral de la ciudad de Valencia son algunas de las zonas marítimas con serios problemas de eutrofización. Asimismo, este problema afecta a una proporción de ríos y pantanos no inferior al 70%.

Para evitar la eutrofización se intenta reducir el aporte de fosfatos a los cursos de agua. Alrededor de una tercera parte de dicho aporte es debido a los fosfatos contenidos en los detergentes, otro tercio proviene de los excrementos y el último tercio de los abonos arrastrados por las aguas de los arroyos, residuos agrícolas, etc.

Dada la imposibilidad de eliminar el fósforo en las fuentes difusas, la tendencia actual es la de hacerlo en los vertidos urbanos. Esto puede conseguirse mediante dos tipos de actuaciones:

1) La primera consiste en eliminar o reducir el contenido de fosfatos en los detergentes. Este tipo de medida puede consistir en limitaciones reguladas por el Gobierno o voluntarias de los propios fabricantes (Tabla XVI). La ecoetiqueta europea, que distingue a los productos más respetuosos con el entorno, incluye entre sus requisitos para detergentes la escasa o nula composición en fosfatos.

2) La segunda actuación consiste en tratar las aguas residuales en plantas que incluyan la eliminación de fosfatos, generalmente por precipitación química. Con ello se consigue, no sólo separar el fósforo procedente de los detergentes sino el contenido en los excrementos humanos y animales y el procedente de terrenos abonados.

La reducción o eliminación de fosfatos en los detergentes implica su sustitución parcial o total por otros productos químicos. Un sustituto aceptable del TPP en formulaciones de detergentes en polvo que posea la combinación de propiedades mencionadas en un apartado anterior, no es fácil de encontrar. Actualmente se están empleando zeolitas sintéticas, sales sódicas de los ácidos cítrico, nitriloacético, etilendiaminotetracético y carbonato sódico.

Modernamente los detergentes sin fosfatos se comercializan como “producto ecológico”, que contribuye a la protección del medio ambiente. Esta reivindicación, sin embargo, es objeto de creciente disputa, a medida que nuevos estudios científicos ilustran las dudas que presentan, respecto a su impacto en el ambiente y la salud, los diversos productos químicos sustitutos de los fosfatos y otros cambios en la fórmula de los detergentes que son necesarios para su producción sin fosfato.

En ocasiones, estos sustitutos alternativos obligan a utilizar mayor cantidad de sustancias tensioactivas o emplear tensioactivos alternativos como bisfenol o nonilfenol. Estos tensioactivos son menos biodegradables y, por ejemplo, en Inglaterra y Alemania, la contaminación por nonilfenol de las aguas es ya un problema ambiental preocupante; incluso se está planteando su prohibición. En España empieza a ser un problema, como ocurre, p.e., en el Río Llobregat, donde se han detectado también cantidades importantes de nonilfenol, compuesto estrogénico de escasa degradabilidad que se acumula en los tejidos grasos y al que se atribuye efecto cancerígeno (estimula la proliferación de células de cáncer de mama en cultivo).

Los sectores científico, ambiental y político de los países europeos están llegando en forma creciente a la conclusión de que el tratamiento completo de las aguas residuales es la única solución efectiva a los problemas de calidad del agua superficial. La Directiva 91/271/CEE del Consejo Europeo sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas obliga a realizar un tratamiento primario y secundario en aglomeraciones urbanas que representen más de 15000 equivalentes habitante (e-h). En las zonas clasificadas como sensibles, además obliga a la eliminación del fósforo. En poblaciones de 10000 a 100000 e-h, debe producirse una reducción de nitrógeno superior al 70% y del fósforo superior al 80%, o bien las concentraciones no deben superar 15 mg/l (N total) y 2 mg/l (P total). En poblaciones con más de 100000 e-h se pueden aplicar los mismos porcentajes de reducción o bien las concentraciones de N total y de P total no deben superar los valores de 10 mg/l y de 1 mg/l, respectivamente. En ambos casos pueden aplicarse indistintamente los porcentajes de reducción a los valores límite.

TABLA XVI.- Legislaciones y acuerdos sobre las limitaciones de TPP en detergentes.

	País	Contenido	Fecha
Prohibición de su uso	Suiza	0	1/07/86
	Noruega	0	1/02/90
Legislaciones restrictivas	R.F.Alemana	23	1/01/84
	Austria	28	1/01/85
	Italia	4	1/01/89
	Francia	25(1)	1/01/91
	Canadá	9.6	1/01/83
	EE.UU.	(3)	
Acuerdos voluntarios	Finlandia	28	1970
	Suecia	30	1970
	Bélgica	(1)	Final 88
	Holanda	(2)	Final 88
	Japón	17	1/01/78

- (1) Cada fabricante de detergentes debe tener en el mercado una marca sin fosfato.  
 (2) El 50% de los detergentes deben estar exentos de fosfatos.  
 (3) La situación legislativa en EE.UU. es muy dependiente de cada Estado o distrito.

### 13.- CONTAMINACIÓN RADIACTIVA.

La radiactividad en el medio marino tiene fundamentalmente dos orígenes:

- Natural, debido a los rayos cósmicos y a la presencia de radionúclidos que son parte de los elementos constitutivos de la tierra.
- Artificial, debido al aporte de radionúclidos ligados principalmente al uso de la energía atómica, cuyos aportes constituyen la contaminación radiactiva del mar.

La radiactividad natural en el agua del mar es del orden de 340 picocuries/litro, de los cuales aproximadamente 324 se deben al potasio 40; 2.9 al rubidio 87; 2.2 al uranio y 0.2 al carbono 14. Los organismos presentan igualmente cierta radiactividad natural procedente principalmente del potasio 40 y del carbono 14 existentes en sus tejidos. La radiactividad media de las algas debida al potasio 40 es del orden de 8000 picocuries por kg de peso fresco, la de los invertebrados es del orden de 2000 picocuries y la de los peces es frecuentemente inferior a este último valor. Los sedimentos son igualmente radiactivos debido a la existencia de potasio 40 y de elementos del grupo uranio-torio.

Se distinguen tres categorías de radionúclidos artificiales:

1.- Los productos de fisión que se originan por la ruptura de radionúclidos fisionables como el uranio 235, el uranio 233 y el plutonio 239. Entre otros cabe señalar el cerio 144, el cesio 137, el rutenio 106, el estroncio 90 y el yodo 129.

2.- Los productos que resultan del bombardeo por neutrones de los elementos estables presentes en las vainas de los combustibles, en los circuitos, en los recintos de los reactores y en los fluidos intercambiadores de calor. Es el caso del hierro 55, cobalto 60, manganeso 54, tritio, etc.

3.- Los elementos transuránidos, esencialmente representados por el plutonio 239.

La mayor parte de los vertidos al mar de sustancias radiactivas son de los siguientes tipos:

- Vertidos de centrales nucleares productoras de energía.
- Vertidos de las fábricas de tratamiento de los combustibles irradiados.

Además, existen otras fuentes contaminantes de menor importancia como:

- Reactores utilizados en la propulsión de buques.
- Desechos sumergidos en alta mar.
- Pruebas de armas nucleares.
- Accidentes en instalaciones nucleares.
- Actividades industriales.
- Actividades hospitalarias.
- Actividades de investigación y desarrollo.

La contaminación del mar por estas sustancias radiactivas procedentes de la utilización pacífica de la energía nuclear está sometida a un riguroso control en todos los países. La posibilidad de que la descarga de grandes cantidades de radiactividad de los reactores nucleares o de explosiones tuvieran consecuencias indeseables para la humanidad, produjo una gran preocupación entre los científicos después de la segunda guerra mundial y orientó la investigación hacia una adecuada gestión de los residuos generados en las plantas de producción de energía nuclear y al aumento de seguridad en las plantas.

Las recomendaciones iniciales sobre la evacuación de desechos radiactivos en el mar tenían un carácter de prudencia y de limitación. Las cantidades de radiactividad introducidas en los océanos han sido rigurosamente limitadas en virtud de reglamentos nacionales y normas internacionales de O.I.E.A. (Organismos Internacionales de Energía Atómica) y C.I.P.R. (Comisión Internacional de Protección Radiológica).

Las actuales directrices para la descarga de residuos radiactivos se basan en que el hombre es uno de los organismos más sensibles a las radiaciones ionizantes y debe protegerse de la destrucción o alteración de las células, cuyos efectos son de dos tipos: somáticos y genéticos. Los somáticos comprenden la muerte por exposiciones agudas o crónicas, produciendo enfermedades tales como el cáncer o la leucemia. El conocimiento de las enfermedades debidas a exposiciones de larga duración pero a bajas intensidades de radiación es muy inferior al conocimiento de los efectos de las exposiciones a intensidades altas. Los efectos genéticos se deben probablemente a las alteraciones de los cromosomas, y los defectos consiguientes se pueden observar en individuos de generaciones posteriores a la víctima de la exposición.

Como ejemplo de efectos genéticos cabe resaltar la mutación que se ha producido en el plancton del Océano Pacífico después de la explosión de Mururoa en 1967 y que produjo la

desaparición de una mancha negra que se hallaba sobre el primer segmento torácico del copépodo *Pleuromamma piseki* y que afectaba respectivamente al 100%, 50% y 20% de los individuos recogidos a 135 millas, 240-370 millas y 200 millas del lugar de la experiencia.

#### 14.- MAREAS ROJAS.

Las mareas rojas son un fenómeno natural que se conoce desde antiguo, y que se caracteriza por la aparición en el mar de manchas de coloración rojiza o parda debido a la aglomeración de microalgas, fundamentalmente dinoflagelados. La tonalidad que adquiere la superficie del mar depende del organismo en cuestión, variando desde verde oliva hasta rojo intenso. Este es un fenómeno que se conoce desde hace mucho tiempo; así se cree que el Mar Rojo debe su nombre “bíblico” a estos cambios de color atribuidos a la proliferación “excesiva” de fitoplancton. En el año 1918 se realizó la primera descripción científica conocida de este suceso en las costas españolas, denominándola “Purga de mar o hematotalasia” en clara alusión a que el mar se purgaba durante los meses de verano adquiriendo una tonalidad sanguínea. No se trata pues, de un fenómeno atribuible a la contaminación aunque hay una cierta sospecha entre los científicos de que la creciente eutrofización de los mares puede ser la causa del aumento observado en la frecuencia y la intensidad de las mareas rojas. No obstante, algunos autores manifiestan que el mayor esfuerzo investigador que en la actualidad se dedica al estudio de este fenómeno, es el responsable del aparente incremento de episodios de mareas rojas detectado en los últimos años.

