

Química del Océano

Oceanografía



Fechas importantes

- Segundo Parcial 2 – **Marzo 10**
 - Movimiento del océano - Química del océano
- Tercer Parcial 3 – **Marzo 31**
 - Desde Biología del océano – Océano y clima
- **Importante** si alguien necesita supletorio para el Parcial **3**, este será el viernes 27 de Marzo al medio día

Composición del agua de mar

- ¿Cómo llegan estos elementos al mar?
- ¿Por cuánto tiempo ellos permanecen en el mar y que transformaciones sufren?
- Ciclos biogeoquímicos
 - Fósforo
 - Nitrógeno
 - Carbono



Componentes del agua de mar

1. Disueltos

- **Mayores:** 99.8%, conservativos: Cl^- , Na^+ , Mg^{+2} , $\text{SO}_4^{(-2)}$, Ca^{+2} y K^+
- **Menores:** HCO_3^- , Br^- , $\text{Sr}(+2)$, F^-
- **Gases:** N_2 , O_2 , CO_2 , Ar , N_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2S , H_2 , CH_4
- **Nutrientes:** $\text{N}(\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{NH}_4^+)$, $\text{P}(\text{PO}_4^{3-})$, $\text{Si}(\text{H}_4\text{SiO}_4)$
- **Elementos traza:** As, Fe, Mn, Cu, Pb, Hg, Co

2. Compuestos Orgánicos (0.001-0.1 micras)

- Aminoácidos, úrea, ácidos húmicos

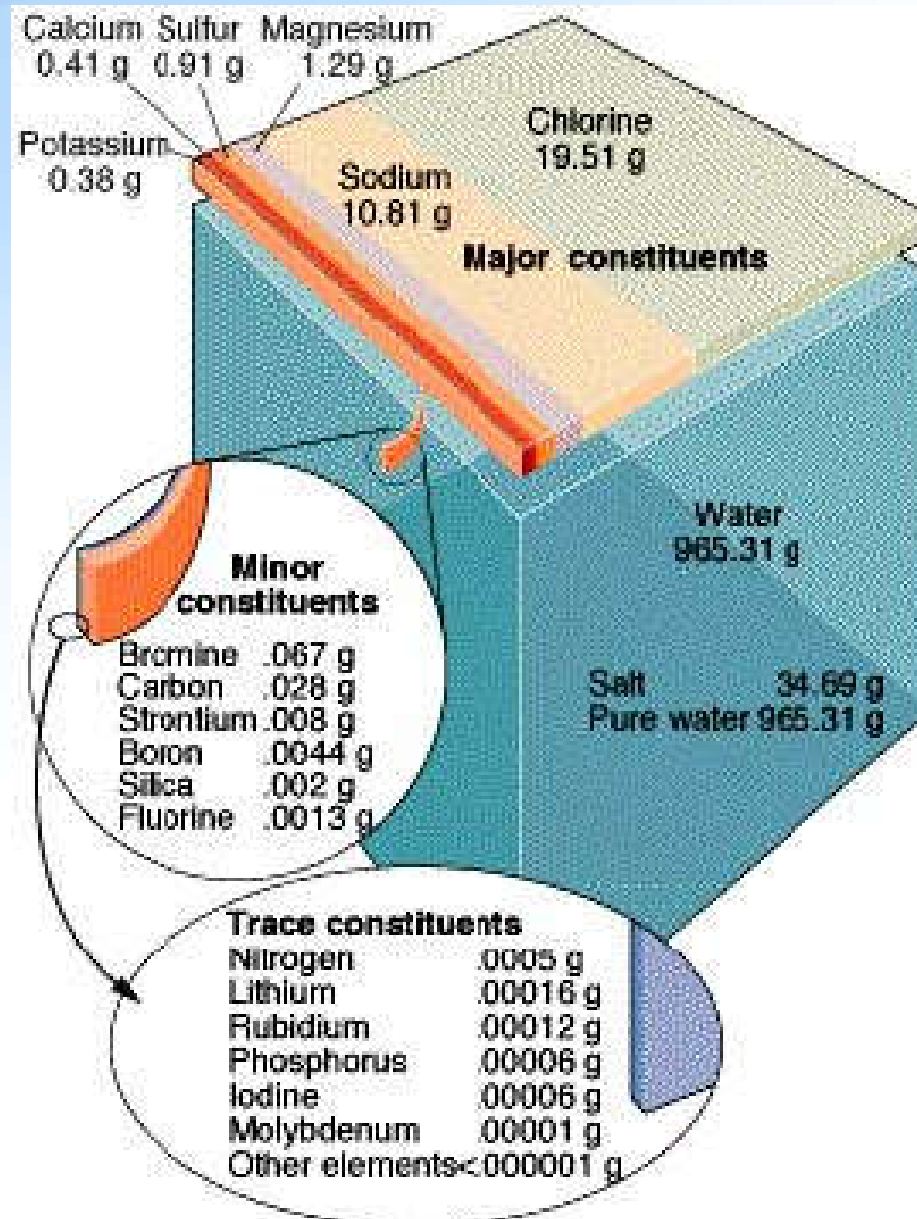
3. Coloides (<0.1 micras)

- Microagregados orgánicos e inorgánicos

4. Material particulado (>0.2 micras)

- Arenas, limos, arcillas, detritos y organismos





© 1998 Wadsworth Publishing Company/ITP

Composition of Seawater



Table 6.2 Minor and Trace Elements in Seawater at 35‰ Salinity

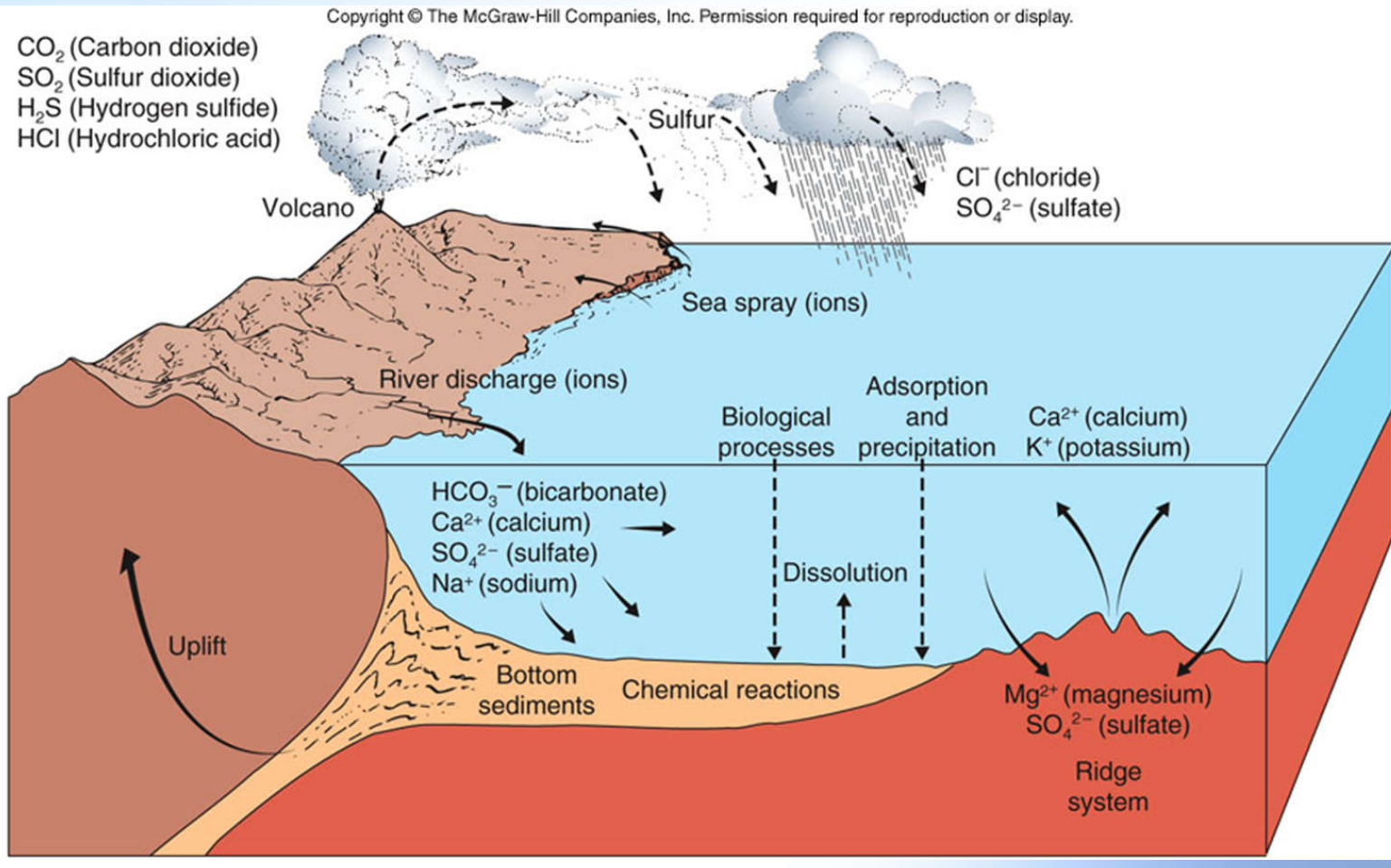
Constituent	Concentration in Parts per Thousand (‰), or g/kg	Concentration in Parts per Million, or mg/kg (mg/L)	Concentration in Parts per Billion, or mg/1,000 kg
Minor Elements			
Bromine (Br)	0.065	= 65	
Strontium (Sr)		8	
Boron (B)		4	
Silicon (Si)		3	
Fluorine (F)		1	
Important Trace Elements			
Nitrogen (N) ^a		0.3	= 300
Lithium (Li)			170
Phosphorus (P)			70
Iodine (I)			50
Zinc (Zn)			10
Iron (Fe)			10
Aluminum (Al)			10
Manganese (Mn)			2
Lead (Pb)			0.04
Mercury (Hg)			0.03
Gold (Au)			0.000004

Source: Adapted from Walton-Smith, 1974.

^aRefers to nitrogen available as a nutrient, not as dissolved gas.

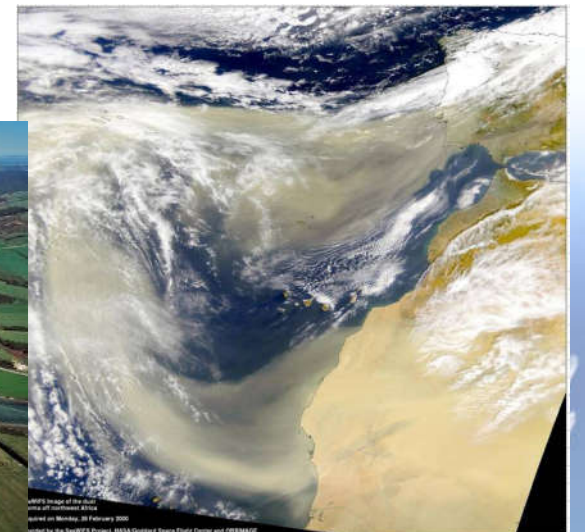
Fuentes y pérdidas de las sales marinas

- En balance por los últimos 1.5 Ga



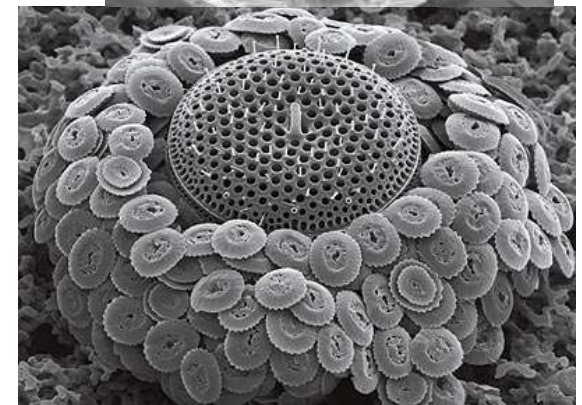
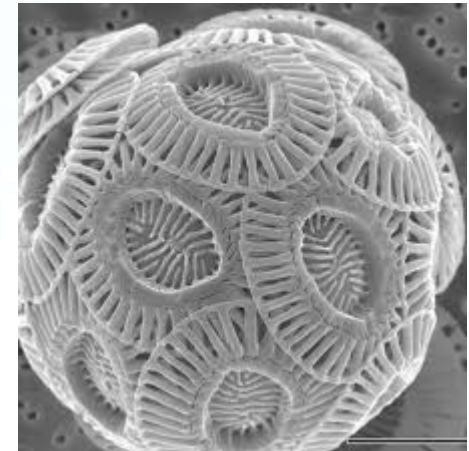
Fuentes de sales

- Procesos al interior de la tierra
- Fluidos introducidos en las dorsales y respiraderos hidrotermales (Ca^{2+} , K^+ , Sulfatos)
- Gases volcánicos \rightarrow Lluvia (CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl)
- Descarga de ríos (iones)
- Arenas desde tierra



Pérdidas

- Espuma (Spray) de mar
- Depositación de sedimentos
- Evaporación
- Procesos Biológicos (Absorbsión de sílice y carbonatos)



Tiempo de residencia de una sustancia en el mar

- **Conservativo** – No conservativo

$$\tau = \frac{\text{cantidad} - \text{total} - \text{en} - \text{el} - \text{océano}}{\text{velocidad} - \text{de} - \text{aporte} - \text{o} - \text{remoción}}$$

Depende de su actividad química:

Cloro 100 ma	Sulfato 11 ma	Agua 3500 a
Sodio 68 ma	Ca 1 ma	Mn 1300 a
Mg 13 ma	Carbonato 110000a	Al 600 a
K 12 ma	Si 20000a	Fe 200 a

Tiempo de residencia

- Elementos conservativos
 - Mayores: Cl, Na, SO_4 , Mg, Ca, K
 - Menores: Br, Sr, B, C, F
- Elementos no conservativos
 - Nutrientes: N, P, Si
 - Gases disueltos: O_2 , CO_2 , N_2
 - Trazadores: Fe, Al, Mn
 - Compuestos orgánicos

