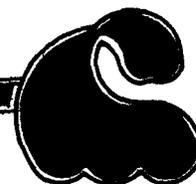


CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE  
CIENCIAS MARINAS  
I. P. N.  
BIBLIOTECA



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS**  
**DEPARTAMENTO DE OCEANOLOGIA**



**CICIMAR**

**DETERMINACION DEL EQUILIBRIO QUIMICO  
DEL SISTEMA CO<sub>2</sub>-CARBONATOS EN AGUAS  
HIPERSALINAS DE ORIGEN NATURAL**

**T E S I S - -**

QUE PRESENTA

MARIO **MARTIN GRAJEDAMUÑOZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE**

**Maestro en Ciencias**

CON ESPECIALIDAD EN CIENCIAS MARINAS

LA PAZ, B.C.S., ENERO DE 1990.

## INDICE

<u>CONTENIDO</u>	<u>PAGINA</u>
LISTA DE FIGURAS.....	1
RESUMEN.....	2
INTRODUCCION.....	3
AREA DE ESTUDIO.....	12
MATERIALES Y METODOS.....	12
RESULTADOS.....	20
DISCUSION.....	41
CONCLUSION.....	46
LITERATURA CITADA.....	47
APENDICE I (DATOS pH).....	51
APENDICE II (DATOS mV).....	55

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
ESTADÍSTICA

LISTA DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>		<u>PAGINA</u>
1	COMPORTAMIENTO DE LAS ESPECIES DEL SISTEMA CO <sub>2</sub> -CARBONATOS.	11
2	ESQUEMA DE LA CAMARA DE TITULACION.	15
3	MODELO DE UNA TITULACION DE ACIDO CARBONICO.	19
4,5	TITULACION DE LAS MUESTRAS 1 Y 2.	25
6,7	TITULACION LE LAS MUESTRAS 3 Y 5.	26
8,9	TITULACION DE LAS MUESTRAS 10 Y 11.	27
10,11	TITULACION DE LAS MUESTRAS 12 Y 13.	28
12	ALCALINIDAD COMPARADA CON SALINIDAD	31
13	ALCALINIDAD POR CARBONATOS COMPARADA CON LA SALINIDAD.	32
14	CARBONO TOTAL INORGANICO COMPARADO CON LA SALINIDAD.	33
15	COMPARACION DE ALCALINIDAD, ALCALINIDAD POR CARBONATOS Y CARBONO TOTAL CON SALINIDAD.	34
16	ACIDEZ POR PROTONES Y POR CO <sub>2</sub> COMPARADOS CON LA SALINIDAD.	35
17	pH COMPARADO CON LA SALINIDAD.	36
18	pK <sub>1</sub> COMPARADO CON LA SALINIDAD.	37
19	COMPARACION DE DATOS DE LA TABLA 3.	38
20	AJUSTE DE LOS DATOS DE LA TABLA 3.	39
21	COMPARACION DE pK <sub>1</sub> -TESIS CON EL OBTENIDO A PARTIR DE SISTEMAS CON Na-Cl Y Na-Mg-Cl.	40

R E S U M E N

Se analizaron muestras procedentes de los vasos de concentración y cristalización de la salina ubicada en la Isla San José, B.C.S., México. Se determinó la salinidad y se encontró un intervalo entre 35 y 330 en las diferentes muestras. El sistema CO<sub>2</sub>-carbonatos fue evaluado mediante titulaciones potenciométricas de las muestras con HCl de la misma fuerza iónica que la muestra a titular; en un sistema termodinámica mente cerrado.

Los resultados de este trabajo muestran que existe un efecto importante de la fuerza iónica sobre el equilibrio de los carbonatos. Los valores de alcalinidad total, alcalinidad por carbonatos, carbono total y pK<sub>1</sub> aumentan con la salinidad.

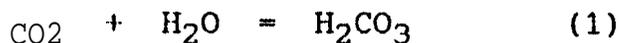
Los resultados obtenidos concuerdan con Hansson (1972), Thurmond (1982) y Millero (1983).

## INTRODUCCION

Dentro de los diversos gases que se encuentran disueltos en el agua de mar destacan el oxígeno y el  $\text{CO}_2$ , ya que son los únicos cuya variación en concentración se encuentra influenciada directamente por la actividad biológica (Butler, 1982; Parsons & Takahashi, 1982).

El oxígeno es un producto de la fotosíntesis, mientras que el  $\text{CO}_2$  constituye la materia prima de carbono para la realización de la misma.

La variación en la concentración de oxígeno disuelto en el agua de mar solamente se encuentra sujeta a los procesos de interacción océano-atmósfera y, localmente, a la variación en la productividad primaria; el  $\text{CO}_2$  no sólo está sujeto a los mismos procesos, sino que además reacciona con el agua de mar de acuerdo con la siguiente reacción. (Stumm & Morgan, 1970; Riley & Chester 1971; Riley & Skirrow, 1975; Butler, 1982; UNESCO, 1987).



Esta reacción procede rápidamente y el ácido carbónico formado se disocia de acuerdo con los

LIBRARY  
PITTSBURGH

siguientes equilibrios:



Estas reacciones constituyen el sistema  $\text{CO}_2$  - carbonatos en el agua de mar. La relevancia de este sistema radica en la capacidad de actuar como amortiguador, Stumm & Morgan (1970) señalan que las especies del sistema carbonatos participan en reacciones ácido-base homogéneas y heterogéneas además de intercambio con la atmosfera y la litosfera, estas reacciones regulan significativamente el PH y por ende la composición de las aguas. Riley & Chester (1971), mencionan que se ha propuesto que en una escala de tiempo geológica el equilibrio del PH esta determinado por las reacciones de equilibrio de los minerales arcillosos, sin embargo el control inmediato del pH esta determinado por el sistema del ácido carbónico, y en menor grado por el equilibrio del sistema ácido bórico-boratos.

El sistema del ácido carbónico además es particularmente importante por la relación que existe entre las concentraciones del ácido carbónico y los minerales carbonatados, ya que determina las condiciones bajo las cuales las rocas carbonatadas se forman o se disuelven (Krauskopf, 1974). Otro factor

que tiene influencia sobre el sistema de los **carbonatos** es el debido a ciertos organismos que disponen de los carbonatos disueltos en el **agua de mar** para construir su exoesqueleto o sus conchas (Riley & Skirrow, 1975; Krauskopf, 1974).

En virtud de lo anteriormente expuesto, queda de manifiesto la importancia del sistema **CO<sub>2</sub>-carbonatos** en el agua de mar, de ahí el gran **interés** que tiene su estudio desde cualquier **punto de vista**. **Diversos** autores han **desarrollado trabajos sobre el equilibrio químico del sistema carbonatos en el agua de mar**, de **estos** podemos mencionar a: Lyman (1957), que llevo a **cabo** estudios sobre los mecanismos de amortiguación del pH en agua de mar con fundamento en el equilibrio del sistema carbonatos; Ben Yaakov (1973) examinó la capacidad amortiguadora del sistema carbonatos en aguas intersticiales; Mehrbach et al. (1973) determinaron las constantes de equilibrio del sistema carbonatos a diferentes temperaturas y salinidades; Saas (1977) determino las constantes de equilibrio del **sistema carbonatos para aguas del Mar Muerto**; Cheng-Tung (1979) trabajo las relaciones existentes entre la alcalinidad total-CO<sub>2</sub> total y oxígeno en el océano Pacífico; Valdés (1982) determino las constantes de equilibrio para el sistema carbonatos en

aguas evaporadas en laboratorio; **Lazar (1983)** estudió cambios en alcalinidad total y **pH durante la evaporación** de agua de mar en laboratorio; **Millero (1983)** determino la **ionización del ácido carbónico** en soluciones con Na-Mg-Cl.

Como' se ha mencionado anteriormente el sistema carbonatos y el **pH** del agua de mar **están** Intimamente relacionados por lo que el balance de los diversos componentes del sistema carbonatos (ecuaciones 1,2,y 3) esthn directamente **realcionados** con el **pH**. En la fig. 1 (**Riley y Chester 1971**) se observa el comportamiento de las especies de carbonatos, conforme aumenta el **pH** el **CO<sub>2</sub>** disuelto disminuye, el **bicarbonato** aumenta y al llegar este a **su máximo** el ion carbonato se empieza a formar, todo este balance se ve desplazado hacia la izquierda (**pH menor**) en el agua de mar (linea punteada).

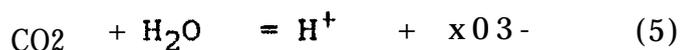
Continuando con el balance del sistema carbonatos la concentracion de **CO<sub>2</sub>** disuelto se puede explicar mediante la ley de Henry:

$$[\text{CO}_2] = P_{\text{CO}_2} * K_o \quad (4)$$

Donde **[CO<sub>2</sub>]** es la concentracion de **CO<sub>2</sub>** en moles por litro; **P<sub>CO<sub>2</sub></sub>** es la **presión** parcial en atmosferas Y **K<sub>o</sub>** es el coeficiente de solubilidad en moles/litro/atmósfera a **una temperatura** dada. (Stumm

& Morgan, 1970; Riley & Ckirrow, 1975).

Bajo las condiciones ligeramente alcalinas que predominan en el océano, la presión parcial del CO<sub>2</sub> solo es proporcional con el CO<sub>2</sub> molecular, ya que el resto se encuentra como carbonato y bicarbonato. En la práctica cuando se desea considerar la disolución y la ionización del ácido carbónico en el agua de mar, resulta útil combinar las ecuaciones 1 y 2, ya que las constantes de equilibrio de la ecuación 1 no se conocen con certeza, de tal manera que la primera disociación puede quedar como sigue:



De esta forma, la primera y segunda constantes de disociación termodinámica para la disolución del CO<sub>2</sub> en el agua de mar, de acuerdo con los equilibrios de las ecuaciones 5 y 3, "quedan determinados como:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (6) ; \quad K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (7)$$

Del mismo modo, las constantes estequiométricas serían:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (8) ; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

Como en la práctica es muy difícil determinar la concentración de protones [H<sup>+</sup>] y las actividades de las especies de carbonatos, no es posible calcular las constantes termodinámicas (ecuaciones 6 y 7) ni las estequiométricas (ecuaciones 8 y 9), por lo que se hace una combinación de ambas, y entonces podemos definir la primera y segunda constantes aparentes de equilibrio del ácido carbónico como:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (10) ; \quad K' = \frac{a_{H^+} [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (11)$$

La termodinámica del sistema carbonatos en lo que respecta a sus constantes de equilibrio ha sido estudiada por: Buch (1932; citado en Dickson y Millero, 1987); Lyman (1957) que determinó las constantes de equilibrio para diferentes salinidades, hasta 96. en aguas evaporadas en laboratorio; Hansson (1972) y Mehrbach et al. (1973) determinan las constantes para salinidades por debajo de 50; Sass & Ben-Yaakov (1977) determinan las constantes de equilibrio para muestras con alta salinidad provenientes del mar muerto, el cual presenta una composición química característica que lo diferencia del resto de los cuerpos oceánicos; Valdés (1982) determinó las constantes de equilibrio en salinidades de 300, alcan-

zando **estas en** condiciones de laboratorio.

**Por tener los** ambientes marinos un pH aproximado de 8, el cual debe de conservarse aunque por condiciones naturales las aguas se tornen hipersalinas, es de esperar que encontremos a las especies del sistema de carbonatos presentes, Valdes, (1982).

Las **especies de** carbonatos participan en lo que se conoce como el concepto de alcalinidad que no es mas que: **la** alcalinidad total de una **solución** dada es igual a la carga aportada por los iones de **ácidos débiles**, más la **concentración** de bases **sin** disociar (sin contar al  $\text{NH}_4^+$  ), Ben-Yaakov, (1973) ; La **definición** histórica de alcalinidad, Dickson, (1981) es: el número **de** equivalentes de **ácido** fuerte que se requieren para **neutralizar** 1 dm<sup>3</sup> de agua de mar hasta el punto final que **corresponde** a la **formación** de ácido carbónico a partir de bicarbonato; Van den Berg y Rogers (1987) definen la alcalinidad como la cantidad de iones **hidrógeno** en milimoles necesaria para **neutralizar** las bases **débiles** en **un litro de agua** de mar.

En México existen muchos cuerpos de agua que presentan **características** de hipersalinidad (Lankford, 1977)) debido principalmente a la **evaporación** del agua de mar. Ejemplo de estos cuerpos de agua

tenemos, en el estado de Baja California Sur, a las Salinas de Guerrero Negro y a las de la Isla San José.

El sistema  $\text{CO}_2$ -carbonatos juega un papel **importantísimo** en la **regulación** del **pH** en el agua de mar, **aprovechando** la ocurrencia natural de aguas con elevada salinidad (mas de **300**) este trabajo se avoca a el estudio del sistema carbonatos en aguas **hipersalinas**, con base en la siguiente hipótesis: El **equilibrio químico** de las especies del sistema  $\text{CO}_2$ -carbonatos se ve afectado por la fuerza ionica del sistema.

Los objetivos contemplados en este trabajo son:

- 1) La **determinación** de las **especies** del sistema carbonatos en la forma de **alcalinidad** total, **alcalinidad** por carbonatos, **carbono inorgánico** total.
- 2) **Determinación** de la primera constante de **disociación** para el **ácido carbónico**, y su **variación** con el aumento de la fuerza ionica.

Lo anterior **servirá** para elaborar modelos **más** realistas del comportamiento del sistema  $\text{CO}_2$ -Carbonatos y facilitar el entendimiento de la precipitación de minerales carbonatados en lagunas costeras o cuencas de **evaporación** así como la **precipitación orgánica e inorgánica** asociada con la actividad

biológica. Este trabajo de tesis se desarrollo dentro de el proyecto de investigacion: "Determinacion de las constantes de equilibrio del sistema del ácido carbónico en aguas hipersalinas." apoyado en conjunto por : IPN CoSNET.

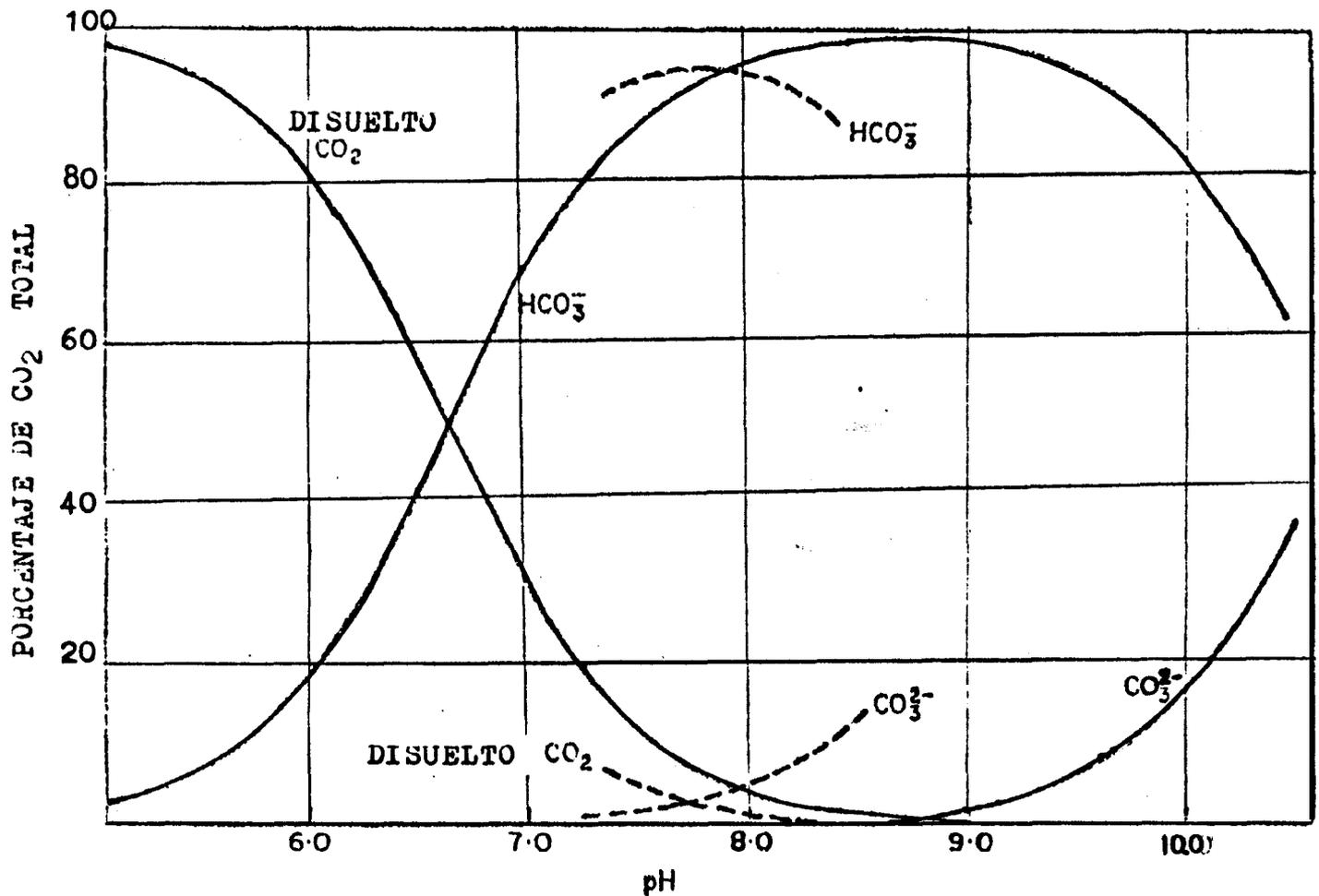


FIGURA 1. Comportamiento de las especies del sistema CO<sub>2</sub>-Carbonatos en el agua, con respecto al pH, en línea punteada se muestra el comportamiento en el agua de mar, (Riley & Chester, 1971).

### DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

Se analizaron 12 muestras procedentes de los diferentes vasos de concentración y cristalización de la Isla San José, localizada en 110° 37' Longitud W. y 25° 0' Latitud N., al Norte de la Bahía de la Paz en el estado de Baja California Sur, México.

### MATERIALES Y METODOS

Se midieron las siguientes variables: salinidad, pH, alcalinidad total (At), alcalinidad por carbonatos (Ac), carbono total (Ct) y la primera constante de equilibrio aparente ( $k_1$ ) en su forma logarítmica  $pK_1$ .

