

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES MAYORITARIOS
DEL AGUA DE MAR Y DE SU COMPORTAMIENTO CON EL AVANCE DEL
PROCESO DE EVAPORACIÓN.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la **Br. Rosangel Carolina Moreno Marini** como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciada en Geoquímica.

Caracas, mayo de 2012

ACTA

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los Miembros del Jurado Examinador.

Prof. Armando Ramírez

Tutor

Prof. Carlos Yanes

Jurado

Prof. Ramón Montero

Jurado

DEDICATORIA

A mis padres, quienes con su apoyo y amor me ayudaron a alcanzar mis sueños... Al Prof. Armando Ramírez por la paciencia, el cariño y dedicación que tuvo conmigo... Siempre en mi corazón.

Rosangel Carolina Moreno Marini

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero a Dios, por iluminar mi vida y darme fuerzas para seguir en ella, para soportar esos momentos difíciles que pasé y por los que vendrán, y por darme la esperanza de que siempre las cosas pueden mejorar.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela y al Instituto de Ciencias de la Tierra, por brindarme el conocimiento y las herramientas necesarias para culminar de manera satisfactoria esta etapa vivida, a los profesores quienes día a día compartieron conmigo todas sus experiencias. Muchas gracias.

A mis padres y hermanas, quienes con paciencia me apoyaron y ayudaron en todo momento, tratando de hacerme los problemas más sencillos buscando resolverlos con inteligencia.

Al profesor Armando Ramírez, quien fue mi guía, tutor, padre, y amigo durante este último año, a quien le debo gran parte de mis conocimientos y a quien le agradezco el cambio que di y la visión de la que ahora tengo del mundo; estando unidos podemos tumbar murallas y traspasar fronteras.

A mi novio, quien más que pareja es amigo y compañero, por tenerme esa paciencia y día tras día darme esas palabras de aliento que necesitaba para seguir adelante.

A mis amigos, mis hermanos de toda la vida, a quienes les debo mis alegrías, felicidades y experiencias vividas, quienes han sido un hombro para llorar en los momentos tristes y un espejo que refleja mi sonrisa en momentos felices. Los amo.

A Haya y mi abuelita, quienes aunque estando lejos de mi me apoyaron y siempre confiaron en mi.

A todos, mil gracias. Una página no basta para expresar todo lo que merecen.

RESUMEN

El comportamiento de las especies mayoritarias del agua de mar, cuando es evaporada, fue estudiado en la presente investigación con el fin de predecir y reproducir algunos procesos en otras aguas naturales salinas, como las aguas de formación, o en salmueras. Se destacan las relaciones de algunos iones del grupo de los halógenos como el bromuro y cloruro y del catión magnesio porque desde el punto de vista geoquímico han sido empleados para definir procesos hidrogeoquímicos asociados a las aguas anteriormente señaladas, de gran utilidad en los proyectos de exploración y producción de la Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} industria petrolera.

Las técnicas o metodologías utilizadas fueron: volumétricas para determinar cloruro y alcalinidad (Método de Mohr y ácido/base, respectivamente); Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado para los cationes (calcio, sodio, potasio y magnesio); y Cromatografía Iónica para determinar bromuro y sulfato.

De la presente investigación se puede destacar que el ion bromuro se comporta conservativamente a lo largo de todo el proceso de evaporación estudiado; mientras que los otros iones, incluyendo el magnesio y el potasio, formaron parte de las distintas sales precipitadas. Este comportamiento claramente sugiere que el ion bromuro puede ser empleado como indicador geoquímico para definir procesos de evaporación o de mezclas de aguas de origen marino o asociadas con este tipo de aguas. Por otro lado, los minerales evaporíticos más abundantes precipitados por procesos de evaporación correspondieron a calcita, yeso y halita.

en proporción de 1,2%, 17% y 73% respectivamente, quedando un 8,8% restante como sales de magnesio y potasio.

INDICE

CONTENIDO	PÁGINA
Introducción	1
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
Marco Teórico	4
Ciclo hidrológico	4
Composición química mayoritaria del agua de mar	5
Salinidad y clorinidad	6
Primeras investigaciones del agua de mar	6
Secuencia de precipitación de sales con la evaporación	9
Relación con aguas de formación	13
Antecedentes	14
Zona de estudio	22
Metodología	25
Etapa pre-campo	25
Etapa de campo	25
Etapa de laboratorio	26
Etapa de oficina	33
Discusión de resultados	34
Parámetros físico-químicos obtenidos en campo	35
Variación de los procesos físico-químicos con el proceso de	36

evaporación	
Composición química del agua de mar y de los líquidos residuales de los procesos de evaporación	40
Validación de los datos químicos	41
Análisis químico del líquido residual	47
Análisis de los SDT y salinidad	55
Correlaciones inter-iónicas	58
Análisis de los sólidos precipitados	65
Identificación mineralógica de los sólidos precipitados	65
Análisis químico de los sólidos precipitados	67
Distribución de los precipitados durante el proceso de evaporación	70
Conclusiones	75
Recomendaciones	76
Referencias Bibliográficas	77
Apéndices	82

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	PÁGINA
Figura 1. Ciclo hidrológico	4
Figura 2. Secuencia de precipitación de sales con la evaporación del agua de mar	9
Figura 3. Proceso de evaporación; incremento de la densidad directamente proporcional a la cantidad de solutos presentes.	13
Figura 4. Golfo de Cariaco	23
Figura 5. Sector Turpialito. Golfo de Cariaco, Edo. Sucre	26
Figura 6. Esquema del proceso de evaporación	29
Figura 7. Densidad Vs Factor de pre-concentración	38
Figura 8. Comportamiento de la conductividad con el proceso de evaporación.	39
Figura 9. Relación del pH en función del factor de pre-concentración.	40
Figura 10. %E en función del factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9	42

Figura 11. Regresión lineal de Cationes Vs. Aniones	43
Figura 12. Conductividad Teórica frente a conductividad medida en cada paso del proceso de evaporación	47
Figura. 13 Comportamiento del bicarbonato con el avance del proceso de evaporación del agua de mar	49
Figura 14. Comportamiento del calcio con el avance del proceso de evaporación del agua de mar	51
Figura 15. Comportamiento del sulfato con el avance del proceso de evaporación del agua de mar	51
Figura 16. Comportamiento del sodio con el avance del proceso de evaporación del agua de mar	52
Figura 17. Regresión lineal del cloruro en función del factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9	52
Figura 18. Regresión lineal del bromuro en función del factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9	54
Figura 19. Regresión lineal del magnesio en función del factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9	54
Figura 20. Regresión lineal del potasio en función del factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9	54

Figura 21. Relación de los Sólidos Disueltos Totales (SDT) frente al factor de pre-concentración	56
Figura 22. Correlación entre Sólidos Disueltos Totales (SDT) y conductividad medida durante el proceso de evaporación	57
Figura 23. Relación de la salinidad con el factor de pre-concentración	58
Figura 24. Relación entre el sodio y el cloruro en el proceso de evaporación del agua de mar	59
Figura 25. Relación entre el potasio y el bromuro en el proceso de evaporación del agua de mar	60
Figura 26. Relación entre el magnesio y el bromuro en el proceso de evaporación del agua de mar	61
Figura. 27. Relación entre el calcio y el bicarbonato en el proceso de evaporación del agua de mar	62
Figura 28. Relación entre el sulfato y bromuro en el proceso de evaporación del agua de mar	63
Figura 29. Relación entre el potasio y el bicarbonato en el proceso de evaporación del agua de mar	64

Figura 30. Difractograma obtenido en el sólido del Paso 3 / Factor de pre-concentración 6 veces	66
Figura 31. Distribución de los sólidos precipitados en el proceso de evaporación	71
Figura 32. Porcentaje de sales precipitadas durante el proceso de evaporación	72
Figura 33. Comportamiento de los iones en el sólido precipitado	91
Figura 34. Curvas de calibración utilizadas para la determinación de la concentración de los iones calcio, magnesio, potasio, sodio, sulfato y bromuro	92
Figura 42. Curvas de regresión lineal para las distintas valoraciones llevadas a cabo	93
Figura 43. Curvas de calibración de los cationes analizados por Absorción Atómica	94

INDICE DE TABLAS

CONTENIDO	PÁGINA
Tabla 1. Composición química mayoritaria del agua de mar; salinidad de 35%	5
Tabla 2. Solubilidad del yeso ($CaSO_4 \cdot H_2O$) en agua de mar a 1 atm; las concentraciones vienen en unidad de molalidad (mmol/Kg H_2O)	11
Tabla 3. Equilibrio de solubilidad de la calcita ($CaCO_3$)	11
Tabla 4. Clasificación basada en la salinidad de la paragénesis mineral y propiedades de las salmueras, basada en agua de mar concentrada.	12
Tabla 5. Composición química de la muestra de referencia del	27

agua de mar

Tabla 6. Parámetros físico-químicos medidos en campo	35
Tabla 7. Peso, Volumen y Densidad promedio en cada uno de los pasos del proceso de evaporación del agua de mar.	37
Tabla 8. Procesos 8 y 9. %E	41
Tabla 9. Concentraciones obtenidas, promedio y desviación estándar. Procesos 8-9	44
Tabla 10. Características del proceso de evaporación	48
Tabla 11. Sólidos Disueltos totales promedio para cada factor de pre-concentración	56
Tabla 12. Salinidad con el avance del proceso de evaporación	57
Tabla 13. Concentración de los iones en el sólido precipitado	67
Tabla 14. Identificación mineralógica de las sales precipitadas durante el proceso de evaporación	71
Tabla 15. Reactivos utilizados para preparar la muestra de referencia de agua de mar	80
Tabla 16. Reactivos utilizados para preparar las soluciones a	81

utilizar en la titulación siguiendo el Método de Mohr

Tabla 17. Valores de conductividad teórica y conductividad medida en cada uno de los pasos del proceso de evaporación	83
Tabla 18. Conductividad iónica específicas de los iones en solución acuosa a 25°C	83
Tabla 19. Valores de pH obtenidos en cada uno de los pasos del proceso de evaporación	84
Tabla 20. Valores obtenidos de los cationes en el líquido residual del proceso de evaporación	84
Tabla 21. Valores obtenidos para los aniones en el líquido residual de cada uno de los pasos del proceso de evaporación	88
Tabla 22. Pesadas realizadas durante el proceso de evaporación	88

INTRODUCCIÓN

Dentro de las aguas naturales, las aguas de formación pueden presentar características y comportamiento similar a la del agua de mar cuando esta última es sometida a procesos de dilución o evaporación, ya sea por mezcla con agua fresca o por mecanismos de pre-concentración a temperaturas relativamente altas como ocurren en algunas zonas áridas próximo-costeras. Las aguas de formación son aguas subterráneas que quedaron atrapadas durante la sedimentación de la materia orgánica u otro tipo de sedimentos asociados con esta, aguas meteóricas infiltradas o una combinación de ambas, que saturan los poros de las rocas, arenas o carbonatos que constituyen la roca reservorio de los yacimientos de hidrocarburos. Sus principales constituyentes son Cl^- y Na^+ en altas concentraciones (hasta 150 y 80 g/L respectivamente); sin embargo las relaciones de algunos elementos del grupo de los halógenos como bromo y yodo, son relevantes y de gran importancia desde el punto de vista geoquímico, porque permiten definir procesos hidrogeoquímicos asociados con estas aguas de formación (Méndez, 2007).

Si se presume que las rocas reservorio de hidrocarburos se han depositado mayormente en ambientes marinos de aguas de mares antiguos, el estudio del comportamiento de los iones del agua de mar, particularmente durante el proceso de evaporación, permitirá identificar y proponer algunos indicadores geoquímicos que ayuden a descifrar procesos de alteración por mezcla o interacción agua-roca de las aguas de formación u otras aguas presentes en los yacimientos petrolíferos, así como su posible origen y migración de las mismas. Es por eso que el presente estudio se ha realizado en las aguas marinas del Golfo de Cariaco, estado Sucre, con un enfoque geoquímico para analizar los cambios composicionales y el comportamiento de los iones constituyentes de estas aguas

con el proceso de evaporación. Los resultados de esta investigación serán un aporte significativo para el entendimiento del origen y comportamiento de estas aguas en varias áreas de interés de la industria petrolera.

Para abordar este planteamiento se han propuesto los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Determinar la concentración de $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}$ en el agua de mar y el comportamiento de estos iones con el avance del proceso de evaporación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la concentración de los iones $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-$ y SO_4^{2-} en el agua de mar y en las soluciones resultantes del proceso de evaporación de esta.

Determinar la composición mineralógica de los sólidos precipitados en el transcurso del proceso de evaporación del agua de mar.

Determinar la concentración de las especies $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-$ y SO_4^{2-} en las fases minerales precipitadas.

Analizar el comportamiento de los iones estudiados durante el avance del proceso de evaporación.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Marco Teórico

El agua es la sustancia más abundante que se encuentra en la superficie terrestre. Hay 1,4 billones de Km^3 de ella en tres fases: agua líquida, vapor de agua y en hielo, donde el 97,3% es encontrada como agua líquida en los océanos.

El agua no es retenida en ningún reservorio, ya que continuamente está migrando de un lugar a otro a través del ciclo hidrológico. Es evaporada desde los océanos y continentes hacia la atmósfera donde es mantenida por un corto período de tiempo, luego regresa a la superficie en forma de nieve o lluvia.

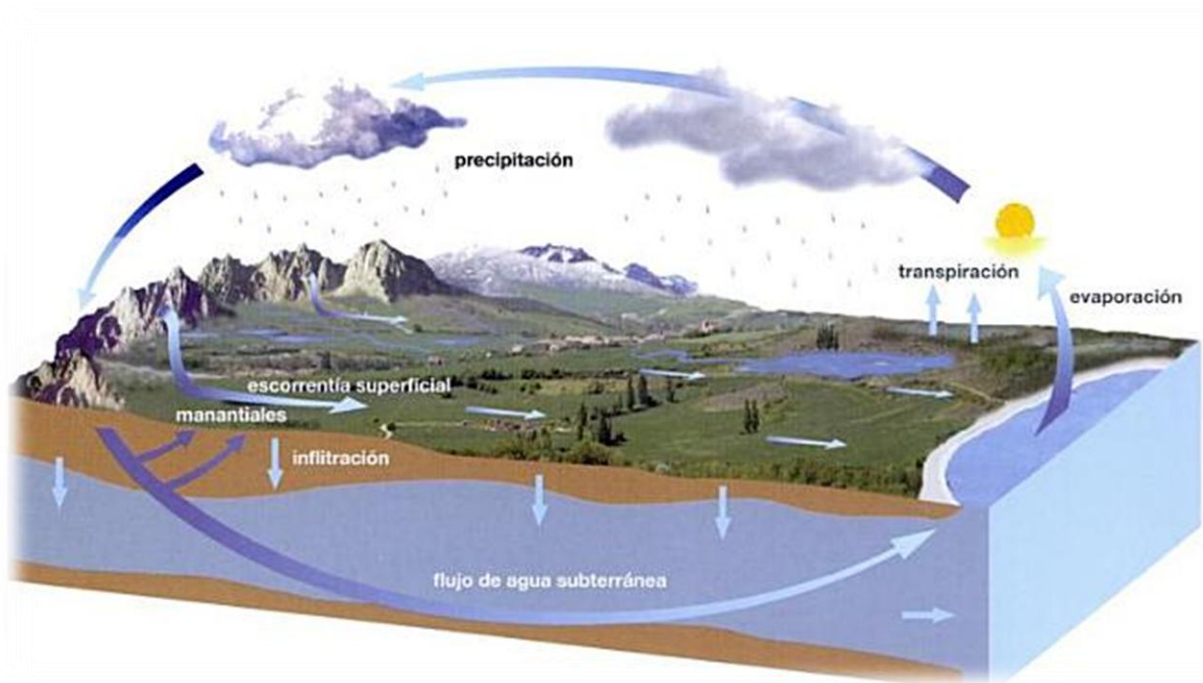


Fig. 1 Ciclo hidrológico

Tomado y modificado de: López et al. (2011)

El agua de mar comparado con otras aguas naturales posee una composición química constante. La variación en los sólidos disueltos totales es baja, así aproximadamente en el 95% de los océanos ésta es de un $\pm 7\%$ del valor promedio de 35 partes por mil (Berner, 1987).

Tabla. 1 Composición química mayoritaria del agua de mar; salinidad de 35‰.

	Concentración
ión	g/Kg
Cl^-	19,354
Na^+	10,77
Mg^{2+}	1,290
SO_4^{2-}	2,712
Ca^{2+}	0,412
K^+	0,399
HCO_3^- *	0,12
Br^-	0,067

Tomado y modificado de: Berner (1987).

(*) pH = 8,1; P = 1atm; T = 25°C

Todas las propiedades físicas del agua de mar dependen directamente de la concentración y la proporción relativa de los iones presentes en ella.

La salinidad es una propiedad del agua de mar que la distingue de otros sistemas naturales.

En 1900, Martin Knudsen colectó muestras del agua de mar desde diferentes partes del mundo para un estudio comparativo, determinando densidad. Por otro lado, Søren Peter Lauritz Sørensen en las mismas muestras determinó clorinidad;

Cl(‰) y salinidad; S(‰). De estos resultados, Knudsen desarrolló una relación aproximada entre S(‰) y Cl(‰) del agua de mar, denominándola “la fórmula de Knudsen”:

$$S(\text{‰}) = 0,03 + 1,805\text{Cl}(\text{‰})$$

Los valores de S(‰) fueron determinados por evaporación del agua de mar por 5 días a temperaturas mayores de 480°C, y Cl(‰) determinado por valoración de las muestras con nitrato de plata, precipitando los haluros cloruro, bromuro e ioduro.

El concepto de salinidad utilizado actualmente es:

“Salinidad es definida como la suma de la concentración de los iones mayoritarios del agua de mar (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- y SO_4^{2-}) en un kilogramo de la misma”.

En 1937 se preparaba un nuevo estándar básico para el agua de mar, y fue observado que los cambios en los pesos atómicos del cloro y la plata (desde 1900) haría una gran diferencia en el valor de clorinidad. De esta manera, la definición de clorinidad fue cambiada para hacer este concepto independiente de los pesos atómicos, quedando de la siguiente manera (Riley, 1976):

“La clorinidad es la masa en gramos de plata pura necesaria para precipitar los halógenos en 328,5234 gramos de agua mar”.

Para calcular la masa de cloruro por precipitación con plata, Sorensen utilizó los pesos atómicos de 107,938g/mol para plata (Ag^+) y 35,453g/mol para cloro (Cl^-). Desde que se estimaron los pesos atómicos modernos, dicha definición de

clorinidad de 1902 es inapropiada, y la definición original de clorinidad desde 1937 ha sido la masa en gramos de plata pura necesaria para precipitar los halógenos en 328,5234g de agua de mar (Millero, et al., 2008).

$$\text{Cl}(\text{‰}) = 0,3285234\text{Ag}(\text{‰})$$

“Plata pura” significa la abundancia isotópica normal descrita por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 2005).

El término de Ag (‰) es la masa en gramos de plata necesaria para precipitar los halógenos presentes en 1Kg de agua de mar. Esta definición de clorinidad es independiente de los pesos atómicos y es simplemente la masa de plata necesaria en una valoración de agua de mar a través de la constante de proporcionalidad 0,3285234 (Este valor viene dado por la división de los pesos atómicos del cloro sobre el de la plata) (Millero, et al., 2008).

Para convertir la expresión de clorinidad a salinidad, utilizaron:

$$\text{S}(\text{‰}) = 1,80655\text{Cl}(\text{‰})$$

Donde el factor 1,80655 fue determinado desde los valores de S/Cl obtenidos por la ecuación de Knudsen a S = 35,00; esta relación ha sido aceptada por el Comité Internacional de Oceanografía.

Las muestras de mar son utilizadas para determinar cambios en las propiedades físico-químicas a partir de su composición. Estas propiedades en su mayoría, fueron estimadas a partir de muestras diluidas o evaporadas con valores de clorinidad y salinidad conocidos (19.374 y S = 35,00) (Holland, 2003).

La presión y la temperatura son factores importantes que controlan la composición química del agua de mar; las altas presiones incrementan procesos de disolución de carbonato cálcico biogénico, mientras que la temperatura decrece con la profundidad, y como consecuencia presenta una estratificación de densidad así como una disminución en procesos de descomposición bacterial de la materia orgánica (Berner, 1987).

El pH es controlado a un tiempo geológico por el sistema buffer bicarbonato-carbonato, y como resultado el pH en los océanos varía entre 7,8 y 8,4 (Berner, 1987).

Hay dos razones principales por la que encontramos en el agua de mar elementos conservativos y elementos no conservativos. Primordialmente, los elementos mayoritarios son conservativos debido a sus grandes concentraciones en éste sistema, los cambios que puedan ocurrir debido a aportes fluviales o a reacciones que ocurren en los océanos son muy bajos haciendo imposible detectarlos. La masa de los iones es tan grande que muy difícil hace notoria su variación. Por otro lado, el cambio potencial se disipa por mezclas en los océanos, proceso que acompaña a la circulación del agua de mar. Los elementos mayoritarios tienen un largo tiempo de residencia, mientras que los elementos minoritarios tienen bajos tiempos residencia, notándose en mayor escala las variaciones espaciales en sus concentraciones (Berner, 1987).

Las evaporitas son rocas compuestas de sales precipitadas por la evaporación solar de salmueras en la superficie o cercanas a ella (Warren, 2006). Las salmueras que originan estos cuerpos pueden ser de origen marino, no marinas o híbridas, producto de la mezcla de aguas marinas y aguas dulces. Todas las sales evaporíticas son sales iónicas y contienen mayoritariamente los iones

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , en proporciones variables junto a otros constituyentes menos comunes como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Br^- , I^- , etc. La mineralogía y el orden en que precipitan las sales estará condicionadas por las características químicas de la salmuera que las origine (Warren 2006).

Durante los últimos 900 millones de años las evaporitas marinas han comenzado con una sección de carbonato, seguida de una sección de yeso-anhidrita y posteriormente una sección de halita, donde las diferencias entre las mineralogías tienden a ser más pronunciadas durante las etapas finales en los procesos de precipitación de sulfatos y cloruros (Holland, 1984). La secuencia de precipitación de minerales evaporíticos ocurre a medida que aumenta la solubilidad y no su abundancia.

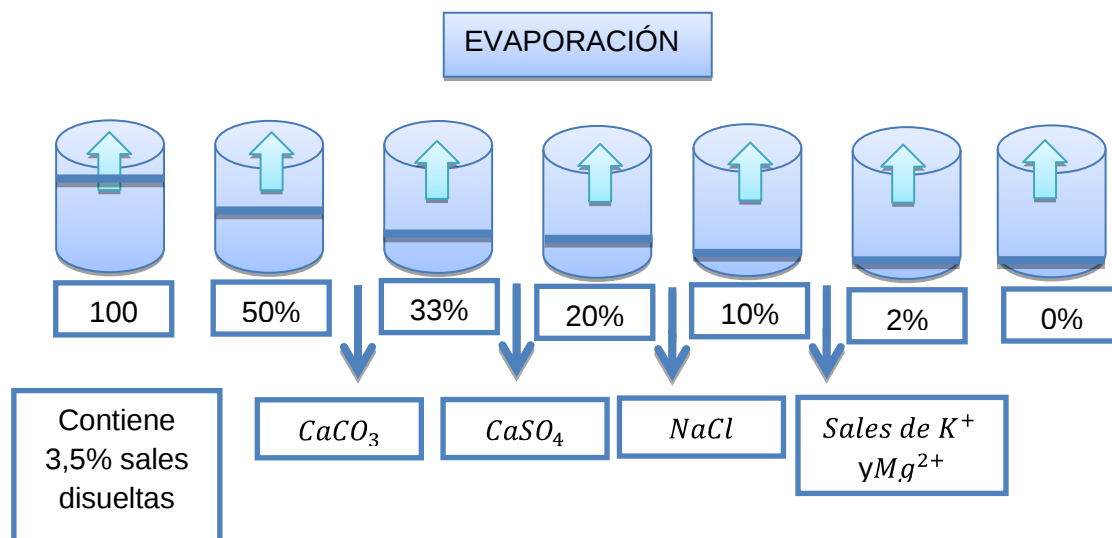


Fig. 2 Secuencia de precipitación de sales con la evaporación del agua de mar.

Usando la clasificación de Eugster y Hardie (1978), el agua de mar es del tipo Na-Mg-Cl- SO_4 , con una densidad de $1,03\text{g/cm}^3$ y una salinidad de $35 \pm 2\%$. Cuando el

agua de mar es evaporada, una serie de sales evaporíticas primarias precipitan a medida que incrementa la concentración hipersalina del agua. (Warren. 2006).

La secuencia de precipitación de sales fue documentado primero por Usiglio (1849), mientras que trabajos posteriores por Carpenter (1978) y McCaffrey et al. (1977) focalizaron en detalle el desarrollo químico de la concentración residual y de sales precipitadas supersalinas. (Warren, 2006).

El primer mineral en precipitar es $CaCO_3$, usualmente como aragonito, esto comienza en aguas mesohalinas donde las salmueras alcanzan el doble de la concentración del agua de mar (40 a 60%) y adquiere una densidad de aproximadamente $1,10g/cm^3$. La salmuera continúa concentrándose hasta obtener de 4 a 5 veces la concentración del agua de mar, al alcanzar de 130 a 160%, el yeso precipita (aguas penesalinas), con densidades alrededor de $1,22g/cm^3$; en este punto ocurre la precipitación de halita. Después de la halita, sales de magnesio y potasio cristalizan desde aguas supersalinas a concentraciones mayores de 70-90 veces la concentración original de agua de mar (Warren, 2006).

La carnalita y la epsomita son las sales dominantes precipitadas desde salmueras marinas modernas, y la densidad de estas salmueras excede los $1,30g/cm^3$.

La concentración de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en agua de mar es limitado por diversos minerales de evaporitas marinas. Hoy en día, el agua de mar tiene una composición tal que la mayoría del calcio (Ca^{2+}) se mantiene aún después que el bicarbonato (HCO_3^-) ha sido agotado por la precipitación de calcita ($CaCO_3$), y así el sulfato (SO_4^{2-}) se mantiene aún después que el calcio (Ca^{2+}) ha sido agotado por la precipitación del yeso y/o anhidrita. El remanente de sulfato (SO_4^{2-}) es

removido como constituyente de algunos minerales de sulfato, siendo los más importantes: polihalita, epsomita, hexahidrita y kieserita. (Holland, 1984).

Tabla 2. Solubilidad del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en agua de mar a 1 atm; las concentraciones vienen en unidad de molalidad (mmol/Kg H_2O)

Salinidad	Temperatura				
Gm/Kg H_2O	273,2	298,2	323,2	348,2	368,2
15	22,3	26,6	27,3	26,1	24,9
35	28,6	32,8	33,6	33,0	32,6
50	31,5	35,4	36,3	36,3	36,6
75	33,8	37,3	38,5	39,3	40,7
100	33,8	36,9	38,4	40,0	42,2
150	29,0	31,7	33,7	36,4	39,5
200	21,2	23,7	26,0	28,9	32,1

Tomado de Holland(1984).