El gran interés en el estudio de las mareas rojas se debe a que los organismos que las producen pueden sintetizar productos tóxicos, que acumulados por los moluscos bivalvos filtradores, se transmiten fácilmente hasta el hombre. El auge de la acuicultura marina promueve el creciente interés por el estudio de las condiciones oceanográficas que hacen posible la formación de mares rojas y de las toxinas que éstas pueden producir.

Para que se produzca la proliferación y concentración celular, han de coincidir toda una serie de factores hidrológicos, climáticos y físicos. Por una parte, ha de producirse una entrada importante de nutrientes en la capa fótica, en donde se producirá la fotosíntesis para sostener la producción. Por otro lado, han de prevalecer unas condiciones de estabilidad de las aguas para que no se produzca la dispersión de la biomasa fitoplanctónica. La marea roja desaparecerá cuando la dilución causada por las condiciones físicas del medio supere la tasa de crecimiento de los organismos celulares.

La entrada de nutrientes puede deberse a fenómenos naturales o antropogénicos. La causa natural más importante es el afloramiento de aguas ricas y profundas, como ocurre en las rías gallegas, en donde durante la primavera y el otoño se produce un ascenso del agua Central Noratlántica, agua profunda rica en nutrientes, que va a sustituir al agua superficial, que a su vez es desplazada por los vientos del Norte. Este fenómeno provoca un aumento de la producción de la masa fitoplanctónica. Según avanza el verano, se reducen los aportes de agua dulce, se incrementan las temperaturas produciéndose un termoclima o zona con elevado gradiente térmico, con la consiguiente estratificación de las aguas, que impedirá el descenso de la materia orgánica hacia el fondo. Esta materia orgánica se mineraliza en la superficie con el consiguiente aporte de nutrientes que favorecen la formación de una marea roja.

Este proceso explicaría dicho fenómeno natural que se produce en épocas o en condiciones muy determinadas del año. Sin embargo, en los últimos tiempos se podría decir que se observa

un incremento de los periodos o de la permanencia durante los cuales se producen mareas rojas. Las causas apuntan a un aumento de nutrientes que podrían venir de:

- Vertido de aguas residuales urbanas.
- Industrias y explotaciones ganaderas.
- Arrastres y erosión de suelos por incendios forestales.
- Abuso de fertilizantes en zonas de cultivo que pueden producir un proceso de eutrofización de las aguas.

En las zonas costeras, donde abundan los nutrientes, la mayor parte de la biomasa de fitoplancton está compuesta por diatomeas y dinoflagelados. Las diatomeas se caracterizan por tener una cubierta rígida de silicio que les proporciona una densidad mayor que la del agua por lo que, en ausencia de una fuerza externa que las mantenga a flote, tienden a hundirse. Los dinoflagelados son organismos unicelulares de 40-50 micras de diámetro, provistos de dos flagelos, que le facilitan cierta capacidad de movimiento, ascendiendo a la superficie durante el día y descendiendo hacia las capas más ricas en nutrientes durante la noche. Este comportamiento les permitirá explotar los nutrientes y la disponibilidad de luz de la columna de agua. Algunas especies, ante condiciones desfavorables del medio, pueden presentar quistes de resistencia o reposo, permaneciendo en el sedimento durante años para germinar cuando las condiciones del agua le resulten adecuadas.

Las diatomeas son autótrofas, es decir, sintetizan materia orgánica a partir de luz y sales nutrientes y son de crecimiento rápido. Algunos de los dinoflagelados son también autótrofos, pero la gran mayoría presentan algún grado de heterotrofia (necesitan tomar materia orgánica sintetizada previamente por otro organismo). Son de crecimiento algo más lento que las diatomeas.

Los dinoflagelados son un grupo de microalgas capaces de producir neurotoxinas, que alteran el sistema neuromuscular por bloqueo de iones sodio. Se acumulan en los moluscos pudiendo resultar letales para el hombre.

Las mareas rojas tóxicas se pueden dividir, en función de los efectos que producen en los humanos, en tres grupos:

El grupo de las Saxitoxinas, o toxinas paralíticas también denominadas P.S.P.; el grupo de las toxinas Diarreicas o D.S.P., responsable de causar trastornos gastrointestinales, y el grupo de las toxinas Amnésicas o A.S.P., siendo los más abundantes los dos primeros tipos de toxinas.

Dentro del grupo de Saxitoxinas se pueden destacar dos especies de dinoflagelados como los más frecuentes en nuestras costas: el *Alexandrium lusitanium* o *Gonyaulax tamerensis* y *Gymnodinium catenatum*. Ambas especies de microalgas producen la misma toxina, forman cadenas celulares y quistes bentónicos.

El primer episodio por P.S.P. se produjo en 1976 en varios países de Europa y con mejillones cultivados en Galicia. En 1984, también en Galicia, se produce una importante marea roja que se desarrolló en condiciones de fuerte estratificación de las aguas y con importantes aportes de agua dulce.

El segundo grupo de toxinas Diarreicas o D.S.P. se producen en especies del género *Dinophysis*: *D. acuminata*, *S. sacculus* y *D. acuta*.

Como consecuencia de la gran demanda de moluscos y de la toxicidad de las toxinas liberadas por las microalgas, surge la necesidad de llevar a cabo un riguroso control que garan-

tice la ausencia total de microalgas en los moluscos que consumimos. Para ello se establecen redes de control en toda la zona de producción, no sólo en bancos naturales sino también en zonas de cultivo.

Los programas de muestreo constan de las siguientes fases:

- Muestréos de fitoplancton con redes de plancton para la identificación y cuantificación de las especies.
- Control de las condiciones atmosféricas e hidrográficas asociadas a las poblaciones fitoplanctónicas como: temperatura, pH, salinidad y oxígeno disuelto.
- Cuantificación de la biomasa fitoplanctónica con la determinación de pigmentos.
- Valoración de nutrientes como: nitratos, fosfatos, amonio y silicatos.
- Técnicas de ensayo con ratón: Se inyecta al ratón extracto de carne del molusco, calculando su toxicidad por el tiempo que tarda en morir.

En la red de alerta para el control y detección de biotoxinas, podemos diferenciar tres programas de muestreo:

Plan A: Consiste en realizar la técnica del bioensayo con moluscos procedentes de zonas previamente seleccionadas, con una periodicidad semanal.

Plan B: Comienza cuando se detectan en el agua especies de dinoflagelados supuestamente tóxicos. La frecuencia de muestreo será de 2 a 3 veces por semana.

Plan C: Cuando la concentración de toxinas en la carne del molusco alcanza unos niveles que representan un riesgo para la salud de los consumidores. Se paraliza la extracción y comercialización de todos los moluscos de la zona afectada.

Los niveles máximos admitidos en 100 g de muestra son de menos de 80 microgramos para la Saxitoxina S.P.S. y ausencia para la toxina diarreica D.S.P. Cuando se superan estos niveles, las toxinas incorporadas y acumuladas en los moluscos no se eliminan fácilmente por un proceso de depuración, de ahí que los moluscos se mantengan en los parques de cultivo hasta que desaparezca la marea roja.

## **BIBLIOGRAFÍA.-**

- Adams, J.W *et al* (1992). Sediment quality and aquatic life and assesment. *Envin.Sci.Tech.*, 26(10): 1864.
- Albaigés, J. (Ed.) (1989). *Marine pollution*. Hemisphere Pub.Co., N.Y.
- Allen, H.E. *et al* (1970). *J.W.P.C.F.* 42(4) pp. 573.
- Amström, J.A.F. and S.J. Tibbitts (1968). *Mar.Biol.Ass.* 48, pp.143.
- Arribas Rojo, P. *et al* (1995). La especiación de los metales pesados en los sedimentos marinos. *Tecnología del agua*, 140:45.
- Atlas, R.M. and R. Bartha (1992). Hydrocarbon degradation and oil spill bioremediation. *Advances in Microbial Ecology*, 12: 287.

- AWWA (1990). Water quality and treatment (4th ed.). Mac Graww- Hill. N.Y.
- Batley, G.E. (1981). Trace elements speciation im surface water. Leppard (Ed.), Q.Q. Plenumm Press. N.Y.
- Batley, G.E. (1986). Trace elements speciation: analytical methods and problems. CRC PRes. Boca Raton. Florida.
- Bergueiro, J.R. y F. Domínguez (1991). Contaminación del mar por petróleo. ISBN 84-606-0089-0. Gobierno Balear. Consellerie d'Obres Publiques: Ordenació del Territori. Palma de Mallorca.
- BOE (1985). nº 260, 30 Octubre.
- Boudoux, G. *et al* (1992). New approach to the analysis of low levels of anions in water. Journal of Chromatography, 602: 79.
- Boughriet, A. *et al* (1992). Variability of dissolved Mo and Zn in the Seine estuary and chemical speciation of these metals in suspended matter. Wat.Res., 26(10): 1359.
- Bragg, R.J. and E.J. Prince (1994). Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill. Nature, 368:413. - Broekaert, J.A.C. et al (1990). Metal speciation in the environment. NATO-ASI Series. Springer-Verlag. Berlin.
- Chambon, P. (1991). Fosfatos en los detergentes y el tratamiento de aguas residuales. RETE-MA, Marzo-abril: 119.
- Cheneval, J.P. (1993). La toxicidad de los detergentes. Mundo Científico, 133: 13-16.
- Clark, R.B. (1992). Marine pollution (3rd edition). Oxford University Press. Oxford.
- Cole, G.M. (1994). Assesment and remediation of petroleum contaminated sites. CRC Press, Inc. Boca Raton.
- Cordon, R. *et al* (1987). Concentración de metales pesados en aguas, sedimentos y tres especies de animales de los estuarios de los ríos Barbate y Guadalquivir. II Seminario de Química Marina. pp. 65. Cádiz.
- De Bascaran, G.M. (1989). Contaminación industrial. La problemática de los detergentes. Ingeniería Química, XXI(245): 121.
- Donnert, D. *et al* (1989). Calculations of chemical speciations of heavy metals as a mean for the evaluation of environmental hazards of strong chelating agents in surface waters. NATO-ASI on Metal Speciation in the Environment. Oct., Izmir (Turkey).
- Estevan, M.T. (1991). Vertido de residuos al mar. Química e Industria, 37(3): 187.
- Flathman, P.E. *et al* (1994). Bioremediation. Field experience. CRC Press. Inc. Boca Raton.
- Florence, T.M. and G.E. Batley (1976). Trace metals species in seawater. I: Removal of trace metals from seawater by a chelating resin. Talanta, 23: 179.
- Flores, V. *et al* (1987). Alternativas al tripolifosfato sódico en formulaciones detergentes. I: Sustitución por ácido cítrico o su sal sódica. Ingeniería Química XIX(219): 145.
- Flores, V. *et al* (1987). Alternativas al tripolifosfato sódico en formulaciones detergentes. II: Sustitución por ácido málico, tartárico o nitriloacético. Ingeniería Química XIX(221): 103.
- Förstner, U. and G.T.W. Wittmann (1983). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag. Berlin.