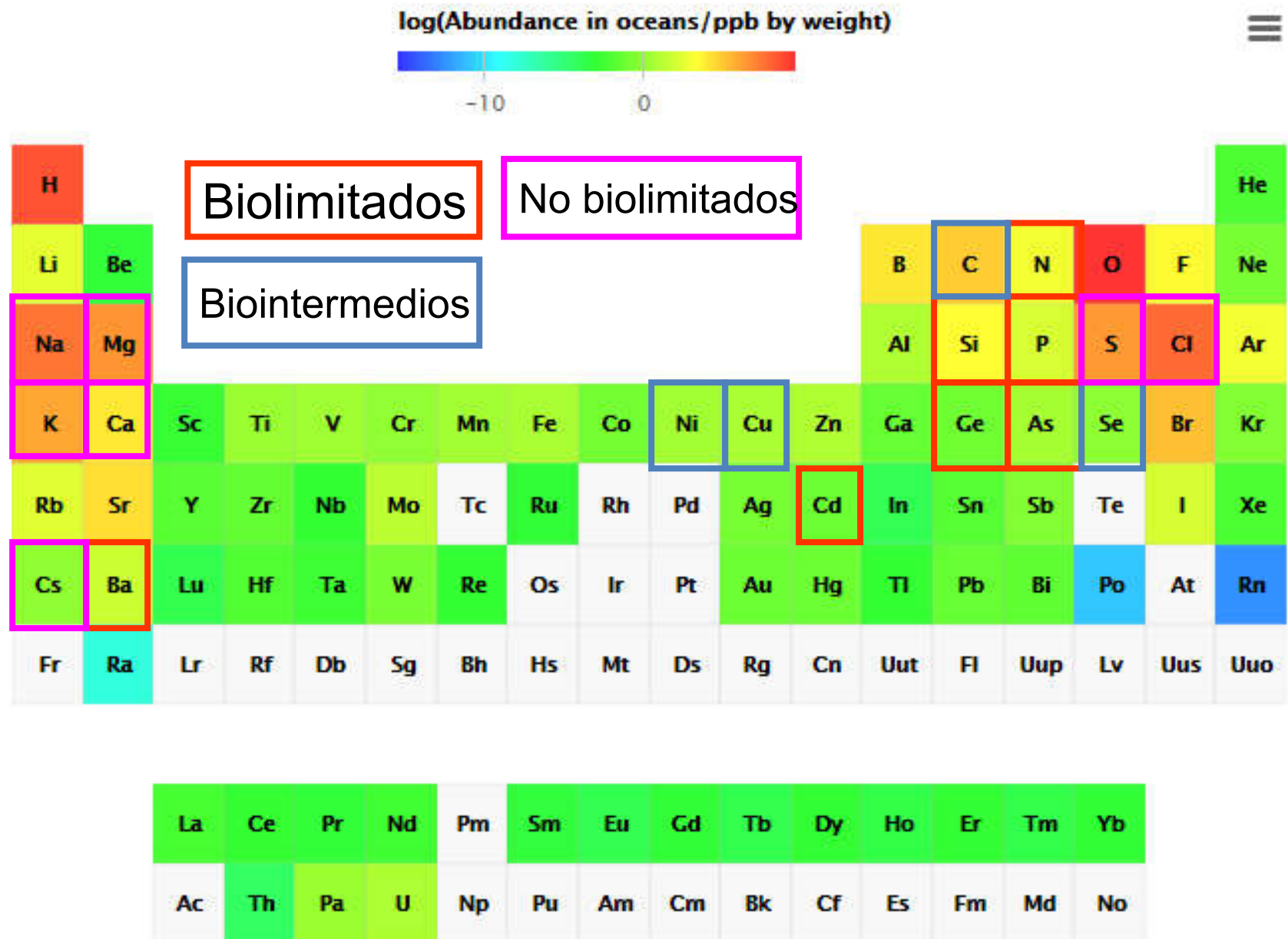


Principio de Marcet o ley de las proporciones constantes

- Los tipos de transporte de agua, adición o sustracción varían la concentración de sus constituyentes mayores pero no sus abundancias relativas.

Procesos: evaporación, precipitación, congelamiento, deshielo, mezcla turbulenta, advección, difusión molecular

Excepciones: mares marginales, estuarios, lagunas costeras hipersalinas, cuencas anóxicas, aguas intersticiales, zonas hidrotermales, zonas de producción de hielo, interfase océano atmósfera



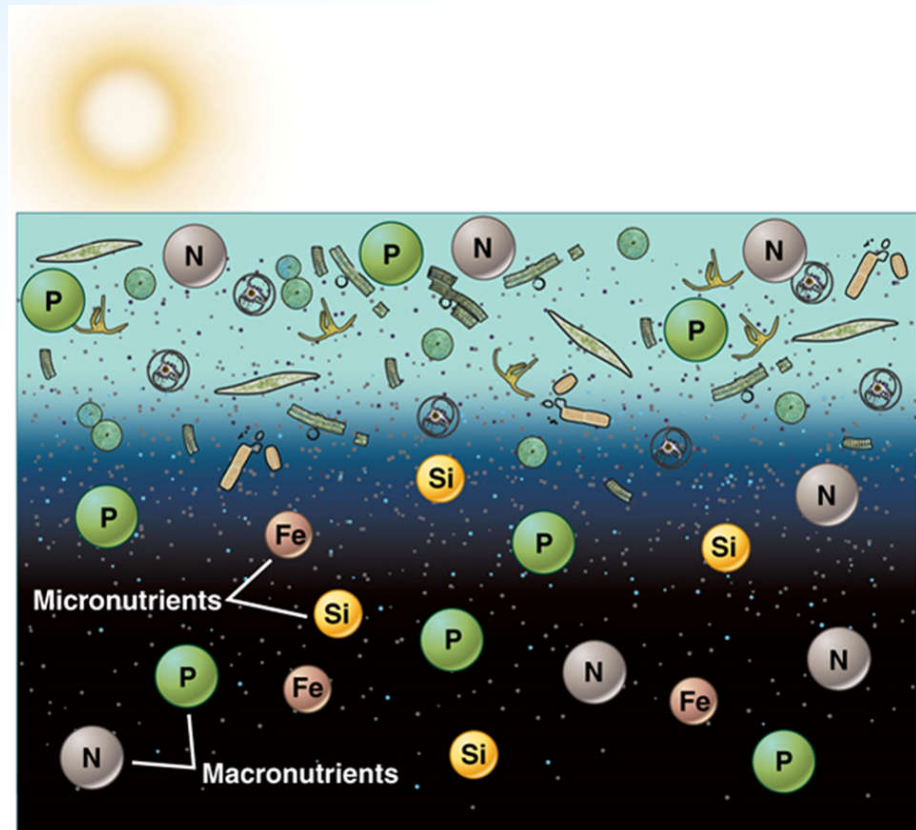
www.webelements.com

http://www.webelements.com/periodicity/abundance_seawater/

Componentes Biológicamente importantes

NUTRIENTES

- **Macronutrientes**
 - Nitrógeno (N)
 - Fósforo (P)
 - Potasio (K)
- **Micronutrientes**
 - Hierro (Fe)
 - Sílice (Si)



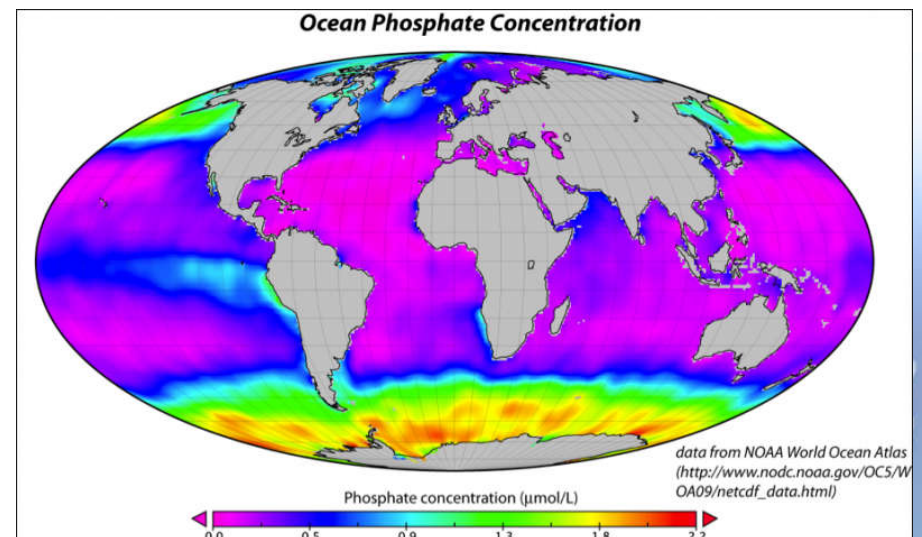
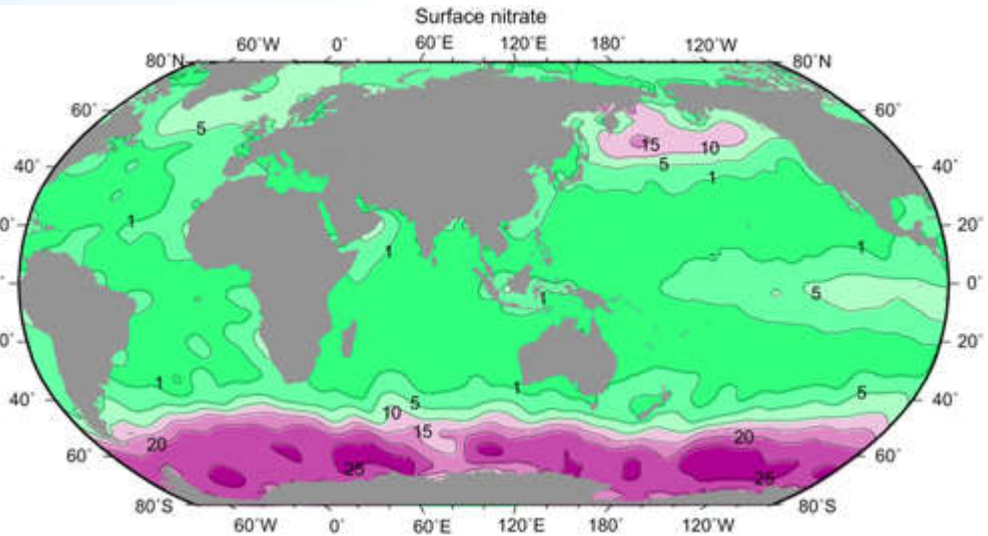
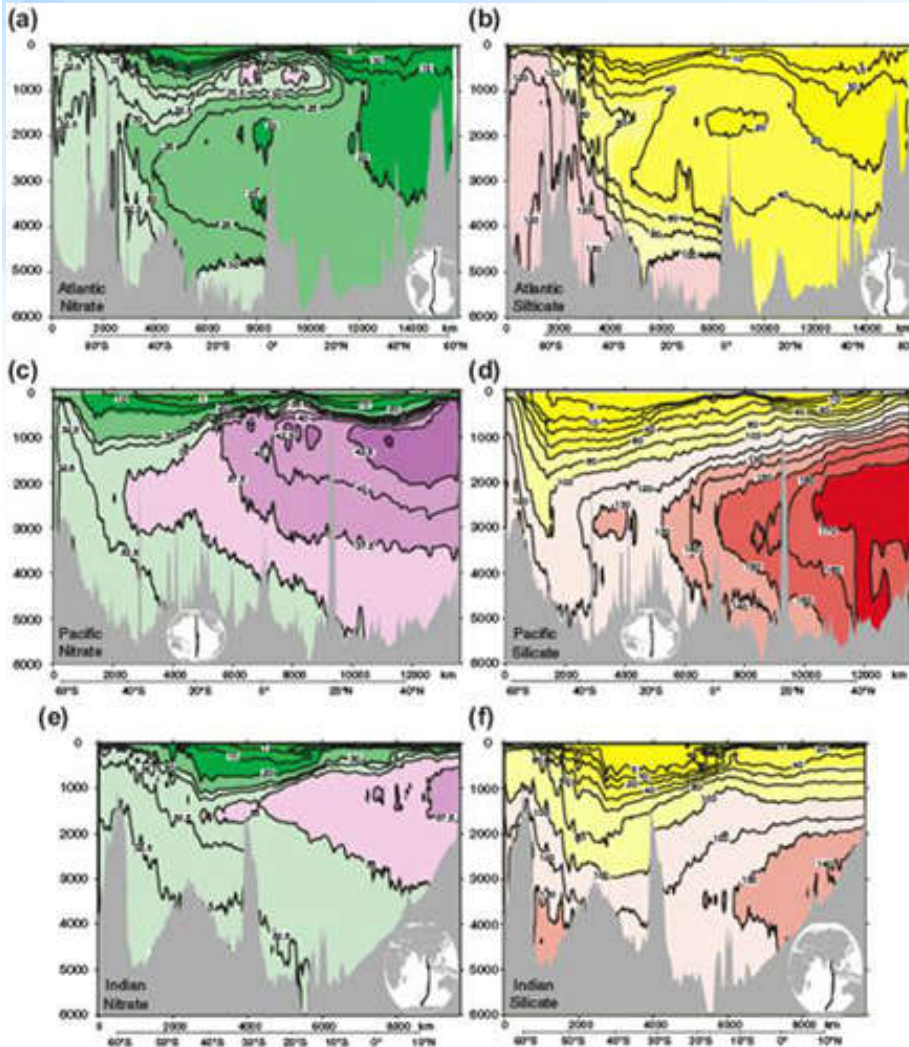
Biolimitantes, utilización en zona fótica, remineralización en profundidad, nutriclina, aguas estratificadas más pobres, máximo de Si más profundo

Componentes Biológicamente importantes

NUTRIENTES

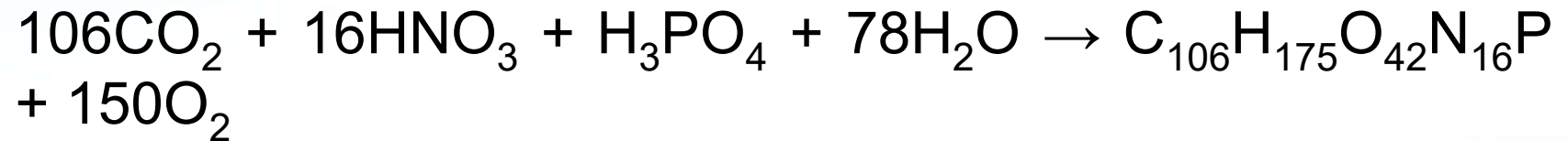
Nitratos

Silicatos



Si: único que se mantiene en forma inorgánica (igual que el Ca)