Tabla 3. Equilibrio de solubilidad de la calcita (CaCO_3)

Reacción	-log K (dilución infinita)						-log K (agua de mar)	
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	40°C	5°	25°C
$\text{CaCO}_3 (\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8,09	8,15	8,22	8,28	8,34	8,51	5,67	6,19
$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	-2,47	-2,34	-2,21	-2,10	-1,99	-1,71	-3,51	-2,77
$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	6,52	6,46	6,42	6,38	6,35	6,30	6,15	5,99
$\text{CO}_2 \text{ g} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	1,20	1,27	1,34	1,41	1,47	1,64	1,27	1,53
$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10,56	10,49	10,43	10,38	10,33	10,22	9,18	8,96

Tomado de Stumm et al. (1970).

Tabla 4. Clasificación basada en la salinidad de la paragénesis mineral y propiedades de las salmueras, basada en agua de mar concentrada.

Etapa Salmuera	Mineral precipitado	Salinidad (‰)	Grado de evaporación	Pérdida de agua (%)	Densidad (g/mL)
Marina o euhalina	Carbonato esquelético	35-37	1X	0	1,040
Mesohalina o vitahalina	Carbonatos de elementos alcalinos	37-140	1-4X	0-75	1,040-1,100
Penesalina	$CaSO_4$ (yeso+anhidrita)	140-250	4-7X	75-85	1,100-1,126
	$CaSO_4 \pm$ Halita	250-350	7-11X	85-90	1,126-1,214
Supersalina	Halita (NaCl)	>350	>11X	>90	>1,214
	Sales de K-Mg (Amargas)	Extremas y variables	>60X	~99	>1,290

Tomada y modificada de Warren (2006).

Con el avance de la evaporación del agua de mar se producen dos tipos de salmueras de alta densidad y viscosidad; tipo Na-Cl y del tipo Mg-Cl-SO₄. El primer tipo domina a salinidades de 35%, mientras que las salmueras comienzan a ser dominadas por Mg – Cl – SO₄ a mayores salinidades, indicando una remoción del Na⁺ por la precipitación de halita. Por otro lado el Mg²⁺ es el catión dominante en las sales, pero tras la precipitación de sales de MgSO₄ domina el K⁺. El

Cl^- remanente es el anión dominante durante la secuencia de evaporación. (Warren, 2006).

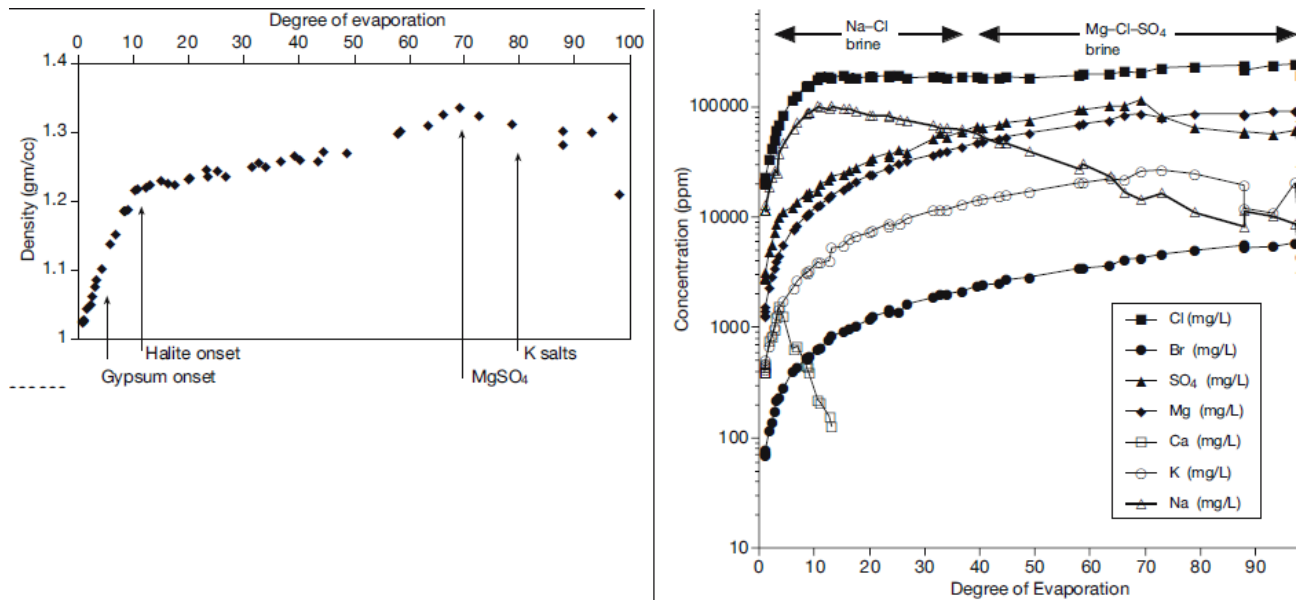


Fig. 3 Proceso de evaporación; incremento de la densidad directamente proporcional a la cantidad de solutos presentes.

Tomado y modificado de Warren (2006)

Existe una gran relación entre las aguas de formación y el agua de mar, la composición química de ambas está dominada por las especies de cloruro y sodio (Cl^- y Na^+ respectivamente).

La hidrogeoquímica permite caracterizar a las aguas de formación a través del análisis de iones en solución, el cual proporciona información acerca de los procesos físicos y químicos que han ocurrido en un yacimiento, desde el depósito hasta la actualidad. Con el análisis de los iones disueltos y la identificación de los procesos de interacción agua-roca, es posible incrementar el entendimiento acerca de los yacimientos petroleros en una cuenca (Birkle et al., 2005).

Al realizar estudios del comportamiento de los iones mayoritarios del agua de mar, es posible establecer relaciones con el comportamiento de los mismos en otras aguas naturales, como el caso de las aguas de formación, aportando grandes avances a la industria petrolera.

Antecedentes

A continuación se presenta una serie de autores con sus respectivas investigaciones relacionadas al área del proyecto, con el fin de aportar la mayor información que nos permita alcanzar los objetivos planteados, así como dar a conocer la tendencia actual de esta rama de la ciencia.

Shammiri (2002) analizó la tasa de evaporación como función de la salinidad mediante la experimentación con agua destilada, agua de mar (34.000ppm) y dos salmueras con diferente salinidad (56.000 y 69.000ppm); y las correlaciones fueron realizadas observando las variaciones en la velocidad de evaporación a medida que incrementaba la salinidad. Durante el análisis tomaron en cuenta el cambio de humedad en el aire; midieron calor y calcularon balance de masas para los 4 sistemas, midieron cambio de peso y del nivel del agua medida que ocurría el proceso de evaporación y con el trabajo concluyó que la velocidad de evaporación se incrementa con la temperatura y con la disminución de la salinidad.

López et al.(2002) realizó un estudio de la evolución química de las salmueras del Salar de Huasco (Chile) en condiciones experimentales controladas, con el fin de evaluar los procesos geoquímicos que ocurren actualmente en la zona como consecuencia de la concentración por evaporación de las soluciones que acceden a la superficie del sistema salino. Fueron tomados 25mL de salmuera en varios

momentos evolutivos y fueron medidos pH, densidad y alcalinidad, además determinaron las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , B^3 y SO_4^{2-} ; los cationes mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), el sulfato (SO_4^{2-}) mediante precipitación con $BaCl_2$, y mediante técnicas volumétricas el cloruro (Cl^-) (Método de Mohr) y los boratos (técnicas ácido-base), finalmente los precipitados salinos por DRX. Con la investigación concluyeron que los elementos potasio, magnesio y boro se comportan conservativamente hasta las últimas etapas de evaporación, donde varían su tendencia debido a precipitación de sales de potasio y magnesio respectivamente, además, se comprobó que las soluciones de recarga del salar se evaporan para dar lugar a la precipitación progresiva de calcita, yeso, thernardita y halita, cuya presencia se ha comprobado mediante el análisis mineralógico de los precipitados recogidos durante el experimento, coincidiendo éstos con las muestras sólidas recolectadas en la zona de estudio.

Magazinovic et al. (2004) analizó los niveles de bromuro en aguas naturales, su relación con los niveles de cloruro y con los sólidos disueltos totales y su implicación para el tratamiento de agua. Fueron analizadas aguas naturales del Sur de Australia de diversos ambientes, determinando la concentración de Br^- por medio de correlaciones con Cl^- y la concentración de sólidos disueltos totales (SDT). En el agua de mar la concentraciones de Br^- son muy bajas en relación al Cl^- , siendo ésta 300: 1 (p/p). En este sistema los valores de bromuro se incrementan con la contaminación, ya que es encontrado en pesticidas, aditivos para el petróleo, entre otros. Los SDT fueron calculados por medidas de conductividad, la concentración de Cl^- por colorimetría, y la concentración de Br^- por cromatografía iónica. Las conclusiones del trabajo fueron que tanto el Cl^- como SDT pueden ser utilizados para estimar las concentraciones de Br^- en las aguas presentes en el sur de Australia, así como ayudar a estimar niveles de posibles

formaciones de bromatos en aguas, para ser tratadas con ozono y así utilizarlas para el consumo humano.

Méndez (2007) caracterizó 107 muestras de agua de formación obtenidas de campos en los estados Tabasco y Chiapas en México. El análisis de la composición química permitió reconstruir los procesos hidrogeoquímicos que experimentaron durante su migración (evaporación, mezclas, interacción agua-roca y dilución con aguas de baja salinidad). La técnica instrumental utilizada para determinar los cationes fue la Espectrometría de Masa con Fuente de Plasma Inducido (ICP-MS), y para determinar los aniones la Cromatografía Iónica (IC). Con la investigación demostró que la salinidad de las aguas se incrementa con la profundidad del yacimiento aunque a velocidades diferentes, esto debido a que las aguas experimentan procesos variables que modifican su composición. El análisis de haluros demostró ser una herramienta útil para definir el origen de solutos en las aguas e identificar los procesos que experimentaron desde su depósito hasta la actualidad. A través de la comparación con los datos de evaporación de agua de mar (línea de evaporación del agua de mar (LEAM)), identificaron los 4 procesos más importantes experimentados por las aguas: 1) evaporación 2) mezcla, 3) dilución con aguas de baja salinidad y 4) interacción agua-roca (evaporitas y carbonatos).

Harrington et al. (2008) realizaron un estudio de los procesos hidrológicos y geoquímicos que controlan la variación en salmueras subterráneas del tipo $Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-}$, debido a que las altas evaporaciones en aguas subterráneas generan un gran reservorio de salmueras hiper-salinas del tipo Na-Mg-Cl-SO₄ en el subsuelo, pero con pocas sales precipitadas. Para ello, realizaron el análisis de los iones presentes en las salmueras formadas y el estudio de los sólidos que precipitaban, así como las rocas presentes en el sistema. La

determinación de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} fue realizado a través de Espectroscopia de Emisión Óptica acoplado a Plasma (ICP-OES). El Cl^- fue analizado por colorimetría utilizando el método de ferricianida automatizado. Finalmente, Br^- y SO_4^{2-} por Cromatografía Iónica (IC). Los sólidos precipitados fueron analizados por DRX. En este estudio, se tomó como elemento conservativo en el proceso el ión Br^- . Con los resultados obtenidos, realizaron estudios de estratigrafía y mineralogía y de la química de las aguas subterráneas y de las salmueras, concluyendo que los procesos principales que controlan la formación y evolución de las composiciones de las salmueras son: 1. Evapo-concentración del agua subterránea regional; 2. Mezcla entre aguas de alta y baja cantidad de TDS y; 3. La precipitación de yeso y de calcita en el subsuelo

Gros et al.(2008) realizaron un estudio de la composición química del agua de mar y de derivados de soluciones salinas determinadas por Cromatografía Iónica (IC), y su relación con otros parámetros de calidad del agua de mar. Para ello fueron analizadas muestras de agua de mar abierto, agua de mar costera, agua de mar estándar y soluciones de sal de cocina, determinando Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , F^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} y Sr^{2+} , acoplando columnas de cromatografía a la técnica de cromatografía iónica. La composición de las soluciones salinas determinada por cromatografía iónica se evaluó críticamente en términos de balance anión-catión y además fueron relacionados con las medidas de conductividad y salinidad. El estudio concluyó que el análisis de cada parámetro individualmente no aportará información necesaria para determinar la naturaleza de dichas soluciones, pero al integrarlos junto a los resultados por cromatografía iónica informará en términos cuantitativos y cualitativos el origen y procesos de las mismas.

Akridge (2008) realizó un estudio de los métodos para calcular la tasa de evaporación de salmueras durante la producción de sales. El objetivo de esta investigación fue desarrollar bases matemáticas para la evaporación de salmueras que pueden ser utilizados para describir cuantitativamente las actividades de producción de sal. Para ello fueron utilizadas tres técnicas de evaporación: 1) evaporación solar; 2) ebullición debido a la aplicación de una fuente de calor externa y; 3) ebullición causada por un objeto caliente sumergido. Los estudios se realizaron para incrementar la eficiencia del proceso de evaporación, concluyendo junto a las ecuaciones desarrolladas, que cada técnica difiere en el tiempo de evaporación total, siendo las más rápidas, las dos últimas que llegan al punto de ebullición en minutos, mientras que la primera lleva de horas a días y semanas. Hay una relación directa entre el grosor del recipiente de la muestra y la tasa de transferencia, donde mientras más delgada, menor energía necesaria para conseguir la evaporación.

Hacini et al. (2009) midió la tasa de precipitación durante la evaporación completa del lago MerouaneChott, localizado en el sudeste de Argelia, ideal sistema natural para estudiar las tasas de disolución mineral y precipitación ya que es sometido a ciclos anuales de llenado y vaciado por evaporación completa y posee una hidrología bien definida. La evolución geoquímica de la salinidad del lago durante su evaporación fue interpretada usando cálculos termodinámicos basados en las ecuaciones Pitzer (1973), siendo adoptada para evaporación en sistemas cerrados, donde los procesos son contralados por la composición inicial de la salmuera y los equilibrios constantes de los minerales precipitados. El Litio fue tomado como elemento conservativo. El estudio fue realizado en un período que abarca los meses desde enero hasta junio. Los cálculos sugirieron que hay sobresaturación de halita a principios de enero, y desde mediados de abril hasta mediados de junio; y valores bajos desde febrero hasta marzo. Por otro lado, el lago se encuentra sobresaturado de calcita desde enero hasta junio. En cuanto al

yeso y anhidrita se encuentran en equilibrio desde enero hasta completar la evaporación. La glauberita fue encontrada en niveles bajos desde enero hasta abril, y sobresaturada durante mayo y junio. Finalmente dentro de las sales de potasio, la poli-halita incrementa su índice de saturación en abril y mayo, y llega al equilibrio en junio.

Gamazo et al., (2011) realizaron un análisis de la interacción entre la evaporación y la composición química en sistemas naturales salinos. Mediante el control de la actividad iónica del agua, la salinidad puede afectar la tasa de evaporación. En éste trabajo se planteó un método para calcular la evolución de la actividad iónica del agua en los sistemas de alta salinidad con el fin de evaluar la tasa de evaporación. El tratamiento utilizado para la simulación del proceso de evaporación fue el propuesto por Sánchez-Moral et al. (2002), donde una salmuera rica en sales de $Mg-SO_4$ fue sujeta a evaporación. El modelo indica un intervalo en la cual la actividad del agua varía levemente, y dos intervalos donde la actividad del agua y las concentraciones de todas las especies permanecen exactamente constantes. Durante el primer intervalo mencionado, el agua líquida disminuye drásticamente debido a la precipitación de minerales hidratados, por otro lado, durante el intervalo donde los valores son invariantes, el líquido se mantiene constante a pesar de la evaporación, esto debido a que el agua remanente viene de la disolución de los minerales hidratados. La actividad iónica del agua fue controlada por la paragénesis mineral durante el 20% del tiempo de simulación del proceso, sugiriendo que la paragénesis mineral puede tener una influencia considerable en la evolución de lagos hiper-salinos mediante la fijación de la composición química durante un tiempo determinado. Los procesos en los sistemas naturales son cíclicos, y la actividad del agua en ellos se mantiene constante así como su composición. Los minerales hidratados son fuente de agua en estado líquido al momento de su disolución, así como un sistema buffer durante las oscilaciones de

los niveles de agua en el medio, debido a procesos de evaporación y de flujos entrantes y salientes.

Mujica (2011) realizó un estudio geoquímico y mineralógico de los cuerpos evaporíticos de la costa nor-central del estado Falcón. El procedimiento fue llevado a cabo mediante el muestreo de sedimentos, salmueras y sales en las salinas de Bajarigua y Las Cumaraguas ubicadas en la Península de Paraguaná y en la planicie costera del área de influencia del delta del río Mitare. En el caso de sedimentos y sales, realizó un análisis de DRX para establecer la mineralogía predominante en las muestras de estudio, y las muestras de salmueras fueron sometidas a la determinación de alcalinidad por el método de Gran, sólidos totales disueltos (STD) y de densidad por gravimetría. Las sales y las salmueras (fueron disueltas en el caso de las sales, y filtradas) fueron analizadas por las técnicas EEC-ICP, EEA-llama y cromatografía iónica para determinar la concentración de los iones mayoritarios (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , B^{3+} , Cl^- y SO_4^{2-}), finalmente, con los datos obtenidos elaboraron diagramas ternarios para la clasificación de las salmueras, diagramas inter-elementales para analizar el comportamiento de los solutos durante el proceso de evaporación y fueron determinados los índices de saturación con el programa de modelado geoquímico PHREEQC interactive. Con estos resultados, concluyó que el proceso determinante en la configuración de las características químicas y mineralógicas de las salinas de Las Cumaraguas y la planicie costera del delta del río Mitare, es la evaporación restringida de las aguas del mar Caribe y el Golfo de Coro respectivamente, además son clasificadas como sabkhas costeros, cuya composición mineralógica está dominada principalmente por halita y yeso, y sus salmueras se catalogan químicamente del tipo Na-(Mg)-Cl-(SO_4). Por otro lado, la salina de Bajarigua fue clasificada como un sebkha tipo playa de descarga, y químicamente su salmuera clasificada como Na-

(Ca)-(Mg)-(SO₄) y Na-(Ca)-(Mg)-Cl, con precipitación de carbonatos (calcita y dolomita) y yeso a medida que avanza el proceso de evaporación en las mismas.

Richard et al. (2011) estudiaron el agua de mar evaporada como origen de la formación de sales minerales, relacionándola a depósitos marinos en la Cuenca de Athabasca (Canadá): analizando la relación de Cl^-/Br^- y $\delta^{37}Cl$ en inclusiones fluidas. El trabajo se llevó a cabo para determinar el origen del cloruro presente en las formaciones minerales de sales. Los iones presentes (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , HCO_3^-) fueron determinadas utilizando la cromatografía iónica, donde los análisis mostraron que las muestras contenían cantidades variables de sales ricas en NaCl (la cantidad de Cl^- variaba entre 120000 y 180000 ppm), y sales ricas en $CaCl_2$ (con concentraciones de Cl^- entre 180000 y 220000ppm). La relación molar Cl^-/Br^- aportó valores entre 150 y 350, indicando que son aguas de alta salinidad que provienen de la evaporación del agua de mar, pequeñas discrepancias en algunos de los valores indicaron que el agua de mar luego de la evaporación estuvo sometida a diversos cambios en su composición, debido a: mezclas con bajas cantidades de solución proveniente de la disolución de sales (halita); dilución (aproximadamente un 30%) con aguas connatas o de formación durante la migración hacia la base de las areniscas de Athabasca; lixiviación del Cl^- provenientes de la biotita del lecho rocoso y, pérdida de agua por reacciones de hidratación en los depósitos de uranio. Con ello, se concluyó que el Cl^- en los depósitos de sales de uranio en la cuenca tiene un origen predominantemente marino, y que ha sido preservado y conservado a lo largo del tiempo, desde la formación de la cuenca.

A partir de las investigaciones presentadas, se destaca que la velocidad de evaporación es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la salinidad. En cuanto a las técnicas más utilizadas para

determinar la composición iónica de las aguas tenemos; para cationes: Espectrometría de emisión óptica inductivamente acoplada con fuente de plasma (EEO-IAP), para sulfato y bromuro: cromatografía iónica, para cloruro: técnicas volumétricas (Método de Mohr), y finalmente para los precipitados: técnicas gravimétricas, y para determinar los minerales presentes: DRX.

Los iones bromuro, potasio y magnesio tienden a enriquecer el líquido residual con el avance del proceso de evaporación, debido a que aún pre-concentrándose, sus valores no son los necesarios para que ocurra la precipitación de los respectivos minerales, definiéndolos así como elementos indicadores del proceso, según diversos autores. Este fenómeno, para el caso del potasio y magnesio se mantiene sólo hasta alcanzar un factor de evaporación del 99% aproximadamente, que es cuando cristalizan las sales de dichos elementos (sales amargas), mientras que a estos niveles el bromuro aun se mantiene en solución.

Zona de estudio

El Golfo de Cariaco se encuentra situado en la región Nororiental de Venezuela, al este de la Fosa de Cariaco entre 10° 25' - 10° 35' latitud N. y 63° 13' 40" - 63° 39' 50" de longitud W. El mismo tiene aproximadamente 62 Km de longitud en sentido Este-Oeste y un máximo de 15 Km. en su parte más ancha. El Golfo cubre un área de 642 Km^2 , su volumen se estima en $31,5 \times 10^6 \text{ Km}^3$ aproximadamente y está separado de la depresión oriental por un umbral submarino entre 60 y 70 m. de profundidad. Su entrada se encuentra ubicada por el Oeste, con un ancho aproximado de 5,5 Km. y su característica topográfica principal es la presencia de una cuenca anóxica sedimentaria ubicada en la parte sur de la región central, con una profundidad cercana a los 93 m. (Martínez G., 2002).

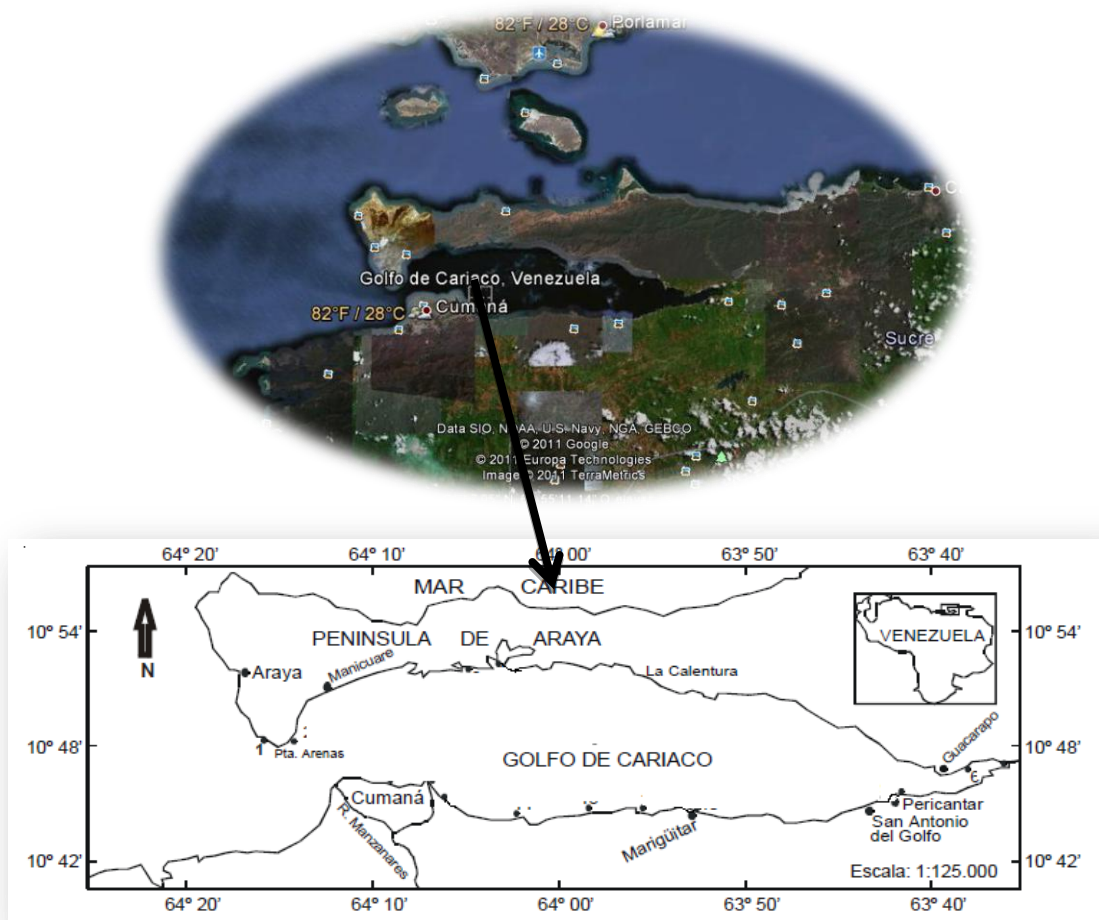


Fig. 4 Golfo de Cariaco

Tomada y modificada de: Martínez G.(2002)

15Km

Clima

El clima en el golfo de Cariaco es condicionado entre otros, por los vientos alisios y por los sistemas orográficos regionales. Los vientos predominantes sobre el área de estudio (alisios), pasan por la península de Araya y siguen camino al golfo de Cariaco y la llanura situada en el golfo. (Quintero et al., 2002).

Los vientos que penetran entre Puerto Santo y Chocopata, soplan hacia la depresión entre Casanay y Villa Frontado y al encontrarse con el Macizo del Oriente, se deslizan hacia el oeste (vientos del este).

La velocidad del viento tiene dos períodos (Quintero y Lodeiros, 1996). En el primero, de enero a junio, predominan los vientos del este con velocidades de 47m/s. En el segundo, de agosto a noviembre, los vientos prevalecientes tienen un componente sur (sureste). Los meses de julio y diciembre se consideran de transición, cuando las frecuencias de los vientos del este y sureste es similar. La velocidad promedio del viento es mayor en la costa norte (Bonilla et al., 1998).

La precipitación en la región en general son escasas. A medida que se avanza hacia el este, el promedio de las precipitaciones va incrementándose sobre todo en la costa sur, donde los vientos alisios encuentran el obstáculo del Macizo de Oriente, lo que favorece la formación de nubes.

La temperatura del aire en toda la región es alta, sin embargo en la Península de Araya ésta es mayor por la alta humedad y la fuente insolación sobre los suelos con escasa o ninguna vegetación. La temperatura media anual en el área comprende entre los 26-27°C.

La humedad relativa es bastante alta durante todo el año y está comprendida entre 75% y 77%. La evaporación en la región es excesiva y supera la precipitación varias veces. El promedio de la evaporación anual en la costa Norte llega a 3428mm y en la costa sur es de 2009mm. Estas son cantidades propias para las zonas desérticas (Quintero et al., 2002).

METODOLOGÍA

La metodología experimental desarrollada en el presente trabajo fue estructurada en cuatro etapas: pre-campo, campo, laboratorio y oficina. Cada una de estas etapas será descrita a continuación.