Con el objeto de obtener muestras de distintas salinidades se determinó la densidad in situ con la ayuda de un aerómetro. En el laboratorio se cuantificó la salinidad con el método argentométrico de Möhr usando  $AgNO_3$  (0.22 N). Para las muestras que presentaron elevada densidad el volumen utilizado para la titulación argentométrica se redujo de 15 ml a 1 ml.

Existe metodología para determinar la Alcalinidad total, Alcalinidad por carbonatos y Carbono total, más no todas permiten calcular la primera

constante aparente de **disociación**. Edmond (1970) propone un **método** basado en una titulación **potenciométrica** ayudándose del **método** de Gran (1952) para calcular los parámetros anteriormente mencionados. Culberson, **et al.**, (1970) redeterminan valores de  $f_H$  usados en el **cálculo** de la alcalinidad a partir de una titulación **potenciométrica**. Mehrbach, **et al.**, (1973) proponen la **metodología** para evaluar no solo la alcalinidad total y la alcalinidad por carbonatos, **también** proponen la **metodología** para calcular las constantes aparentes de equilibrio. Dickson (1981) propone un **método** para determinar la alcalinidad basándose en una titulación con HCl y un ajuste no lineal por mínimos cuadrados para encontrar los puntos de equivalencia. Valdés (1982) evaluó la alcalinidad total y por carbonatos **así** como las constantes de equilibrio aparentes en base a una titulación **potenciométrica**. Perez & Fraga (1987) propusieron un **método rápido** para **determinación** de la alcalinidad mediante una **acidificación** y con apoyo en datos calculados por otros autores. Bradshaw & Brewer (1988) proponen un **sistema computarizado** con base en los datos obtenidos a partir de una **titulación** con HCl.

El **método** seleccionado para este trabajo es el

citado por Valdés (1982), ya que cuenta con la característica de haber sido probado en muestras con elevada fuerza iónica, alcanzada en laboratorio.. A continuación se presenta la descripción del método empleado para el cálculo de alcalinidad total, alcalinidad por carbonatos, carbono total y la primera constante aparente de equilibrio (K1).

El fundamento es una titulación potenciométrica de la muestra con HCl (0.1 N), esta se lleva a cabo en una celda con chaqueta para titulación CRISTALAB (figura 2) con el objeto de mantener Presión, Volumen y Temperatura (30 °C) constantes; el registro del pH o del potencial se hizo con un potenciómetro IONALYSER 601-A (con precisión en milésimas de unidad) y el electrodo empleado fue uno de doble union INSTRULAB. Las dosis de titulante fueron suministradas con una micropipeta automática AUTODILUTER, Gallenkamp (con precisión de 50 microlitros).

El ácido empleado en la titulación se preparó en una solución de la misma fuerza iónica que la de la muestra a titular, a partir de una solución estándar con salinidad de 330 y mediante diluciones, esto con objeto de evitar errores en la cuantificación inducidos por dilución. La calibración del potenciómetro se hizo con amortiguadores (NBS) de pH 4.01,

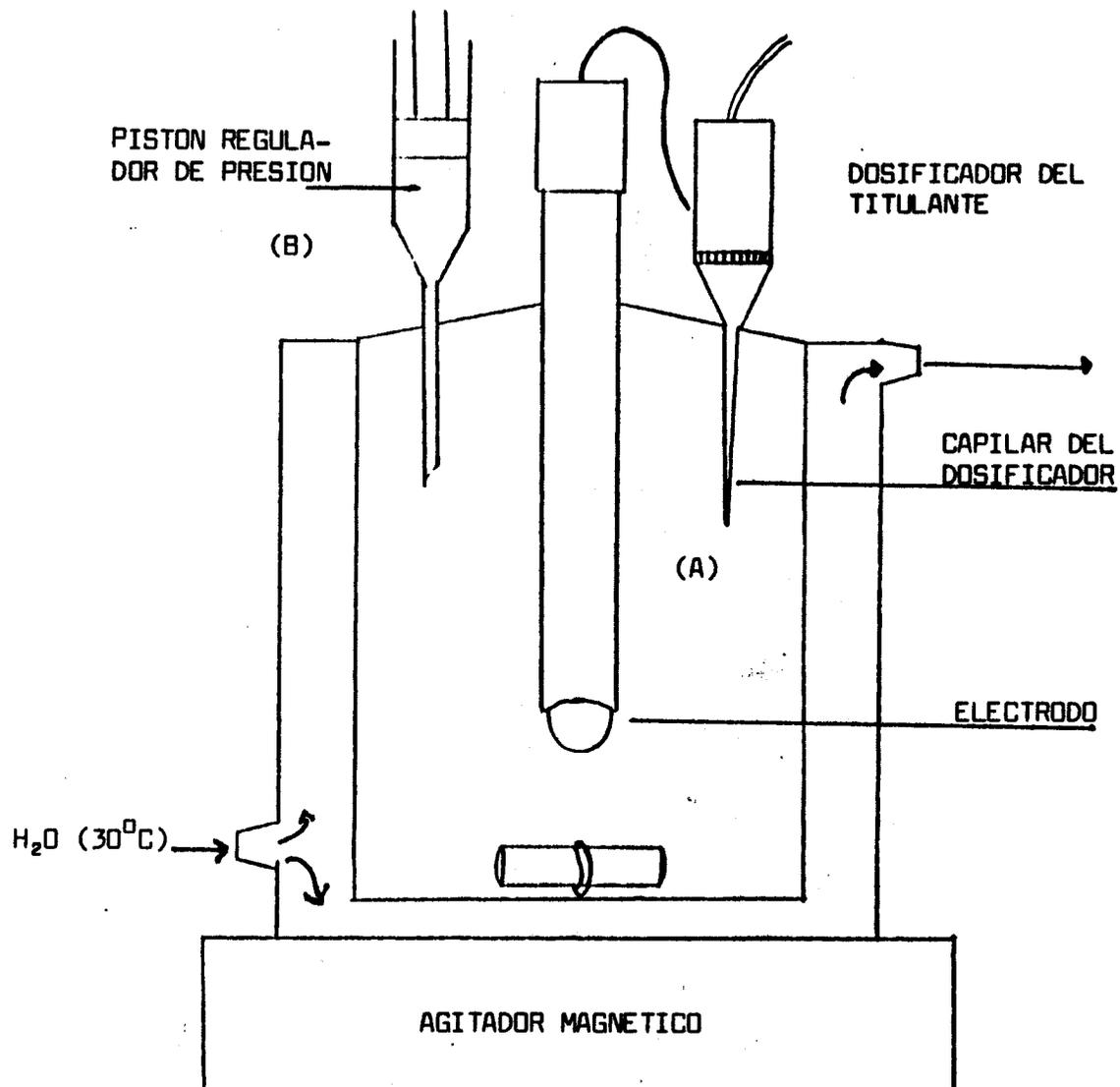


FIG. 2. CAMARA DE TITULACION, EN LA PARTE (A) SE SUMINISTRA EL TITULANTE, Y EL PISTON (B) SE DESPLAZA CONFORME AUMENTA EL VOLUMEN. ESTO PERMITE MANTENER DENTRO DE LA CAMARA UNA PRESION Y VOLUMEN CONSTANTES.

6.99 y 9.96 a una temperatura de 30 °C.

Con los datos obtenidos de la **titulación** se elabora una **gráfica** (ejemplos: **Fig. 3 y 4**) en la que se aprecian 2 puntos de inflexión, que corresponden a los **volumenes V1 y V2** que se usan para calcular los **parámetros** deseados. Una manera precisa de determinar V1 y V2 es mediante el uso del **método** de Gran (1952). A continuación se muestran las **fórmulas** empleadas para el **cálculo** de los **parámetros**, a partir de Stumm & Morgan (1970) y Valdés (1982).

Se conoce lo siguiente:

$$[At] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (12)$$

$$[Ac] = [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H_2CO_3] - [H^+] \quad (13)$$

$$[Ct] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (14)$$

$$[aciH] = [H^+] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (15)$$

$$[aciCO_2] = [H_2CO_3] + [H^+] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (16)$$

Donde [At]= alcalinidad total, [Ac]=alcalinidad por carbonatos, [Ct]=carbono total, [aciH]=acidez por protones y [aciCO<sub>2</sub>]=acidez por CO<sub>2</sub>. De la figura 3, Guerrero (1988), observamos que V1 corresponde al primer punto de equivalencia y V2 es el segundo, entonces; Vo-volumen original de la muestra, V=volumen del ácido añadido (HCl) y N-normalidad del ácido. Se puede obtener las siguientes expresiones, a partir

de que los puntos de inflexión corresponden a los puntos de equivalencia:

$$V_o[At] = V_2 * N \quad (17)$$

$$V_o[Ac] = V_1 * N \quad (18)$$

$$V_o[Cl] = (V_2 - V_1) * N \quad (19)$$

y para cualquier punto de la titulación las siguientes ecuaciones son válidas (Valdés, 1982):

$$(V_o + V) [aciH] = (V - V_2) * N \quad (20)$$

$$(V_o + V) [aciCO_2] = (V - V_1) * N \quad (21)$$

$$(V_o + V) [At] = (V_2 - V) * N \quad (22)$$

La ecuación 20 se puede simplificar para después del segundo punto de equivalencia,  $V_2$ , de la siguiente manera:

$$(V_o + V) [H^+] = (V - V_2) * N \quad (23)$$

porque para  $V > V_2$ :

$$[H^+] \gg [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [OH^-]$$

Puesto que se emplea un método potenciométrico lo que

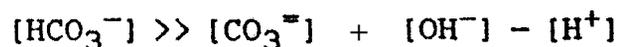
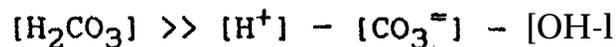
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
 INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CALDERÓN DE FUERTES  
 I.T.C.F.

se conoce en realidad es  $a_H$  en lugar de  $[H^+]$ , sustituyendo en 23 tenemos:

$$(V_0 + V) * a_H = (V - V_2) * N \quad (24)$$

El segundo término de la igualdad se puede denotar como  $F_1$  y a partir de una gráfica de  $F_1$  contra  $V$  se puede encontrar  $V_2$ , que corresponde al segundo punto de equivalencia, cuando:  $V_2 = V$  para  $F_1 = 0$ , (Gran, 1952).

Para obtener el valor de  $V_1$  y  $K_1$  se toma el intervalo entre  $V_1$  y  $V_2$ , en el cual las siguientes condiciones son válidas:



Con lo que las ecuaciones 21 y 22 pueden simplificarse:

$$(V_0 + V) [H_2CO_3] = (V - V_1) * N \quad (25)$$

$$(V_0 + V) [HCO_3^-] = (V_2 - V) * N \quad (26)$$

Como se sabe:



Sustituyendo en 25 :

$$(V_0 + V) ((a_H * [HCO_3^-]) / K_1) = (V - V_1) * N \quad (27)$$

Se despeja  $[\text{HCO}_3^-]$  de la ecuación 26 :

$$[\text{HCO}_3^-] = \{(V_2 - V) * N\} / (V_0 - V)$$

Y al combinarla con la ecuación 27 :

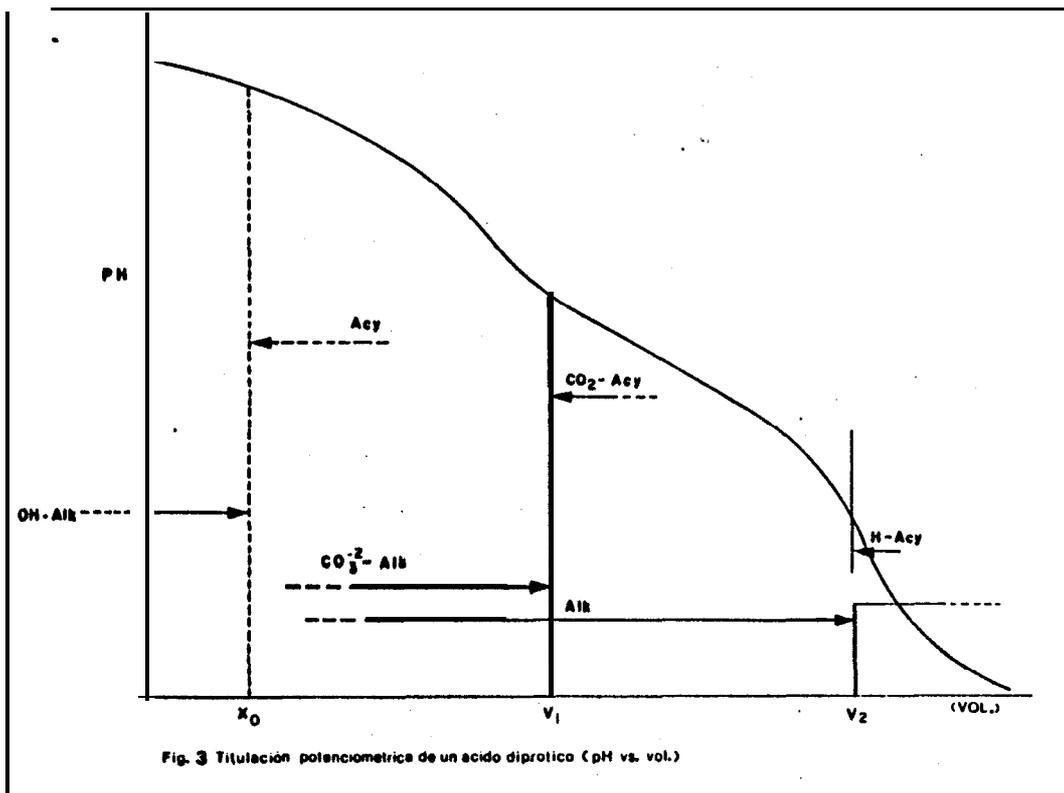
$$(V_2 - V) * a_H / k_1 = (V - V_1) \quad (28)$$

De la ecuación anterior se define a  $F_2 = (V_2 - V) * a$  y se obtiene:

$$F_2 = (V_2 - V) * a_H = (V - V_1) / k_1 \quad (29)$$

Con la ecuación 29 se puede calcular  $V_1$  y  $k_1$ , a partir de la gráfica de  $F_2$  contra volumen  $V_1 = V$  cuando  $F_2 = 0$ .  $k_1$  se puede calcular para este intervalo:

$$K_1 = \{ (V_2 - V) / (V - V_1) \} * a_H \quad (30)$$



## RESULTADOS

Los datos obtenidos de las **titulaciones** se encuentran en los **apendices I y II** de estos se **pre-**sentan **las graficas** mas representativas (**figs. 4 a 3.1**) . Posteriormente los datos fueron analizados **con un programa de computación**, implementado por el departamento de **fisicoquímica** del **ICMyL** en la UNAM, que permite calcular los **parámetros** requeridos y **que** cuenta con el siguiente fundamento.

A partir de la **titulación** se obtienen 2 **parámetros** esenciales:

1) La cantidad de **ácido** que **se** necesita para llegar al segundo punto de **inflexión** 0 punto de equivalencia **V2** (fis. 3 ).

2) La cantidad de **ácido** para llegar al primer punto de inflexión **V1** ( **fig. 3** ).

Con lo anterior se calcula los parametros de las ecuaciones 12-16 de la siguiente forma.

$$[At]=V2*N/Wo \quad (31)$$

$$[Ct]=(V2-V1)*N/Wo \quad (32)$$

Donde **N** es la normalidad del **HCl** y **Wo** es el peso en gramos de la muestra, **Wo=Vo(ml)\*s(gr/ml)**. Las cantidades **V2** y **V1** se calculan de la siguiente forma:

Primera aproximación de V1 y V2; en la primera iteración V2 se determina a partir de los valores de E (mV) entre 150 y 250 mV. La concentración de [H<sup>+</sup>] se calcula a partir de:

$$[H^+] = 10^{(E-E_0)/k} \quad (33)$$

Es por esto que se puede calcular V2 y V1 a partir de E (mV) o de pH (fig 3). E<sub>0</sub>=400 y k esta determinada por la siguiente ecuación.

$$k = (2.3026 * R * T) / f = 0.198412 * T \quad (\text{mV}) \quad (34)$$

donde R=1.98726 cal mol/grado, T= t(oC) + 273.15, f=23062.3 cal/volt mol; a 30 oC se tiene k=60.148597mV. Entonces, a partir del método de Gran (1952), se calcula la función F1 a partir de:

$$F1 = (V_0 - V) [H^+] \quad (35)$$

Donde V<sub>0</sub> es el volumen de la muestra titulada. A continuación los valores de F1 se ajustan a una recta por el método de mínimos cuadrados:

$$F1 = a + bV \quad (36)$$

Cuando F1=0 entonces V=V2.

El valor de V1 se determina, a partir de los datos iniciales de fem (entre -50 y 45 mV), con la función F2:

$$F2 = (V2 - V) [H^+] \quad (37)$$

Los valores de F2 se ajustan a una recta por mínimos cuadrados y se obtiene:

$$F2 = a' + b'V \quad (38)$$

Cuando  $F2=0$  entonces  $V=V1$  .

La precisión de  $F1$  y  $F2$  se prueba al comparar la  $F$ (calculada) de las ecuaciones 35 y 37 con las rectas (ecuaciones 36 y 38). Entonces el valor de  $Eo$  se recalcula a partir del valor para  $E$  Cuando  $V > V2$ :

$$Eo = E - k \cdot \log \left\{ \left[ \frac{(V-V2)}{(Vo+V)} \right] \cdot N \right\} \quad (39)$$

Entonces el valor promedio de  $Eo$  se usa para los siguientes cálculos. Cuando  $V=0$  este nuevo valor puede ser usado para calcular el  $pH$  de la muestra:

$$pH = -\log_{10} (E - Eo) / k \quad (40)$$

Segunda aproximación de  $V1$  y  $V2$ . Esta aproximación se lleva a cabo con el objeto de considerar en el sistema inicial el conjunto de reacciones laterales que participan; como protolíticas o como bases y que afectan los valores de alcalinidad, etc.. Reacciones laterales dentro de las que encontramos a las especies de sulfatos, fluoruros y boratos.