- Foster, P. (1976). Concentrations and concentration factors of heavy metals in brown algae. *Env. Poll.*, 10:45.
- García Méndez, R. *et al* (1991). Metales pesados disueltos y en suspensión en agua de mar en la playa de San Lorenzo. *Cuadernos de Química Oceanográfica*, 2: 49.
- García Méndez, R. (1992). La contaminación del mar ocasionada por vertidos de hidrocarburos desde los buques. *Monografías de Química Oceanográfica*. 1: 1.
- García Méndez, R. y E. Marañón Maison (1996). La contaminación del mar. Fuentes, toxicidad, degradación y eliminación de contaminantes. *Serv.Publicaciones. Universidad de Oviedo*.
- Gerlach. S.A. (1981): *Marine pollution. Diagnosis ant therapy*. Springer-Verlag. Berlin.
- GESAMP (1990). *The state of the marine environment*. Blackwell Sci. Pub. London.
- González Mazo, E. y D. Sales (1994). Comportamiento del LAS en sistemas costeros. *Gaia*, 9:15.
- Gotor, V. (1991). Polímeros: aspectos técnicos, medioambientales, y sociales. *Químicos del Sur*, 27(3): 9.
- Gutteridge, J.M.C. and B. Haliwell (1989). Iron chelating therapy. *Baillière Clinical Hematology*, 2(2): 210.
- Hammerton, C. (1955). Observations on the decay of synthetic anionic detergents in natural waters. *J.Appl.Chem.(London)*, 5: 517.
- Hasle, J.R. and M.I. Abdullah (1981). *Marine Chemistry*, 10: 487.
- Hartley, J.G. (1991). Refrigerantes sustitutos. *Dyna*, 8:13.
- Hermanson, H.M. (1991). Chronology and sources of anthropogenic trace metals in sediments from samall, shalloww artic lakes. *Env.Sc.Technol.*, 25: 2059.
- Hodson, R.E. *et al* (1977). Effects for four oils on marine bacterial populations. Controlled ecosytem pollution experiments. *Bull.Mar.Res.*, 27:119.
- Hood, D.W. (1986). The chemistry and analysis of trace metals in seawater. U.S. Atomic Energy Commision Rep. T.I.D. 23.295.
- Howarth, R.W. *et al* (1991). Inputs of sediments and carbon to a estuarine ecosystem: influence of land use. *Ecological Applications*, 1(1): 27.
- International Maritime Association. *Proc. 2nd Int. Oil Spill Research and Development for Forum*. London.
- Jiménez Gómez, S. (1992). Los residuos de origen vital, ¿problema o recurso?. *Química e Industria*, 38(4): 265.
- Kaplaw, L. and R. Lewis (1979). Analysis of toxicity data for California marine water quality standard. *J.W.P.C.F*. 51(8): 2054.
- Lankester, E.R. (1886). On green oyster. *Q.J.Microsc.Sci.*, 26: 71.
- Larson, R.J. and G.E. Wentler (1982). Biodegradation of detergent materials in natural systems at realistic concentrations. *Soap/Cosmetic/Chemical Specialties*.

- Legislación sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas, contenidos en los vertidos de aguas residuales:
- Orden 12.11.87 (BOE nº 280 de 23 noviembre)
- Orden 13.3.89 (BOE nº 67 de 20 marzo)
- Orden 27.2.91 (BOE nº 53 de 2 marzo)
- Orden 28.6.91 (BOE nº 162 de 8 julio)
- Orden 28.10.92 (BOE nº 267 de 6 noviembre)
- Leland, H.V. *et al* (1974). Heavy metals and other trace elements. *J.W.P.C.F.* 46(6): 1452.
- Ley 29/1985 de aguas (BOE de 8 agosto).
- Mearns, A. and D. Young (1977). Chromium in the southern California marine environment. C. Giam (Ed.). *Pollutant effects on marine organism* pp. 125-142. Lexington Books. Lexington, Mass.
- Moore, J.W. and S. Ramamoorthy (1983). Heavy metals in natural waters. *Applied Monitoring and Impact Assessment*. Spinger- Verlag. Berlin.
- Müller, R. (1955). Bacterial degradation of xenobiotics. In "Microbial control of pollution. Cambridge University Press. Cambridge".
- Nakae, A. *et al* (1981). Determination of alquilchain distribution of alkylbenzene sulfonates by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 53: 1818.
- Norris *et al* (1994). *Handbook of biorremediation*. CRC Press, Inc. Boca Raton.
- Nurnberg, H.W. (1985). *Electrochemistry in research and development*. R.Kaldova (Ed.). Plenum Press. N.Y.
- Patino, J.M.R. *et al* (1990). Detergentes con bajo contenido en fosfatos. *Ingeniería Química*, XXII(257): 229.
- Pereira, W.E. *et al* (1988). Contamination of estuarine water, biota and sediments by halogenated organic compounds: A field study. *Env.Sci.Technol.*, 23(7): 772.
- Peres, J.M. *et al* (1980). *La polución de las aguas marinas*. Ediciones Omega. Barcelona.
- Peris Mora, E. (1988). *Contaminación química*. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Pesson, P. (1979). *La contaminación de las aguas continentales. Incidencia sobre la biocenosis acuática*. Mundi Prensa. Madrid.
- Pramauro, E. (1990). *Los pesticidas y el medio ambiente*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Valencia.
- Químicos del Principado (1996). Historia del jabón y de los Tensioactivos. *Boletín Informativo del Ilustre Colegio Oficial de Químicos-ANQUE*. (Asturias). Diciembre.
- Quiroga, J.M. and D. Sales (1991). Surfactants biodegradation in seawater. *Tenside Surfactants Detergents*, 28(3): 200.
- Real Decreto 849/1986 (Reglamento del Dominio Público Hidráulico, BOE 30 de abril).

- Real Decreto 1315/1992 (Modificación parcial del Reglamento de Dominio Público Hidráulico, BOE de 1 diciembre).
- Rheinheimer, G. (1980). Aquatic microbiology. Wiley & Sons. N.Y.
- Rivas Mijares, G. (1978). Tratamiento de aguas residuales (2ª ed.). Editorial Vega. Caracas.
- Salomons, W. and U. Förstner (1984). Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag. Berlin.
- Sawyer, C.N. *et al* (1956). Biochemical behaviour of synthetic detergents. *Ind.Eng.Chem.*, 48: 236.
- Schumacher, M. (1992). Variables que afectan la presencia de y acumulación de mercurio en organismos marinos. *Monografías de Química Oceanográfica*, 1: 57.
- Simpson, W.R. (1981). A critical review of cadmio in the marine environment. *Prog. Oceanog.* 10: 1.
- Sirvins, A. and B. Traimier (1994). La biodegradación de los hidrocarburos. *Mundo Científico*, 54(6): 46.
- Swisher, R.D. (1970). Biodegradations of surfactants. Marcel Dekker, Inc. N.Y.
- Talbot, V. *et al* (1976). Cadmium in Port Phillip Bay Mussels. *Marine Pollution Bulletin*, 7(5): 84.
- Thayer, A.M. (1993). Soaps & Detergents. *Chemical and Engineering News*, Enero: 26.
- Tchobanoglous, G. and E.D. Schroeder (1985). Water quality. Characteristics, modeling and modification. Addison-Wesley Pu.Co. Reading.
- Vidal Collazo, M.L. (1992). Especiación de metales traza en aguas de mar según métodos electroquímicos. *Monografías de Química Oceanográfica*, 1: 29.
- Weaver, P.J. and F.J. Coughlin (1964). Measurement of biodegradability. *JAOCs*, 41: 738.
- Wilder, V. and G. Rheinheimer (1981). Mikrobiologische untersuchungen in flussen IV. *Arch. Hydrobiol.*, 93: 21.
- Xie, T.M. *et al* (1986). Distribution of chlorophenolics in a marine environment. *Env.Sci.Technol.*, 20(5): 457.



# **TEMA X: ACUICULTURA MARINA**

ALONSO VIDAURRETA CAMPILLO



# TEMA X.- ACUICULTURA MARINA

ALFONSO VIDAURRETA CAMPILLO

*Cultivos Piscícolas Marinos SA. San Fernando (Cádiz).*

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Por acuicultura entendemos el conjunto de actividades que tienen por objeto la producción de especies acuáticas de algún interés para el hombre. Estas especies acuáticas pueden ser pertenecientes al reino animal (peces, crustáceos, moluscos, etc.) o al reino vegetal (algas) y, evidentemente abarca especies de aguas continentales, salobres y marinas.

El interés humano por las especies acuícolas puede enfocarse desde distintos puntos de vista. Así, podemos cultivar especies, generalmente, de alto valor comercial para consumo directo (salmón, trucha, dorada, ostra, langostino, etc.), especies de menos valor para obtener biomasa comestible o para elaboración de productos intermedios (harina de pescado, surimi, etc.), diversas especies de algas para obtener de ellas proteínas (spirulina) y sustancias útiles para otros sectores (fotopigmentos, agares, carragenatos, etc.), otras para la obtención de sustancias bioactivas (antivirales, antitumorales, etc.), especies ornamentales, especies para repoblación o, inclusive, especies de interés ecológico.

