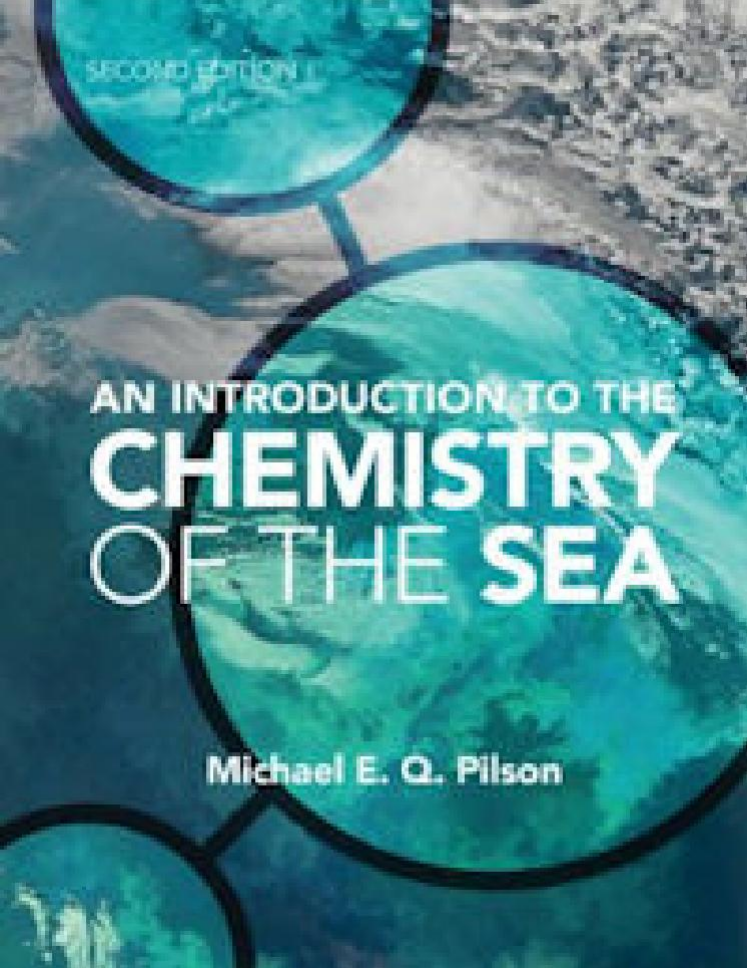


INTRODUCCIÓN A LA OCEANOGRAFÍA QUÍMICA

Propiedades físicas y químicas

Dr. Ernesto Brugnoli
Oceanografía y Ecología Marina
Facultad de Ciencias
Abril 2021



<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/12/htm/oceano2.html>

1.- INTRODUCCIÓN

2.- OCEANOGRAFÍA QUÍMICA (objeto de estudio)

2.1.- El agua (propiedades)

2.2.- Agua de mar (componentes)

2.3.- Propiedades físico-químicas del agua de mar

2.3.1.- Temperatura

2.3.2.- Salinidad (Clorinidad)

2.3.3.- pH

2.3.4.- Turbidez/Penetración de la luz

2.3.5.- Gases disueltos (Oxígeno)

2.3.6.- Nutrientes inorgánicos disueltos (Nitrógeno y Fósforo)

2.3.7.- Pigmentos fitoplanctónicos (Biológico)

1.- Introducción



Table 1.1 Volumes of water on Earth

	Volume; units of 10^3 km^3	%
Seawater	1 346 000	97.4
Sea ice	20	—
Continental ice	27 800	2.0
Lakes and rivers	225	—
Groundwater	8062	0.6
Vapor (liquid volume)	13	—
TOTAL	1 386 050	100

From Baumgartner and Reichel 1975, Menard and Smith 1966, and Table J-6. The water chemically combined in crustal rocks and in the mantle is not included in these estimates.

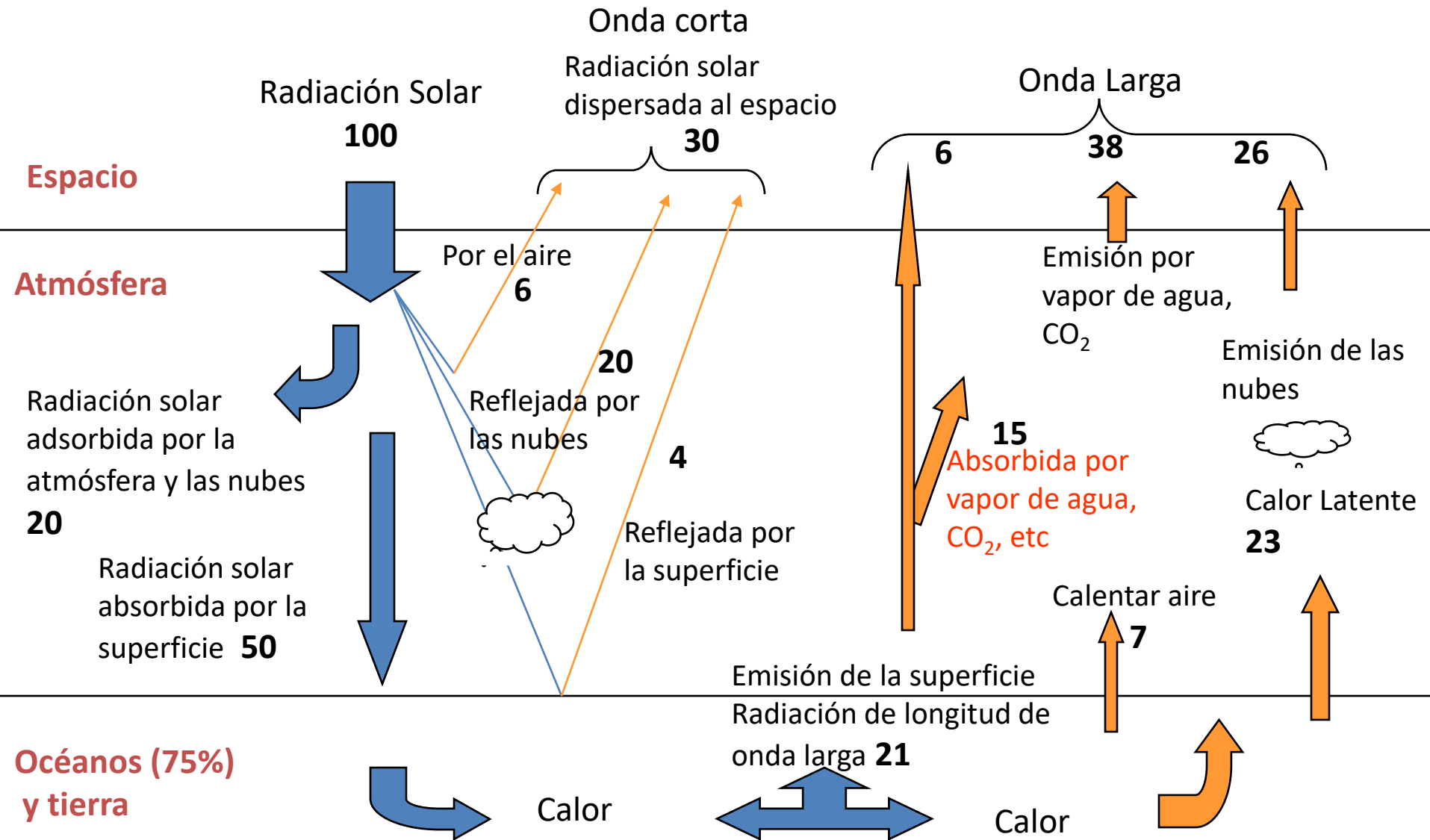
Table 1.2 Miscellaneous data on the Earth and its oceans

Earth surface area	$510 \times 10^6 \text{ km}^2$
Land surface area	$148 \times 10^6 \text{ km}^2$
Ocean surface area	$362 \times 10^6 \text{ km}^2$
Ocean surface area, % of Earth area	71%
Ocean: total volume	$1.35 \times 10^9 \text{ km}^3$
	$1.35 \times 10^{18} \text{ m}^3$
Average depth	3740 m
Temperature range	~ -2 to ~ -40 °C
Pressure range	~ 1 to ~ 1000 atm
	~ 1 to ~ 1000 kg cm $^{-2}$
	~ 1 to ~ 1000 bar
	~ 100 to $\sim 10^5$ kPa

Menard and Smith 1966, and other sources. For more detail, see Appendix J.

Balance de energía y clima (interacciones atm.-oce/lito)

Radiación anual media y balance de calor en la atmósfera relativo a 100 unidades de radiación solar incidente (US Committee for GARP 1975)





Atmósfera
Hidrosfera
Litosfera
Biósfera

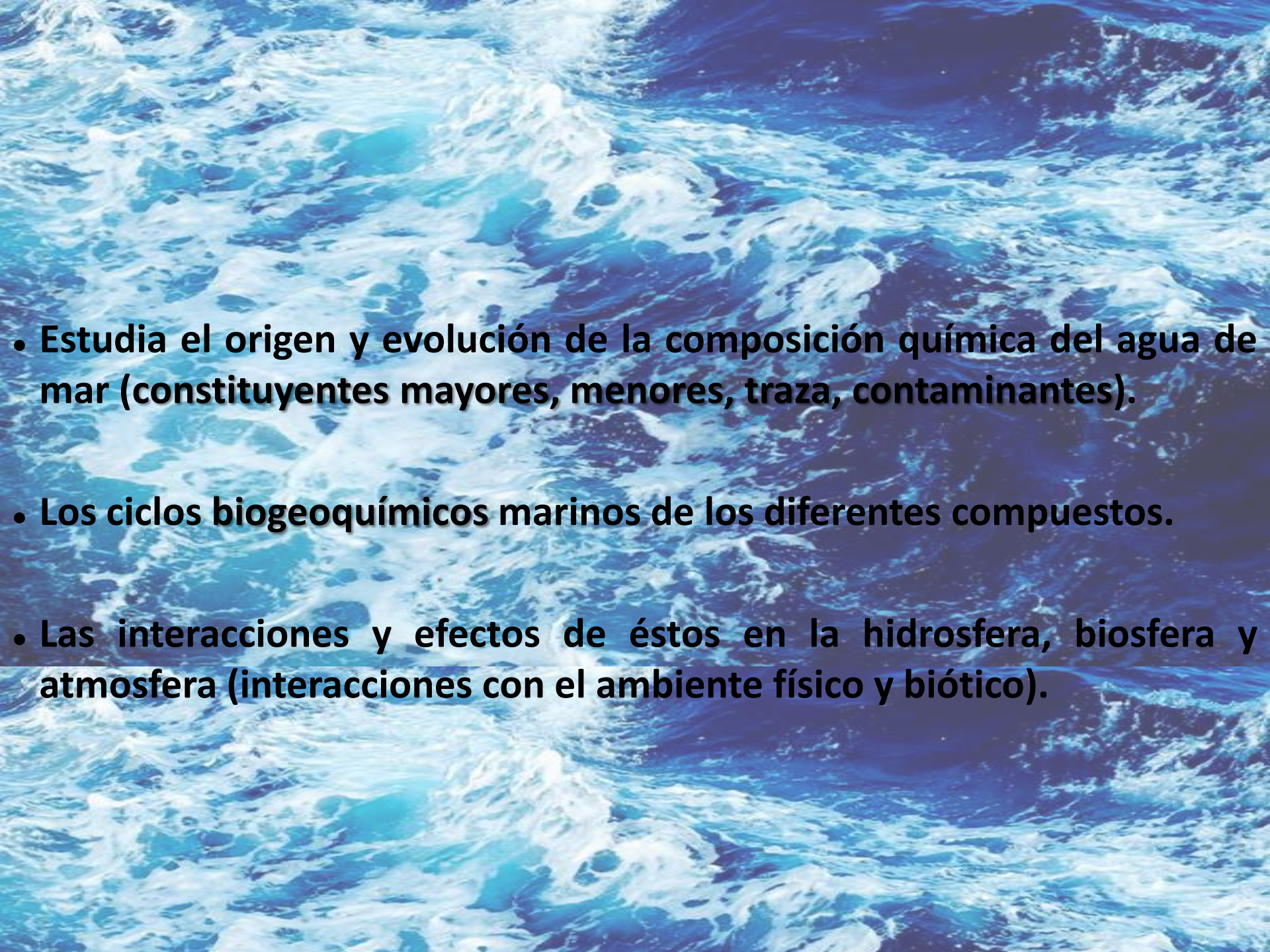
Tiempo

**Sistema interconectado
y en Equilibrio**

¿ OCEANOLOGRAFÍA QUÍMICA ?

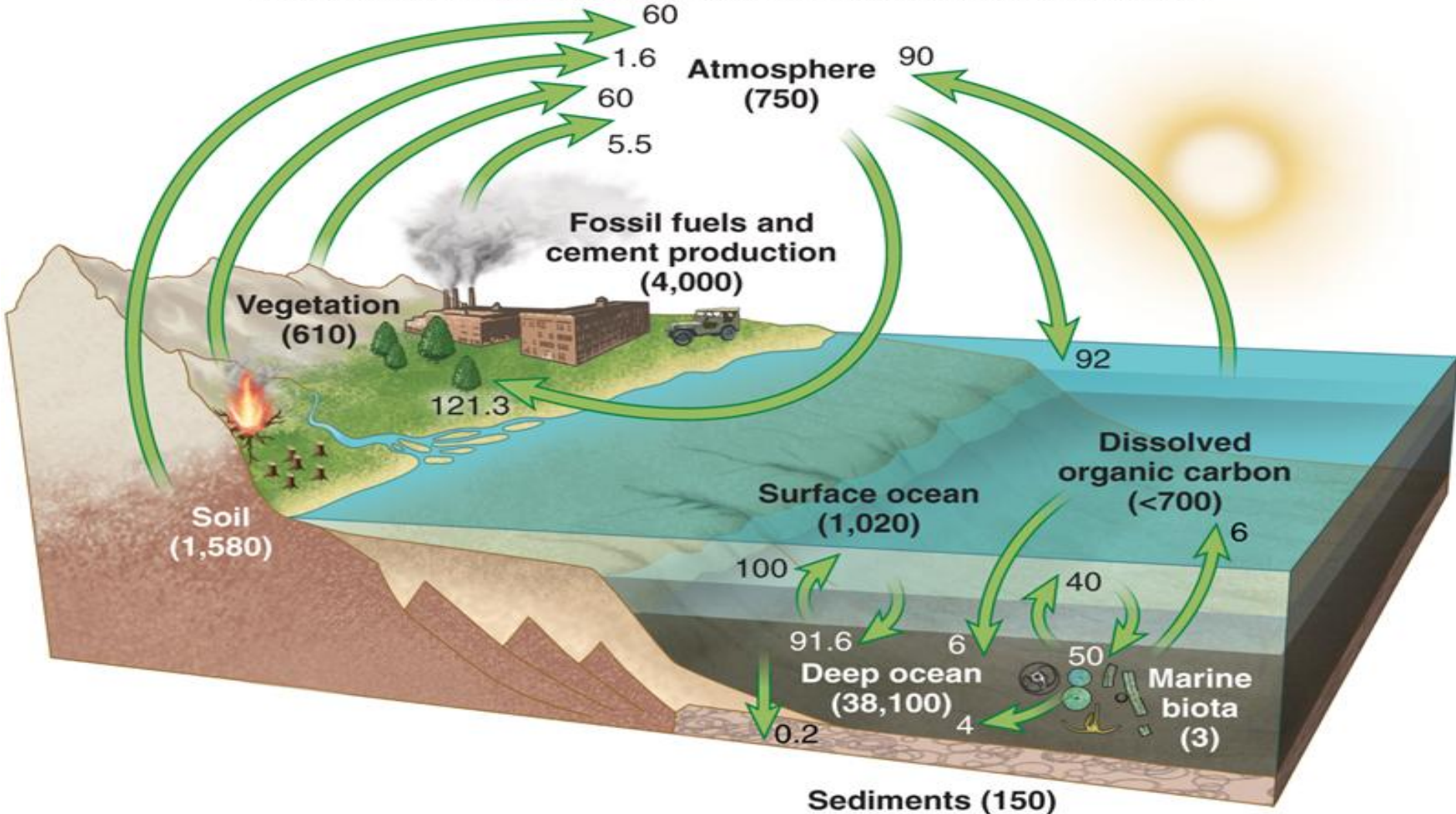
Rama de la Oceanografía

Objeto de estudio

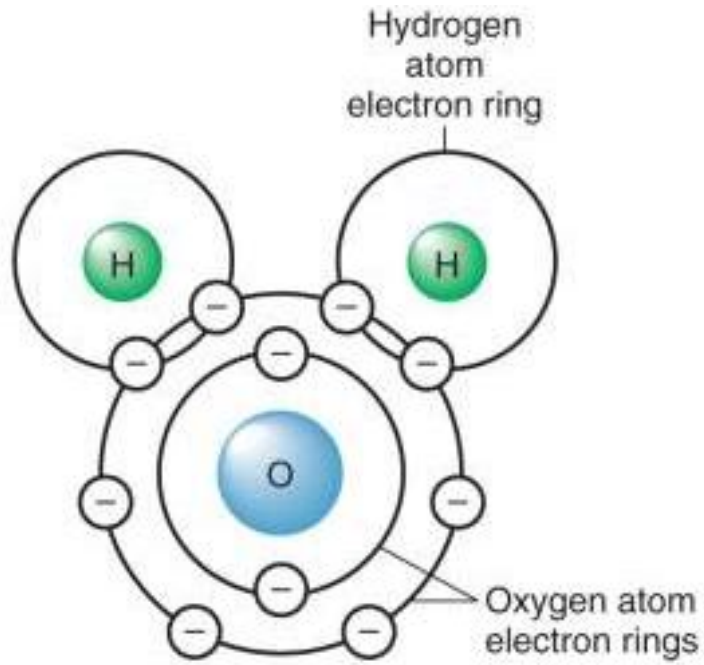
- 
- **Estudia el origen y evolución de la composición química del agua de mar (constituyentes mayores, menores, traza, contaminantes).**
 - **Los ciclos biogeoquímicos marinos de los diferentes compuestos.**
 - **Las interacciones y efectos de éstos en la hidrosfera, biosfera y atmosfera (interacciones con el ambiente físico y biótico).**

La **química del agua marina** depende principalmente de los ingresos (ríos, depositación atmosférica, fuentes hidrotermales) y egresos (sedimentación, evaporación, alteración hidrotermal), así como de la bomba biológica dentro del océano.

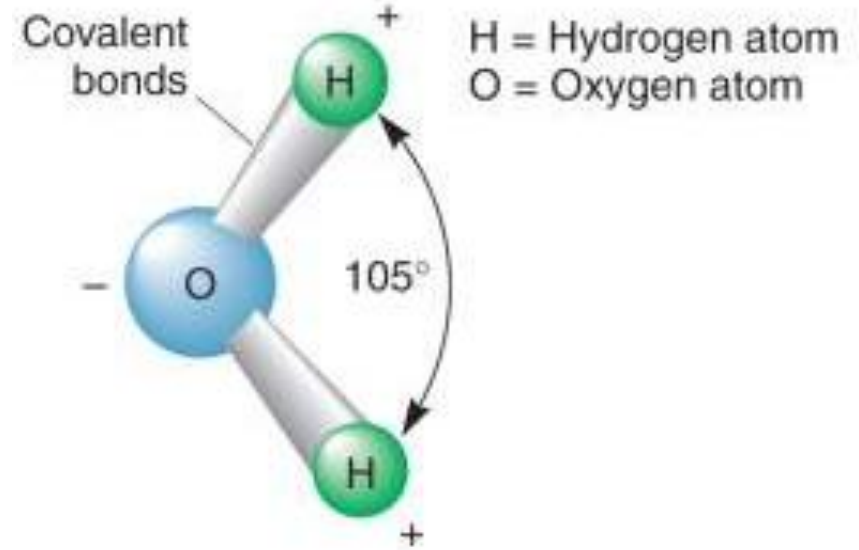
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



2.1.- El agua (propiedades)



(a)

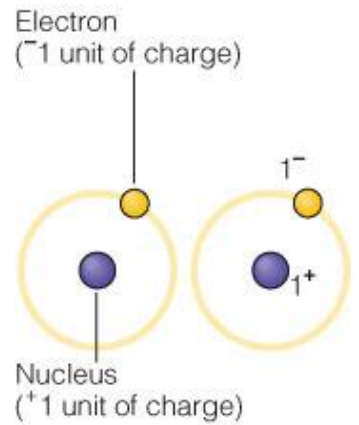


(b)

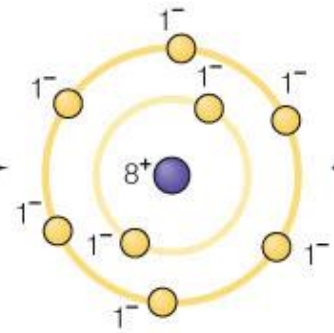
Molécula de Agua

El agua se clasifica como una molécula polar debido a sus enlaces covalentes polares y su forma angular

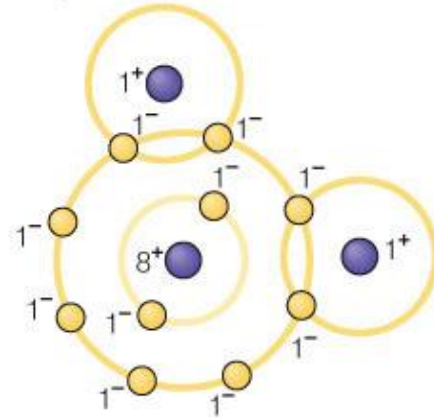
Two hydrogen atoms . . .



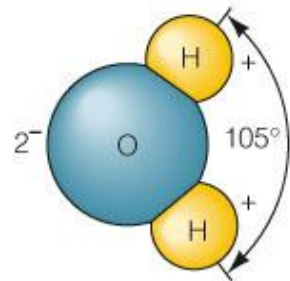
share their electrons with one oxygen atom . . .



to form a water molecule held together by covalent bonds . . .

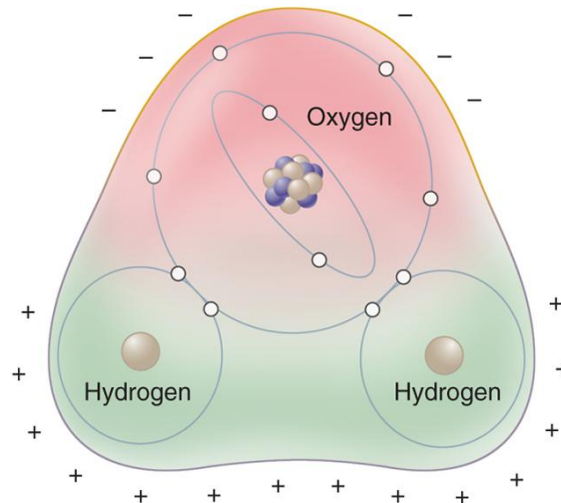


which acts as if it has negative and positive ends.

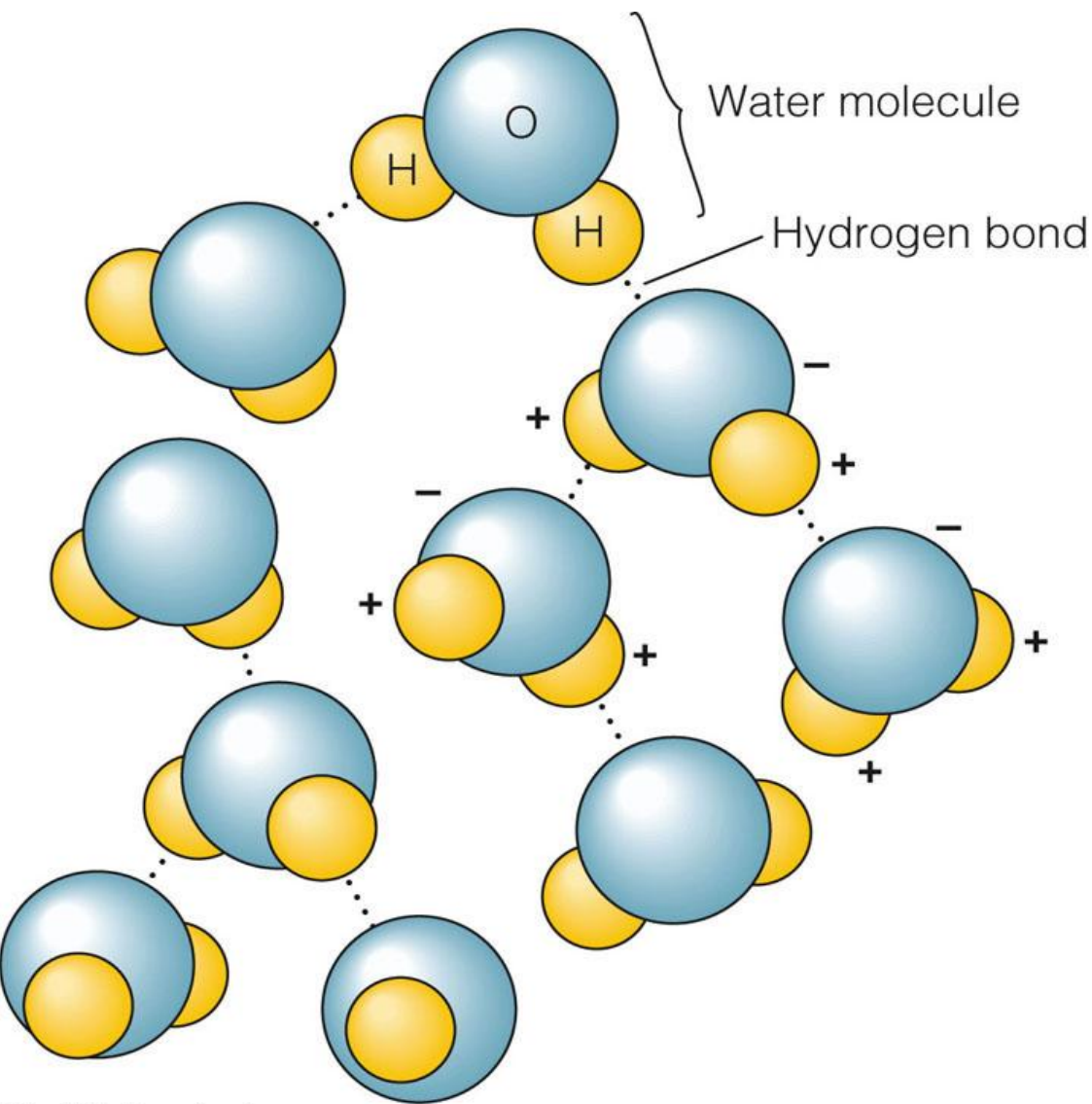


© Brooks/Cole, Cengage Learning

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Molécula polar
(diferencia de cargas)

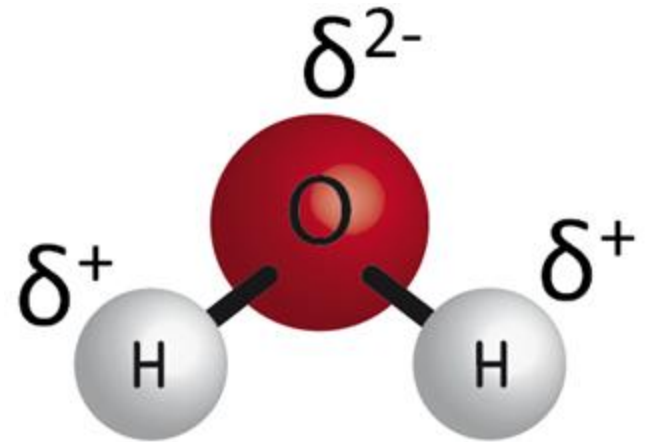


Moléculas de H_2O forman puentes de Hidrógeno con otras moléculas de H_2O .

El agua es única por sus propiedades

Propiedades físicas del agua

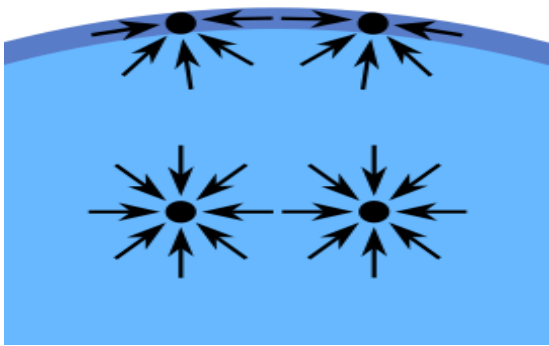
1. Comportamiento cohesivo
2. Resistente a cambios en la temperatura
3. Presenta alto calor de vaporización
4. Se expande cuando se congela
5. Es un solvente versátil
6. Se encuentra presente en la Tierra en los tres estados de la materia



1. Tensión superficial (cuán dificultoso es romper la superficie de un líquido).

• Agua tiene mayor tensión superficial que la mayoría de los líquidos.

LÍQUIDO	TENSIÓN SUPERFICIAL (N/m)
Aceite de oliva	0,033
Agua	0,073
Alcohol etílico	0,023
Benceno	0,029
Glicerina	0,059
Petróleo	0,026



2-3. Resistente a cambios en la temperatura/ alto calor de vaporización

Alta Capacidad calorífica → Se necesita mucho calor para incrementar la temperatura del agua líquida. Parte de ese calor, se usa para romper los puentes de hidrógeno entre las moléculas.

- Calor solar absorbido por los mares tropicales se disipa cuando el agua marina se evapora.

Cuando la temperatura de la totalidad del líquido iguala al punto de ebullición - al continuar calentando el líquido, éste absorbe el calor, pero sin aumentar la temperatura: el calor se emplea en la *conversión del agua en estado líquido en agua en estado gaseoso*.

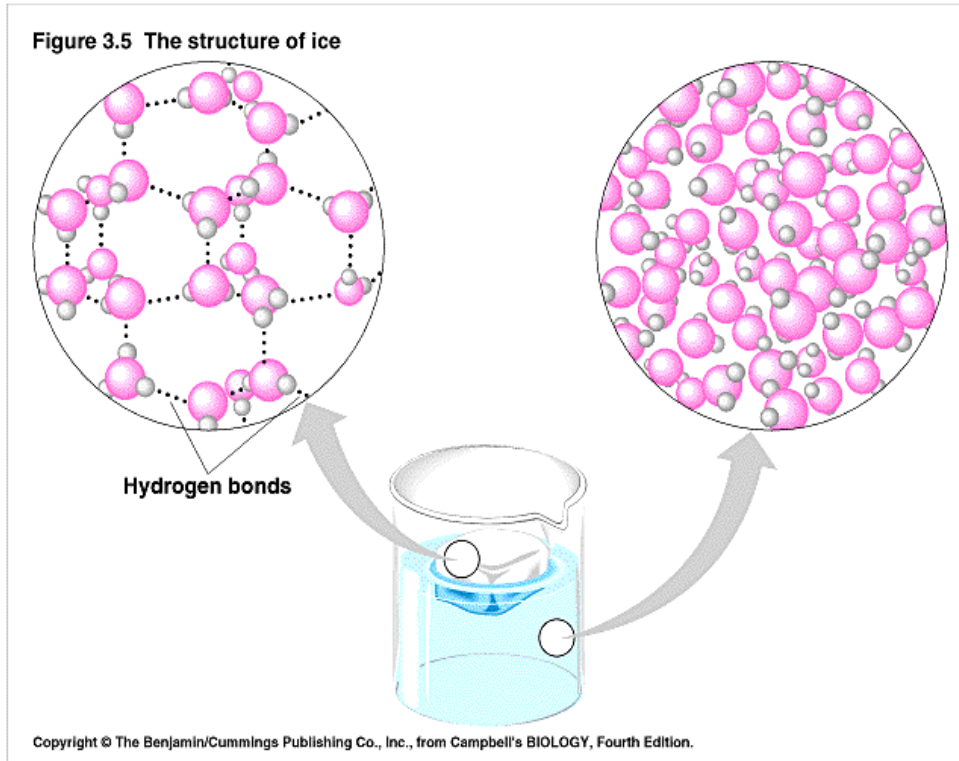
- Su alto calor de vaporización modera el clima en la Tierra.

Líquidos y gases	Calor específico (c)	
	J/kg · °C	kcal/kg · °C
Benceno	1740	0.415
Etanol	2450	0.586
Glicerina	2410	0.576
Mercurio	139	0.0333
Agua	4186	1.000
Aire (seco)	721 (1015)	0.172 (0.242)
Amoníaco	1670 (2190)	0.399 (0.523)
Dióxido de carbono	638 (833)	0.152 (0.199)
Nitrógeno	739 (1040)	0.177 (0.248)
Oxígeno	651 (913)	0.156 (0.218)
Humo	1520 (2020)	0.363 (0.482)

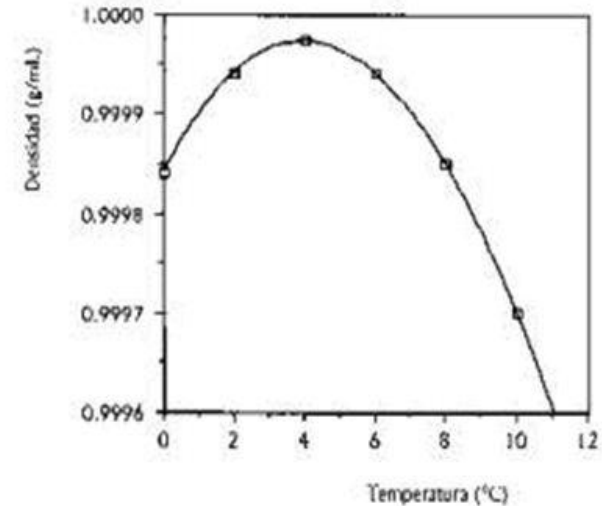
El calor específico es la cantidad de calor que se necesita por unidad de masa para elevar la temperatura 1º Celsius.