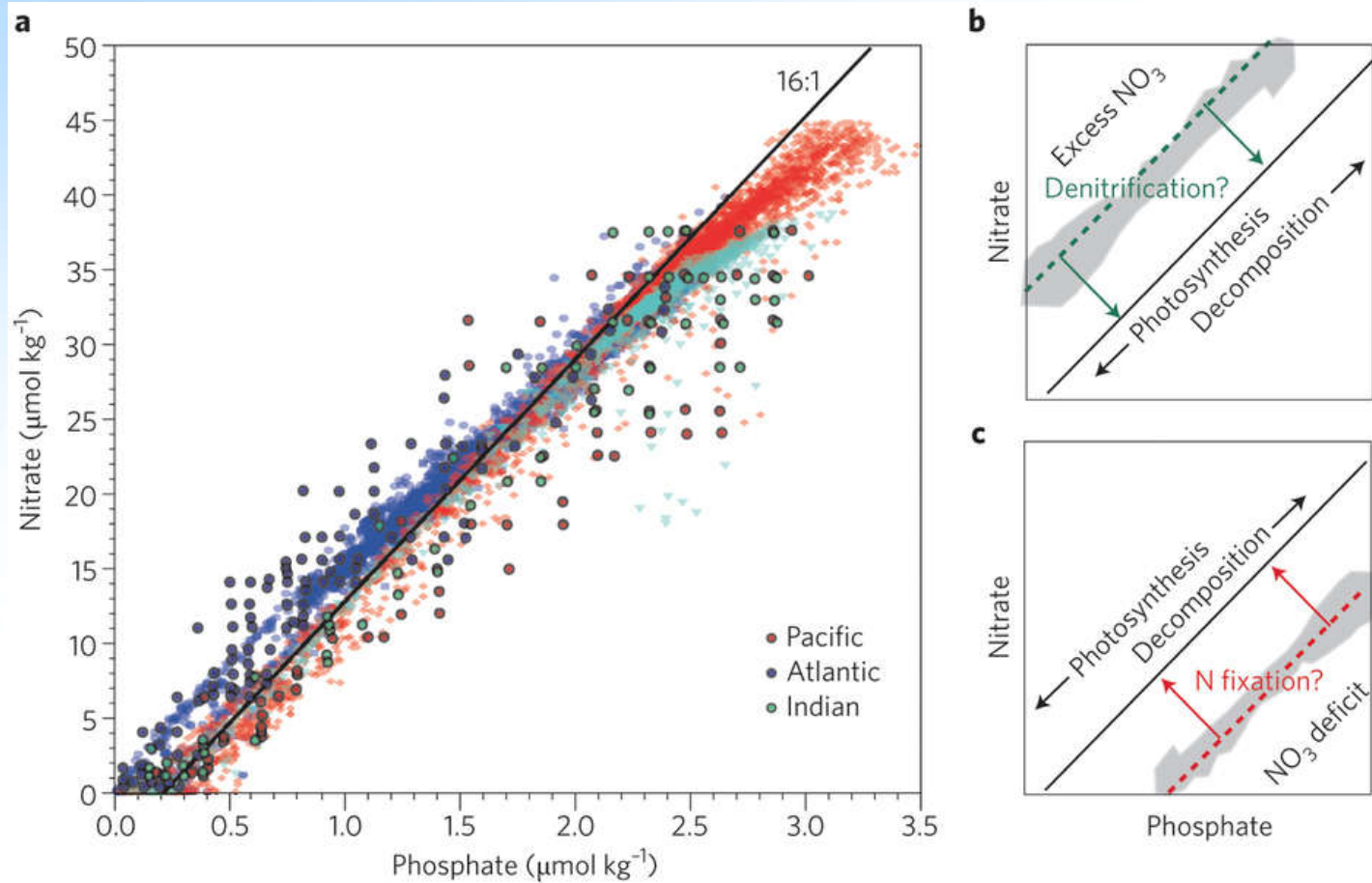
N y P importantes en la composición de la materia orgánica:



Relación de Redfield:



Relación de Redfield C:N:P = 106:16:1

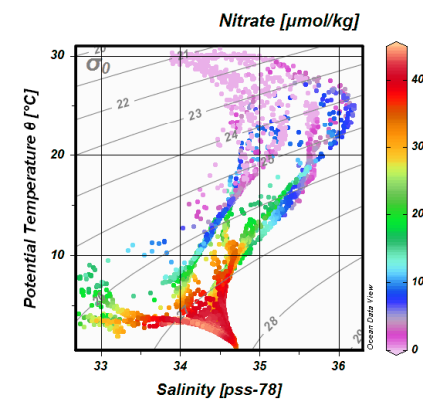
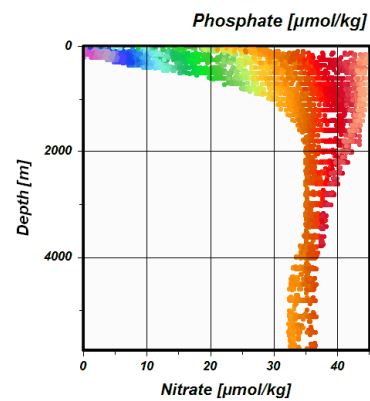
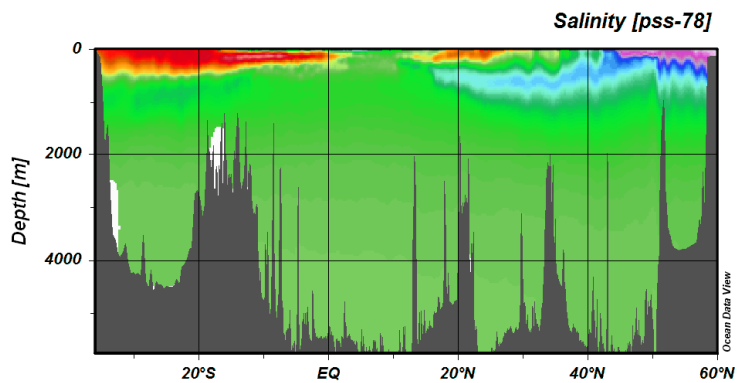
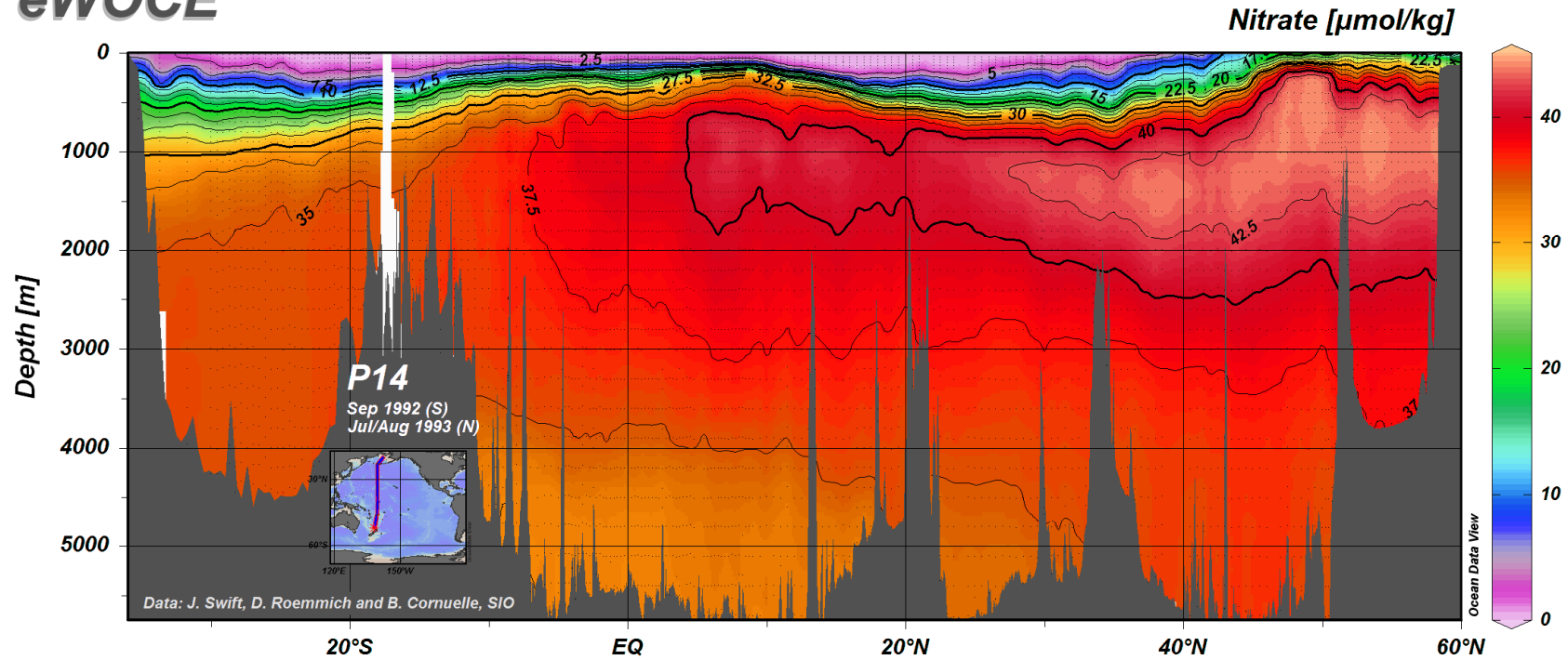


Remineralización: aumenta la relación C:Nutrientes

Dispersión: Especies de plancton, Denitrificación

Convergencia en 1:16: Balance global en la producción de MOP (POM)

eWOCE

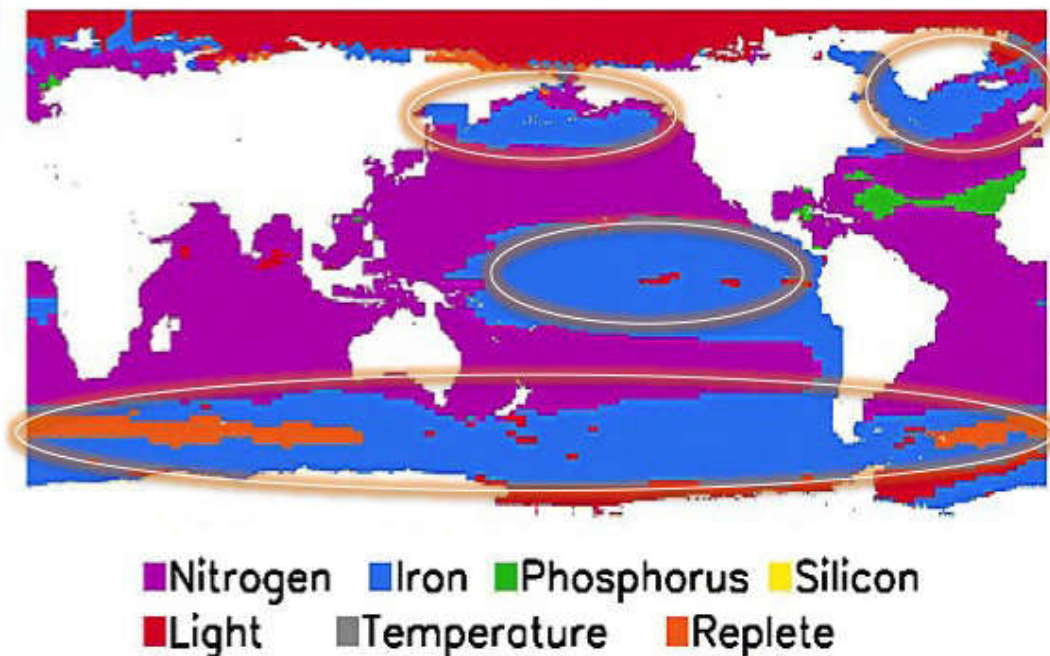


Micronutrientes: Fe, Zn, Mb, Mn, Mg

Fe: La fijación de N requiere Fe (enzima nitrogenasa)

Transporte atmosférico del Fe controla el crecimiento del plancton y la razón de Redfield.

Model of Small Phytoplankton Growth Limitation



Results of a global model of small phytoplankton growth limitation by Moore et al. 2004 (Global Biogeochemical Cycles). Blue shaded areas denote regions that are potentially limited by iron availability. Iron is supplied by dust from continents and by upwelling of deep water. However, high iron demand in the euphotic zone quickly drives iron concentrations to nano- and picomolar levels that can be limiting to many phyto- and bacterioplankton.