Etapas pre-campo

Esta etapa consistió en la revisión bibliográfica del tema a desarrollar en la presente investigación con el propósito de elaborar el planteamiento del proyecto y además establecer los antecedentes del mismo y el diseño del proceso de evaporación a emplear durante el trabajo experimental.

Etapas de campo

La etapa de campo fue realizada en el sector Turpialito, ubicado en el Golfo de Cariaco (Figura 6) Edo. Sucre. Esta abarcó la toma de un total de 100 L de agua de mar. Dicha agua fue almacenada en bidones de polietileno de 50L, los cuales fueron posteriormente trasladados al laboratorio. Este paso fue realizado por el personal de la Universidad De Oriente (UDO) y el Instituto Oceanográfico de Venezuela.

Las medidas de parámetros físico-químicos llevadas a cabo en campo fueron: Conductividad eléctrica, que permite observar las variaciones espaciales de los iones mayoritarios, así como también pH, alcalinidad y temperatura.



Fig. 5 Sector Turpialito. Golfo de Cariaco, Edo. Sucre.

Etapas de laboratorio

El primer paso de la etapa de laboratorio consistió en la preparación de una muestra de referencia de agua de mar, cuyas concentraciones se muestran en la tabla 5, partiendo de los datos publicados por Berner (1987), y utilizando reactivos de grado analítico, los cuales fueron pesados cuidadosamente utilizando una balanza analítica Citizen CT 1202 (1200g X 0,01g) (Apéndice 1).

Tabla 5. Composición química de la muestra de referencia del agua de mar, según Berner, 1987.

Ion	mM	Mili-equivalente
Cloruro (Cl^-)	549,49	549,49
Sodio (Na^+)	470,79	470,79
Magnesio (Mg^{2+})	54,35	27,18
Sulfato (SO_4^{2-})	28,87	14,44
Calcio (Ca^{2+})	10,20	5,10
Potasio (K^+)	10,22	10,22
Bicarbonato (HCO_3^-)	1,86	1,86
Bromuro (Br^-)	0,84	0,84

El segundo paso se fundamentó en la preparación de las soluciones a utilizar para las titulaciones de las diferentes alícuotas que se tomaron durante el proceso de evaporación. Las titulaciones realizadas fueron dos: una titulación ácido/base para determinar la concentración de bicarbonato (HCO_3^-) y otra para determinar la concentración de cloruro (Cl^-) mediante el Método de Mohr (Skoog et al., 1997).

Para el primer caso fue preparada una solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,02M, la cual fue utilizada como agente titulante. Para ello fueron tomados 4mL de la solución de ácido clorhídrico concentrado (HCl 12M) y diluido a un volumen final de 2L, que fue posteriormente valorado con una solución patrón de NaOH 0,1N (Fixanol).

En el segundo caso, fue preparada una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0,1M, y otra de cromato de potasio (K_2CrO_4) 0,2M, siguiendo el Método de Mohr (Skoog et al., 2001). La primera solución actúa como agente titulante en la valoración, y la segunda como indicador (Apéndice 2).

El tercer paso de la etapa de laboratorio consistió en el proceso de evaporación, el cual fue llevado a cabo mediante la transmisión de calor a través de una plancha de calentamiento de infrarrojo IR 6100. La temperatura de calentamiento fue de 55°C con el fin de proporcionar una velocidad adecuada al proceso bajo condiciones isotérmicas; es decir, manteniendo constante la temperatura del agua, a fin de evitar procesos de precipitación mineral relacionados con las variaciones de temperatura y no con la pauta de evaporación (López et al., 2002).

Durante el proceso de evaporación fueron realizadas 10 réplicas partiendo de un volumen inicial de 6600mL del agua de mar; cada réplica se llevó a cabo a través de 8 pasos como se muestra en la figura 6. En el primer paso se evaporó el 50% del volumen inicial obteniéndose un factor de pre-concentración de 2 veces, es decir, el doble de la concentración, y así se hizo sucesivamente hasta llegar a un factor de pre-concentración de 20 veces.

Para evaluar la densidad del líquido residual, se tomó una alícuota de volumen conocido de este, en cada uno de los pasos; y luego se pesó para determinar su masa.

En la figura 6 observamos un esquema del proceso de evaporación, donde los recuadros punteados representan el volumen aproximado a evaporar en ese paso y el factor de pre-concentración en el que se encuentra el líquido residual y los valores presentados fuera del recuadro corresponden al volumen de la alícuota tomada en el mismo.

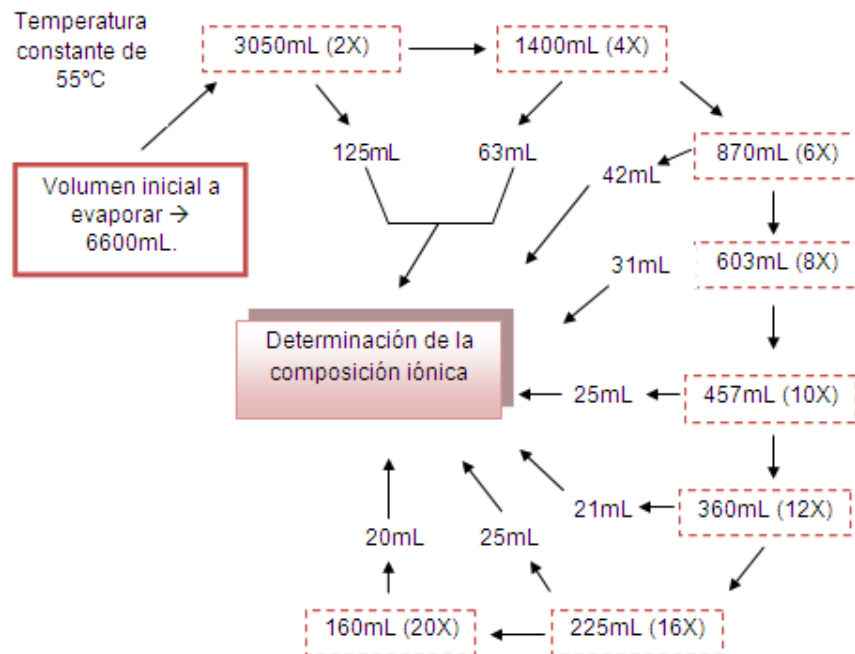
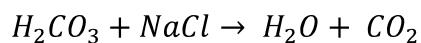
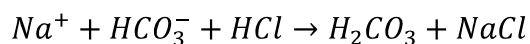


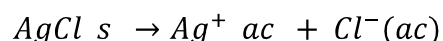
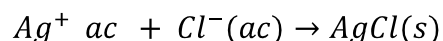
Fig. 6 Esquema del proceso de evaporación
 X → Representa el factor de pre-concentración

Análisis químico de las alícuotas

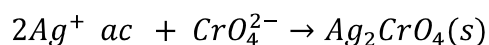
A cada alícuota se le determinó la alcalinidad mediante una titulación ácido/base. Para esta titulación la alícuota de cada una de los pasos del proceso fue diluida hasta un volumen final de 250mL, luego se tomó 150mL de la solución obtenida para valorarla con una solución de HCl(0,02M) conocida. Como indicador se empleó una mezcla 1:5 de rojo de metilo y verde de bromocresol al 0,1%. Esta determinación se realizó lo más pronto posible después de captar la muestra debido a que la alcalinidad es muy susceptible a cambios entre el tiempo de colección de la alícuota y el análisis.



La determinación de la concentración de cloruro presente en la muestra fue realizada siguiendo el método de Mohr (Skoog et al., 2001) El sólido formado es una sal poco soluble y en solución se disocia parcialmente de acuerdo a las siguientes reacciones:



El punto final de la valoración es detectado por la aparición de un segundo precipitado (cromato de plata), producto de la reacción entre el agente valorante y el indicador una vez que ha terminado de precipitar todo el cloruro presente en la muestra en esta reacción:



Para esta valoración fueron tomados 4mL de la alícuota diluida y llevada a un volumen final de 50mL. Por otro lado se tomó 1mL del indicador y se aforó a un volumen de 20mL que posteriormente fue agregado a los 50mL de la alícuota diluida. Finalmente fue llevada a cabo la valoración de la misma hasta alcanzar el punto final observado por un cambio de color de la solución de amarillenta a un precipitado rojizo.

Determinación de la concentración de los cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}

La técnica utilizada para la determinación de los cationes fue la Espectrometría de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada con fuente de plasma.

La calibración de este equipo se realizó con la muestra de referencia anteriormente señalada. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en el Apéndice 4.

Determinación de la concentración de SO_4^{2-} y Br^-

La técnica instrumental utilizada para este análisis fue la cromatografía iónica, mediante un equipo marca DIONEX, modelo DX-100 Ion Chromatograph. La fase móvil empleada fue Na_2CO_3 (1,8mM) / $NaHCO_3$ (1,7mM), con un flujo de 2,00mL/min. El tipo de columna fue Dionex Ion Pack (AS4A-CS) 4mm, con una pre-columna (A64A-SC) 4mm, y una columna supresora (ASRS-300) 4mm, finalmente como gas de arrastre utilizamos nitrógeno P.A.

Análisis de los sólidos precipitados

En cada uno de los pasos del proceso de evaporación fue recogido cuidadosamente el sólido precipitado. En primero lugar los líquidos residuales fueron trasvasados a cilindros graduado (capacidad de 2.000, 1.000 y 200mL) con el fin de conocer su volumen, mientras que los sólidos fueron captados con ayuda de una espátula metálica y colocado en envases plásticos previamente pesados. Finalmente estos sólidos fueron llevados a completa sequedad utilizando una estufa a 105°C durante 2 días aproximadamente, luego fueron colocados en un desecador para evitar la sorción de agua en los mismos. Estas sales son altamente higroscópicas, y el estar en contacto con la atmósfera puede absorber absorción de agua por parte de las mismas. Finalmente estas sales ya secas fueron pesadas, con el fin de estimar la tasa de precipitación por el proceso de evaporación.

Identificación de los sólidos precipitados

La técnica utilizada para la identificación de los minerales fue la difracción de rayos X (DRX) mediante un equipo X'Pert Data Collector, realizando barridos de 20° a 80°. El tiempo total de análisis para cada muestra fue de 32 minutos aproximadamente. Para poder realizar la identificación del análisis mineralógico, la muestra sólida debió ser pulverizada y homogeneizada previamente utilizando un mortero de ágata.

Análisis químico de los sólidos precipitados

Una vez pesados e identificados mineralógicamente los sólidos precipitados se procedió a disolver una porción de para conocer la concentración de los iones mayoritarios presentes en este y la cuantificación de las sales que constituyen el sólido. Estas sales fueron homogeneizadas previamente para luego realizar un cuarteo hasta obtener una cantidad suficiente para los análisis; es decir 0,1 gramos de la sal, la cual fue disuelta en 500mL de agua des-ionizada.

Determinación de la concentración de los cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en el sólido precipitado

La técnica utilizada para la determinación de los cationes fue Espectrometría de Absorción Atómica, mediante un equipo marca Perkin Elmer, modelo 2000.

La calibración de este equipo se realizó con la muestra de referencia anteriormente señalada. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en el Apéndice 5.

Determinación de la concentración de HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} y Br^- en el sólido precipitado

La determinación de todos estos aniones se llevó a cabo con la misma metodología descrita para el análisis de los líquidos residuales (Ver página 28).

Etapas de oficina

Los datos obtenidos fueron analizados y tratados mediante varias herramientas, empleando principalmente una aplicación “Office” de “Microsoft” versión 2010, que permitió la elaboración de correlaciones de concentración del ion en el líquido residual con respecto al factor de evaporación, además de correlaciones inter-iónicas, evaluando así el comportamiento de cada uno de éstos, así como el peso del sólido en función del factor de evaporación para estimar la tasa de precipitación.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta parte del trabajo serán presentados y discutidos los resultados obtenidos de acuerdo al siguiente esquema:

1. Análisis de los parámetros físico-químicos obtenidos en campo; pH, temperatura y salinidad.
2. Variación de los parámetros físico-químicos medidos en cada uno de los pasos del proceso de evaporación.
3. Composición química del agua de mar y de los líquidos residuales de los procesos de evaporación.
 - 3.1. Validación de los datos químicos.
 - 3.2. Análisis químico del líquido residual.
 - 3.3. Análisis de SDT y salinidad.
 - 3.4. Correlaciones inter-iónicas.
4. Análisis de los sólidos precipitados.
 - 4.1. Identificación mineralógica de los sólidos precipitados.
 - 4.2. Análisis químico de los sólidos precipitados.
 - 4.3. Distribución de los sólidos precipitados

La obtención de estos resultados fue producto del diseño experimental para un proceso de evaporación que fue realizado un total de 10 veces, manteniendo las mismas condiciones de trabajo. Esto con el fin de establecer la reproducibilidad de dicho proceso y ajustar lo mejor posible aquellas variables experimentales que pudieran afectar la reproducibilidad de los resultados. Para ello fueron controladas variables como: la temperatura, peso y volumen del líquido a evaporar, así como la tasa de calentamiento de la plancha utilizada. De acuerdo al seguimiento de los datos obtenidos producto de los 10 procesos de evaporación (llamados también

réplicas), llevados a cabo en el trabajo experimental, a partir del proceso de evaporación 6 se logró optimizar la precisión de las réplicas. Los procesos 6, 7, 8, 9 y 10 mostraron resultados similares en todos sus pasos, por lo que, para la presente discusión solo se tomaron los resultados de los procesos 8 y 9, considerando que son una muestra representativa del proceso.

1. Parámetros físico-químicos obtenidos en campo

A continuación serán presentados y discutidos los valores de las mediciones de los parámetros físico-químicos que fueron obtenidos en campo; como lo son temperatura, pH y salinidad.

Tabla 6

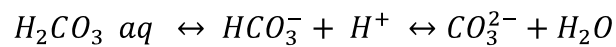
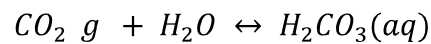
Parámetros físico-químicos medidos en campo

Temperatura (°C)	pH	Salinidad
29,18°C	8,24	33,66%

La temperatura coincide con la temperatura promedio obtenida en las capas superficiales del Golfo de Cariaco ($28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) para los meses entre abril y mayo (Marin et. al., 2004). Debido al registro histórico, estos valores son los más altos en todo el año debido a que en los períodos cálidos tropicales se produce una mayor evaporación y una mayor exportación atmosférica de humedad del Atlántico hacia el Pacífico, acarreada por las masas de aire que atraviesan Centroamérica de este a oeste, ocasionando un reforzamiento de la circulación termo-halina y de la Corriente del Golfo (Peterson, 2000). En verano, la cuenca de Cariaco es afectada por la migración hacia el norte de la Zona de Interconvergencia Tropical (ITCZ), y las lluvias son muy abundantes. Por el contrario, durante el invierno y la

primavera, cuando la ITCZ se aleja hacia el sur, se instalan los alisios del este. Entonces el clima se vuelve seco y ventoso.

El pH medido (8,24) se encuentra dentro de los valores establecidos como promedio para el agua de mar (8,1-8,3) (Berner, 1987), y coincide con el que se establece en un sistema de agua en contacto con carbonato en equilibrio con el CO_2 atmosférico (Hem, 1985):



Finalmente, el valor de salinidad obtenido es menor que el promedio mundial de salinidad del agua de mar (35‰) (Berner, 1987), pudiendo ser explicado por efectos de dilución con otras aguas naturales, bien sea por aporte de los ríos cercanos a la zona ya que en ésta área desembocan 34 cursos de agua (Quintero et al., 2006), siendo el mas cercano el Rio Carinicua, o por efectos de escorrentía provenientes de aguas meteóricas.

2. Variación de los parámetros físico-químicos con el proceso de evaporación

La figura 7 muestra la relación de la densidad con el factor de pre-concentración. Para la elaboración de esta gráfica se descartó el valor de densidad correspondiente al factor de pre-concentración de 10, ya que en todas las réplicas se observó una cifra muy alta comparada con el resto de los valores obtenidos y con los resultados que deberían esperarse de acuerdo a los cálculos teóricos sobre la base de la concentración de los iones que se mantienen en solución, lo que posiblemente se debe a la toma de una porción del sólido junto al líquido por el pequeño volumen de este en este paso del proceso. Esto lógicamente lleva una

sobre-estimación del peso del líquido por un error en la consideración de la pesada.

Nótese en la figura 7 el aumento de la densidad partiendo de un valor de 1,03g/mL hasta llegar a un valor de 1,22g/mL cuando el factor de pre-concentración es de 8 veces. A partir de este punto la densidad permanece constante, pudiendo estar asociado a la precipitación de alguna sal. Esto puede ser observado con el cambio de pendientes en la gráfica, en los primeros 5 pasos se obtiene una pendiente de 0,026, donde la tendencia indica un leve aumento a medida que ocurre el proceso de evaporación. En los últimos 3 pasos las variaciones son muy bajas, con una tendencia a permanecer constante debido a condiciones de saturación de los líquidos con los iones mas solubles del sistema inicial o de agua de mar.

La tabla 7 indica los valores promedios del peso y volumen de las alícuotas tomadas en cada uno de los pasos del proceso de evaporación y las densidades obtenidas para las mismas. Para el análisis de este parámetro fueron tomados los valores de las réplicas 6, 7, 8, 9 y 10 por ser los más reproducibles.

Tabla 7

Peso, Volumen y Densidad promedio en cada uno de los pasos del proceso de evaporación del agua de mar

Factor de pre-conc.	Peso Promedio (g)	Desv. Estandar Peso	Volumen (mL)	Desv. Estandar Volumen	Densidad (g/mL)	Desv. Estandar Densidad
2	156,52	0,86	150	0,100	1,04	0,01
4	79,66	1,45	70	0,100	1,14	0,02
6	58,00	0,27	50	0,100	1,16	0,01
8	60,44	0,15	50	0,100	1,21	0,00

10	40,26	2,11	30	0,100	1,34	0,09
12	30,50	0,21	25	0,100	1,22	0,01
16	28,40	0,42	20	0,100	1,22	0,02
20	28,20	0,42	23	0,100	1,23	0,01

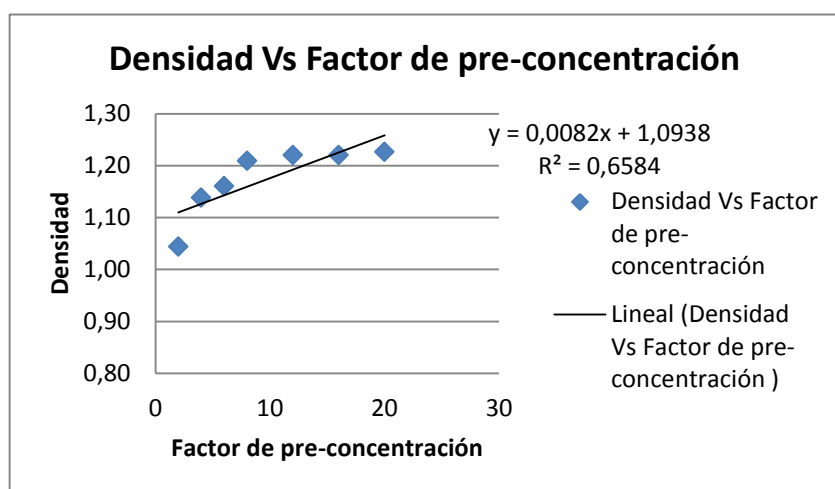


Fig. 7 Densidad Vs Factor de pre-concentración

El comportamiento de la conductividad en los líquidos residuales de los distintos pasos de la evaporación es similar al de la densidad. Obsérvese que para un factor de pre-concentración de 2 veces, el valor de conductividad es de 112 miliS/cm, con un aumento lineal hasta alcanzar valores alrededor de 490 miliS/cm a un factor de pre-concentración de 8 veces, a partir de este punto se mantiene con pocas variaciones tendiendo a ser constante.

Como la conductividad es un reflejo de las especies iónicas que hay en solución, el hecho que los valores se mantengan con pocas variaciones a factores de concentración mayor a 8 pudiera ser atribuido también a la precipitación de

algunas sales, cuando se alcanza los valores de saturación. Bajo estas condiciones los iones que forman parte de estas sales ya no contribuyen a la conductividad de la solución.

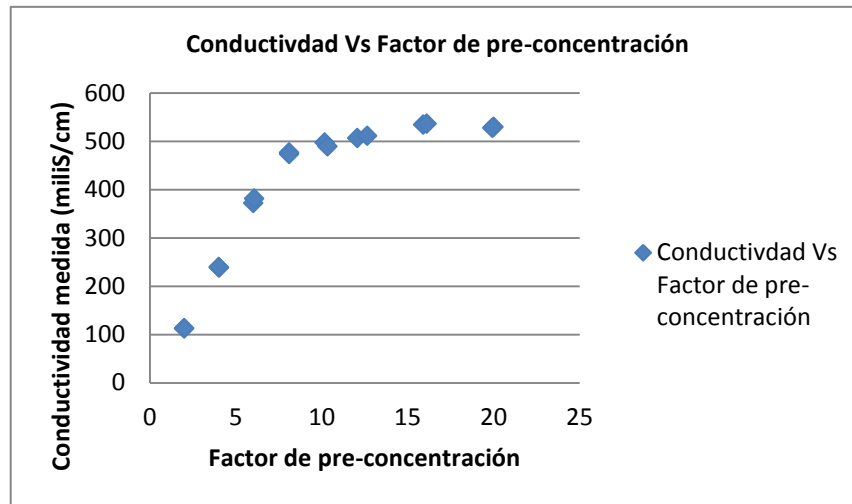


Fig. 8 Comportamiento de la conductividad con el proceso de evaporación

En el caso del pH (figura 9) los valores aumentan en los primeros pasos del proceso, partiendo de un valor de 8,2 hasta llegar a un valor de 8,4, aproximadamente: luego ocurre un descenso drástico del mismo alcanzando valores alrededor de 7. El valor inicial de 8,2 está situado entre los valores típicos que caracterizan el agua de mar, los cuales oscilan entre 7,8 a 8,4 (Berner, 1987). De acuerdo a este autor, el valor de 8,4 es producto del agua en equilibrio con calcita a una presión de CO_2 fija con la atmósfera. Por consiguiente, los valores de pH = 7, a partir de un factor de pre-concentración de 8, indican claramente que el líquido residual ya no está en contacto con calcita, puesto que esta ha sido separada del líquido durante el proceso de precipitación de esta fase mineral. En los líquidos residuales restantes, el valor de pH refleja un sistema que se encuentra saturado con respecto a otras sales no carbonáticas.

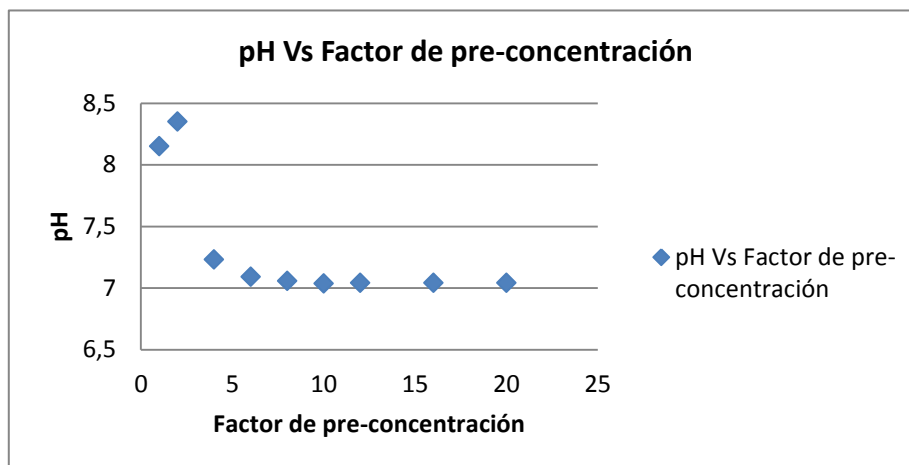


Fig. 9 Relación del pH en función del factor de pre-concentración

3. Composición química del agua de mar y de los líquidos residuales de los procesos de evaporación

A continuación se presentan los resultados de la composición química obtenidos para el agua de mar durante el proceso de evaporación con el fin de establecer su comportamiento en el mismo. La sección se estructura de la siguiente manera:

- 3.1 Validación de los datos químicos obtenidos.
- 3.2 Análisis químico del líquido residual.
- 3.3 Análisis de Sólidos Disueltos Totales (SDT) y salinidad.
- 3.4 Correlaciones inter-iónicas.

3.1. Validación de los datos químicos

El análisis de los iones mayoritarios del agua de mar permitió validar los datos obtenidos a través de un balance de carga producto de las concentraciones de los iones presentes en esta.

Esto fue realizado con la expresión matemática indicada a continuación (Stumm, 1996):

$$\%E = \frac{\sum \text{Iones positivos} - \sum \text{Iones negativos}}{\sum \text{Iones positivos} + \sum \text{Iones negativos}}$$

Para que los análisis sean aceptables, el porcentaje máximo de error permitido debe ser igual o inferior a 10% (Drever, 1997); teóricamente esta relación debe ser 0 para que sea un análisis exacto.

La tabla 8 muestra que todos los valores calculados del %E fueron inferiores a 10, pero con desviaciones negativas, pudiéndose concluir que los análisis fueron confiables, y que la diferencia se debe posiblemente a las determinaciones del ion cloruro (Cl^-), que representa la mayor abundancia de los aniones de estas aguas.

Tabla 8
Procesos 8 y 9. %E

Réplica	Paso	Factor de pre-concentración	%E
0	0	1,00	-0,08
8	1	2,01	-0,12
8	2	4,03	-0,16
8	3	6,03	-0,33
8	4	8,11	-0,21

8	5	10,17	-0,15
8	6	12,07	-0,16
8	7	15,9	-0,28
8	8	20,01	-0,52
9	1	2,01	-0,17
9	2	4,01	-0,21
9	3	6,08	-0,30
9	4	8,1	-0,27
9	5	10,34	-0,24
9	6	12,65	-0,26
9	7	16,12	-0,39
9	8	19,93	-0,49

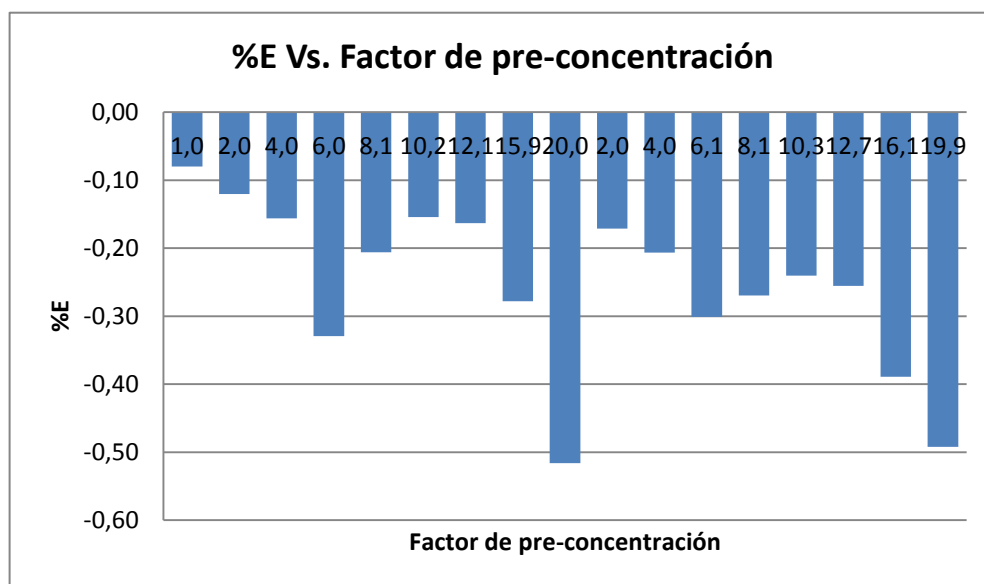


Fig. 10 %E en función del factor de pre-concentración (Procesos 8-9)

A su vez los análisis fueron validados también a través de un gráfico de correlación entre los cationes y aniones (Fig. 11). La regresión lineal obtenida presentó un valor de pendiente de 0,54, y un coeficiente de correlación de 0,99, lo que claramente indica una desviación inferior a 10, lo que permite validar las concentraciones obtenidas a partir de los análisis realizados.