4. Se expande cuando se congela

Océanos y lagos no se congelan gracias a los puentes de hidrógeno; el agua es menos densa como sólido que como líquido (hielo flota).



Densidad del agua en función de la temperatura

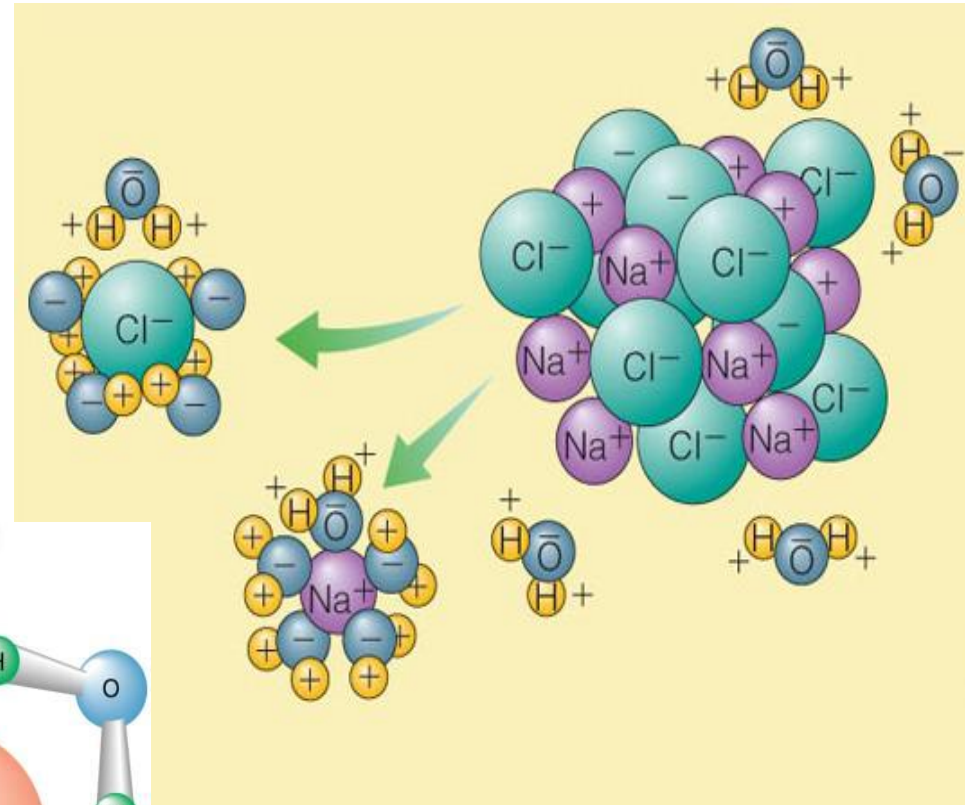


En el hielo, las moléculas de agua están colocadas en una formación que deja muchos huecos entre ellas. El enfriamiento reduce la velocidad de las moléculas, se crean puentes de H forzando una estructura más ordenada (hexagonal) y de mayor volumen.

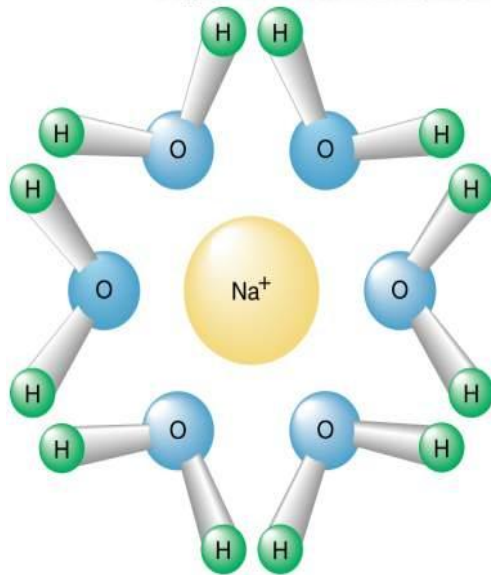
De 0°C a 4°C predomina el proceso de llenado de huecos y el agua se torna más densa. Sobre 4°C predomina la expansión térmica con la consiguiente disminución de densidad.

5. Agua es un solvente versátil

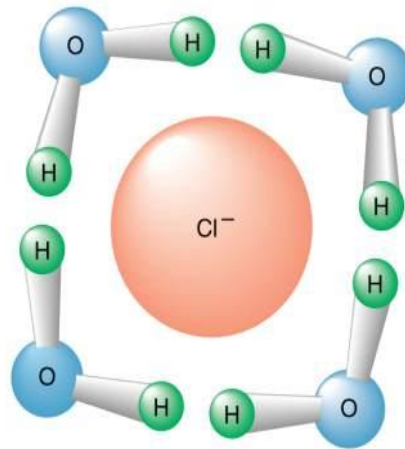
La polaridad de la molécula y los puentes de hidrógeno permiten la disolución de los compuestos iónicos.



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



(a)

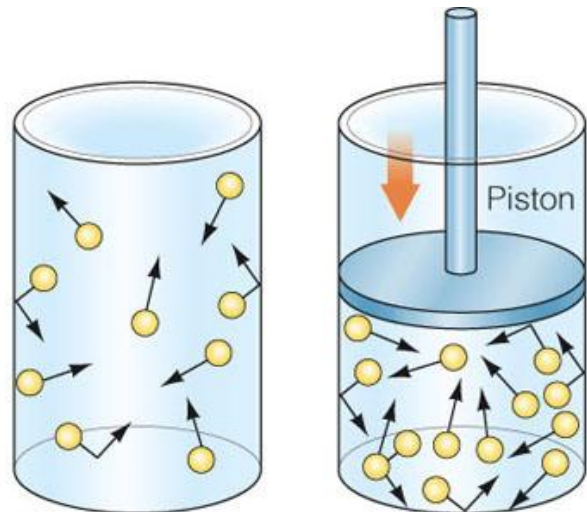


(b)

6. Se encuentra presente en la Tierra en los tres estados de la materia

GAS

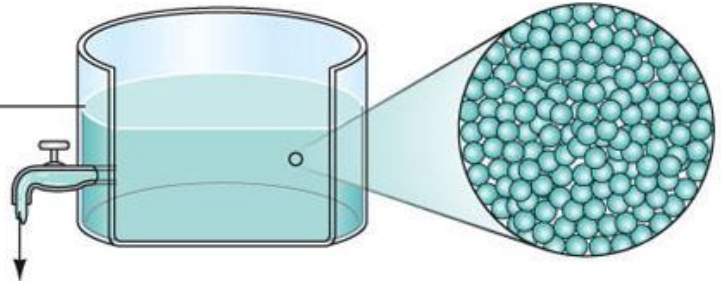
- Fills closed container uniformly
- Molecules in high-speed motion
- Collisions and rebounds occur
- Density very low



- Readily compressed into smaller volume
- More frequent collisions

LIQUID

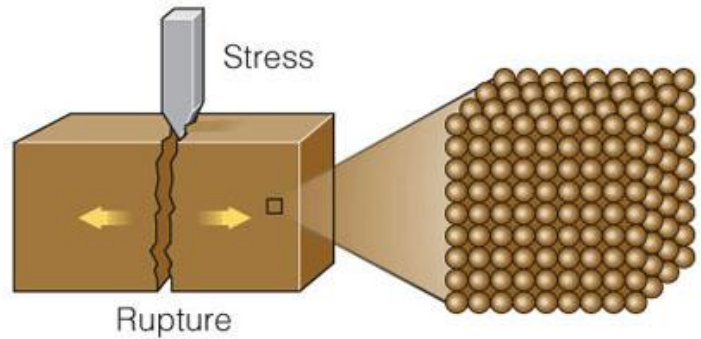
- Free upper surface
- Flows freely to lower level



- Molecules close together, glide easily past one another

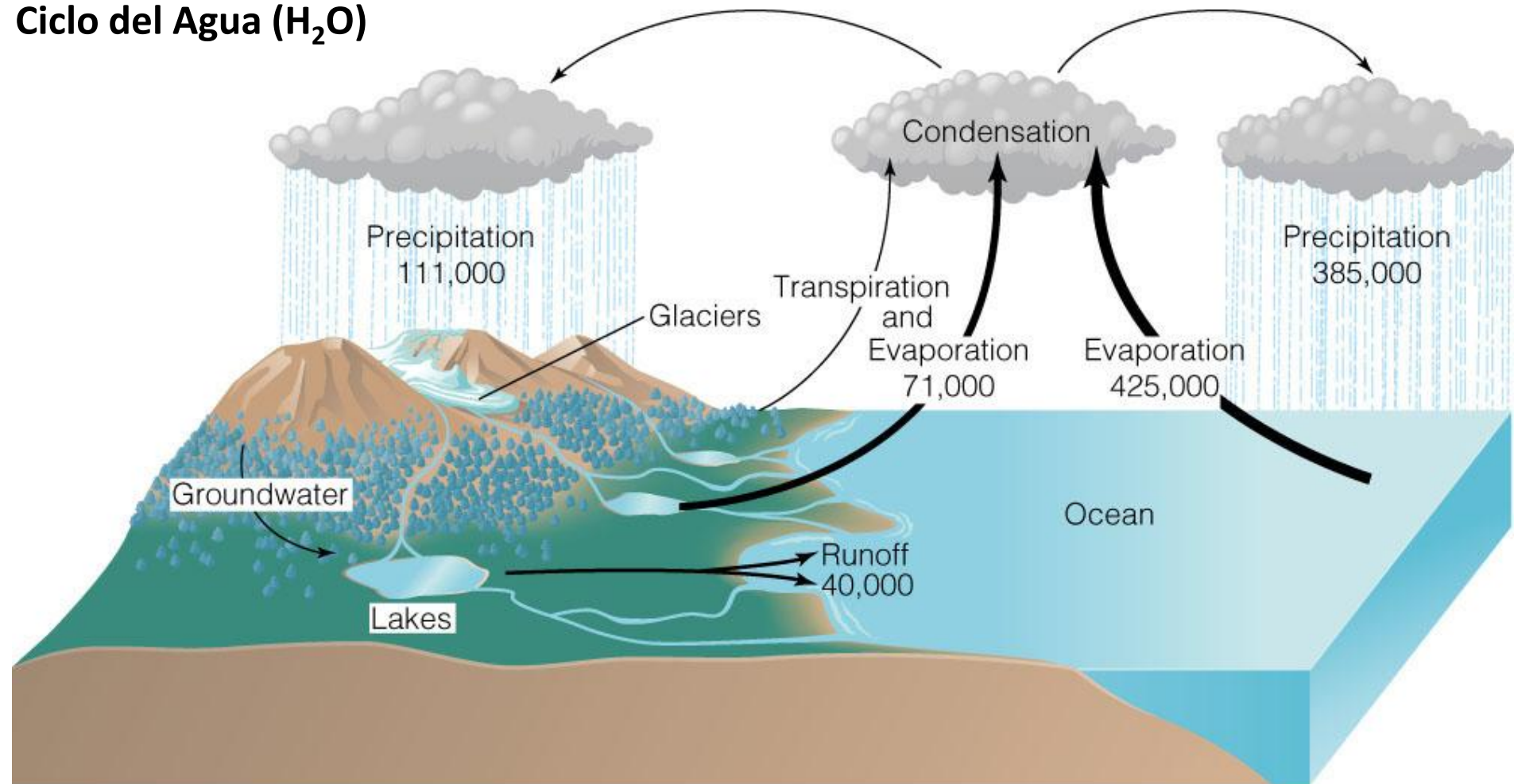
SOLID (crystalline)

- Strong, rigid
- Fractures when sudden, strong stress is applied
- Density high



- Molecules locked into strict geometrical order

Ciclo del Agua (H₂O)



Se encuentra presente en sus tres fases (líquida, sólida y gaseosa); regula el clima y la presencia-ausencia de vida en el planeta.

El agua “circula” en la Tierra, a través del denominado “ciclo hidrológico”.

Ciclo global del agua

Environment	Water Volume (km ³)	Percentage of Total (%)
Surface Water		
Freshwater Lakes	125,000	0.01
Saline Lakes and Inland Seas	104,000	0.009
Rivers and Streams	1,200	0.0001
Total	230,000	0.0191
Subsurface Water		
Soil Moisture	67,000	0.005
Ground Water (shallow, <750m)	4,000,000	0.30
Ground Water (deep, 750-4000m)	5,000,000	0.38
Total	9,067,000	0.685
Ice Caps and Glaciers	29,000,000	2.05
Atmosphere	13,000	0.001
Biosphere	600	.00004
Oceans	1.37×10^9	97.25
Total	1.408×10^9	

Propiedades del agua

Estado de la materia	Tres estados (sol, liquido, gas)	Transferencia calor a la atmosf.
Capacidad como solvente	Gran capacidad, mayor que otros líquidos	Importancia Quim/ Fis/ Biol
Densidad	1)Temp, 2)Salinidad, 3)Presión. 4°C!	Circulación vertical, distribución calor, estratificación
Tensión superficial	Mayor que líquidos comunes	Lluvia, formación nubes, fisiología celular
Conducción calor	Mayor que líquidos comunes	Moderador del calor (corrientes)
Elevado calor de fusión (80cal/g)	Mayor que otros sólidos y líquidos	Regulación del calor
Calor latente de vaporización	Mayor que sustancias comunes (540cal/g)	Regulación del calor, control del tiempo y clima

2.2.- Agua de mar (componentes)

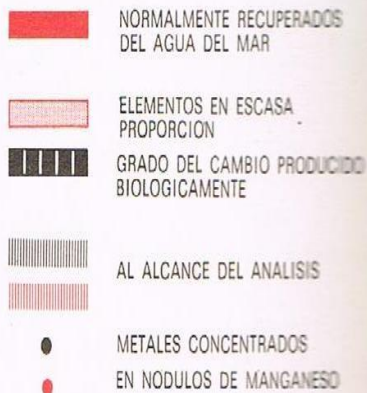
- 71% de la superficie de la Tierra está compuesta por agua de mar
- El agua de mar regula el clima, diluye los contaminantes y es el mayor hábitat de organismos
- Es el mayor solvente existente en la Tierra

Importancia de la química del agua marina:

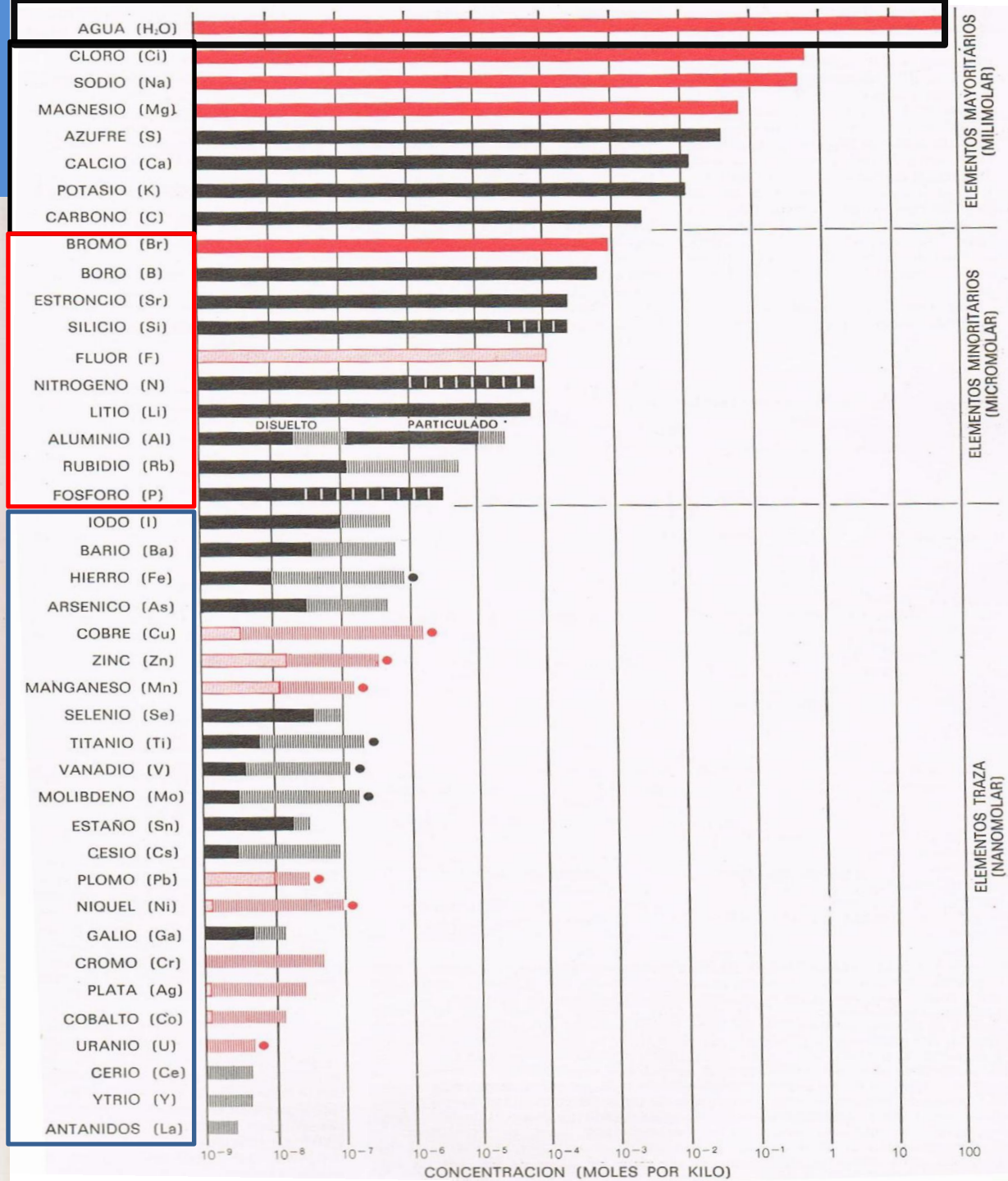
- Determina patrones globales de circulación oceánica y atmosférica.
- Determina distribución y crecimiento de organismos marinos

Composición del agua de mar

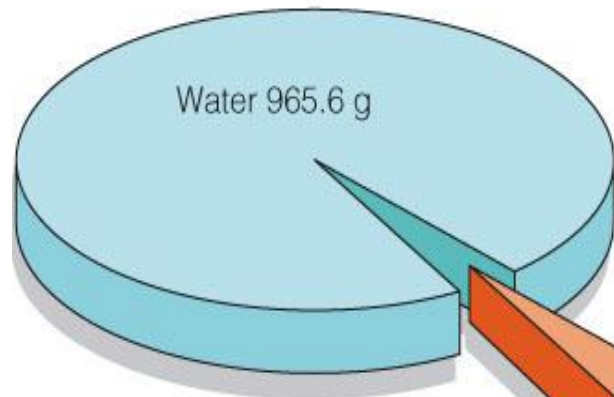
1º Agua
2º Elementos



LA COMPOSICIÓN DEL AGUA DEL MAR ha constituido un reto para los químicos desde que Antoine Lavoisier hizo el primer análisis. La tabla logarítmica muestra la concentración, en moles por kilos, de 40 de los 73 elementos que se identifican en el agua del mar. Un mol es el equivalente del peso atómico del elemento en gramos, así un mol de cloro son 35 gramos, un mol de uranio son 238 gramos. En la actualidad sólo 4 elementos se recuperan del mar comercialmente: cloro, sodio, magnesio y bromo. La recuperación de otros elementos escasos no resulta prometedora a menos que se desarrollen técnicas de concentración biológicas. Los nódulos de manganeso son una fuente potencial de metales escasos, pero el recogerlos del suelo del mar profundo puede que no sea rentable en este siglo.



One kilogram of seawater



Other components (salinity) 34.4 g

Most abundant ions producing salinity

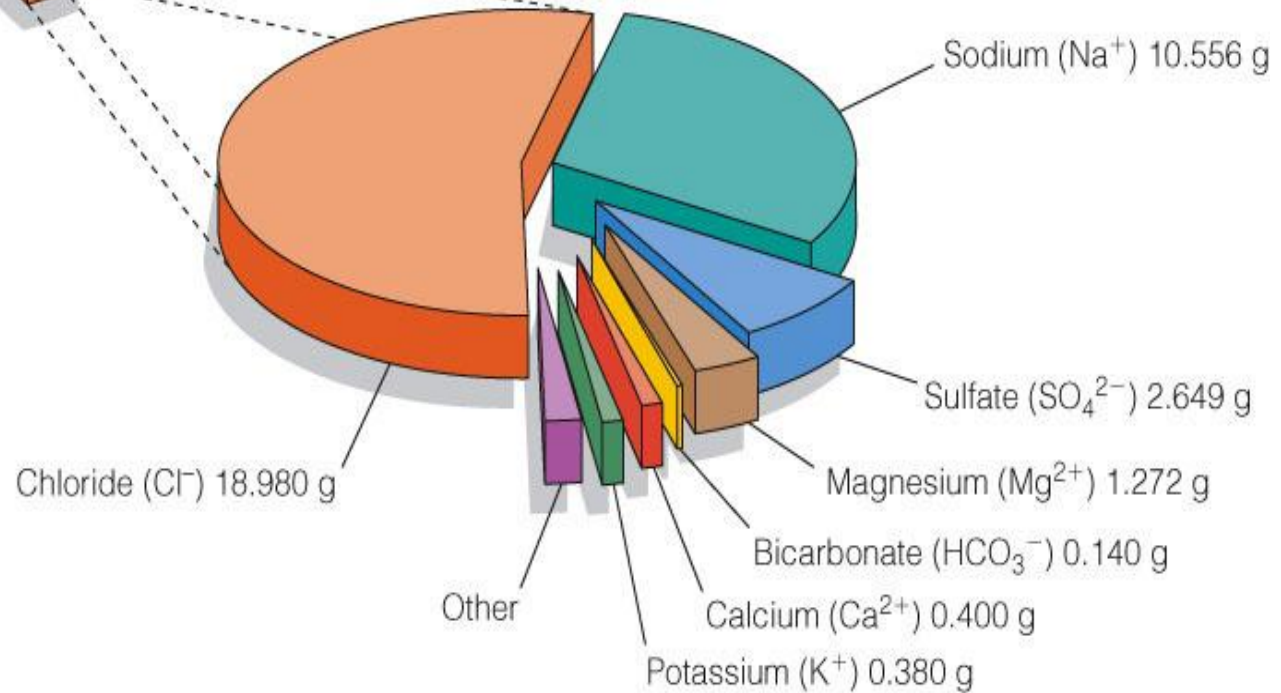


TABLE 6.1 Major Constituents of Seawater and Their Origins (S=35.000)

Element	Symbol	Name as found in seawater	Ionic state	Concentration in seawater		Sources
				mmol/kg	% by weight g/kg	
Chlorine	Cl	Chloride	Cl ⁻	545.88	19.353	Volcanic gases
Sodium	Na	Sodium	Na	468.96	10.781	Crust
Magnesium	Mg	Magnesium	Mg ²⁺	52.83	1.284	Crust
Sulfur	S	Sulphate	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻	28.23	2.712	Volcanic gases
Calcium	Ca	Calcium	Ca ²⁺	10.28	0.4119	Crust
Potassium	K	Potassium	K ⁺	10.21	0.399	Crust
Carbon	C	Bicarbonate	HCO ₃ ⁻	2.06	0.126	Volcanic gases, crust, sedimentary rocks
Bromine	Br	Bromide	Br ⁻	0.844	0.0673	Volcanic gases
Boron	B	Borate	H ₂ BO ₃ ⁻	0.416	0.0257	Volcanic gases
Strontium	Sr	Strontium	Sr	0.0906	0.00794	Crust
Fluorine	F	Fluoride	F ⁻	0.068	0.00130	Crust

Sources: Pilson, 1998; Open University, 1995; Holland, 1984.

Principales elementos (constituyentes mayores) disueltos en el agua de mar

Sources and sinks of some seawater components

Chemical Component	Sources	Sinks
Chloride (Cl^-)	Volcanoes River influx	Evaporative deposition as NaCl (rock salt) Net air transfer Pore-water burial
Sodium (Na^+)	River influx	Evaporative deposition as NaCl (rock salt) Net air transfer Cation exchange with clays Basalt-seawater reactions Pore-water burial
Potassium (K^+)	River influx	Uptake by clays
Calcium (Ca^{2+})	Volcanic-seawater reactions (high temperature)	Volcanic-seawater reactions (low temperature)
	River influx	Biogenic secretion of shells
Silica (H_4SiO_4)	Volcanic-seawater reactions	Evaporitic deposition of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	Cation exchange	Precipitation as calcite
Phosphorus (HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , organic P)	River influx	Biogenic secretion of shells
	Rainfall and dry fallout	Burial as organic P Adsorption on volcanic ferric oxides Formation of phosphorite rock

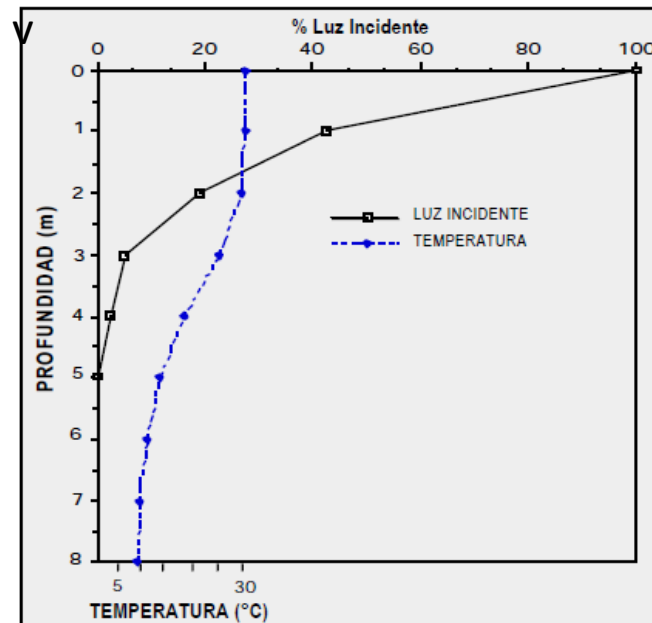
- ¿Qué parámetros son importante/s determinar en el agua de mar?
- ¿Qué registro/s de variable/s me interesaría conocer del agua de mar?
- ¿Cómo varían latitudinalmente, localmente?
- ¿Qué importancia tienen?

2.3.- Propiedades físico-químicas del agua de mar

- ❖ Temperatura
- ❖ Salinidad (Clorinidad)
- ❖ pH
- ❖ Turbidez / Penetración de luz
- ❖ Gases disueltos (Oxígeno, CO₂)
- ❖ Macronutrientes (Nitrógeno, Fósforo)
- ❖ (Metales pesados, elementos traza, isótopos estables)

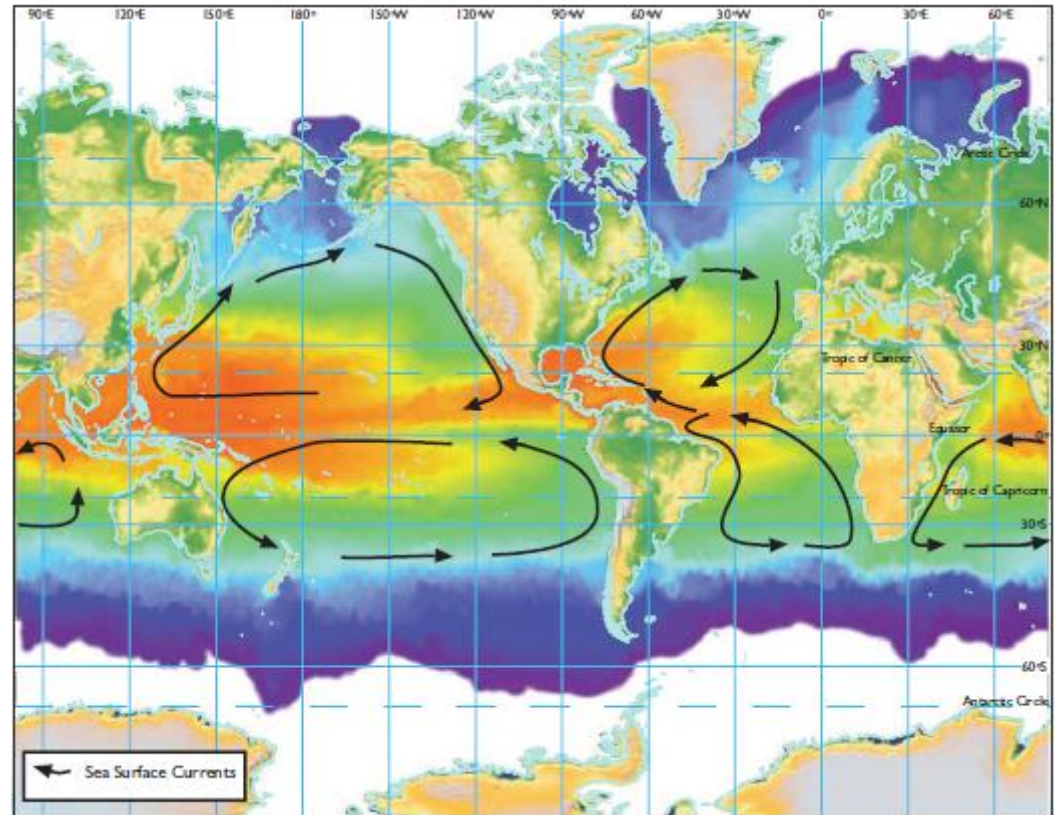
2.3.1.- Temperatura

- Temperatura es una medida de la velocidad a la cual las moléculas se pueden mover en una sustancia.
- Calor es una medida de la energía que tiene que ser puesta en (o sacada de) una sustancia mientras de calienta/enfría (energía cinética).
- El contenido de calor de los ecosistemas acuáticos es derivado principalmente de la radiación solar.
- La energía radiante es absorbida por el agua y transformada en calor. Se calienta el agua cercana a la superficie.



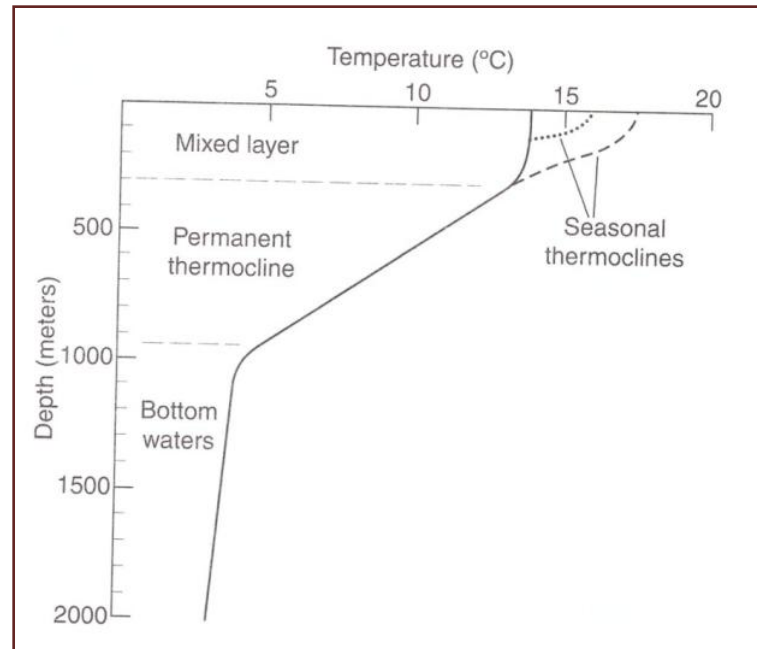
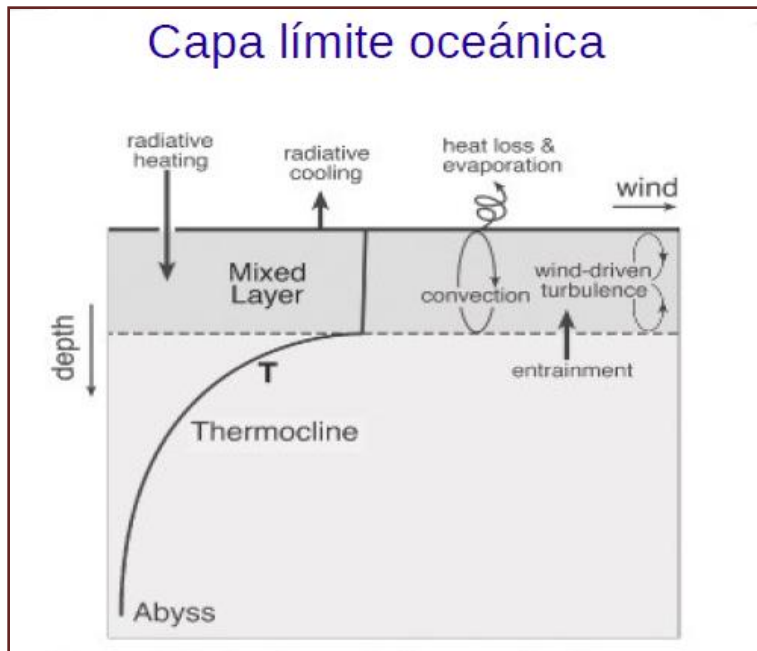
Temperatura superficial de los océanos

- Las temperaturas de la superficie del mar varían directamente con la latitud.
- La circulación oceánica a gran escala transporta agua cálida hacia los polos en los bordes occidentales de las cuencas oceánicas y el agua fría hacia el ecuador en sus periferias orientales.