Las funciones  $F1$  y  $F2$  modificadas están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$F1' = (Vo+V) \{ [H^+] + [HSO_4^-] + [HF] + [HCO_3^-] \} \quad (41)$$

Donde:

$$[HSO_4^-] = [SO_4^{=}] \{ 1 + (b_{HSO_4^-} [H^+]) \} \quad (42)$$

$$[SO_4^{=}] = 0.80679 S \text{ (mmo/kg)} \quad (43)$$

$$[\text{bHSO}_4^-] = 83.72 - 39,725 S^{1/2} + 8.3418 S - 0.605 S^{3/2} \quad (44)$$

$$[\text{HF}] = [\text{F}^-] \{1 + (\text{bHF} [\text{H}^+] )\} \quad (45)$$

$$[\text{F}^-] = 1 - 0.00194 S \quad (46)$$

$$\text{bHF} = 1446.68 - 333.95 S^{1/2} + 8.3418 S - 0.605 S^{3/2} \quad (47)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2] \{[\text{H}^+] K_1 + 1\} \quad (48)$$

$$\ln K_1 = 290.9097 - 14554.21/T - 45.0575 \ln T + (0.5709 - 84.25/T) S^{1/2} - 1.632 \cdot 10^{-2} S \quad (49)$$

El calculo de F2 es mas complicado:

$$F_2' = (V_0 - V_2) \left( [\text{H}^+]^2 - K_1 K_2 \right) \left( K_1 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 \right) + (V_0 + V) \left( [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] - [\text{B(OH)}_4^-] - [\text{OH}^-] \right) \left( [\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 \right) \left( N \left( K_1 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 \right) \right)^{-1} \quad (50)$$

Donde :

$$\ln K_2 = 207.6548 - 11843.79/T - 33.6485 \ln T + (1.4853 - 192.69/T) S^{1/2} - 5.058 \cdot 10^{-2} S \quad (51)$$

$$\ln K_b = 148.9802 - 13847.26/T - 23.6521 \ln T + (-97.9429 + 4149.915/T + 14.8269 \ln T) S^{1/2} - 2.3694 \cdot 10^{-2} S \quad (52)$$

$$[\text{B(OH)}_4^-] = [\text{B}^3] \left( [\text{H}^+] K_b + 1 \right) \quad (53)$$

$$[\text{B}^3] = 0.011179 S \quad (54)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w [\text{H}^+]^{-1} \quad (55)$$

Estos valores de  $F_1'$  y  $F_2'$  se usan para determinar  $V_1$  y  $V_2$  utilizando las ecuaciones lineales 36 y 38. Los valores de  $C_t$  y  $E_0$  se recalculan a partir de

las ecuaciones 32 y 39 y el proceso se repite hasta que se obtengan valores sucesivos de  $Ct$  y  $V2$  que concuerden con  $1 \cdot 10$  mmol/kg.

Puesto que se trabaja con los pesos de las muestras de agua de mar las densidades **necesarias** para convertir el volumen del agua de mar a peso ( $W_0$ ) son:

$$s = s_0 + AS t + BS t^2 + CS t^3 \quad (56)$$

Donde:

$$s_0 = 0.999841594 + 6.793952 \cdot 10^{-5} T - 9.09529 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.001685 \cdot 10^{-7} T^3 - 1.120083 \cdot 10^{-9} T^4 + 6.536332 \cdot 10^{-12} T^5 \quad (57)$$

$$A = 8.25917 \cdot 10^{-4} + 4.449 \cdot 10^{-6} T + 1.0485 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.258 \cdot 10^{-9} T^3 + 3.315 \cdot 10^{-12} T^4 \quad (58)$$

$$B = -6.33761 \cdot 10^{-6} + 2.8441 \cdot 10^{-7} T - 1.687 \cdot 10^{-8} T^2 - 2.03258 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (59)$$

$$C = 5.4705 \cdot 10^{-7} - 1.97975 \cdot 10^{-8} T + 1.6641 \cdot 10^{-9} T^2 - 3.1203 \cdot 10^{-11} T^3 \quad (60)$$

Con los datos generados a partir de los **cálculos** anteriores se construyeron las tablas 1 y 2 que muestran los resultados de los parámetros: alcalinidad total, alcalinidad por carbonatos, carbono total, acidez por protones, acidez por  $CO_2$ , **pK1** y **pH**. Estos valores fueron comparados contra la salinidad (**figs. 12 a 18**).

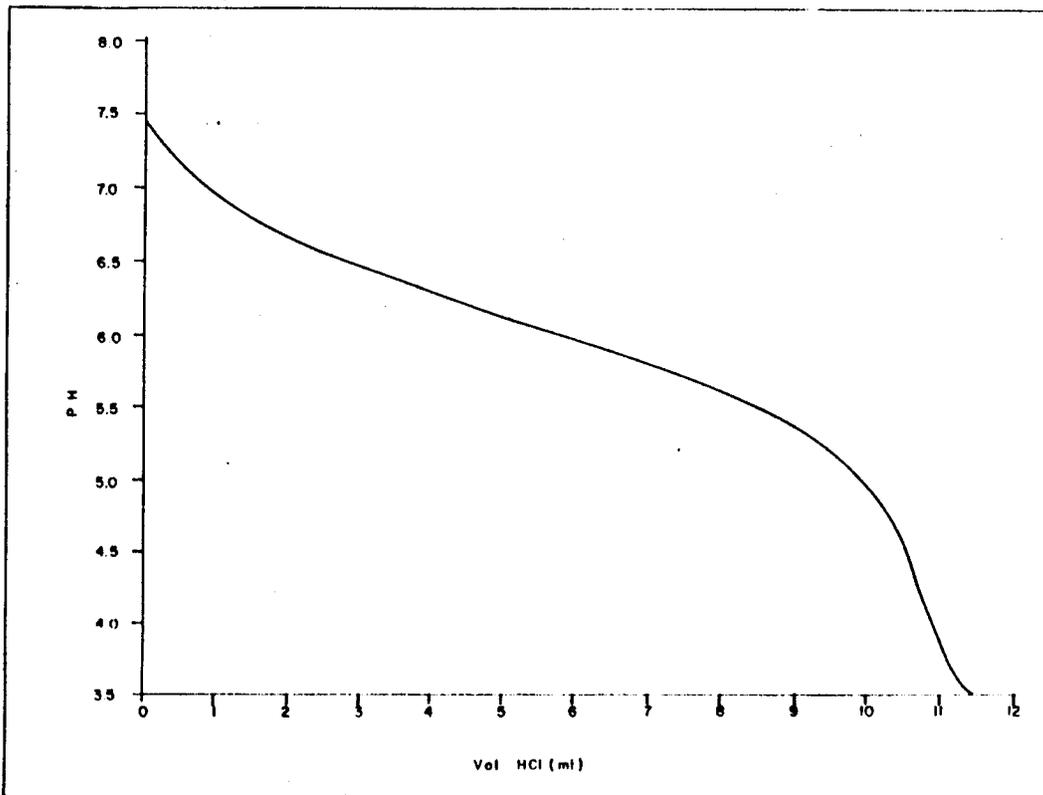


Fig. 4 Titulacion potenciométrica Muestra M1 (S%<sub>00</sub>=0.3613)

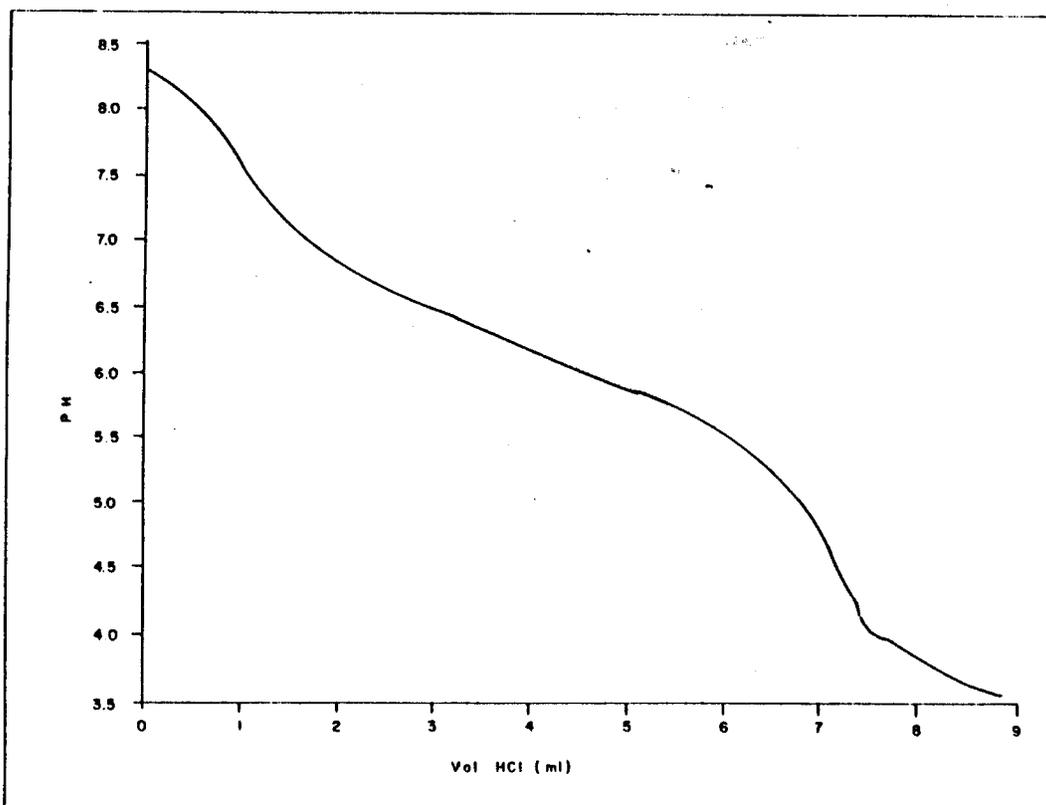


Fig 5 Titulacion potenciométrica Muestra M2 (S%<sub>00</sub>=33.87)

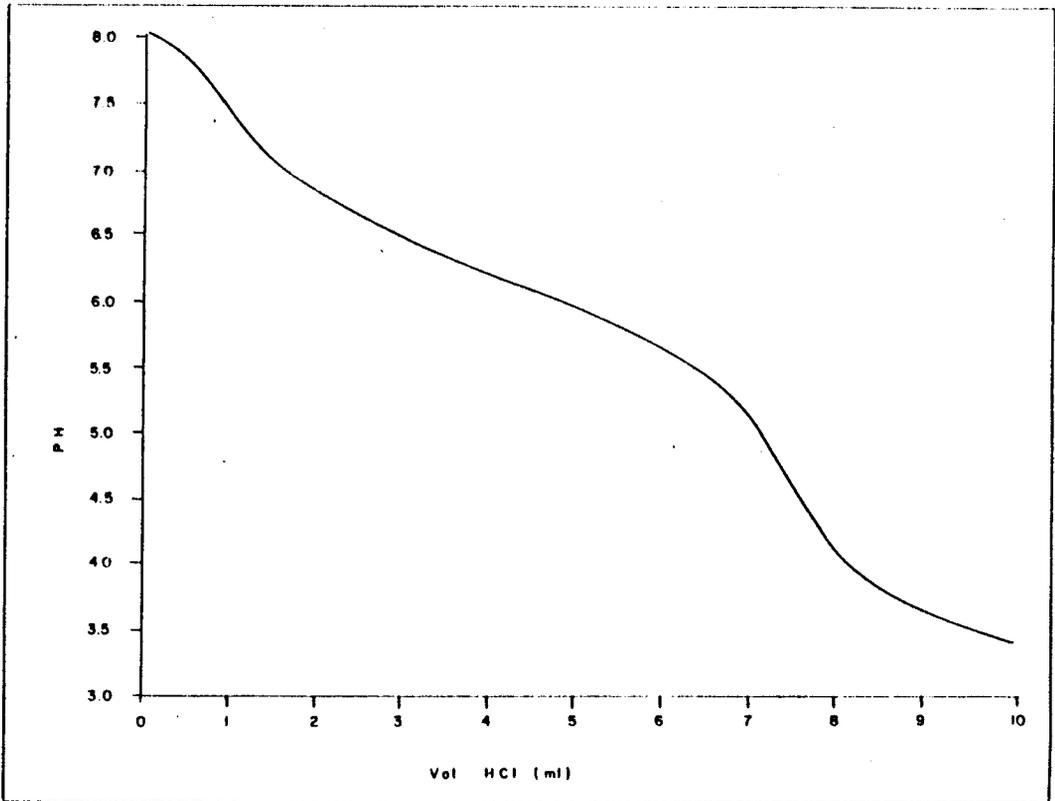


Fig 6 Titulacion potenciométrica Muestra M 3 (S%<sub>00</sub>=35.22)

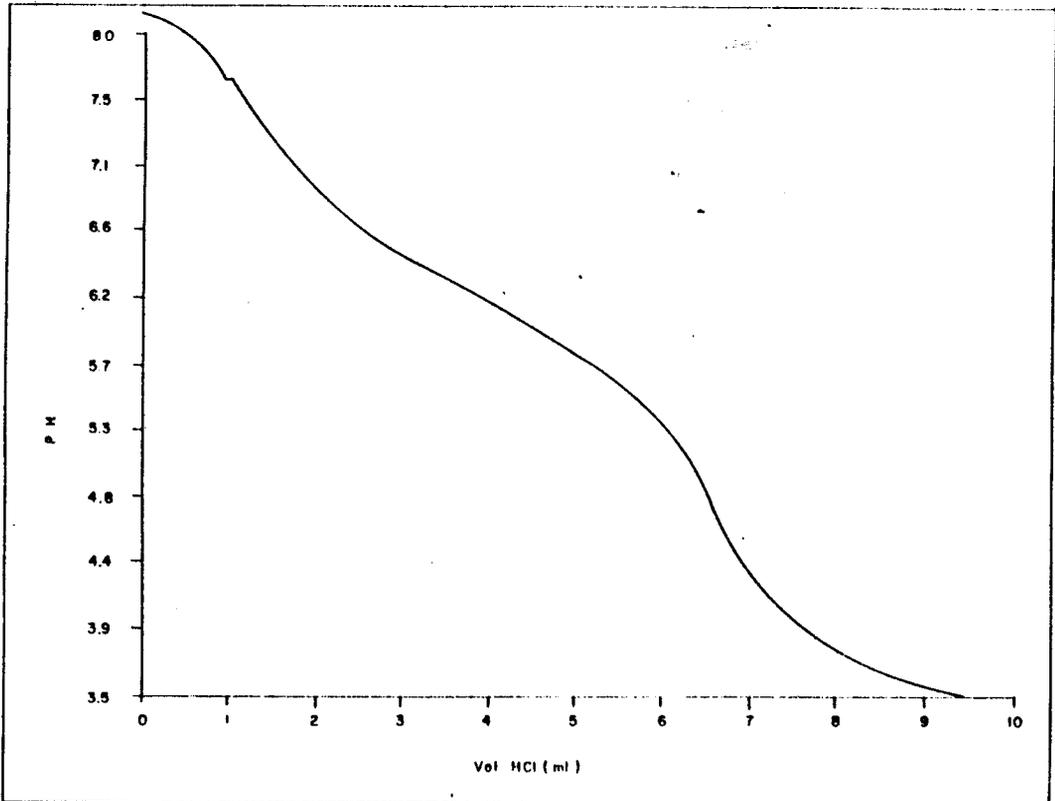


Fig 7 Titulacion potenciométrica Muestra M 5 (S%<sub>00</sub>=56.90)

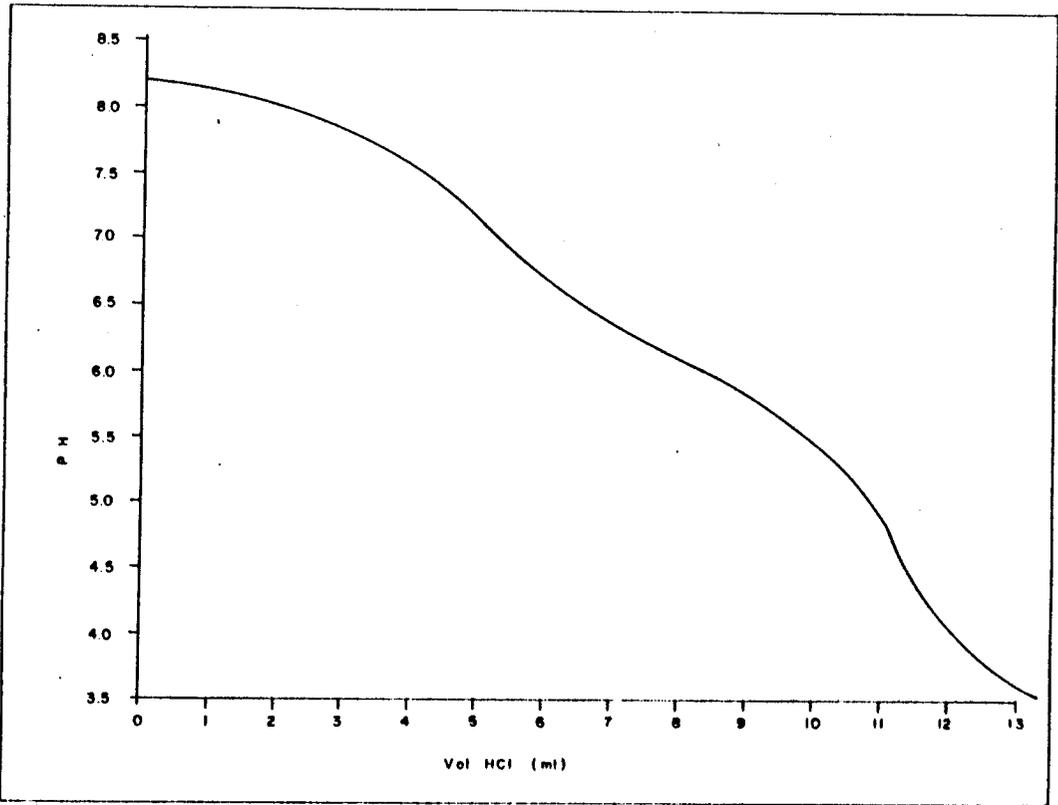


Fig. 8 Titulación potenciométrica Muestra M 10 ( S%<sub>00</sub> = 205.94 )