En resumen, podemos definir la acuicultura como un conjunto multidisciplinar de técnicas destinadas a manipular sistemas acuáticos, con el fin de obtener rendimientos mayores a los conseguidos en condiciones naturales y enfocadas hacia la producción de especies de interés comercial.

## 2.- BREVE HISTORIA DE LA ACUICULTURA MARINA.

Desde antiguo se tienen datos que parecen confirmar la existencia de cultivos de especies, principalmente marinas. Dos milenios antes de Jesucristo ya se realizaban cultivos de ostras en la zona Indo-Pacífica (Mar del Japón). Del año 1400 a.C. data la primera referencia legislativa a los cultivadores de peces (Iversen, 1976). En China, desde el año 1000 a.C. se cultivan peces, y el año 475 a.C. se escribe el primer tratado de piscicultura, atribuido a Fan-Li (Milne, 1972).

Griegos y romanos también practicaron cultivos de ostras y carpas, de los que se tienen referencia de Aristóteles y Plinio. Esta acuicultura primitiva se desarrollaba capturando alevines o semillas del medio natural y dejándolos crecer en lagunas costeras, en las cuales se evitaba la salida de los individuos introducidos o la entrada de depredadores, mediante disposición de redes.

Ya en el siglo XIX, se empieza a investigar científicamente el cultivo de peces, crustáceos y moluscos y, aunque en un principio no se consigue reproducir en cautividad el ciclo biológico completo de especies marinas (hecho que sí se logra, de forma rápida, con peces de agua dulce como la carpa y trucha), se realizan los cultivos partiendo cada vez de estadios más primarios de larvas y huevos recogidos en el medio natural.

No obstante, es en el siglo XX cuando los descubrimientos en la biología de las especies permiten la realización, en cautividad, del ciclo biológico completo de diversas especies, como el langostino en Japón (Hudinaga, 1942). La adaptación del rotífero *Brachionus plicatilis* al medio marino (Ito, 1960) y la descripción de técnicas viables para su cultivo (para utilizarlo como primer alimento en larvas de peces), abre el camino a la larvicultura de diversas especies. Asimismo, los descubrimientos en materia de nutrición de especies marinas, permiten conocer los requerimientos nutricionales de los organismos cultivados, hecho que deriva en la producción de piensos compuestos cada vez más equilibrados y que abre las puertas al actual cultivo intensivo.

De esta forma se desarrolla la acuicultura marina moderna, basada en la producción integral de organismos de alto valor comercial y utilizando técnicas de cultivo intensivo cada vez más sofisticadas, en aras de lograr incrementos de productividad cada vez mayores, con menores costes de producción.

### 3.- EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN ACUÍCOLA.

La acuicultura, entendida como la producción de organismos acuáticos en condiciones controladas, es una actividad que hasta hace aproximadamente 50 años no pasaba de tener un carácter meramente anecdótico en todo el mundo. Actualmente, sin embargo, un 21% sobre el total de productos pesqueros procede de esta actividad (FAO, 1993) y la acuicultura está considerada como un sector en fuerte expansión, como puede apreciarse en los datos de Tabla I.

TABLA I.- Evolución de la producción pesquera y acuícola mundial. (Datos de producción expresados en millones de Tn).

	1975	1985	1993
Producción acuícola	6.0	12.2	23.0
Capturas	63.4	74.9	85.7
Total productos pesqueros	69.4	87.1	108.7
% acuicult. sobre Total prod. pesq.	8.7	14.0	21.2

Según un informe del Banco Mundial (1995) se espera que para el año 2010, la acuicultura proporcione aproximadamente un 40% de la demanda mundial de productos pesqueros.

Estos datos contrastan con las expectativas del sector pesquero, en el que la esquilmación de los caladeros tradicionales y la problemática generada por el uso indiscriminado de los caladeros ubicados en aguas internacionales, conducen a situaciones pesimistas, lo que se ve agravado por el hecho de que el total mundial de capturas esté cercano al techo de productividad de mares y océanos del planeta, cifrado en 100 millones de Tn.

En España, la producción del sector acuícola en 1993 fue de 120000 Tn (Tabla II). Esta cantidad sólo representa el 6.3% (muy por debajo del 21 de media mundial) de los cerca de 2 millones de Tn que constituye la demanda interna de producto pesqueros (Junta de Andalucía, 1994). En su vertiente empresarial, el sector acuícola en España lo componen alrededor de 100 Empresas de cierta entidad y un número muy superior de empresas familiares, con una facturación del orden de 25000 millones de pesetas al año.

TABLA II.- Producción de la acuicultura española en 1993 (Tn).

Mejillón	90481
Trucha	19750
Almeja	3581
Ostra	2710
Dorada	2014
Rodaballo	1583
Salmón	562
Tenca	400
Lubina	370
Anguila	175
Camarón	130
Vieira	110
Mugílidos	109
Langostino	55
Túnidos	19
Lenguado	12
Escupiña	5
Seriola	3
Total	122069

Estas cifras son bastante pequeñas si comparamos la situación española con la de otros países donde la acuicultura se ha desarrollado más. En Noruega, por ejemplo, donde la producción del sector acuícola representa más del 60% del total de productos pesqueros.

#### 4.- SISTEMAS DE CULTIVO DE ANIMALES ACUÁTICOS.

Los sistemas de cultivo pueden clasificarse sobre la base de, entre otros, los siguientes criterios: A) Fase de desarrollo del animal; B) Aporte de alimento y densidad de estabulación; C) Localización de la instalación; D) Especies cultivadas.

A) Por la fase de desarrollo del animal el cultivo puede dividirse en diferentes etapas, cuyos límites dependen de la especie cultivada y del método de cultivo elegido, por lo que no quedan completamente definidas (Coll, 1986). Cada etapa suele llevarse a cabo en instalaciones independientes, aunque en una misma instalación, en algunos casos, puede desarrollarse más de una etapa. Generalizando, puede aplicarse la siguiente clasificación de etapas o instalaciones:

1.- Criaderos o hatcheries: Son instalaciones que producen larvas y/o alevines (semillas en el caso de moluscos) con diferente grado de desarrollo. Estas larvas se producen a partir de puestas obtenidas de reproductores mantenidos en dicha instalación. A su vez los reproductores pueden estar o no sometidos a manipulación artificial para regular, inducir y/o sincronizar sus periodos de puesta. Las larvas son alimentadas, generalmente, con presas vivas (zooplancton) producidas en la misma instalación. También pueden existir sistemas auxiliares de producción de algas para alimento del zooplancton o de la mismas larvas. En el cultivo de moluscos bivalvos, la alimentación larvaria se realiza exclusivamente con algas.

2.- Nursery: En estas instalaciones se lleva a cabo el tránsito entre larva y alevín o entre alevín de pequeño tamaño y alevín preparado para la siembra o venta (dependiendo del estado de desarrollo alcanzado en la etapa anterior). En el caso de moluscos, la semilla producida en hatcheries (1 mm) se lleva hasta semilla apta para la siembra. Estos tránsitos implican, generalmente, el cambio de alimentación, de presas vivas a alimento inerte (en peces y crustáceos) o de fitoplancton producido artificialmente a fitoplancton de producción natural (en moluscos).

3.- Preengorde: Es la parte del cultivo en la que ocurre el paso de alevín a juvenil. En el caso de peces, el alevín suele pesar de 1 a 5 g, mientras que se puede hablar de juveniles desde los 5 a los 50 g. En algunos sistemas de cultivo se omite esta fase y el alevín pasa directamente a la fase de engorde. Pueden emplearse también alevines de captación natural para ser preengordados o engordados.

4.- Engorde: Es la fase del cultivo que tiene por objeto llevar a tamaño comercial los alevines, juveniles o semillas sembrados. El tamaño comercial depende fundamentalmente de la especie considerada aunque también influyen los hábitos locales de consumo.

En la siguiente Tabla III resumimos los tipos de recipientes empleados para las diferentes etapas de cultivo. Para una misma fase pueden emplearse diferentes tipos de recipientes, dependiendo también de la especie y del sistema de cultivo adoptado.

TABLA III.- Tipos de recipientes empleados para las diferentes fases de cultivo.

Fase	Tipo de recipiente	Especies
Criaderos	Tanques	Peces, crustáceos y moluscos
Nursery	Tanques	Peces, crustáceos y moluscos
Preengorde	Tanque	Peces

Engorde	Estanques o balsas	Peces, crustáceos y moluscos
	Bateas	Moluscos
	Tanques	Peces
	Estanques o balsas	Peces, crustáceos y moluscos
	Jaulas	Peces
	Bateas	Moluscos

B) Por el aporte de alimento y por la densidad de estabulación, los sistemas de cultivo pueden clasificarse básicamente en tres tipos diferentes (Coll, 1986).

1.- Cultivo extensivo: Es aquel sistema de cultivo en el cual no se aporta ningún tipo de alimento a los organismos cultivados. Estos se nutren exclusivamente del alimento producido de forma natural en los estanques o lagunas donde se cultivan. Puede incentivarse la producción natural de alimento mediante técnicas de fertilización. La densidad de estabulación en este tipo de cultivo es baja y no necesita renovación forzada de agua.

2.- Cultivo semiintensivo: Es aquel sistema de cultivo en el que la densidad de estabulación se aumenta ligeramente respecto al sistema anterior y la producción natural de alimento no alcanza para cubrir las necesidades de los organismos cultivados, complementándose ésta con una parte de alimento externo y, generalmente, inerte. La renovación de agua es, generalmente, forzada, pero las tasas de renovación no son elevadas.

3.- Cultivo intensivo: Es aquel sistema de cultivo en el que la densidad de cultivo es elevada y por ello el sustento de los individuos cultivados se basa fundamentalmente en la alimentación externa. La renovación de agua es siempre forzada, con tasas proporcionales a la densidad de estabulación. En este tipo de cultivos puede emplearse algún sistema de sobreoxigenación del agua. En la Tabla IV puede verse un resumen de esta clasificación.

TABLA IV.- Tipos de cultivo en función de la alimentación y de la densidad de estabulación.