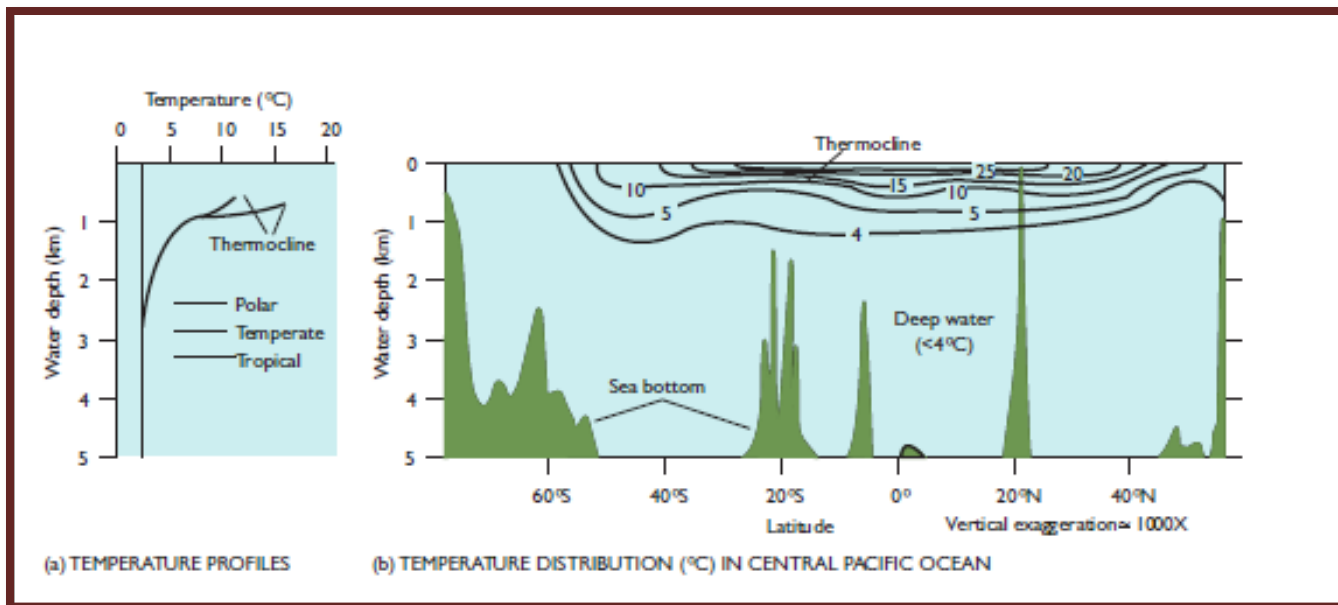
TEMPERATURA DISTRIBUCIÓN VERTICAL EN EL OCÉANO

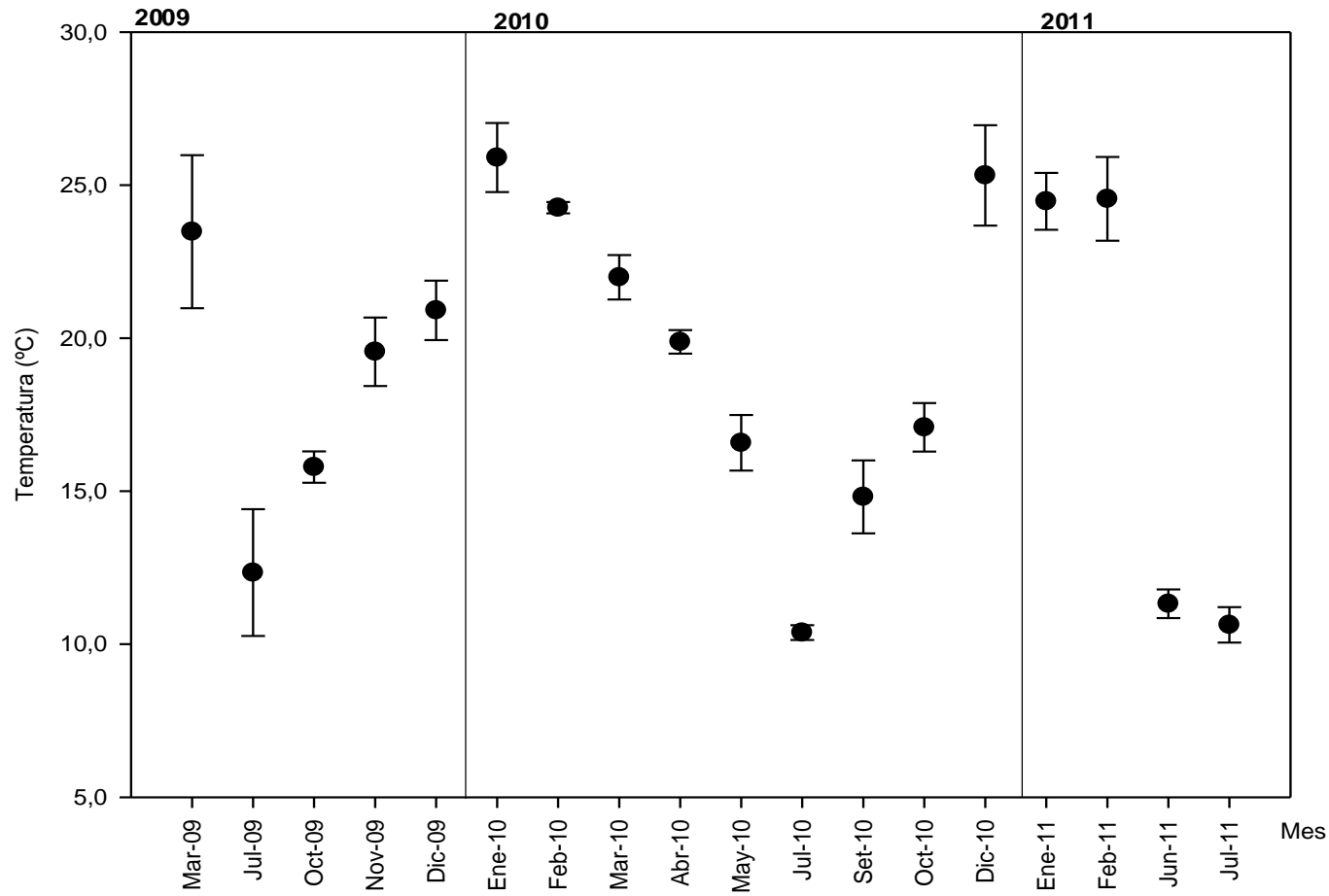
- **Capa de mezcla o capa limite:** Es la parte del océano que interacciona directamente con la atmósfera . Esta bien mezclada mezclada por la acción del viento (60-100 m).
- En dicha zona la temperatura es constante



TEMPERATURA DISTRIBUCIÓN VERTICAL EN EL OCÉANO

- La termoclina es donde el la temperatura cambian rápidamente con la profundidad (disminuye rápidamente con la profundidad)
- Es una característica hidrográfica permanente de los océanos templados y tropicales, y tiene una profundidad de agua entre 200 y 1,000 metros
- Debajo de la termoclina permanente mantiene una temperatura baja y estable en el tiempo, promediando $<4^{\circ}\text{C}$ en la mayor parte del océano

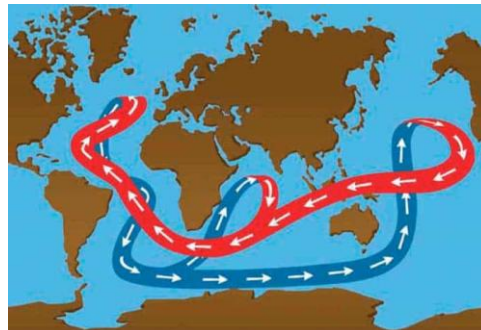


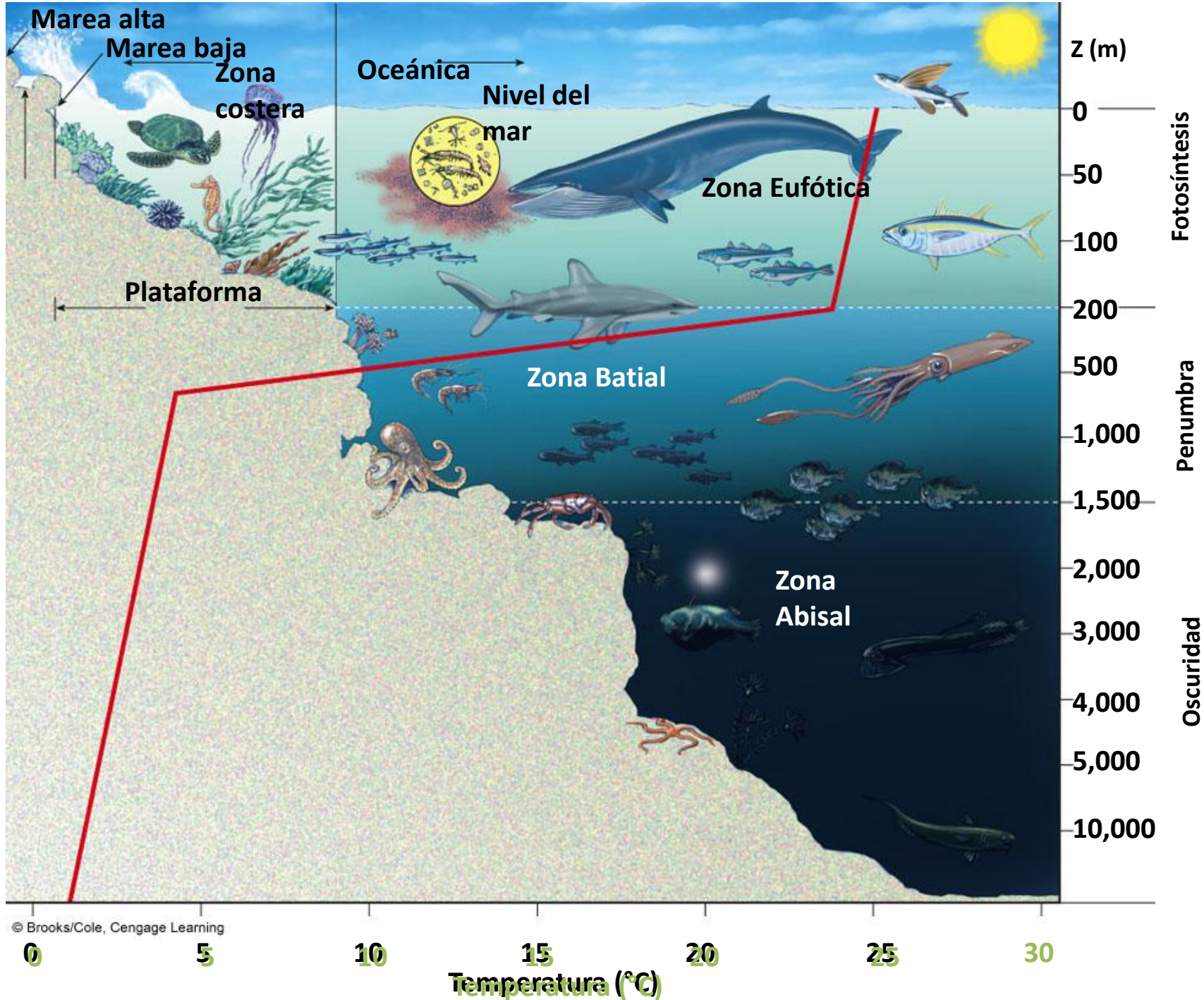


Promedios (\pm SD) de temperatura (superficie-fondo) de la columna de agua en la zona costera de Montevideo (Río de la Plata). Marzo 2009- julio 2011. Brugnoli 2016.

Temperatura : importancia

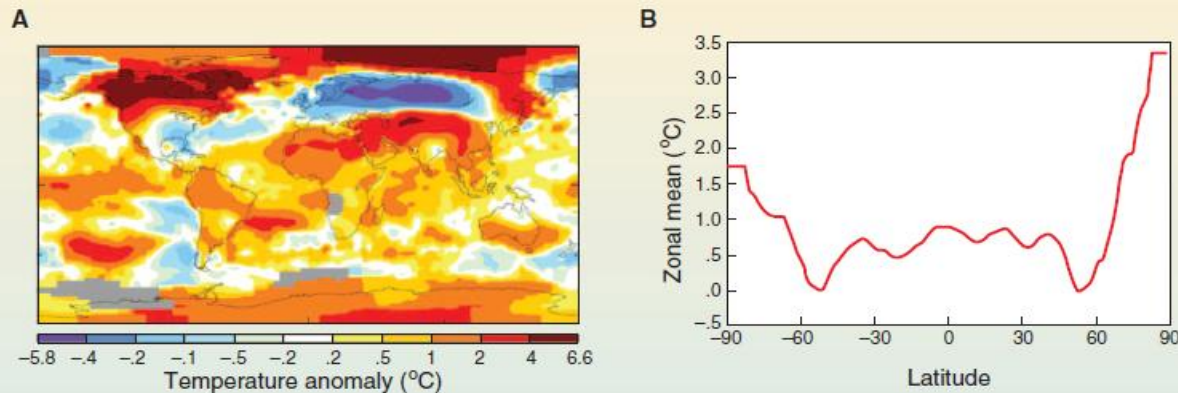
- Factor abiótico que regula procesos vitales para los organismos vivos.
- Regula la actividad y determina distribución de los organismos vivos.
- Afecta las propiedades químicas y físicas de otros factores abióticos (Ej: densidad, salinidad, pH).
- Afecta la dinámica de circulación del agua en el océano.
- Propiedad característica de las masa de agua.





The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems

Ove Hoegh-Guldberg^{1*} and John F. Bruno^{1,2}



➤ Océanos: absorben el calor (incremento de la temp)

➤ Anomalías de temperatura a nivel global, especialmente en zonas....¿?

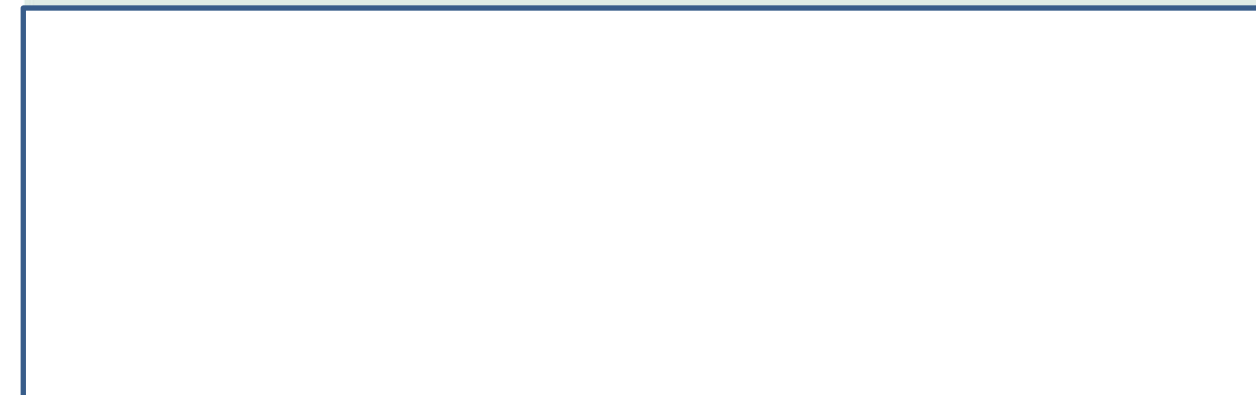


Fig. 1. Recent changes in ocean temperature, acidity, and carbonate ion concentration. **(A)** Surface temperature anomaly for January 2010 relative to the mean for 1951–1980. **(B)** The same data presented in **(A)** as a function of latitude. **(C)** Estimated change in annual mean sea surface pH between the pre-industrial period (1700s) and the present day (1990s). **(D)** Estimated change in annual mean sea surface carbonate ion concentration between the pre-industrial period (1700s) and the present day (1990s). [Credits: **(A)** and **(B)** NASA Goddard Institute for Space Studies; **(C)** and **(D)** Global Ocean Data Analysis Project (57)]

2.3.2.- Salinidad (Clorinidad)

Característica que más interesa estudiar al oceanógrafo (químico, físico o biólogo).

Definición de la COI (Comisión Oceanográfica Intergubernamental):

“La cantidad de sales por kg de agua marina, en el momento en que todas las sustancias químicas llamadas carbonatos, se convirtieran en óxidos, y el bromo y el yodo fueron reemplazados por cloro y toda la materia orgánica se encontrara oxidada a una temperatura de 480°C”.

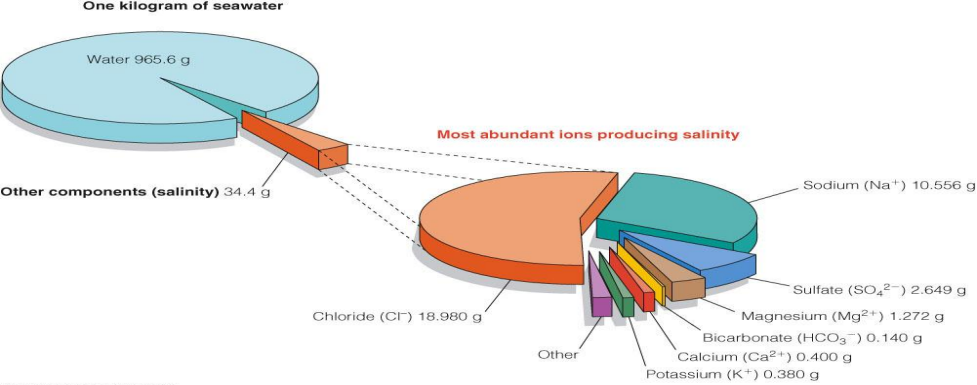
Salinidad es la cantidad total de sólidos inorgánicos disueltos en el agua (en general 3.5% sales) en promedio medido en g/kg (ppm= partes por mil).

Cantidad total en gramos de las sales disueltas en un kg de agua de mar, expresadas en ppm (35 ppm : 35 g en 1 kg).

Actualmente no presenta unidades. (ej. Salinidad es 30 o 15).

Valores promedio de salinidad Océano ?¿ (35).

Zonas costeras ?¿ (1-35)



Principales sales: cloruros, carbonatos y sulfatos (siendo el cloruro de sodio, el 80% de las sales).

Presentan proporciones constantes (Na^+/K^+ ; $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{--}$).

Principio de las proporciones constantes.

A diferentes salinidades (20 o 35) estas proporciones son iguales (constantes).

Aunque la salinidad varía bastante debido a las diferencias en la cantidad total de sales disueltas, las proporciones relativas de los constituyentes principales son constantes (Principio de proporciones constantes).

En teoría, todo lo que se necesita hacer para *cuantificar la salinidad* es medir la cantidad de un solo ión mayor disuelto en una muestra de agua de mar, porque todos los demás componentes principales aparecen en cantidades fijas en relación con ese ion.

Los químicos eligieron medir el Cl^- para determinar la salinidad del agua de mar, porque es el soluto más abundante y su concentración se determina fácilmente.

Clorinidad

- Dificultades para determinar la salinidad (definición de la COI) (evaporación, oxidación).
- Solución: determinar la Clorinidad (aplicar el ppio de las proporciones constantes!!).

“Cantidad total de gramos de cloro contenida en un kilogramo de agua de mar, admitiendo que el yodo y el bromo han sido sustituidos por el cloro”.

- Relación clorinidad-salinidad:

$$\text{Salinidad (ppm ó ‰/oo)} = 1.8050 \times \text{Clorinidad (ppm ó ‰/oo)}$$

¿Por qué el océano es salado?

(hidrósfera, litósfera; distribución del océano; tiempo)

Durante millones de años los ríos han ido depositando en los océanos diferentes sales minerales procedentes de la erosión de las rocas.

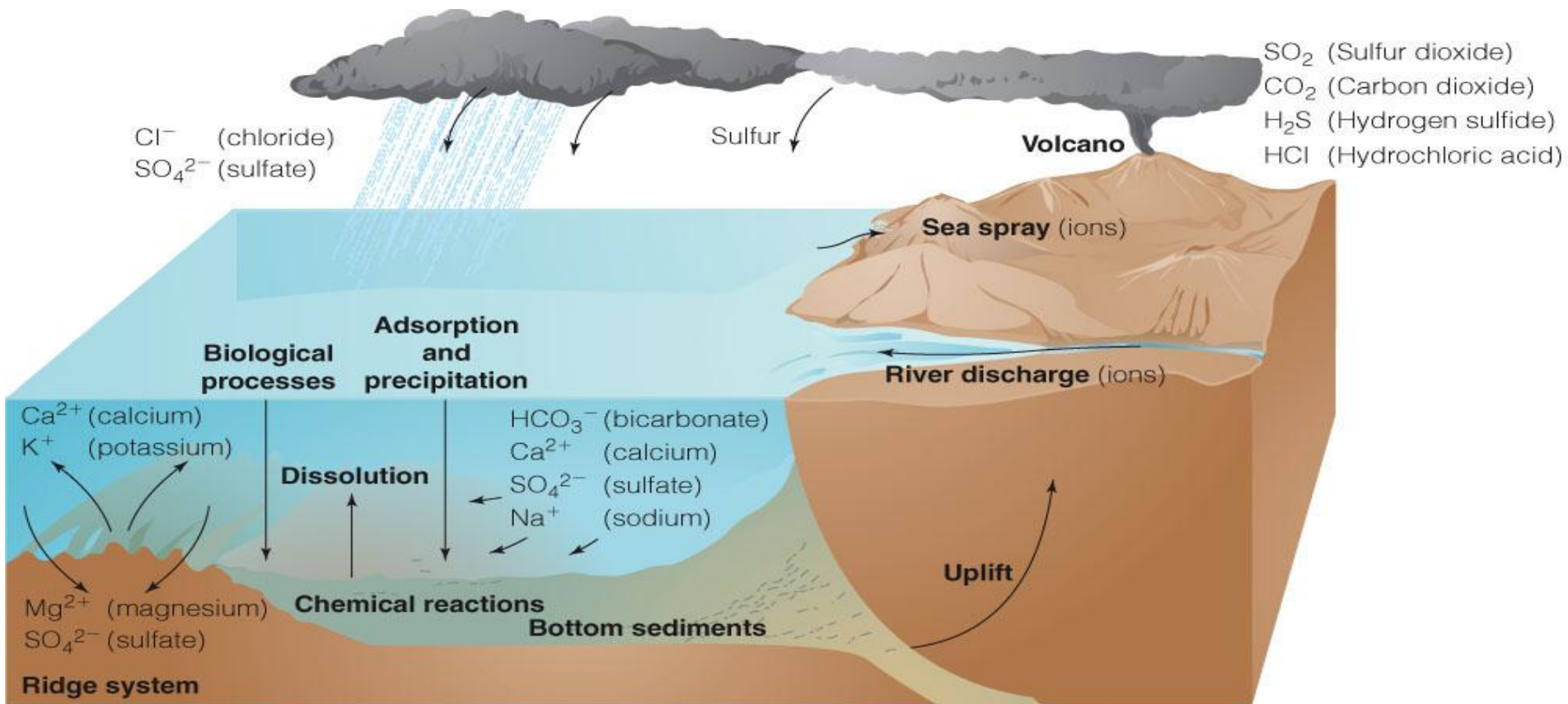
<https://www.iagua.es/noticias/espana/fundacion-aquae/17/05/23/que-agua-mar-es-salada>

¿De dónde viene las sales ?

- Aporte Terrígeno (mayoría ríos)
- Fuentes Hidrotermales
- Disolución de sedimentos antiguos (evaporitas: rocas sedimentarias c/sales dis)
- Estado Estacionario (Steady State): Entradas = Salidas

¿Cómo se pierden las sales?

- La Evaporación remueve sólo agua y el agua remanente se “sala” progresivamente.
- Si suficiente agua se evapora, se super-satura y la sal se deposita, precipita y forma minerales de evaporita.
- El spray transportado por el viento lleva gotitas de agua salada tierra adentro.
- La Adsorción de iones sobre arcillas y algunos minerales autigénicos (de origen biológico).
- Formación de conchas de organismos marinos.



- **¿ Procesos afectan la variación de la salinidad ?**

- ***Evaporación**

- ***Precipitación**

- ***Escorrentía**

- ***Descarga fluvial**

- ***Congelamiento/Descongelamiento**

Salinidad (S) =

$$S_i + \text{Evaporación (E)} - \text{Precipitación (P)} + \text{Aporte Fluvial (R)}^*$$

- El volumen sales marinas es 5×10^{19} kg, con una tasa de aumento de sólo **1/17 millones** /año
- Medidas en m/s, $1\text{mm/day} = 1.1574 \times 10^{-8}$ m/s).
- El descongelamiento del hielo marino (M) debería ser ecuacionado hoy día (pero era usualmente ignorado)
- S_i Salinidad Inicial de origen
- Las transferencias de agua dulce de E y P se dan con $S=0$
- Hay un influjo neto de sal en los océanos desde los ríos (R), de aprox. 3×10^{12} kg/año. Cerca de 10% es reciclada como agua marina en el spray marino a tierra.
- La exactitud de los salinómetros es ± 0.003 . Dada una salinidad de 35 psu, la incertidumbre instrumental es del orden de **$\pm 0.003/35 = 1500/17$ millones (despreciable)**

Influencia de R

- Existe un flujo vertical neto de sal en el océano impulsado por el flujo de agua dulce (R) (y M)
- Los flujos verticales turbulentos son muy bajos

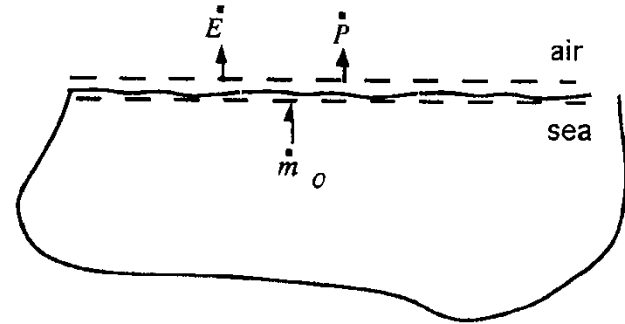


Figure 3-5. Mass flow balance across the ocean surface.

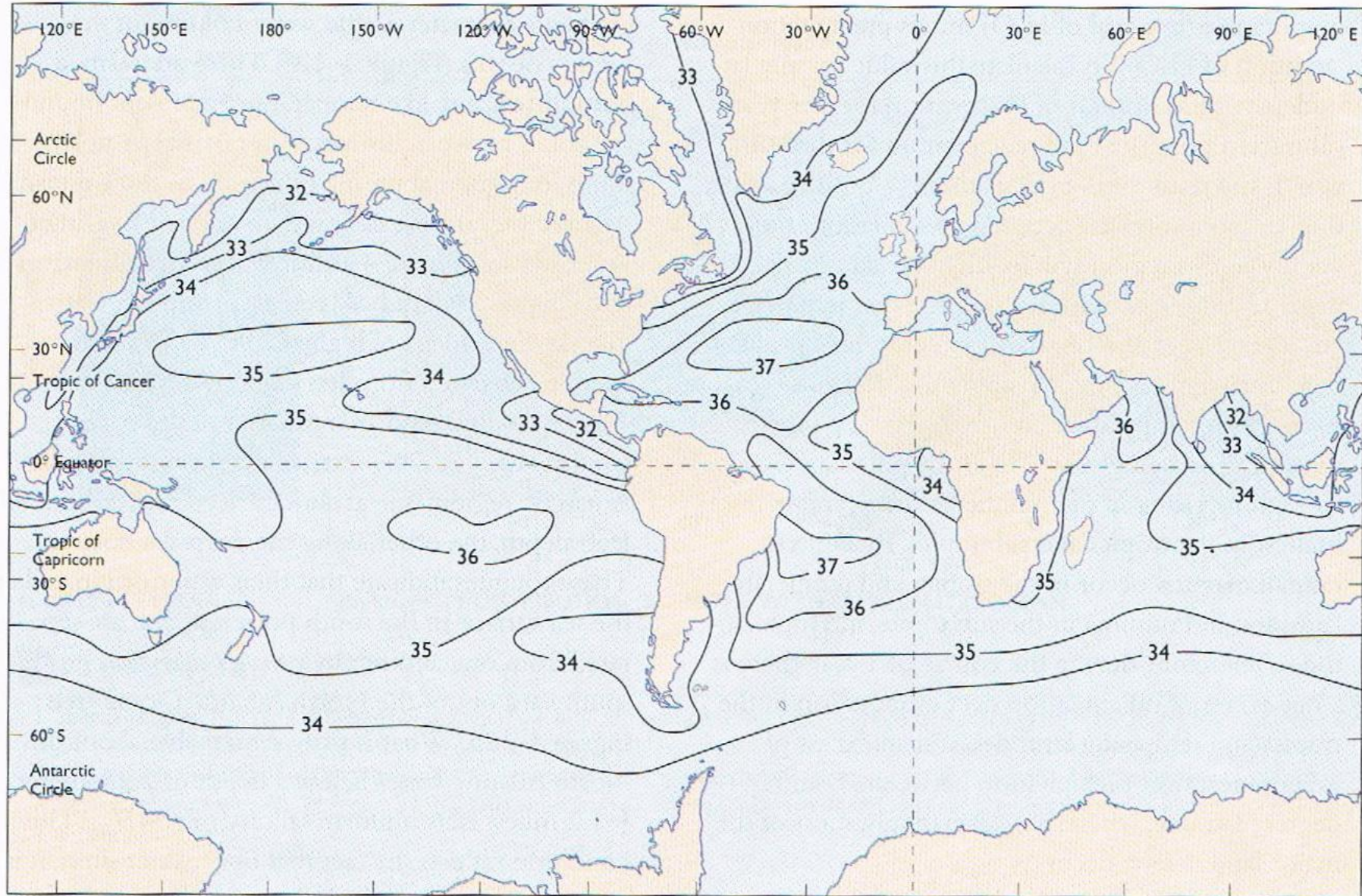
Usualmente se omite el efecto de E-P en el balance de masas y se considera sólo su efecto en la salinidad

El flujo aparente de sales es (siendo S_o ($_o$ = superficie) tomado como 36 ‰)

$$\kappa \frac{\partial S}{\partial z} \Big|_{z=0} = (E - P) S_o$$

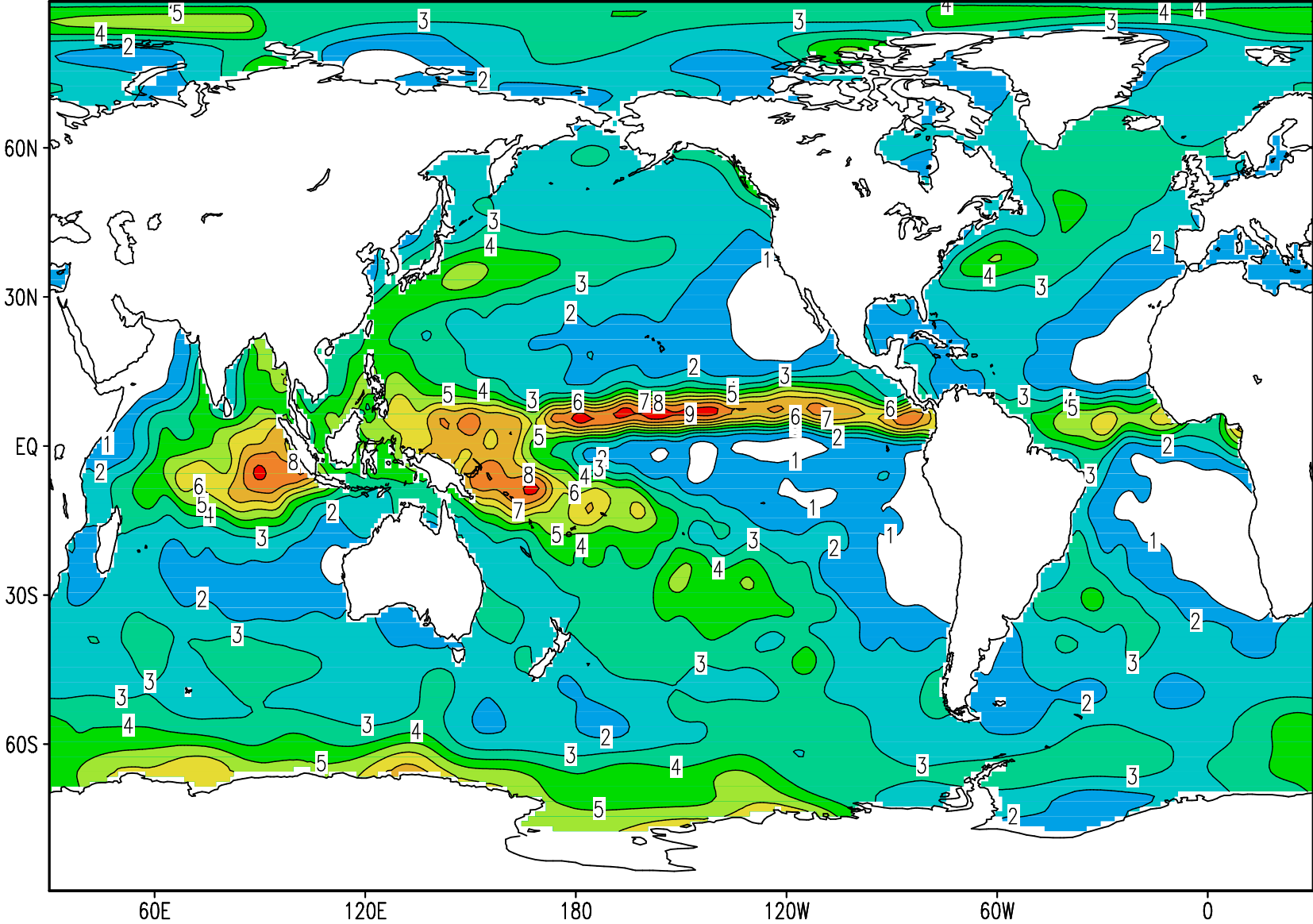
¿ Existe variación de la salinidad ?