FÓSFORO

-**Particulado:** orgánico (organismos)

inorgánico (fosforitas y apatito)

-**Disuelto:** orgánico (fosfoazúcares, fosfolípidos, ésteres fosfatados)

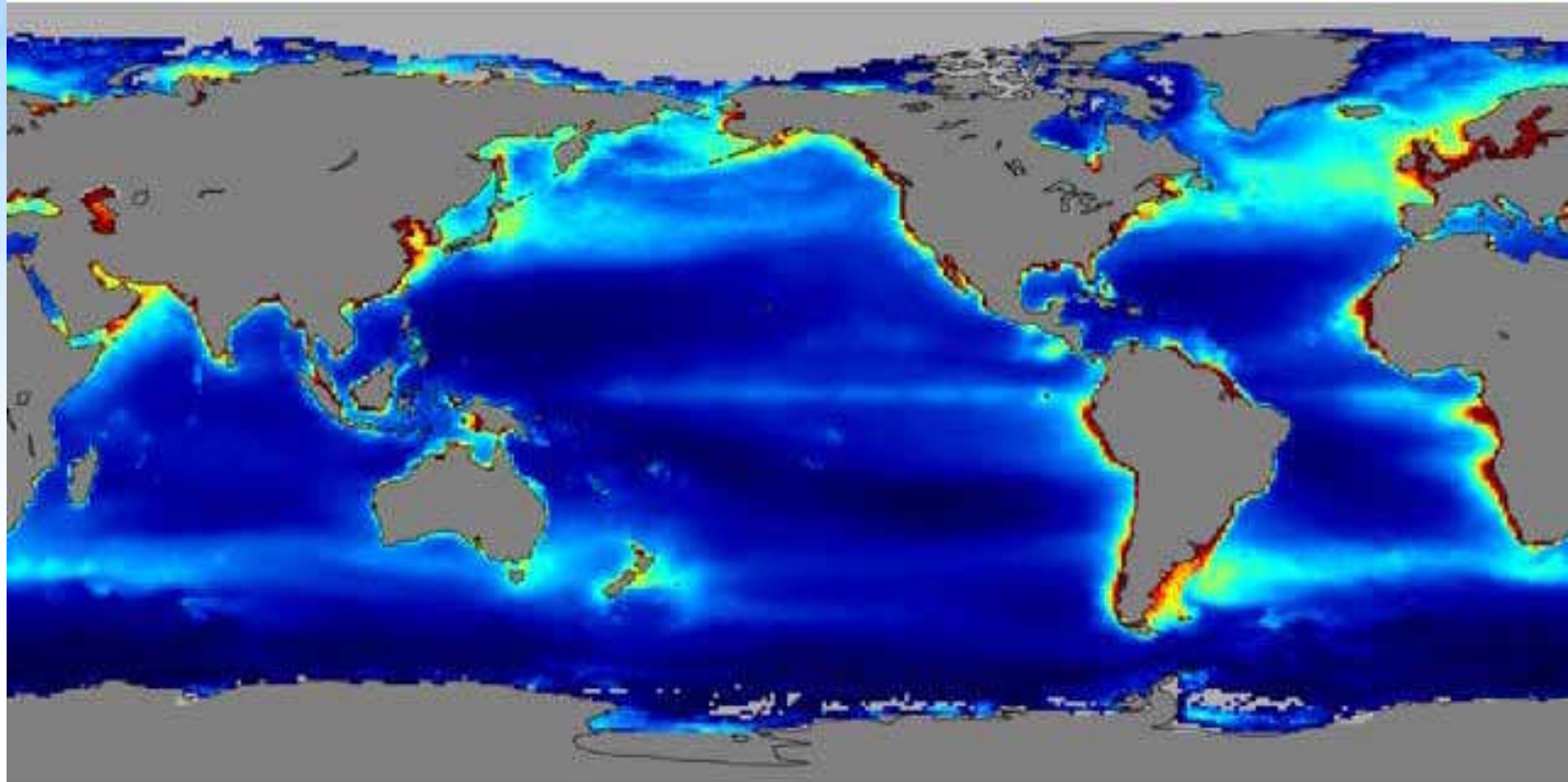
inorgánico (productos ionizados del ácido fosfórico)

Productos ionizados del ácido fosfórico (H_3PO_4): H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , depende de pH

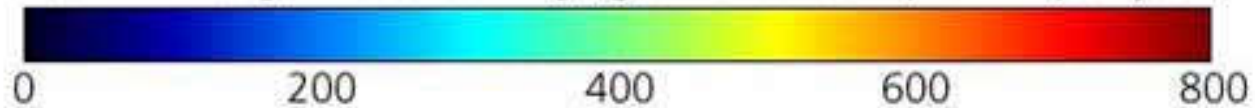
Ortofosfato (HPO_4^{2-}) más abundante

Paso por diferentes formas: ciclo del P marino





Net Primary Productivity (grams Carbon per m² per year)

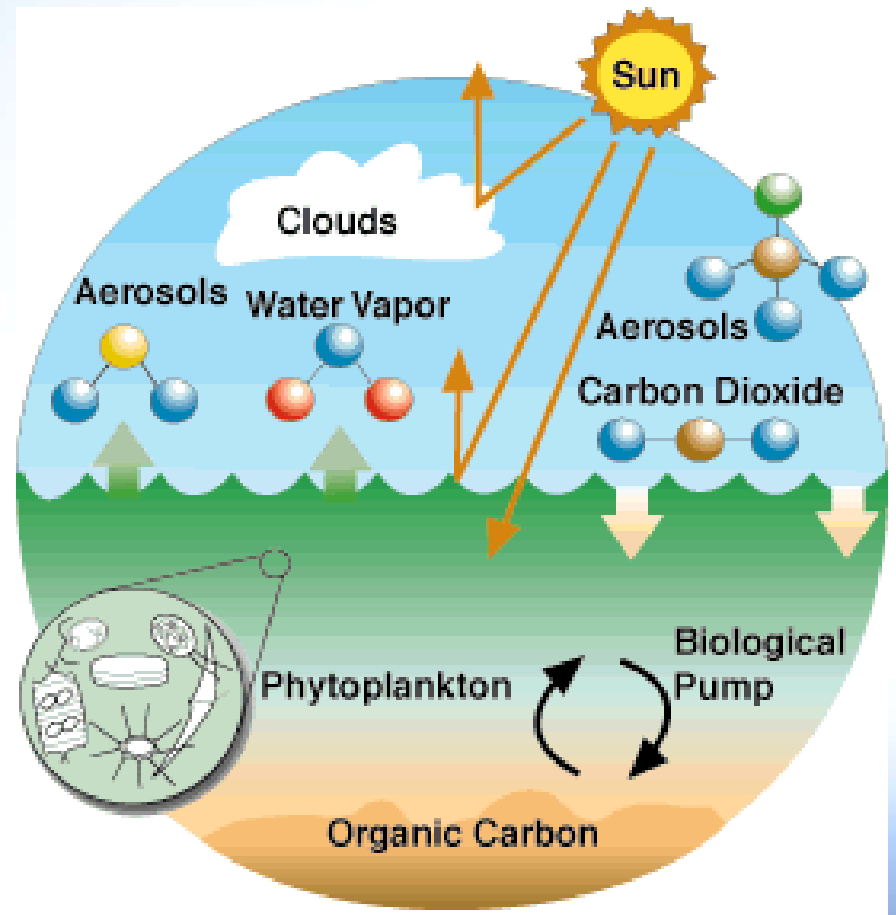


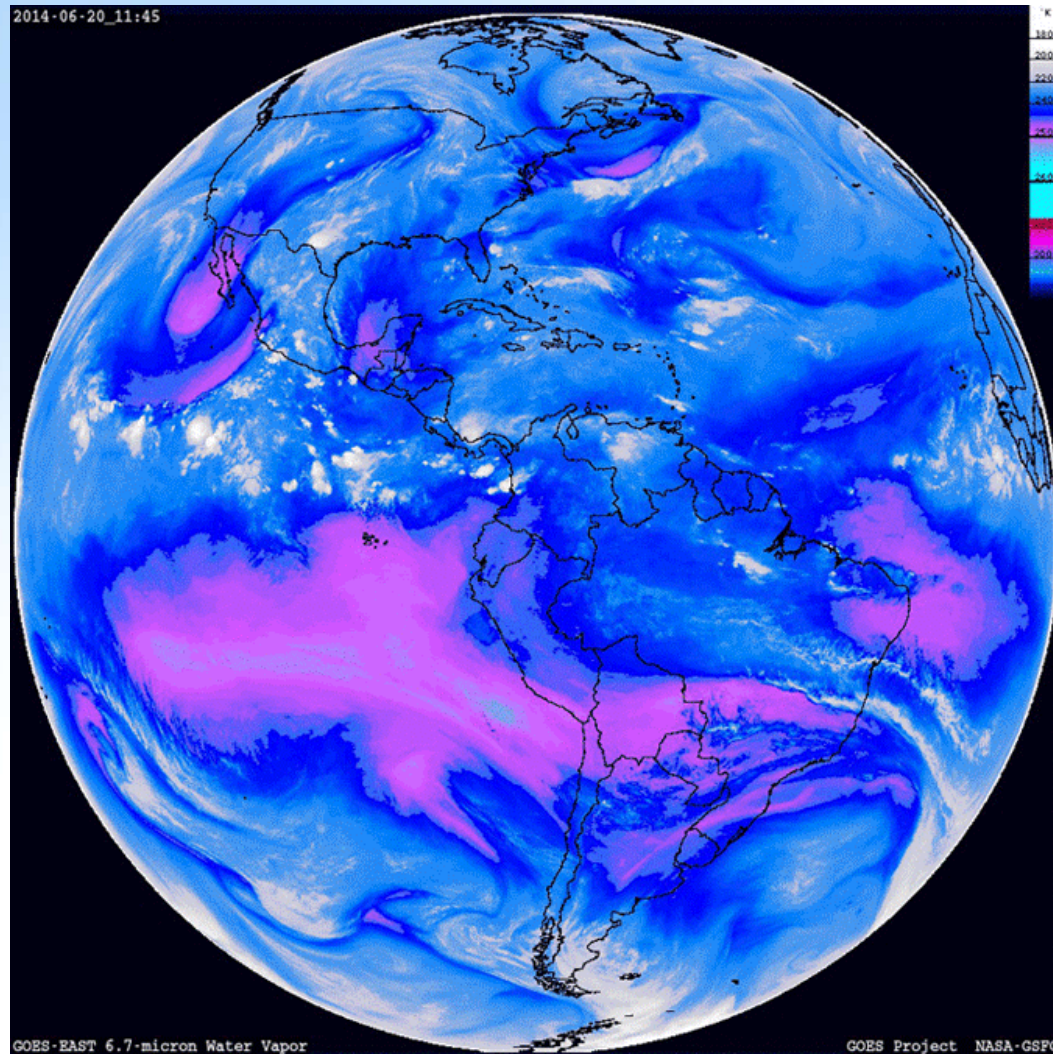
Gases

- Procesos que ocurren en la interface océano-atmósfera y su contribución química al clima originado desde el océano.

✓ Solubilidad de los gases

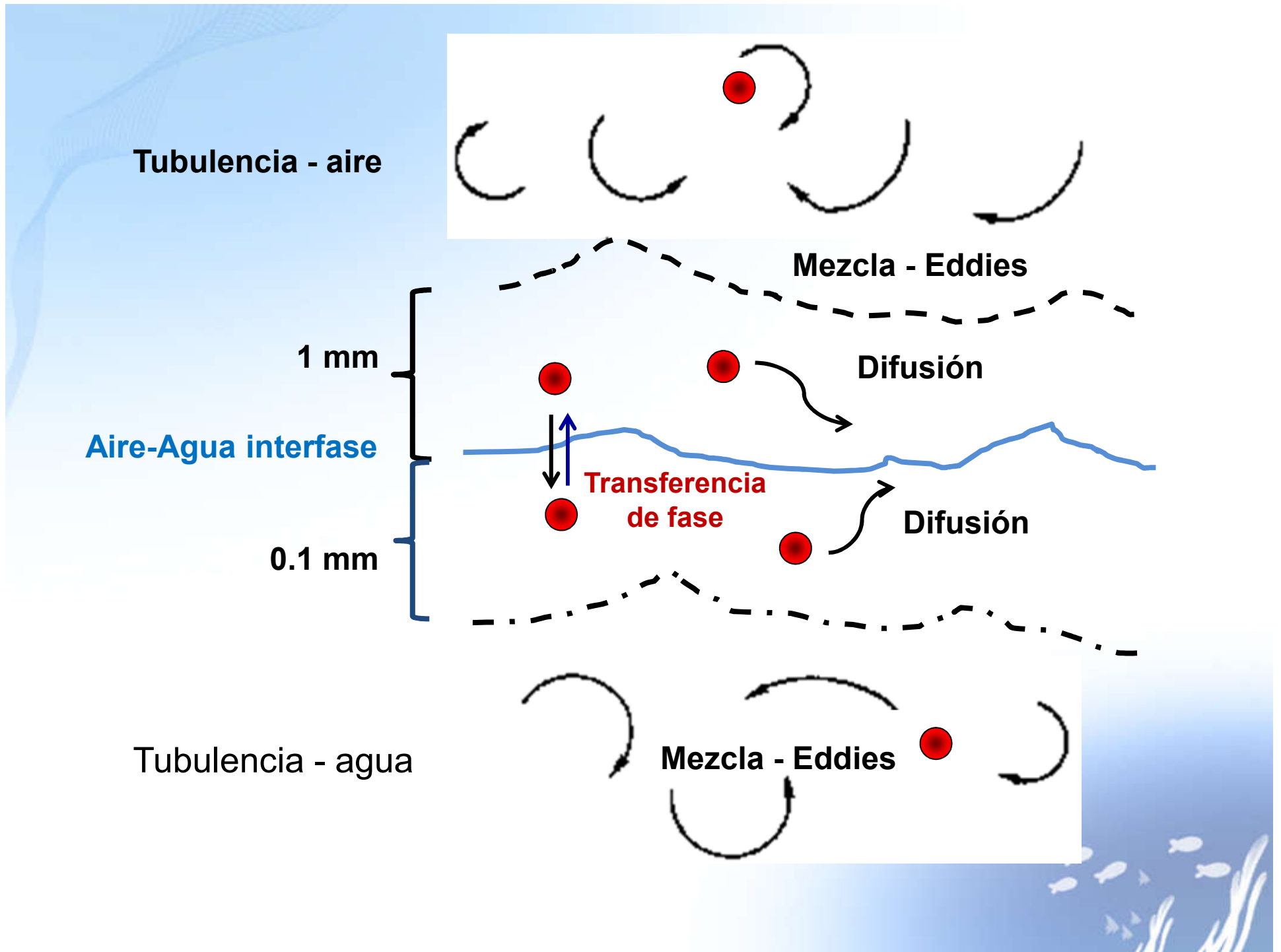
✓ Intercambio de gases





The movement of upper-air water vapor over the Eastern Pacific is shown using GOES satellite air temperature data. High, cold clouds are white. High, cold, clear air (around -28 F) is blue. Lower, warmer, dry air (around -10 F) is magenta (where clear, dry air penetrates lower in the atmosphere). Credit: NASA/NOAA GOES Project Dennis Chesters

Read more at: <http://phys.org/news/2014-06-nasanoaa-vapor-animations-oceans.html#jCp>

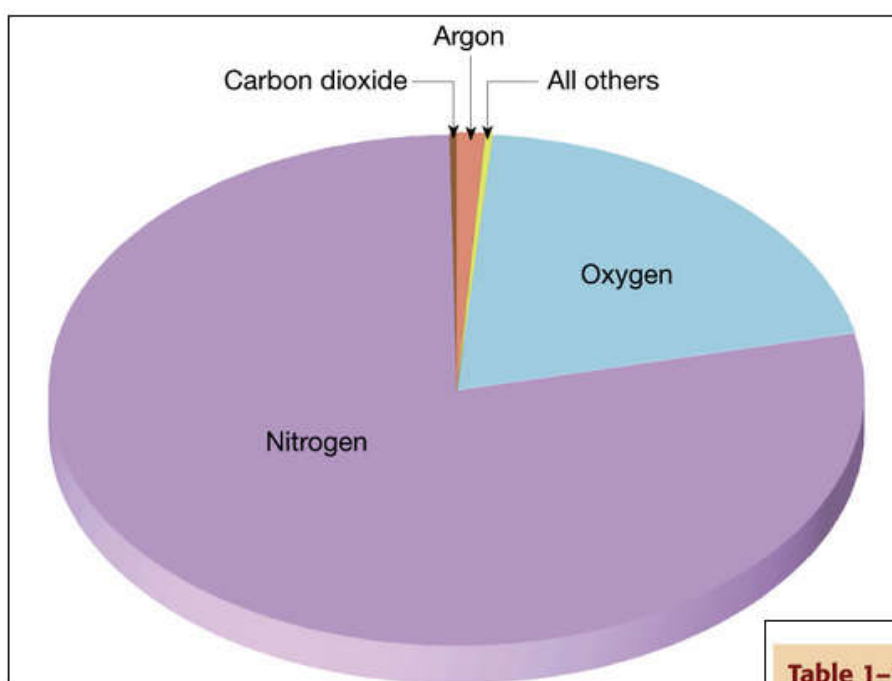


Gases disueltos en el océano

Los gases más abundantes son en orden descendente: nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y los gases nobles: argón (Ar), neon (Ne) y helio (He).