Tipo cultivo	Alimentación	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Porcentaje renovación (% diario)	Aplicable a:	Especies
Extensivo	Natural	<0.3	Mareal	Preengorde	Peces
				Engorde	Crustáceos. Moluscos <sup>1</sup>
Semiintensivo	Natural	<5	<100 forza.	Nursery	Peces
	Externa			Preengorde	Crustáceos.
Intensivo	Externa	>5	Proporcional a densidad	Engorde	Peces
				Criadero <sup>2</sup>	

(>100)	Nursery	Crustá.
	Preengorde	
	Engorde	

<sup>1</sup> Los moluscos pueden cultivarse a densidades mayores si las tasas de renovación son elevadas y el agua contiene una cantidad suficiente fitoplancton.

<sup>2</sup> La densidad de estabulación en criaderos es muy inferior a la reseñada para cultivos intensivos. Se incluye dentro de grupo porque todo el alimento es externo.

---

C) Según la localización de la instalación existen dos tipos fundamentales de sistemas de cultivo: los cultivos en tierra y los cultivos en jaulas (off shore), siendo esta distinción aplicable, normalmente, a las fases de preengorde y engorde, que para algunas especies de peces pelágicos, su cultivo puede realizarse ventajosamente en jaulas situadas en el mar. Las fases de criadero y nursery se realiza, casi exclusivamente, en instalaciones terrestres.

D) En cuanto a las especies cultivadas, puede hablarse de monocultivo cuando dentro de un recipiente sólo existe una única especie, y de policultivo, cuando se produce la cohabitación de más de una especie.

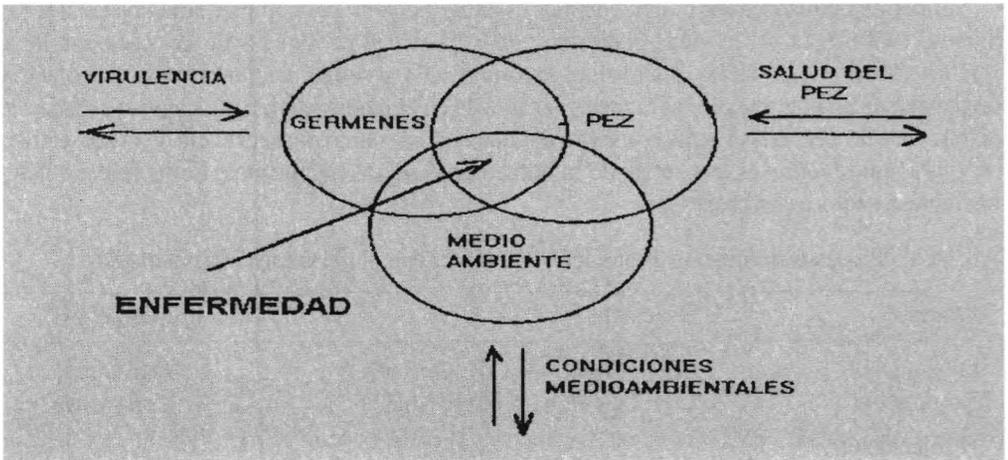
## 5.- EL AGUA COMO MEDIO DE CULTIVO.

La utilización del medio hídrico como base para el cultivo constituye un importante condicionamiento, tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo, ya que la calidad y disponibilidad del agua son las que nos van a determinar tanto las especies cultivables en un lugar determinado, como el sistema de cultivo idóneo para ese lugar y esas especies

Desde el punto de vista de calidad de las aguas marinas para su utilización como medio de cultivo, debemos considerar una serie de parámetros que nos van a definir su aplicabilidad para acuicultura, así como su interrelación con los organismos cultivados (Huguenin and Colt, 1989). Tales son ciertos parámetros físicos (temperatura, turbidez, materias en suspensión, pH), químicos (salinidad, composición iónica, nutrientes, gases disueltos, contenido en materia orgánica, contaminantes, etc.) y biológicos (bacterias, algas, etc.).

Tanto el rango de variación de estos parámetros, así como la interrelación de unos con otros, influyen en el mantenimiento de la homeostasis, definida como el equilibrio fisiológico establecido entre los seres vivos y el medio en que viven. La ruptura de este equilibrio puede producir cambios en las funciones vitales de estos organismos (crecimiento, reproducción, etc.), enfermedades o, incluso, la muerte de los mismos.

Un modelo muy claro de estas interacciones aparece en el siguiente esquema (Sniezko, 1957):



A continuación se procederá a comentar más detalladamente la influencia de los parámetros anteriormente enumerados, sobre los animales de cultivo así como los rangos de variación tolerados por las especies más comunmente utilizadas en la acuicultura mediterránea.

#### Parámetros físicos.-

a) Temperatura.- La temperatura es un parámetro de vital importancia, ya que cada especie tiene un rango de temperatura definido, fuera del cual la supervivencia es ínfima. A temperaturas superiores a la óptima, la tasa metabólica se ve incrementada paulatinamente, pudiéndose llegar a niveles de actividad metabólica insostenibles para los animales. Cuando la temperatura disminuye de ese óptimo, la tasa metabólica sigue el mismo camino descendente, hasta que el animal muere si la temperatura desciende excesivamente. También al disminuir la tasa metabólica, se produce un descenso en la ingestión de alimento, ralentizándose el crecimiento.

b) Materia en suspensión y turbidez.- El efecto de los sólidos en suspensión sobre los ecosistemas marinos pueden ser muy graves ya que causan turbidez en el agua, reduciendo su transparencia con la consiguiente disminución de la penetración de la luz (reducción en la zona fótica). Esta reducción de la zona fótica redundará en una disminución de la productividad primaria que se transmite a través de toda la cadena trófica. Los sólidos en suspensión pueden ser de naturaleza orgánica, inorgánica o mixtos (Barg, 1992).

Normalmente los sólidos en suspensión son de naturaleza mixta, por lo que contienen cantidades importantes de materia orgánica, los cuales producirán los efectos negativos que se discutirán posteriormente. Aparte de éstos, como efectos directos causados por aumentos en la concentración de sólidos en suspensión sobre las poblaciones de peces, pueden citarse los siguientes:

- Daño branquial que redundará en dificultades respiratorias.
- Reducción en la resistencia a enfermedades.
- Reducción del alimento disponible.

Por otra parte, cuando estas partículas sólidas decantan en los estanques de cultivo, se termina produciendo un fondo reducido y anóxico que perjudica gravemente a las especies bentónicas (lenguado, langostino, almejas, etc.) y a las planctónicas, debido a su extraordinario consumo de oxígeno y desprendimiento de gases tóxicos.

c) pH.- Como sabemos, el agua de mar estándar tiene un pH comprendido entre 8.0 y 8.3 (Harvey, 1969). Esta pH le viene conferido por la basicidad de algunas de las sales que lleva disueltas (Morel *et al*, 1976). Asimismo, incorpora dos sistemas tamponadores (carbónico y bórico) que resultan esenciales para mantener la vida en el medio marino, ya que son capaces de contrarrestar las pequeñas fluctuaciones de pH que ocurren como consecuencia de procesos físicos y biológicos comunes, conservando la homeostasis de los organismos. En la Tabla V veremos representados estos procesos.

TABLA V.- Procesos químicos y biológicos que modifican el pH de sistemas acuícolas.

Proceso	Reacción	Efecto sobre el pH
Fotosíntesis	$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$	Incremento
Respiración	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Descenso
Fermentación		
del metano	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 3\text{CH}_4 + 6\text{CO}_2$	Descenso
Nitrificación	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	Descenso
Desnitrificación	$5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 24\text{NO}_3^- + 24\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow 30\text{CO}_2 + 12\text{N}_2 + 42\text{H}_2\text{O}$	Incremento
Oxidación del sulfuro	$\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	Descenso
Reducción del sulfato	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{HS}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	Incremento

El pH es también una medida importante en acuicultura porque condiciona los equilibrios de disociación de muchas especies químicas, lo que a su vez, en algunos casos, determina su mayor o menor toxicidad para los organismos cultivados (amonios, cianuros, etc.) (Jabata, 1962).

#### Parámetros químicos.-

a) Salinidad.- Normalmente las especies cultivadas son eurihalinas (especialmente los teleósteos), lo que quiere decir que soportan una amplia gama de salinidades ambientales gracias a la actividad de sus órganos osmorreguladores. No obstante, cada una de las especies tiene exigencias más o menos estrictas frente a la salinidad y, debido a que las modificaciones fisiológicas que tienen lugar al cambiar la salinidad ambiental implican a gran número de órganos y sistemas hormonales, la capacidad de adaptación frente a los cambios de salinidad, es lenta y limitada (Chervinsky, 1984).

b) Nutrientes.- Se definen como aquellas sustancias empleadas directamente por las algas y plantas acuáticas para su crecimiento y desarrollo. El aporte de nutrientes a un sistema de cultivo debe estar perfectamente controlado. Un exceso de ellos da lugar a una excesiva productividad primaria (Teal and Valiella, 1978), fenómeno que se conoce como eutrofización y al que, igual que a los nutrientes en general, se ha hecho referencia en otros Temas de este Texto.

Los nutrientes se clasifican en dos grupos: nitrogenados y fosforados. Estos se incorporan a la materia viva en diferente proporción atómica: 16N/1P. Por ello puede limitarse la eutrofización de un sistema de cultivo limitando el aporte de uno sólo de estos nutrientes:

Si  $N/P > 16$ , el factor limitante será el fósforo.

Si  $N/P < 16$ , el factor limitante será el nitrógeno.

1.- Los nutrientes nitrogenados en un sistema acuícola proceden fundamentalmente de tres diferentes fuentes (Shilo and Rimon, 1982): Descomposición de materia orgánica (proteínas), excreta animal y contaminación por fertilizantes agrícolas.

Pueden clasificarse, dependiendo de su naturaleza, en inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos son más importantes porque pueden asimilarse más fácilmente y pueden estar bajo tres formas principales interconvertibles entre sí mediante reacciones de oxidación/reducción: amoníaco, nitrito y nitrato.

I) El amoníaco es el principal producto de excreción de los teleósteos, ya que constituye el más importante producto final del metabolismo proteico (Foster and Goldstein, 1969). En disolución acuosa puede encontrarse bajo dos formas en equilibrio: ion amonio ( $NH_4^+$ ) y amoníaco no disociado ( $NH_3$ ). El sentido del desplazamiento de este equilibrio depende principalmente de dos variables: el pH y la temperatura. También influye la salinidad del agua. La temperatura y la elevación del pH favorecen la especie amoníaco, mientras que el aumento de salinidad favorece la formación de ion amonio.