- ❖ Espacial (horizontal y verticalmente)
- ❖ Temporal

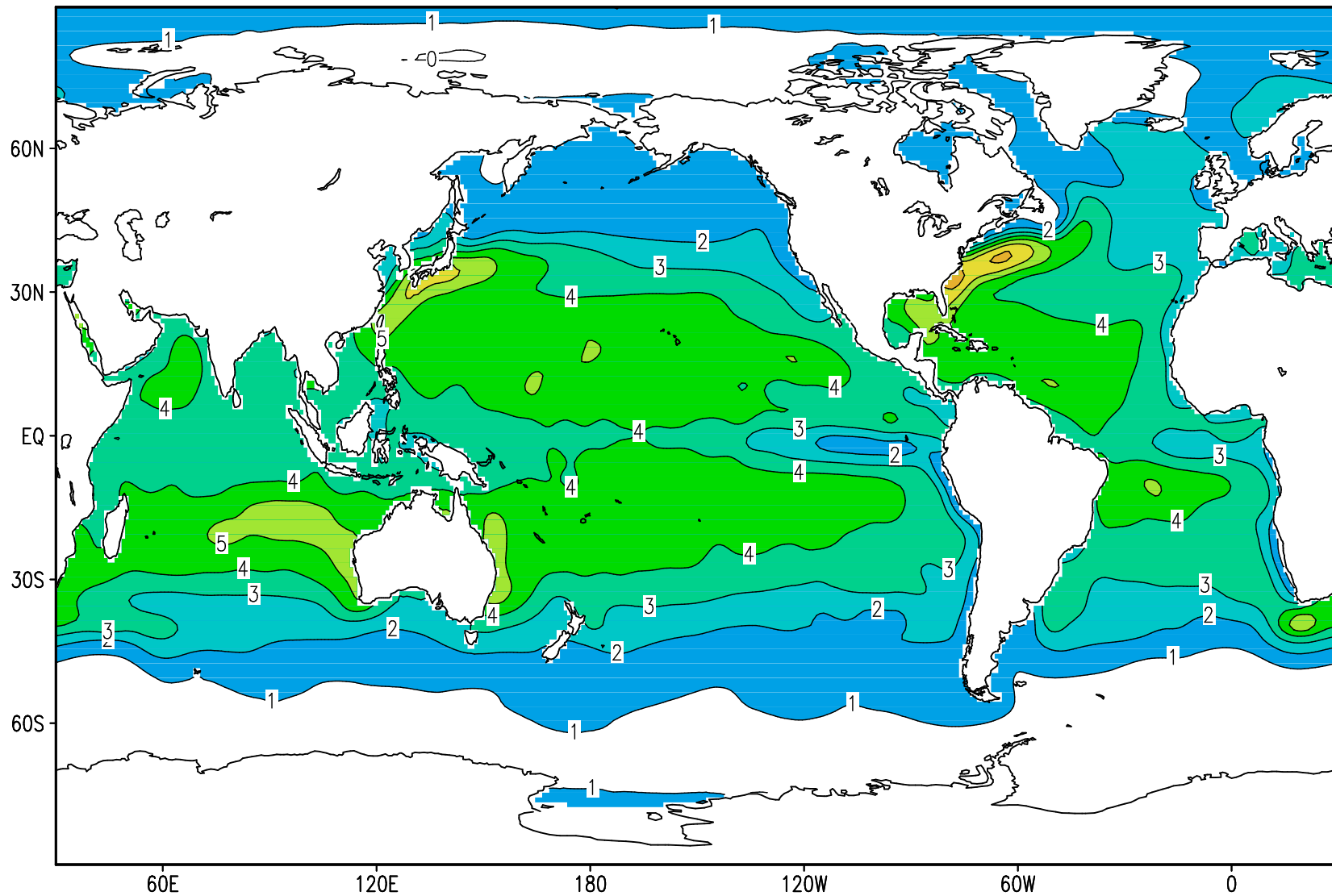


(a) SEA-SURFACE SALINITY (‰) IN AUGUST

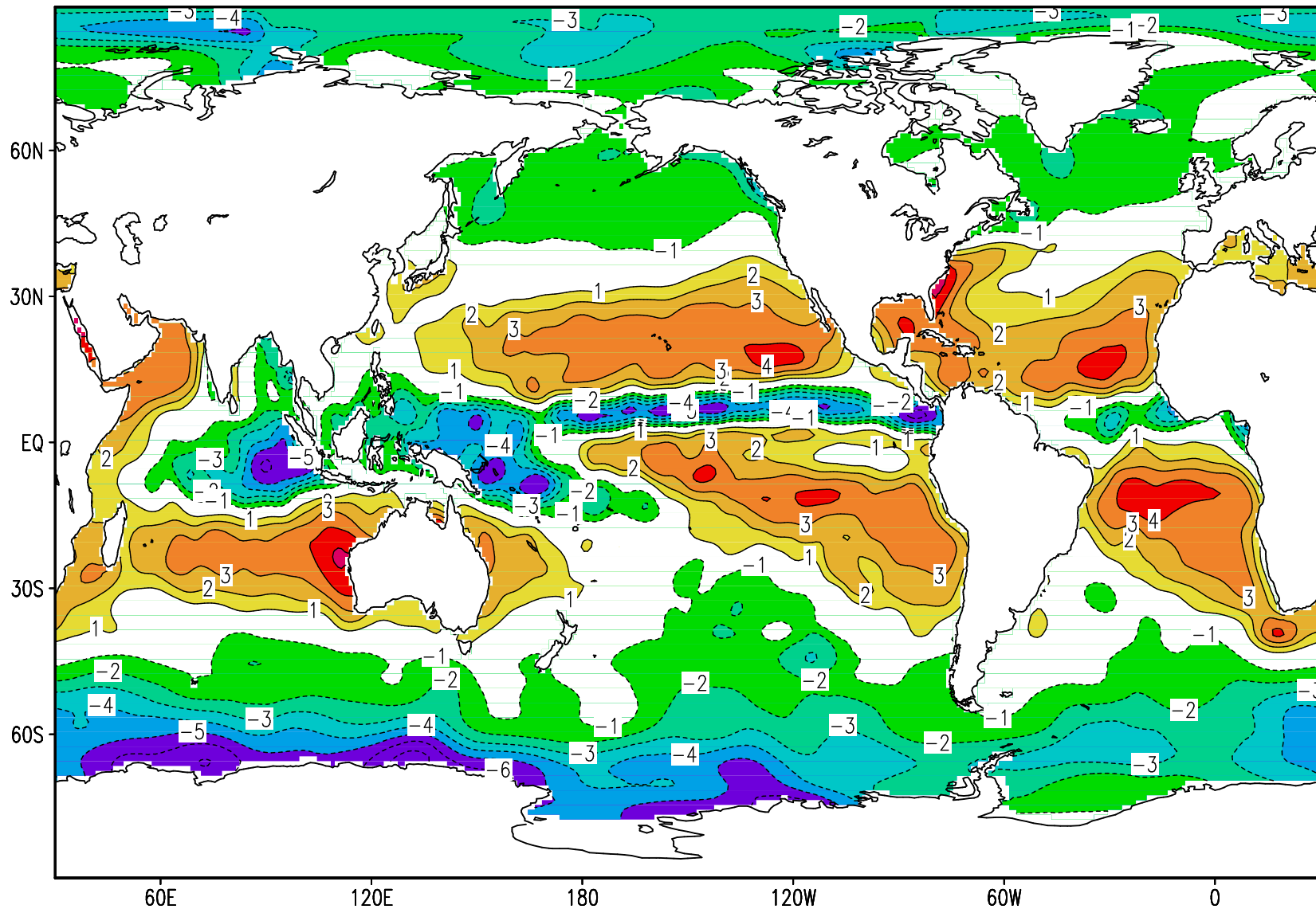
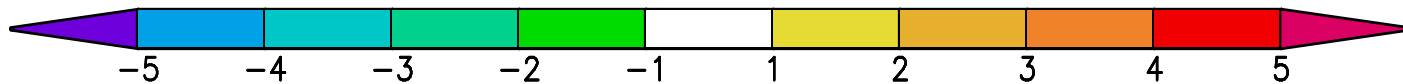
Precipitación Annual Media (mm/día)-COADS



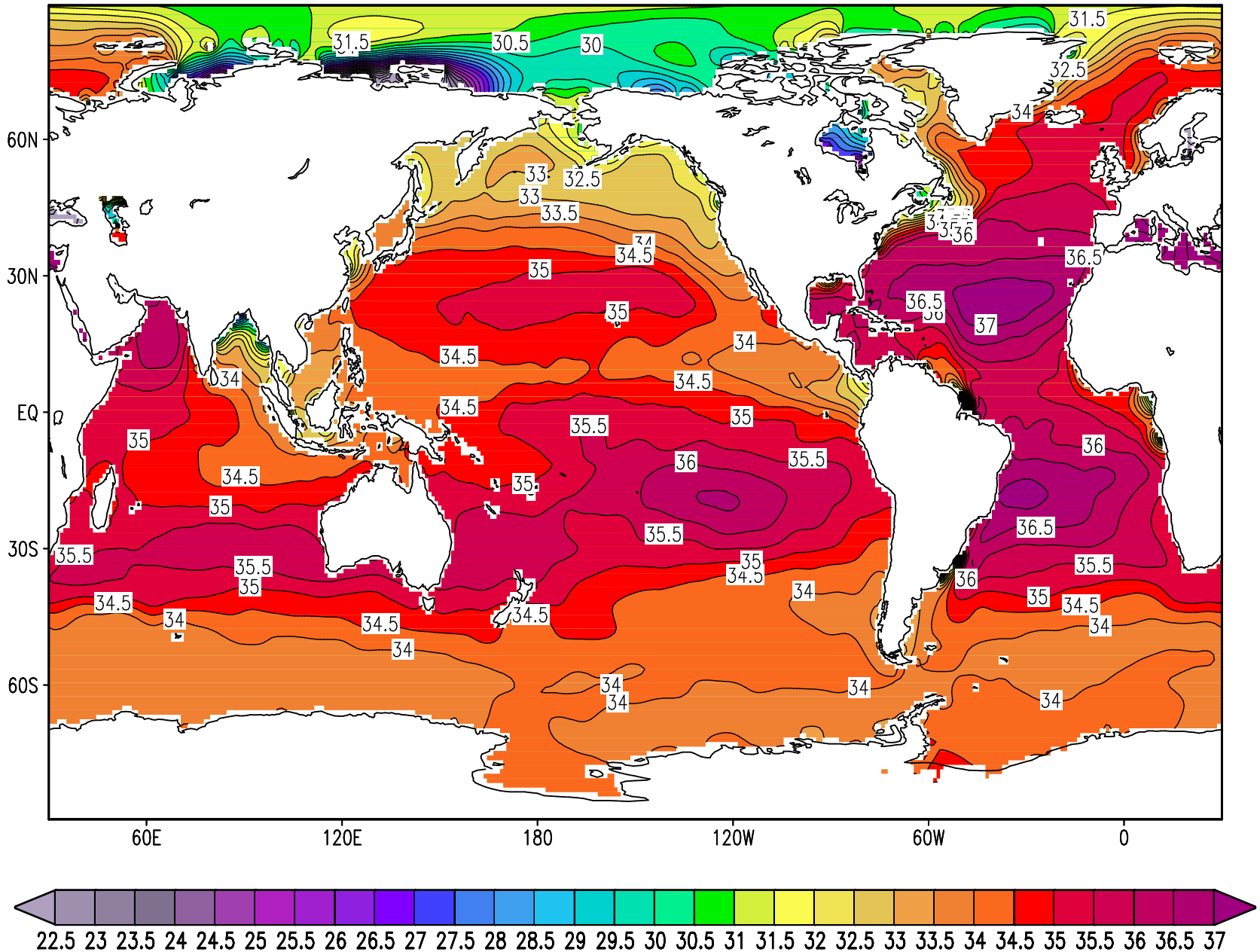
Evaporación Annual Media (mm/día)-COADS

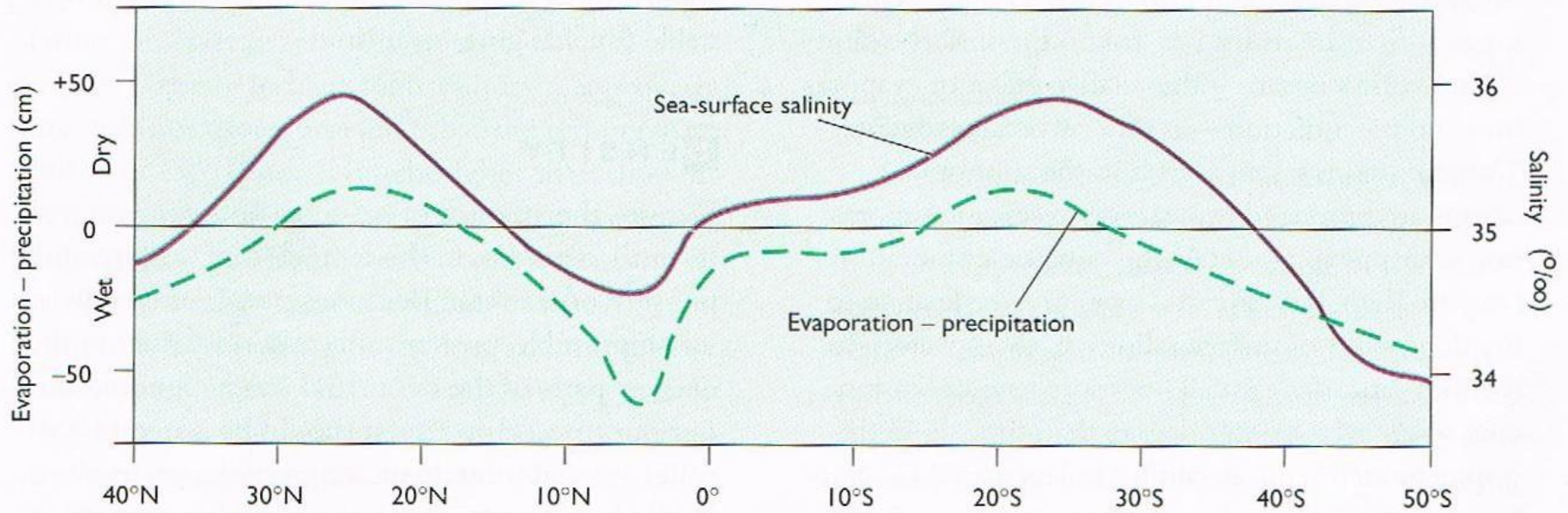


E-P Anual Medio (mm/día)-COADS



Salinidad Media de Superficie

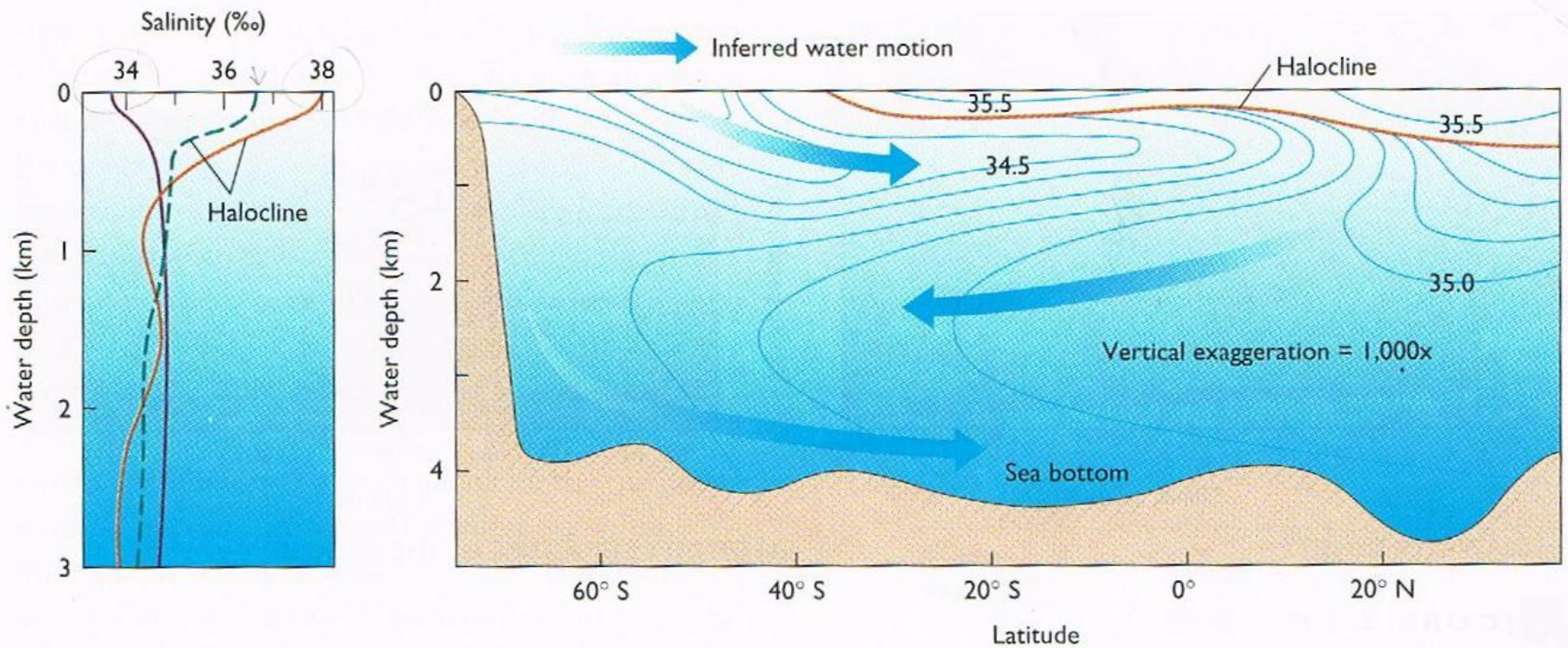




(b) LATITUDINAL VARIATIONS IN SALINITY AND "DRYNESS"

FIGURE 4-11

Salinity variations. (a) The surface salinity of the world's ocean in parts per thousand (‰) during August shows a regular pattern that depends on latitude, with maximum amounts in the center of each ocean and minimal amounts at the equator and polar regions. [Adapted from H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, and R. H. Fleming, *The Oceans* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1942).] (b) A comparison of evaporation and precipitation rates accounts for the maximum salinity levels in the subtropics and the minimum salinity levels near the equator and the polar regions. This profile is a global average.

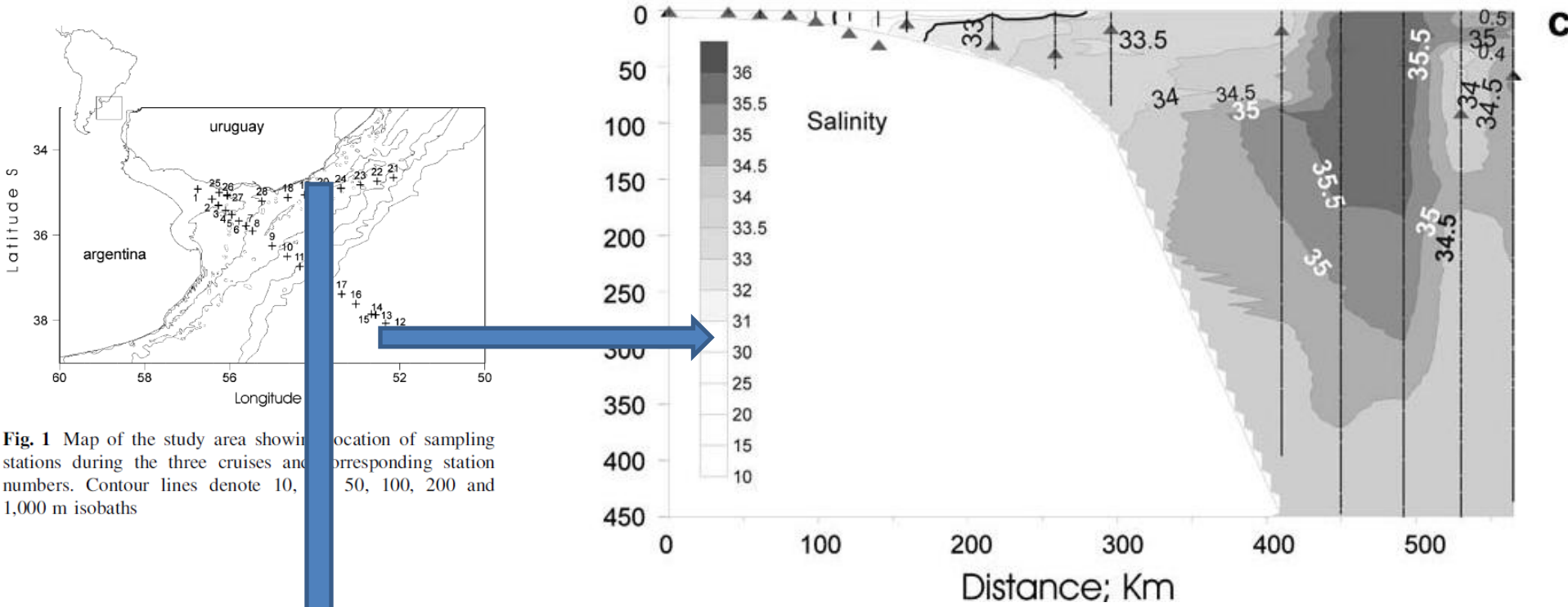


(a) SALINITY PROFILES

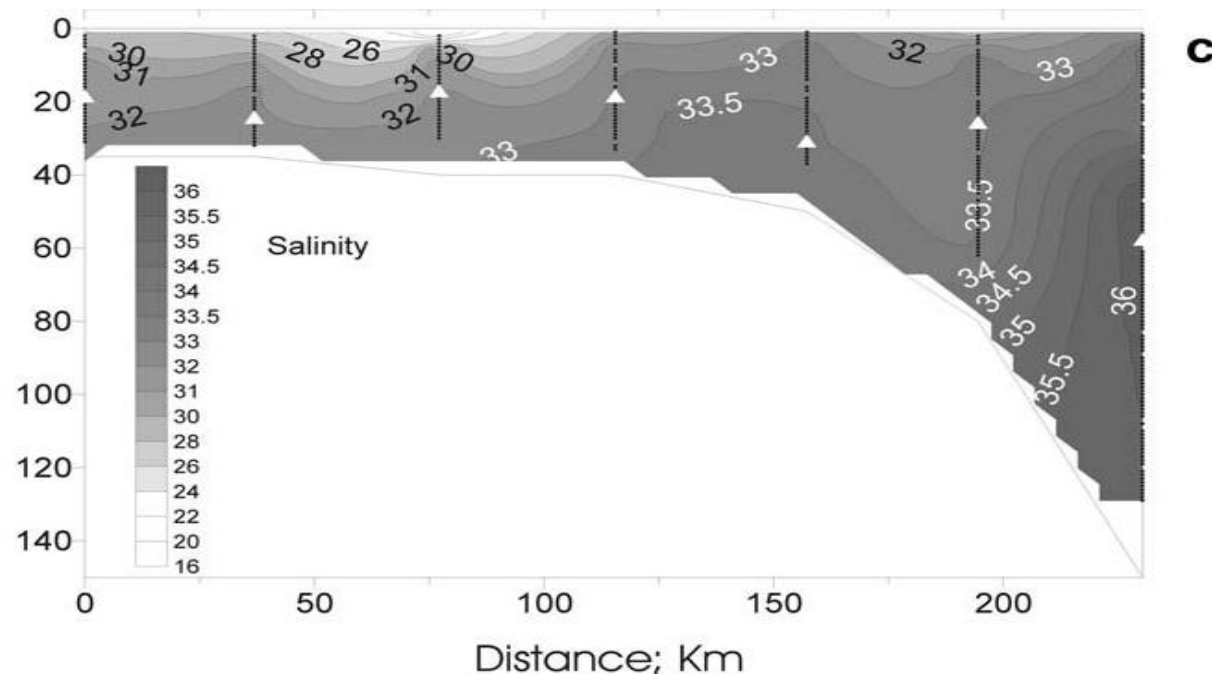
(b) SALINITY DISTRIBUTION (%) IN THE WESTERN ATLANTIC OCEAN

FIGURE 4-12

Salinity profiles. (a) Vertical profiles of salinity show that sea-surface water may be more or less saline than the water below it. Note the prominent haloclines. (b) Isohalines (lines connecting points of equal salinity) in a longitudinal profile of the western Atlantic Ocean reveal distinct water-mass stratification and a prominent halocline. Below a 2-kilometer depth, the water has a remarkably uniform salinity, ranging between 34.7 and 34.9‰. [Adapted from D. Tolmazin, *Elements of Dynamic Oceanography* (Winchester, MA: Allen & Unwin, 1985).]

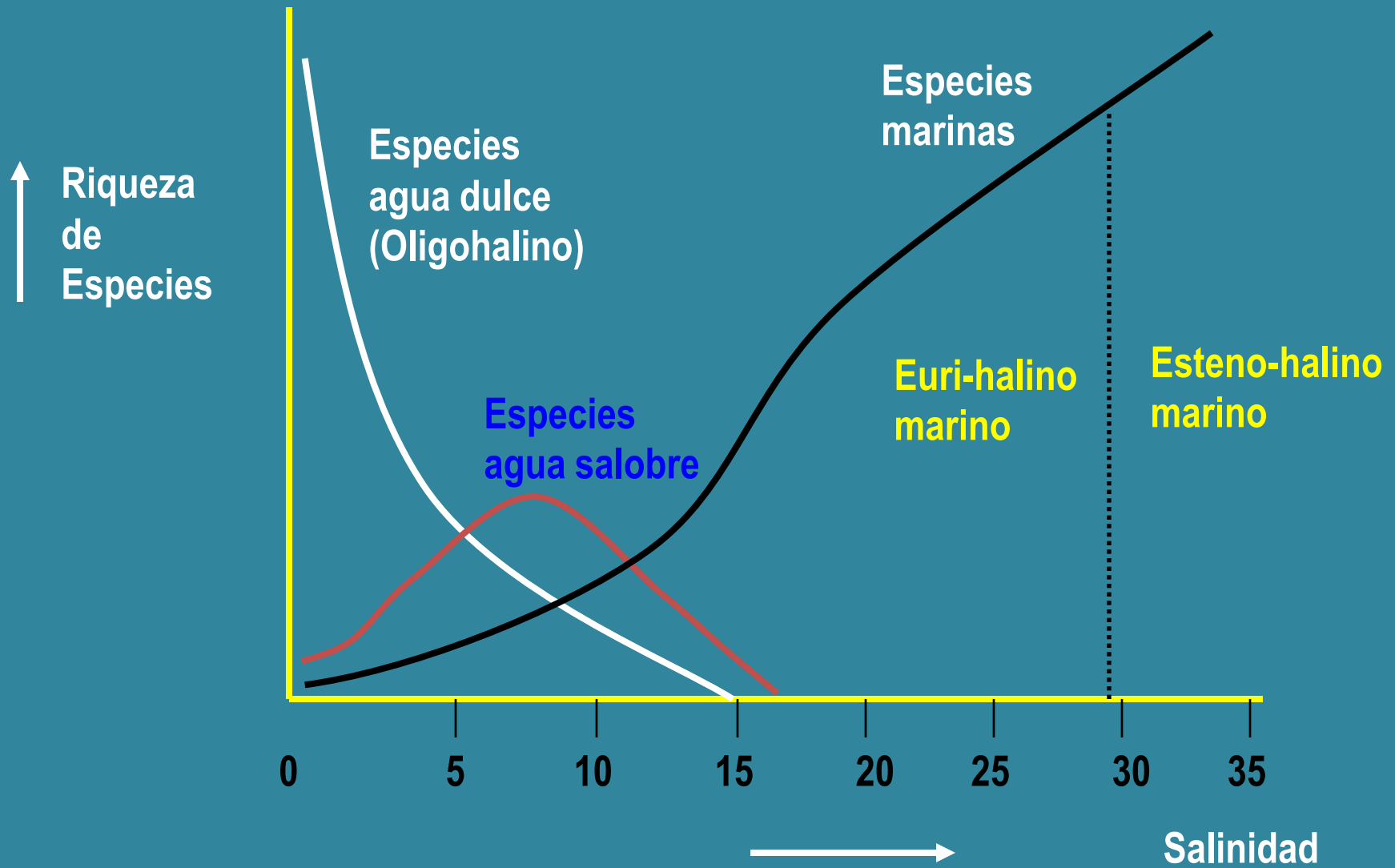


Río de la Plata y
Zona marino-
Costera Adyacente



Importancia

- Factor importante en organismos especialmente en los sistemas estuarinos que presentan cuña salina o estratificación halina.
- Afecta el control de la gravedad específica (larvas) y los cambios relacionados con la presión osmótica (osmoreguladores: regulan fluidos extracelulares)
- Adaptaciones de los organismos en zonas costeras:
 - protección externa contra el agua circundante (cuerpo impermeable y zonas permeables como órganos excretores ej: Crustáceos)
 - cierre por estructuras (ej: balvas en los mejillones por un determinado lapso)
 - protección de las membranas celulares
 - mecanismos excretores que eliminen exceso interno de agua

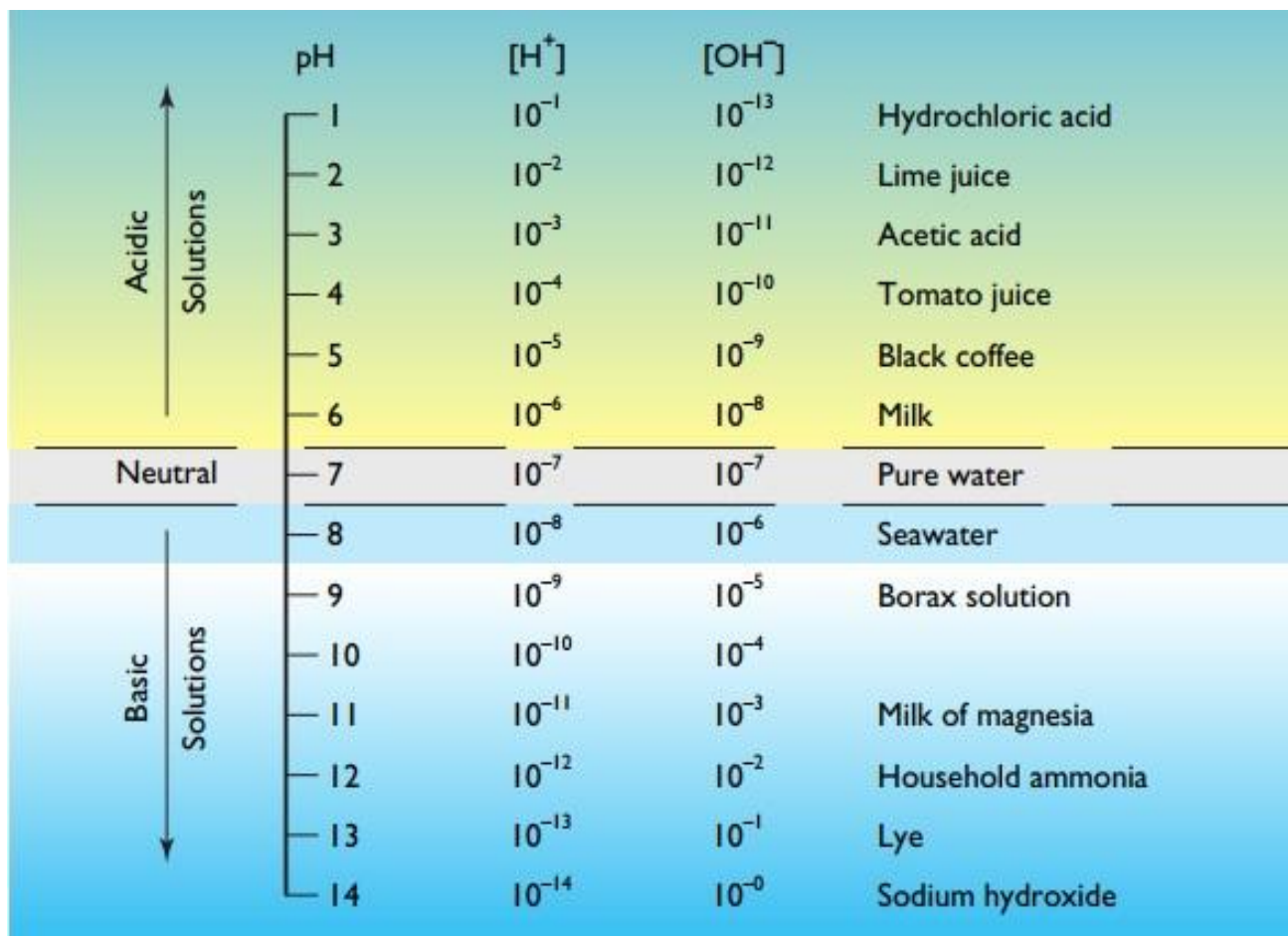


2.3.3.- pH

- pH= Relación entre la concentración de iones hidrógeno (H^+) y oxhidrilos (OH^-) que les confiere las características básicas o ácidas a una solución.

$$pH = -\log [H^+]$$

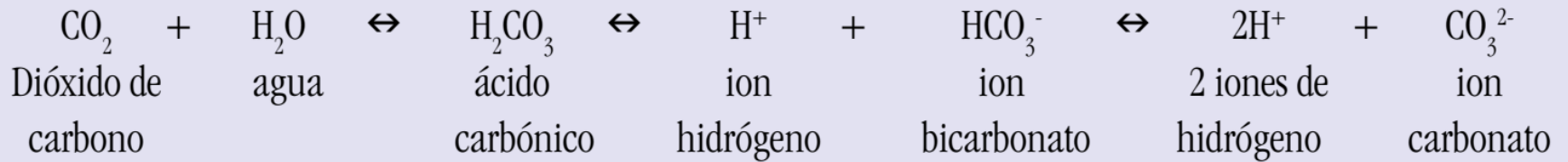
- Agua oceánica presenta un $pH = 7.5-8.4$ (ligeramente básico)



- Varía en función de la temperatura, Salinidad, profundidad o Presión
 - Aumenta T, tiende a la acidez
 - Aumento salinidad , tiende a básico, menor solubilidad CO_2 -
 - Aumento Presión o profundidad , tiende a acidez, aumenta sol CO_2 -
- y por actividades biológicas de los organismos (fotosíntesis, respiración).