Gas	Concentración (ml/l)
Nitrógeno	8.4-14.5
Oxígeno	0.0-8.5
Dióxido de Carbono	34-56
Argón	0.2-0.4

Gases disueltos en la atmósfera



(figure and table from Lutgens and Tarbuck, *The Atmosphere*, 8th edition)

Table 1-2 Principal gases of dry air

Constituent	Percent by Volume	Concentration in Parts Per Million (PPM)
Nitrogen (N ₂)	78.084	780,840.0
Oxygen (O ₂)	20.946	209,460.0
Argon (Ar)	0.934	9,340.0
Carbon dioxide (CO ₂)	0.036	360.0
Neon (Ne)	0.00182	18.2
Helium (He)	0.000524	5.24
Methane (CH ₄)	0.00015	1.5
Krypton (Kr)	0.000114	1.14
Hydrogen (H ₂)	0.00005	0.5

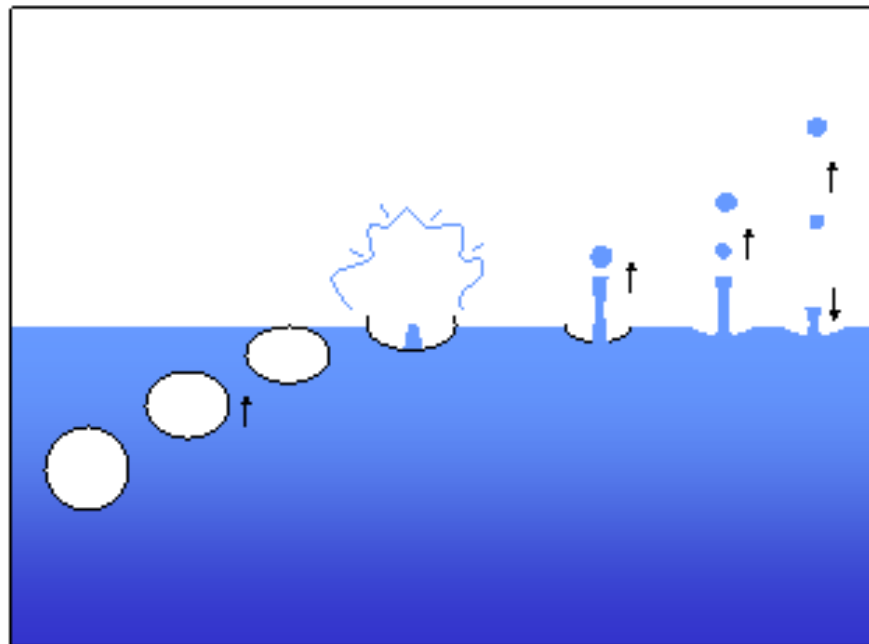
¿Por qué nos interesan los gases?

- ✓ Son productos químicos muy móviles, se mueven dentro y fuera del océano a través de la atmósfera y a través de diferentes compartimentos dentro del océano.
- ✓ El intercambio de gases océano-atmósfera es importante durante los procesos climáticos y la química atmosférica.
- ✓ Hacen parte de importantes reacciones/procesos biológicos:
 - Fotosíntesis-respiración
 - Fijación de Nitrógeno-Denitrificación
- ✓ Trazadores de masas de agua

Si la circulación termohalina se detuviera, las aguas profundas del océano podrían perder su conexión con la atmósfera y ésta terminaría en una condición anóxica en la escala de tiempo de ~ 1000 años

Solubilidad de gases

- Los gases atmosféricos generalmente están cerca del valor de saturación cuando se encuentran cerca de la **superficie** del océano. En muchos casos incluso se encuentran sobresaturados debido a la disolución de burbujas producidas por el rompimiento de las olas.

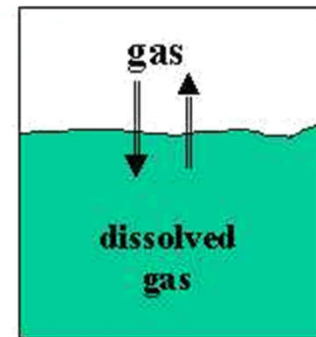
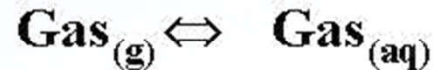


Solubilidad de gases

- La solubilidad es una medida de la cantidad de gas que puede contener el mar por unidad de volumen.

Gas Solubility

At equilibrium:



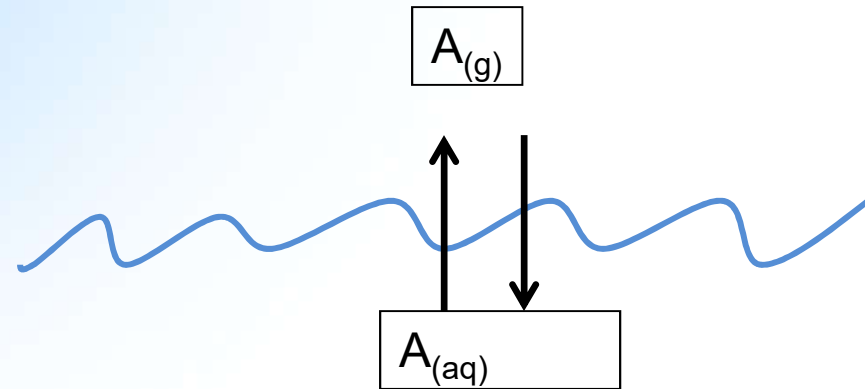
Equilibrium constant:

$$K_{eq} = \frac{[Gas]_{aq}}{[Gas]_g}$$

- La saturación**, que es el producto de la solubilidad y la presión parcial atmosférica, y ésta incluye el efecto de la composición actual de la atmósfera

Solubilidad

La concentración de un gas en agua, cuando el gas y el agua están en equilibrio, depende directamente de la **presión parcial** del gas en la fase de gaseosa (pA) y una constante característica para cada gas.



$$[A_{(aq)}] = K_{H,A} pA_{(g)}$$

Donde $K_{H,A}$: Constante de la ley de Henry

$K_{H,A}$ constante de equilibrio para la reacción de disolución :



$$[A_{(aq)}] = K_{eq} [A_{(g)}]$$



Gas Law Fundamentals -

Dalton's Law

$$P_{\text{Total}} = \sum \text{Partial Pressures}$$

Ideal Gas Equation

$$P_{\text{Total}} = \frac{n_{\text{total}} R T}{V} = (n_a + n_b + n_c + \dots) \frac{(RT)}{V}$$

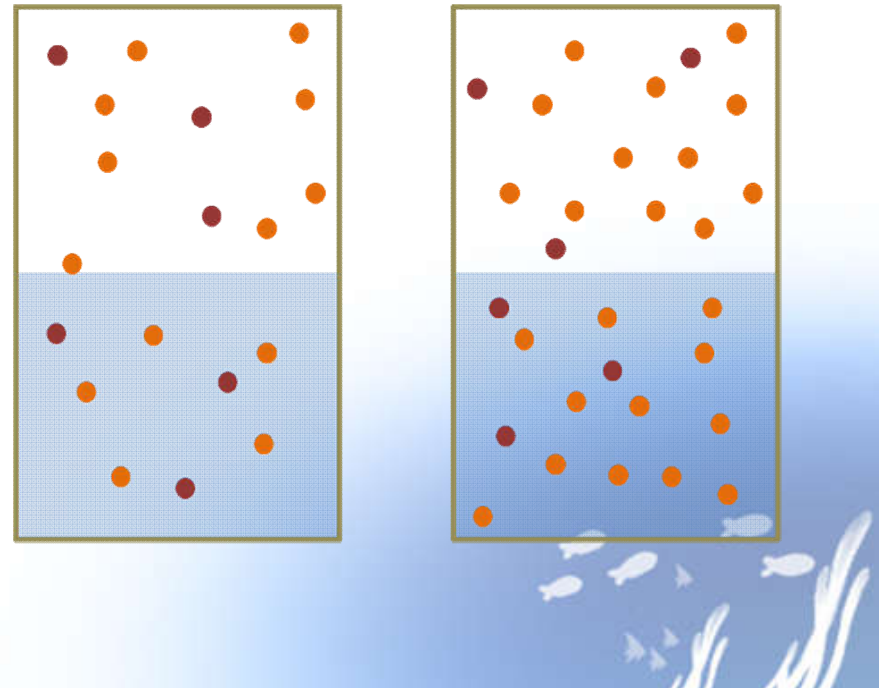
P = Presión

V = Volumen del Gas

n = Número de moles de gas presente

T = Temperatura absoluta. K (= C + 273.15)

R = Constante de gases

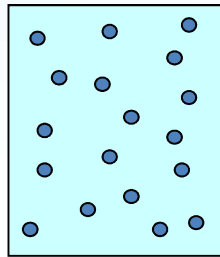


Ley de Dalton

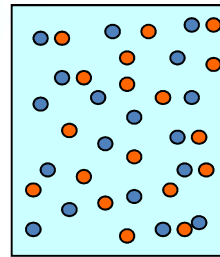
Presión Parcial

Cada gas ejerce una presión parcial **independiente** de los otros gases

La presión **total** es igual a la suma de las presiones parciales.



$$p_A = 0.5 \text{ atm}$$



$$p_A = 0.5 \text{ atm}$$

$$p_B = 0.5 \text{ atm}$$

$$p_{\text{total}} = (p_A + p_B) = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = p(A) + p(B) + p(C) \dots$$

Ejemplo: Composición del aire $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{Ar}$ proporción 78:21:1. A 1atm:

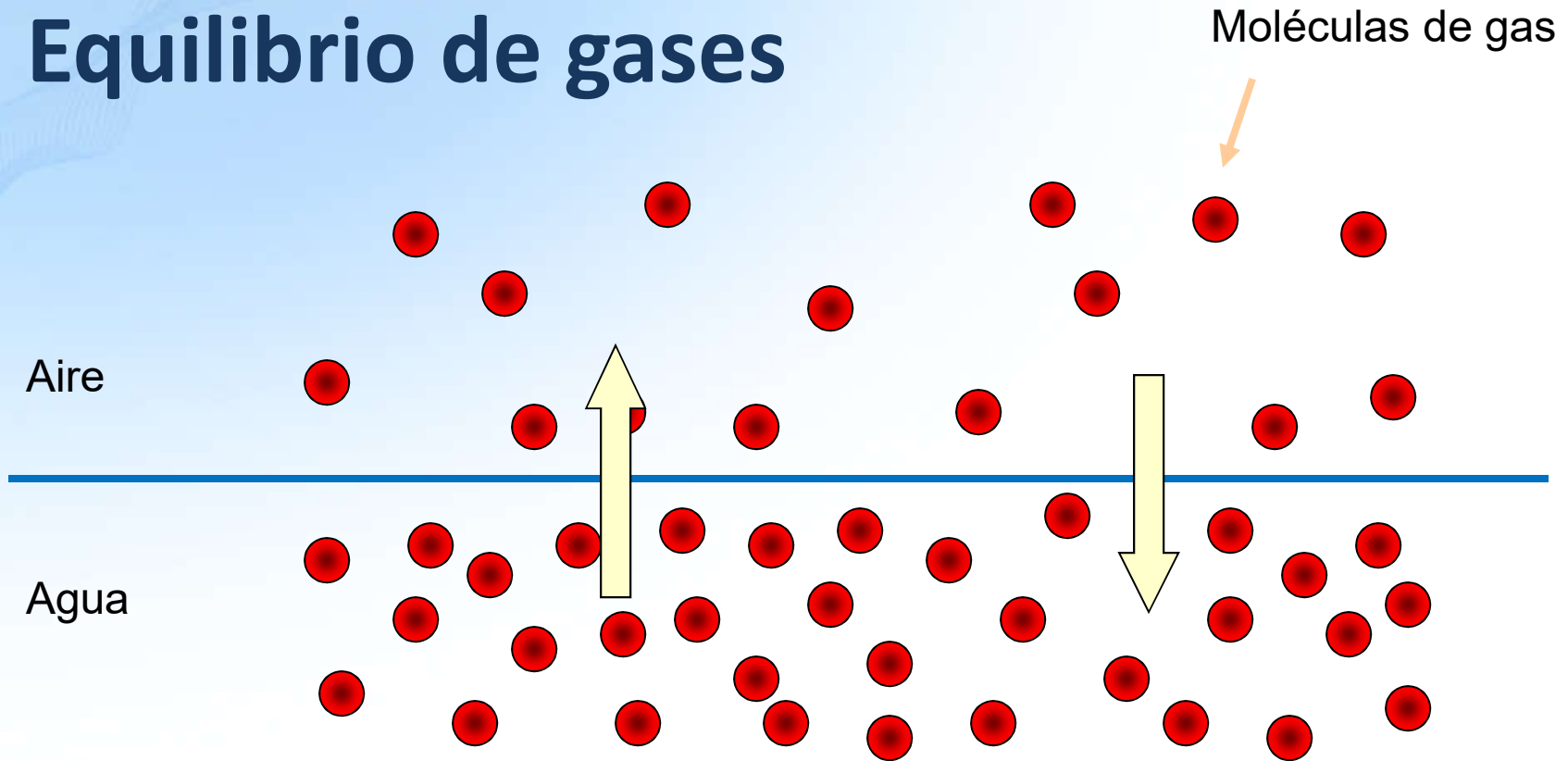
$$P_{\text{total}} = 1 \text{ atm} = p_{\text{N}_2} (0.78) + p_{\text{O}_2} (0.21) + p_{\text{Ar}} (0.01)$$