La forma no disociada ( $NH_3$ ) es la más tóxica, situándose su umbral de toxicidad para la fauna acuática en general, en 0.2 ppm. Unos niveles subletales de amoníaco pueden causar la siguiente sintomatología (Haywood, 1983):

- Cambios histopatológicos en el epitelio branquial que conducen primeramente a hiperplasia y posteriormente a necrosis.
- Lesiones hepáticas que conducen a necrosis parenquimatosas en dicho órgano.
- Hiperexcitabilidad.
- Disminución en el número de células sanguíneas.

II) El nitrito es un intermediario metabólico dentro del ciclo de oxidación-reducción del nitrógeno, pudiendo ser originado por oxidación del amoníaco o por reducción del nitrato. Estas reacciones redox son llevadas a cabo por las bacterias del medio acuático.

El nitrito es una especie que puede llegar a ser tóxica, ya que se combina con la hemoglobina sanguínea produciendo metahemoglobina, que es incapaz de transportar oxígeno (Scarano *et al*, 1984). El umbral de toxicidad para la fauna acuática puede situarse en una concentración de 1 ppm Tomasso *et al*, 1979).

III) El nitrato es la especie nitrogenada que presenta un estado de oxidación más elevado. No presenta toxicidad, salvo a niveles muy elevados. En acuicultura sólo se utiliza como nutriente para el cultivo de fitoplancton y, significa, además, factor de riesgo de eutrofización. No obstante, es un parámetro a tener en cuenta, puesto que se transforma fácilmente en nitrito.

2.- Los nutrientes que contienen fósforo pueden encontrarse en los ecosistemas marinos bajo tres diferentes formas, con distinta procedencia (Vollenweider, 1976): ortofosfatos (que pueden proceder de fuentes naturales o antropogénicas), polifosfatos (que proceden fundamentalmente de los detergentes) y fósforo orgánico (que tiene en general procedencia detrítica).

Estos compuestos no son considerados como sustancias tóxicas (salvo el P elemental) aunque, como sabemos, pueden originar eutrofización, dependiendo de su concentración y de la relación N/P.

Los piensos, compuestos empleados en alimentación de especies acuícolas suelen contener importantes cantidades de fósforo, por lo que al considerar este tipo de nutriente como originador de eutrofización, se tenderá a limitar el contenido de este elemento (Pettersson, 1988). La restricción en proteínas es más difícil de realizar.

c) Gases disueltos.- Todos los gases atmosféricos se encuentran más o menos presentes en el agua del mar. De ellos el más importante en acuicultura es el oxígeno.

La inmensa mayoría de los organismos acuáticos necesitan oxígeno para ejercer su actividad metabólica y producir energía (Seland and Berg, 1993). La cantidad de oxígeno necesaria depende de muchos factores, entre ellos la temperatura, actividad, intensidad de movimientos, cantidad de alimento ingerido, etc.

El agua contiene mucho menos oxígeno que el aire (0.7% frente a 21%). Por ello las especies acuáticas tienen que respirar un volumen de agua, de 20 a 30 veces, superior al volumen de aire necesario en la respiración de especies terrestres, para obtener la misma cantidad de oxígeno. La salinidad del agua influye negativamente sobre la solubilidad del oxígeno, por lo que el agua de mar contendrá, en las mismas condiciones, menos oxígeno que el agua dulce. Unos niveles bajos de oxígeno disuelto (por debajo del 60% de saturación se considera un nivel subletal) afectan gravemente a los peces y a otras especies de cultivo, causando, entre otros, los siguientes efectos (Westers, 1989):

- Reducciones importantes en las tasas de crecimiento.
- Incremento en los índices de conversión.
- Alteraciones en el comportamiento.
- Mayor susceptibilidad a padecer enfermedades.
- Disminución en la supervivencia.
- Aumento de la toxicidad de determinados metabolitos.

También un exceso de gases disueltos (elevada presión total de gases) puede ser perjudicial. Una exposición prolongada de los peces a presiones totales altas puede producir la llamada enfermedad de la burbuja, que puede aparecer en forma embólica o en forma exantematoso (Gray *et al*, 1985).

Además de todo lo anterior, en un sistema acuático, la concentración de oxígeno disuelto determina la vía degradativa de la materia orgánica. En condiciones de exceso de oxígeno, la degradación transcurrirá por la vía aerobia mientras que en condiciones de falta de él, la degradación de la materia orgánica provocará la aparición de condiciones sépticas en el sistema, lo que lleva consigo la producción de diferentes tóxicos. En la Tabla VI pueden verse los productos de degradación generados.

d) Materia orgánica.- La materia orgánica influye negativamente sobre la vida de los peces al causar, entre otros efectos, una depleción, directamente proporcional a su concentración, del oxígeno disuelto en el medio. Por ello las aguas residuales y las depuradas poseen contenidos de oxígeno disuelto prácticamente nulos. Si se encuentran cantidades superiores a la capacidad de

autodepuración del medio receptor, la materia orgánica se acumula produciendo efectos perniciosos: coloración, disminución de la transparencia, sedimentación y putrefacción de fondos, con graves daños a los ecosistemas y a la utilización acuícola de las aguas (Smaal, 1991).

TABLA VI.- Productos de reacciones aerobias y anaerobias.

Condiciones aerobias	Condiciones anaerobias
$C \rightarrow CO_2$	$C \rightarrow CH_4$
$N \rightarrow NH_3 + HNO_3$	$N \rightarrow NH_3 + \text{aminas}$
$S \rightarrow H_2SO_4$	$S \rightarrow H_2S$
$P \rightarrow H_3PO_4$	$P \rightarrow PH_3 + \text{otros compuestos}$

Existen dos clases de métodos para la determinación del contenido en materia orgánica: los que se basan en la medida del oxígeno consumido (DBO y DQO) y los que se basan en la medida del anhídrido carbónico producido (COT).

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) mide el oxígeno consumido por bacterias y otros microorganismos para degradar la materia orgánica presente y convertirla en materia orgánica relativamente estable.

La demanda química de oxígeno (DQO) mide el oxígeno consumido por un proceso de oxidación química realizado en condiciones definidas, en el que se produce la degradación total de la materia orgánica.

El carbono orgánico total (COT) mide la cantidad de  $CO_2$  producido por oxidación catalítica de la materia orgánica.

Con agua de mar y, por tanto, en acuicultura marina se usan dos de estos parámetros, la DBO (5 días) y el COT, como representativos del contenido en materia orgánica. La DQO no puede utilizarse, ya que la salinidad del agua altera la medición de este parámetro.

e) Contaminantes.- Aunque en otro Tema de este Texto se hace referencia a los contaminantes del medio marino en general, diremos aquí que los principales contaminantes a tener en cuenta en acuicultura son los siguientes (Huguenin and Colt, 1989): Grasas y aceites, detergentes, fenoles, pesticidas y metales pesados.

1.- Las grasas y aceites ejercen toxicidad directa sobre la fauna acuática y además impiden el intercambio gaseoso en la interfase aire-agua (Mironov, 1970).

2.- La toxicidad de los detergentes depende del agente tensioactivo que incorporen (Bellan, 1972). Producen espumas y, al igual que grasas y aceites, impiden el intercambio gaseoso en la interfase, por lo que pueden causar peligrosas bajadas en los niveles de oxígeno disuelto.

3.- Los fenoles proceden casi exclusivamente de vertidos industriales (industria petroquímica y de la madera). Son tóxicos para la vida acuática a muy bajos niveles (ppb) (European Inland Fisheries Advisory Commission, 1973). Su toxicidad se incrementa con unos bajos niveles de oxígeno disuelto, con la salinidad y con la temperatura. Dan un sabor desagradable a los pescados y mariscos (Schulze, 1961).

4.- Existen más de 300 especies de pesticidas en 10000 fórmulas distintas. Pueden alcanzar a los sistemas acuícolas por diversos medios: aplicación directa, pulverización aérea, arrastre atmosférico por lluvia, y por escorrentía o percolación de tierras agrícolas.

Se dividen en cuatro grupos fundamentales con características diferenciadas y distinto nivel de toxicidad (Murty, 1986):

- Organoclorados (DDT, clordane): resistentes a la degradación, bioacumulables, toxicidad en rangos de ppb, mutagénicos y carcinogénicos.
- Clorfenoxiácidos (herbicidas, 2,4 d y 2,4,5 tp): menos tóxicos y solubles.
- Organofosforados (malathion, parathion, guthion): con el mismo rango de toxicidad que los organoclorados (ppb), carcinogénicos y biodegradables.
- Carbamatos (carbaryl, propoxur): plaguicidas de amplio espectro que se emplean como insecticidas, fungicidas y molusquicidas. Tóxicos en rango de ppm, no son prácticamente bioacumulables y tienen degradación rápida.

f) Metales pesados.- Los que más destacan como contaminantes en acuicultura por sus características tóxicas (La Roche, 1972), son los siguientes: plomo, mercurio, cobre, cinc, níquel, hierro, cadmio, manganeso y cromo.

Este tipo de contaminantes ejercen su toxicidad en organismos acuáticos interfiriendo habitualmente en las funciones osmorreguladoras de dichos organismos, y su toxicidad está vinculada al pH del medio.

Sus principales características contaminantes son: 1) nula biodegradabilidad; 2) posible conversión en especies más tóxicas (metilmercurio); 3) bioacumulación en seres vivos; y 4) amplificación en las cadenas tróficas.

#### Parámetros biológicos.-

a) Bacterias.- La flora bacteriana del agua es variable, como la del medio terrestre. Aparte de las bacterias autóctonas del agua, existen otras procedentes de otros biotopos, que pueden permanecer en el medio acuático un tiempo más o menos limitado, o crecer en él sin problemas.

Las bacterias autóctonas del agua se caracterizan por utilizar concentraciones muy bajas de nutrientes y por vivir libremente en el agua o sobre sustratos sólidos (detritus o algas) (Sieburth, 1979).

Los principales factores que influyen en la descomposición de la flora bacteriana de un ecosistema acuático son: concentración salina, temperatura, materia orgánica, turbidez y las fuentes de contaminación particulares. En aguas marinas la microflora bacteriana tiene las siguientes características:

- Presencia notable de especies autóctonas.
- Predominio de especies gram-negativas, halófilas moderadas, móviles y anaerobias facultativas.
- Especies de crecimiento lento, y acusado pleomorfismo.
- Temperatura óptima de crecimiento en 20°C. Algunas especies pueden crecer de 4 a 8°C.