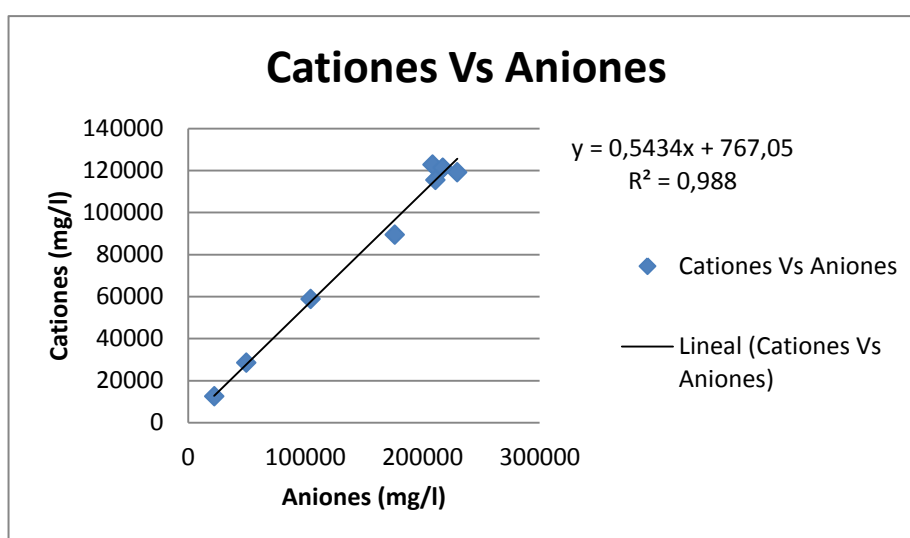


Fig. 11 Regresión Lineal Cationes Vs Aniones

La segunda parte de la validación de los análisis químicos consistió en evaluar la precisión de los datos. La tabla 9 presenta los resultados estadísticos de las determinaciones realizadas (media (X) y desviación estándar (s)) para cada elemento.

Estas pequeñas variaciones pueden estar atribuidas a errores ilegítimos como equivocaciones al registro de un dato, operaciones aritméticas incorrectas, manejos de unidades de medición, errores en la realización de diluciones, errores aleatorios debido a la precisión limitada de mediciones; y errores sistemáticos

generados de la calibración equivocada de los equipos o sesgo por parte del observador.

El caso que presenta mayor desviación con respecto al promedio es el bromuro (Br^-), esto puede ser debido a que por ser el de menor concentración, es más susceptible a los errores mencionados anteriormente.

Tabla 9

Concentraciones obtenidas, con su promedio y desviación estándar correspondiente a los. Procesos 8-9.

Ion	Pre-concentración	Réplica 8 (mg/l)	Réplica 9 (mg/l)	Promedio (mg/l)	DesvEstandar	%DesvEstand
Alcal.	1	72,64	72,64	72,64	0,00	0,00
Alcal.	2	145,99	145,99	145,99	0,00	0,00
Alcal.	4	292,71	291,26	291,98	1,03	0,35
Alcal.	6	437,98	441,61	439,79	2,57	0,58
Alcal.	8	589,05	588,32	588,69	0,51	0,09
Alcal.	10	738,67	751,02	744,85	8,73	1,17
Alcal.	12	876,68	918,80	897,74	29,79	3,32
Alcal.	16	1154,86	1170,84	1162,85	11,30	0,97
Alcal.	20	1453,38	1447,57	1450,48	4,11	0,28
Cl^-	1	19702,5	19702,5	19702,5	0,00	0,00
Cl^-	2	39602,03	39602,03	39602,03	0,00	0,00
Cl^-	4	79401,08	79007,03	79204,05	278,64	0,35
Cl^-	6	118806,08	119791,20	119298,64	696,59	0,58
Cl^-	8	159787,28	159590,25	159688,76	139,32	0,09
Cl^-	10	200374,43	203723,85	202049,14	2368,40	1,17
Cl^-	12	237809,18	249236,63	243522,90	8080,43	3,32
Cl^-	16	313269,75	317604,30	315437,03	3064,99	0,97
Cl^-	20	394247,03	392670,83	393458,93	1114,54	0,28
Ca^{2+}	1	390	390	390	0,00	0,00
Ca^{2+}	2	783,90	783,90	783,90	0,00	0,00
Ca^{2+}	4	1571,70	1563,90	1567,80	5,52	0,35
Ca^{2+}	6	2351,70	2371,20	2361,45	13,79	0,58
Ca^{2+}	8	3162,90	3159,00	3160,95	2,76	0,09

Ca^{2+}	10	3966,30	4032,60	3999,45	46,88	1,17
Ca^{2+}	12	4707,30	4933,50	4820,40	159,95	3,32
Ca^{2+}	16	6201,00	6286,80	6243,90	60,67	0,97
Ca^{2+}	20	7803,90	7772,70	7788,30	22,06	0,28
Mg^{2+}	1	1690,4	1690,4	1690,4	0,00	0,00
Mg^{2+}	2	3397,70	3397,70	3397,70	0,00	0,00
Mg^{2+}	4	6812,31	6778,50	6795,41	23,91	0,35
Mg^{2+}	6	10193,11	10277,63	10235,37	59,76	0,58
Mg^{2+}	8	13709,14	13692,24	13700,69	11,95	0,09
Mg^{2+}	10	17191,37	17478,74	17335,05	203,20	1,17
Mg^{2+}	12	20403,13	21383,56	20893,34	693,27	3,32
Mg^{2+}	16	26877,36	27249,25	27063,30	262,96	0,97
Mg^{2+}	20	33824,90	33689,67	33757,29	95,62	0,28
Na^{+}	1	10014,3	10014,3	10014,3	0,00	0,00
Na^{+}	2	24640,80	23423,20	24032,00	860,97	3,58
Na^{+}	4	51752,38	48368,25	50060,32	2392,94	4,78
Na^{+}	6	79594,05	74835,71	77214,88	3364,65	4,36
Na^{+}	8	102566,13	95100,81	98833,47	5278,78	5,34
Na^{+}	10	102977,00	94441,00	98709,00	6035,86	6,11
Na^{+}	12	99194,05	90361,90	94777,98	6245,27	6,59
Na^{+}	16	89739,06	75648,44	82693,75	9963,58	12,05
Na^{+}	20	67389,58	61737,50	64563,54	3996,63	6,19
K^{+}	1	368,7	368,7	368,7	0,00	0,00
K^{+}	2	773,80	773,80	773,80	0,00	0,00
K^{+}	4	1623,41	1682,94	1653,17	42,09	2,55
K^{+}	6	2549,40	2634,52	2591,96	60,19	2,32
K^{+}	8	3837,10	3791,94	3814,52	31,93	0,84
K^{+}	10	5187,00	5494,00	5340,50	217,08	4,06
K^{+}	12	6679,76	7028,57	6854,17	246,65	3,60
K^{+}	16	8929,69	10245,31	9587,50	930,29	9,70
K^{+}	20	13637,50	13683,33	13660,42	32,41	0,24
SO_4^{2-}	1	2423,90	2423,90	2423,90	0,00	0,00
SO_4^{2-}	2	6522,85	6448,83	6485,84	52,34	0,81
SO_4^{2-}	4	12963,14	12375,67	12669,40	415,41	3,28
SO_4^{2-}	6	21710,69	21647,74	21679,21	44,51	0,21
SO_4^{2-}	8	22123,15	22123,15	22123,15	0,00	0,00
SO_4^{2-}	10	30076,35	29759,11	29917,73	224,32	0,75
SO_4^{2-}	12	19479,83	22207,40	20843,61	1928,68	9,25

SO_4^{2-}	16	24190,39	28596,45	26393,42	3115,56	11,80
SO_4^{2-}	20	35925,57	34089,71	35007,64	1298,15	3,71
Br^-	1	68	68	42,70	0,00	0,00
Br^-	2	138	115	78,98	10,31	13,05
Br^-	4	292	292	182,73	0,00	0,00
Br^-	6	466	466	291,44	0,00	0,00
Br^-	8	594	688	400,74	41,56	10,37
Br^-	10	830	923	547,93	41,23	7,52
Br^-	12	1116	1209	726,46	40,90	5,63
Br^-	16	1550	1671	1006,62	53,68	5,33
Br^-	20	2115	2277	1372,52	71,58	5,22

Alcal.: Alcalinidad; asociado a la concentración de bicarbonato.

Finalmente, se empleó la comparación de la conductividad teórica (CT) calculada con los resultados químicos obtenidos en el presente estudio respecto a los valores medidos de la conductividad del líquido residual determinada en cada paso del proceso de evaporación. La gráfica 12 muestra la correlación obtenida, con su pendiente. Para el cálculo de la conductividad teórica (CT) fue empleada la siguiente ecuación:

$$CT = \sum U_i * C_i$$

Donde:

U_i es la conductividad iónica específica a 25°C (micro-siemens* litro/centímetro*miligramo).

C_i es la concentración de las diferentes especies iónicas disueltas (mg/l).

. Nótese la buena correlación entre estas variables, pero con una pendiente de 1,48 que es significativamente distinta a la unidad y por consiguiente indicadora

que los valores de conductividad calculados son distintos a los medidos, a pesar de la excelente linealidad. La explicación de esta situación puede ser debido a que las especies iónicas que influyen en los valores de conductividad están asociadas, ya sea a través de la formación de pares iónicos u otro tipo de asociación iónica, influyendo así en su poca movilidad y por lo tanto en la conductividad medida. Esto como consecuencia de la alta fuerza iónica de estas soluciones salinas presentan. Por consiguiente, la utilidad de esta herramienta de validación como ha sido empleada en otros estudios (Reyes, 1999), tiene poca aplicación en este tipo de soluciones muy saladas, si no se aplican las correcciones debidas para obtener las actividades de las especies para el cálculo de la conductividad teórica, en vez de las concentraciones de estas.

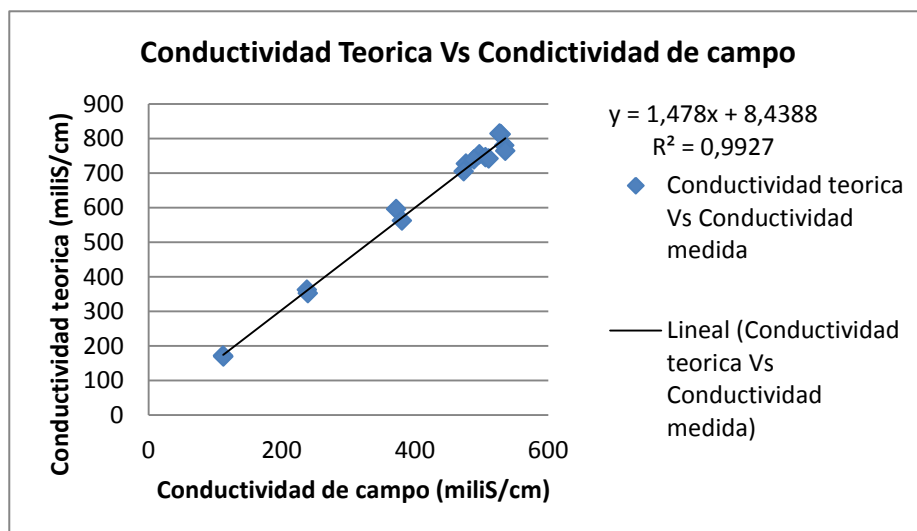


Fig. 12 Conductividad Teórica frente a conductividad medida en cada paso del proceso de evaporación

3.2 Análisis químico del líquido residual

Los datos de la composición química de los diferentes líquidos obtenidos durante la evaporación de las dos réplicas consideradas para esta discusión son mostrados en el apéndice 2.

La composición química del primer líquido residual está caracterizado por una concentración iónica que obedece el siguiente orden: $Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > HCO_3^- > Br^-$.

A medida que progresó la evaporación del agua de mar, se observaron diversas variaciones en el orden señalado anteriormente, producto de las fases minerales que precipitaron, y a su vez por la pre-concentración de las especies en el líquido (Ver tabla 10).

Tabla 10
Características del proceso de evaporación

Factor de pre-concentración	Orden de concentración de las especies (mg/l)	Densidad (g/ml)
1X	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > \text{Alcal.} > Br^-$	1,04
2X	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > \text{Alcal.} > Br^-$	1,14
4X	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+} > Br^- > \text{Alcal.}$	1,16
6X	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > K^+ > Ca^{2+} > Br^- > \text{Alcal.}$	1,21
8X	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > K^+ > Br^- > Ca^{2+} > \text{Alcal.}$	1,34
10X	$Cl^- > Na^+ > SO_4^{2-} > Mg^{2+} > K^+ > Br^- > \text{Alcal.} > Ca^{2+}$	1,22

12X	$\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Br}^- > \text{Alcal.} > \text{Ca}^{2+}$	1,23
16X	$\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} = \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Br}^- > \text{Alcal.} > \text{Ca}^{2+}$	1,24
20X	$\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} = \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Br}^- > \text{Alcal.} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	1,24

Como puede observarse, un cambio significativo ocurre a partir del tercer paso (factor de pre-concentración de 4), donde el K^+ es más abundante que el Ca^{2+} , y el Br^- más alto que la alcalinidad obtenida. Esto parece indicar que una fase mineral de carbonato de calcio pudiera estar precipitando en el sistema de tal forma que disminuya su abundancia relativa con respecto a los otros iones, reflejado en este caso por los valores de alcalinidad.

La figura 13 muestra el comportamiento de la alcalinidad. Como esta variable es causada principalmente por los iones bicarbonato o carbonato presente en las soluciones, su comportamiento es una indicación de estos iones en la muestra de agua de mar y en las soluciones resultantes del proceso de evaporación. Obsérvese que la tendencia de la curva de concentración de este anión tiene una pendiente más baja (44,73) que la curva teórica (72,63), a pesar de que su concentración aumenta 2,4 veces en el primer paso del proceso. Esto evidencia que estos iones fueron removidos de la muestra de agua de mar con el avance de la evaporación de esta agua, posiblemente por la precipitación de carbonato de calcio, la cual parece ser la primera fase mineral en precipitar durante este proceso, y la causante del cambio de abundancia anteriormente citado. No obstante llama la atención que con el avance del proceso no se alcanza el agotamiento significativo del anión, pudiendo esto ser consecuencia de que este quede disponible como contra-ion de otras especies, o en su defecto que el comportamiento observado no corresponda únicamente al bicarbonato, sino también a otros iones que contribuyen a los valores de alcalinidad determinados,

como son: los fosfatos, boratos o sílice disuelta. El comportamiento del calcio pudiera dar una indicación al respecto, y una confirmación de este argumento.

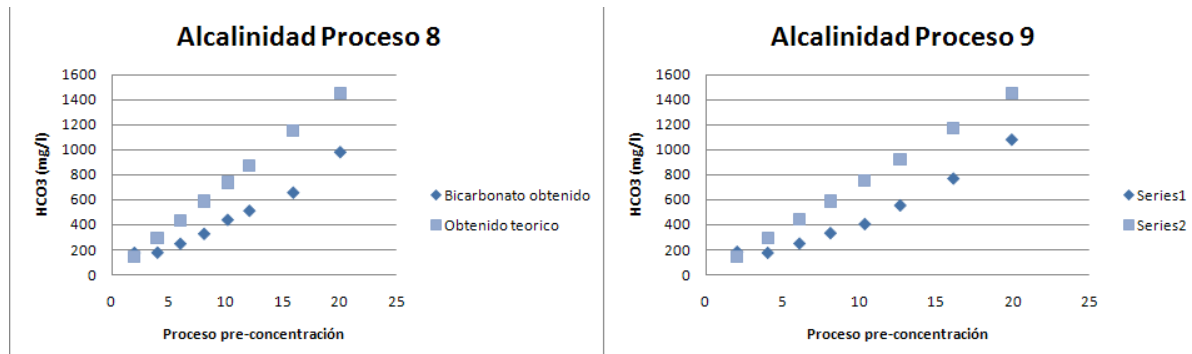


Fig. 13. Comportamiento del bicarbonato con el proceso de evaporación. Procesos 8 y 9.

La figura14 ilustra la curva del calcio en los líquidos residuales de la evaporación. El análisis de esta curva indica que en los dos primeros pasos del proceso de evaporación su concentración coincide con la teórica, lo que evidencia que este ion se mantiene en solución, probablemente como contra-ion del bicarbonato. A partir del tercer paso (pre-concentración de 6), la concentración de este ion disminuye significativamente hasta alcanzar valores de concentración muy cercanas a cero, indicando que la especie ha sido completamente removida del sistema como una fase mineral de carbonato de calcio, o de otras sales como: yeso o anhidrita. La precipitación de carbonato de calcio explicaría la remoción del ion bicarbonato del sistema, y el cambio en el orden de la abundancia tanto del calcio como del bicarbonato.

La figura 15 presenta el comportamiento del ion SO_4^{2-} en los líquidos residuales del proceso de evaporación. Se observa que durante los primeros cinco pasos su concentración es similar a los valores teóricos calculados que resultarían de una

pre-concentración por un proceso de evaporación, lo que indica que la concentración de este anión es producto de su enriqueciendo en la solución de forma conservativa, con el avance de la evaporación. Obsérvese que en el paso 6 (pre-concentración de 12), la concentración del sulfato disminuye, aunque luego continúa su enriquecimiento con el proceso de evaporación, manteniendo una curva lineal y cuasi paralela (pendiente de 2080,8) a la teórica (pendiente de 2423,9). Este hecho pudiera deberse a la precipitación de yeso o anhídrita como sal, lo que llevaría al consumo del calcio presente en el sistema. El comportamiento de la curva en esta parte del proceso; es decir a factores de pre-concentración más altos señala que el resto del sulfato sufre un enriquecimiento en el líquido residual, estando disponible para la formación de otras posibles sales como hexadrita y epsomita, tal como lo indica Mc Caffrey et al., (1987).

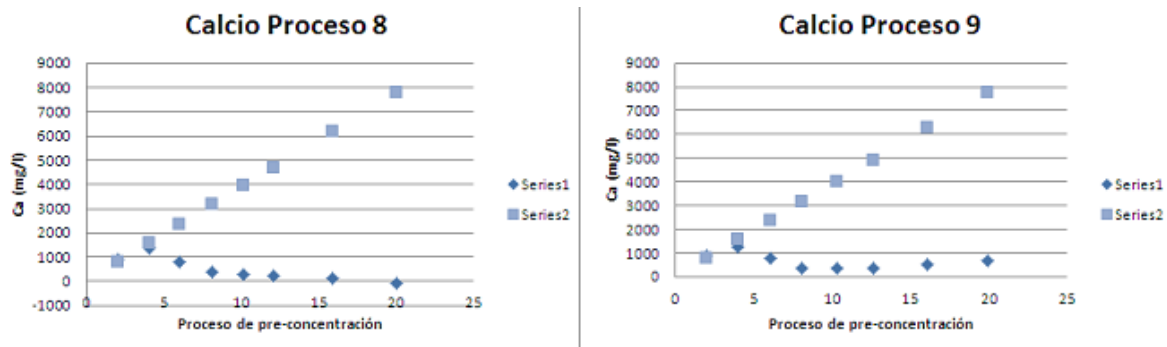
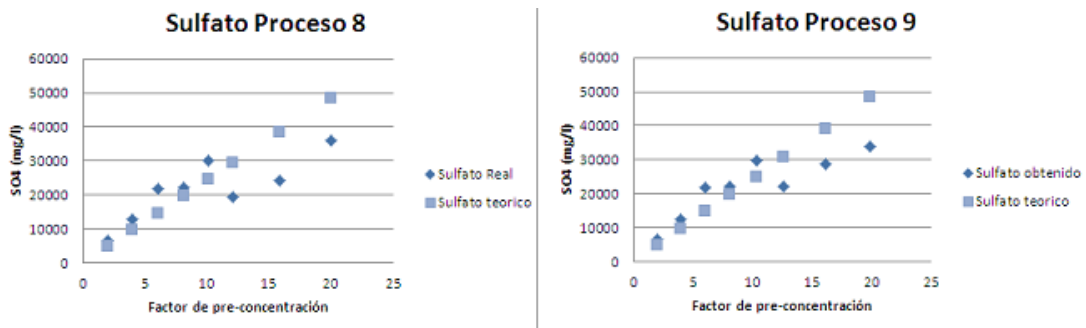


Fig. 14 Comportamiento del Calcio con el proceso de evaporación. Procesos 8 y 9.



Nótese que en este punto, cuando la solución alcanza un factor de pre-concentración de 10 veces; en otras palabras, que se evapora aproximadamente el 90% del agua inicial del sistema, ocurre una disminución brusca de las concentraciones de cloruro y sodio (Cl^- y Na^+ respectivamente), posiblemente por la formación de una sal compuesta por estos iones. Como estos iones son los componentes iónicos mayoritarios del agua de mar, al ser sustraídos del sistema, los valores de su concentración en el líquido residual disminuyen drásticamente.

Sodio Proceso 8	Sodio Proceso 9
-----------------	-----------------

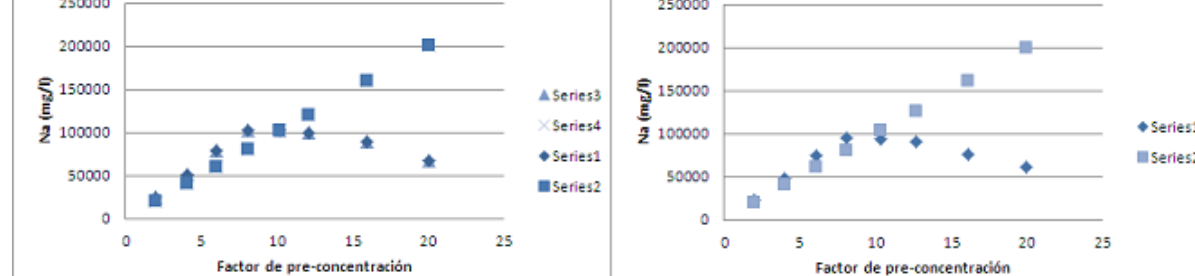


Fig. 16 Comportamiento del sodio con el factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9

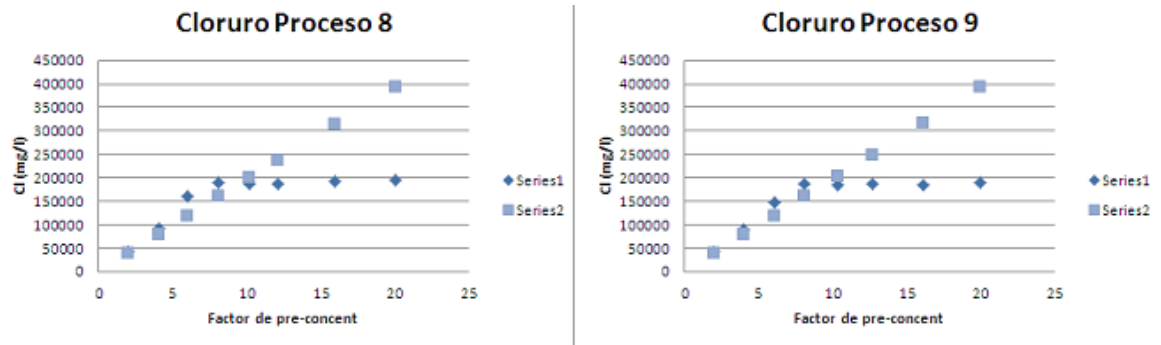


Fig. 17 Comportamiento del Cloruro con el proceso de evaporación. Procesos 8 y 9

Finalmente las figuras 18, 19 y 20 muestran la tendencia de los iones magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+) y bromuro (Br^-). Como se puede observar, estos cationes tienen un comportamiento similar durante toda la evaporación, pre-concentrándose con el avance del proceso.

Según McCaffrey et al. (1987), durante la evaporación del agua de mar, la concentración de magnesio (Mg^{2+}) aumenta conservativamente hasta alcanzar un valor aproximado de 70 veces con respecto al valor del agua de mar. A partir de este punto el Mg^{2+} empieza a precipitar como sulfato y cloruro de magnesio, principalmente como: hexadrita ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), carnalita ($KMgCl_3 \cdot H_2O$) y bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Por otro lado, la curva del bromuro (Br^-) también muestra un comportamiento conservativo. Este anión alcanza una concentración aproximada de 90 veces la del agua de mar (McCaffrey et al., 1987), cuando es removido del sistema sustituyendo al cloruro (Cl^-) en algunas fases cloruradas (como halita) o potásicas (como silvita o feldespatos potásicos).

De acuerdo a la literatura existente sobre este tema, durante la evaporación del agua de mar, la precipitación de minerales se presenta en el siguiente orden: calcita ($CaCO_3$) yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), halita (NaCl), epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), silvita (KCl), carnalita ($K, NH_4 MgCl_3 \cdot 6H_2O$) y bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). A esta secuencia se le denomina Línea de Evaporación de Agua de Mar (LEAM) (Mc Caffrey et. al., 1987). Esta secuencia demuestra claramente que el bromuro (Br^-) no precipita formando alguna sal durante el proceso de evaporación, por lo que esto junto con el comportamiento observado de este ion en la presente investigación sugiere claramente que pudiera ser empleado como un indicador de procesos de mezcla, de pre-concentración, en sistemas salobres que se comportan como un sistema cerrado.