¿Porqué en el océano, el pH es mayormente estable (7.5-8.4)?
¿Quién regula este pH?

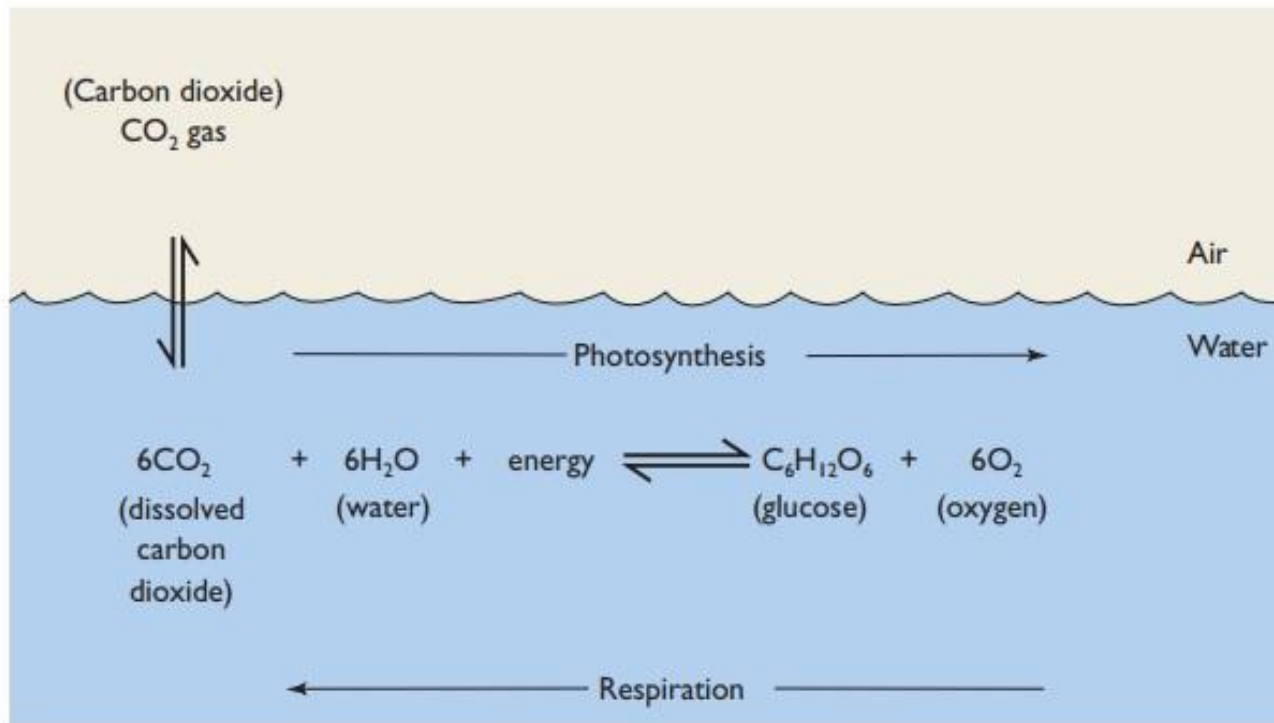
La ecuación del sistema de tampón de carbonato



Procesos biológicos asociados a cambios de pH

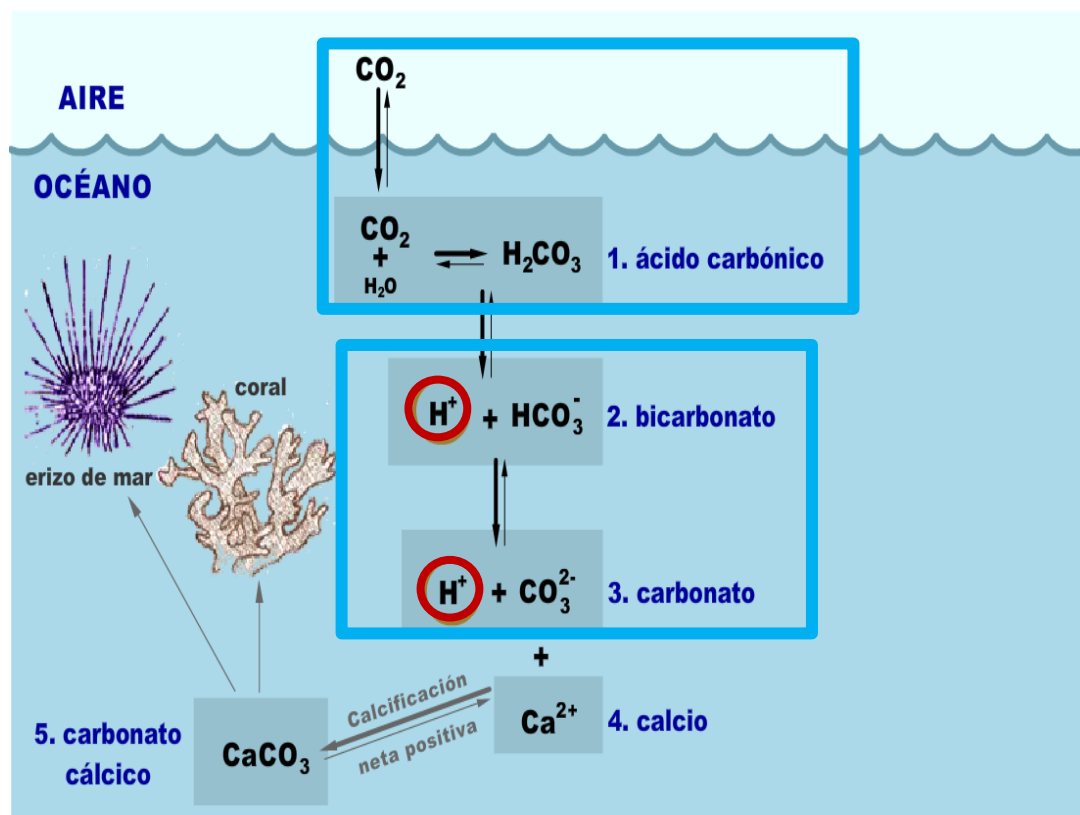
El sistema de CO_2 también está involucrado en procesos biológicos, en particular la fotosíntesis, que elimina el CO_2 disuelto del agua, y la respiración, que libera CO_2 .

Por lo tanto, el ciclo de carbonato de CO_2 influye y está influenciado por los procesos químicos y de la vida.



(b) PHOTOSYNTHESIS AND RESPIRATION

- Procesos biológicos asociados al cambio de pH
- Acidificación oceánica

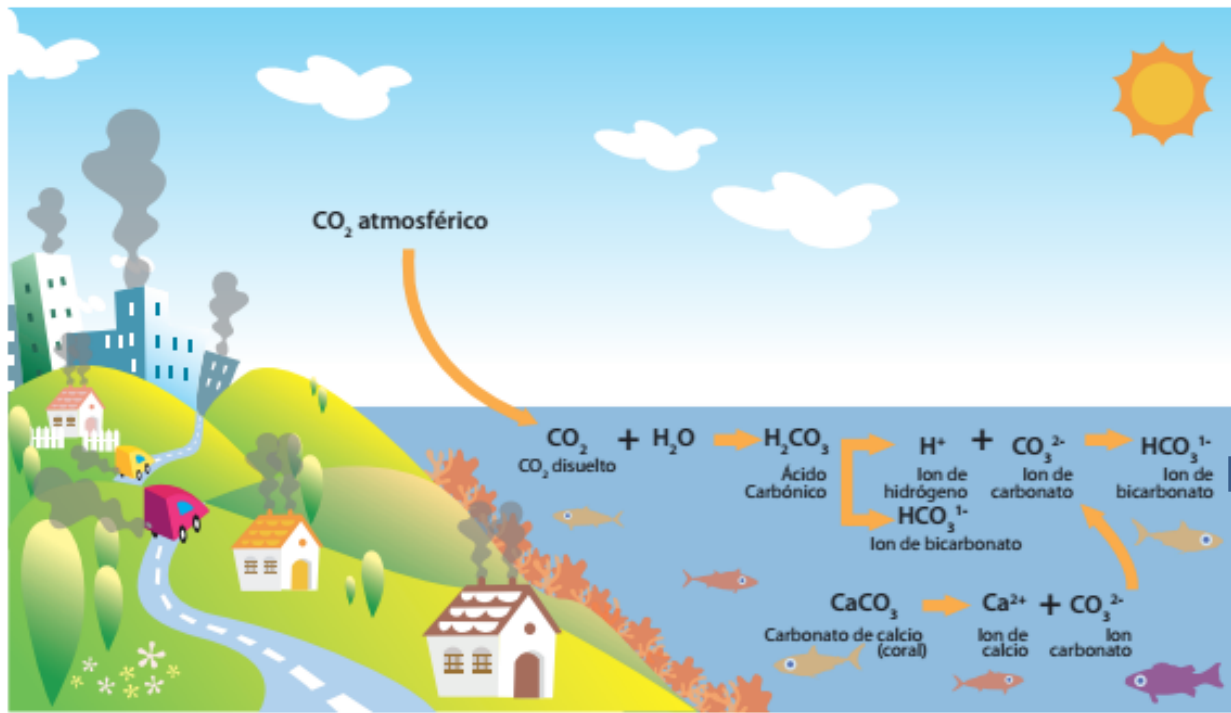
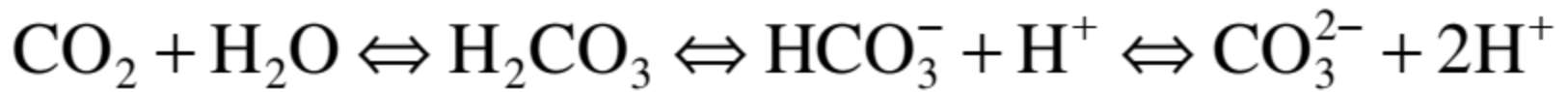


El exceso de CO_2 conlleva un descenso del pH \rightarrow mayores niveles de bicarbonato y menores niveles de carbonato (CO_3^{2-})

- Procesos biológicos asociados al cambio de pH
- Acidificación oceánica



- Los niveles de Ca se mantienen estables pero con menos carbonato disponible para los organismos que forman conchas con este compuesto
- Esto puede tener como consecuencia esqueletos más débiles y un crecimiento más lento



El CO_2 absorbido por la atmósfera reacciona con el agua del mar formando ácido carbónico. Este ácido libera un ión bicarbonato y un ión hidrógeno. El ión hidrógeno se une a los iones carbonato libres en el agua, formando otro ión bicarbonato. En caso contrario (sin la presencia en exceso de los iones de hidrógeno), los iones carbonato libres estarían disponibles para que los animales marinos hicieran conchas y esqueletos de carbonato cálcico.

> H^+ , acidifica el océano
(disminuye pH)
< iones Carbonato libres

Reducción de CaCO_3 disponible
para estructuras calcáreas
(corales, moluscos, estrellas,
pterópodos, foraminíferos)



Estrella suave (*Ophidiaster ophidianus*)



Langosta pintada (*Panulirus guttatus*)



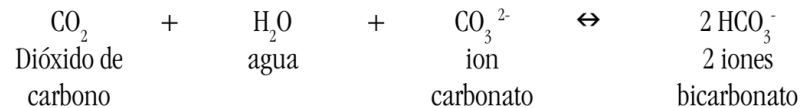
Ostra y perla

El sistema del tampón de carbonato

El pH es una medida de acidez. La acidez es la concentración de iones de hidrógeno. El aumento de iones de hidrógeno causa mayor acidez. Un pH 7 es considerado neutral; un pH por debajo de 7 es ácido; un pH superior a 7 es básico. Los químicos disueltos hacen que el agua de mar actúe como un tampón de pH; es decir, el agua de mar tiende a resistir cambios en el pH. Este Sistema tampón de carbonato se describe con la siguiente ecuación:

Esta ecuación muestra que el dióxido de carbono se disuelve en agua de mar y forma ácido carbónico, un ácido débil. La mayor parte del ácido carbónico se separa normalmente y forma iones de hidrógeno, iones de bicarbonato, e iones de carbonato. El ácido carbónico, los iones de bicarbonato, y los iones de carbonato están todos presentes normalmente en el agua marina, aunque no en las mismas concentraciones (aproximadamente el 87% del carbono inorgánico es bicarbonato, alrededor del 12% es carbonato, y el ácido carbónico y el dióxido de carbono combinados son alrededor del 1%). Cuando estos químicos se encuentran en dosis equilibradas, el pH del agua de mar es de más o menos 8.1 -8.3 (ligeramente básico). El aumento del dióxido de carbono disuelto produce un aumento en los iones de hidrógeno y un descenso del pH del océano. Pero el cambio del pH en el agua de mar es menor que si la misma cantidad de dióxido de carbono se disolviera en agua dulce porque el sistema de amortiguación del carbonato en agua de mar elimina algunos de los iones de hidrógeno agregados en la solución.

Además de las reacciones descritas en la ecuación del sistema tampón de carbonato, también ocurren otras reacciones entre el dióxido de carbono, el ácido carbónico, los iones bicarbonato y los iones carbonato. Una de estas otras reacciones ocurre entre el dióxido de carbono, el agua, y los iones carbonato:



Por lo tanto, la adición de dióxido de carbono al sistema marino puede también causar una disminución en los iones carbonato; y los iones carbonato son esenciales para el proceso de calcificación a través del cual muchos organismos producen conchas y otras estructuras esqueléticas.

The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems

Ove Hoegh-Guldberg^{1*} and John F. Bruno^{1,2}

➤ Océanos:
Absorben CO₂
(disminución del pH):
acidificación (aumento H⁺)
Disminución CO₃²⁻

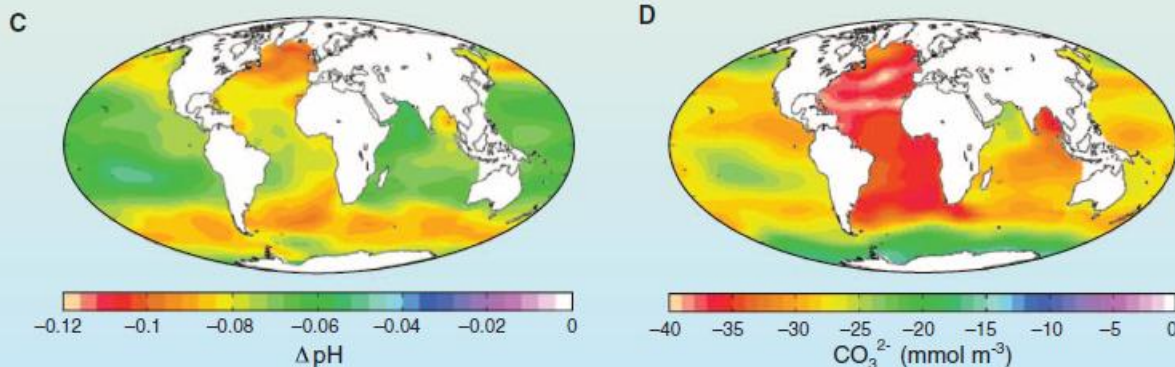


Fig. 1. Recent changes in ocean temperature, acidity, and carbonate ion concentration. **(A)** Surface temperature anomaly for January 2010 relative to the mean for 1951–1980. **(B)** The same data presented in **(A)** as a function of latitude. **(C)** Estimated change in annual mean sea surface pH between the pre-industrial period (1700s) and the present day (1990s). **(D)** Estimated change in annual mean sea surface carbonate ion concentration between the pre-industrial period (1700s) and the present day (1990s). [Credits: **(A)** and **(B)** NASA Goddard Institute for Space Studies; **(C)** and **(D)** Global Ocean Data Analysis Project (57)]

2.3.3.- Turbidez/ Penetración de luz

LUZ

- La radiación solar provee la energía necesaria para el proceso de fotosíntesis.
- La eficiencia del proceso de conversión de energía radiante a energía atrapada en enlaces químicos mediante fotosíntesis es de 1%.
- El grado de penetración de la luz en agua está determinado por el tipo y cantidad de materia suspendida y materia disuelta en el agua.

TURBIDEZ

- La turbidez es una propiedad óptica del agua que se deriva de la dispersión y absorción de luz causada por la materia particulada suspendida.
- La transparencia del agua disminuye cuanto mayor es la turbidez.

Turbidez

- **MATERIALES SUSPENDIDOS**

- abióticos, (arcilla, lodo (aluvión), fragmentos finos de materia orgánica e inorgánica)
- biótico (plancton ,polen, derivados vegetal).

- Turbidez Orgánica e Inorgánica





Turbidez

Transparencia

¿Penetración de luz=Transparencia=Turbidez?



Importancia

- ZONA EUFÓTICA → La zona eufótica se define como la capa de agua hasta una profundidad donde se registra el 1% de la intensidad de la luz en superficie. (Puede llegar hasta los 100-150 m en zonas oceánicas; zonas costeras: cm hasta metros)
- ZONA AFÓTICA: por debajo de la zona eufótica.
- La importancia de esta profundidad es que equivale aproximadamente al Punto de Compensación, donde la producción primaria se iguala con la respiración. ($P=R$)
- Identificar las zonas capaces de sostener actividad fotosintética.
- Los ríos tienden a suministrar agua fangosa (turbia) a la costa. Esta turbidez del agua reduce la cantidad de luz solar que puede penetrar la columna de agua y esto deprime la productividad primaria, incluso si los nutrientes disueltos son abundantes.
- La turbidez puede reflejar el estado trófico del sistema (alta productividad) o contaminación



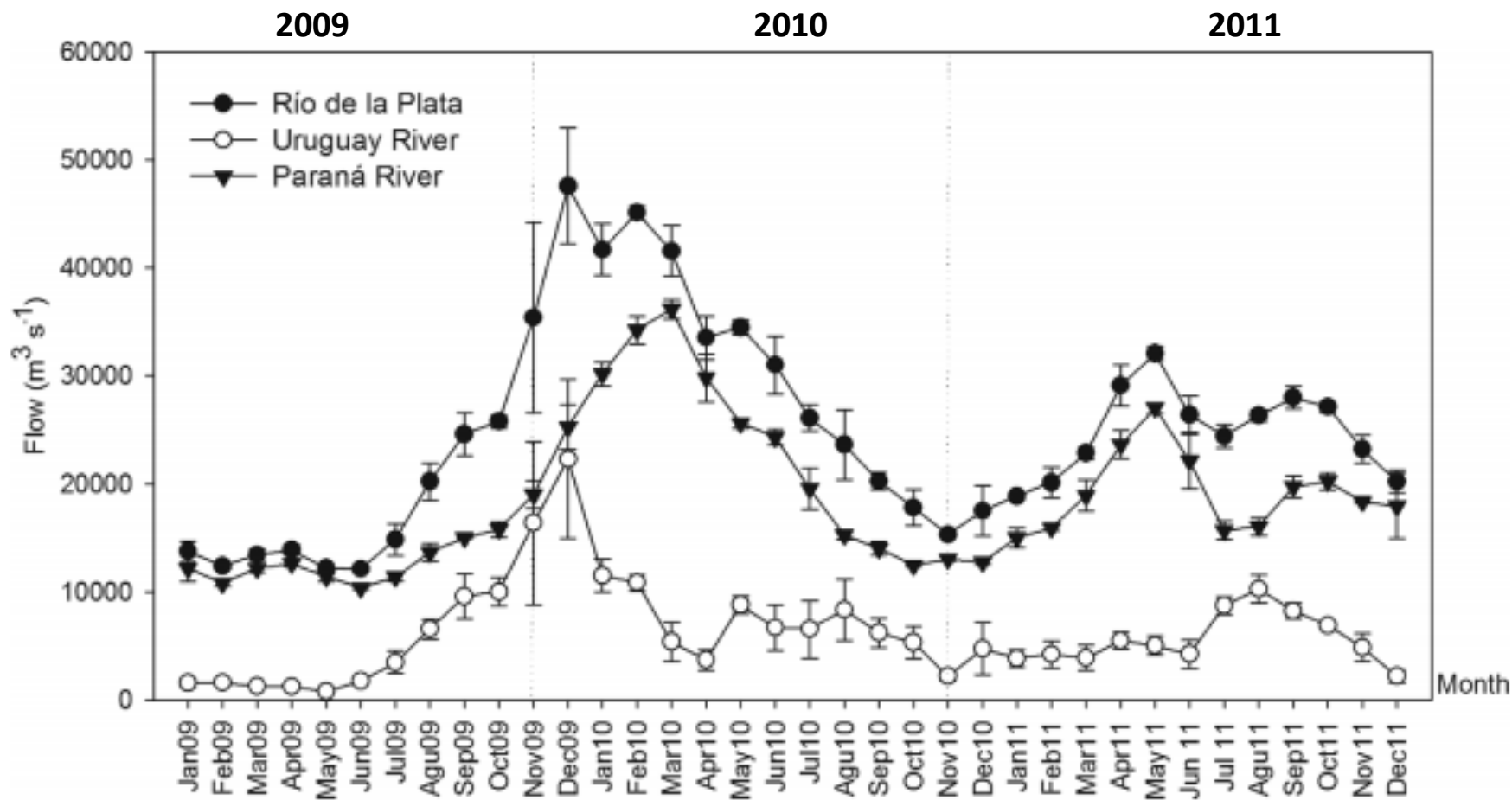


Figure 6. Monthly average flow (\pm SD) ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) of RdLP, Uruguay and Parana rivers between 2009 and 2011.

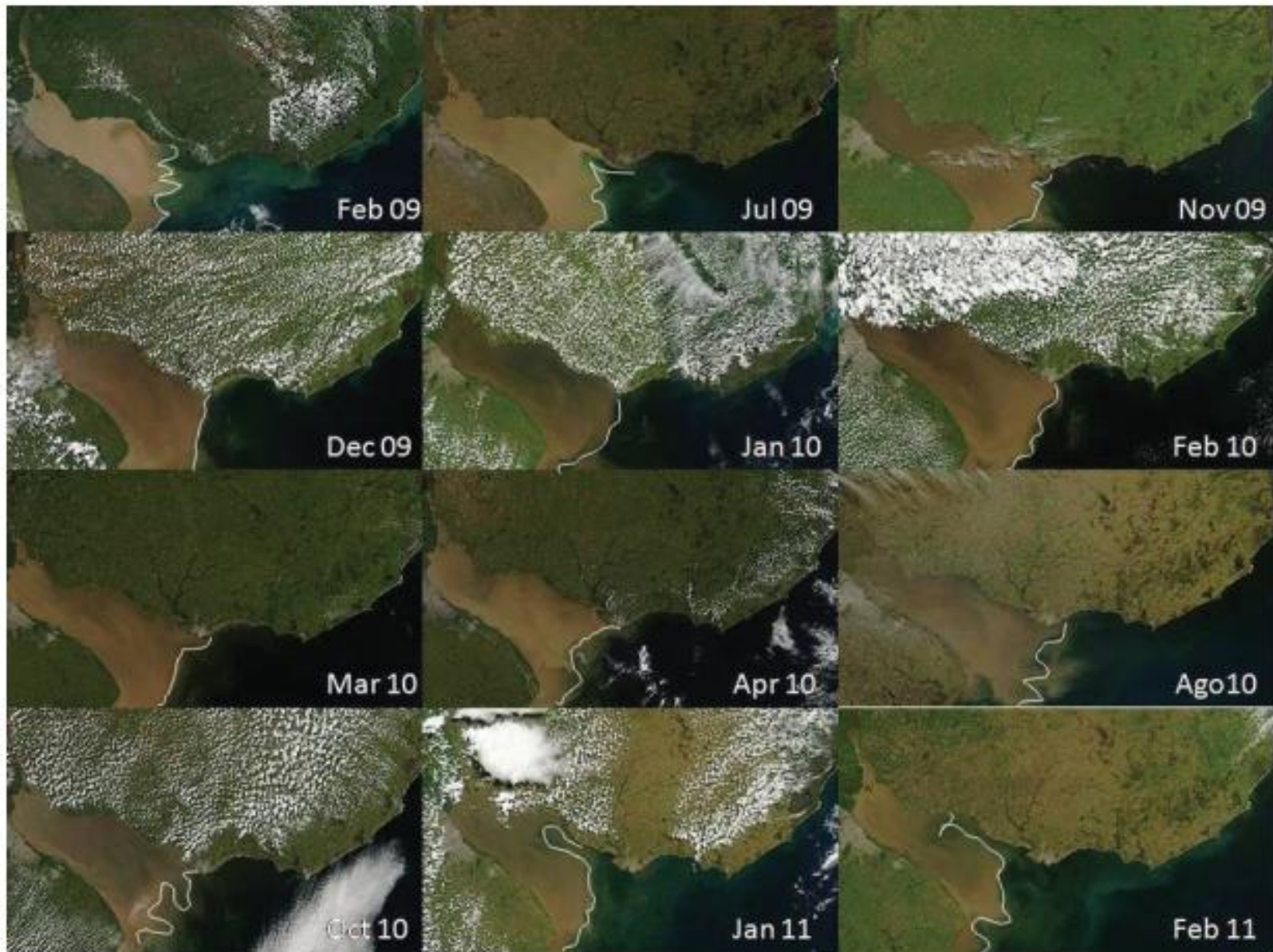


Figure 9. Turbidity front position (white line) during the study period. Images MODIS (AERONET-CEILAP-BA-Subset-Aqua-1 km-true-color). From: http://lance.modaps.eosdis.nasa.gov/imagery/subsets/?subset=AERONET_CEILAP-BA.terra.1km (accessed in July 2016).

2.3.5.- Gases disueltos (Oxígeno, Dióxido de Carbono)

Composición de gases disueltos en atmósfera y océano

gas molecule	% in atmosphere
Nitrogen N ₂	78%
Oxygen O ₂	21%
Carbondioxide CO ₂	0.03%
Argon	1%

One kg of fresh water contains 55.6 mol H₂O

* also reported as 80 mg/kg

En el **aire**, una de cada cinco moléculas es **Oxígeno** y existen cerca de una molécula de **CO₂** en 3000 de aire.

En el **agua** de mar existen cerca de **cuatro** moléculas de **Oxígeno** en cada mil millones de moléculas de agua, mientras que para el **CO₂** existen 4 moléculas cada 100 millones de moléculas de agua de mar.

Más común el **CO₂** en agua marina que el **O₂**.

Importancia del **CO₂** en la atmósfera y en la interfase océano atmósfera?

Los gases disueltos en el océano se encuentra en equilibrio con la atmósfera.

Su disponibilidad en el océano dependen de la **solubilidad** del gas, relacionada con la **temperatura, salinidad y presión** así como de los **procesos físicos** (mezcla) o **biológicos** que ocurren en la columna de agua. La predominancia de uno u otro proceso para su disponibilidad, dependerá del tipo de gas considerado.

Gases conservativos y no conservativos

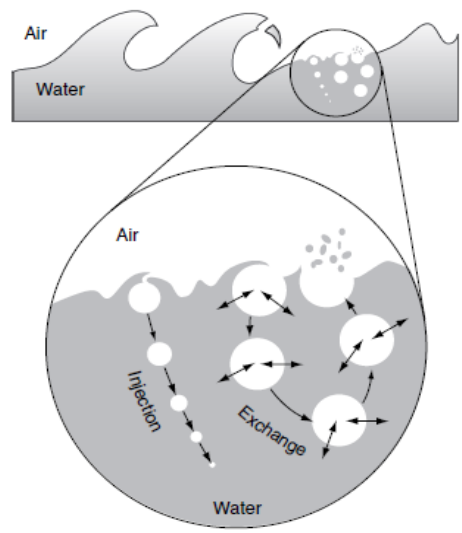
Gases conservativos (Nitrógeno, Argón), factores modifican sus concentraciones son **principalmente físicos**.

En los gases no conservativos (Oxígeno y CO_2) los procesos **biológicos** (fotosíntesis, respiración, consumo bacteriano) son los responsables de modular sus concentraciones.

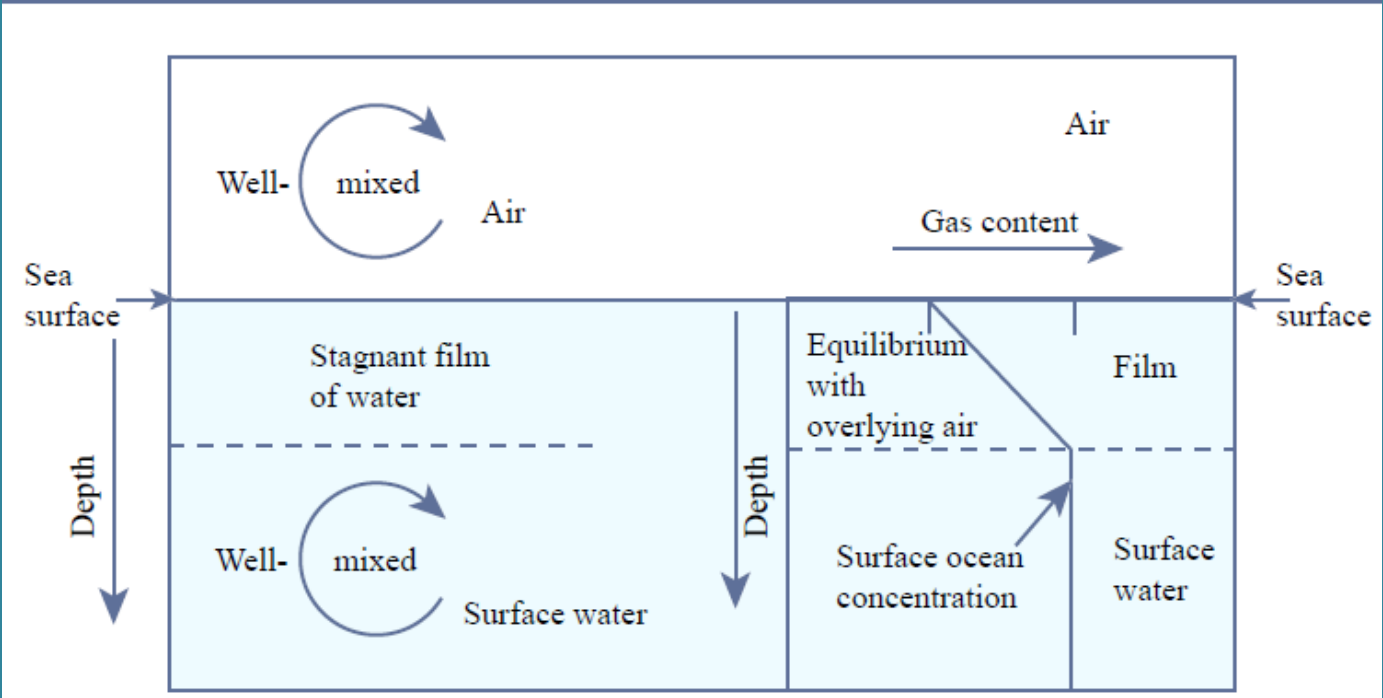
Oxígeno , Oxígeno disuelto (OD)

Difusión molecular aire-océano (procesos que aceleran)

Figure 10.10. A schematic diagram illustrating two mechanisms of bubble-induced gas exchange. Air injection (total trapping) indicated by the empirical constant V_{inj} is indicated by smaller bubbles that collapse totally as they are subducted into the water by a wave. Exchange (partial trapping) indicated by the empirical constant V_{ex} is for larger bubbles that are submerged by waves and exchange their contents partly with the surrounding water before they resurface at the interface.