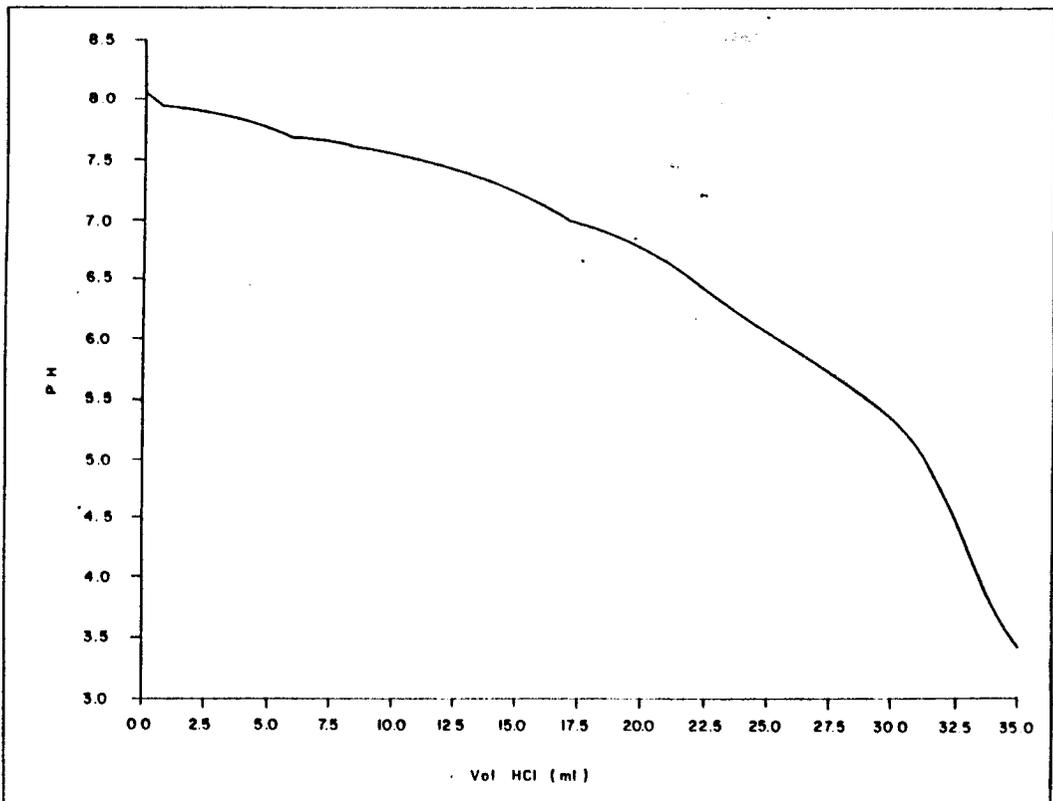


Fig. 9 Titulación potenciométrica Muestra M 11 ( S%<sub>00</sub> = 318.40 )

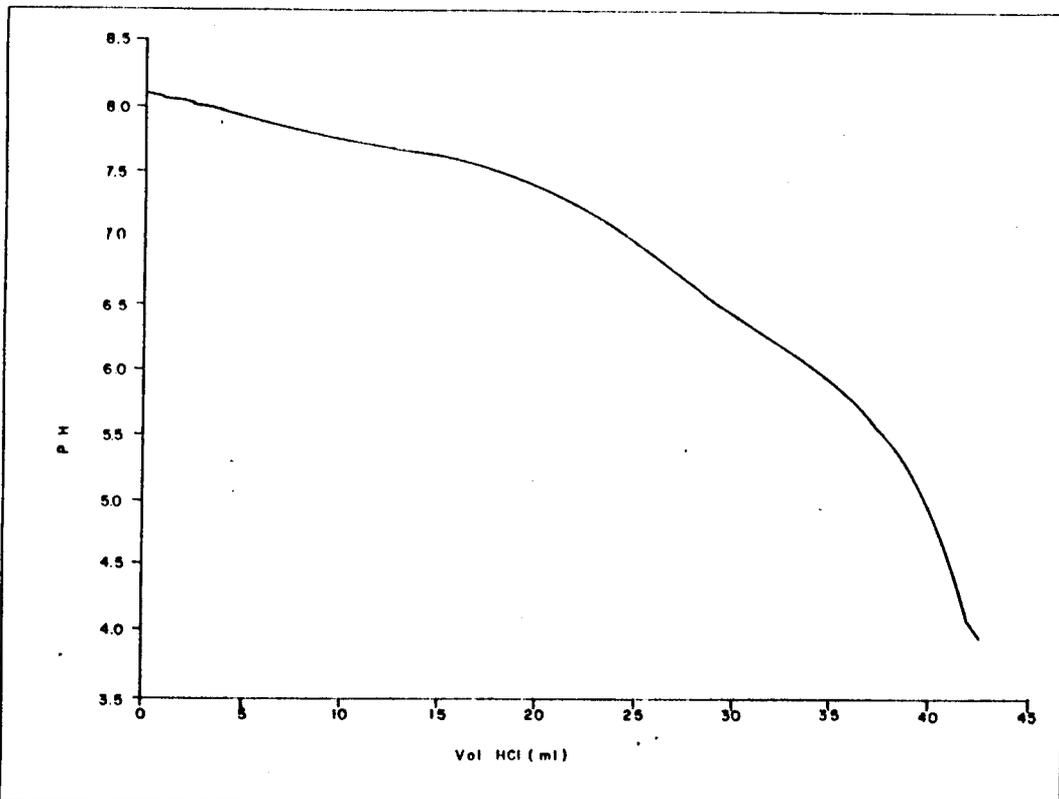


Fig 10 Titulacion potenciométrica Muestra M 12 ( S%<sub>00</sub> = 325.18 )

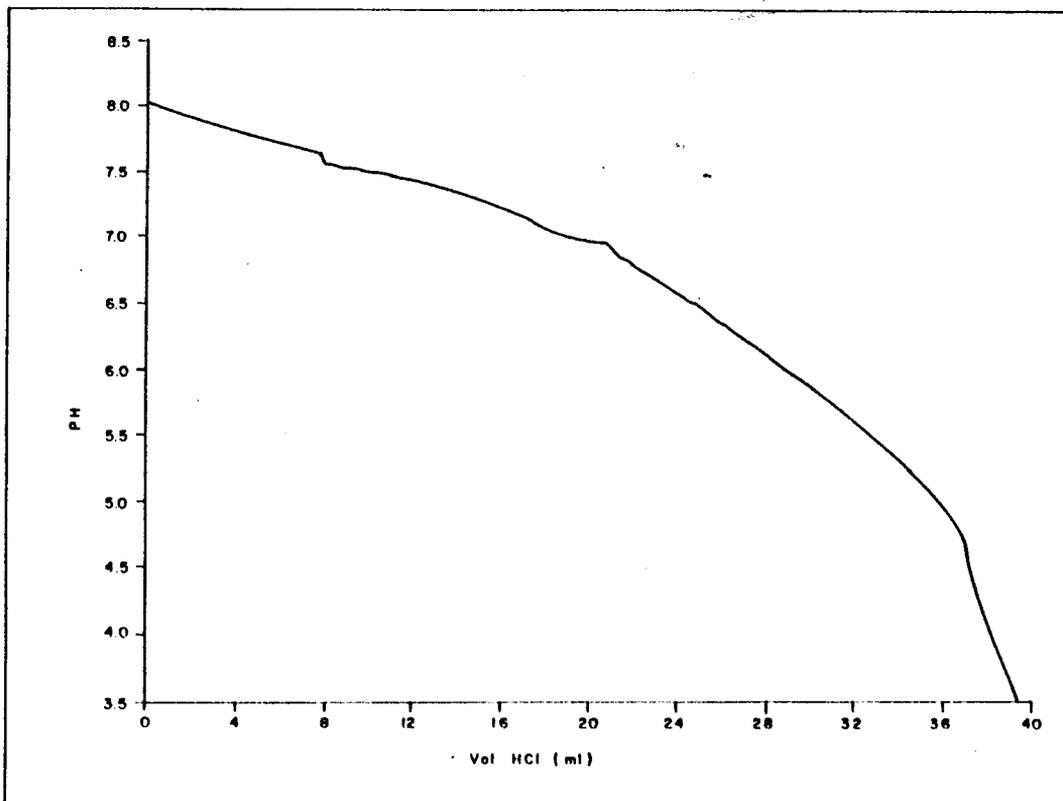


Fig 11 Titulacion potenciométrica Muestra M 13 ( S%<sub>00</sub> = 351.95 )

La Tabla 3 muestra los valores obtenidos para pK1 según Lyman Mehrbach( en Valdés, 1982) , Hansson (1973) y Valdés (1982), estos se comparan con la raíz cuadrada de la salinidad (figs. 19 y 20). La figura 21 muestra el comportamiento del pK1 : En un sistema con NaCl (Thurmond & Millero, 1982), un sistema con Na Mg-Cl (Miller-o & Thurmond, 1983), y los datos de este trabajo comparados con la clorinidad.

TADLA 1. Valores obtenidos para los parámetros de alcalinidad total (A.tot.), alcalinidad por carbonatos (A.carb.), carbono total (C.tot.), K1 promedio y pK1.

MUESTRA	SALINIDAD	A.TOT. ( $10^{-3}$ )	C.TOT. eq / l	A.CARB.	K1 ( $10^{-6}$ )	pK1
1	0.36	4.10	3.69	0.49	---	---
2	33.87	2.47	2.04	0.43	---	---
3	35.22	2.69	2.20	0.49	---	---
4	37.68	4.23	4.04	0.56	5.73	5.24
5	56.90	2.45	1.88	0.57	3.97	5.40
6	83.85	4.54	3.83	1.17	4.48	5.35
7	96.31	4.74	4.04	1.07	3.77	5.42
8	124.00	6.32	5.22	1.51	4.39	5.36
9	126.30	4.11	3.38	1.07	2.88	5.54
10	205.94	3.68	2.83	1.93	3.31	5.48
11	318.40	11.84	15.30	9.96	1.47	5.83
12	325.17	10.06	13.00	7.55	1.45	5.83
13	331.95	12.29	14.04	9.22	1.45	5.84

TABLA 2 Resultados de pH y acidez por: Protones ( $10^{-4}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $10^{-3}$ ).

MUESTRA	ACI .H	ACI . $\text{CO}_2$	pH
1	3.92	3.94	7.45
2	7.47	2.72	8.32
3	9.40	3.07	0.04
4	14.06	5.10	0.02
5	<b>10.38</b>	2.86	<b>8.14</b>
6	12.57	4.84	8.39
7	9.99	<b>4.80</b>	0.49
<b>8</b>	<b>13.98</b>	6.45	8.62
9	9.97	4.36	8.41
10	7.37	3.04	8.39
11	6.78	5.17	0.22
12	5.78	4.93	7.87
13	5.04	5.54	<b>8.07</b>

TABLA 3 Comparación de valores para  $\text{pK}_1$ , según diversos autores con respecto a la raíz cuadrada de la salinidad.

MUESTRA	$\sqrt{S}$	TESIS	VALDES	LYMAN--M.	HANSSON
1	0.60	---	5.93	6.05	5.93
2	5.01	---	5.37	6.00	5.87
3	5.93	---	5.76	5.94	5.84
4	6.14	5.24	5.74	5.88	5.83
5	7.54	5.40	5.74	5.81	5.84
6	9.15	5.35	5.72	5.76	5.07
7	9.81	5.42	5.68	5.69	5.90
<b>8</b>	11.14	5.36	5.59	5.65	<b>5.93</b>
9	11.24	5.54	5.38	5.58	5.97
10	14.35	5.48	5.06	5.52	6.04
11	17.04	5.83	4.61	5.47	6.12
12	<b>18.03</b>	5.03	3.92	5.42	6.24
13	18.21	5.84	3.04	5.33	6.34

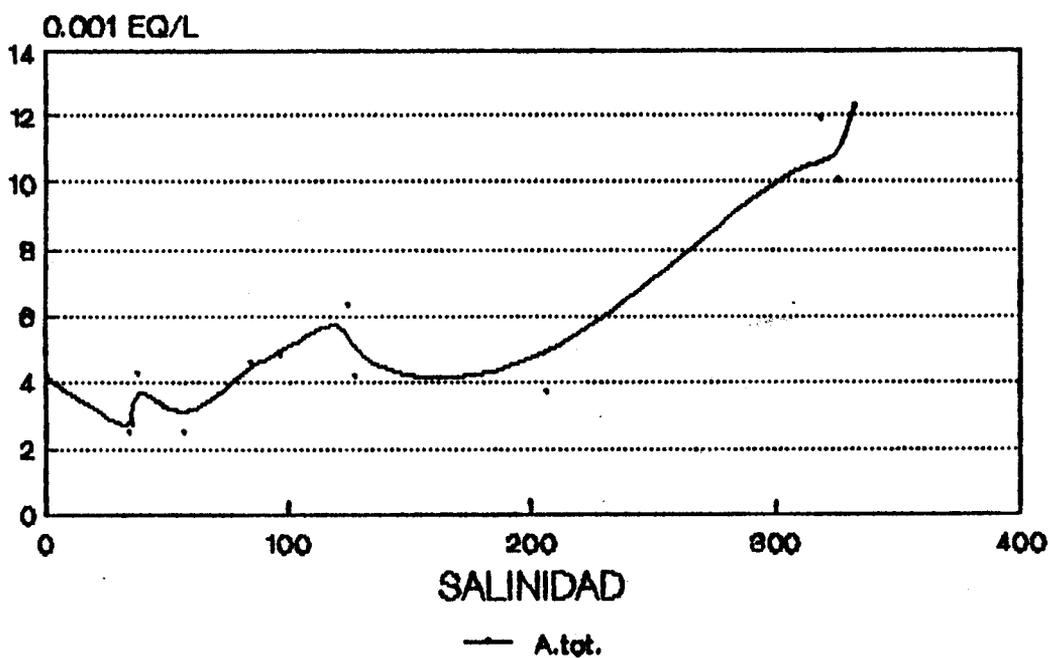


Figura 12. Comportamiento de la alcalinidad total con respecto a la salinidad.

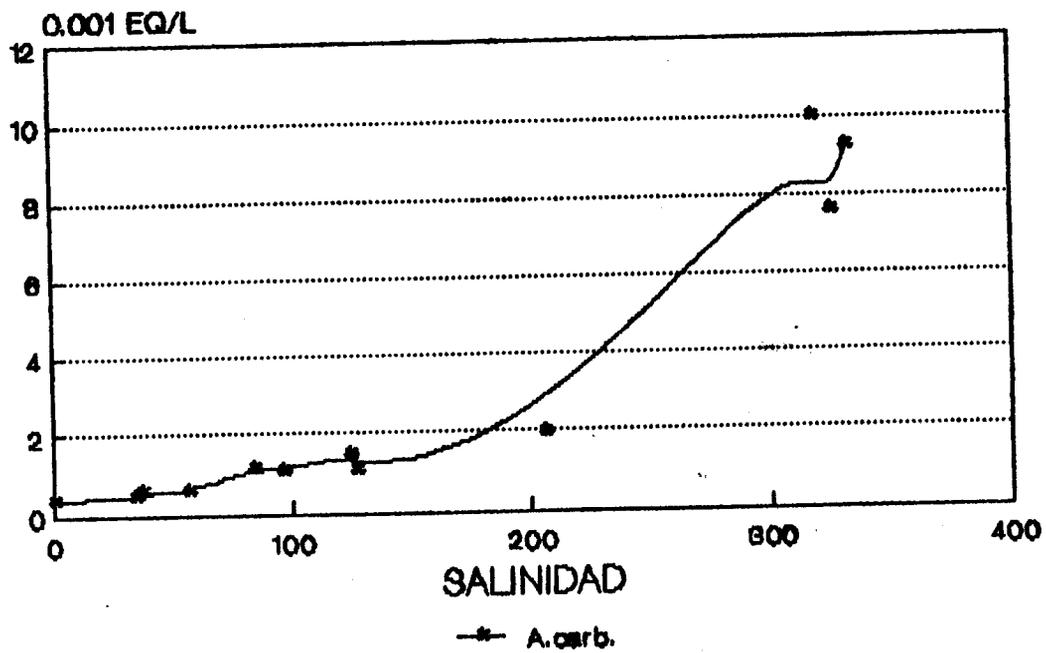


Figura 13 Comparación de la alcalinidad por carbonatos con respecto a la salinidad.

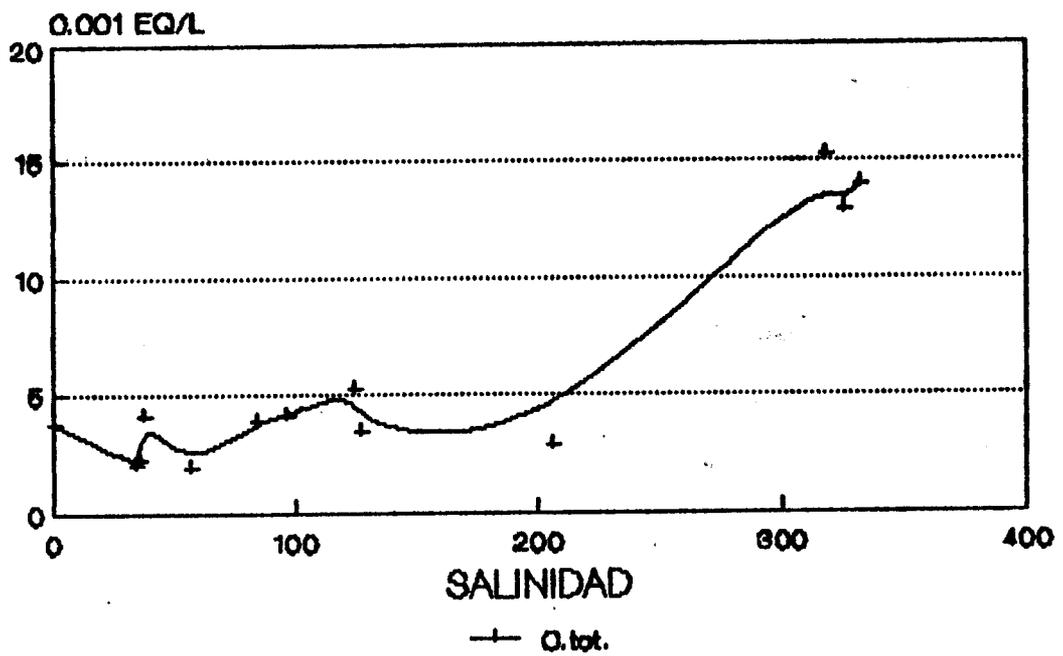


Figure 14 Comparacion del carbono total con respecto a la salinidad.