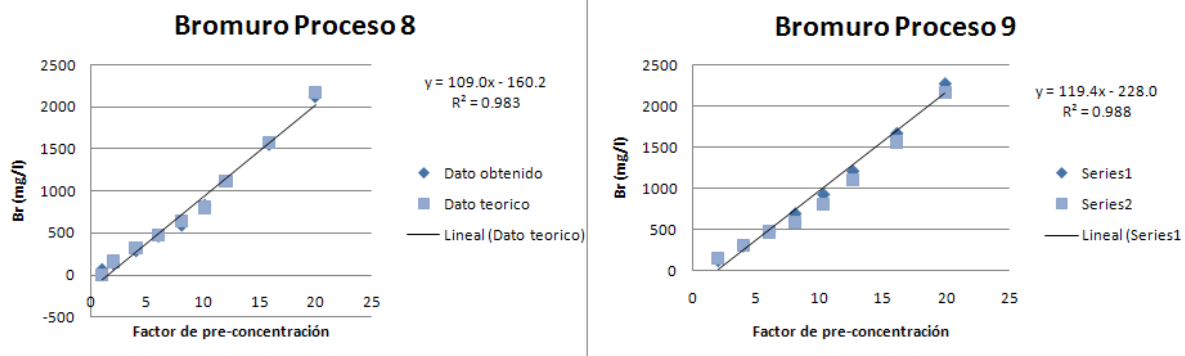


Fig. 18 Regresión Lineal Br Vs Factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9

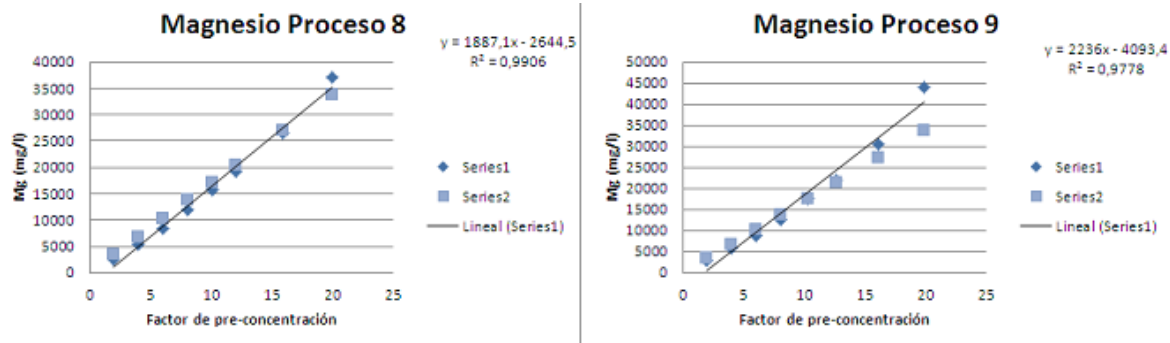


Fig. 19 Regresión Lineal Mg Vs Factor de pre-concentración. Procesos 8-9

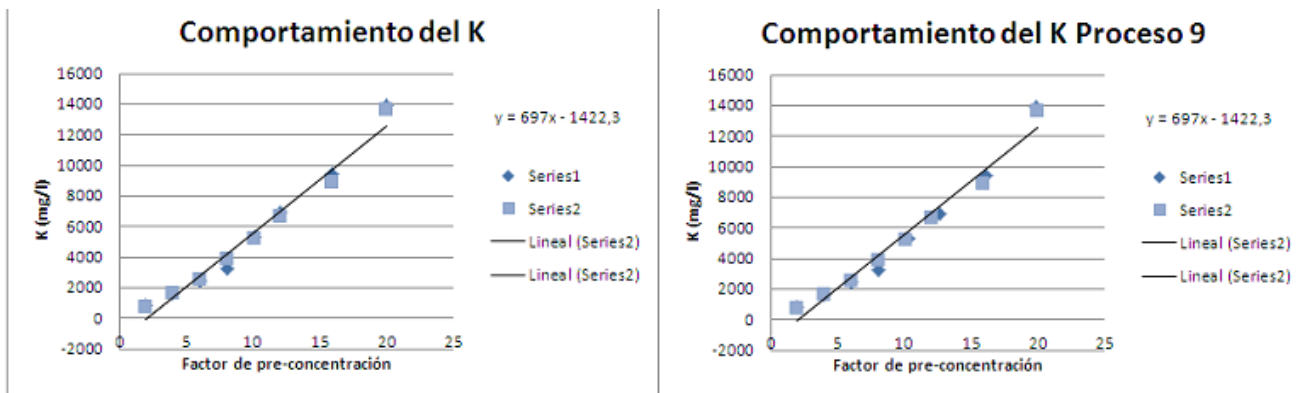


Fig. 20 Regresión Lineal K Vs Factor de pre-concentración. Procesos 8 y 9

3.3 Análisis de los Sólidos Disueltos Totales (SDT) y salinidad

En las figura 21 y 23 se observan el comportamiento de los SDT y salinidad, respectivamente. El cálculo de ambos parámetros de presenta en el apéndice 2.

Obsérvese que las tendencias son similares, incrementándose linealmente con el avance de la evaporación durante los primeros 4 pasos. La pendiente obtenida en ambos casos fueron de 1094 (SDT) y de 36141 (salinidad); luego los valores

permanecen constantes con una leve tendencia a disminuir. Posiblemente esto es debido a la remoción del Na^+ y Cl^- del sistema por el proceso de precipitación de la halita, ya que estos iones presentan las mayores concentraciones de las especies analizadas en las aguas estudiadas, por lo que su concentración tienen gran influencia en los parámetros desalinidad y SDT. La remoción de los otros iones del sistema por formación de sales no influyen tan notoriamente en los valores obtenidos, debido a la baja concentración de estos con respecto al Na^+ y Cl^- .

Los SDT y la conductividad determinada en cada paso del proceso de evaporación deben mostrar un alto nivel de correlación, por lo que cuanto mayor sea la cantidad de sales disueltas en el agua de mar, mayor será el valor de la conductividad eléctrica, caso observado en la figura 22.

Tabla 11

Sólidos Disueltos totales promedio para cada factor de pre-concentración

Factor de pre-concentración	SDT promedio	Desviación estándar (s)	% Desviación estándar
1,00	1053,58	0,00	0,00
2,00	2378,52	41,72	1,75
4,00	4996,92	140,96	2,82
6,00	8068,29	371,25	4,60
8,00	10058,99	301,45	3,00
10,00	10153,79	271,95	2,68
12,00	10046,61	235,93	2,35

16,00	9831,22	486,74	4,95
20,00	9465,38	217,94	2,30

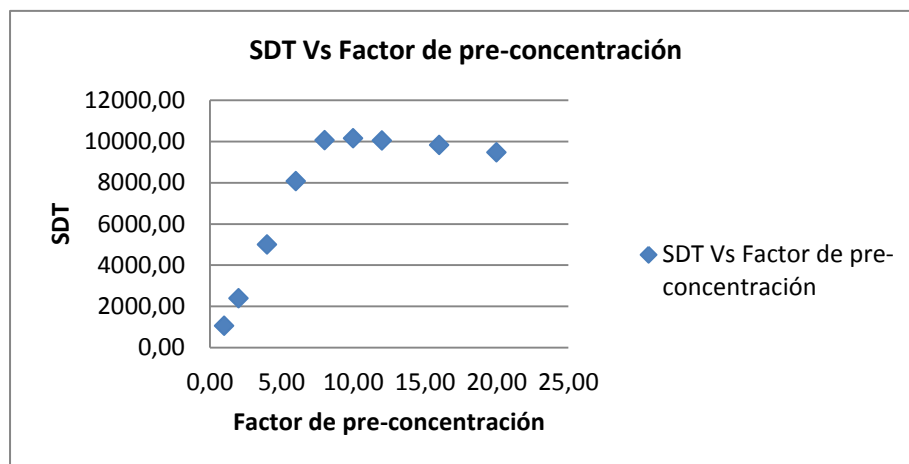


Fig. 21 Relación entre SDT y el factor de pre-concentración

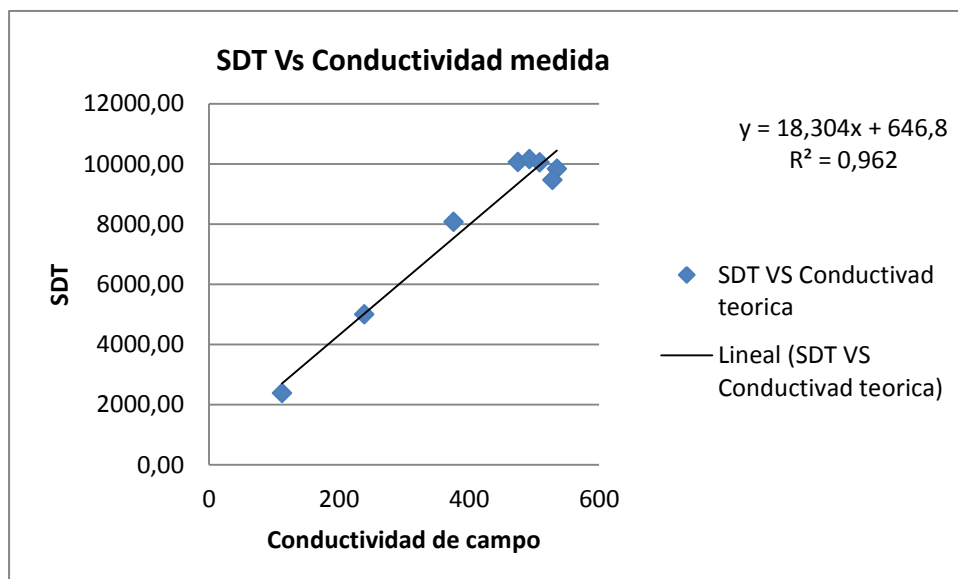


Fig. 22 Correlación entre Sólidos Disueltos Totales (SDT) y conductividad medida durante el proceso de evaporación

Tabla 12

Salinidad con el avance del proceso de evaporación

factor de pre-concentración	Réplica 8 (mg/l)	Réplica 9 (mg/l)	Promedio (mg/l)	DesvEstandar	%DesvEstandar
1	34705,1	34705,1	34705,1	0,0	0,0
2	78825,2	77391,7	78108,5	1013,7	1,3
4	166003,8	160459,6	163231,7	3920,3	2,4
6	273686,9	257764,5	265725,7	11258,9	4,2
8	331803,7	320966,6	326385,1	7663,0	2,3
10	342475,2	333987,6	338231,4	6001,6	1,8
12	333101,8	329317,2	331209,5	2676,1	0,8
16	343768,4	333263,4	338515,9	7428,1	2,2
20	352136,4	345248,1	348692,3	4870,8	1,4

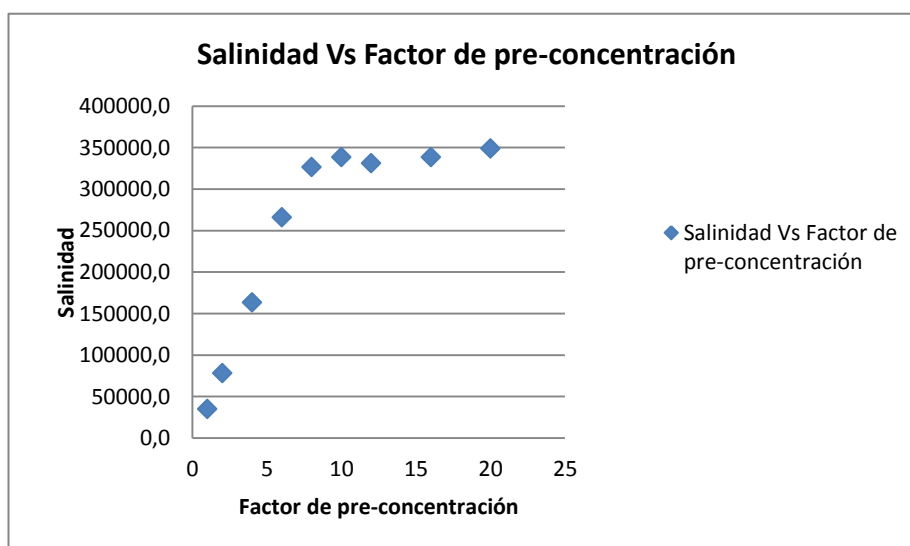


Fig. 23 Salinidad Vs Factor de pre-concentración

3.4 Correlaciones inter-iónicas

La figura 24 presenta la relación de Na^+/Cl^- obtenida con el avance del proceso de evaporación. El valor promedio para el agua de mar de Na^+/Cl^- es de 0,85; obteniéndose en este estudio un valor de 0,79; indicando que durante el proceso de evaporación hay mayor pre-concentración en el líquido residual de Cl^- que de Na^+ . Al observar la referida figura ocurre un aumento lineal proporcional al factor de pre-concentración durante los primeros 5 pasos, indicando que el líquido residual se está enriqueciendo de estas especies, a partir del paso 6 se observa un punto de inflexión, disminuyendo así sus concentraciones en las últimas etapas del proceso, asociándolo posiblemente a procesos de precipitación en forma de cloruro de sodio o halita.

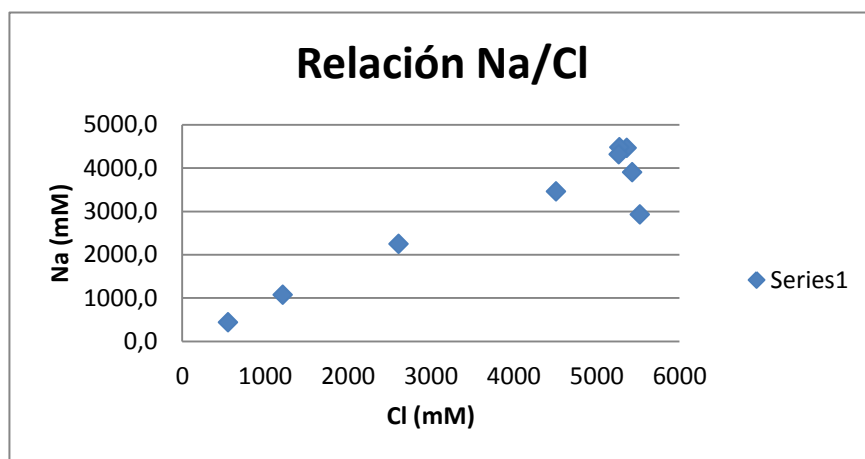


Fig. 24 Relación entre el sodio y el cloruro en el proceso de evaporación del agua de mar

La figura 26 indica la relación K^+/Br^- con el avance del proceso de evaporación; una tendencia lineal, representada por la siguiente ecuación: $y=12,91X - 4,505$.

El valor promedio del agua de mar de esta relación es de 12,20, obteniéndose en el presente estudio un valor de 11,06, lo que indica valores del ion potasio ligeramente más bajos en la muestra estudiada.

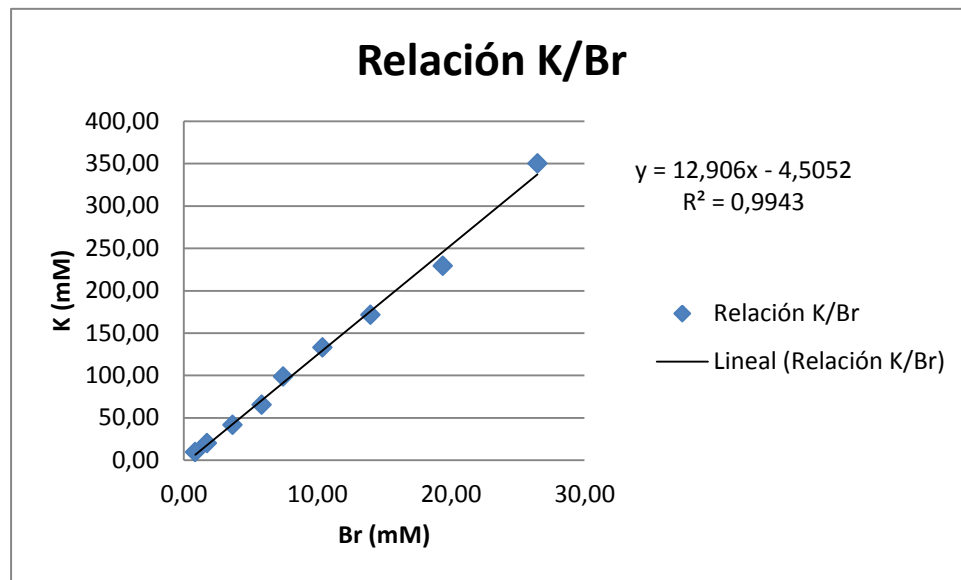


Fig. 25 Relación entre el potasio y el bromuro en el proceso de evaporación del agua de mar

La figura 26 presenta la relación Mg^{2+}/Br^{-} con el avance de la evaporación. Obsérvese la tendencia lineal con el proceso, con un coeficiente de correlación de 0,99. El valor promedio de la relación Mg^{2+}/Br^{-} en el agua de mar es de 64,09; mientras que en el presente trabajo fue de 57,80 aproximadamente, indicando que durante el proceso de evaporación hay un mayor enriquecimiento del bromuro en el líquido residual con respecto al de magnesio. Esto posiblemente se debe a que en las últimas etapas de la evaporación el catión magnesio puede estar precipitando para formar algunas sales en el proceso de evaporación, según McCaffrey et al., 1987.

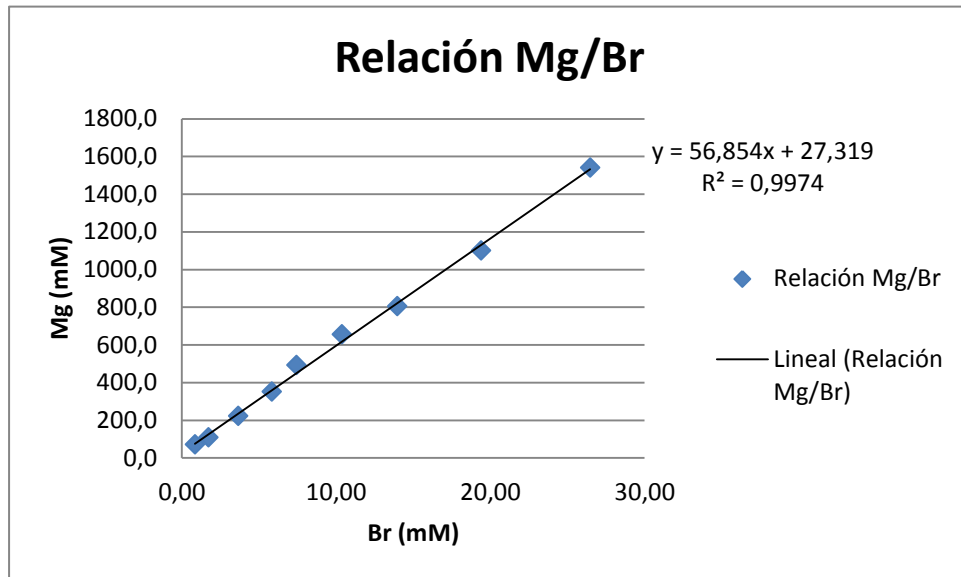


Fig. 26 Relación entre el magnesio y el bromuro en el proceso de evaporación del agua de mar

La relación de Ca^{2+}/HCO_3^- durante la evaporación se observa en la figura 27. El valor promedio de esta relación en el agua de mar es de 5,24, al compararla con el valor obtenido: 8,19; es posible indicar que durante el proceso el líquido residual se ve enriquecido en mayor proporción de la especie de calcio que de la de bicarbonato.

La figura muestra una tendencia a aumentar durante los primeros 3 pasos del proceso de evaporación, con una pendiente de 452,8 aproximadamente. Seguido se observa un cambio drástico en el comportamiento disminuyendo con el avance del proceso, pudiendo estar asociado a la remoción de las especies por procesos de precipitación, como carbonato de calcio.

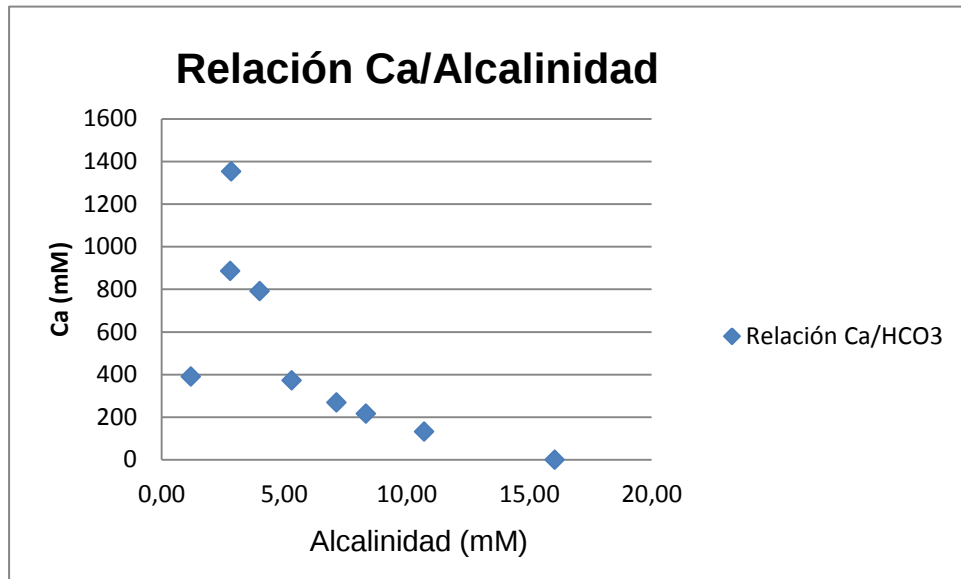


Fig. 27 Relación entre el calcio y la alcalinidad en el proceso de evaporación del agua de mar

En la figura 28 se observa el comportamiento con la evaporación de la relación SO_4^{2-}/Br^- . Puede observarse un aumento lineal en las primeras 6 etapas del proceso de evaporación, presentando una pendiente de 29,78; seguidamente hay una inflexión en la curva hacia la disminución para luego incrementarse nuevamente con la evaporación, con una pendiente de 13,87. Esto posiblemente se debe al proceso de precipitación de sulfato, como yeso o anhidrita.

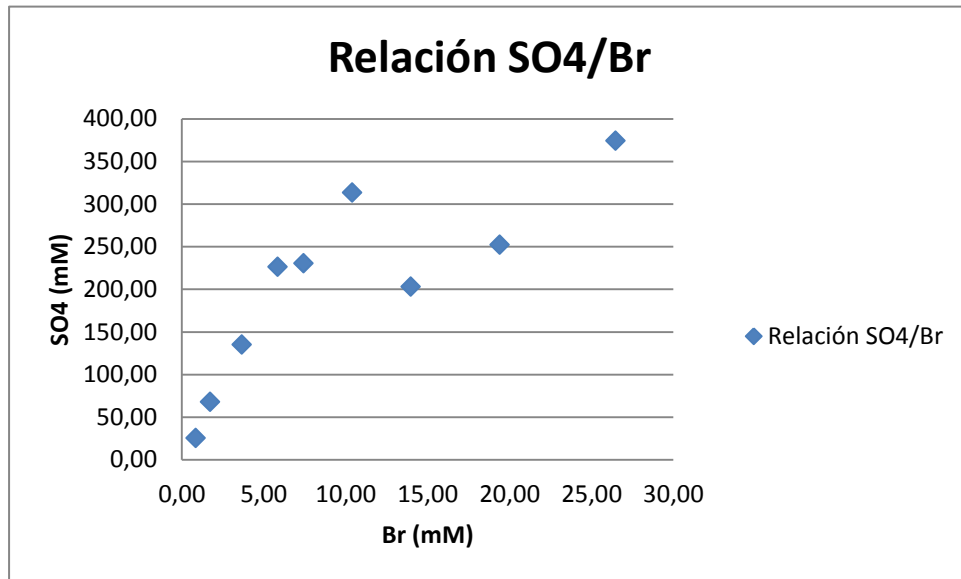


Fig. 28 Relación entre sulfato y el bromuro en el proceso de evaporación del agua de mar

La figura 29 muestra la relación de K^+/HCO_3^- . Esta presenta una tendencia lineal donde ambos iones incrementan su concentración linealmente con el avance del proceso de evaporación. El valor de la pendiente (23,70) indica en forma determinante que el potasio se enriquece en mayor proporción en el líquido residual que el potasio, sobre todo al tomar como punto de referencia la relación K^+/HCO_3^- promedio en el agua de mar (5,20). No obstante, este comportamiento es atípico ya que debería esperarse que la concentración de bicarbonato o carbonato fuese muy baja y no siguiera una correlación lineal con el potasio puesto que estos aniones son removidos en el proceso de precipitación de sales de carbonato durante las etapas más tempranas del proceso de evaporación (McCaffrey et al., 1987). Por consiguiente, este comportamiento atípico puede ser explicado por un enriquecimiento de otras especies que contribuyen al valor de alcalinidad como es el caso de fosfatos, sílice disuelta y boratos, las cuales no forman parte de los sólidos que han precipitado previamente. De allí la necesidad

de determinar las concentraciones de estas especies en futuros trabajos donde se emplee la alcalinidad como una forma de deducir la concentración de carbonato y bicarbonato en experimentos que tengan como propósito la evaporación del agua de mar.

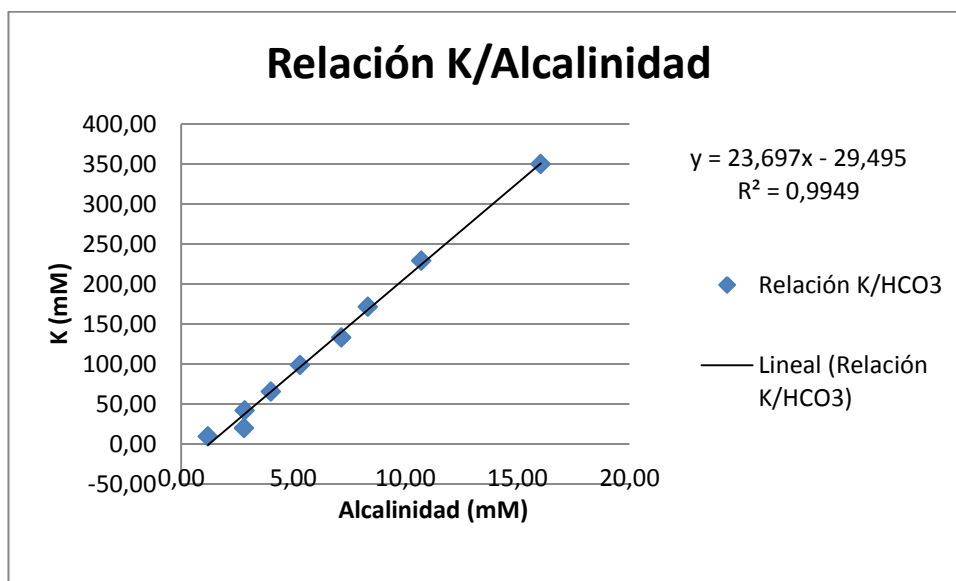


Fig. 29 Relación entre el potasio y el bicarbonato con el proceso de evaporación del agua de mar

4 Análisis de los sólidos precipitados

A continuación se presentarán los resultados obtenidos de la identificación mineralógica de los sólidos precipitados y del análisis químico realizado a los mismos.

4.1 Identificación mineralógica de los sólidos precipitados

En la figura 30 se presenta el difractograma obtenido para la identificación de las sales precipitadas en el paso 3 (factor de pre-concentración de 6) del proceso de evaporación, con la tabla de los datos que fueron utilizados para la identificación de los minerales. El resto de los difractogramas de los otros pasos puede ser observado en el apéndice 6.