Mezcla (procesos que condicionan)



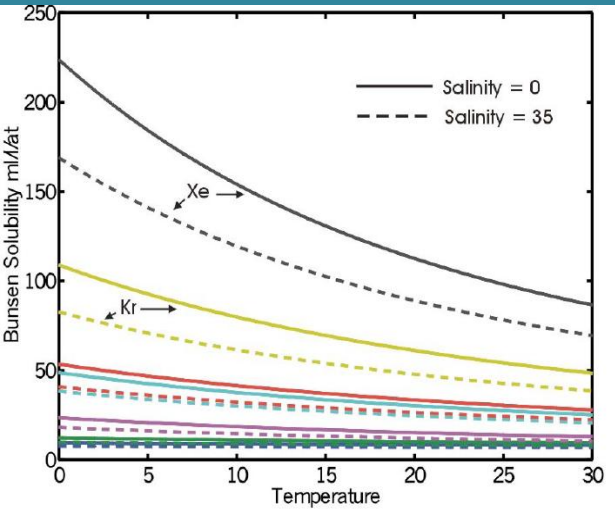
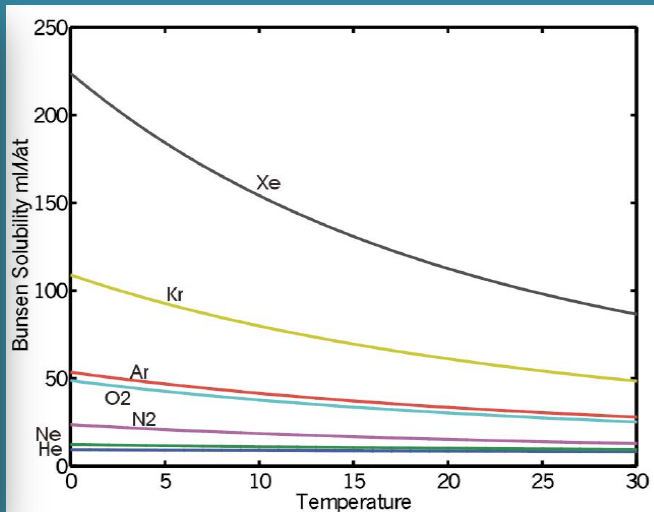
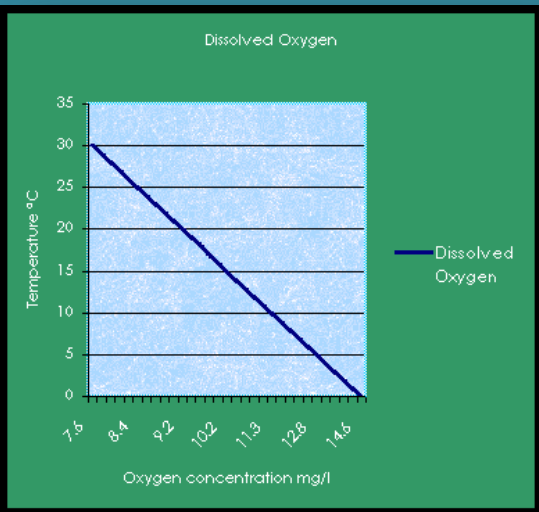
Relaciones inversas:

Temperatura: menor T, mayor solubilidad
(disminuye-incrementa)

Salinidad: menor S, mayor solubilidad
(disminuye-incrementa)

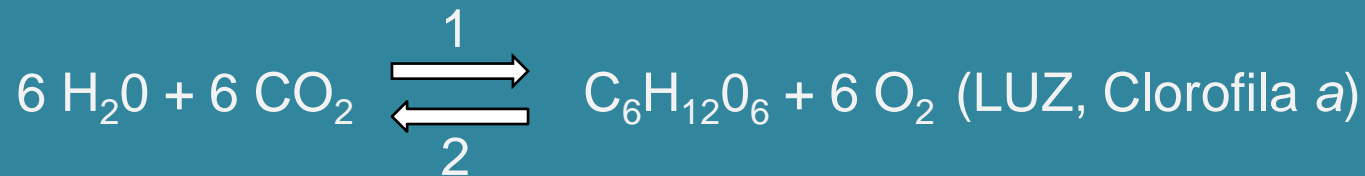
Relación directa:

Presión: a mayor P (mayor z), mayor solubilidad
(incrementa-incrementa)



Fotosíntesis- Respiración

1).- Fotosíntesis: proceso que realizan microalgas plantas. A partir de CO₂ y en presencia de agua, clorofila y energía solar. Producen O₂ y materia orgánica (carbohidratos). Ocurre en la zona eufótica. **PRODUCCIÓN.**



2).- Respiración:

Plantas y Animales. Oxidan carbohidratos para generar energía. Ocurre en toda la columna de agua. **CONSUMO.**



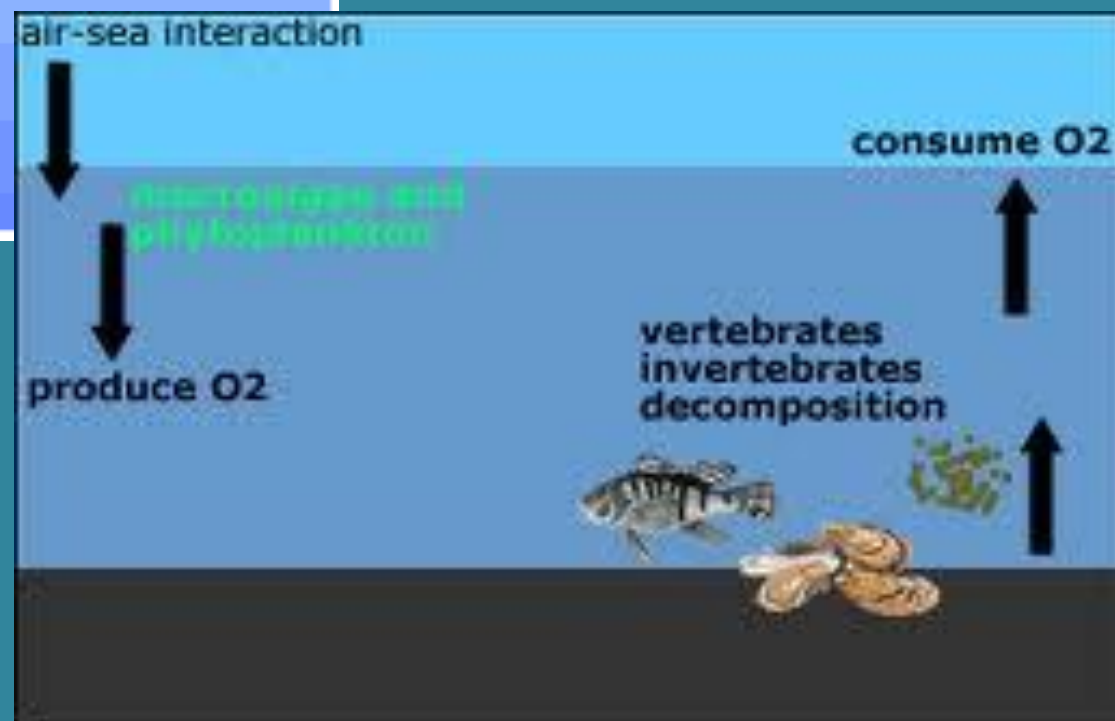
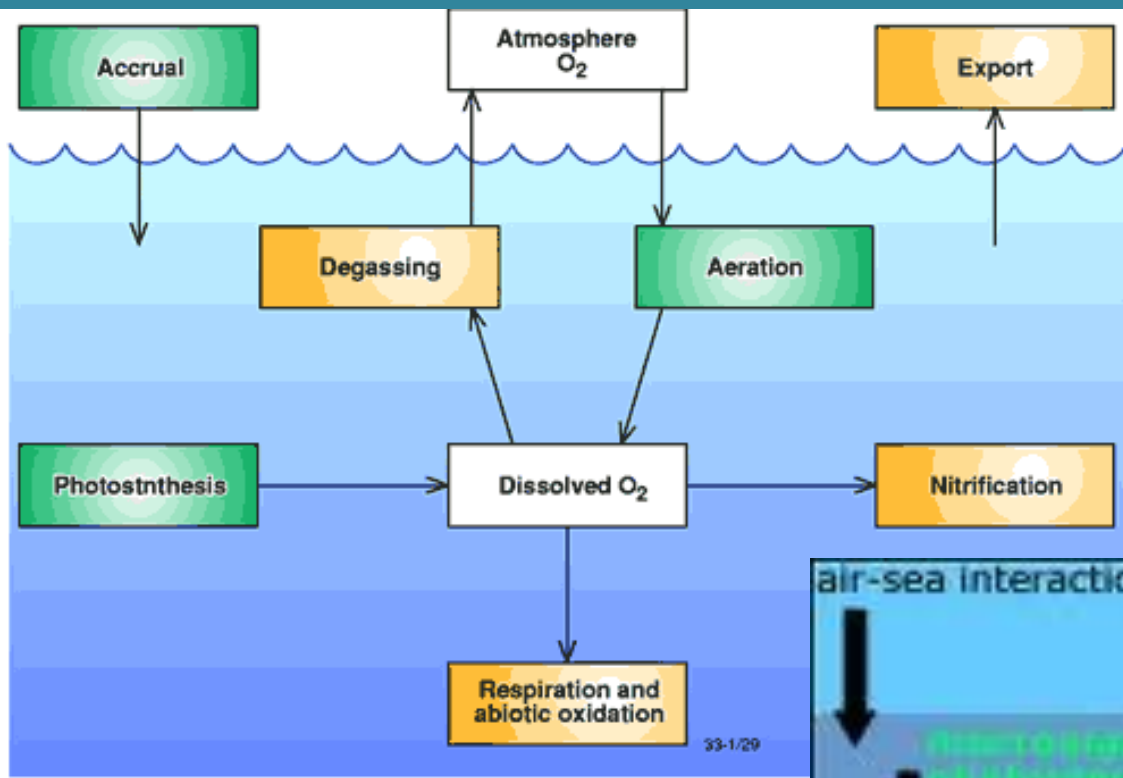
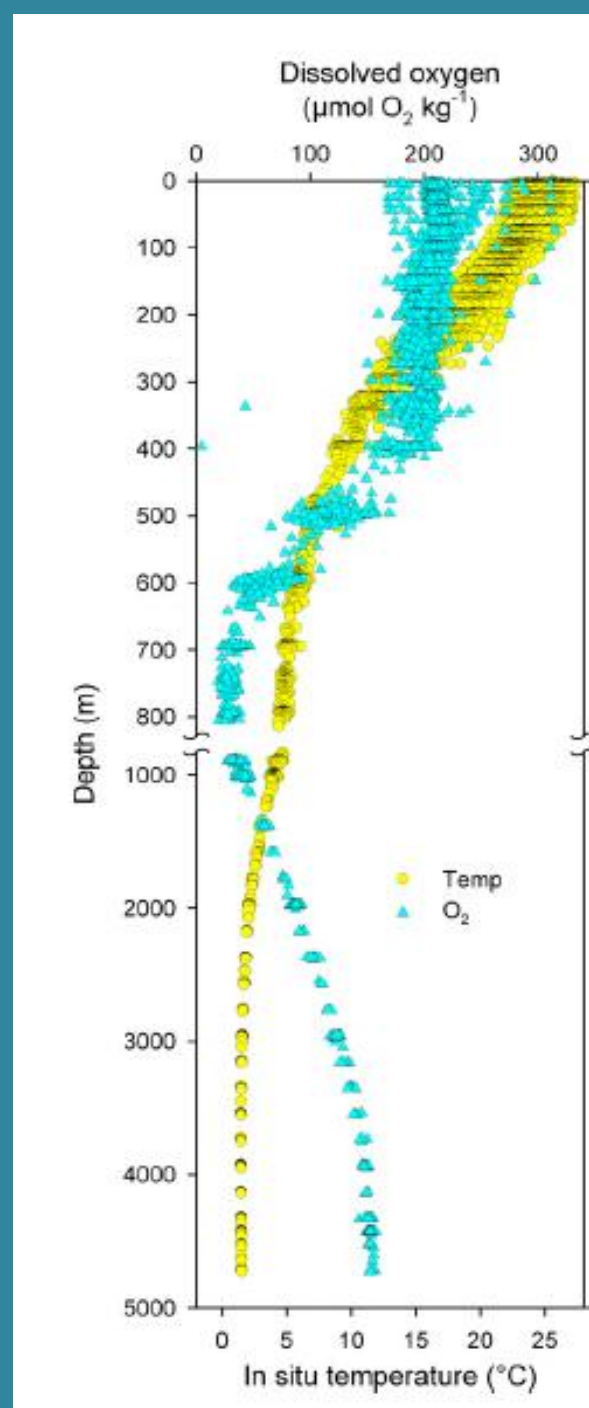


Figure 1. Dissolved oxygen enters the system through air-sea interaction and photosynthesis. Dissolved oxygen is consumed by vertebrates and invertebrates.

Factores	Efectos
Olas y Turbulencia	Incrementa el intercambio de gases del agua de mar con la atmósfera
Diferencia en la concentración de gases	Difunde gases a través de la interfase aire-agua desde zonas de elevadas a bajas concentraciones, hasta lograr el equilibrio químico.
Temperatura	Disminución T, incrementa solubilidad gases
Salinidad	Incremento S, decrece solubilidad gases
Presión	Incremento P, incrementa solubilidad gases
Fotosíntesis	Incrementa concentración O ₂
	Decrece concentración CO ₂
Respiración	Incrementa concentración CO ₂
	Decrece concentración O ₂
Descomposición	Incrementa concentración CO ₂
	Decrece concentración O ₂
pH	Controla las concentraciones relativas de las especies de CO ₂ en el agua (H ₂ CO ₃ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻)

Variación vertical oxígeno Océano Pacífico

?????



Fuentes Oxígeno:

Producción en la zona eufótica (200 m)

Intercambio gaseoso océano-atmósfera

Consumo:

por debajo de la zona eufótica

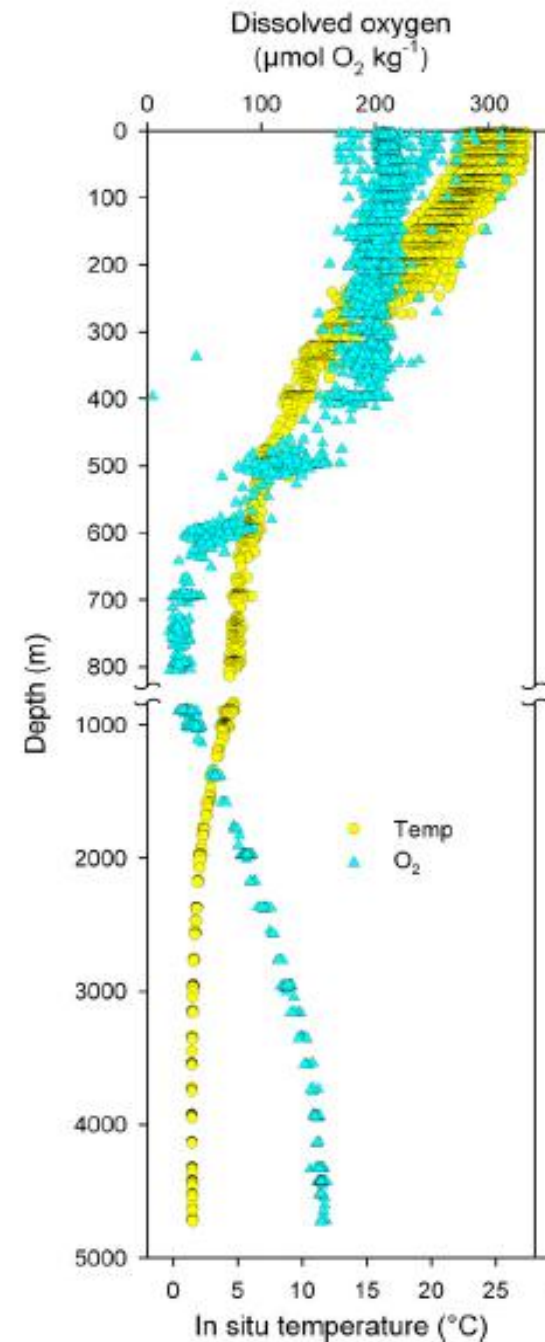
Respiración animal, consumo bacteriano de la materia orgánica proveniente de superficie (principalmente en zonas profundas).

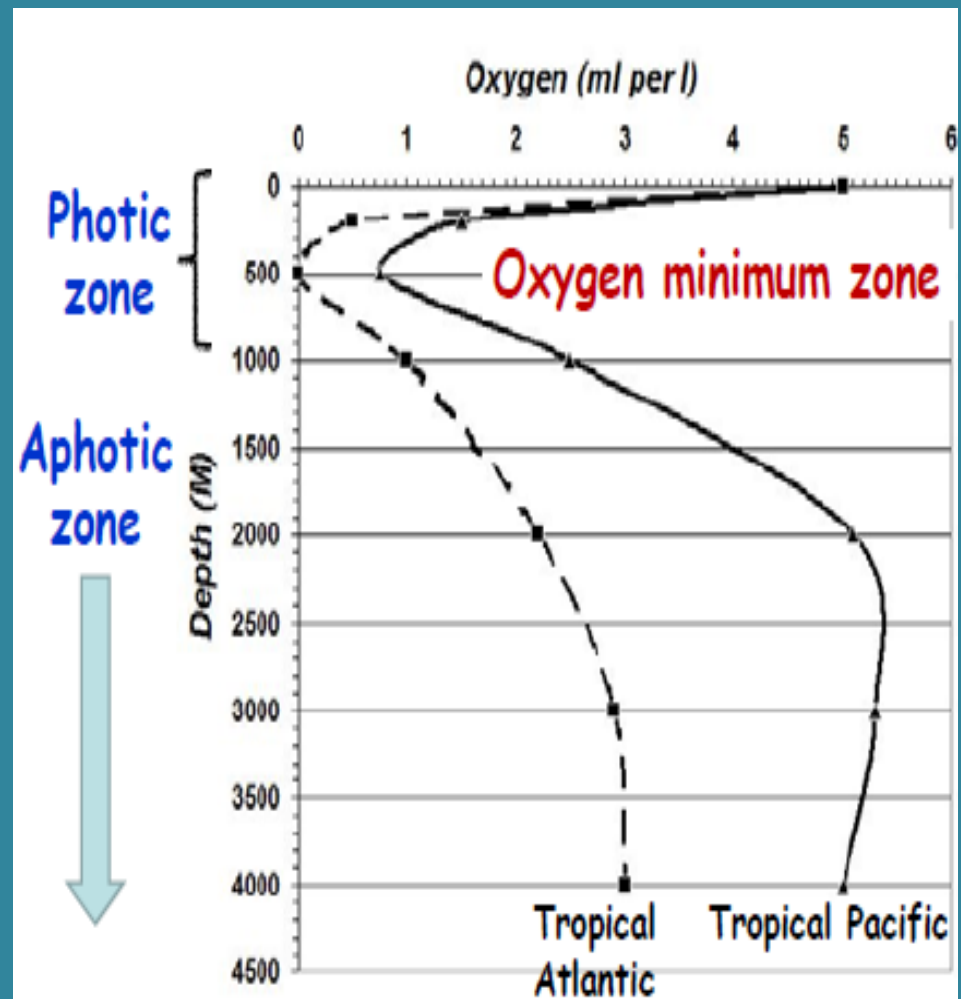
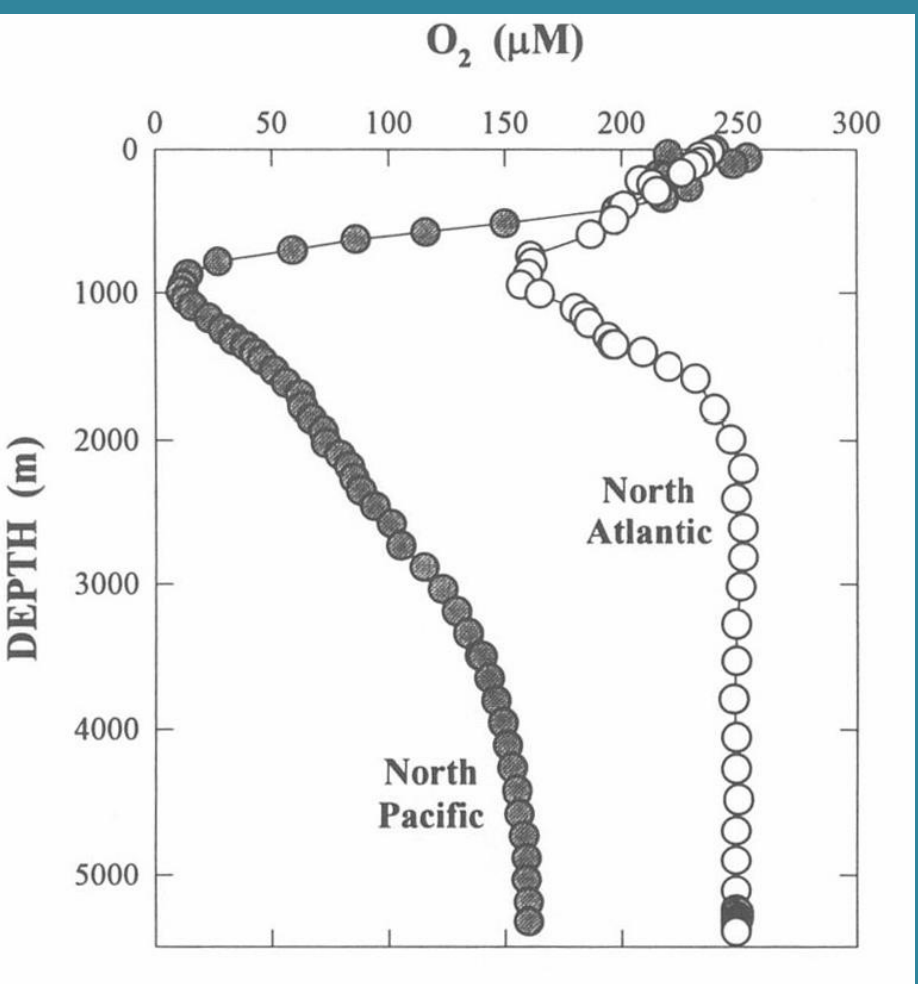
Mínimo de oxígeno ocurre por debajo de 200-1000 m y un posterior incremento hacia zonas profundas por disminución de la temperatura y presión

Valores esperados: mayores a 4 ml L^{-1} (6-8 y hasta 11).

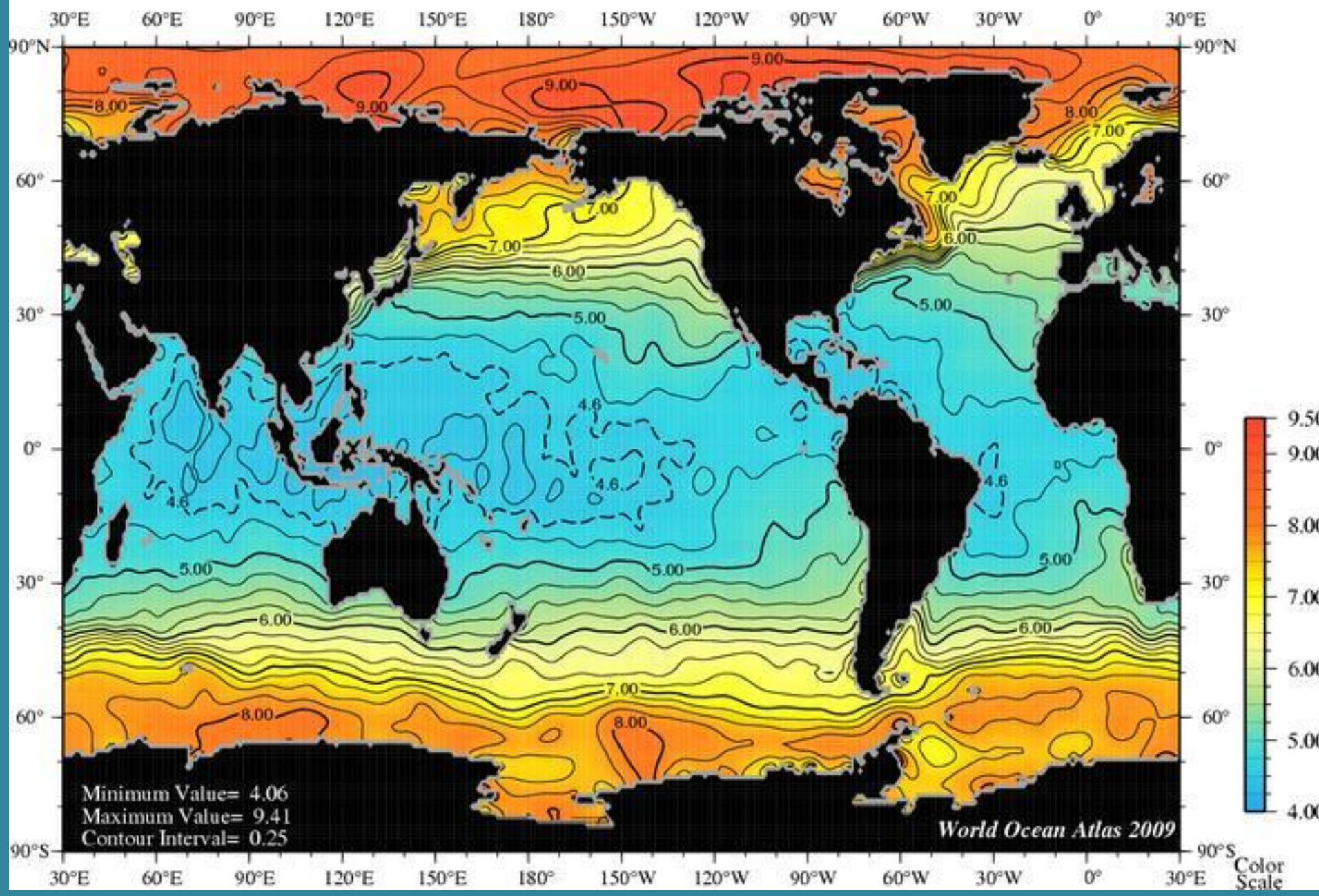
Valores anómalos: menores a 2,5 (hypoxia) o 0 (anoxia) mg L^{-1}

Disminuye en profundidad (consumo)



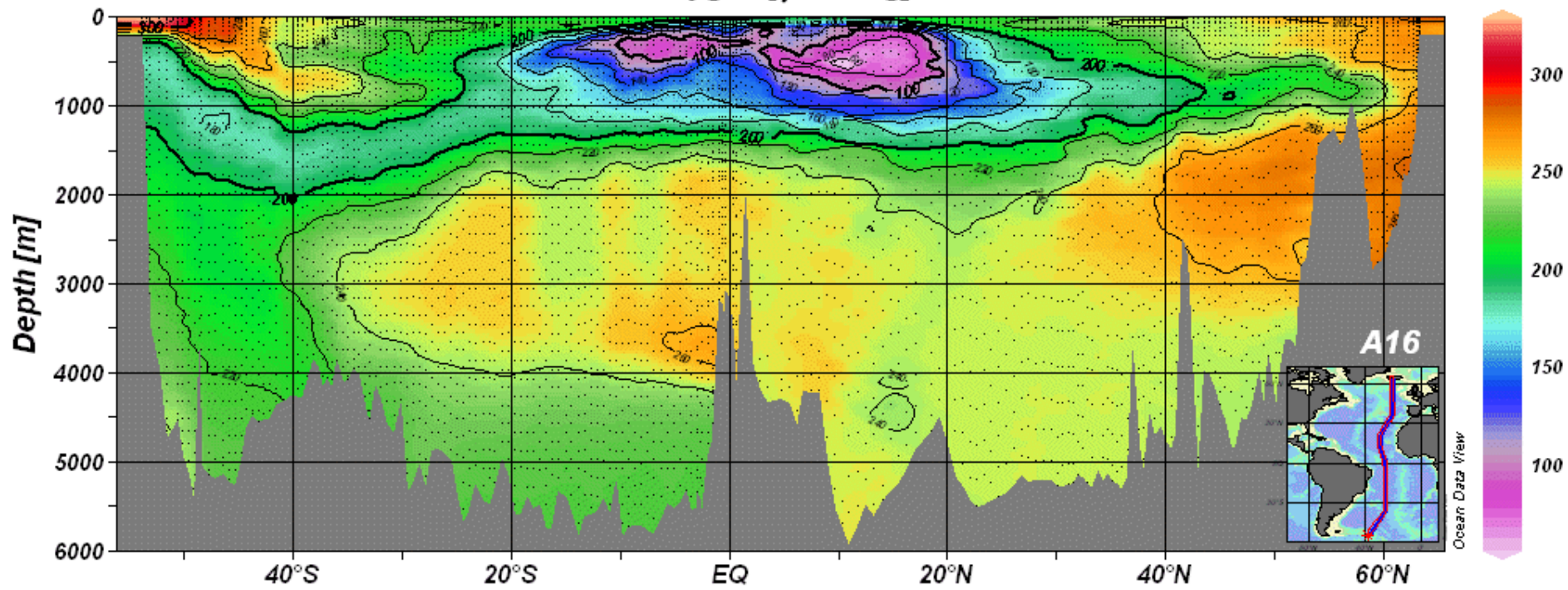


Annual oxygen [ml/l] at the surface.