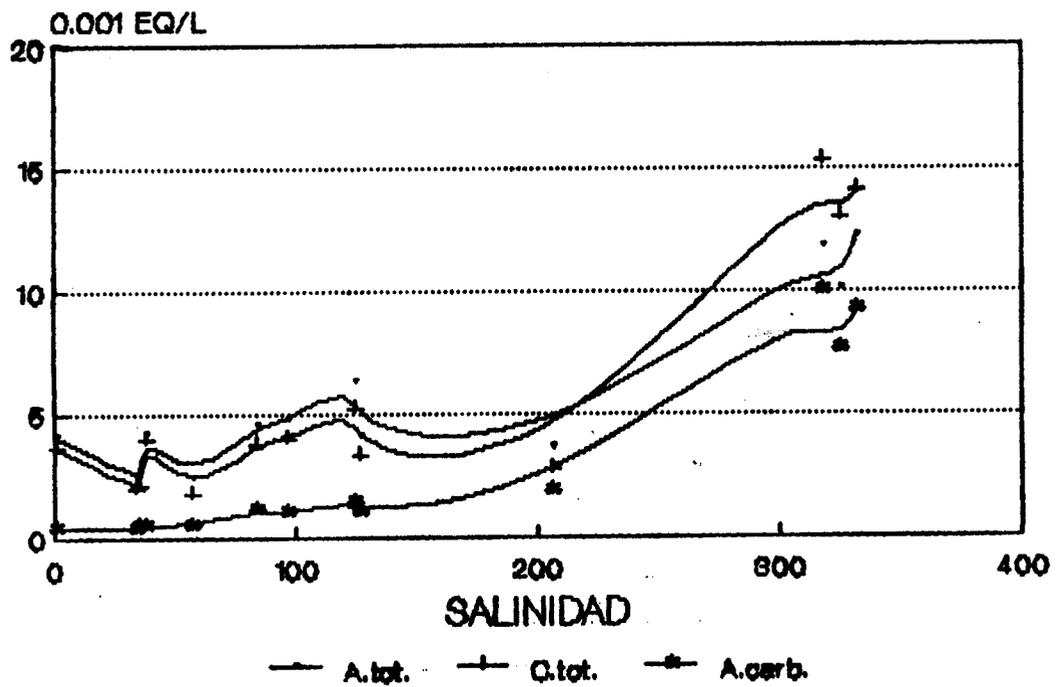


Figura 15. Comparación de los tres graficos anteriores.

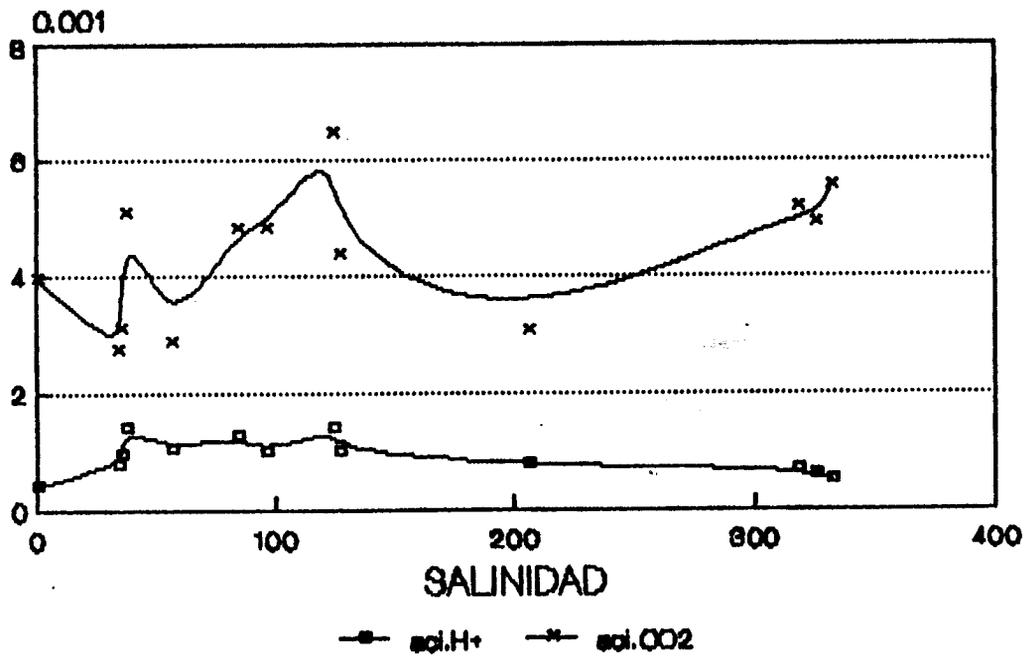


Figura 18. Comparación de alcalinidad por protones y por  $\text{CO}_2$  con respecto a la salinidad.

INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
 I. P. N.  
**BIBLIOTECA**

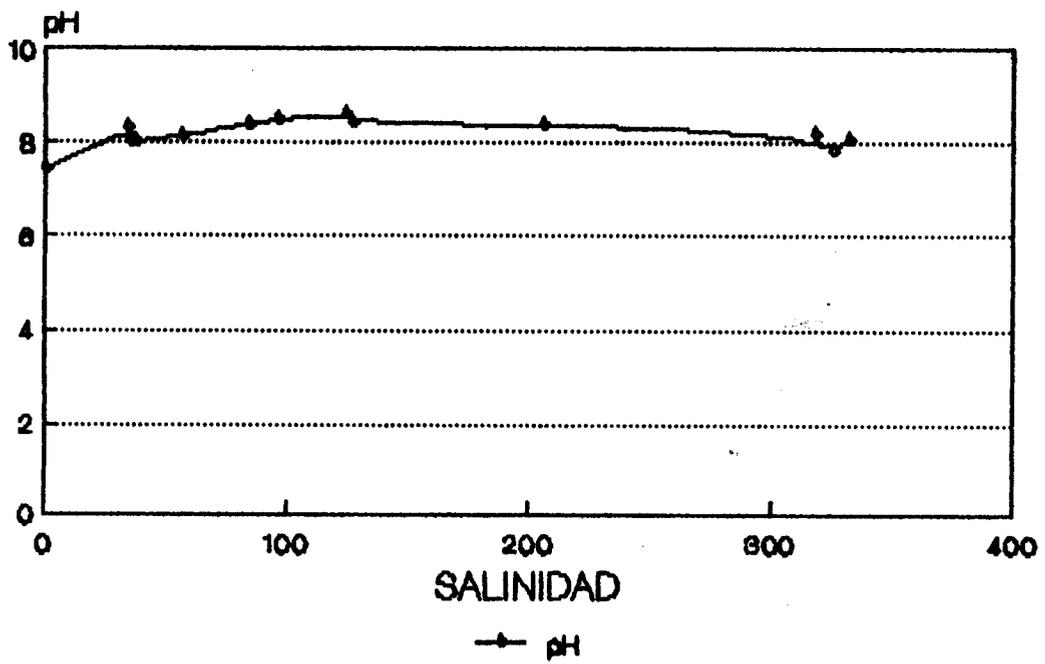


Figura 17. Variacion del pH con respecto a la salinidad.

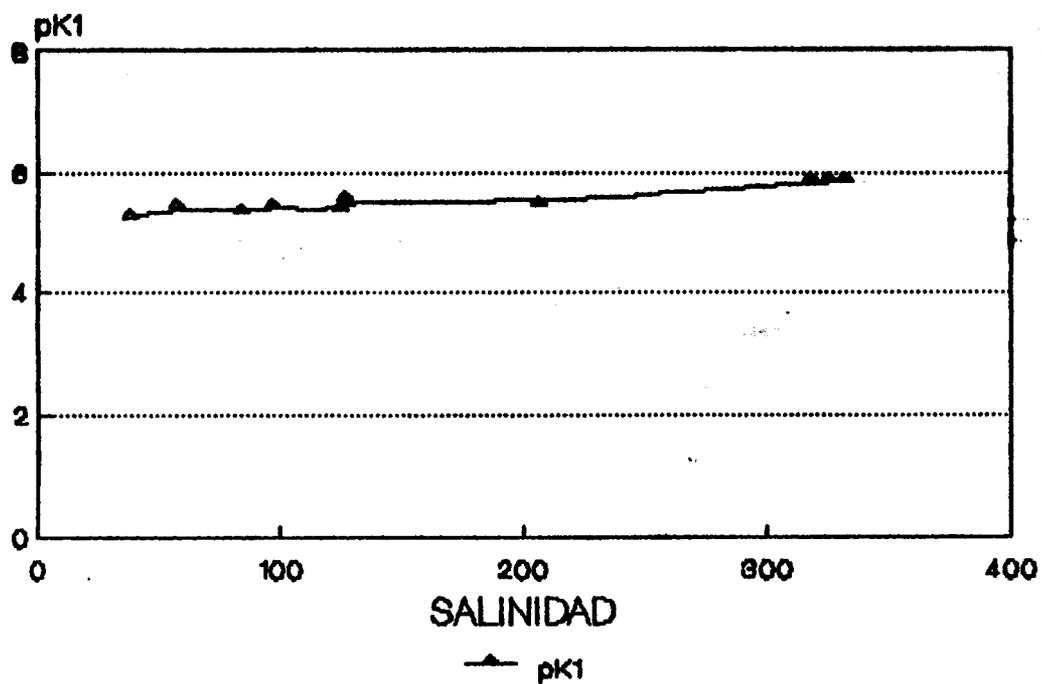


Figura 16. Variación de pK1 con respecto a la salinidad.

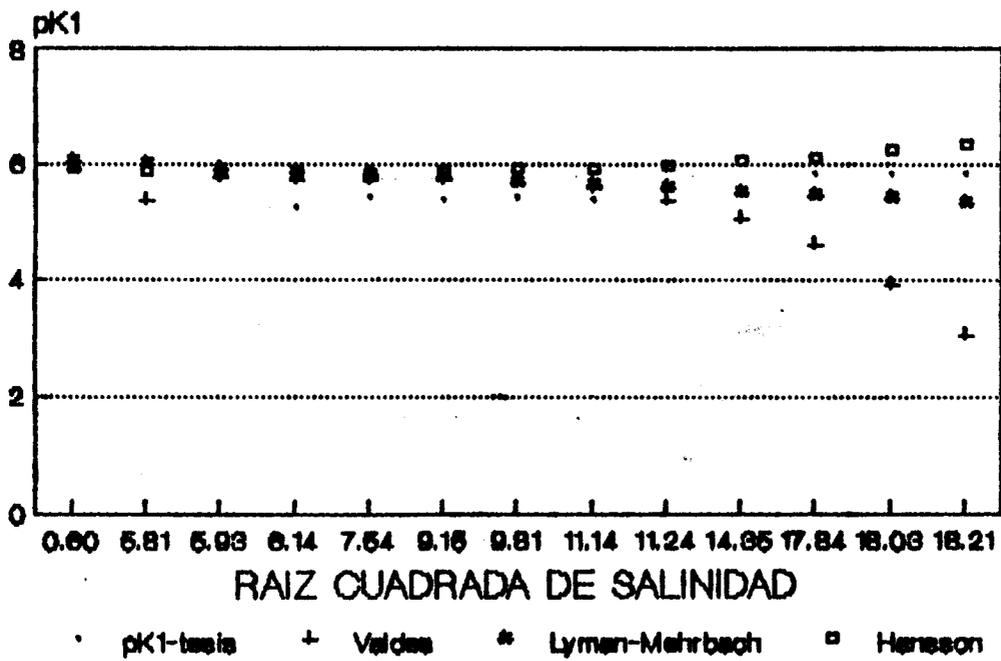


Figura 10. Comparación de los datos obtenidos por otros autores (tabla 9), con este trabajo.

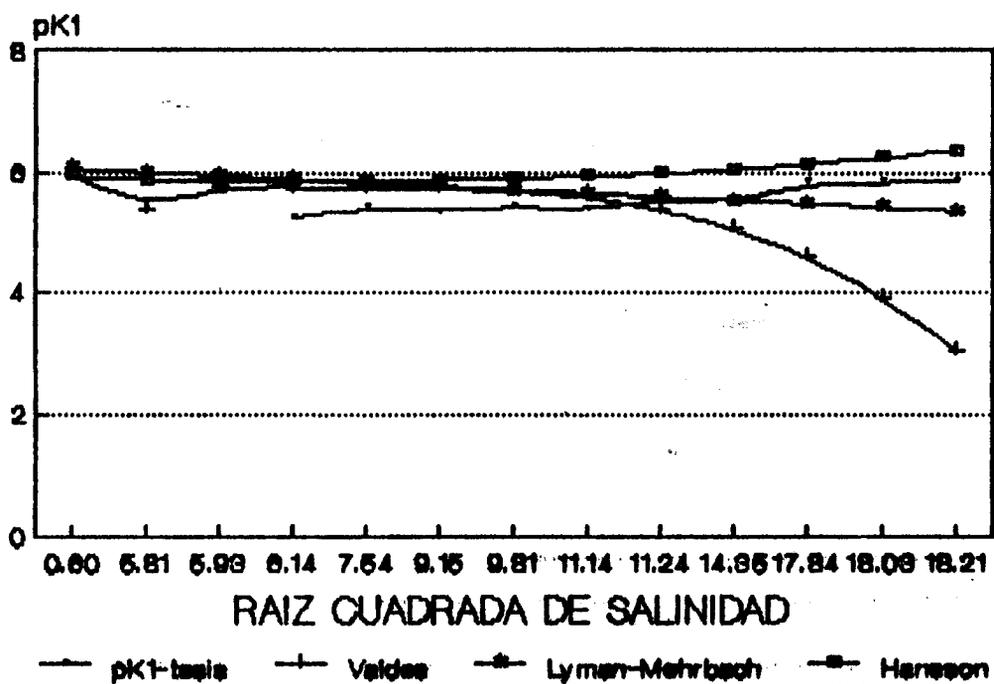


Figura 20. Comparacion curvas ajustadas a los datos de la tabla 2.

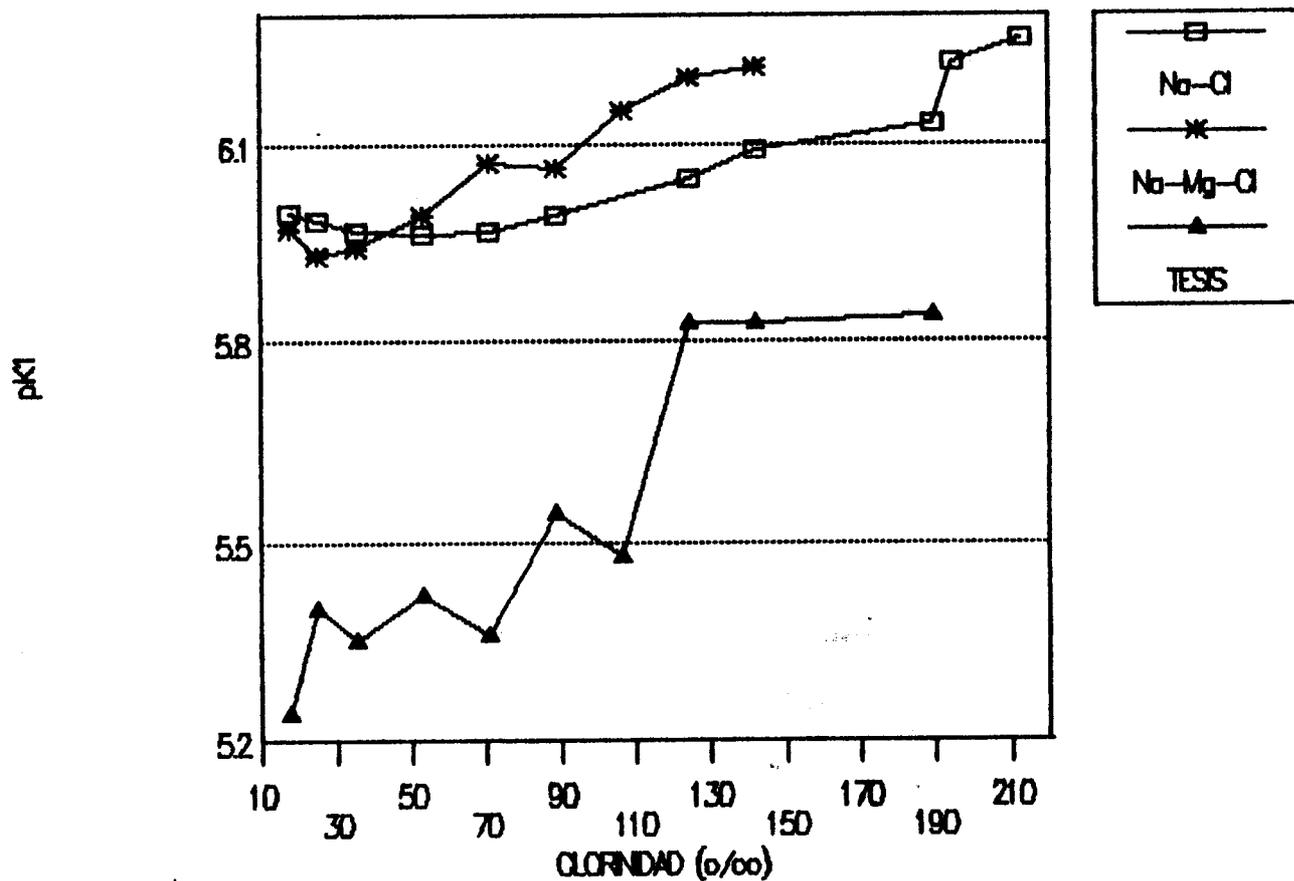


Figura 21. Comportamiento de pK1 en un sistema con Na-Cl (Thurmond, 1982), Na-Mg-Cl (Millero, 1983) y este trabajo.

## DISCUSION

En las figuras 4 a la 11 se presentan **las** curvas de **titulación**, como se puede ver en las figuras 9, 10 y 11 que corresponden a salinidades **>300** el equilibrio se encuentra desplazado hacia los bicarbonatos (ver figura 1), **esto puede** ser debido al efecto de la fuerza ionica (Riley & Chester, 1971).

Para el mejor entendimiento de los resultados es necesario hacer la siguiente **observación**; puesto **que** las muestras analizadas provienen de vasos en los que se **está** llevando a cabo el proceso de evaporacion. Se tiene que considerar que este proceso se lleva a cabo en pasos bien definidos durante los cuales diferentes minerales precipitan, Borchest (1965); Raup (1971); Fernandez et al., (1982); Lazar et al. (1983). El primer mineral en precipitar es el carbonato de calcio seguido de yeso, cuando el volumen evaporado se reduce a un tercio del original, y por ultimo la **halita**, cuando el volumen original ha sido reducido a un **décimo** o menos (Raup, 1971; Lazar et al., 1983).