Table 3.1. Saturation concentration and solubility for atmospheric gases at 1 atmosphere pressure in sea water of salinity 35 psu

Gas	Weight (g/mole)	Partial pressure (air) (atmos.)	Oceanic saturation (ml/l*)		Solubility (ml/l)	
			0°C	24°C	0°C	24°C
Nitrogen (N ₂)	28	0.781	14.3	9.2	18.3	11.8
Oxygen (O ₂)	32	0.209	8.1	5.0	38.7	23.7
Argon (Ar)	40	9.3×10^{-3}	0.39	0.24	42.1	26.0
Carbon dioxide (CO ₂)	44	3.54×10^{-4}	0.51	0.24	1437	666
Neon (Ne)	20	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-4}	1.5×10^{-4}	10.1	8.6
Helium (He)	4	5.2×10^{-6}	4.1×10^{-5}	3.8×10^{-5}	7.8	7.4
Krypton (Kr)	84	1.1×10^{-6}	9.4×10^{-5}	5.1×10^{-5}	85.6	46.2
Nitrous oxide (N ₂ O)	44	3.0×10^{-7}	3.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1071	476

* A more consistent unit would be mol/kg, but as the values are several orders of magnitude smaller for these units I use the more traditional value for ease of comparison.

Equilibrio de gases



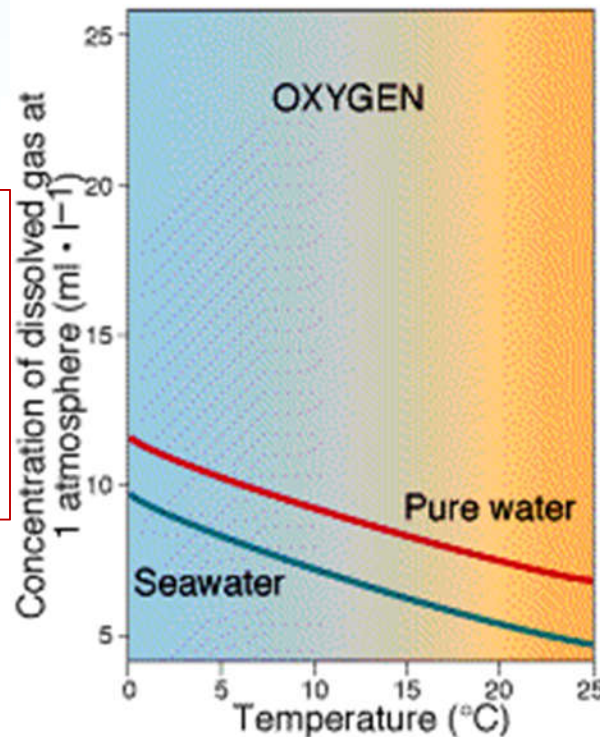
Como siempre, el **equilibrio es dinámico** - intercambio constante entre los compartimientos.

En equilibrio la presión parcial es la **misma** en ambas fases, pero la concentración (masa / volumen) no es necesariamente la misma entre el gas y el líquido.

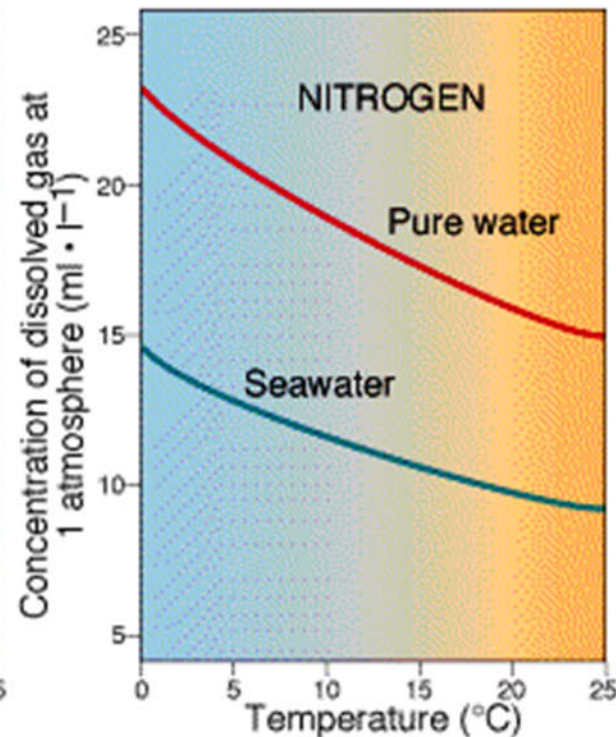
Efecto de la temperatura, presión y salinity en la solubilidad de gases

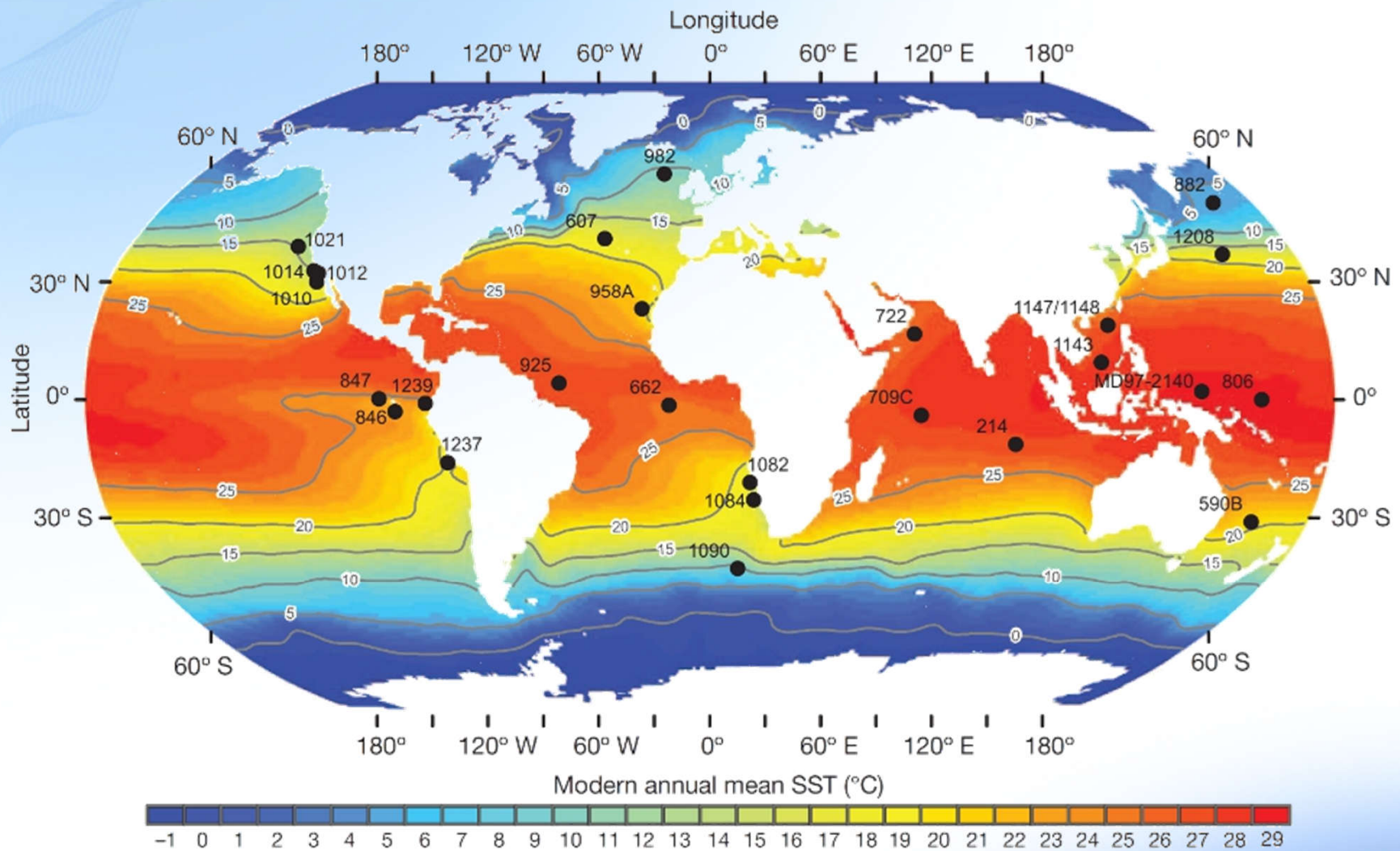
- Cuando la temperature **aumenta**, la solubilidad **disminuye** ↓
- Cuando la presión se **incrementa**, la solubilidad **aumenta** ↑
- Cuando la salinidad **aumenta**, la solubilidad **disminuye** ↓