Los primeros informes de enfermedades de peces causadas presumiblemente por bacterias, datan de 1890 (Emmerich and Weibel, 1890), y se referían a la forunculosis de truchas, causada por *Aeromonas salmonicida*, así como la peste roja de las anguilas originada por *Vibrio anguillarum*

(Canestrini, 1893). Desde entonces hasta nuestros días han sido estudiadas numerosas enfermedades de peces, tanto de agua dulce como marina, que tienen un origen o causalidad bacteriana.

Las infecciones bacterianas suelen conducir a graves pérdidas en los cultivos de especies marinas, ya que estos patógenos se multiplican y transmiten con enorme facilidad y velocidad, sobre todo con altas densidades de estabulación (Möller and Anders, 1983).

En general, una inmensa mayoría de las bacterias patógenas marinas pertenecen al grupo de los Gram-negativos, y actúan fundamentalmente como patógenos ocasionales, lo que implica que las mortandades causadas por infecciones bacterianas suelen ir asociadas con condiciones medioambientales adversas o con el estresamiento previo de los animales, por un manejo excesivo o inadecuado. Es decir, estas bacterias como en general todo tipo de parásitos, aumentan su poder patogénico cuando los peces se encuentran en un estado de inmunodepresión originado por debilidad o estrés. Otras bacterias en cambio pueden actuar como patógenos obligatorios o primarios. A este respecto debe tenerse en cuenta la distinción entre infección y enfermedad. Muchos organismos son hospedadores constantes de agentes infecciosos, pero no desarrollan ni manifiestan una enfermedad. La enfermedad resulta del desequilibrio interactivo entre los factores de virulencia del agente patógeno y los mecanismos de defensa del hospedador que, a su vez, están influenciados por su condición fisiológica y por distintos factores ambientales (Kinne, 1980).

b) Algas.- Aparte de su valor como organismos cultivables y como alimento de larvas de otras especies (con estos fines se cultivan más de 40 tipos), algunas algas producen sustancias tóxicas, tanto para los peces como para el hombre (mareas rojas causadas por algunas especies de dinoflagelados) (Roberts *et al*, 1983). Además de las algas ictiotóxicas, una concentración elevada de algas puede producir depleción en los niveles de oxígeno disuelto en la oscuridad o una reducción importante en la zona fótica.

## **6.- IMPLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LA ACUICULTURA.**

En general, toda actividad que implique una explotación de recursos naturales supone una modificación de los ciclos naturales, de la estructura natural de las comunidades y del medio ambiente entendido de forma global. Siempre que un sistema natural se transforma en un sistema de cultivo, se producen múltiples cambios y modificaciones, tanto en el propio sistema, como en otros cercanos. Algunos de estos cambios son transitorios y otros permanentes. Hay efectos beneficiosos y, por ejemplo, la transformación de salinas abandonadas en parques de cultivo, ha redundado en beneficio de índole ecológica, tanto en cuanto a la conservación del entorno natural, como también favoreciendo la proliferación de aves migratorias, mientras que otros cambios pueden tener consecuencias medioambientales desfavorables (Vidaurreta, 1994).

Para una instalación de acuicultura marina con estanques de tierra, pueden definirse los siguientes principales vectores de impacto, resumiendo sus respectivas acciones (Xunta de Galicia, 1991):

1.- Transformación de terrenos:

- Movimientos de tierra, excavaciones y construcciones (generación de polvo, arrastres de sólidos en suspensión y alteraciones en la vegetación terrestre).
- Tránsito y movimiento de maquinaria (ruido y alteraciones en el tráfico).
- Almacenamiento de materiales y maquinaria (alteraciones en el paisaje).

- 2.- Actividad acuícola: Usos del suelo, hábitat de la avifauna y socioeconomía de la zona.
- 3.- Vertido del efluente: Aumento de sólidos en suspensión, aumento de la DBO, aumento en las concentraciones de nitrógeno y fósforo y presencia puntual de quimioterápicos.
- 4.- Infraestructura e instalaciones auxiliares: Efectos negativos sobre el paisaje.

## 7.- LA ACUICULTURA MARINA EN LA PROVINCIA DE CÁDIZ.

Andalucía, junto con Galicia, son las dos comunidades autónomas españolas con un grado de desarrollo mayor de la acuicultura y, más concretamente, de la acuicultura marina.

La Comunidad Andaluza posee una fuerte interrelación con la mar a través de los cerca de 860 km de franja costera repartidos entre el Atlántico y el Mediterráneo. Su plataforma continental, marismas y estuarios, son medios con una alta productividad biológica, constituyendo desde hace milenios, una importante fuente de recursos pesqueros (Alba, 1987).

Se partió del aprovechamiento tradicional con fines acuícolas de lagunas litorales y de salinas, que se limitaba a retener los ejemplares que penetraban de forma natural en los esteros, como complemento de la actividad salinera (Diputación Provincial de Cádiz, 1981). Puede decirse que el desarrollo de la acuicultura marina comienza en Andalucía, y más concretamente en la provincia de Cádiz, a finales de los años sesenta, propiciado por la crisis en la actividad salinera, con la puesta en marcha de pequeños proyectos experimentales. Este desarrollo tiene su apogeo durante la última década, en la que construyen importantes criaderos y granjas acuícolas, sobre todo en la región suratlántica, produciéndose notables mejoras en las técnicas de cultivo a escala industrial, que permiten, ya en la década de los 90, iniciar los cultivos intensivos de dorada y sentar las bases experimentales para el cultivo de otras especies.

La actividad acuícola andaluza está basada principalmente en el cultivo de peces, que con distintos grados de intensificación, ocupan el 90% de la superficie explotada. Entre los logros más significativos se encuentran los conseguidos en el cultivo de dorada, tanto en estanques de tierra (zonas de antiguas salinas reconvertidas y terrenos de marisma), como en sistemas de jaulas flotantes en el mar (fundamentalmente en la costa mediterránea). Concretamente la positiva evolución de las cifras de producción de esta especie en los últimos años, ha llevado a la dorada a constituirse en el producto líder de la acuicultura andaluza, con más del 80% de la facturación total del sector y representando más del 50% de la producción total de España (Junta de Andalucía, 1993).

## BIBLIOGRAFÍA.-

- Alba, F.J. (1987). La evolución de la acuicultura marina en Andalucía. Conferencia europea sobre consecuencias de los desarrollos tecnológicos en acuicultura.
- Barg, U.G. (1992). Guidelines for the promotion of environmental management of coastal aquaculture. FAO Fisheries Technical Paper, nº 328. pp.122
- Bellan, G. (1972). The sublethal effects of a detergent on the reproduction development and settlement of polychaetus annelid *Capitella capitata*. Marine Biol., 14: 183.
- Canestrini, G. (1993). La malattia dominante della anguile. Atti. Ist Veneto Sci.ser., 7(4): 809.

- Coll Morales, J. (1986). *Acuicultura marina animal* (2ª Ed.). Mundi Prensa. Madrid.
- Chervinski, J. (1984). Salinity tolerance of young gilthead sea bream *Sparus aurata*. *Bamidgeh*, 34(6): 121.
- Diputación Provincial de Cádiz (1981). La acuicultura como alternativa a la explotación salinera. En "Aprovechamientos marinos en terrenos inundables de la Bahía de Cádiz". Cádiz.
- Emmerich, R. and E. Weibel (1980). Oben eine durch Bakterien verursachte infektiions-krankheit de Forellen. *AllFischZtg*, 15: 73 y 85.
- European Inland Fisheries Adviroary Commission (1973). Water quality criteria for european freshwater fish. Report on mono- hydric phenols and inland fisheries. *Water Res.*, 7: 929.
- FAO (1993). *Service des Ressources Marines*. FAO Publ.
- Foster, R.P. and I. Goldstein (1969). Formation of excretory products. *Fish physiology*. Academic Press. N.Y.
- Gray, R.H. *et al* (1985). Comparative tolerance to gas supersaturated water of two marine fishes. *Aquaculture*, 48: 83.
- Harvey, H.W. (1969). *The chemistry and fertility of sea waters*. (2nd ed.). University Press. Cambridge.
- Haywood, G.P. (1983). Ammonia toxicity in teleost fishes. *Ca. Tech.Rep.Fish.Aquat.Sci.*, 1177.
- Hudinaga, (1942). Reproduction, development and rearing of *Penaeus japonicus*. *Jap.J.Zool.*, 10: 305.
- Huguenin, J.E. and J. Colt (1989). Design and operating guide for aquaculture seawater systems. *Dev.Aquacult.Fish.Sci.*, 20:1- 264.
- Ito, T. (1960). On the culture of mixohaline rotifer *Brachionius plicatillis*. Muller in sea water. *Rep.Fac.Fish. Pref.Uni.Mie.*, 3(3): 708.
- Iversen, E.S. (1976). *Farming the edge of the sea*. Fishing News (Books) Lid. Ed.Farman.
- Junta de Andalucía (1993). *Acuicultura marina en Andalucía*. Consejería de Agricultura y Pesca. Sevilla
- Junta de Andalucía (1994). *Informe anual sobre sistemas acuícolas en las marismas marítimas*. Dirección Gral.Agricultura y Pesca. Sevilla.
- Kinne, O. (1980). *Diseases of marine animals*. Vol. 1. General aspects. Wiley. Chichester, UK.
- La Roche G. (1972). Biological effects of short-term exposure to hazardous materials. Control of hazardous materials spills. *Unv.of Huston*. USA.
- Milne, P.H. (1972). *Fish and shellfish farming in coastal waters*. Fishing News Ltd.Ed. London.
- Mironov, O.G. (1970). The effect of oil pollution on flora and fauna of the Black Sea. *Proceedings FAO Conference on Marine Pollution and its effects on living resources and fish*. FAO. Roma.
- Moller, H. and K. Anders (1983). Bacteria. In "Diseases of parasites of marine fishes. Verlag Möller. Kiel".
- Morel, R. *et al* (1976). Theory of incineration intensities, buffer capacities and pH stability in aqueous systems. *Mar.Chemistry*, 4: 1.