Es un hecho que la evaporacion de agua de mar debe afectar al sistema **carbonatos** de varias formas, la solubilidad del  $\text{CO}_2$  debe disminuir debido al

efecto que ejerce el aumento de la concentración de sales sobre su solubilidad, (Li & Tsui, 1971). Las constantes aparentes de disociación del ácido carbónico así como el Kps de carbonato de calcio deben de variar al cambiar la composición y fuerza iónica, (Lazar et al., 1983).

En la figura 12 se presenta el comportamiento de la alcalinidad con respecto a la salinidad, se observa el aumento de este parámetro al aumentar la salinidad. Este comportamiento concuerda con el observado por Saas & Ben Yaakov (1977), Valdés (1982) y Lazar et al. (1983). Este último menciona una disminución en la alcalinidad total, la muestra reduce su volumen original de 2.5 a 4 veces, cuando hay precipitación de carbonatos activos, posteriormente la alcalinidad aumenta conservativamente.

Las figuras 13 y 14 muestran los comportamientos de la alcalinidad por carbonatos y el carbono total (suma de especies de carbonatos), ambos parámetros aumentan con respecto a la salinidad, esto es de esperarse al observar el comportamiento de la alcalinidad total. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por los autores mencionados anteriormente.

La figura 15 no es más que la comprobación de:

$$[At] = [Ac] + [Ct]$$

A partir de manejos algebraicos de las ecuaciones 12, 13 y 14.

Las figuras 16 y 17 muestran el comportamiento de la acidez por protones y por  $\text{CO}_2$ , y el comportamiento del pH. La acidez por  $\text{CO}_2$  es mas baja si la comparamos con la ocasionada por los protones, esto puede ser debido a que hay mas especies protolíticas que ácido carbónico en solución.

El pH debería conservarse mas o menos constante, en la suposición que el sistema amortiguador de los carbonatos no se vea influenciado por el aumento de salinidad, esto se cumple si observamos los datos en la tabla II, excepto las muestras 1 y 12 el pH permanece uniforme, contrario a lo que reportaron Eckstein (1970), Ben-Yaakov (1973), Saas & Ben Yaakov (1977) y Lazar *et al.* (1983). Estos encontraron valores de pH menores que 8, aunque las condiciones de experimentación y las muestras no fueron iguales.

La tabla I muestra los valores de  $K_1$  y  $pK_1$ . Los valores de  $K_1$  disminuyen al aumentar la salinidad y el  $pK_1$  aumenta, por la relación logarítmica que guardan. En la tabla III (figuras 19 y 20) se presentan los datos obtenidos por Hansson (1972), quien trabajó muestras de salinidades de 20 a 40 en temperaturas de 5 a 30 °C; Lyman (1957) y Mehrbach (1973),

que trabajaron con un intervalo de salinidades de 15 a 45 y temperaturas de 2 a 35 oC. Tanto Hansson como Mehrbach proponen modelos matemáticos con los que se realizó la extrapolación a elevadas salinidades, como lo hace Valdés (1982). Este último trabaja con agua de mar evaporada en laboratorio alcanzando salinidades de 300 y analizó las muestras a 25 oC.

Saas & Ben Yaakov (1977) mencionaron que; "La evaporación natural de salinas, no es necesariamente el proceso inverso a la dilución con agua destilada. Las interacciones con el sedimento y la atmósfera pueden cambiar la alcalinidad por carbonatos o el carbono total de manera independiente y por lo tanto afectar el pH" y por ende cambiaran las constantes de equilibrio.

De las figuras 19 y 20 se puede apreciar cualitativamente que los valores obtenidos en este trabajo en comparación con los de los otros autores presenta mayor similitud con el de Hansson (1972), ya que aumenta  $pK_1$  al aumentar la salinidad. Aunque los valores obtenidos en este trabajo se encuentran una unidad por debajo de los de Hansson (1972).

Las diferencias entre este trabajo y los presentados por los otros autores puede deberse a los siguientes factores: a) El modo de obtención de la

muestra, b) La manera de evaporación (Saas, 1977), c) La extrapolación matemática, d) Diferencias en los electrodos usados (Mehrbach et al., 1973), e) Diferencias en la composición química de la muestra.

En la figura 21 se hace la comparación, entre un sistema con 2 iones uno con 3 y el de este trabajo (que es multi-ionico), a partir de los datos propuestos por Thurmond y Millero (1982) y Millero y Thurmond (1983). Thurmond y Millero (1982) determinaron  $pK_1$  en soluciones de NaCl con concentraciones hasta 220 de clorinidad, Millero y Thurmond (1983) determinaron  $pK_1$  en soluciones con Na-Mg-Cl hasta las mismas clorinidades que Thurmond y Millero (1982), ambos observaron que el  $pK_1$  del ácido carbónico aumento al incrementarse la fuerza ionica, entre estos dos trabajos anteriores el  $pK_1$  es menor en la solución que contiene Na Mg-Cl, si consideramos el agua de mar como una solución polielectrolitica, entonces podemos suponer que el  $pK_1$  se debe abatir, como sucedio en este caso. Abatimiento causado por las interacciones ionicas del sistema.

## CONCLUSIONES

1.- Conforme aumenta la salinidad el equilibrio del sistema carbonatos se desplaza hacia los bicarbonatos al salir del sistema los carbonatos.

2.- Los parámetros evaluados, alcalinidad total, alcalinidad por carbonatos y carbono total aumentan conforme la fuerza ionica se incrementa.

3.- Los valores de  $pK_1$  muestran una tendencia a incrementar con respecto a la salinidad.

4.- El comportamiento de  $pK_1$  concuerdan con el reportado por Hansson (1972), Thurmond & Millero (1982) y Millero & Thurmond (1983).

## LITERATURA CITADA

Ben-Yaakov, S., 1973. pH Buffering of pore water of recent anoxic marine sediments, LIMNOL-OCEANOGR, 18(1),86-94.

Borchest, H, 1965. Principles of oceanic salt deposition and metamorphism. En: Riley & Skirrow, Chemical Oceanography, Academic Press, 2: 205-276.

Bradshaw A.L., P.G. Brewer, 1988. High Precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in sea water by potentiometric titration-1. presence of unknown protolytes, Marine Chemistry 23:69-86.

Butler, J., 1982. Carbon dioxide equilibria and their applications, Eddison-Wesley, Ca., U.S.A.

Cheng-Tung, A., R.M. Pytkowicz, 1979. On the total CO<sub>2</sub>-titration alkalinity-oxygen sistem in the Pacific Ocean, NATURE 281:5730,362-365.

Culberson, C., R.M. Pytkowicz, J.E. Haweley, 1970. Seawater Alkalinity determination by the pH method, JOURNAL OF MARINE RESEARCH, 28.

Dickson, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data, DEEP-SEA RESEARCH 28A(6),609-623.

Dickson, A.G., F.J. Millero, 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociations of the carbonic acid in sea water media, DEEP-SEA RESEARCH 34(10), 1733-1743.

Eckstein, Y., 1970. Physicochemical limnology and geology of a meromictic pond on the Red Sea shore, LIMNOL-OCEANOGR 15:363-372.

Edmond, J.M., 1970. High precision determination of titration alkalinity and total Carbon Dioxide content in sea water by potentiometric titration, DEEP-SEA RESEARCH, 17:730-750.

Fernandez, H, F. Vazquez, F.J. Millero, 1982. The density and composition of hypersaline waters of a Mexican lagoon, LIMNOL-OCEANOGR 27(2)315-321.

Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, part II, ANALYST 77; 661p.

Guerrero, R., R. Cervantes, M. Grajeda, 1988. Determinacion de constantes de equilibrio del sistema del Acido carbonico en aguas hipersalinan, reporte tecnico, CoSNET.

Hansson, I., 1972. An analytical approach to the carbonate system in sea water, PhD. Thesis, Univ. of Goteborg, Sweden.

-----, 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water, DEEP-SEA RESEARCH, 20:461-478.

Harvie, 1980. Evaporation of sea water: calculated mineral sequences, SCIENCE:208(4443)498-500.

Krauskopf, K.B., 1974. Introduction to Geochemistry, second edition, Mc.Graw-Hill, New York, p601.

Lankford, R.R., 1977. Coastal Lagoons of Mexico: Their origin and clasificiation., En: Wiley, M.E. (ed) Estuarine Procecess, circulation, sediments and transfer of materials in the estuary. Academic Press Inc. New York, 2:182-215.

Lazar, B., A. Starinsky, A. Katz, E. Saas, S. Ben Yaakov, 1983. The carbonate system in hypersaline solutions Alkalinity and CaCO<sub>3</sub> solubility of evaporated sea water, LIMNOL-OCEANOGR 28(5):978-986.

Li, Y.H. & T.F. Tsui, 1971. The solubility of CO<sub>2</sub> in water and sea water, J. Geophys. Res. 76:4203-4207.

Lyman, J., 1957. Buffer mechanism of sea water. PhD Thesis, U.C.L.A. Los Angeles, 196p.

Marine evaporites, 1978. SEPM-SHORT COURSE #4.

Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley, R.M. Pytkowicz, 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in sea water at

atmospheric pressure, LIMNOL-OCEANOGR 18(6):897-907.

Millero, F.J., 1983. The estimations of the pK's of acids in sea water using the Pitzer equations, GEOCHIM. COSMOCHIM. ACTA 47:2121-2129.

-----, V. Thurmond, 1983. The ionization of Carbonic Acid in Na-Mg-Cl solutions at 25 °C, Journal of Solution Chemistry, vol. 12 no. 6.

-----, 1984. The conductivity-density-salinity-chlorinity relationships for estuarine waters, LIMNOL-OCEANOGR 29(6):1317-1321.

Parsons, T.R., M. Takahashi, B. Hargrave, 1982. Biological oceanographic processes, 3rd. edition, Pergamon Press, Oxford, 330p.

Perez, F.F., F.Fraga, 1987a. The pH measurements in sea water on the NBS scale, MARINE CHEMISTRY, 21:315- 327.

-----, 1987b. A precise and rapid analytical procedure for alkalinity determination, MARINE CHEMISTRY, 21:169-182.

Pytkowicz, R.M., J.E. Hawley, 1974. Bicarbonate and carbonate ion-pairs and a model of sea water at 25°C, LIMNOL-OCEANOGR 19(2):223-234.

Raup, O.B., 1971. Brine mixing: an additional mechanism for formation of basin evaporites, in: ORIGIN OF EVAPORITES, SELECTED PAPERS REPRINT AAPG BULLETIN.

Riley & Chester, 1971. Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, N.Y., New York.

✓ Riley & Skirrow, 1975. Marine Chemistry, Vol. 2, Academic Press, N.Y., New York.

Saas, E., Ben Yaakov, 1977. The carbonate system in Hypersaline solutions: Dead Sea Brines, MARINE CHEMISTRY, 5:183-199.

✓ Stumm & Morgan, 1970. Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, N. Y., New York.

Thurmond, V., F.J. Millero, 1982. Ionization of Carbonic Acid in sodium chloride solutions at 25°C,

Journal of Solution Chemistry , vol 11, no. 7.

UNESCO, 1987. Thermodynamics of the carbon dioxide system in sea water, SCOR.

Van den Berg, C.M.G., H. Rogers, 1987. Determination of alkalinities of estuarine waters by a two point potentiometric titration, MARINE CHEMISTRY 20:219-226.

Valdés, L.S., 1982. Constantes de equilibrio del ácido carbonico en aguas hipersalinas, Tesis de Maestría, UNAM, Mexico.

Whitfield, M., 1974. The ion-association model and the buffer capacity of the carbon dioxide system in sea water at 25°C and 1 atm total pressure, LIMNOL-OCEANOGR, 19(2):235-248.

**APENDICE 1 Datos de las titulaciones (mi-pH)**

VOL.ml	M1	M2	M3	M5
0.00000	7.44000	8.32000	8.04000	8.14000
0.10000	7.23000	8.28000	8.05000	8.13000
0.20000	7.22000	8.22000	8.02000	8.09000
0.30000	7.23000	8.16000	7.96000	8.08000
0.40000	7.20000	8.11000	7.91000	8.06000
0.50000	7.16000	8.02000	7.85000	8.00000
0.60000	7.11000	7.94000	7.77000	7.95000
0.70000	7.06000	7.85000	7.69000	7.89000
0.80000	7.01000	7.75000	7.61000	7.85000
0.90000	7.00000	7.64000	7.52000	7.70000
1.00000	6.95000	7.55000	7.43000	7.69000
1.10000	6.93000	7.43000	7.34000	7.61000
1.20000	6.83000	7.34000	7.26000	7.52000
1.30000	6.86000	7.25000	7.18000	7.43000
1.40000	6.82000	7.18000	7.12000	7.35000
1.50000	6.80000	7.10000	7.06000	7.25000
1.60000	6.77000	7.05000	7.00000	7.17000
1.70000	6.76000	6.98000	6.95000	7.10000
1.80000	6.72000	6.93000	6.90000	7.04000
1.90000	6.70000	6.83000	6.86000	6.97000
2.00000	6.67000	6.79000	6.82000	6.91000
2.10000	6.65000	6.78000	6.78000	6.85000
2.20000	6.62000	6.75000	6.75000	6.82000
2.30000	6.61000	6.71000	6.71000	6.77000
2.40000	6.58000	6.68000	6.68000	6.73000
2.50000	6.57000	6.63000	6.64000	6.68000
2.60000	6.53000	6.60000	6.62000	6.64000
2.70000	6.52000	6.57000	6.58000	6.61000
2.80000	6.50000	6.54000	6.55000	6.59000
2.90000	6.49000	6.50000	6.52000	6.53000
3.00000	6.46000	6.47000	6.50000	6.50000
3.10000	6.45000	6.44000	6.47000	6.46000
3.20000	6.43000	6.41000	6.44000	6.43000
3.30000	6.42000	6.37000	6.41000	6.40000
3.40000	6.39000	6.35000	6.39000	6.36000
3.50000	6.38000	6.32000	6.36000	6.33000
3.60000	6.35000	6.29000	6.34000	6.30000
3.70000	6.34000	6.26000	6.31000	6.27000
3.80000	6.32000	6.24000	6.29000	6.23000
3.90000	6.31000	6.20000	6.26000	6.21000
4.00000	6.29000	6.17000	6.24000	6.18000
4.10000	6.27000	6.15000	6.21000	6.14000
4.20000	6.25000	6.12000	6.19000	6.12000
4.30000	6.24000	6.09000	6.16000	6.08000
4.40000	6.22000	6.06000	6.14000	6.05000
4.50000	6.21000	6.04000	6.11000	6.02000
4.60000	6.19000	6.01000	6.08000	5.98000
4.70000	6.18000	5.97000	6.06000	5.95000
4.80000	6.16000	5.95000	6.03000	5.92000
4.90000	6.15000	5.92000	6.01000	5.88000
5.00000	6.13000	5.88000	5.98000	5.84000
5.10000	6.11000	5.85000	5.95000	5.81000
5.20000	6.09000	5.82000	5.92000	5.77000
5.30000	6.08000	5.79000	5.90000	5.73000
5.40000	6.06000	5.75000	5.87000	5.69000

VOL.ml	M1	M2	M3	M5
5.50000	6.05000	5.72000	5.84000	5.65000
5.60000	6.03000	5.63000	5.81000	5.57000
5.70000	6.02000	5.65000	5.78000	5.55000
5.80000	6.00000	5.60000	5.74000	5.49000
5.90000	5.99000	5.56000	5.71000	5.43000
6.00000	5.97000	5.50000	5.67000	5.36000
6.10000	5.94000	5.46000	5.64000	5.29000
6.20000	5.93000	5.41000	5.60000	5.21000
6.30000	5.92000	5.35000	5.56000	5.12000
6.40000	5.91000	5.30000	5.51000	5.02000
6.50000	5.89000	5.22000	5.46000	4.91000
6.60000	5.87000	5.14000	5.41000	4.79000
6.70000	5.85000	5.06000	5.36000	4.67000
6.80000	5.84000	4.96000	5.30000	4.56000
6.90000	5.82000	4.85000	5.23000	4.45000
7.00000	5.80000	4.72000	5.15000	4.36000
7.10000	5.78000	4.59000	5.05000	4.28000
7.20000	5.77000	4.47000	4.97000	4.21000
7.30000	5.75000	4.35000	4.86000	4.14000
7.40000	5.73000	4.16000	4.74000	4.09000
7.50000	5.71000	4.09000	4.62000	4.03000
7.60000	5.69000	4.02000	4.50000	3.97000
7.70000	5.67000	4.00000	4.38000	3.95000
7.80000	5.65000	3.95000	4.29000	3.91000
7.90000	5.64000	3.91000	4.20000	3.87000
8.00000	5.62000	3.86000	4.12000	3.84000
8.10000	5.59000	3.82000	4.06000	3.81000
8.20000	5.57000	3.78000	4.00000	3.78000
8.30000	5.55000	3.74000	3.94000	3.75000
8.40000	5.53000	3.71000	3.90000	3.72000
8.50000	5.51000	3.68000	3.85000	3.70000
8.60000	5.48000	3.65000	3.81000	3.68000
8.70000	5.46000	3.62000	3.78000	3.65000
8.80000	5.43000	3.59000	3.74000	3.63000
8.90000	5.40000	3.57000	3.71000	3.61000
9.00000	5.37000	*	3.68000	3.59000
9.10000	5.35000	*	3.66000	3.57000
9.20000	5.32000	*	3.63000	3.56000
9.30000	5.28000	*	3.61000	3.54000
9.40000	5.25000	*	3.58000	*
9.50000	5.21000	*	3.56000	*
9.60000	5.17000	*	3.54000	*
9.70000	5.13000	*	3.52000	*
9.80000	5.09000	*	3.49000	*
9.90000	5.04000	*	3.48000	*
10.00000	4.98000	*	3.45000	*
10.10000	4.92000	*	*	*
10.20000	4.86000	*	*	*
10.30000	4.78000	*	*	*
10.40000	4.69000	*	*	*
10.50000	4.58000	*	*	*
10.60000	4.46000	*	*	*
10.70000	4.31000	*	*	*
10.80000	4.15000	*	*	*
10.90000	4.00000	*	*	*
11.00000	3.87000	*	*	*