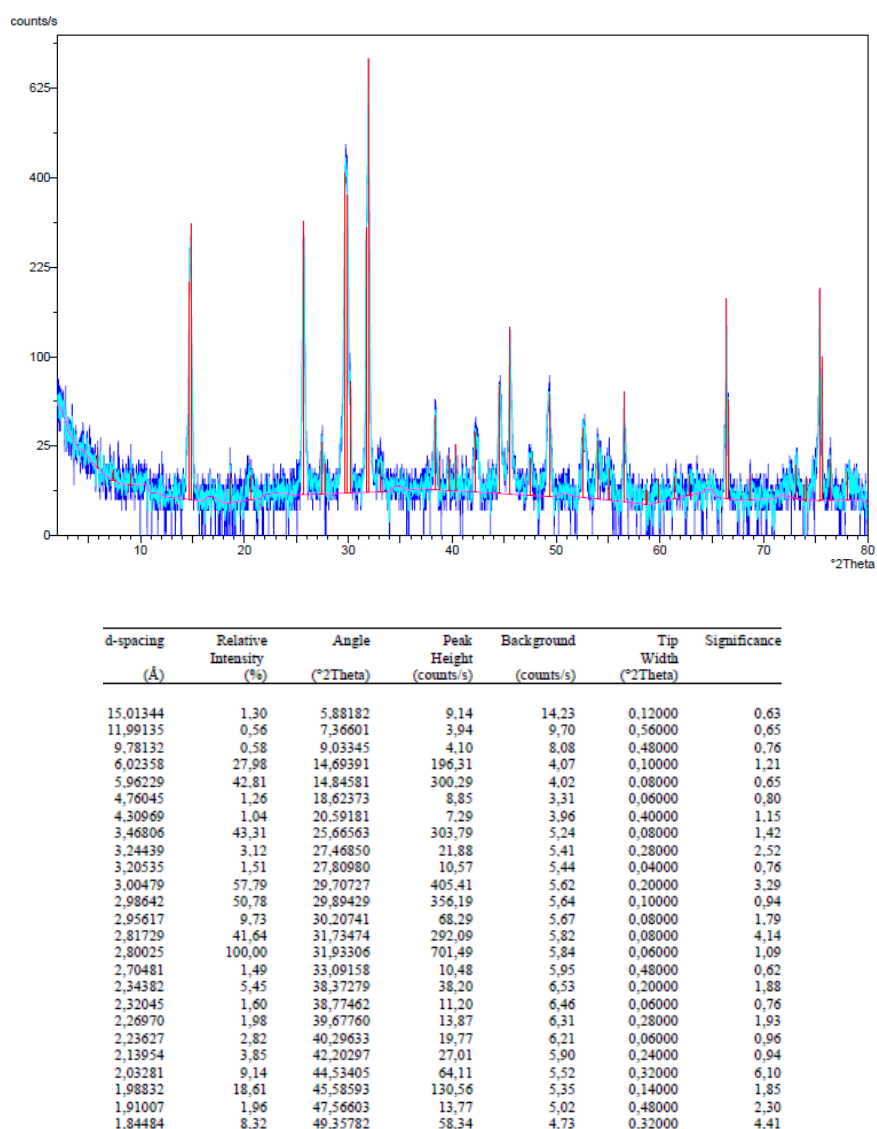


Fig. 30 Difractograma Paso 3 / Factor de pre-concentración 6 veces

Los minerales identificados en el referido sólido fueron: calcita ($CaCO_3$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Las fichas cristalográficas empleadas se presentan en el apéndice 6. Los otros sólidos precipitados a partir del resto de los pasos del proceso de evaporación fueron identificados de la misma manera. Las sales identificadas en todo el proceso fueron: pasos 4 y 5 yeso y halita (NaCl), y a partir del paso 6 únicamente halita.

Estos resultados al ser comparados con los datos obtenidos en el líquido residual muestran que la calcita precipitó al concentrarse el líquido residual en un factor de 6, lo cual coincide directamente con la remoción del bicarbonato en el líquido residual. Lo mismo ocurrió con el calcio y la precipitación de yeso, con la calcita a la misma pre-concentración. Por otro lado, la identificación de halita a partir del paso 4 concuerda con la remoción de los iones sodio y cloruro, y aun más marcado con el sólido del paso 5, el cual se debe principalmente a la precipitación de halita.

4.2 Análisis químico de los sólidos precipitados

En la tabla 13 se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones de los iones en cada uno de los precipitados de la evaporación.

Tabla 13

Concentración de los iones en el sólido precipitado

Factor de pre-concentración	K (mg/g muestra)	Na (mg/g muestra)	Mg (mg/g muestra)	Ca (mg/g muestra)	HCO ₃ (mg/g muestra)	Cl (mg/g muestra)	SO ₄ (mg/g muestra)
6				5030	720		11484
8		4870		2720	100	7500	6284
10	1890	27209		1633		44500	3984
12	707	6860	796			10920	3184

16	209	3924	640			6300	3184
20	200	1888	318			3100	1590

En los sólidos obtenidos en el paso 3 (factor de pre-concentración de 6) sólo se logró determinar las concentraciones de calcio, bicarbonato y sulfato respectivamente, lo que permite confirmar su asociación con calcita y yeso determinados en el análisis mineralógico.

En esta etapa la precipitación de carbonato de calcio sólo requirió de un 4,77% del Ca^{2+} , que es la cantidad total de este elemento en el sólido, quedando el 95,23% de esta especie libre para precipitar con el sulfato como yeso. Estos resultados concuerdan con lo obtenido en el trabajo de Mc Caffrey et al., 1987, donde se indica que la precipitación de carbonato de calcio por evaporación del agua de mar consume menos del 7% del calcio total presente en el sistema. Del total de las sales precipitadas, un 14% correspondió a calcita y el 86% restante a yeso.

En el siguiente paso, a un factor de pre-concentración de 8, se determinó las concentraciones de los iones Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- y SO_4^{2-} . Estos resultados concuerdan con las sales obtenidas en la identificación mineralógica del precipitado, sin embargo en los mismos no fue determinado el carbonato de calcio, pudiendo ser consecuencia de la baja proporción de esta sal en el sólido total (< 10%).

El HCO_3^- presente en el sistema sólo es combinado con el 1,5% del Ca^{2+} total para la precipitación de carbonato de calcio, quedando el 95,5% restante disponible para la precipitación de sulfato de calcio (yeso). Por otro lado, las concentraciones obtenidas de Na^+ y Cl^- constituyeron las concentraciones necesarias para la precipitación de cloruro de sodio respectivamente. Los porcentajes de los

minerales constituyentes de la sal precipitada con la pre-concentración de 8 fueron: 43% para yeso y 57% para halita.

En el paso 5, a un factor de pre-concentración de 10, fueron determinadas las especies de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} . Sin embargo, en el estudio mineralógico de las sales precipitadas en este paso no fue identificado ningún mineral cuya composición química contenga K^+ . Esto posiblemente se debe a la baja concentración de alguna sal de potasio en el sólido precipitado total, puesto que por la técnica de DRX la proporción de un determinado mineral debe ser usualmente mayor al 10% para ser detectado.

El sulfato presente en el sólido precipitado en el paso 5 se combinó con el calcio para la formación de sulfato de calcio, mientras que el sodio presente requirió combinarse con el 96,04% del cloruro que fue determinado por el análisis químico de este sólido, con un remanente de 3,96% del cloruro total disponible. Esta pequeña concentración de cloruro posiblemente sea el contra-ion de alguna sal precipitada con potasio. Según Mc Caffrey et al., 1987, durante la evaporación del agua de mar, el potasio puede estar asociado con la precipitación de sales como silvita o poli-halita. En consecuencia, de la sal total precipitada un 89% correspondió a halita, un 7% a yeso y un 4% a sales de potasio.

A un factor de pre-concentración de 12 veces, fueron determinadas los iones K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} . El sodio se combinó con el 93,8% de Cl^- presente en el sólido total para formar halita, quedando un 6,2% de este anión formando otras sales del precipitado total. Como se indicó anteriormente, a partir de este paso sólo se logró identificar al mineral halita en el sólido precipitado; sin embargo se determinó la presencia de otros iones que pudieran estar precipitando como silvita, poli-halita, epsomita, bischofita y carnalita (Mc Caffrey et al., 1987). Los porcentajes de las sales precipitadas correspondieron a: 76% halita, 6% sales de potasio y finalmente un 18% sales de magnesio.

En los pasos 7 y 8 se observó el mismo patrón del paso anterior. El sodio sólo consumió el 92% y el 93%, respectivamente, del cloruro presente en los sólidos precipitados de cada uno de estos pasos, quedando el remanente disponible para la precipitación de otras sales que no pudieron ser identificadas por DRX. Los porcentajes de los minerales identificados fueron: 74% de halita, 23% sales de magnesio y un 3% para sales de potasio (pre-concentración de 16); y 68% de halita, 28% sales de magnesio y 4% en sales de potasio (factor de concentración de 20).

Como conclusión de todo lo discutido anteriormente, y sobre la base de la tabla 13, se puede afirmar que todas los iones del agua de mar estudiada, a excepción del bromuro, forman sales durante el procesos de precipitación cuando la pre-concentración alcanza un valor de 20. Solo el Br^- se comporta como único elemento conservativo durante este proceso en el líquido residual. En consecuencia este anión pudiera ser un buen indicador geoquímico de aguas naturales afectadas por procesos de evaporación, mezcla o reacción del agua con un sustrato no evaporítico.

4.3 Distribución de los precipitados durante el proceso de evaporación

La distribución y proporción de las sales formadas y precipitadas para constituir el sólido total se describe en esta sección del trabajo. La tabla 14, y las figuras 31 y 32, muestran los minerales identificados a cada nivel de pre-concentración obtenida por el proceso, y a su vez la cantidad o proporción de sal precipitada.

A un factor de pre-concentración de 6 comenzó la precipitación de carbonato de calcio (calcita) y sulfato de calcio hidratado (yeso), que correspondió al 8% del sólido total precipitado. A su vez, esto se relacionó con la disminución de las concentraciones de los iones calcio (Ca^{2+}) y bicarbonato (HCO_3^-) principalmente

en el líquido residual y con la presencia de estos iones en el análisis químico de los sólidos precipitados, al igual que con el sulfato (SO_4^{2-}), pero en menor escala.

A un factor de pre-concentración de 8 veces continuó la precipitación de yeso y se inició la precipitación de halita. Este paso generó el 14% del total de las sales obtenidas en el proceso de evaporación. A partir de este punto hubo un cambio en la tendencia de los iones cloruro (Cl^-) y sodio (Na^+) presentes en el líquido residual, lo que es atribuible a la remoción del sistema de estas especies por el proceso de precipitación.

Para una pre-concentración de 10 veces ocurrió la mayor precipitación de sales, generando alrededor del 50% del total de las sales formadas durante el proceso, representada principalmente por yeso y halita; sin embargo a partir de este punto las precipitaciones fueron dominadas por la halita, obteniéndose en los siguientes 3 pasos el 43% de las sales totales precipitadas e identificadas como cloruro de sodio.

El orden de precipitación de las sales depende del valor de su Kps (producto de solubilidad); mientras menor sea el valor del Kps menos soluble es la sal; por tanto será aquella que primero precipite (Ver tablas 2 y 3). En el sistema analizado ocurre de la siguiente manera:

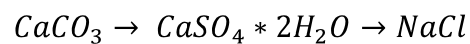


Tabla 14

Identificación mineralógica de las sales precipitadas y proporción de estas durante el proceso de evaporación

Factor de pre-concentración	Sólido (gr)	Minerales
6	12,9	Yeso / Calcita
8	21,6	Yeso / Halita
10	77,9	Yeso / Halita
12	22,3	Halita
16	13,6	Halita
20	7,1	Halita

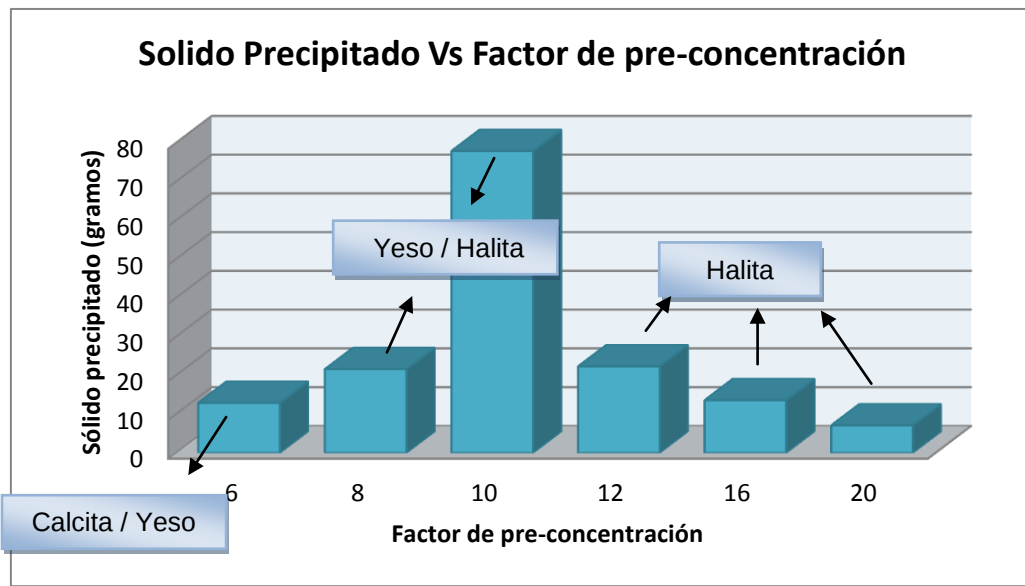


Fig. 31 Distribución de los sólidos precipitados con respecto al factor de pre-concentración alcanzado en el proceso de evaporación

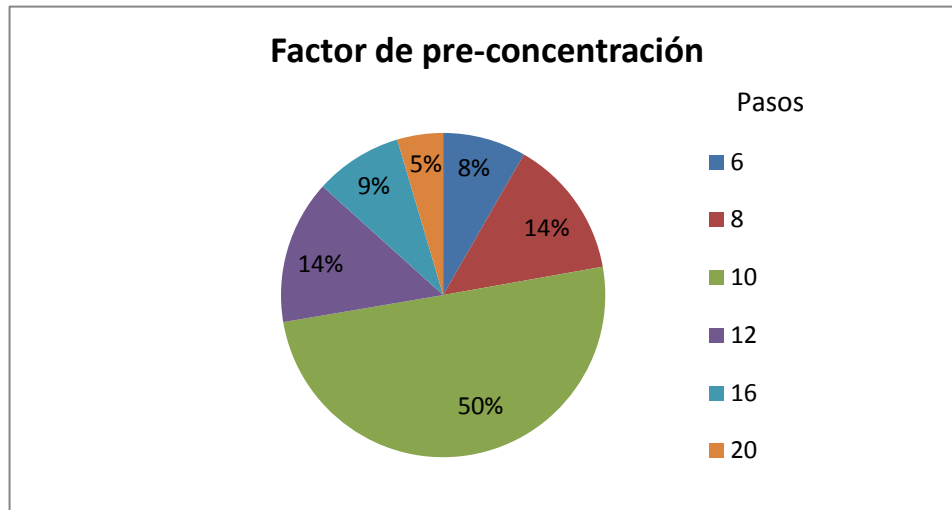


Fig. 32 Porcentaje de sales precipitadas durante el proceso de evaporación

CONCLUSIONES

La concentración del agua de mar estudiada fue la siguiente; Sodio: 10014mg/l, Magnesio: 1690mg/l, Calcio: 390 mg/l; Potasio: 369mg/l. cloruro: 19703 mg/l, sulfato: 2424mg/l, bromuro: 68mg/l y finalmente el valor de la alcalinidad: 73 mg/l. Estos valores son ligeramente menores a los valores promedios del agua de mar debido a un proceso de dilución por la entrada de otras aguas naturales al sistema, como ríos o aguas meteóricas.

Los minerales identificados en las sales precipitadas , por DRX, fueron: calcita, yeso y halita. La proporción de estas sales, determinadas por el análisis químico en el sólido total precipitado fue: 1,2%, 17% y 73% respectivamente . El resto del sólido precipitado (8,8%) correspondió a sales de magnesio y potasio (silvita, poli-halita, bischofita o epsomita) que por su baja proporción con respecto a la calcita, el yeso y la halita no fueron identificados por el análisis de DRX.

El análisis químico de las sales precipitadas permitió establecer la proporción de sales precipitadas en cada uno de los pasos del proceso de evaporación , la cual fue: calcita 13,95% y yeso 86,05% para un factor de pre-concentración (FC) de 6; yeso 48,8% y halita 57,2% FC=8; yeso 7,13% y halita 69,21% y silvita 3,19% FC=10; halita 76,2% y otras sales de magnesio y potasio 23,8% FC=12; halita 74% y otras sales de potasio y magnesio 26% FC=16; halita 68% y otras sales de potasio y magnesio 32% FC=20. Estas sales de magnesio y potasio podrían ser (silvita, poli-halita, bischofita o epsomita).

El ion bromuro se comportó conservativamente a lo largo de todo el proceso de evaporación estudiado ($FC=20$); mientras los otros iones, incluyendo el magnesio y el potasio, formaron parte de las distintas sales precipitadas. Este comportamiento claramente sugiere que el ion bromuro puede ser empleado como indicador geoquímico para definir procesos de evaporación o de mezclas de aguas de origen marino o asociadas con este tipo de aguas.

RECOMENDACIONES

Incluir en los análisis químico del proceso de evaporación de agua de mar la determinación de litio (Li^+) de tal forma de estudiar su utilidad como indicador geoquímico de procesos que alteran las aguas naturales (Ej. Aguas de formación o salmueras), dado su carácter conservativo en este tipo de sistema.

Determinar la concentración de las especies de boratos, fosfatos y sílice disuelta con el fin de poder calcular la concentración de bicarbonato de muestras de agua de mar o de sus productos de concentración por evaporación en experimentos similares a los efectuados en este trabajo.

Realizar un estudio similar o extender los alcances de esta investigación a otras aguas naturales, como son: aguas de formación y salmueras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akridge D. Glen (2008). Methods for calculating brine evaporation rates during salt production. *Journal of Archaeological Science* 35, 1453-1462.

Al-Shammiri M. (2002). Evaporation rate as a function of water salinity. *Desalination* 150, 189-203.

Birkle P. y Angulo M. (2005) Conceptual hydrochemical model of late Pleistocene aquifers at the Samaria-Sitio Grande petroleum reservoir, Gulf of Mexico, Mexico. *Applied Geochemistry*, v. 20, p. 1077-1098.

Bonilla J., Quintero A., Álvarez M., De Grado A., Gil H., Guevara M., Martínez G., Saint S. (1998) Condición ambiental de la Ensenada Grande del Obispo, Estado Sucre, Venezuela. *Scientia* 13: 35-59.

Brennan S.T. y Lowenstein T.^oK. (2002). The major-ion composition of Silurian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 15, 2683-2700.

Cendón D.I., Ayora C.A., Pueyo J.J., Taberner C. y Blanc- Valleron M.-M. (2008). The chemical and hydrological evolution of the Mulhouse potash basin (France): Are “marine” ancient evaporites always representative of synchronous seawater chemistry?. *Chemical Geology* 252, 109-124.

Drever J. (1997). The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Third Edition, New Yerse, Prentice Hall Ed, p.235-351.

Dwight K. y Morse J. (2006). Calcite solubility in Na-Ca-Mg-Cl brines. *Chemical Geology* 233, 249-256.

Eugster H., Harvie C., y Weare J. (1980) Mineral equilibria in a six-component seawater system, -Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25°C. *Geochim.Cosmochim. Acta* 44, p. 1335-1347.

Gamazo P., Bea S.A., Saltink M.W., Carrera J. y Ayora C. (2011). Modeling the interaction between evaporation and chemical composition in a natural saline system. *Journal of Hydrology* 401, 154-164.

Gros N., Camoes M.F., Oliveira Cristina y Silva M.C.R. (2008). Ionic composition of seawater and derived saline solutions determined by ion chromatography and its relation to other water quality parameter. *Journal of Chromatography A*. 1210, 92-98.

Hacini M., Kheruci N. y Oelkers E. (2009). Mineral precipitation rates during the complete evaporation of the MerouaneChott ephemeral lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1583-1597.

Harrington N.M., Herczeg A.L. y Le Gal La Salle C. (2008). Hydrological and geochemical process controlling variation in $Na^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-}$ groundwater brines, south-eastern Australia. *Chemical Geology* 251, 8-19.

Hem J. (1985). Study and Interpretation of the chemical characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey. Tercera Edición. USA, 210p.

Holland H.D. (1984). The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton Series in Geochemistry. Princeton, N.J.

Horita J., Zimmermann H. y Holland H. (2001). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 21, 3733-3756.

Krupp R. (2004). Formation and chemical evolution of magnesium chloride brines by evaporite dissolution processes-Implications for evaporite geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 17, 4283-4299.

López J.A., Martín M., Mediavilla C., Cosano A., Girón J.L. (2011). Guía Didáctica de los acuíferos del Parque Natural Sierra del Norte de Sevilla. Madrid: Instituto Geológico y Minero de España; Diputación de Sevilla. 92p.

López Pedro L. y Garcés Millas Ingrid (2002). Evolución química de las salmueras del Salar de Huasco (Chile) en condiciones experimentales controladas. *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza* 57, 201-209.

Magazinovic R., Brenton N., Mulcahy D.E. y Davey D. E. (2004). Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* 57, 329-335.

Marin B., Lodeiros C., Figueroa D. y Márquez B. (2004). Distribución vertical y abundancia estacional del microzooplancton y su relación con los factores ambientales en Turpialito, Golfo de Cariaco, Venezuela. *Revista Científica FCV-LUZ*, v. XIV, No. 2, p. 133-139.

Martínez G. (2002). Metales pesados en sedimentos superficiales del golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Univ. Oriente* 41 (1&2), 83-96.

McCaffrey, M.A., Lazar, B., y Holland, H. D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br^- and K^+ with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 57, No. 5, p. 928-937.

Méndez, B. (2007). Geoquímica e isotopía de aguas de formación (salmueras petroleras) de campos mesozoicos de la cuenca del sureste de México: implicación en su origen, evolución e interacción agua-roca en yacimientos petroleros. Trabajo especial para obtener el título de Doctor en Ciencias (Hidrogeoquímica). Centro de geociencias. Posgrado en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México.

Millero F., Feistel R., Wright D. y McDougall T. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep-Sea Research I* 55, 50-72.

Mujica, L.A. (2011). Estudio geoquímico de los cuerpos evaporíticos de la costa nor-central del estado Falcón. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias, Departamento de Geoquímica. Universidad Central de Venezuela.

Quintero, A., Caraballo, L., Bonilla, J., Terejova, G. y Rivadula, G. (2006). Sedimento marino costero del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín del Instituto de Oceanográfico, Venezuela, Universidad de Oriente*, 45(2): 127-139.

Quintero A., Terejova G., Vicent G., Padrón A. y Bonilla J. (2002). Los pescadores del golfo de Cariaco. *Interciencia*, Junio, año/Vol. 27, No. 006, 286-292.

Quintero A., Terrejova G. y Bonilla J. (2005). Morfología costera del golfo de Cariaco, Venezuela. Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, Univ. Oriente 44 (2), 132-142.

Richard A., Banks D., Mercadier J., Boiron M., Cuney M. y Cathelineau M. (2011). An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin, Canadá): Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ analysis of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2792-2810.

Skoog, D., West, D., Haller, J. y Croudi, S., 2001. Química analítica. Séptima edición. Mc Graw Hill. México. 795p.

Shammiri M. (2002). Evaporation rate as a function of water salinity. *Desalination* 150, p. 189-203.

Stumm, W. y Morgan, J. (1970) *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, Inc. USA. 583p.

Warren, J. K. (2006). *Evaporites: Sediments, resources and hydrocarbons*. 1ra. Edición. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Alemania. 1036p.

Apéndice 1.- Tabla de Reactivos

Tabla 15. Reactivos utilizados para preparar la muestra de referencia de agua de mar

Reactivo	Pureza	Peso	Utilidad	Descripción
$NaHCO_3$	99,5%	0,3121g	Muestra de referencia de agua de mar	Reactivo grado analítico. Hecho en Venezuela por Industrias Química Aragua. Peso molecular: 84,07g/mol
$CaCl_2 * 2H_2O$	99-101%	3,0180g	Muestra de referencia de agua de mar	Marca: Merck Cont. Neto; 1Kg Peso molecular: 147,08g/mol
$MgCl_2 * 6H_2O$	99%	22,1014g	Muestra de referencia de agua de mar	Marca: Merck Cont. Neto; 1Kg Peso molecular: 203,312g/mol
Na_2SO_4	99%	8,1040g	Muestra de referencia de agua de mar	Reactivo grado analítico. J.T. Baker Inc. Cont. Neto: 500g Peso molecular: 142,04g/mol
KBr	99,5%	0,2214g	Muestra de referencia de agua de mar	Marca: Merck Cont. Neto: 1Kg. Peso molecular: 119,011/mol
KCl	99,5%	1,4023g	Muestra de referencia de agua de mar	Marca: Merck Cont. Neto: 1Kg. Peso molecular: 74,55g/mol
NaCl	99,5%	48,1719g	Muestra de referencia de agua de mar	Marca: Merck Cont. Neto: 500mg Peso molecular: 58,4g/mol

Tabla 16. Reactivos utilizados para preparar las soluciones a utilizar en la titulación siguiendo el Método de Mohr

Reactivo	Pureza	Peso	Utilidad	Descripción
$AgNO_3$	99,8%	33,9819g	Agente titulante/ método de Mohr	Marca: Sigma Aldrich. Cont. Neto: 100g Peso molecular: 169,87g/mol
K_2CrO_4	99,5%	12,5740g	Indicador/ Método de Mohr	Marca: Merck Cont. Neto: 250g Peso molecular: 194,20g/mol

Apéndice 2.- Cálculo de conductividades teóricas, SDT y salinidad

A continuación serán presentados los cálculos llevados a cabo para estimar las conductividades teóricas; las cuales son necesarias para la validación de los resultados obtenidos.

Conductividad teórica

Para dicho cálculo es empleada la siguiente ecuación:

$$CT = \sum U_i * C_i$$

Donde

U_i es la conductividad iónica equivalente a 25°C

C_i es la concentración de las diferentes especies iónicas disueltas (mg/l)

Como ejemplo será determinada la conductividad teórica de la muestra correspondiente al paso 2 del proceso de evaporación 8

$$CT = \sum (K^+) * 1,89 + (Na^+) * 2,17 + (Mg^{2+}) * 4,34 + (Ca^{2+}) * 3,00 + (Cl^-) * 2,14 + (SO_4^{2-}) * 1,67 + (HCO_3^-) * 0,74$$

$$CT = 357000 \mu S/cm$$

El valor obtenido en el proceso para este paso fue de 358200 $\mu S/cm$, el cual es inferior al valor teórico.