Todos los efectos tienen comportamientos no lineales

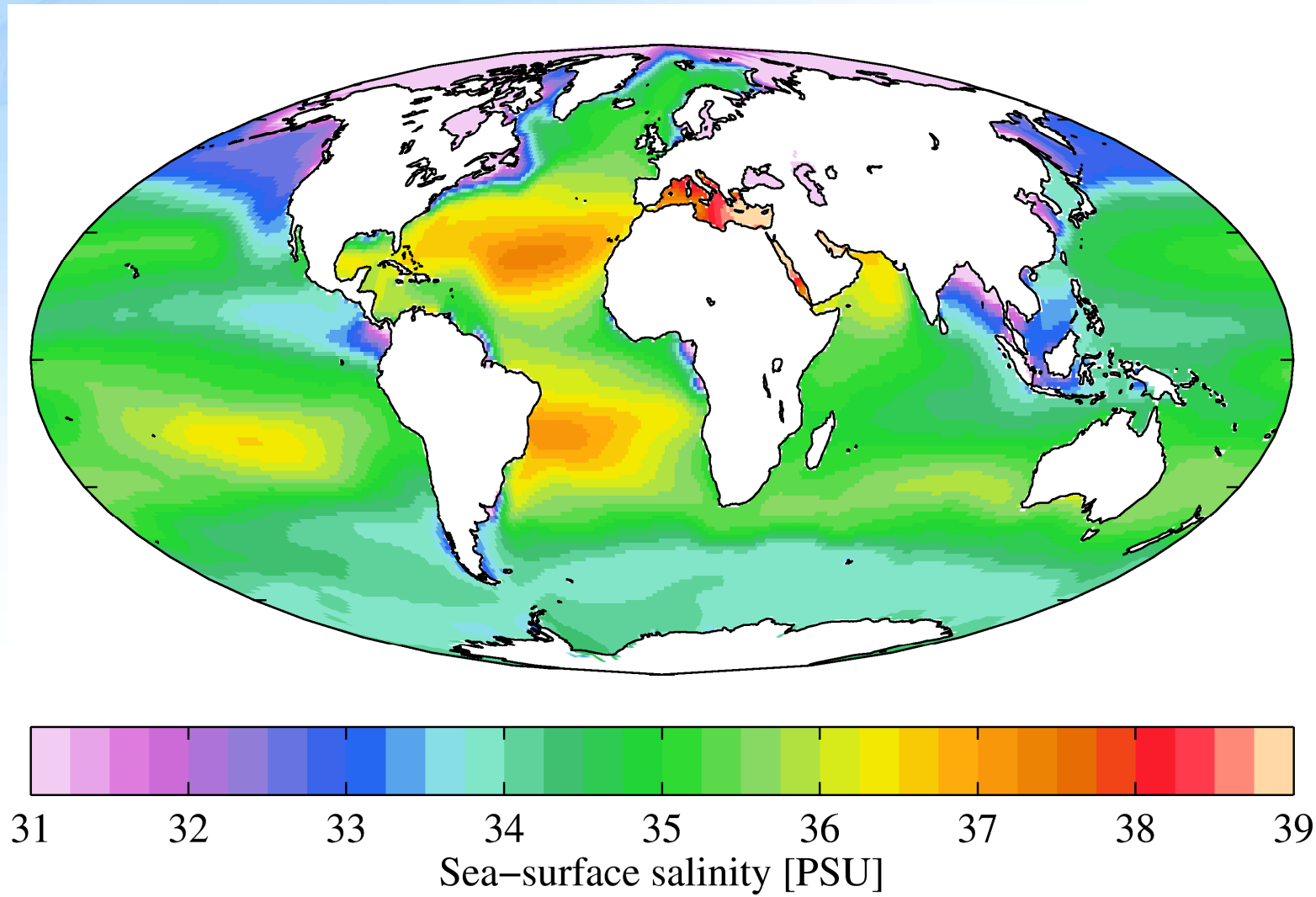


© 1998 Wadsworth Publishing Company/ITP



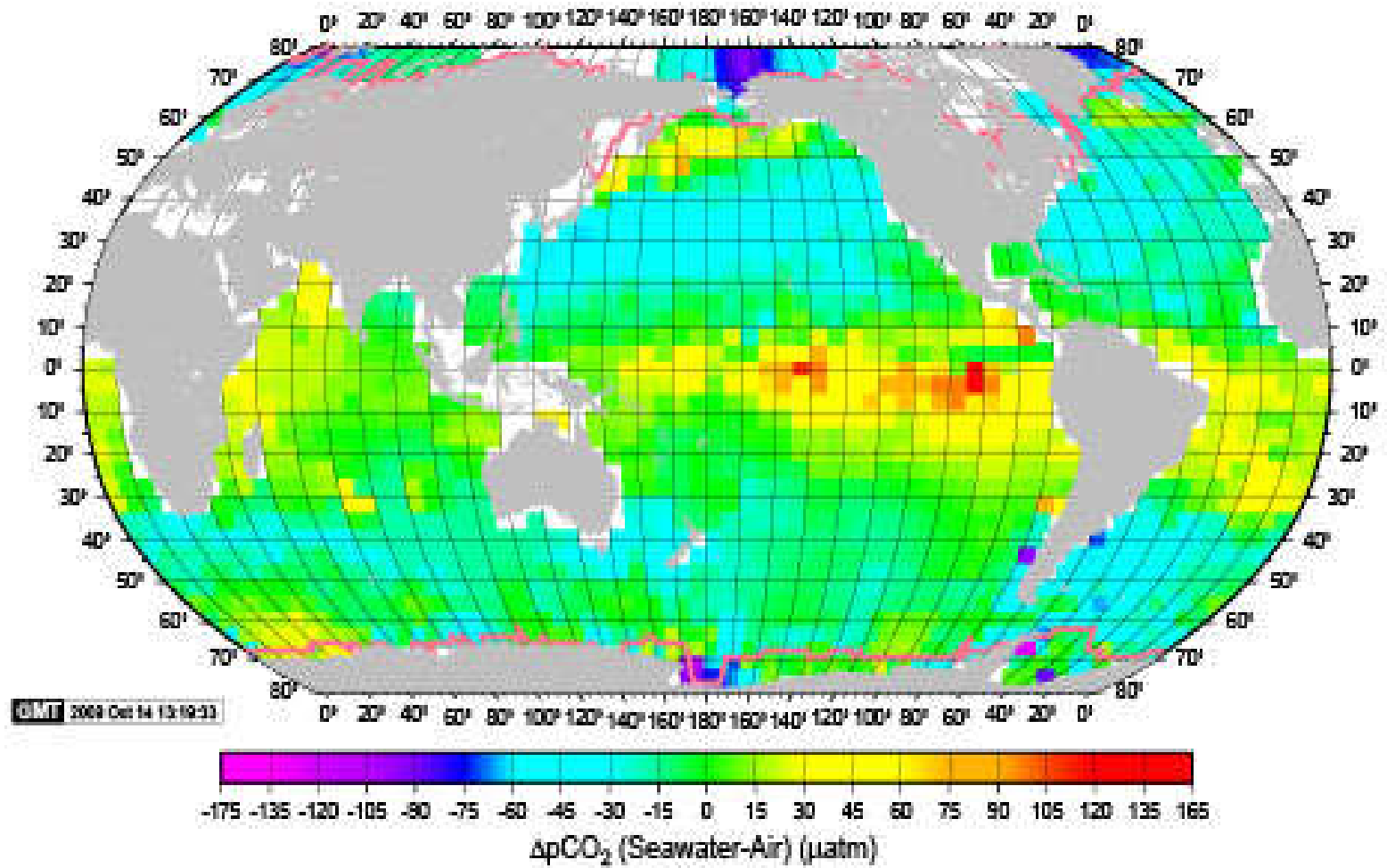


Cuando la temperature **aumenta**, la solubilidad **disminuye**

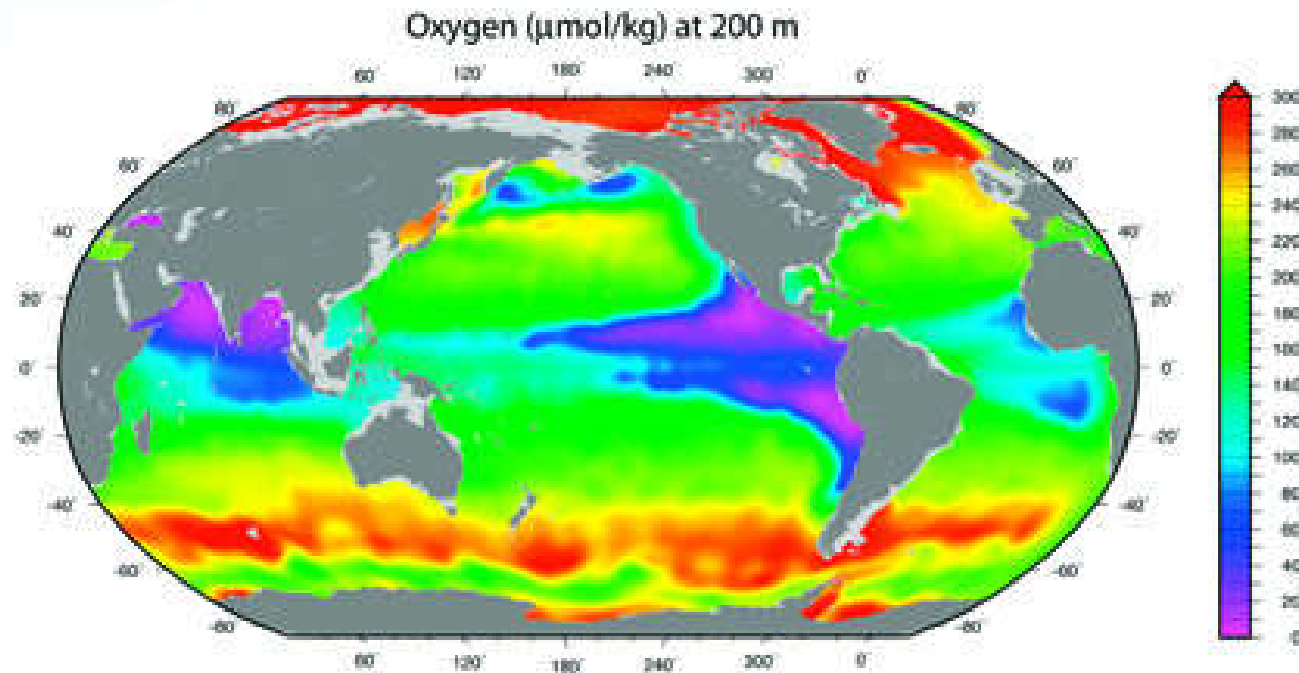
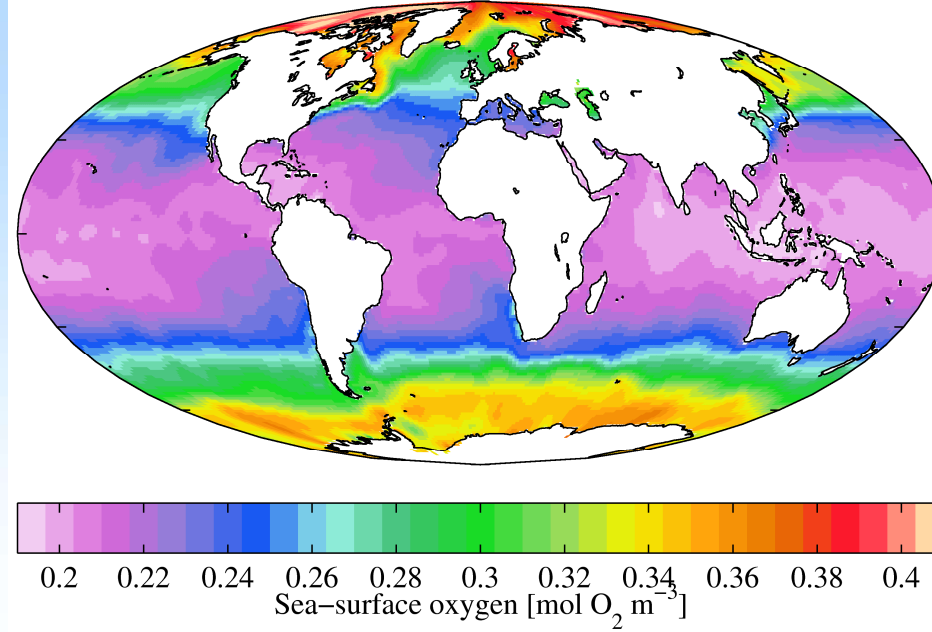


➤ Cuando la salinidad **aumenta**, la solubilidad **disminuye**

$\Delta p\text{CO}_2$ (Seawater-Air) (Rev Oct 09) for January 2000

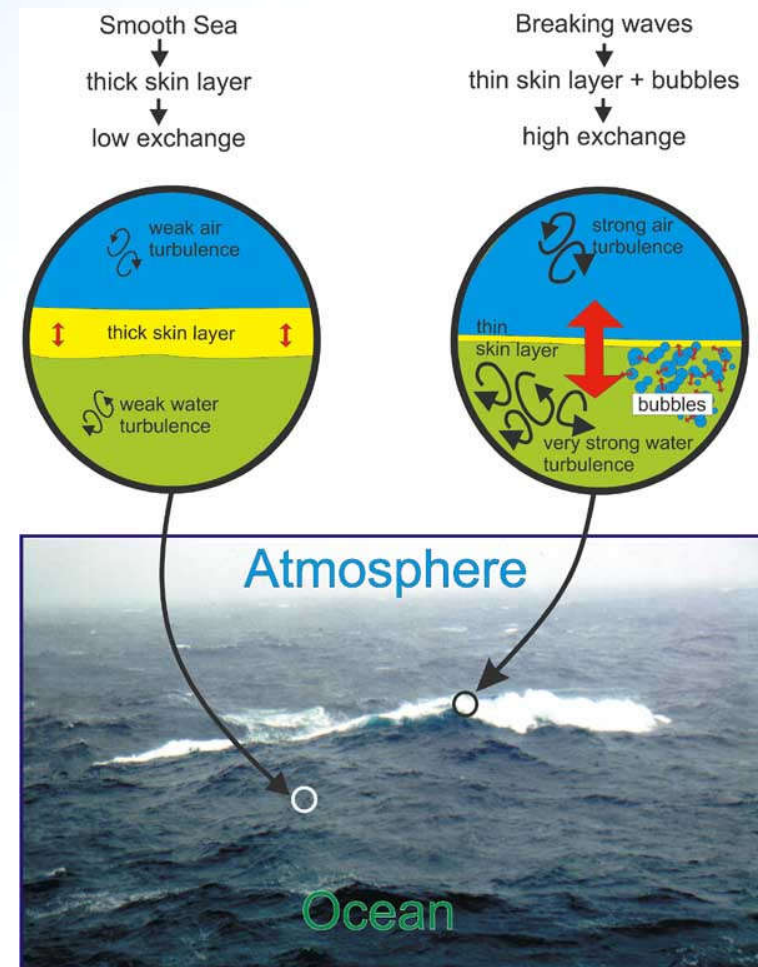


World Ocea Atlas



Intercambio de gases en la interfaz

- El viento domina la rapidez con que se da el intercambio de gases (burbujas).
- A velocidades bajas la capacidad de reacción química del CO_2 produce un intercambio mayor que por ejemplo el O_2 .



MONTHLY Flux for January 2000 [Rev Oct 09] NCEP II Wind, 3,040K (U^2 wind, $\Gamma=26$)

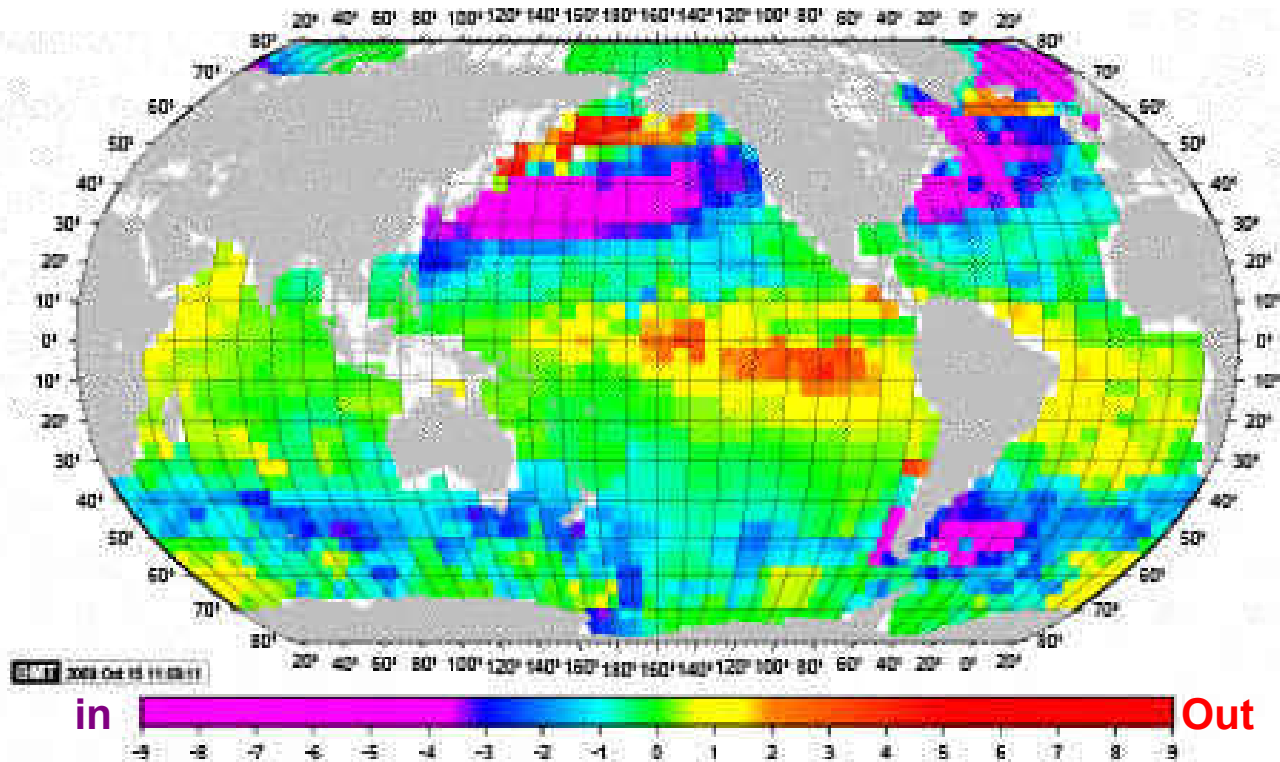


Table 3.2. Annual global fluxes of gases between the ocean and atmosphere. A positive value is into the ocean