VIL.ml	M1	*	*
11.10000	3.76000	*	*
11.20000	3.67000	*	*
11.30000	3.50000	*	*
11.40000	3.53000	*	*
11.50000	3.48000	*	*

VOL.ml	M10	M11	M12	M13
0.0000	8.19000	8.33999	8.04700	8.00999
VOL.ml	M10	M11	M12	M13
0.1000	8.18000	8.32000	8.04300	8.00799
0.2000	8.13000	8.31000	8.03300	8.00999
0.3000	8.19000	8.27999	8.02300	8.00000
0.4000	8.19000	8.22000	8.01700	8.00000
0.5000	8.18000	8.18999	8.00700	7.99000
0.6000	8.17000	8.17999	7.99000	7.99000
0.7000	8.17000	8.17999	7.96700	7.98000
0.8000	8.16000	8.17999	7.92700	7.98000
0.9000	8.15000	8.17999	7.94000	7.97000
1.0000	8.14000	8.16999	7.93000	7.97000
1.1000	8.12000	8.16999	7.92700	7.96000
1.2000	8.11000	8.16999	7.92600	7.96000
1.3000	8.10000	8.16999	7.92300	7.95000
1.4000	8.09000	8.16999	7.92100	7.94000
1.5000	8.08000	8.16999	7.91700	7.94000
1.6000	8.05000	8.16000	7.91300	7.93000
1.7000	8.05000	8.16000	7.90800	7.93000
1.8000	8.04000	8.16000	7.90300	7.92000
1.9000	8.02000	8.15000	7.90000	7.92000
2.0000	8.01000	8.15000	7.89400	7.91000
2.1000	8.00000	8.15000	7.88900	7.90000
2.2000	7.98000	8.15000	7.88300	7.90000
2.3000	7.97000	8.14000	7.88000	7.89000
2.4000	7.95000	8.14000	7.87600	7.89000
2.5000	7.93000	8.14000	7.87200	7.88000
2.6000	7.91000	8.14000	7.86900	7.88000
2.7000	7.90000	8.13000	7.86300	7.87000
2.8000	7.88000	8.13000	7.86000	7.86000
2.9000	7.86000	8.13000	7.85600	7.86000
3.0000	7.84000	8.13000	7.85100	7.85000
3.1000	7.82000	8.12000	7.84700	7.84000
3.2000	7.79000	8.12000	7.84100	7.84000
3.3000	7.78000	8.10999	7.83700	7.83000
3.4000	7.76000	8.10999	7.83000	7.83000
3.5000	7.73000	8.10999	7.82500	7.83000
3.6000	7.69000	8.10999	7.81900	7.82000
3.7000	7.68000	8.09999	7.81300	7.81000
3.8000	7.64000	8.09000	7.80600	7.81000
3.9000	7.62000	8.09000	7.80100	7.80000
4.0000	7.59000	8.09000	7.79400	7.80000
4.1000	7.56000	8.09000	7.79000	7.80000
4.2000	7.53000	8.08000	7.78200	7.79000
4.3000	7.50000	8.08000	7.77600	7.79000
4.4000	7.46000	8.08000	7.76800	7.78000
4.5000	7.42000	8.08000	7.76300	7.78000
4.6000	7.38000	8.07000	7.75500	7.77000
4.7000	7.36000	8.07000	7.74700	7.77000
4.8000	7.30000	8.07000	7.73800	7.77000
4.9000	7.26000	8.06000	7.73200	7.76000
5.0000	7.21000	8.05000	7.72600	7.76000
5.1000	7.16000	8.05000	7.72100	7.75000
5.2000	7.11000	8.05000	7.71500	7.75000
5.3000	7.07000	8.04000	7.70800	7.75000

VOL.ml	K10	K11	K12	K13
5.4000	7.02000	8.04000	7.70400	7.74000
5.5000	6.97000	8.04000	7.70000	7.74000
5.6000	6.92000	8.04000	7.69600	7.73000
5.7000	6.88000	8.04000	7.69300	7.73000
5.8000	6.83000	8.04000	7.69100	7.71999
5.9000	6.79000	8.04000	7.68700	7.71999
6.0000	6.75000	8.04000	7.68100	7.71999
6.1000	6.71000	8.03000	7.67600	7.71000
6.2000	6.67000	8.03000	7.67400	7.71000
6.3000	6.63000	8.01999	7.67200	7.70000
6.4000	6.60000	8.01999	7.67200	7.70000
6.5000	6.56000	8.01999	7.67100	7.69000
6.6000	6.53000	8.01999	7.67000	7.69000
6.7000	6.50000	8.01999	7.67300	7.68000
6.8000	6.47000	8.00999	7.67200	7.68000
6.9000	6.43000	8.00999	7.66900	7.68000
7.0000	6.40000	8.00999	7.66700	7.67000
7.1000	6.37000	8.00999	7.66400	7.67000
7.2000	6.34000	8.00000	7.66100	7.66000
7.3000	6.31000	8.00000	7.65700	7.66000
7.4000	6.28000	7.99000	7.64900	7.66000
7.5000	6.26000	7.99000	7.64500	7.65000
7.6000	6.23000	7.99000	7.64200	7.65000
7.7000	6.20000	7.99000	7.63700	7.64000
7.8000	6.18000	7.99000	7.63300	7.63000
7.9000	6.15000	7.99000	7.63000	7.63000
8.0000	6.12000	7.99000	7.62500	7.58000
8.1000	6.10000	7.98000	7.62100	7.56000
8.2000	6.07000	7.98000	7.61600	7.56000
8.3000	6.04000	7.98000	7.61100	7.55000
8.4000	6.01000	7.98000	7.60000	7.55000
8.5000	5.99000	7.98000	7.60000	7.54000
8.6000	5.96000	7.97000	7.59700	7.54000
8.7000	5.93000	7.97000	7.59300	7.54000
8.8000	5.90000	7.97000	7.58800	7.53000
8.9000	5.87000	7.97000	7.58500	7.53000
9.0000	5.84000	7.96000	7.57900	7.53000
9.1000	5.82000	7.96000	7.57500	7.53000
9.2000	5.79000	7.96000	7.57000	7.53000
9.3000	5.76000	7.96000	7.56500	7.52000
9.4000	5.73000	7.96000	7.56100	7.52000
9.5000	5.69000	7.95000	7.55700	7.52000
9.6000	5.66000	7.95000	7.55200	7.51000
9.7000	5.62000	7.95000	7.54800	7.51000
9.8000	5.59000	7.95000	7.54200	7.50000
9.9000	5.55000	7.94000	7.53800	7.50000
10.0000	5.51000	7.94000	7.53300	7.50000
10.1000	5.48000	7.94000	7.53000	7.50000
10.2000	5.43000	7.93000	7.52600	7.49000
10.3000	5.39000	7.93000	7.52200	7.49000
10.4000	5.38000	7.93000	7.51600	7.49000
10.5000	5.29000	7.92000	7.51200	7.48000
10.6000	5.23000	7.92000	7.50600	7.48000
10.7000	5.21000	7.91000	7.50200	7.48000
10.8000	5.11000	7.91000	7.49700	7.48000
10.9000	5.03000	7.91000	7.49300	7.47000

VOL.ml	K10	K11	M12	K13
11.0000	4.96000	7.90000	7.48900	7.47000
11.1000	4.87000	7.90000	7.48100	7.47000
11.2000	4.78000	7.89000	7.47800	7.46000
11.3000	4.68000	7.88000	7.47400	7.45000
11.4000	4.57000	7.88000	7.46800	7.44000
11.5000	4.47000	7.88000	7.46400	7.44000
11.6000	4.38000	7.88000	7.45900	7.44000
11.7000	4.29000	7.87000	7.45400	7.43000
11.8000	4.20000	7.87000	7.44800	7.43000
11.9000	4.13000	7.86000	7.44300	7.42000
12.0000	4.07000	7.85000	7.43800	7.42000
12.1000	4.01000	7.85000	7.43200	7.42000
12.2000	3.95000	7.83000	7.42700	7.41000
12.3000	3.90000	7.83000	7.42300	7.41000
12.4000	3.86000	7.82000	7.41600	7.41000
12.5000	3.82000	7.81000	7.40900	7.41000
12.6000	3.78000	7.81000	7.40200	7.40000
12.7000	3.75000	7.80000	7.39500	7.40000
12.8000	3.72000	7.80000	7.38500	7.40000
12.9000	3.68000	7.79000	7.38200	7.39000
13.0000	3.65000	7.78000	7.37800	7.39000
13.1000	3.63000	7.77000	7.37300	7.38000
13.2000	3.60000	7.76000	7.36800	7.38000
13.3000	3.57000	7.76000	7.36400	7.38000
13.4000	3.55000	7.75000	7.37500	7.37000
13.5000	*	7.75000	7.35300	7.37000
13.6000	*	7.74000	7.34700	7.37000
13.7000	*	7.74000	7.34100	7.36000
13.8000	*	7.73000	7.33500	7.36000
13.9000	*	7.71999	7.32700	7.35000
14.0000	*	7.71999	7.32200	7.35000
14.1000	*	7.71000	7.32200	7.34000
14.2000	*	7.71000	7.31600	7.34000
14.3000	*	7.70000	7.30500	7.33000
14.4000	*	7.70000	7.28900	7.33000
14.5000	*	7.70000	7.28200	7.32000
14.6000	*	7.70000	7.27300	7.32000
14.7000	*	7.69000	7.26200	7.31000
14.8000	*	7.68000	7.25200	7.31000
14.9000	*	7.68000	7.24100	7.30000
15.0000	*	7.68000	7.23200	7.30000
15.1000	*	7.67000	7.22500	7.29000
15.2000	*	7.66000	7.21400	7.29000
15.3000	*	7.66000	7.20300	7.28000
15.4000	*	7.66000	7.18700	7.28000
15.5000	*	7.65000	7.17900	7.27000
15.6000	*	7.65000	7.16800	7.27000
15.7000	*	7.65000	7.16200	7.26000
15.8000	*	7.65000	7.15100	7.26000
15.9000	*	7.64000	7.14400	7.25000
16.0000	*	7.64000	7.12400	7.25000
16.1000	*	7.63000	7.11800	7.24000
16.2000	*	7.63000	7.11000	7.24000
16.3000	*	7.62000	7.10100	7.23000
16.4000	*	7.62000	7.08700	7.23000
16.5000	*	7.62000	7.08000	7.22000

VCL.ml	M10	M11	M12	M13	VCL.ml	M10	M11	M12	M13	VOL.ml	M10	M11	M12	M13
16 6000	* 7. 61000	7. 06400	7. 21000	22. 2000	* 7. 29000	6. 46900	6. 78000	27. 8000	* 6. 77000	5. 68100	6. 12000			
16 7000	* 7. 61000	7. 05000	7. 20000	22. 3000	* 7. 28000	6. 45000	6. 77000	27. 9000	* 6. 76000	5. 66400	6. 11000			
16 8000	* 7. 61000	7. 03100	7. 19000	22. 4000	* 7. 28000	6. 43800	6. 77000	28. 0000	* 6. 74000	5. 65400	6. 09000			
16 9000	* 7. 60000	7. 02000	7. 18000	22. 5000	* 7. 27000	6. 42300	6. 76000	28. 1000	* 6. 73000	5. 63500	6. 08000			
17 0000	* 7. 59000	7. 00100	7. 17000	22. 6000	* 7. 25000	6. 41200	6. 75000	28. 2000	* 6. 72000	5. 62200	6. 06000			
17 1000	* 7. 59000	6. 99800	7. 16000	22. 7000	* 7. 25000	6. 39600	6. 74000	28. 3000	* 6. 71000	5. 60300	6. 05000			
17 2000	* 7. 59000	6. 98900	7. 15000	22. 8000	* 7. 24000	6. 38200	6. 73000	28. 4000	* 6. 70000	5. 59300	6. 04000			
17 3000	* 7. 58000	6. 97800	7. 14000	22. 9000	* 7. 23000	6. 36600	6. 71000	28. 5000	* 6. 69000	5. 57500	6. 03000			
17 4000	* 7. 58000	6. 96900	7. 13000	23. 0000	* 7. 23000	6. 34000	6. 70000	28. 6000	* 6. 67000	5. 56200	6. 02000			
17 5000	* 7. 57000	6. 95900	7. 13000	23. 1000	* 7. 22000	6. 33100	6. 68000	28. 7000	* 6. 67000	5. 54300	6. 01000			
17 6000	* 7. 57000	6. 95600	7. 12000	23. 2000	* 7. 21000	6. 31800	6. 68000	28. 8000	* 6. 65000	5. 51700	5. 99000			
17 7000	* 7. 56000	6. 95400	7. 11000	23. 3000	* 7. 20000	6. 30500	6. 66000	28. 9000	* 6. 64000	5. 50600	5. 98000			
17 8000	* 7. 55000	6. 94400	7. 11000	23. 4000	* 7. 20000	6. 28900	6. 65000	29. 0000	* 6. 63000	5. 49300	5. 98000			
17 9000	* 7. 55000	6. 94000	7. 10000	23. 5000	* 7. 19000	6. 27100	6. 64000	29. 1000	* 6. 62000	5. 47500	5. 97000			
18 0000	* 7. 54000	6. 93100	7. 09000	23. 6000	* 7. 18000	6. 25800	6. 62000	29. 2000	* 6. 61000	5. 45800	5. 96000			
18 1000	* 7. 53000	6. 92000	7. 09000	23. 7000	* 7. 18000	6. 24600	6. 62000	29. 3000	* 6. 60000	5. 44000	5. 95000			
18 2000	* 7. 52000	6. 91200	7. 08000	23. 8000	* 7. 16000	6. 23500	6. 61000	29. 4000	* 6. 60000	5. 42300	5. 94000			
18 3000	* 7. 52000	6. 90200	7. 07000	23. 9000	* 7. 16000	6. 21800	6. 61000	29. 5000	* 6. 58000	5. 40300	5. 93000			
18 4000	* 7. 51000	6. 89400	7. 06000	24. 0000	* 7. 14000	6. 20700	6. 59000	29. 6000	* 6. 57000	5. 38400	5. 92000			
18 5000	* 7. 51000	6. 88400	7. 05000	24. 1000	* 7. 14000	6. 19000	6. 58000	29. 7000	* 6. 56000	5. 36400	5. 92000			
18 6000	* 7. 50000	6. 87500	7. 05000	24. 2000	* 7. 13000	6. 17500	6. 57000	29. 8000	* 6. 56000	5. 34700	5. 91000			
18 7000	* 7. 50000	6. 86700	7. 04000	24. 3000	* 7. 13000	6. 16200	6. 56000	29. 9000	* 6. 54000	5. 32400	5. 89000			
18 8000	* 7. 49000	6. 86000	7. 04000	24. 4000	* 7. 12000	6. 15000	6. 54000	30. 0000	* 6. 53000	5. 30400	5. 88000			
18 9000	* 7. 49000	6. 85200	7. 03000	24. 5000	* 7. 11000	6. 13300	6. 53000	30. 1000	* 6. 52000	5. 29000	5. 86000			
19 0000	* 7. 48000	6. 84500	7. 03000	24. 6000	* 7. 10000	6. 11900	6. 52000	30. 2000	* 6. 51000	5. 27200	5. 85000			
19 1000	* 7. 48000	6. 83700	7. 00000	24. 7000	* 7. 10000	6. 09900	6. 52000	30. 3000	* 6. 50000	5. 24900	5. 83000			
19 2000	* 7. 47000	6. 82400	7. 00000	24. 8000	* 7. 09000	6. 08700	6. 52000	30. 4000	* 6. 49000	5. 23000	5. 82000			
19 3000	* 7. 47000	6. 81900	7. 00000	24. 9000	* 7. 08000	6. 07700	6. 51000	30. 5000	* 6. 48000	5. 20300	5. 80000			
19 4000	* 7. 46000	6. 80900	6. 99000	25. 0000	* 7. 07000	6. 06500	6. 49000	30. 6000	* 6. 47000	5. 17800	5. 79000			
19 5000	* 7. 46000	6. 79100	6. 99000	25. 1000	* 7. 06000	6. 05300	6. 48000	30. 7000	* 6. 46000	5. 15400	5. 78000			
19 6000	* 7. 45000	6. 79400	6. 99000	25. 2000	* 7. 04000	6. 04200	6. 45000	30. 8000	* 6. 45000	5. 13200	5. 77000			
19 7000	* 7. 44000	6. 78600	6. 99000	25. 3000	* 7. 03000	6. 02200	6. 44000	30. 9000	* 6. 43000	5. 10100	5. 75600			
19 8000	* 7. 44000	6. 77800	6. 99000	25. 4000	* 7. 02000	6. 00900	6. 42000	31. 0000	* 6. 43000	5. 07500	5. 74000			
19 9000	* 7. 43000	6. 76800	6. 99000	25. 5000	* 7. 02000	5. 99500	6. 41000	31. 1000	* 6. 40000	5. 04700	5. 72000			
20 0000	* 7. 43000	6. 75900	6. 98000	25. 6000	* 7. 01000	5. 98400	6. 40000	31. 2000	* 6. 39000	5. 02100	5. 71000			
20 1000	* 7. 42000	6. 74700	6. 98000	25. 7000	* 7. 00000	5. 96900	6. 39000	31. 3000	* 6. 37000	4. 98600	5. 70000			
20 2000	* 7. 42000	6. 73600	6. 98000	25. 8000	* 6. 99000	5. 96500	6. 37000	31. 4000	* 6. 37000	4. 95400	5. 69000			
20 3000	* 7. 41000	6. 72600	6. 98000	25. 9000	* 6. 97000	5. 94300	6. 36000	31. 5000	* 6. 36000	4. 92500	5. 67000			
20 4000	* 7. 40000	6. 71600	6. 98000	26. 0000	* 6. 97000	5. 93000	6. 35000	31. 6000	* 6. 35000	4. 89500	5. 66000			
20 5000	* 7. 39000	6. 70200	6. 98000	26. 1000	* 6. 96000	5. 91400	6. 34000	31. 7000	* 6. 34000	4. 85200	5. 65000			
20 6000	* 7. 39000	6. 69200	6. 97000	26. 2000	* 6. 95000	5. 90100	6. 33000	31. 8000	* 6. 33000	4. 81500	5. 64000			
20 7000	* 7. 38000	6. 67800	6. 97000	26. 3000	* 6. 93000	5. 88700	6. 32000	31. 9000	* 6. 32000	4. 73300	5. 63000			
20 8000	* 7. 38000	6. 66700	6. 96000	26. 4000	* 6. 92000	5. 87300	6. 30000	32. 0000	* 6. 31000	4. 73200	5. 62000			
20 9000	* 7. 37000	6. 65100	6. 95000	26. 5000	* 6. 91000	5. 85800	6. 29000	32. 1000	* 6. 31000	4. 68400	5. 60000			
21 0000	* 7. 37000	6. 64000	6. 91000	26. 6000	* 6. 89000	5. 84700	6. 28000	32. 2000	* 6. 28000	4. 64000	5. 60000			
21 1000	* 7. 36000	6. 62300	6. 91000	26. 7000	* 6. 88000	5. 83000	6. 27000	32. 3000	* 6. 28000	4. 58800	5. 58000			
21 2000	* 7. 36000	6. 61100	6. 89000	26. 8000	* 6. 88000	5. 81800	6. 26000	32. 4000	* 6. 28000	4. 54000	5. 57000			
21 3000	* 7. 35000	6. 59700	6. 88000	26. 9000	* 6. 87000	5. 80400	6. 24000	32. 5000	* 6. 27000	4. 48200	5. 56000			
21 4000	* 7. 34000	6. 58500	6. 86000	27. 0000	* 6. 86000	5. 79300	6. 23000	32. 6000	* 6. 26000	4. 44500	5. 51000			
21 5000	* 7. 34000	6. 57000	6. 85000	27. 1000	* 6. 85000	5. 77400	6. 21000	32. 7000	* 6. 24000	4. 38500	5. 50000			
21 6000	* 7. 33000	6. 55600	6. 84000	27. 2000	* 6. 84000	5. 76000	6. 21000	32. 8000	* 6. 23000	4. 32800	5. 49000			
21 7000	* 7. 32000	6. 54200	6. 84000	27. 3000	* 6. 83000	5. 74700	6. 20000	32. 9000	* 6. 22000	4. 26800	5. 48000			
21 8000	* 7. 32000	6. 52900	6. 83000	27. 4000	* 6. 81000	5. 73700	6. 19000	33. 0000	* 6. 21000	4. 21000	5. 46000			
21 9000	* 7. 31000	6. 51200	6. 82000	27. 5000	* 6. 80000	5. 71700	6. 18000	33. 1000	* 6. 20000	4. 15000	5. 44000			
22 0000	* 7. 30000	6. 49800	6. 80000	27. 6000	* 6. 78000	5. 70900	6. 16000	33. 2000	* 6. 20000	4. 09800	5. 43000			
22 1000	* 7. 29000	6. 48200	6. 78000	27. 7000	* 6. 78000	5. 69300	6. 15000	33. 3000	* 6. 19000	4. 04100	5. 42000			