Sólidos Disueltos Totales (SDT) y Salinidad

Para dichos cálculos fueron empleadas las siguientes ecuaciones:

$$SDT = \sum Cationes \text{ mili-equivalentes} + Aniones \text{ (mili-equivalentes)}$$

$$Salinidad = \sum (Cationes + Aniones) \text{ (mg/l)}$$

Tabla 17. Valores de Conductividad teórica y Conductividad medida en cada uno de los pasos del proceso de evaporación. Procesos 8 y 9.

Proceso	Factor de pre-concentración	Conductividad teórica (miliS/cm)	Conductividad medida (milis/cm)
8	2,01	172.25	112
8	4,03	362.56	238
8	6,03	595.52	372
8	8,11	726.87	476.8
8	10,17	753.71	497
8	12,07	745.47	506.4
8	15,9	779.96	534.4
8	20,01	812.38	529.4
9	2,01	169.64	112.8
9	4,01	352.01	239.6
9	6,08	562.26	381
9	8,1	705.28	473.6
9	10,34	739.11	489
9	12,65	741.76	511.2
9	16,12	763.95	536
9	19,93	813.97	527.6

Tabla 18. Conductividades iónicas específicas de los iones en solución acuosa a 25°C

Especie iónica	Conductividad a 25°C
Ca^{2+}	3,00
Mg^{2+}	4,34
Na^{+}	2,17
K^{+}	1,89
Cl^{-}	2,14
HCO_3^{-}	0,74
SO_4^{2-}	1,67
NO_3^{-}	1,15

Apéndice 2.- Tablas de resultados

Tabla 19. Valores del pH obtenidos en cada uno de los pasos del proceso de evaporación

Factor de pre-concentración		pH		
Proceso 8	Proceso 9	Proceso 8	Proceso 9	Promedio
1	1	8,1	8,2	8,15
2,01	2,01	8,3	8,4	8,35
4,03	4,01	7,24	7,22	7,23
6,03	6,08	7,08	7,1	7,09
8,11	8,1	7,05	7,06	7,055
10,17	10,34	7,04	7,03	7,035
12,07	12,65	7,04	7,04	7,04
15,9	16,12	7,05	7,03	7,04
20,01	19,93	7,04	7,04	7,04

Tabla 20. Valores obtenidos de los cationes en el líquido residual del proceso de evaporación. Procesos 6, 7, 8, 9 y 10

Proceso	Paso	Pre-conc	Calcio (mg/l)	Magnesio (mg/l)	Sodio (mg/l)	Potasio (mg/l)
0	0	1	390	1690	10014	369
6	1	2	1023	2708	23733	758
6	2	4	1303	5690	50081	1654
6	3	6	857	7883	94850	2921
6	4	8	392	11085	124545	4113
6	5	10	246	13830	111799	5064
6	6	12	198	16686	104323	6158
6	7	15	-11	23791	92258	9161

6	8	21	-60	32406	72965	13073
7	1	2	840	2493	25435	775
7	2	4	1272	5175	53327	1618
7	3	6	717	7940	81611	2553
7	4	8	317	10765	105892	3589
7	5	10	276	14584	104464	4895
7	6	12	199	18174	98306	6246
7	7	16	22	25647	82617	9936
7	8	21	-106	34392	72396	12588
8	1	2	886	2613	24641	774
8	2	4	1353	5332	51752	1623
8	3	6	790	8440	79594	2549
8	4	8	373	11827	102566	3837
8	5	10	269	15749	102977	5187
8	6	12	215	19318	99194	6680
8	7	16	131	26402	89739	8930
8	8	20	-85	36979	67390	13638
9	1	2	899	2810	23423	774
9	2	4	1267	5892	48368	1683
9	3	6	770	8886	74836	2635
9	4	8	380	12715	95101	3792

9	5	10	367	17452	94441	5494
9	6	13	363	22089	90362	7029
9	7	16	508	30627	75648	10245
9	8	20	673	43963	61738	13683
10	1	2	977	3353	13170	952
10	2	4	1615	8541	11172	3231
10	3	6	751	7757	83113	2571
10	4	8	360	11219	109021	3729
10	5	10	272	14786	106480	5052
10	6	12	180	18179	104086	6664
10	7	17	83	25625	84127	9670

Tabla 21. Valores obtenidos para los aniones en el líquido residual de cada uno de los pasos del proceso de evaporación

Proceso	Paso	Pre-conc	Bicarbonato (mg/l)	Cloruro (mg/l)	Sulfato (mg/l)	Bromuro (mg/l)
0	0	1	73	19703	2424	68
6	1	2	174	41713		
6	2	4	176	90863		
6	3	6	244	160067		
6	4	8	317	216149		
6	5	10	384	196138		
6	6	12	458	181726		
6	7	15	600	187207		
6	8	21	872	186745		
7	1	2	166	42600		
7	2	4	169	90159		

7	3	6	244	138408		
7	4	8	324	188236		
7	5	10	401	186375		
7	6	12	488	185952		
7	7	16	721	191367		
7	8	21	979	192292		
8	1	2	171	43133	6523	138
8	2	4	173	92624	12963	292
8	3	6	244	160067	21711	466
8	4	8	324	190383	22123	594
8	5	10	436	187263	30076	830
8	6	12	508	187009	19480	1116
8	7	16	654	192754	24190	1550
8	8	20	979	195990	35926	2115
9	1	2	188	42778	6449	115
9	2	4	180	90511	12376	292
9	3	6	254	148445	21648	466
9	4	8	337	186089	22123	688
9	5	10	410	185488	29759	923
9	6	13	559	185952	22207	1209
9	7	16	774	185820	28596	1671
9	8	20	1085	188594	34090	2277
10	1	2	195	39405		
10	2	4	190	91920		
10	3	6	269	142634		
10	4	8	351	190383		
10	5	10	470	187263		
10	6	12	620	189122		
10	7	17	867	187207		

Tabla 22. Pesadas realizadas durante el proceso de evaporación

Proceso	Paso	Facto de pre-concentración	Peso Inicial (mg)	Peso final (mg)	Agua evaporada (mg)	Alícuota (mL)	Peso Alícuota (mg)
1	1	1.96	6709.6	3428.7	3280.9	125	130.1
1	2	3.82	3271.3	1678.1	1593.2	63	70.5
1	3	5.58	1602.9	1095.7	507.2	50	56.7
1	4	6.65	983.7	826.1	157.6	25	29.5
1	5	7.83	749.6	636.6	113	21	27.5
1	6	9.11	547.3	470.1	77.2	16	22.6
1	7	10.50	374	324.8	49.2	13	19
1	8	11.73	262.5	234.7	27.8	10	13.7
1	9	12.41	200	189.1	10.9	8	11.4
1	10	13.04	170.8	162.5	8.3	6	8.8
2	1	1.81	6740.2	3715.3	3024.9	125	129.9
2	2	3.15	3567.5	2055.4	1512.1	63	70.8
2	3	4.23	1980.7	1455.6	525.1	50	55.7
2	4	5.37	1394.2	1112.1	282.1	25	28.5
2	5	6.17	1061.1	923.5	137.6	21	24.3
2	6	6.80	885.5	803.4	82.1	16	21.9
2	7	7.65	768.8	683.7	85.1	13	18.6
2	8	8.13	648.3	609.8	38.5	10	11
2	9	8.46	548.1	527	21.1	8	10.9
2	10	8.85	481.3	460	21.3	6	8.9
3	1	1.94	6741.7	3468.5	3273,2	125	130.25
3	2	3.80	3331.1	1704.1	1627	63	71.6
3	3	5,00	1626.6	1249.9	376,7	50	56.5
3	4	6.54	1161.8	878.6	283,2	25	29.5
3	5	7.80	866.3	726.3	140	21	29.5
3	6	8.57	682.1	620.8	61,3	16	22.9
3	7	9.37	553.3	505.9	47,4	13	19.4
3	8	10.26	423.9	387.3	36,6	10	13.8
3	9	11.22	322.6	294.9	27,7	8	11.5
3	10	11.58	256.8	248.8	8	6	9.1
4	1	1.88	6735.1	3591.1	3144	125	130.2
4	2	3.68	3444.6	1753.8	1690,8	63	72.1
4	3	6.25	1672.1	985.4	686,7	25	29.1
4	4	7.88	880.7	698.4	182,3	21	25.4
4	5	8.24	641.7	614	27,7	16	23
4	6	8.72	561.3	530.2	31,1	13	19

4	7	9.19	465.3	441.8	23,5	10	13.9
4	8	10.07	391	356.8	34,2	8	11.6
4	9	11.13	305.7	276.6	29,1	6	9.2
5	1	1.92	6741,7	3515,8	3225,9	125	130,50
5	2	3.87	3370,5	1672,1	1698,4	63	69,36
5	3	6,00	1552,7	1000,4	552,3	60	71,50
5	4	8.09	893,1	662,7	230,4	50	60,40
5	5	9.33	552,6	478,7	73,9	40	54,70
5	6	11.38	341,5	280,2	61,3	30	41,20
5	7	15.63	173,9	126,6	47,3	15	21,60
5	8	18.84	65,1	54	11,1	10	14,00
6	1	2.02	6738,5	3344,4	3394,1	150	157,40
6	2	4,00	3159,1	1592,2	1566,9	70	80,60
6	3	5.90	1493,9	1011,8	482,1	50	58,00
6	4	7.85	906,7	682,2	224,5	50	60,30
6	5	10,00	593,3	465,6	127,7	30	41,10
6	6	11.84	321,7	271,6	50,1	25	30,50
6	7	15.16	196,2	153,2	43	20	28,30
6	8	20.53	83	61,3	21,7	26	35,20
7	1	2.02	6736,3	3327,6	3408,7	150	156,60
7	2	4.02	3159,1	1589,4	1569,7	70	80,00
7	3	5.98	1499,4	1008,4	491	50	57,90
7	4	8.03	895,4	667	228,4	50	60,40
7	5	10.21	569,9	448,5	121,4	30	41,00
7	6	12.21	309,5	258,6	50,9	25	30,70
7	7	16.08	184	139,8	44,2	20	27,90
7	8	21.01	71,1	54,4	16,7	34	41,50
8	1	2.01	6738,5	3360,6	3377,9	150	156,90
8	2	4.03	3196,5	1591,8	1604,7	70	80,50
8	3	6.03	1487,5	993,4	494,1	50	58,20
8	4	8.12	870,2	646,8	223,4	50	60,60
8	5	10.17	538,4	429,6	108,8	30	41,60
8	6	12.07	286,4	241,2	45,2	25	30,40
8	7	15.90	165,2	125,4	39,8	20	28,90
8	8	20.01	53,6	42,6	11	25	29,10
9	1	2.01	6739	3349	3390	150	156,60
9	2	4.01	3185,3	1597,7	1587,6	70	80,10
9	3	6.08	1443	952,7	490,3	50	58,30
9	4	8.10	827,5	620,9	206,6	50	60,30
9	5	10.34	506,1	396,5	109,6	30	41,10
9	6	12.65	249,7	204,1	45,6	25	30,70
9	7	16.12	137,4	107,8	29,6	20	28,50

9	8	19.93	50,2	40,6	9,6	23	28,20
10	1	1.85	4284,2	2316,8	1967,4	150	155,10
10	2	4.06	2151,4	979,8	1171,6	70	77,10
10	3	5.91	890,9	612,4	278,5	50	57,60
10	4	8.10	522,2	381	141,2	50	60,60
10	5	10.11	290	232,3	57,7	30	36,50
10	6	12.09	127,9	106,9	21	25	30,20
10	7	16.53	51,8	37,9	13,9	14	16,40

Comportamiento de los iones en el sólido precipitado

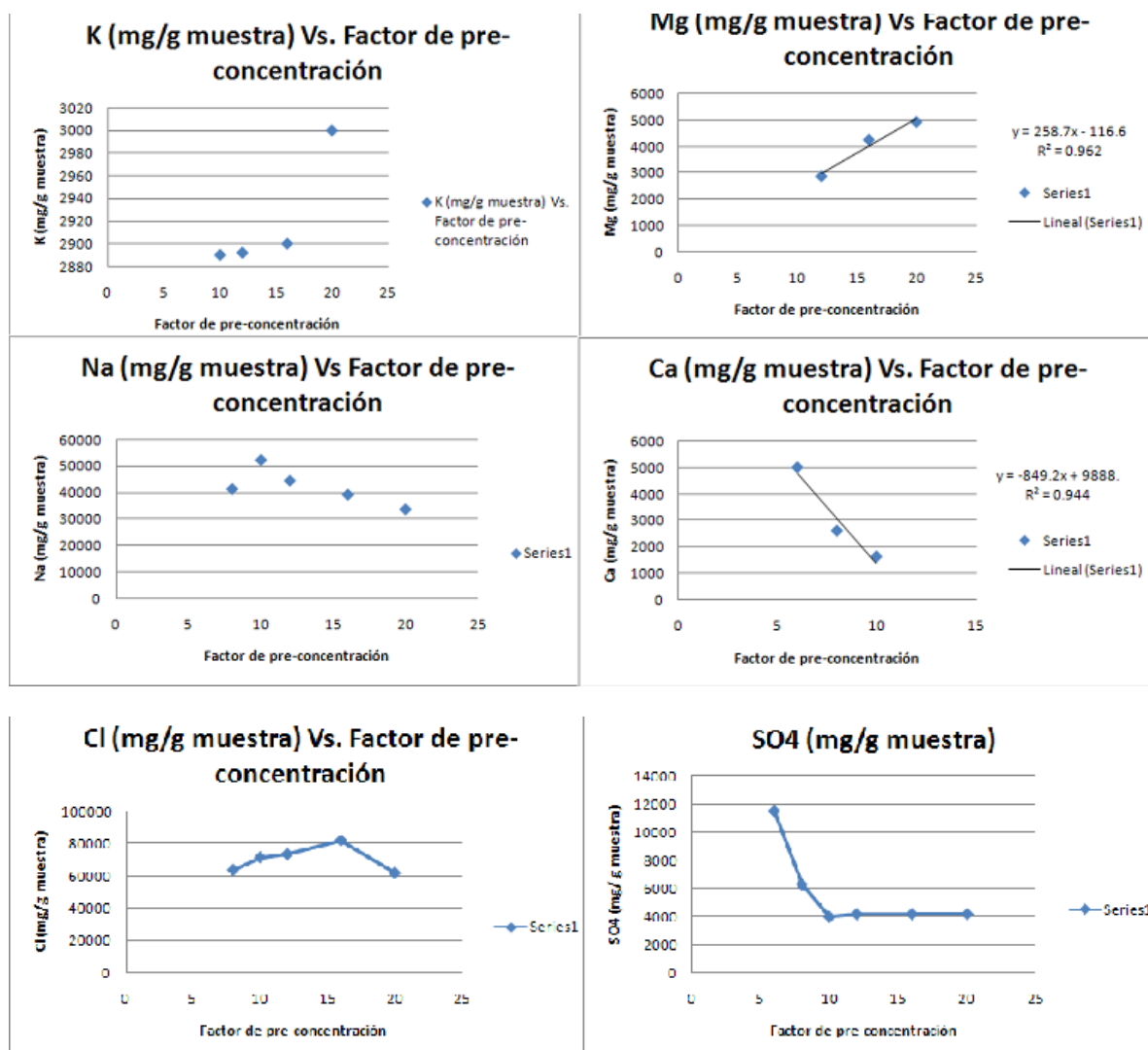


Fig. 33 Comportamiento de los iones en el sólido precipitado

Apéndice 4.- Curvas de calibración utilizadas para la determinación de la concentración de las distintas especies químicas.

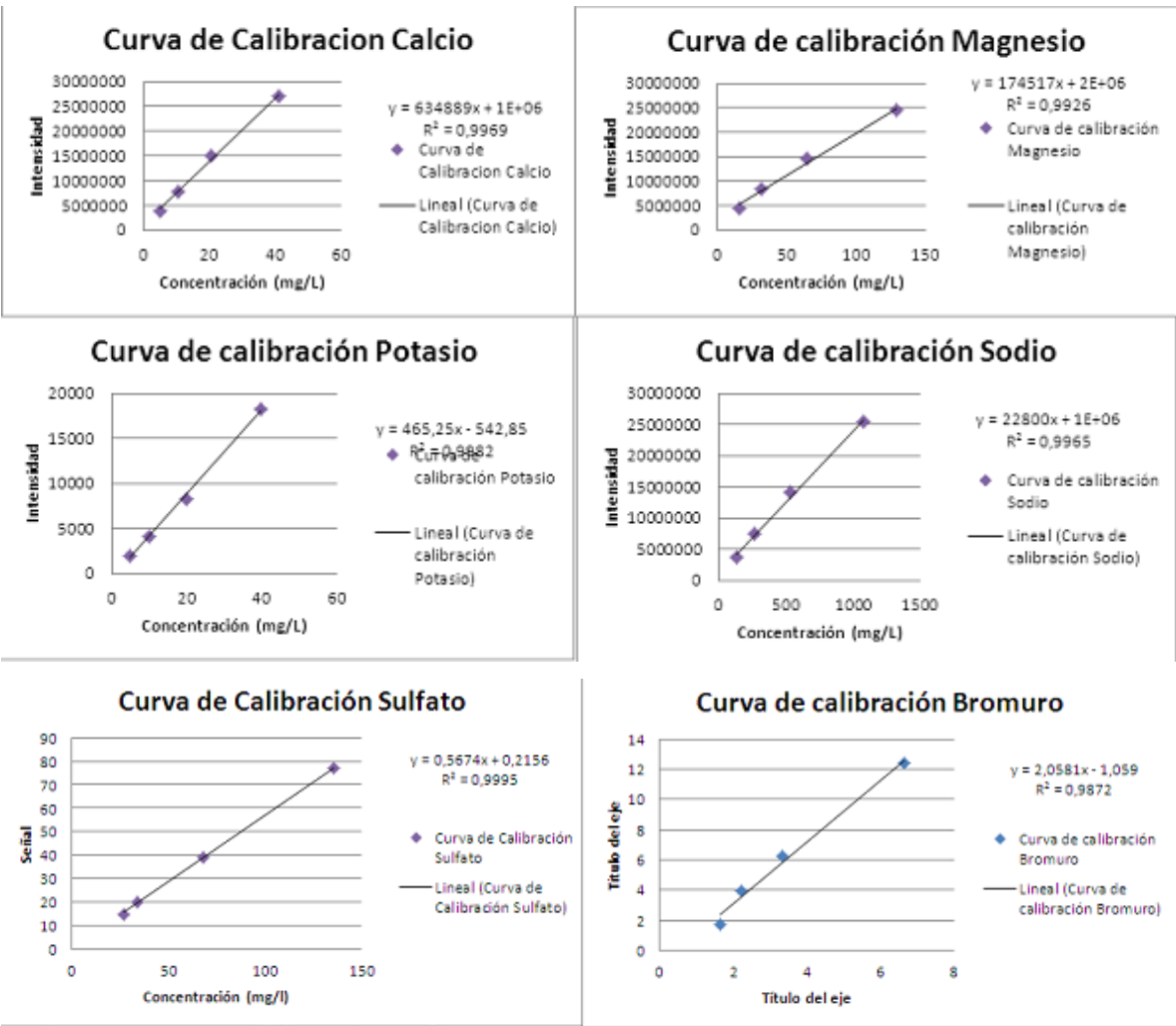


Fig. 34 Curvas de calibración utilizadas para la determinación de la concentración de los iones calcio, magnesio, potasio, sodio, sulfato y bromuro.

Apéndice 4.- Curvas de regresión lineal para las distintas valoraciones llevadas a cabo.

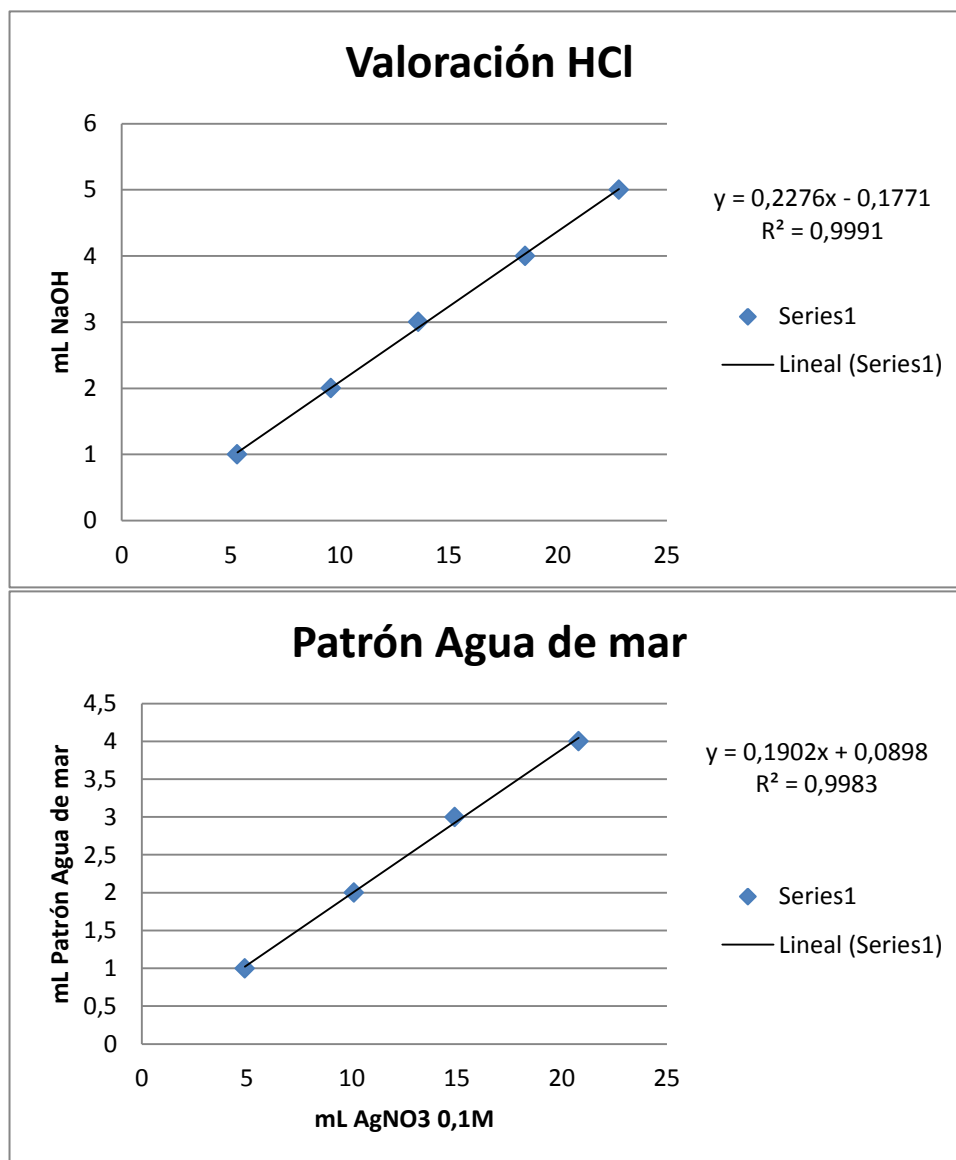


Fig. 35 Curvas de regresión lineal para las distintas valoraciones llevadas a cabo

Apéndice 5.- Curvas de calibración de las diferentes especies iónicas determinadas por Absorción Atómica.