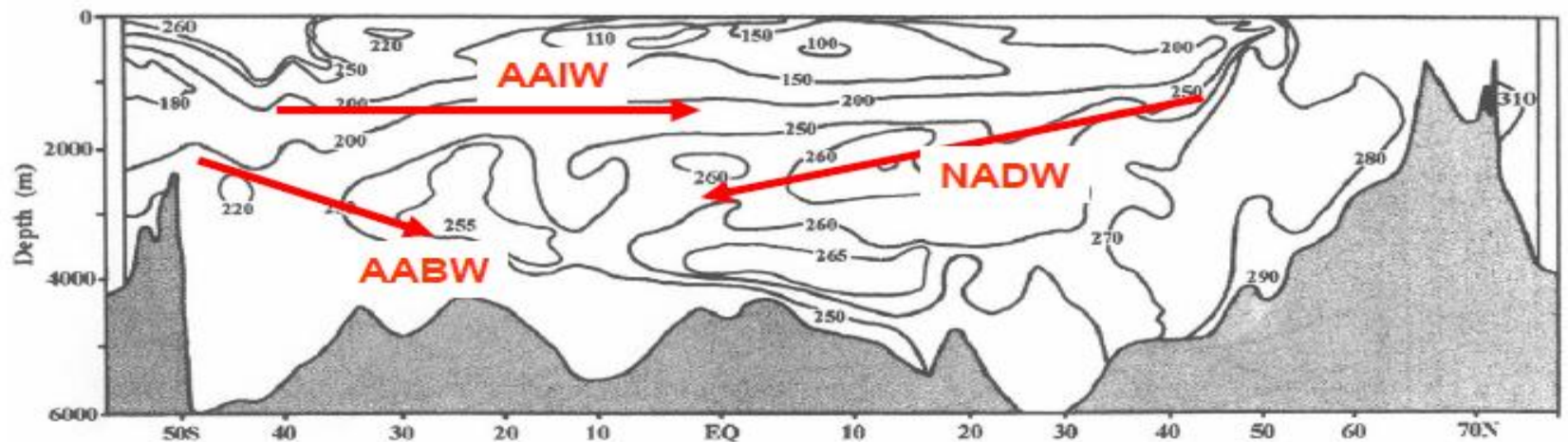
http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA09F/pr_woa09f.html

Oxygen [$\mu\text{mol/kg}$]



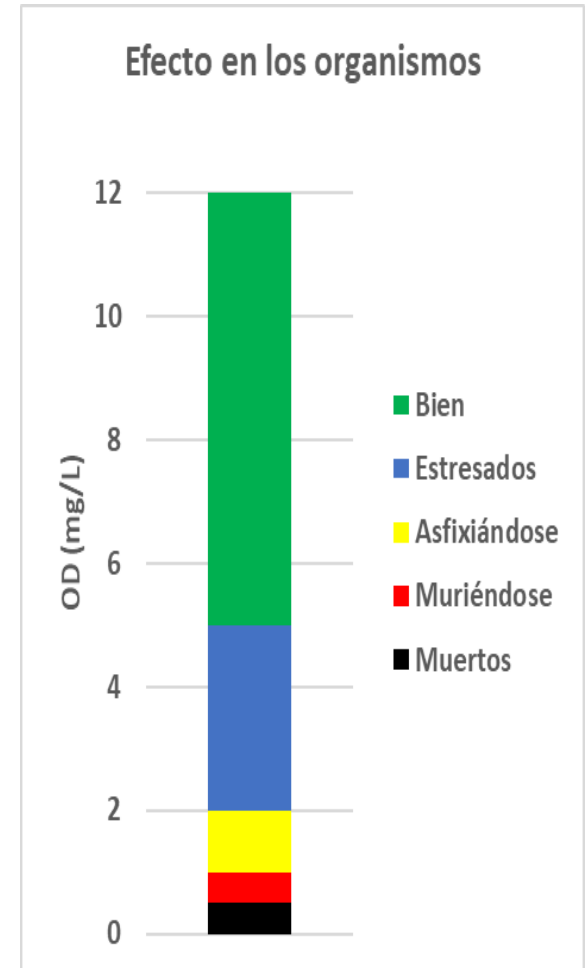
O₂ distribution in the Atlantic Ocean

Oxygen [μM]

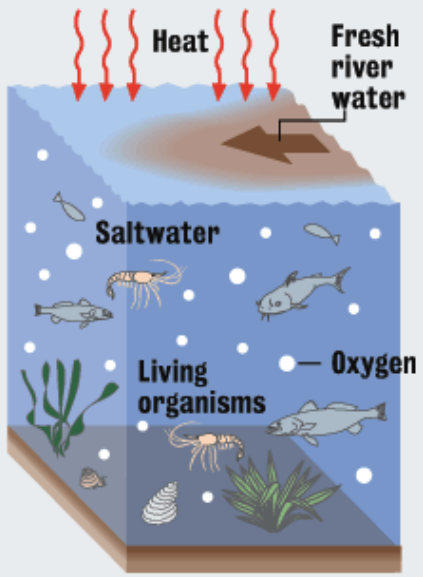


Oxígeno disuelto

OD (mg/L)	Condición	Consecuencias
0	Anoxia	Muerte masiva de organismos aerobios.
0 - 2	Hipoxia	Desaparición de organismos y especies sensibles
2 - 5	Estrés biológico	Estrés biológico
5 - 8	Aceptable	Concentraciones adecuadas para la vida de la mayoría de especies y otros organismos acuáticos
8 - 12	Buena	otros organismos acuáticos
> 12	Sobresaturada	Sistema en plena producción fotosintética

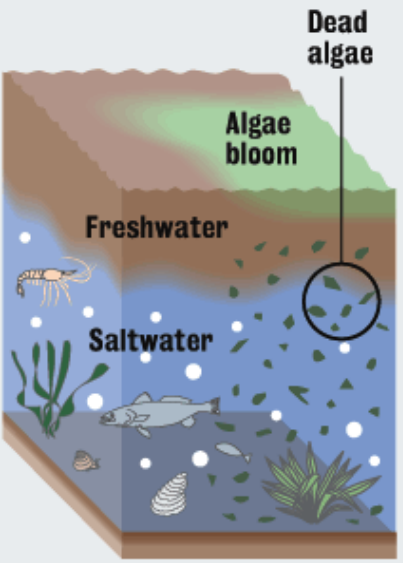


HOW THE DEAD ZONE FORMS

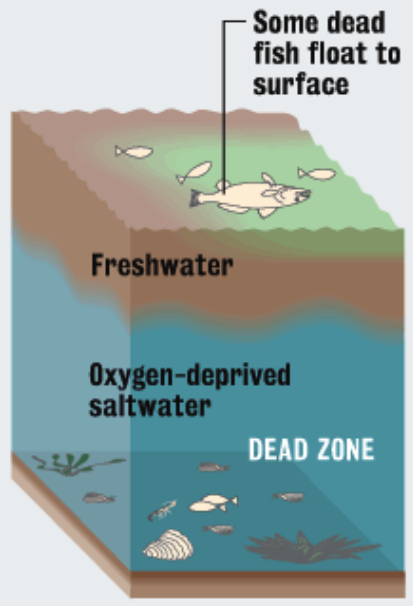


1 During the spring, sun-heated freshwater runoff from the Mississippi River creates a barrier layer in the Gulf, cutting off the saltier water below from contact with oxygen in the air.

Source: Staff research

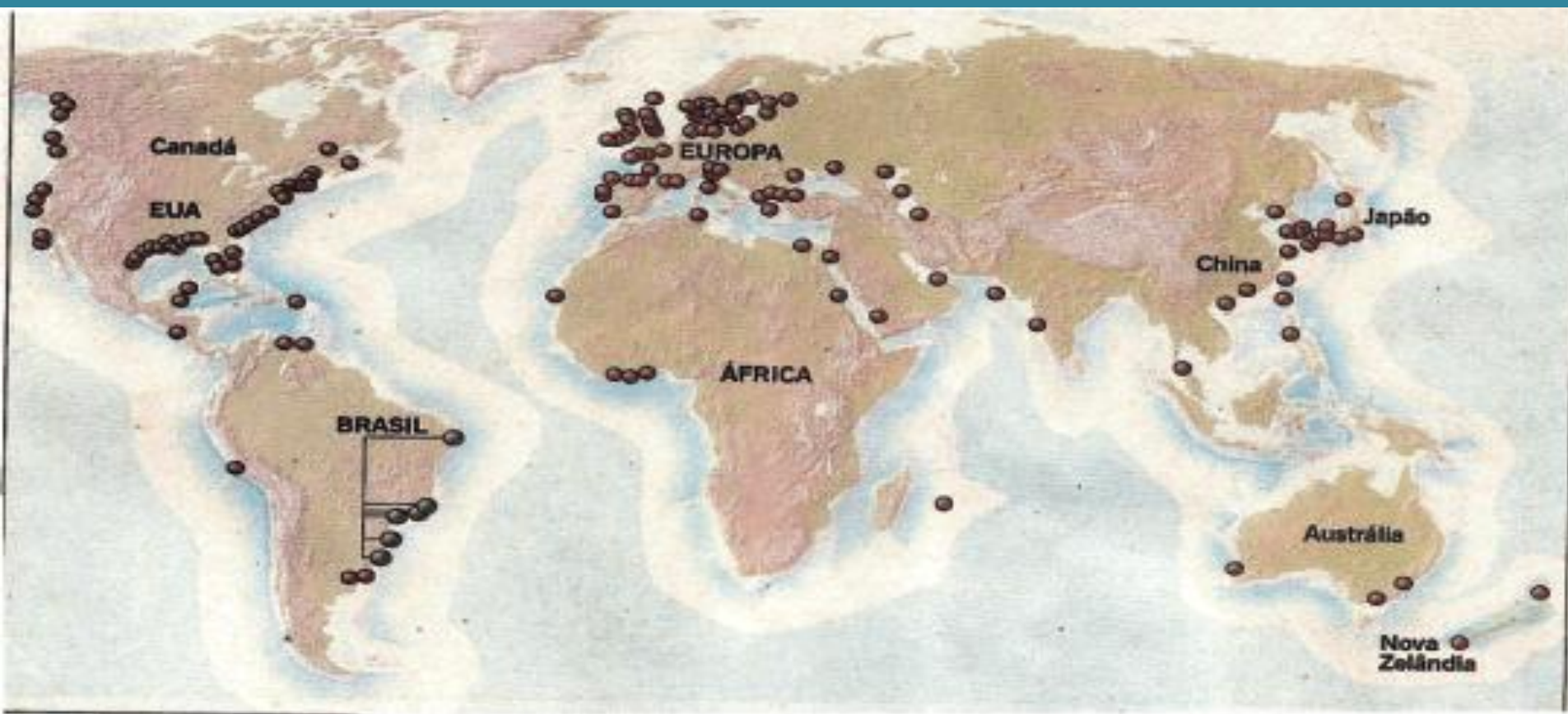


2 Nitrogen and phosphorus from fertilizer and sewage in the freshwater layer ignite huge algae blooms. When the algae die, they sink into the saltier water below and decompose, using up oxygen in the deeper water.

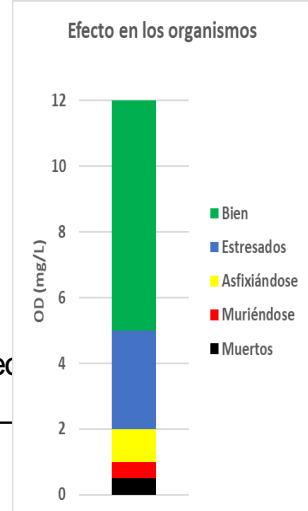
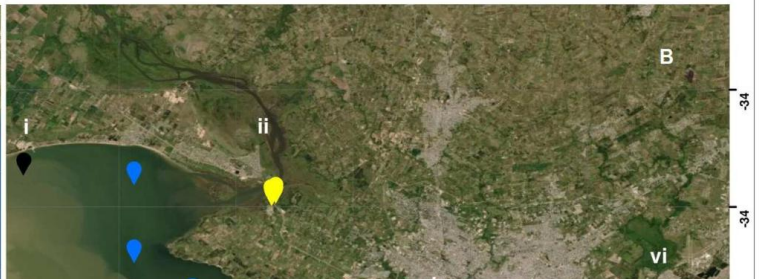


3 Starved of oxygen and cut off from resupply, the deeper water becomes a dead zone. Fish avoid the area or die in massive numbers. Tiny organisms that form the vital base of the Gulf food chain also die. Winter brings respite, but spring runoffs start the cycle anew.

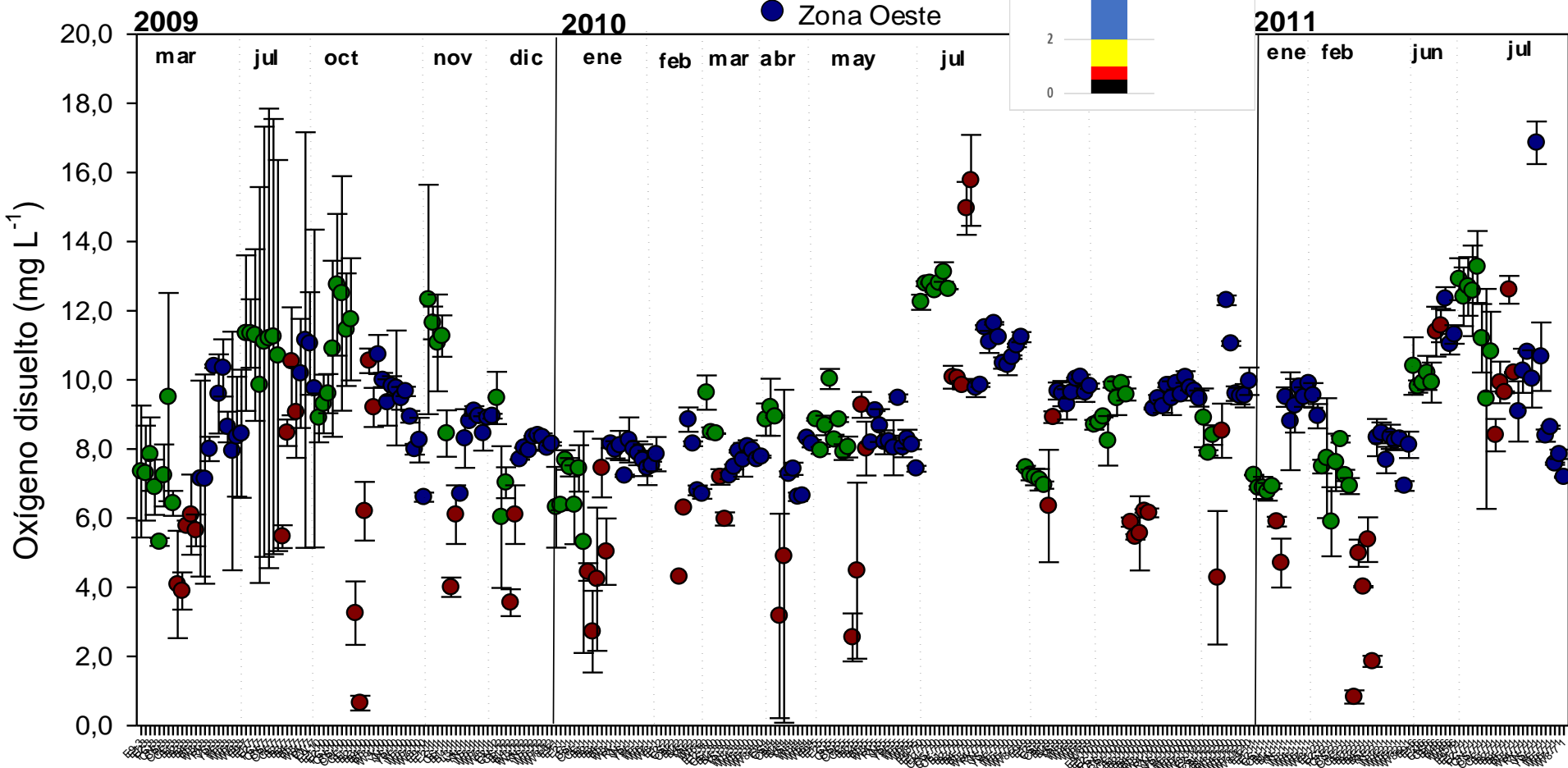
STAFF GRAPHIC BY DAN SWENSON



Zonas de anoxia a nivel global

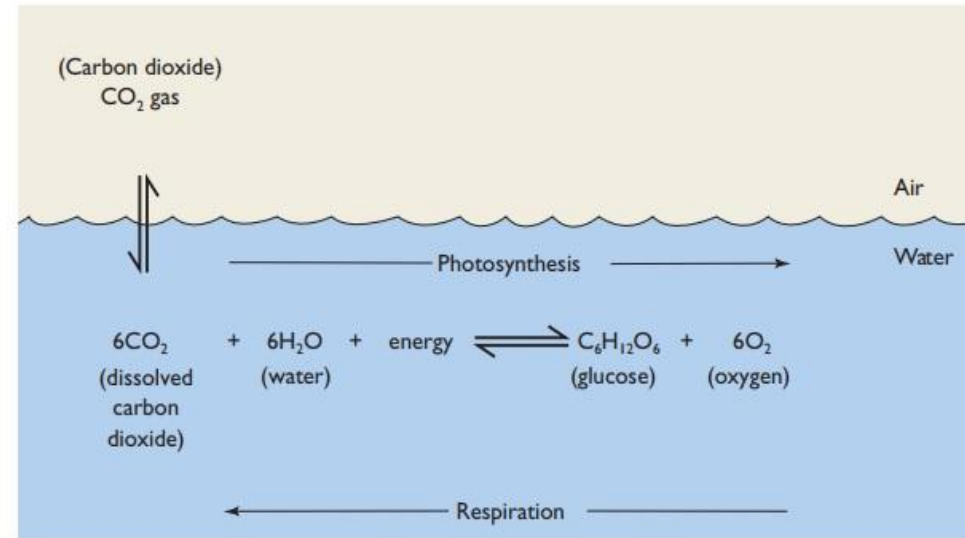


- Zona Este
- Bahía Montevideo
- Zona Oeste



2.3.6.- Nutrientes inorgánicos disueltos

- El fitoplancton (productores primarios), requiere de ciertos elementos traza para el desarrollo de biomasa y crecimiento.
- Dentro de estos elementos micronutrientes inorgánicos donde resaltan: Nitrógeno, Fósforo, Silíce y Otros (Magnesio, Hierro, Cobre, Zinc).

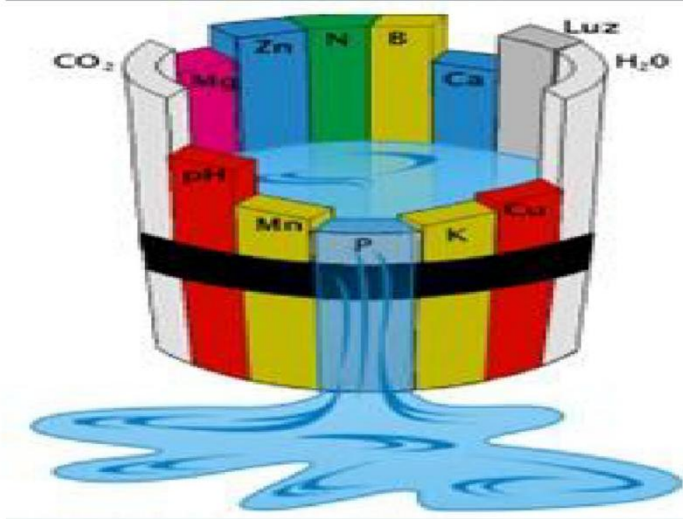


(b) PHOTOSYNTHESIS AND RESPIRATION

Ley del mínimo de Liebig (1840)

Nutriente limitante

- El crecimiento de un organismo estará determinado por la abundancia de la sustancia que esté presente en el medio (suministro) en la mínima proporción en relación a las necesidades del organismo (demanda).
- Aquél elemento cuya concentración externa se aproxime más al mínimo crítico necesario para un organismo, será el elemento limitante de su crecimiento.
- Mientras que el C normalmente se presenta en concentraciones mayores a los requerimientos metabólicos de los productores primarios, el **fósforo y el nitrógeno** son generalmente los elementos limitantes de su crecimiento.
- Nutriente limitante, varía entre sistemas acuáticos:
 - Marino: N; Límnico: P; Estuarino: N, P, ambos



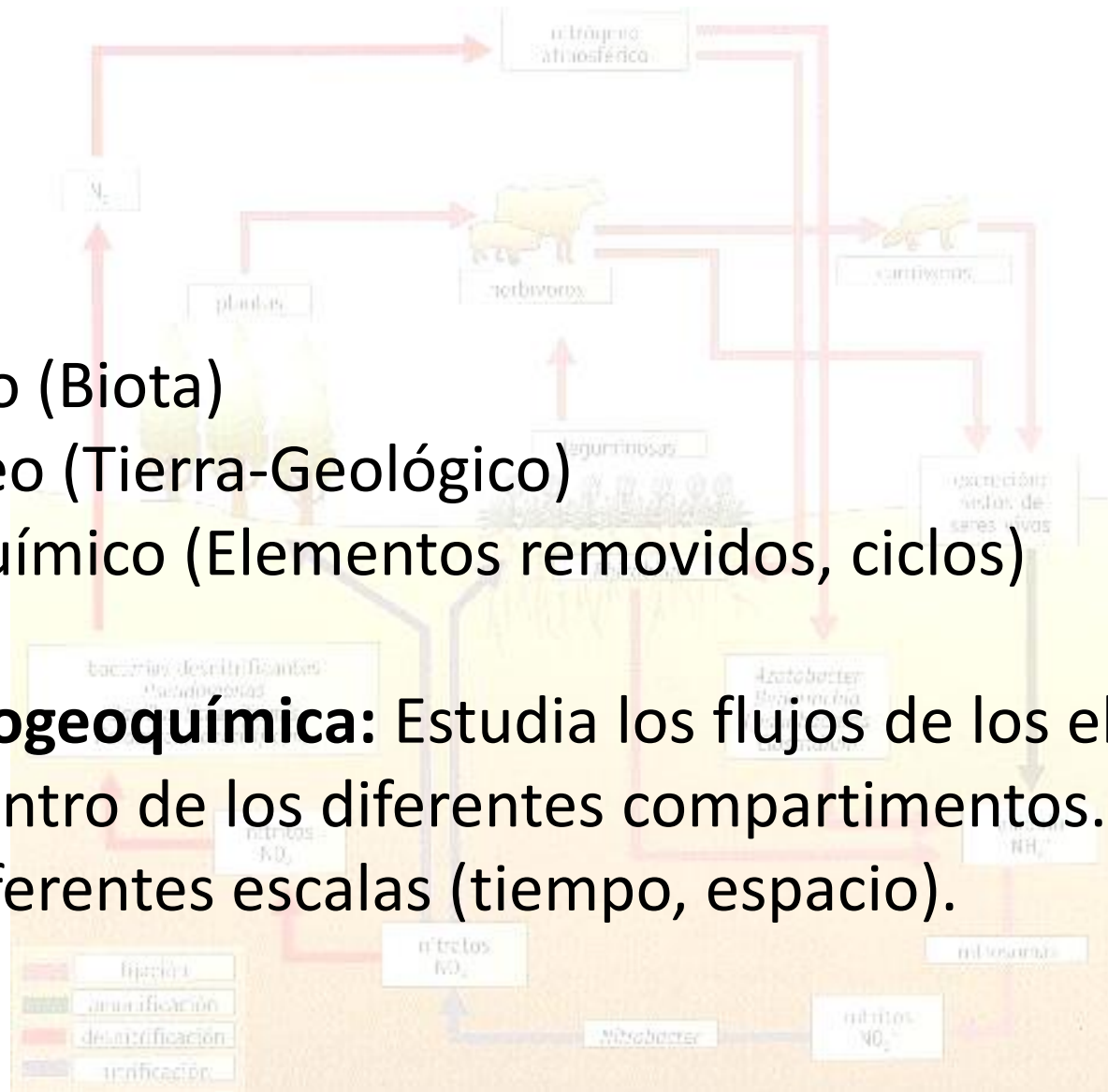
Ciclos Biogeoquímicos (Ciclos nutritivos)

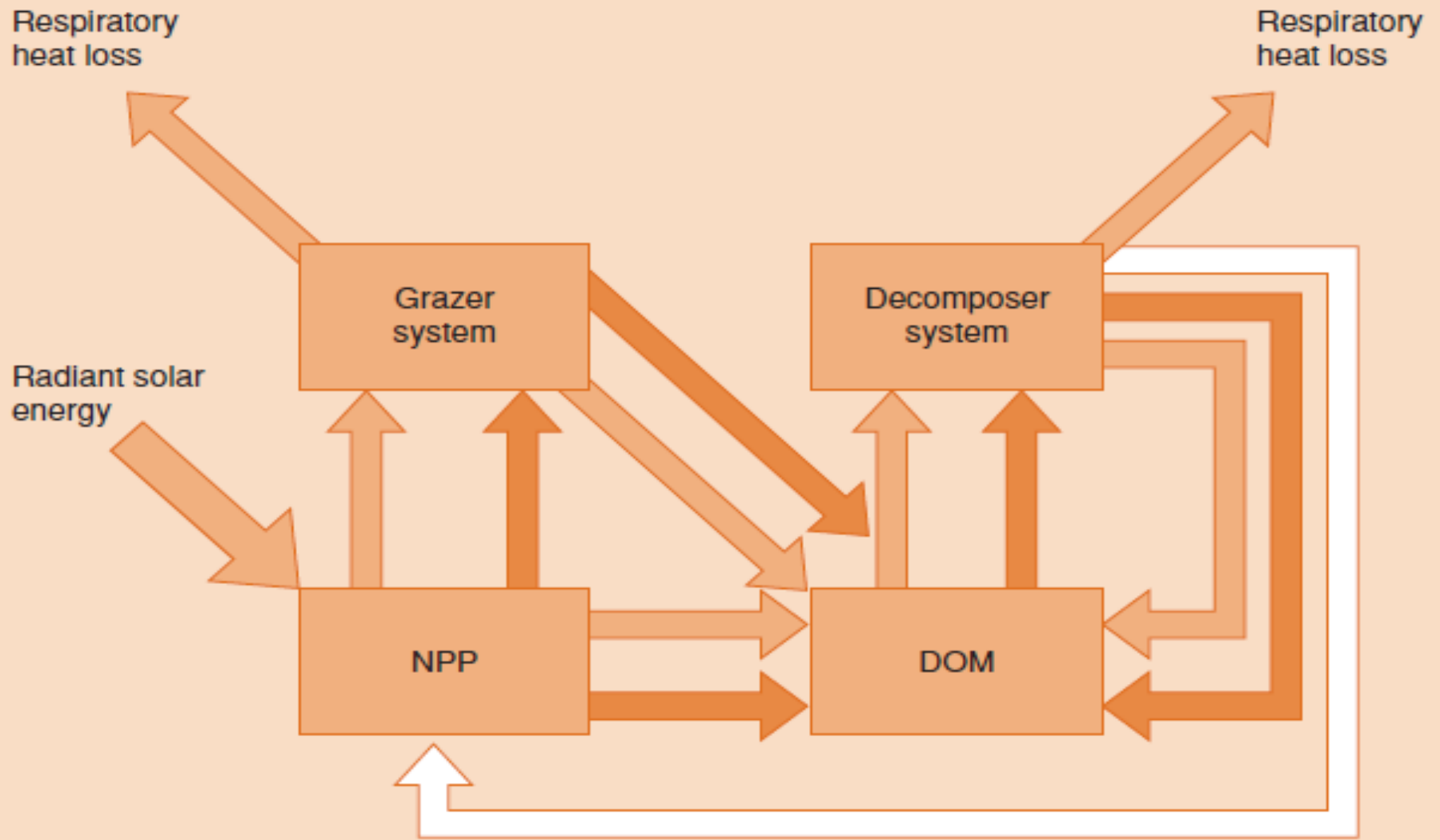
Bio (Biota)

Geo (Tierra-Geológico)

Químico (Elementos removidos, ciclos)

Biogeoquímica: Estudia los flujos de los elementos dentro de los diferentes compartimentos. Presenta diferentes escalas (tiempo, espacio).





Relación entre el flujo de energía (flechas claras) y en ciclo de nutrientes.

Nutrientes localizados en la materia orgánica (flechas oscuras) se distinguen de los inorgánicos (flechas blancas).

DOM: MO muerta;

NPP: Producción Primaria neta

Dos etapas:

1).- Reservorio (no accesible para los organismos).

Lento y no biológico

2).- Intercambio (accesible a organismos),

desplazamiento hacia y desde el medio con organismos

Elementos químicos:

Carbono (CO_2) (gaseoso) (reservorio atmosf e hidrosf)

Nitrógeno (N_2) (gaseoso) (reservorio atmosf e hidrosf)

Fósforo (P)(sedimentario) (reservorio litósfera)

Otros: Agua

Azufre, Silicatos, Boro, Oxígeno.

Nitrógeno

- 78% es N_2 atmosférico.
- Componente fundamental de las proteínas de la materia orgánica.
- Puede actuar como limitante de la producción primaria.
- Su ciclo es altamente influido por la actividad humana: **fertilizantes, escorrentía, descarga ríos.**
- **Incremento: Eutrofización**

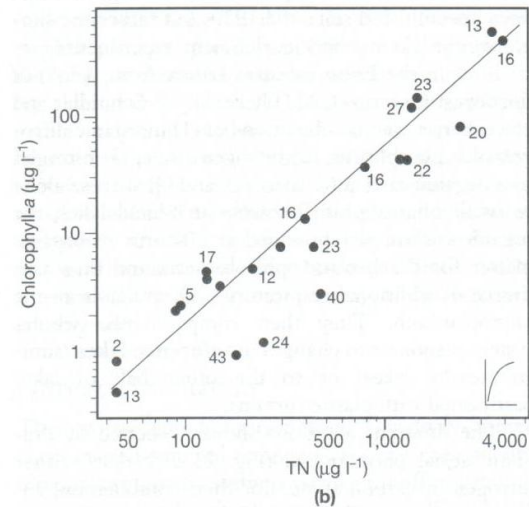
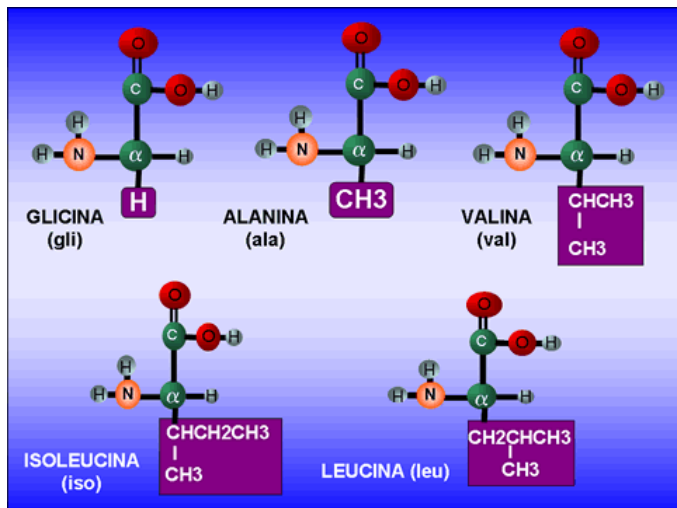
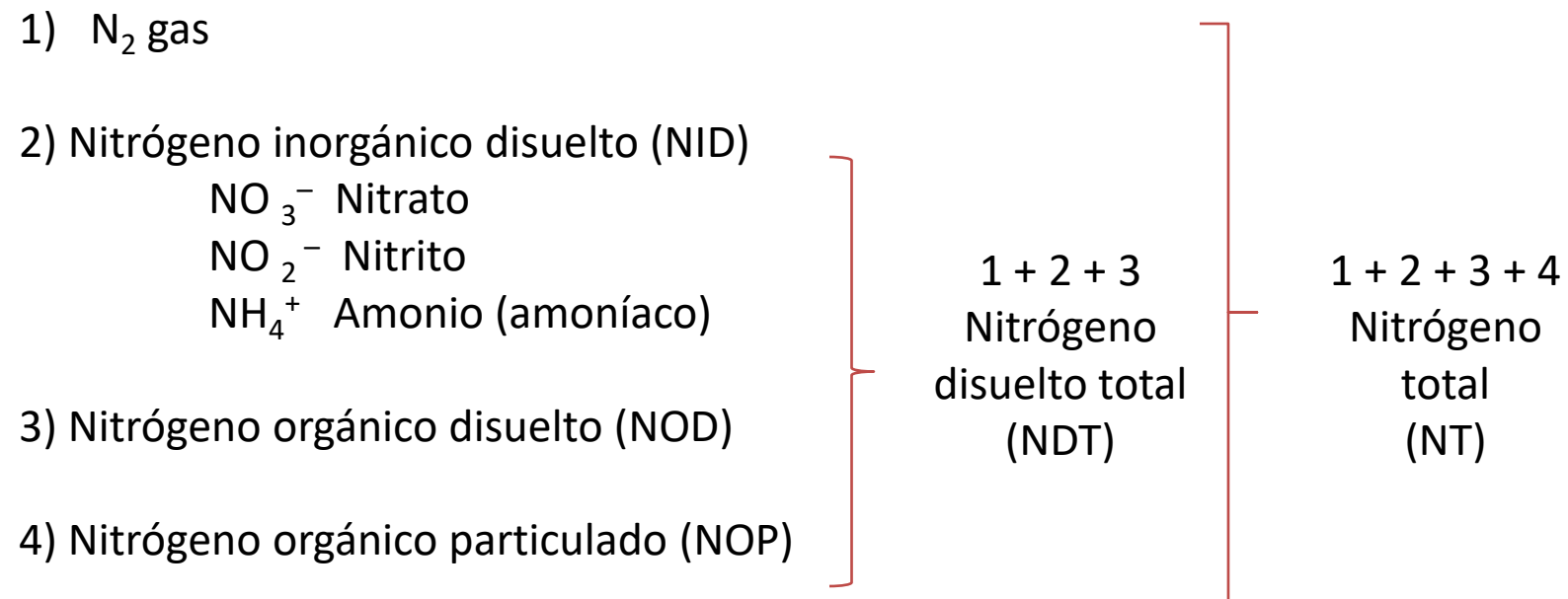


Figure 21-28 Relationship between chlorophyll-*a* content and (a) total phosphorus (TP), or (b) total nitrogen (TN) in surface and near-surface waters of Japanese lakes in May, June, and July. Numbers next to points represent the N:P ratio (by mass). Note that lakes with exceptionally low and exceptionally high N:P ratios are outliers in the TP-chl-*a* and TN-chl-*a* relationships, respectively. (Modified from Sakamoto 1966.)

NITRÓGENO en zonas marinas



Principales formas se encuentran en el NID (Nitrato > Nitrito > Amonio).