- Murty, A.S. (1986). Toxicity of pesticides to fish. CRC Press. Boca Raton. Florida USA.
- Orta, M.M. (1994). Estudio de la microbiota autóctona en piscifactorías dedicadas al cultivo de dorada (“*Sparus aurata*”), con especial atención al patógeno oportunista *Vibrio alginolyticus*. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.
- Peterson, K. (1988). The movility of phosphorous in feed fish and fecals. Veh.Internat. Verein Limnol., 23: 200.
- Pitkowick, R.M. and D.R. Kester (1971). The physical chemistry of sea water. Ann.Rev.Ocean.Mar.Biol., Harper and Row. N.Y.
- Roberts, R.J. *et al* (1983). Mortalities of salmo salar exposed to *Gyrodinium aureolum*. J.Mar.Biol.Ass.U.K., 63: 741.
- Rodier, J. (1981). Análisis de las aguas. Ed.Omega. Barcelona.
- Scarano, G. *et al* (1984). Hematological responses of sea bass to sublethal nitrite exposures. Trans.Am.Fish.Soc., 113: 360.
- Schulze, E. (1961). The influence of phenol-containing effluents on the taste of fish. Int.Res.Ges.Hirobiol., 46: 84.
- Seland, A. and A. Berg (1993). Sub-acute effects of oxigen drops in landbased fish farming. Fish.Farm.Tecnol., 1: 375.
- Shilo, M. and A. Rimon (1982). Factors which effect the intensification of fish breeding in Israel. Bamigdeh, 34(3): 101.
- Sieburth, J.M. (1979). Seamicrobes. Oxford University Press. N.Y.
- Smaal, A.C. (1991). The ecology and cultivation of mussels new advances. Aquaculture, 94: 245.
- Snieszko, S.F. (1957). Natural fish disease and susceptibility to infections. Progve Fish Culture, 20: 133.
- Tabata, K. (1962). Toxicity of ammonia to aquatic animals with reference to the effect of pH and carbon dioxide. Bul. Tokai Reg.Fish.Lab., 34: 67.
- Teal, J.M. and J. Valliela (1978). Nitrogen budget of a coastal marine ecosystem. Rapp.P.V.Explor.Mar., 173: 101.
- Tomasso, J.R. *et al* (1997). Chloride inhibition nitrite-induced methemoglobinemia in channel cattfish. J.Fish.Res.Board Can. 36: 1141.
- Vidaurreta, A. (1994). E.I.A. de la transformación de la salina de San Jaime y San Carlos en un parque de cultivos marinos. Proyecto de Diplomatura en Ingeniería y Gestión Medioambiental. ETSII. Sevilla.
- Vollenweider, R.A. (1976). Advances in defining critical loading levels for phosphorous in lake eutrophication. Men. 1st Ital. Idrobiol., 33: 53.
- Westers, H. (1989). The role and application of pure oxigen in intensive fish culture. FISH AND wildlife Service. Denver.
- Xunta de Galicia (1991). Guia metodológica para la elaboración de estudios de impacto ambiental: Cultivos marinos. Consejería de Ordenación del Territorio y Obras Públicas. Dirección General de Calidad Ambiental y Urbanismo.

## **ÍNDICE TEMÁTICO**



## ÍNDICE TEMÁTICO

- Abundancia de los elementos, 16
- Acuícola. Producción, 254
- Acuícolas. Parámetros biológicos, 264
- Acuícolas. Parámetros químicos en sistemas, 260
- Acuícolas. Materia orgánica en sistemas, 262
- Acuícolas. pH en sistemas, 260
- Acuicultura, 253
- Acuicultura en Cádiz, 266
- Agua fluvial. Concentraciones en, 112
- Agua como medio de cultivo, 258
- Aguas residuales urbanas, 235
- Alcalinidad, 62
- Algas marinas, 182
- Ambientales. Implicaciones acuícolas, 265
- Anhídrido carbónico. Presencia de, 56
- Arenas, 134
- Asociación de iones, 29
- Astenósfera, 132
- Atmósfera. Composición de la, 86
- Azufre. Sistema del, 75
- Azufre. Sistemas redox del, 79
  
- Barita marina, 115
- Bioacumulación, 204
- Biogeoquímica marina, 104

Biogeoquímicos. Ciclos, 99  
Biorremediación, 232  
Biota marino, 153  
Borato. Sistema del, 59  
Bromo. Producción de, 164

Calcáreos. Depósitos, 134  
Carbonato cálcico, 58  
Carbonato. Sistema del, 56  
Carbónico disuelto, 93  
Carbono. Cantidad de, 147  
Carbono. Flujos del, 93  
Carbono. Sistema del, 77  
Carbono. Sistema redox del, 77  
Carbono. Transferencia de, 145  
Células de convección, 132  
Ceolitas, 116  
Ciclos biogeoquímicos, 99  
Ciclos glaciares, 122  
Ciclo hidrológico, 106  
Circulación de masas de agua, 94  
Cloro. Producción de, 165  
Clorinidad, 38  
Cobalto. Minerales ricos en, 133  
Coeficientes de actividad, 27  
Coeficientes de difusión en el mar, 88  
Complejación de elementos traza, 30  
Complejos, 26  
Composición del agua del mar, 15  
Composición del mar en iones mayoritarios, 100  
Conductividad, 45  
Concentración de aguas marinas, 110  
Concentración en la columna de agua, 21  
Cobalto. Minerales ricos en, 133

Constantes de equilibrio. Factores que afecta a, 66  
Contaminación de aguas residuales, 206, 194  
Contaminación por hidrocarburos, 222  
Contaminación por metales pesados, 197, 204  
Contaminación radiactiva, 241  
Contaminantes. Procedencia y tipos de, 193

Densidad, 45  
Diagrama E/pH, 69  
Diagrama logarítmico pE/pH, 81  
Diagrama logarítmico de sistemas orgánicos del C, 78  
Diagramas logarítmicos, 55  
Diagramas logarítmicos redox, 72  
Dorsales oceánicas, 123

Elementos escasos, 177  
Elementos químicos. Perfiles de, 102  
Entalpías de hidratación, 23  
Equilibrios químicos, 53  
Esferas de coordinación, 22  
Especiación, 29  
Especies disueltas y particuladas, 20  
Especies metálicas en aguas naturales, 212  
Estructura molecular del agua, 36  
Estructura molecular del hielo, 37  
Eutrofización, 238

Ferromangánésicos, Nódulos, 135  
Ferroso/férrico. Sistema, 75  
Filipsita. Composición media de la, 118  
Fisiográficas. Provincias, 128  
Fluoruro. Sistema del, 64  
Fosfato. Sistema del, 63  
Fosfatos. Concentraciones de, 106

Fosforitas, 135  
Fotosíntesis, 151  
Fuentes termales, 123  
Fuerza iónica, 54

Gases. Solubilidad de los, 87  
Gases disueltos, 85  
Gases no reactivos, 89  
Gravas, 134

Gravedad específica, 42

Halógenos. Producción de, 164  
Hidrocarburos. Contaminación por, 222  
Hidrólisis de iones, 24  
Hierro. Oxidos de, 118  
Hierro. Sistema redox del, 80  
Hierro en sedimentos, 120

Índice de refracción, 43  
Interacciones de especies disueltas, 21  
Intercambio entre mar y atmósfera, 87

Knudsen. Método de, 40

Ligandos metálicos, 202

Magnesio. Producción de, 173  
Manganeso. Minerales de, 135  
Manganeso. Sistemas redox, 81  
Mareas negras, 224  
Mareas rojas, 243  
Masas de agua. Circulación, 94  
Materia orgánica, 144  
Materia orgánica. Composición, 146

Materia orgánica. Distribución, 147  
Materia orgánica. Formación, 151  
Materia orgánica. Lugares de oxidación de la, 150  
Materia particulada, 15  
Medioambientales de la acuicultura. Implicaciones, 265  
Metales pesados. Comportamiento de los, 199  
Metales pesados, Concentración, 212  
Metales pesados. Contenido en sedimentos de, 119  
Meteorización de las rocas, 122  
Microorganismos. Redox con, 70  
Minerales. Aprovechamiento de, 174  
Minerales marinos, 115  
Minerales marinos. Principales, 137  
Minerales marinos. Prospección, 125  
Minerales marinos. Situación de, 128

Nitrógeno. Ciclo biogeoquímico del, 108  
Nitrógeno. Sistema del, 76  
Nódulos polimetálicos, 135, 175  
Números de coordinación, 23

Oxígeno. Determinación de, 71  
Oxígeno disuelto, 91

Pares iónicos, 27  
pH del mar, 59  
pH en sistemas acuícolas, 260  
Placeres de arenas, 134  
Polución de los mares, 191  
Potasio marino, 170  
Procesos marinos, 115  
Producción de interés bioquímico, 157  
Producción primaria, 148  
Producción proteínica, 155

Productos orgánicos extraídos del mar, 178

Productos químicos del mar, 163

Propiedades del agua del mar, 35

Propiedades coligativas, 47

Proteínas. Producción de, 155

Puntos de fusión, 47

Redox. Equilibrios, 67

Redox con microorganismos, 70

Rocas. Meteorización de las, 122

Sal común, 166

Sales marinas, 99

Salinidad, 38, 41, 43, 44

Sedimentos. Caracterización geoquímica, 121

Sedimentos. Hierro en, 118

Silicato. Sistema del, 65

Sistemas de cultivos de animales acuáticos, 256

Tabla talasoquímica, 101

Tamponante. Capacidad, 61

Temperatura, 48

Tensioactivos. Biodegradabilidad de, 218

Tensioactivos. Composición de, 215

Tensioactivos. Contaminación por, 213

Tiempos de residencia, 108

Toxicidad de metales, 204

Yodo. Producción de, 165

Yodo. Sistema redox del, 81

Yoduro/yodato. Sistema, 76

Zeolitas (ver ceolitas), 116

Zona de estabilidad, 68

*...el día 2 de agosto,  
festividad de S. Alfonso M<sup>o</sup> de Ligorio,  
noble napolitano que prometió y cumplió  
el voto de aprovechar el tiempo  
sin decaimiento del ánimo.*





SERVICIO DE PUBLICACIONES  
UNIVERSIDAD DE CÁDIZ



**UNED**  
CENTRO ASOCIADO  
de Cádiz

ISBN 84-7786-577-9