VCL.ml	M10	M11	M12	M13
33.4000	*	6.17000	3.98800	5.41000
33.5000	*	6.17000	3.93800	5.40000
33.6000	*	6.14000	3.89200	5.38000
33.7000	*	6.14000	3.84800	5.36000
33.8000	*	6.13000	3.80600	5.35000
33.9000	*	6.13000	3.76600	5.34000
34.0000	*	6.11000	3.72900	5.32000
34.1000	*	6.10000	3.69300	5.31000
34.2000	*	6.09000	3.65800	5.29000
34.3000	*	6.08000	3.62700	5.28000
34.4000	*	6.07000	3.59800	5.27000
34.5000	*	6.05000	3.56900	5.26000
34.6000	*	6.03000	3.54300	5.24000
34.7000	*	6.03000	3.51900	5.23000
34.8000	*	6.01000	3.49100	5.21000
34.9000	*	6.01000	3.46800	5.19000
35.0000	*	6.00000	3.44400	5.17000
35.1000	*	5.98000	3.46000	5.16000
35.2000	*	5.97000		5.13000
35.3000	*	5.96000		5.12000
35.4000	*	5.95000		5.10000
35.5000	*	5.94000		5.08000
35.6000	*	5.93000		5.06000
35.7000	*	5.92000		5.04000
35.8000	*	5.91000		5.02000
35.9000	*	5.90000		5.00000
36.0000	*	5.88000		4.99000
36.1000	*	5.87000		4.98000
36.2000	*	5.86000		4.94000
36.3000	*	5.85000		4.92000
36.4000	*	5.81000		4.89000
36.5000	*	5.81000		4.86000
36.6000	*	5.79000		4.82000
36.7000	*	5.78000		4.80000
36.8000	*	5.76000		4.76000
36.9000	*	5.76000		4.75000
37.0000	*	5.74000		4.71000
37.1000	*	5.73000		4.69000
37.2000	*	5.71000		4.54000
37.3000	*	5.70000		4.49000
37.4000	*	5.68000		4.45000
37.5000	*	5.66000		4.40000
37.6000	*	5.65000		4.36000
37.7000	*	5.63000		4.31000
37.8000	*	5.63000		4.26000
37.9000	*	5.62000		4.20000
38.0000	*	5.60000		4.15000
38.1000	*	5.59000		4.09000
38.2000	*	5.57000		4.04000
38.3000	*	5.56000		3.99000
38.4000	*	5.54000		3.94000
38.5000	*	5.53000		3.89000
38.6000	*	5.50000		3.85000
38.7000	*	5.50000		3.80000
38.8000	*	5.47000		3.76000
38.9000	*	5.45000		3.72000

VCL.ml	M10	M11	M12	M13
39.0000	*	5.43000		3.68000
39.1000	*	5.41000		3.66000
39.2000	*	5.39000		3.63000
39.3000	*	5.37000		3.60000
39.4000	*	5.35000		3.55000
39.5000	*	5.34000		3.53000
39.6000	*	5.31000		3.50000
39.7000	*	5.30000		*
39.8000	*	5.26000		*
39.9000	*	5.24000		*
40.0000	*	5.21000		*
40.1000	*	5.19000		*
40.2000	*	5.16000		*
40.3000	*	5.14000		*
40.4000	*	5.11000		*
40.5000	*	5.08000		*
40.6000	*	5.05000		*
40.7000	*	5.02000		*
40.8000	*	4.98000		*
40.9000	*	4.96000		*
41.0000	*	4.92000		*
41.1000	*	4.89000		*
41.2000	*	4.84000		*
41.3000	*	4.81000		*
41.4000	*	4.76000		*
41.5000	*	4.70000		*
41.6000	*	4.64000		*
41.7000	*	4.60000		*
41.8000	*	4.55000		*
41.9000	*	4.52000		*
42.0000	*	4.45000		*
42.1000	*	4.42000		*
42.2000	*	4.36000		*
42.3000	*	4.32000		*
42.4000	*	4.27000		*
42.5000	*	4.26000		*
42.6000	*	4.19000		*
42.7000	*	4.16000		*
42.8000	*	4.12000		*
42.9000	*	4.09000		*
43.0000	*	4.05000		*
43.1000	*	4.02000		*
43.2000	*	3.99000		*
43.3000	*	3.96000		*
43.4000	*	3.92000		*

**APENDICE 2 Datos de las titulaciones (ml-mV)**

VOL. ml	M4	M6	M7	M8	M9
0.00000	-23.200	-42.700	-41.800	-53.900	-45.000
0.10000	-20.900	-32.700	-40.400	-52.900	-47.600
0.20000	-18.700	-37.800	-38.700	-52.400	-46.100
0.30000	-16.100	-37.400	-37.200	-51.400	-44.600
0.40000	-13.100	-35.700	-35.700	-50.200	-44.200
0.50000	-9.200	-34.600	-34.500	-49.200	-43.000
0.60000	-4.300	-33.100	-32.800	-48.100	-41.300
0.70000	-0.700	-32.600	-31.300	-46.900	-39.600
0.80000	4.600	-31.900	-29.600	-45.700	-38.400
0.90000	7.000	-31.700	-27.400	-44.200	-37.100
1.00000	11.900	-30.100	-25.900	-42.700	-35.000
1.10000	17.400	-27.900	-23.400	-41.700	-33.000
1.20000	21.500	-27.400	-21.100	-39.800	-31.100
1.30000	24.600	-25.600	-18.500	-38.500	-29.000
1.40000	27.300	-24.300	-16.500	-37.600	-26.700
1.50000	28.500	-21.900	-13.900	-35.800	-24.200
1.60000	32.600	-19.100	-10.800	-34.700	-21.800
1.70000	36.800	-15.800	-7.000	-32.800	-19.100
1.80000	40.400	-12.700	-3.500	-30.500	-15.800
1.90000	42.900	-7.100	-0.100	-28.700	-12.500
2.00000	44.900	-2.600	4.200	-26.700	-10.100
2.10000	47.500	-0.200	7.300	-25.000	-5.900
2.20000	50.600	3.100	10.900	-23.000	-1.700
2.30000	53.500	8.100	14.200	-21.600	3.000
2.40000	56.000	11.300	17.700	-18.600	7.500
2.50000	57.400	15.300	20.100	-16.800	12.000
2.60000	59.300	18.500	23.300	-15.800	16.300
2.70000	60.400	21.200	26.100	-13.200	19.900
2.80000	62.000	24.700	29.000	-10.700	22.300
2.90000	63.900	28.900	31.400	-7.500	25.800
3.00000	65.500	29.500	33.500	-2.700	29.300
3.10000	67.300	32.580	35.700	0.000	32.500
3.20000	69.100	35.300	38.000	2.700	35.200
3.30000	71.000	37.000	40.400	5.600	38.000
3.40000	72.400	38.600	42.600	9.500	40.700
3.50000	74.400	40.500	44.600	11.400	41.200
3.60000	75.900	42.200	46.100	14.700	43.400
3.70000	77.500	44.000	48.400	17.900	45.800
3.80000	78.800	45.800	50.100	21.200	48.300
3.90000	80.200	47.700	51.600	24.300	50.300
4.00000	82.000	49.400	52.900	27.500	52.400
4.10000	83.300	51.000	54.800	29.300	54.300
4.20000	84.500	52.200	56.200	32.100	55.600
4.30000	85.500	54.000	57.300	33.700	57.400
4.40000	86.900	55.800	58.500	36.300	59.100
4.50000	88.700	57.300	59.700	37.300	60.900
4.60000	90.400	58.300	61.000	39.500	62.700
4.70000	91.400	59.400	62.400	41.700	64.100
4.80000	93.600	60.700	63.800	42.800	65.700
4.90000	93.800	62.100	64.600	44.100	67.400
5.00000	95.000	63.700	65.600	45.000	69.000
5.10000	96.200	64.800	66.900	47.800	70.400
5.20000	96.900	66.000	68.500	49.500	71.700
5.30000	98.500	66.900	69.400	51.000	72.800
5.40000	99.400	68.100	70.600	52.600	73.900

VOL. ml	M4	M6	M7	M8	M9
5.50000	100.100	69.200	71.700	53.000	75.300
5.60000	100.700	70.400	72.600	54.500	76.600
5.70000	101.800	72.000	74.400	56.100	78.000
5.80000	102.700	73.300	75.600	57.600	79.400
5.90000	103.600	74.300	76.500	58.100	80.700
6.00000	104.600	75.200	77.500	59.600	82.100
6.10000	105.900	76.100	78.700	61.000	83.300
6.20000	107.200	77.200	80.000	61.900	84.700
6.30000	107.600	78.100	81.000	62.700	85.400
6.40000	108.900	79.100	82.000	63.500	86.700
6.50000	109.600	79.900	83.000	64.500	88.000
6.60000	111.200	81.000	84.100	65.700	89.300
6.70000	112.800	82.200	85.900	66.600	90.300
6.80000	114.400	83.100	86.600	67.600	91.500
6.90000	115.600	84.100	87.700	68.600	92.900
7.00000	116.500	85.100	88.900	69.700	94.200
7.10000	118.100	86.000	89.900	71.000	95.500
7.20000	120.000	86.500	90.900	72.300	96.600
7.30000	122.100	87.500	92.000	73.300	97.200
7.40000	124.000	88.800	93.300	74.400	98.100
7.50000	125.300	89.900	94.400	75.400	99.500
7.60000	127.100	91.000	95.500	76.500	100.900
7.70000	128.100	92.200	96.600	77.700	102.300
7.80000	130.500	93.400	97.800	77.900	103.000
7.90000	133.100	94.000	98.900	78.700	104.400
8.00000	135.900	95.200	100.100	79.900	105.800
8.10000	139.000	96.500	101.400	80.900	107.200
8.20000	141.600	97.700	102.500	81.800	108.700
8.30000	144.500	98.800	103.700	82.600	110.300
8.40000	145.600	100.100	104.800	83.600	111.200
8.50000	146.700	101.200	106.300	84.700	112.700
8.60000	147.900	102.300	107.900	85.300	113.900
8.70000	149.300	104.400	108.900	86.200	114.800
8.80000	152.800	105.500	110.200	87.100	116.300
8.90000	157.100	107.000	115.500	88.000	117.900
9.00000	161.100	107.700	112.900	89.100	119.200
9.10000	165.900	109.000	114.800	90.200	121.000
9.20000	171.400	110.100	116.100	91.100	122.900
9.30000	177.400	111.300	117.800	92.100	124.800
9.40000	183.600	113.000	119.200	92.300	126.900
9.50000	189.900	114.200	120.800	93.200	129.000
9.60000	196.000	115.800	122.300	94.400	131.400
9.70000	199.000	117.100	123.900	95.400	133.000
9.80000	202.100	118.400	125.600	96.200	135.100
9.90000	205.200	119.800	127.500	97.100	137.600
10.00000	208.700	120.200	129.100	98.000	139.900
10.10000	213.500	121.200	130.600	98.800	142.800
10.20000	218.000	122.900	132.500	99.900	146.100
10.30000	220.000	125.600	134.600	100.900	149.700
10.40000	223.300	127.200	136.400	101.700	153.600
10.50000	224.700	130.100	138.700	102.400	158.100
10.60000	227.800	132.300	140.500	103.300	160.900
10.70000	229.700	134.200	143.000	104.300	164.900
10.80000	229.900	136.600	145.800	105.400	167.100
10.90000	232.100	139.200	148.600	106.400	172.900
11.00000	233.600	141.900	152.600	107.100	179.200

VOL.ml	M4	M6	M7	M8	M9
11. 10000	235. 800	143. 200	156. 000	108. 000	185. 600
11. 20000	237. 400	146. 900	159. 800	109. 100	191. 700
11. 30000	239. 400	150. 200	163. 900	110. 200	196. 800
11. 40000	241. 200	154. 000	168. 300	111. 100	202. 300
11. 50000	242. 800	158. 100	173. 200	112. 200	207. 300
11. 60000	244. 300	162. 600	178. 600	113. 200	210. 800
11. 70000	245. 800	167. 400	184. 200	114. 100	214. 800
11. 80000	246. 400	173. 000	190. 300	115. 300	218. 400
11. 90000	247. 500	178. 500	195. 300	116. 200	221. 500
12. 00000	247. 900	184. 600	200. 000	117. 300	224. 400
12. 10000	249. 100	189. 500	205. 700	118. 400	227. 800
12. 20000	249. 800	195. 300	209. 800	119. 500	229. 400
12. 30000	250. 700	200. 500	213. 400	121. 100	231. 600
12. 40000	*	204. 200	216. 800	122. 400	233. 700
12. 50000	*	208. 500	219. 300	123. 800	235. 600
12. 60000	*	212. 400	222. 200	124. 800	237. 400
12. 70000	*	215. 800	225. 000	126. 300	239. 100
12. 80000	*	218. 800	227. 500	126. 800	240. 100
12. 90000	*	221. 600	229. 100	127. 900	241. 600
13. 00000	*	223. 500	231. 200	129. 600	243. 100
13. 10000	*	225. 000	233. 200	131. 400	244. 400
13. 20000	*	227. 000	234. 900	133. 200	244. 700
13. 30000	*	229. 100	236. 600	135. 200	245. 900
13. 40000	*	231. 000	238. 700	137. 100	247. 100
13. 50000	*	232. 400	240. 000	139. 000	248. 300
13. 60000	*	234. 200	240. 800	140. 500	*
13. 70000	*	234. 700	242. 000	142. 700	*
13. 80000	*	235. 800	243. 800	144. 800	*
13. 90000	*	237. 300	245. 000	147. 300	*
14. 00000	*	238. 700	246. 100	150. 400	*
14. 10000	*	240. 000	247. 700	153. 200	*
14. 20000	*	241. 300	248. 800	156. 200	*
14. 30000	*	242. 300	249. 900	159. 700	*
14. 40000	*	243. 500	*	163. 700	*
14. 50000	*	244. 600	*	168. 000	*
14. 60000	*	245. 700	*	172. 100	*
14. 70000	*	246. 800	*	174. 100	*
14. 80000	*	248. 000	*	177. 800	*
14. 90000	*	249. 000	*	182. 600	*
15. 00000	*	250. 000	*	186. 100	*
15. 10000	*	*	*	190. 700	*
15. 20000	*	*	*	195. 700	*
15. 30000	*	*	*	200. 400	*
15. 40000	*	*	*	204. 700	*
15. 50000	*	*	*	208. 700	*
15. 60000	*	*	*	211. 400	*
15. 70000	*	*	*	213. 800	*
15. 80000	*	*	*	216. 500	*
15. 90000	*	*	*	218. 300	*
16. 00000	*	*	*	220. 200	*
16. 10000	*	*	*	222. 200	*
16. 20000	*	*	*	224. 300	*
16. 30000	*	*	*	226. 800	*
16. 40000	*	*	*	228. 900	*
16. 50000	*	*	*	229. 900	*
16. 60000	*	*	*	231. 400	*

VOL.ml	M4	M6	M7	M8	M9
16. 70000	*	*	*	232. 600	*
16. 80000	*	*	*	234. 300	*
16. 90000	*	*	*	235. 900	*
17. 00000	*	*	*	237. 100	*
17. 10000	*	*	*	238. 600	*
17. 20000	*	*	*	240. 000	*
17. 30000	*	*	*	241. 300	*
17. 40000	*	*	*	241. 700	*
17. 50000	*	*	*	242. 700	*
17. 60000	*	*	*	243. 900	*
17. 70000	*	*	*	244. 900	*
17. 80000	*	*	*	246. 000	*
17. 90000	*	*	*	247. 100	*
18. 00000	*	*	*	248. 000	*

BIBLIOTECA  
 I.P.N.  
 CIENCIAS MARIAS  
 CENTRO DE INVESTIGACIONES