Ciclo del Nitrógeno

Atmosférico, Geológico

Acuático

1). Ingreso Nitrógeno
(upwelling, ríos, atmósfera)

2).- Fijación de Nitrógeno
(Cianobacterias)

3).- Asimilación de Nitrógeno
(Fitoplancton, formación AA
 $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$)

1-3.).- *Mayormente en Superficie, Presencia de luz*

4).- Regeneración del Nitrato

a).- Descomposición

Materia orgánica a NH_4^+

b).- Nitrificación: (NO_3^- , oxidación NH_4^+)

c).- Reducción: $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$


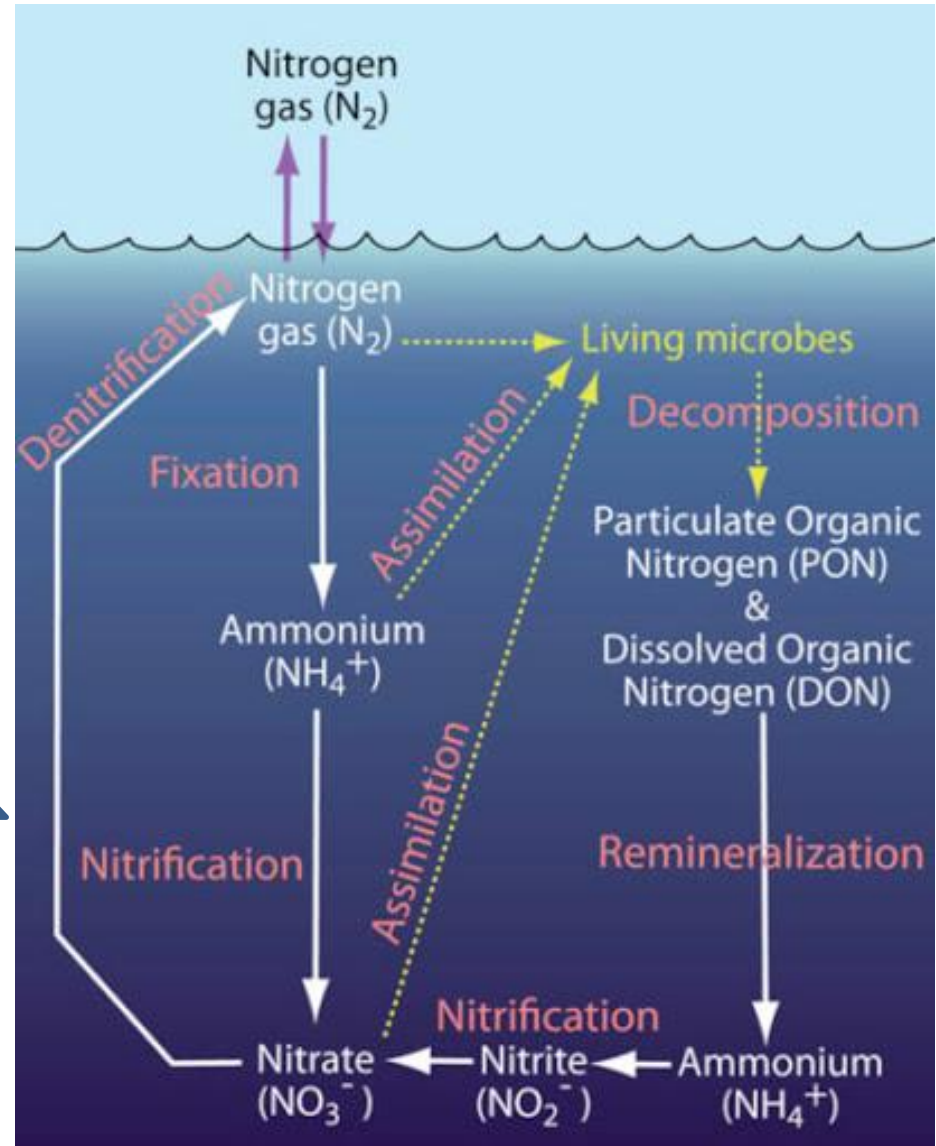
d).- Desnitrificación: $\text{NO}_2^- - \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}$

4. -*Mayormente en zonas afóticas, mediado por bacterias*

Ingreso ríos
(ej.: Nitrato)



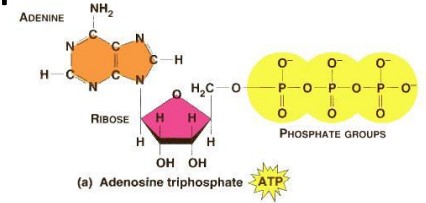
Ingreso por
upwelling

Fósforo

- Juega un rol fundamental en diversas etapas del metabolismo.

- Almacenamiento de energía en molécula de ATP.

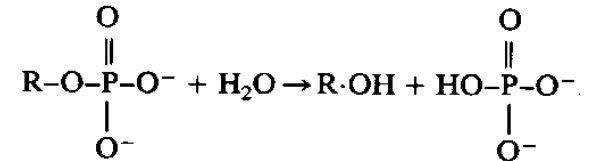
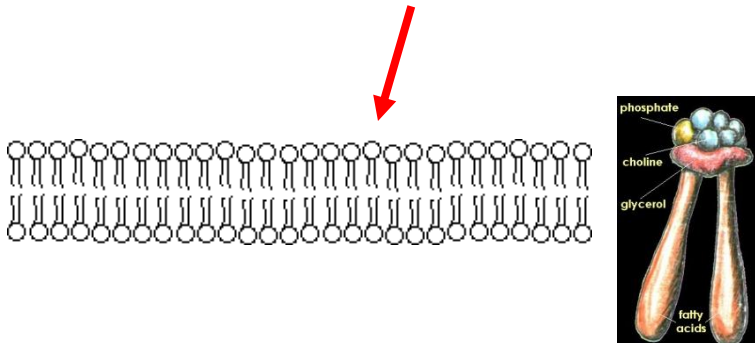
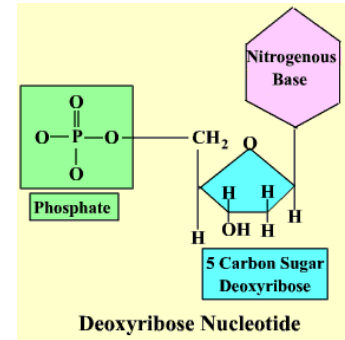
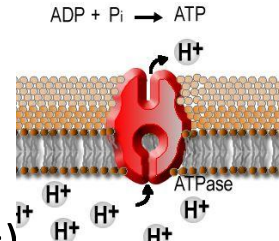


- Transformación de energía en fosforilación durante fotosíntesis.

- Requerido en la síntesis de nucleótidos.

- Esteres de moléculas de bajo PM (enzimas, vitaminas).

- Conformación estructura de la membrana celular (fosfolípidos).



- Se encuentra en bajas concentraciones en el ambiente, generalmente limitando el crecimiento, principalmente en ecosistemas de agua dulce y en sistemas estuarinos.
- La forma más importante en ambientes acuáticos es el ortofosfato PO_4^{3-} (asimilación por parte del fitoplancton).
- Importante aporte antrópico en los sistemas acuáticos (fertilizantes, efluentes domésticos, detergentes).
- Mayormente sedimentario (geológico y acuático)

FÓSFORO en ambientes marinos

- 1) Fósforo inorgánico disuelto (PID)
PO₄³⁻ ortofosfatos
- 2) Fósforo orgánico disuelto (POD)
- 3) Fósforo orgánico particulado (POP)
- 4) Fósforo inorgánico particulado (PIP)

1 + 2
Fósforo
disuelto total
(PDT)

1 + 2 + 3 + 4
Fósforo
total
(PT)

Ciclo del Fósforo Geológico y Acuático

1).- Asimilación de Fósforo

2).- Regeneración de Fósforo

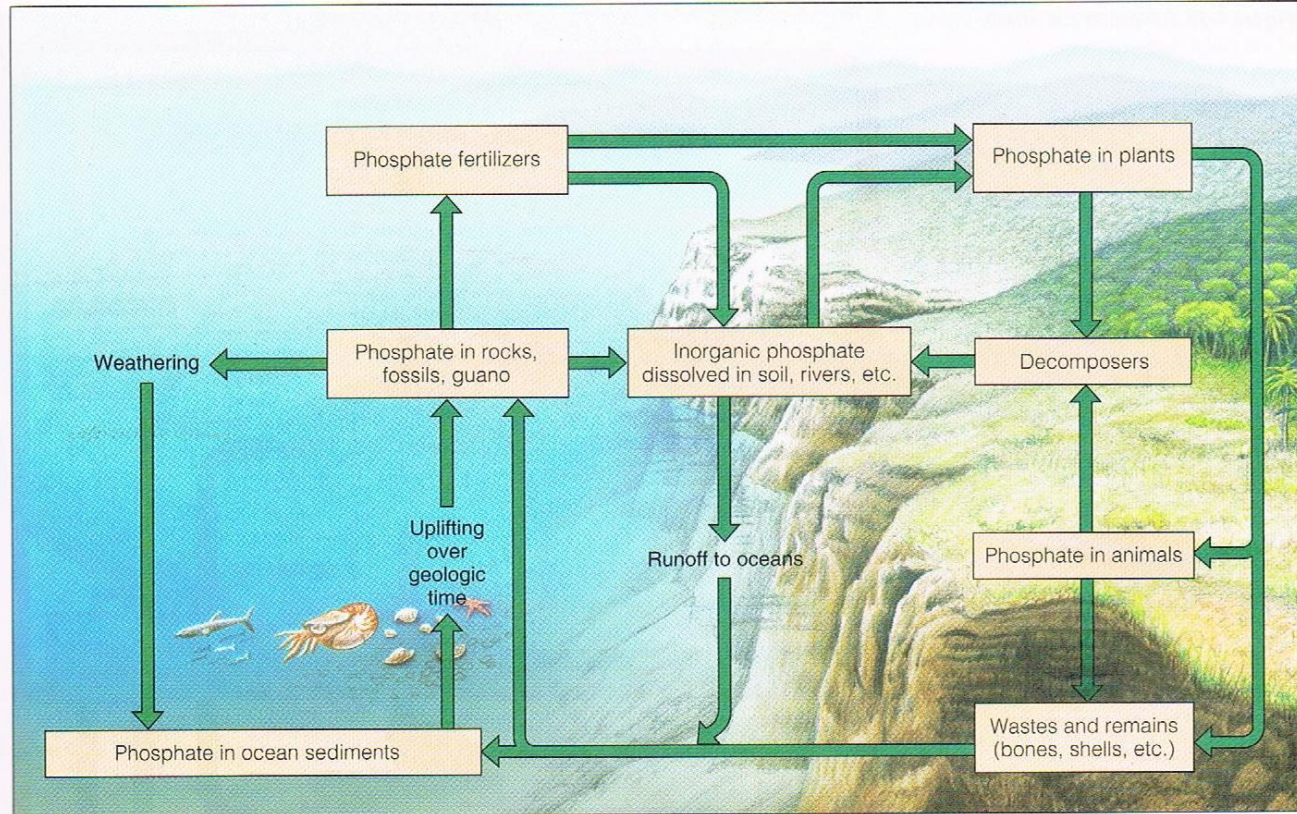
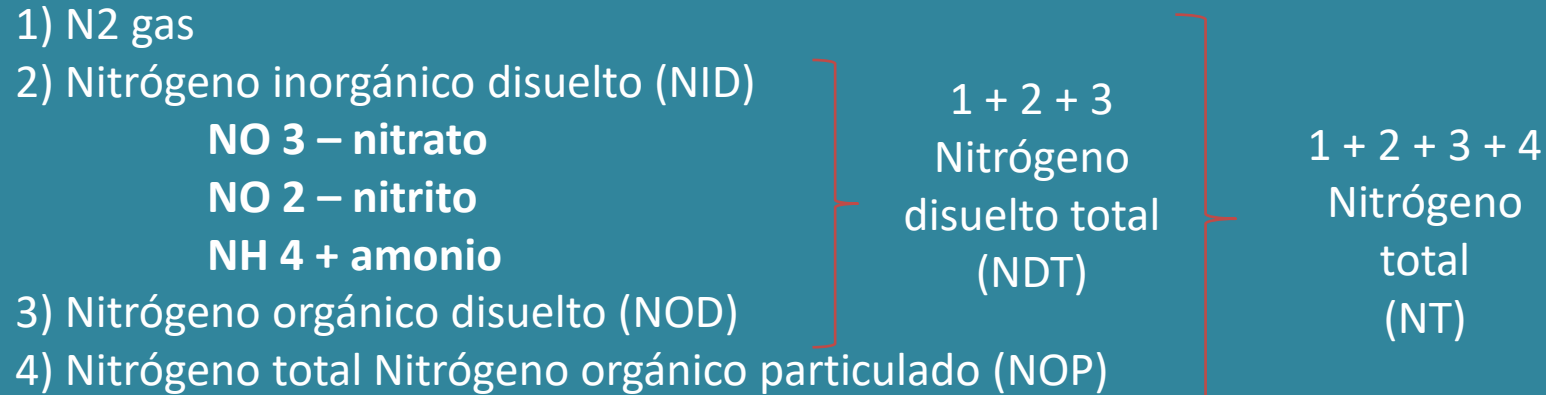


Figure 4-25 Simplified conceptual model of the phosphorus cycle. Phosphorus reservoirs are shown as boxes; the processes shown change one form of phosphorus to another. (Modified by permission from Cecie Starr and Ralph Taggart, *Biology: The Unity and Diversity of Life*, 6th ed., Belmont, Calif.: Wadsworth, 1992)

Especies químicas de nutrientes en agua marina

NITRÓGENO



FÓSFORO

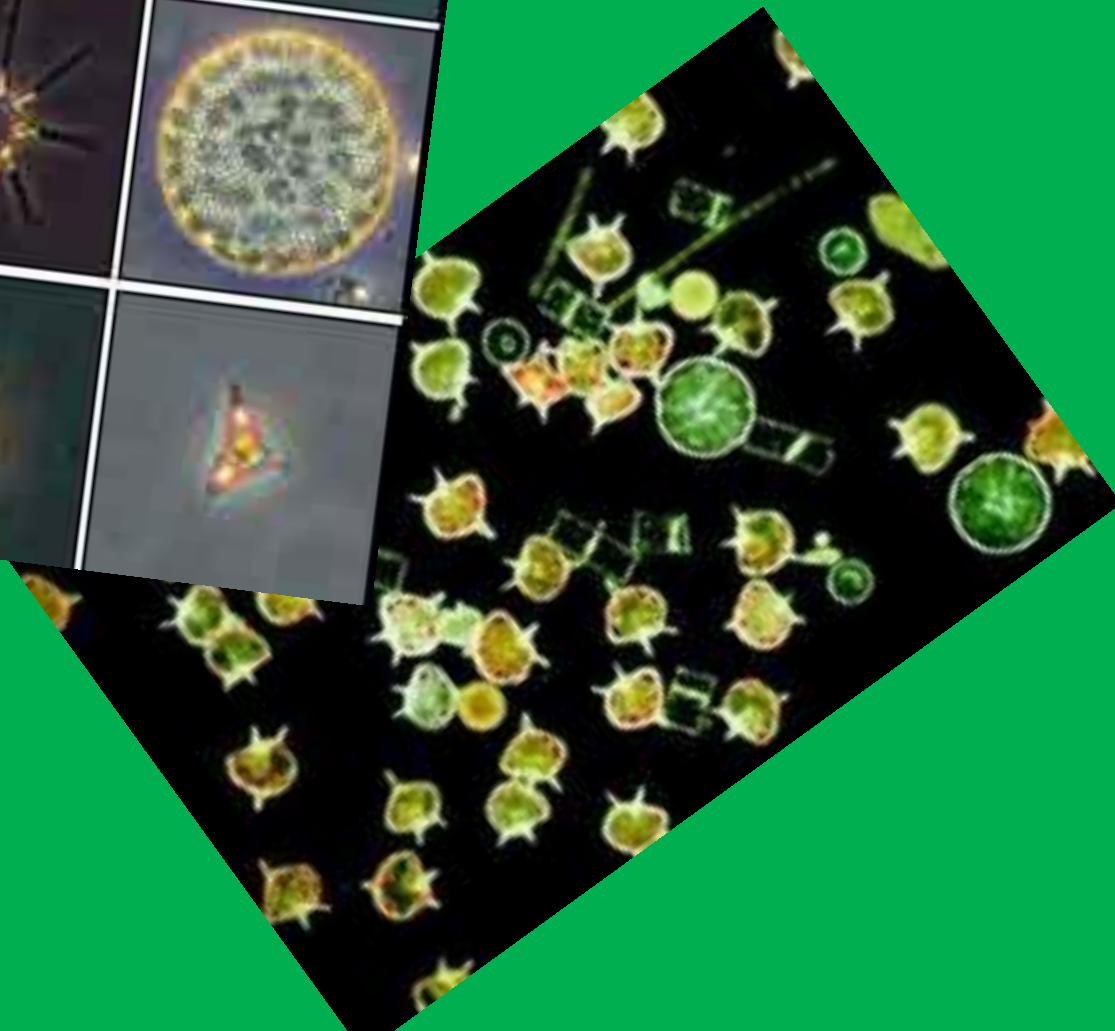
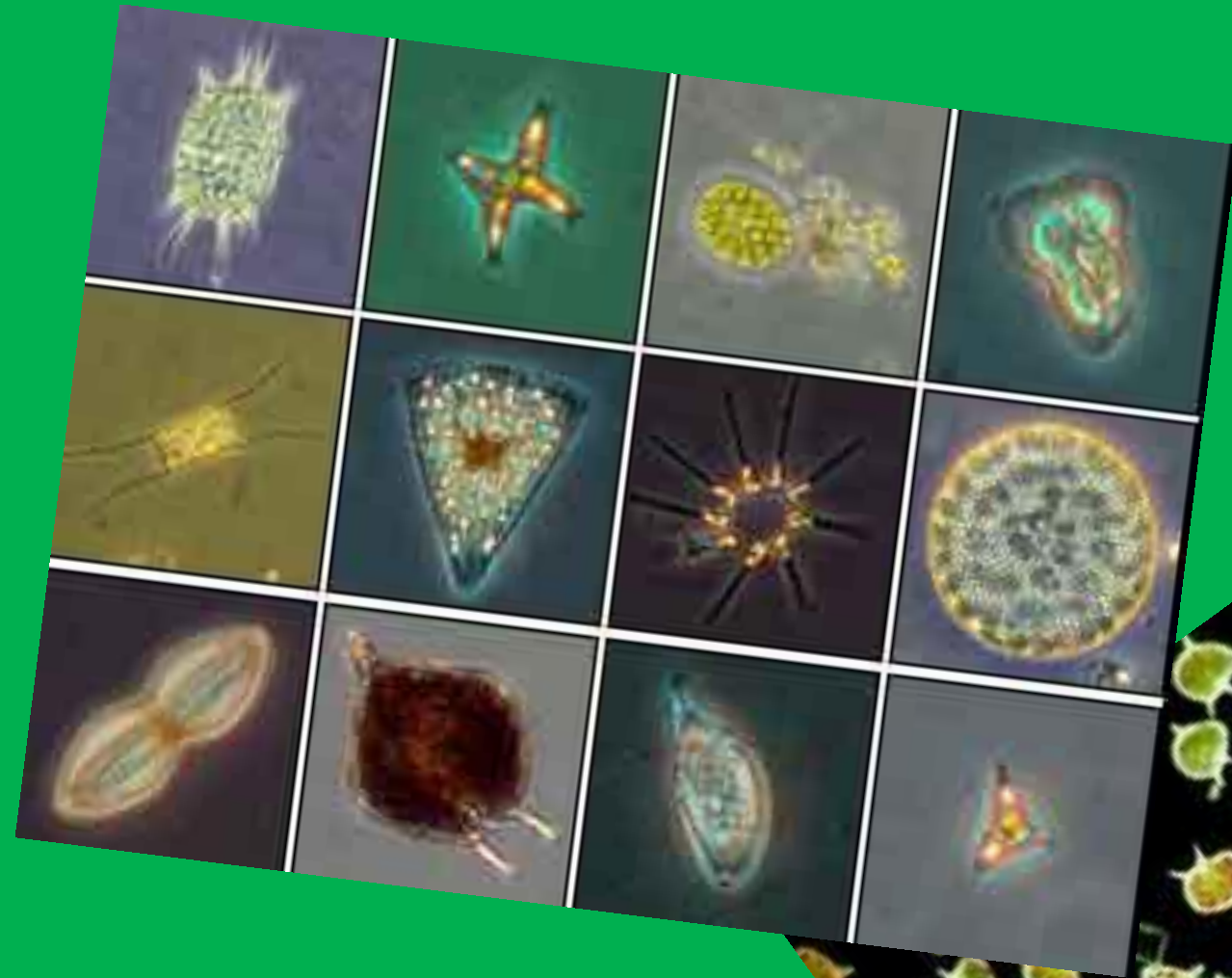


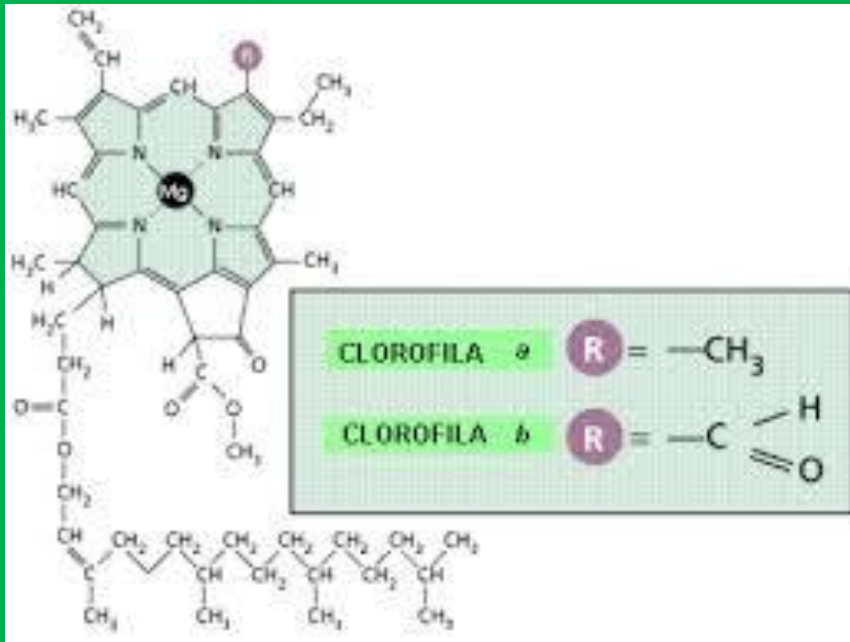
SILICATOS

Ortosilicatos (SiO_4^{--})

2.3.7.- Pigmentos fitopláctónicos

- Clorofila α : familia de pigmentos (del latín chloros: verde; phylos:verde) que se encuentran en organismos autótrofos y en cianobacterias. Presentes en plastos.
- Molécula crítica en el proceso de fotosíntesis (importancia para la vida?, proceso que participa la clorofila y en especial la clorofila α ?).
- Tipos de clorofilas: Clo a, Clo b, Clo c1,c2, Clo d (especial para cada grupo de plantas y algas).
- Normalmente todas las células del **fitoplancton** presentan **Clorofila α**

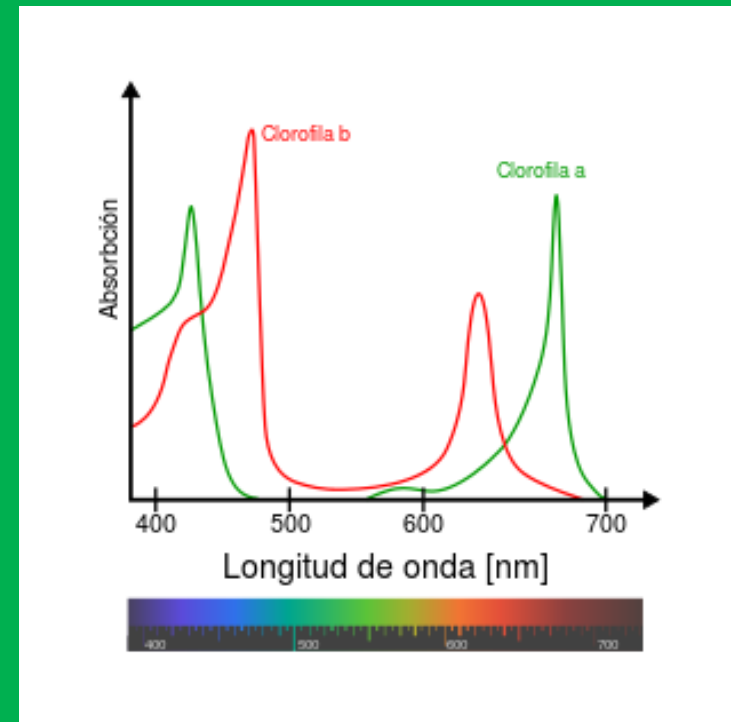




Estructura química: anillo de porfirina (con un centro de Mg), función es **absorber luz** y una cadena **hidrofóbica** de fitol, función es estar asociada a la membrana celular (plastos).

Función: convertir energía lumínica en energía química en un determinado rango de absorción del espectro de luz (400-600 nm) con máximos dependiendo el tipo de clorofila.

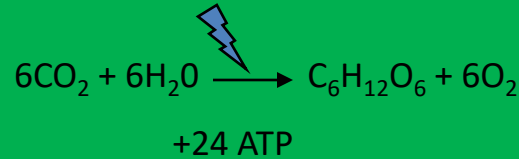
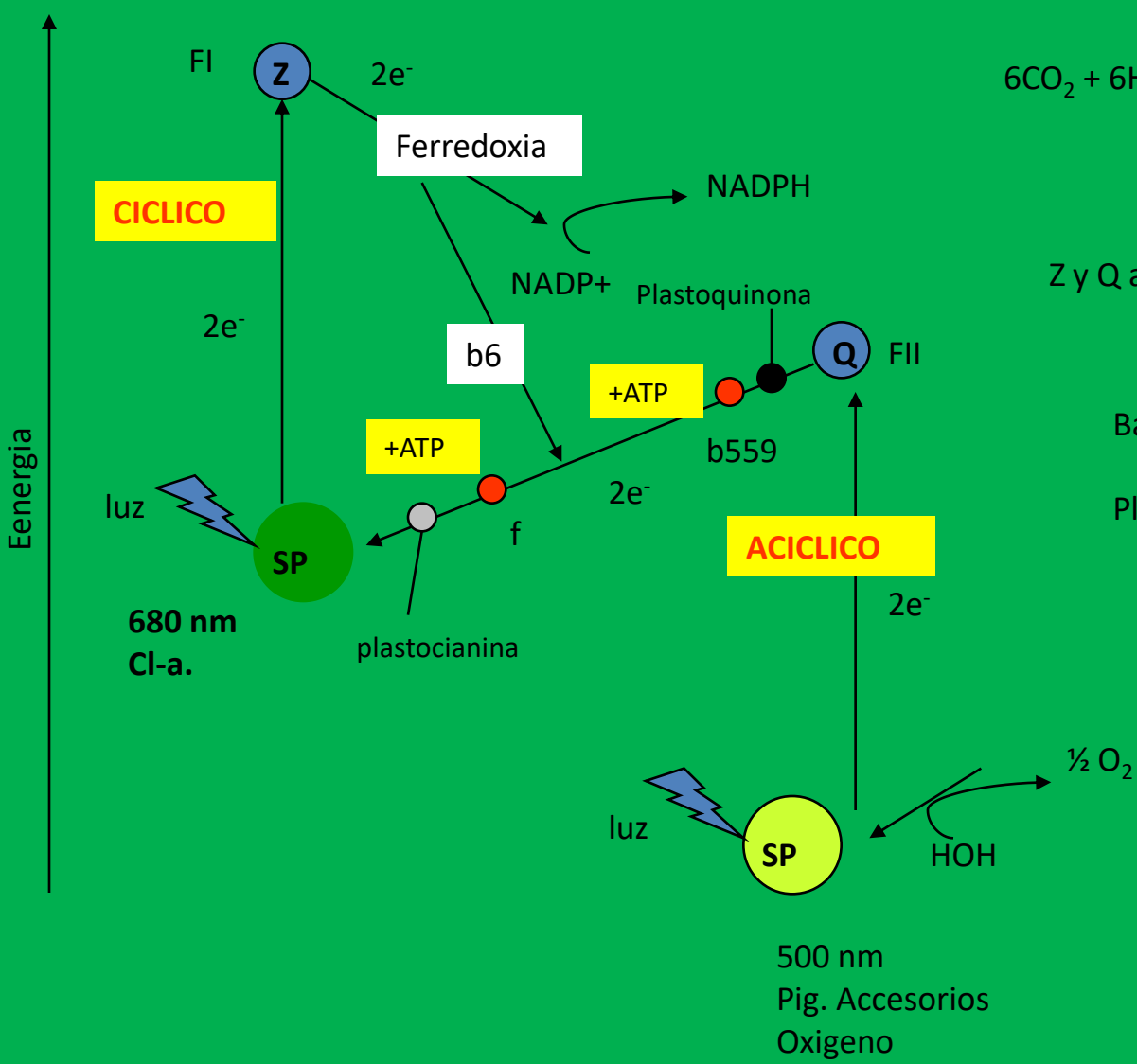
FOTOSÍNTESIS



FOTOSÍNTESIS:

Proceso conversión de energía lumínica (luz) en química (enlaces químicos)

Bacterias, Microalgas, Hidrofitas



Z y Q aceptores de electrones

Bacterias que no liberan O2 solo FI

Plantas verdes FI y FII

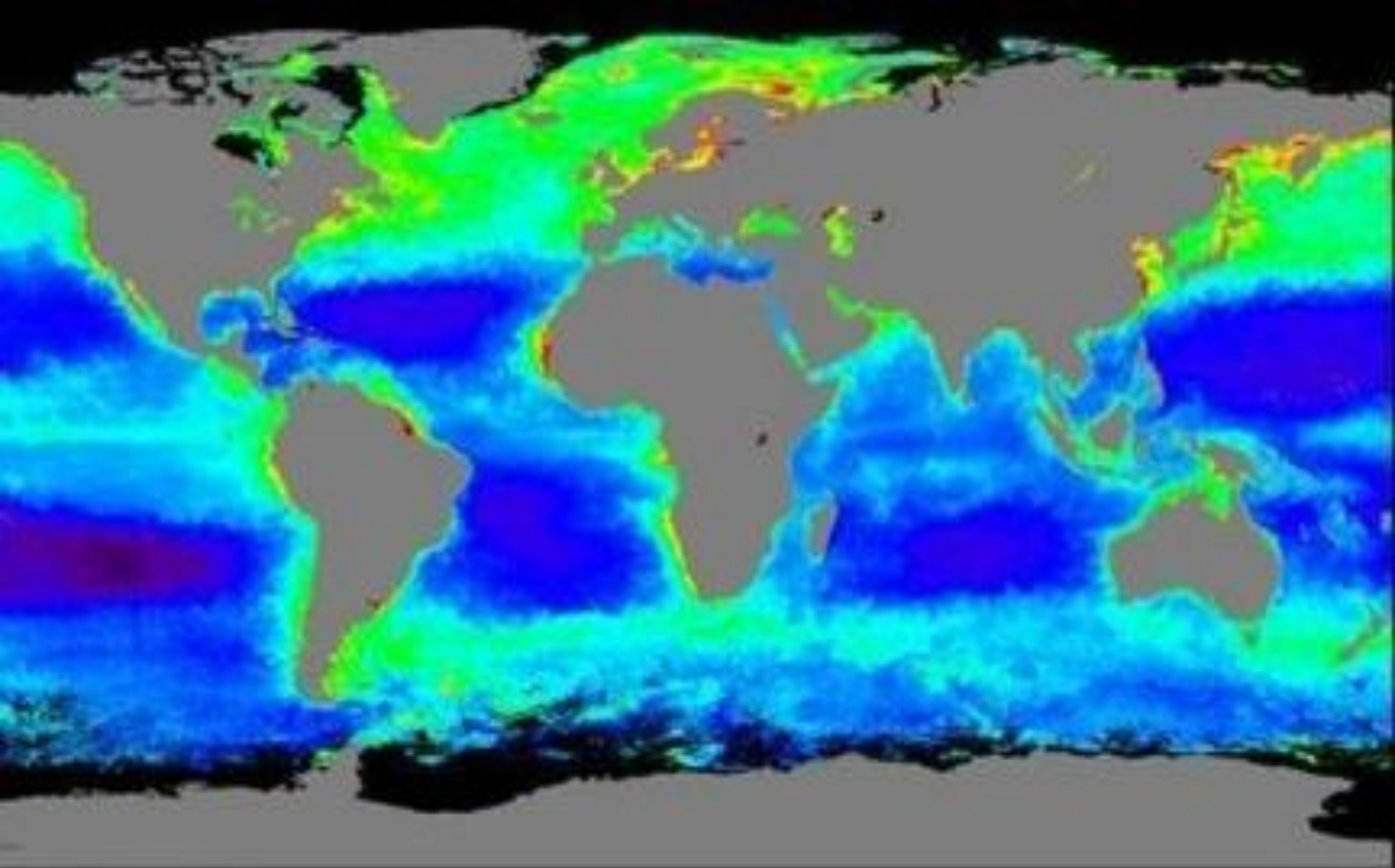
500 nm
Pig. Accesorios
Oxígeno

Clorofila α

- Clorofila α – Pigmento más abundante común a todos los organismos fotosintetizadores
- Relativamente fácil y rápido de cuantificar
- Estimador indirecto de la **biomasa algal**
- Se encuentra en todas los plastos (tilacoides) de las células autótrofas del fitoplancton o de cianobacterias.
- Cómo podría determinar cantidad de biomasa?? (unidad de volumen: L o m³)

Biomasa

- Biomasa= cantidad de materia orgánica que presenta un determinado organismo, población o comunidad.
- Biomasa de una población: sumatoria de pesos individuales.
- Comunidad fitoplanctónica: Indicador indirecto de la biomasa ej: Clorofila α .
- Factores abióticos y bióticos que regulan su concentración (¿¿??)



- June 20, 2006

Chlorophyll Concentration (mg/m³)