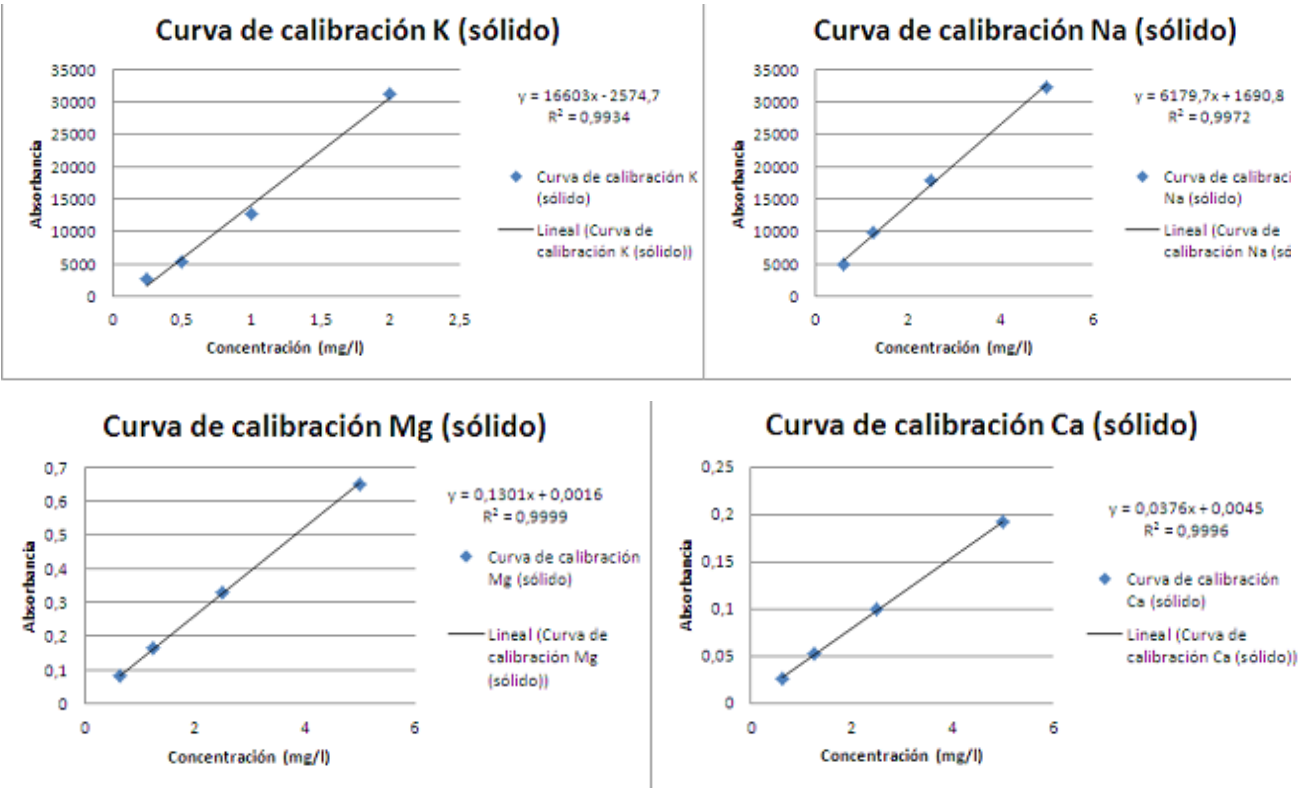
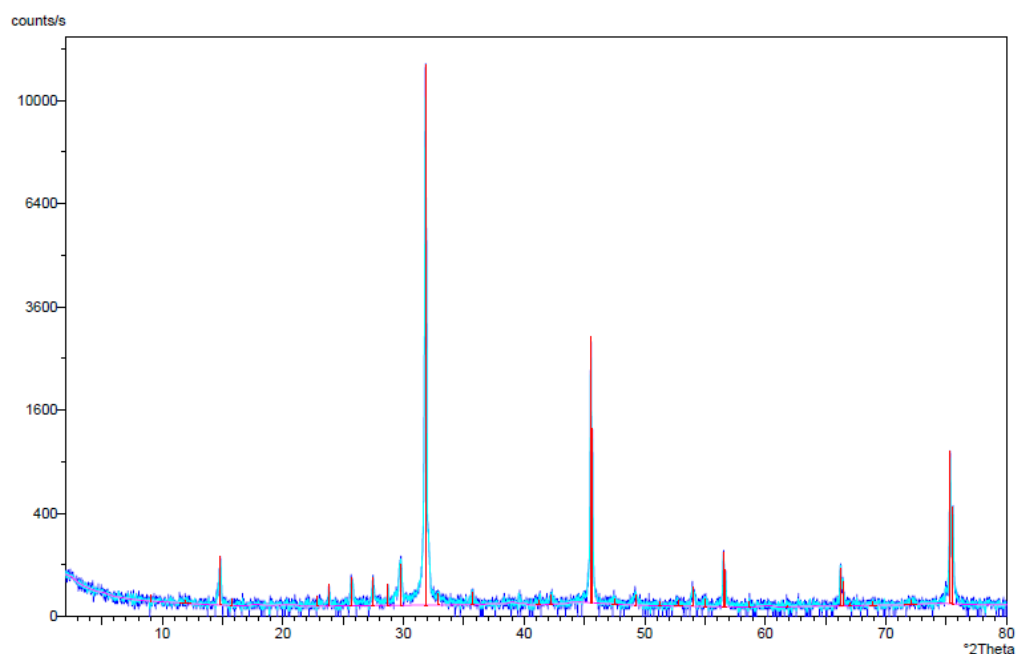


Fig. 36 Curvas de calibración de los cationes analizados por Absorción Atómica

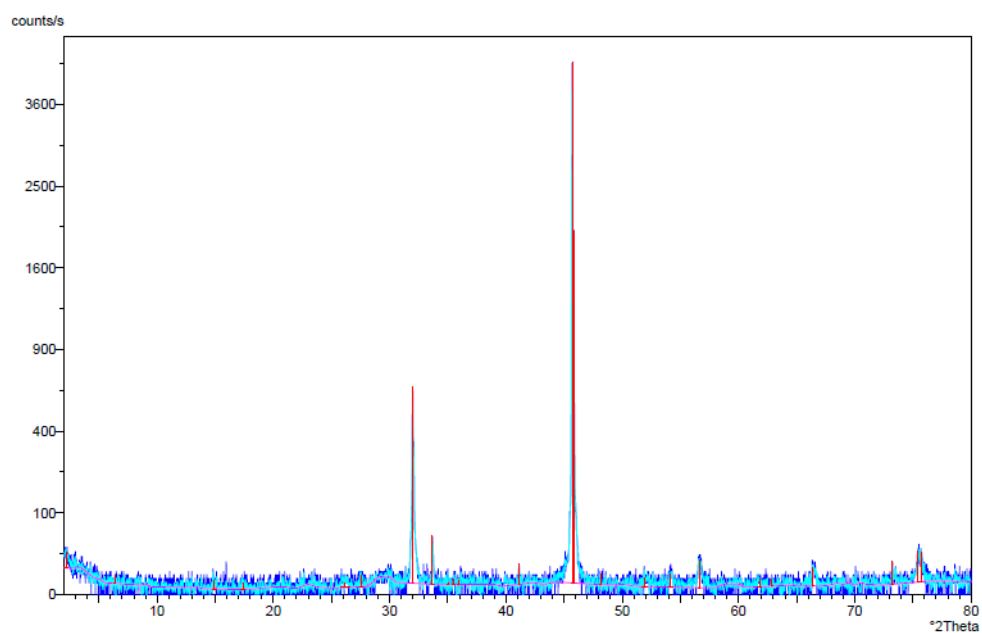
Apéndice 6.- Difractogramas obtenidos por análisis de DRX

Paso 4 / Factor de pre-concentración 8 veces



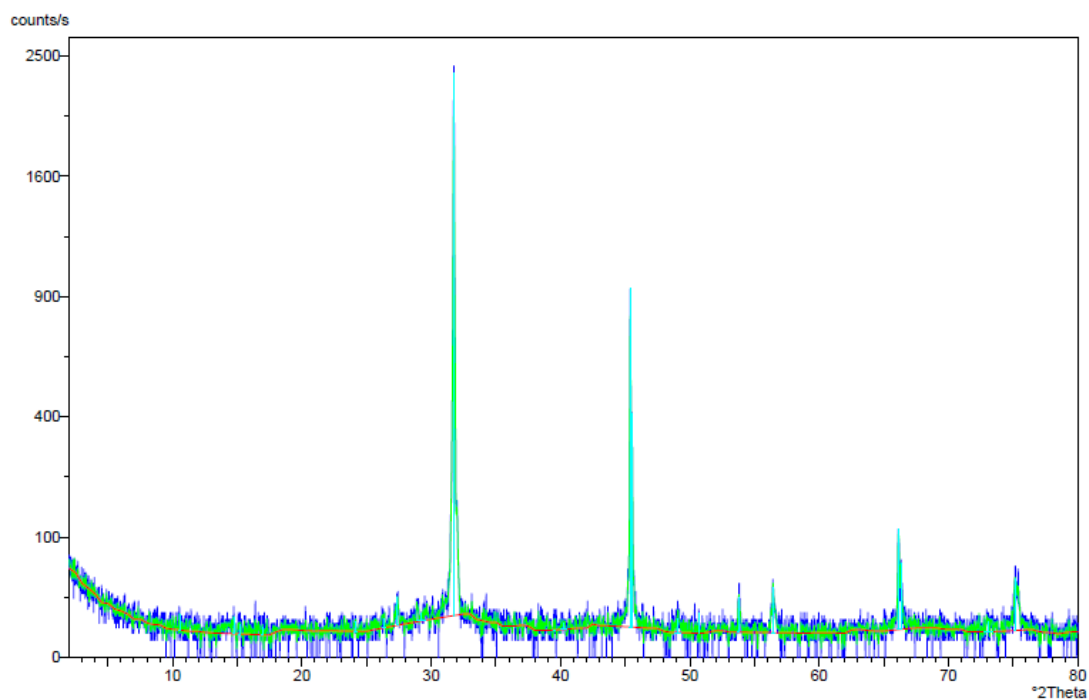
d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
9,78405	0,06	9,03092	7,27	8,77	0,08000	0,63
7,41931	0,02	11,91849	2,77	6,50	0,80000	0,76
5,97529	1,16	14,81332	131,73	4,87	0,14000	3,46
5,62936	0,06	15,72921	6,40	4,48	0,08000	0,73
3,88796	0,10	22,85403	11,66	4,02	0,06000	0,68
3,73261	0,30	23,81884	33,91	4,10	0,06000	0,79
3,47084	0,46	25,64474	52,57	4,26	0,06000	0,71
3,24538	0,46	27,46001	52,28	4,42	0,12000	0,67
3,10717	0,30	28,70704	33,87	4,53	0,08000	1,00
2,99545	0,86	29,80200	97,83	4,62	0,08000	0,90
2,81045	100,00	31,81407	11402,65	4,80	0,08000	13,46
2,80173	41,81	31,91575	4767,46	4,81	0,04000	0,68
2,71966	0,13	32,90577	14,61	4,89	0,20000	0,76
2,51180	0,15	35,71662	16,54	5,14	0,12000	0,71
2,19031	0,04	41,17969	4,40	4,96	0,32000	0,65
2,13652	0,10	42,26559	11,62	5,54	0,24000	0,97
1,99046	25,81	45,53421	2942,61	7,03	0,08000	10,58
1,98496	11,64	45,66749	1327,43	6,94	0,04000	0,74
1,91088	0,05	47,54464	5,32	5,66	0,48000	0,75
1,84854	0,12	49,25225	13,38	4,76	0,12000	0,60
1,78048	0,03	51,26853	3,59	4,27	0,16000	0,60
1,73323	0,05	52,77236	5,90	4,05	0,64000	1,01
1,69752	0,25	53,97148	28,55	3,87	0,20000	0,93
1,66724	0,06	55,03370	7,13	3,71	0,24000	0,82
1,62642	1,34	56,53720	153,15	3,49	0,08000	1,73

Paso 5 / Factor de pre-concentración 10 veces



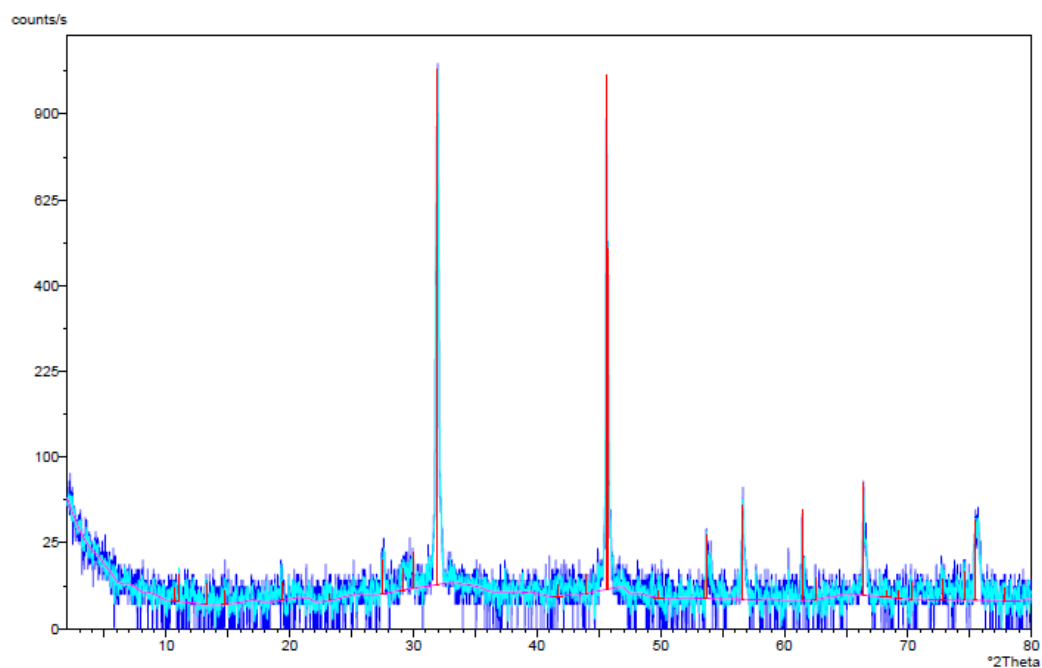
d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
40,53316	0,39	2,17779	16,56	10,74	0,32000	0,68
13,87000	0,09	6,36719	3,72	1,88	0,10000	0,85
5,92369	0,05	14,94308	2,27	0,47	0,32000	0,87
5,09506	0,04	17,39083	1,73	0,41	0,32000	0,69
3,40349	0,03	26,16106	1,41	0,74	0,80000	0,99
3,23174	0,10	27,57818	4,42	0,89	0,24000	0,66
2,79657	15,14	31,97614	642,69	1,97	0,06000	1,94
2,65939	1,20	33,67342	51,06	1,58	0,06000	0,60
2,56080	0,01	35,01088	0,53	1,43	0,04000	0,65
2,52646	0,06	35,50248	2,34	1,48	0,20000	0,84
2,49973	0,04	35,89498	1,51	1,52	0,08000	0,64
2,19293	0,29	41,12826	12,51	1,56	0,06000	0,81
1,98341	100,00	45,70506	4244,31	2,07	0,06000	6,09
1,97825	46,43	45,83126	1970,82	2,04	0,04000	1,09
1,88824	0,11	48,15048	4,78	1,51	0,12000	0,79
1,75927	0,07	51,93231	3,07	0,99	0,48000	0,75
1,69145	0,13	54,18103	5,64	0,85	0,24000	1,10
1,62447	0,41	56,61089	17,41	0,71	0,16000	0,75
1,49980	0,06	61,80633	2,43	0,92	0,32000	0,72
1,47750	0,06	62,84447	2,37	1,06	0,10000	0,73
1,40685	0,23	66,39409	9,58	1,12	0,12000	0,89
1,29142	0,36	73,23371	15,11	1,60	0,10000	0,65
1,25886	0,61	75,45201	25,84	2,36	0,12000	0,81
1,25516	0,59	75,71368	24,84	2,45	0,12000	0,73

Paso 6 / Factor de pre-concentración 12 veces



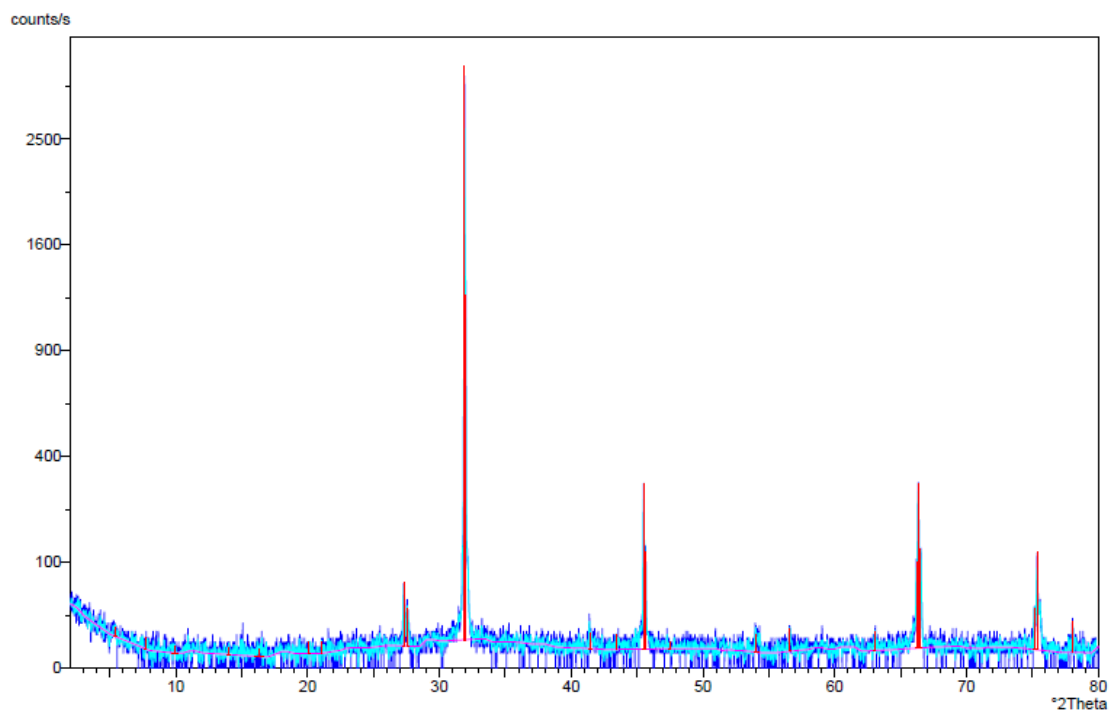
d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
8,38722	0,33	10,53891	7,71	5,20	0,06000	0,67
6,00612	0,31	14,73687	7,36	3,86	0,16000	0,65
5,82881	0,15	15,18776	3,61	3,78	0,16000	0,62
5,22019	0,11	16,97084	2,66	3,49	0,12000	0,70
3,68495	0,16	24,13150	3,83	4,73	0,24000	0,88
3,38066	0,19	26,34097	4,54	6,07	0,24000	0,72
3,25230	0,73	27,40039	17,18	7,15	0,12000	0,63
3,05050	0,18	29,25212	4,16	9,20	0,64000	1,01
2,81649	100,00	31,74401	2350,42	12,06	0,08000	5,20
2,27785	0,01	39,52983	0,12	5,15	0,20000	0,61
2,24017	0,13	40,22310	3,01	5,44	0,40000	0,77
1,99632	39,88	45,39299	937,35	6,39	0,08000	5,50
1,99062	17,29	45,53038	406,47	6,35	0,06000	0,95
1,85674	0,24	49,02039	5,60	4,28	0,48000	0,99
1,79891	0,38	50,70592	9,01	4,04	0,06000	0,99
1,70291	0,85	53,78692	20,02	4,41	0,12000	1,42
1,62887	1,27	56,44443	29,97	4,24	0,12000	1,08
1,41211	4,67	66,11531	109,66	5,34	0,10000	2,17
1,40836	2,41	66,31401	56,67	5,44	0,06000	0,89
1,29400	0,17	73,06391	4,02	4,57	0,64000	0,67
1,26296	1,57	75,16458	36,94	5,02	0,12000	1,34

Paso 7 / Factor de pre-concentración 16 veces



d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
8,31505	0,29	10,63065	3,10	2,55	0,48000	0,90
8,01515	0,71	11,02962	7,47	2,47	0,04000	0,68
6,68221	0,49	13,23878	5,13	1,99	0,12000	0,62
5,99783	0,28	14,75735	2,96	2,01	0,48000	0,77
4,58014	0,43	19,36383	4,51	2,72	0,24000	0,63
3,82243	0,14	23,25122	1,51	2,70	0,20000	0,74
3,23745	1,10	27,52859	11,59	4,17	0,24000	0,63
3,06328	0,67	29,12738	7,05	5,04	0,40000	0,76
2,97906	1,37	29,96979	14,51	5,51	0,12000	0,86
2,79952	100,00	31,94154	1055,42	6,58	0,12000	6,18
2,16483	0,28	41,68684	2,96	3,54	0,64000	0,66
2,05746	0,55	43,97237	5,84	4,25	0,10000	0,65
1,98738	98,00	45,60860	1034,32	5,25	0,06000	2,32
1,98209	45,79	45,73729	483,30	5,33	0,06000	1,13
1,82877	0,15	49,82098	1,59	3,29	0,80000	0,76
1,71156	0,44	53,49329	4,66	3,13	0,06000	0,67
1,70572	2,52	53,69107	26,57	3,12	0,12000	2,13
1,62352	4,66	56,64728	49,22	2,90	0,16000	1,53
1,50733	4,35	61,46399	45,87	2,74	0,06000	0,74
1,48418	0,54	62,52964	5,73	2,88	0,12000	0,94
1,40664	6,44	66,40525	67,94	3,79	0,12000	1,94
1,37330	0,14	68,23586	1,49	3,33	0,80000	0,64
1,35636	0,17	69,20807	1,79	3,13	0,48000	0,99
1,33867	0,42	70,25599	4,44	2,95	0,12000	0,80
1,29842	0,54	72,77530	5,69	2,83	0,48000	0,71

Paso 8 / Factor de pre-concentración 20 veces



d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
16,30514	0,18	5,41550	5,66	8,87	0,24000	0,73
11,45552	0,14	7,71106	4,61	3,32	0,12000	0,97
8,91061	0,06	9,91827	2,03	2,03	0,48000	0,92
6,30399	0,07	14,03693	2,25	1,61	0,24000	0,65
5,42514	0,06	16,32528	1,90	1,16	0,64000	0,63
4,40827	0,14	20,12651	4,57	1,87	0,08000	0,76
4,21641	0,13	21,05255	4,24	1,89	0,04000	0,68
3,26345	1,89	27,30500	61,05	4,35	0,08000	1,18
3,23251	0,84	27,57149	27,18	4,31	0,12000	1,76
2,80363	100,00	31,89347	3229,66	7,14	0,06000	4,82
2,79497	38,29	31,99501	1236,62	7,17	0,04000	4,52
2,17730	0,23	41,43719	7,46	3,36	0,24000	0,77
2,08192	0,21	43,42935	6,89	3,11	0,08000	0,63
1,99154	9,25	45,50814	298,66	3,21	0,06000	1,51
1,98585	3,62	45,64595	116,79	3,21	0,06000	0,77
1,91304	0,08	47,48745	2,67	3,30	0,14000	0,65
1,69560	0,25	54,03742	8,01	2,25	0,32000	0,75
1,62538	0,35	56,57664	11,35	2,49	0,12000	1,32
1,47344	0,27	63,03717	8,73	2,73	0,12000	0,88
1,41040	3,02	66,20566	97,48	3,50	0,04000	0,89
1,40776	9,34	66,34590	301,72	3,54	0,08000	2,68
1,40436	3,85	66,52724	124,38	3,59	0,06000	0,64
1,26317	0,90	75,14984	28,93	3,05	0,06000	0,91
1,26013	3,67	75,36256	118,43	2,96	0,06000	3,44
1,22323	0,52	78,05764	16,92	2,17	0,06000	0,89

Apéndice 7.- Fichas cristalográficas utilizadas para el análisis de los difractogramas

Pattern : 1-999

Radiation = 1.540560

CaSO ₄ ·0.5H ₂ O			d (Å)	I	h	k	l
Calcium Sulfate Hydrate Oxide Plaster of Paris			5.99707	40			
			3.48003	30			
			3.00073	60			
			2.79973	100			
			2.34057	2			
			2.13001	18			
			1.85005	60			
			1.74002	2			
			1.68977	10			
			1.53007	4			
			1.47021	2			
			1.44991	2			
			1.35003	2			
			1.29990	8			
			1.25992	4			
Lattice : Hexagonal			1.24008	4			
			1.21004	2			
			1.14992	4			
			1.12993	2			
			1.07001	2			
			1.04012	2			
			1.01011	2			
			1.00000	2			
			0.95992	2			
			0.92004	2			
S.G. : (0)							

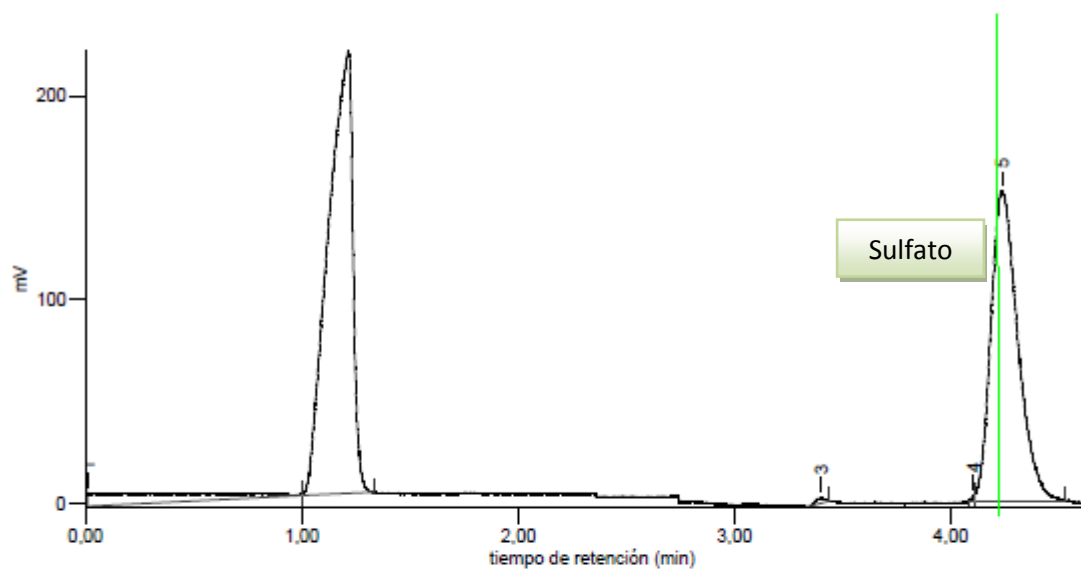
Pattern : 5-628			Radiation = 1.540560				
NaCl			<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Halite, syn / Sodium Chloride			3.26115	13			
			2.82094	100			
			1.99416	55			
			1.70100	2			
			1.62798	15			
			1.40998	6			
			1.29415	1			
			1.26108	11			
			1.15153	7			
			1.08561	1			
			0.99684	2			
			0.95322	1			
			0.94010	3			
			0.89179	4			
			0.86014	1			
			0.85032	3			
			0.81415	2			
Lattice : Cubic S.G. : (0)							
		<i>l/cor</i> = 4.40					

Apéndice 8.- Cromatogramas obtenidos para la determinación de SO_4^{2-} y Br^-

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Ensayo :
 Archivo : 435.cor
 Método : plantilla CL 2.met
 Muestra : Patrón Dil 100 veces

Fecha : 23/04/12 2:04 pm
 Operador : FERNANDO

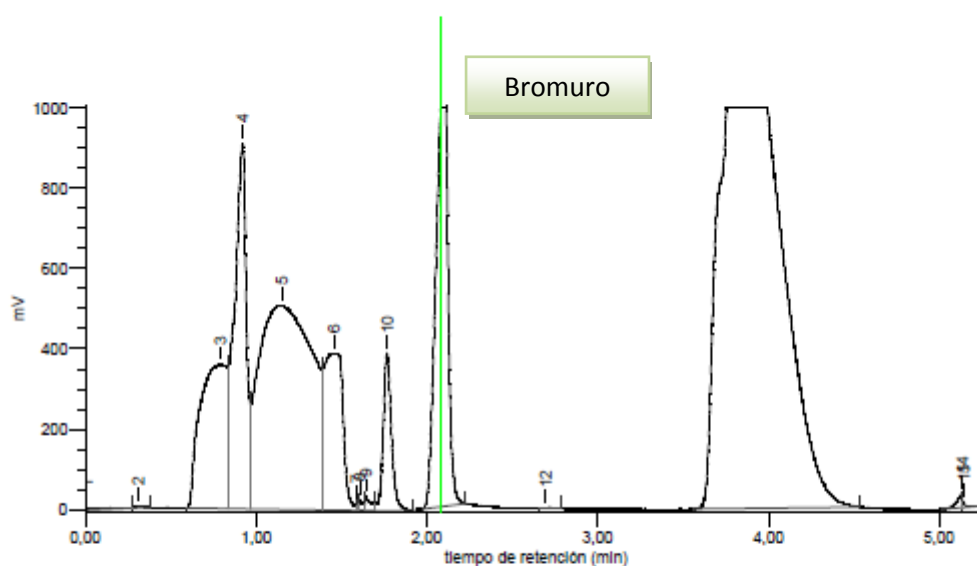


Pico	Nombre	tR(min)	área	área %	altura	altura %
1		0,010	19907,2	6,15	6,0	1,59
2		1,215	171698,7	53,01	216,5	57,12
3		3,398	801,9	0,25	2,5	0,66
4		4,103	189,0	0,06	2,5	0,67
5		4,237	131286,4	40,54	151,5	39,96
Total			323883,2		379,0	

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Ensayo :
 Archivo : 446.cor
 Método : plantilla CL 2.met
 Muestra : Paso 7 Proceso 8

Fecha : 23/04/12 3:12 pm
 Operador : FERNANDO



Pico	Nombre	tR(min)	área	área %	altura	altura %
1		0,010	4648,3	0,08	5,3	0,11
2		0,308	1353,6	0,02	4,3	0,09
3		0,792	378396,5	6,71	358,5	7,66
4		0,922	456061,5	8,08	908,4	19,41
5		1,150	1086403,1	19,26	506,7	10,83
6		1,457	301806,9	5,35	390,7	8,35
7		1,590	1610,7	0,03	17,1	0,36
8		1,610	4101,9	0,07	25,0	0,53
9		1,643	7682,8	0,14	34,2	0,73
10		1,767	131022,1	2,32	391,3	8,36
11		2,082	518066,6	9,18	991,5	21,18
12		2,697	920,8	0,02	2,6	0,06
13		3,755	2740288,5	48,57	997,1	21,30
14		5,133	7368,4	0,13	34,5	0,74