Gas	Flux (gigatonnes/yr)
Carbon dioxide	1.7 ± 0.5
Methane	-0.010 ± 0.005
Nitrous oxide	-0.003 ± 0.002
Sulphur gases (e.g. DMS)	-0.025 ± 0.011
Non-methane hydrocarbons	-0.055 ± 0.030



Gases en la atmósfera y el océano

	% gas por unidad de volumen		
Gas	Atmósfera	Superficie del océano	Total en el océano
N ₂	79%	48%	11%
O ₂	21%	36%	6%
CO ₂	0.04%	15%	83%

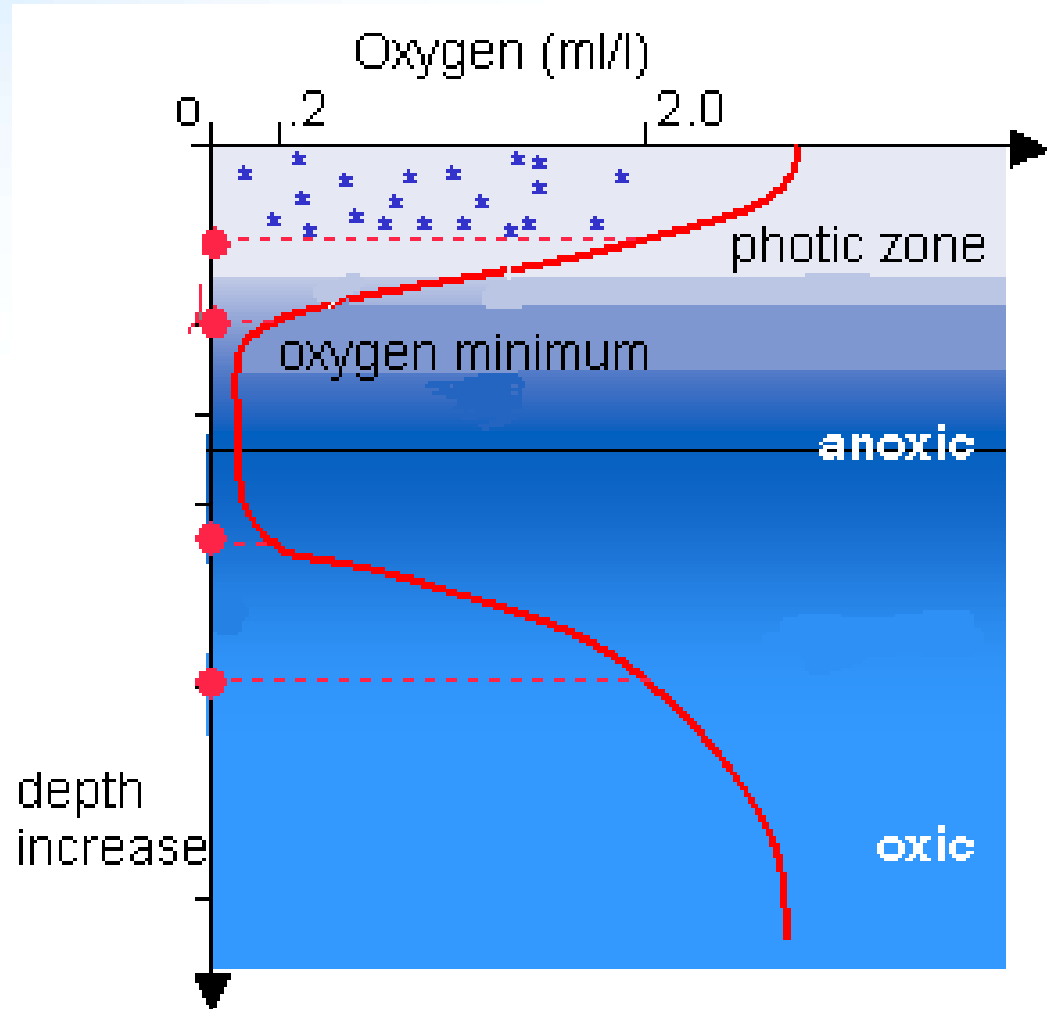
Distribución horiz-vert O: balance del aporte en interfase aire-agua, reacción en procesos físicos, transporte físico

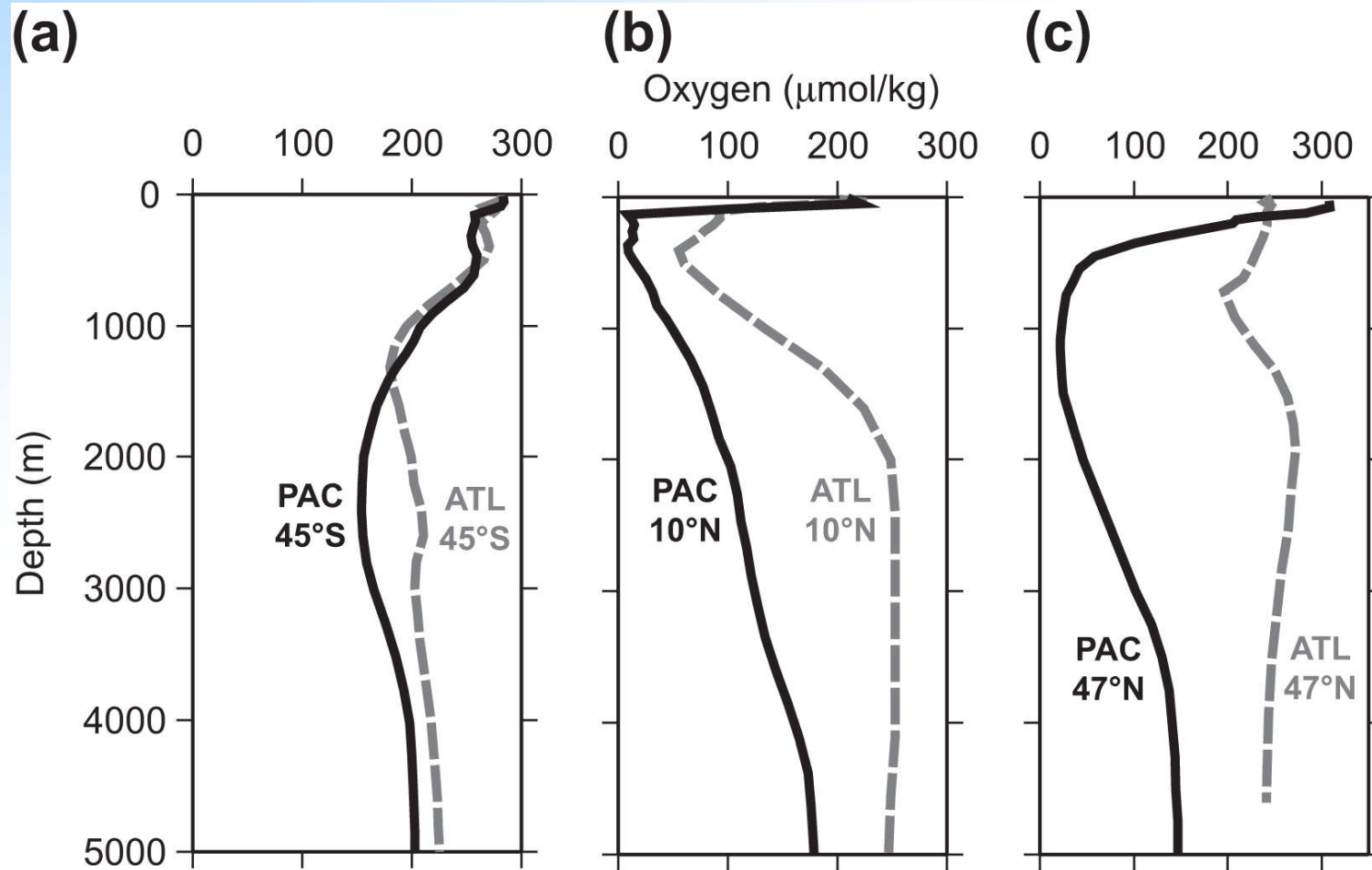
Procesos:

Aportes

Solubilidad

Consumo





Data from the World Ocean Circulation Experiment.

Indicador de consumo de O₂

$$\text{UAO} = [\text{O}_2]_{\text{sat}} - [\text{O}_2]_{\text{medido}}$$

Termoclina: mayor subsaturación de O₂

Aguas profundas: ricas en O₂, producidas en polos

Aguas más viejas: mayor UAO

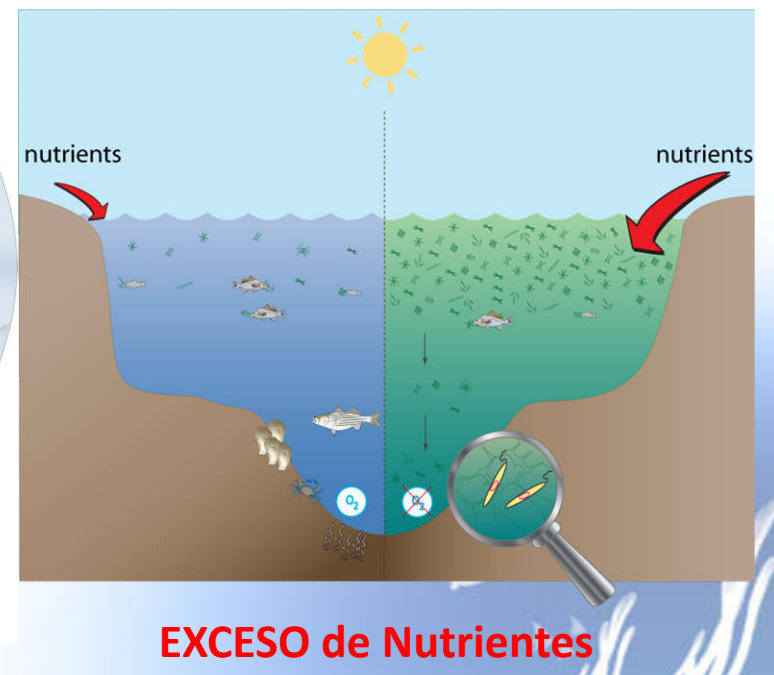
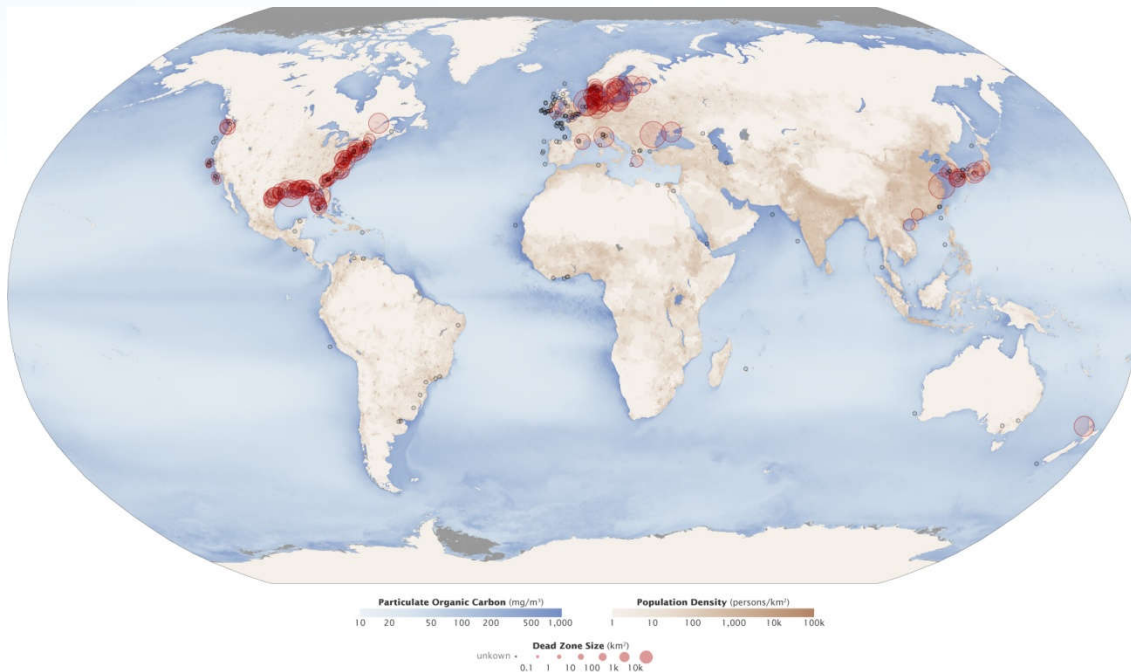


Zonas muertas

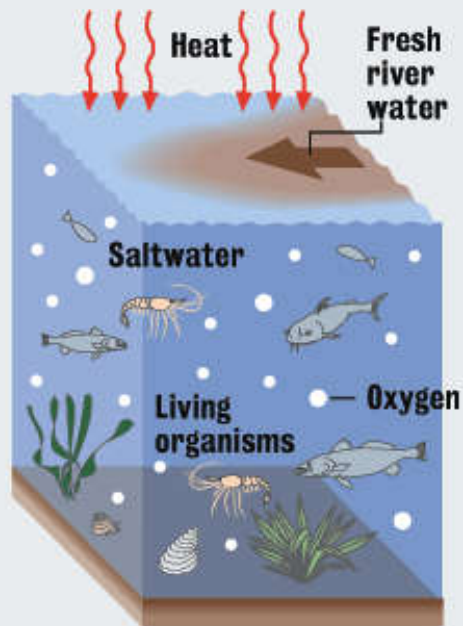
Zonas bajas de oxígeno generan:

- ✓ Pérdida de la vida marina
- ✓ Migración de especies móviles (peces)
- ✓ Formas de vida inmóvil generalmente muere

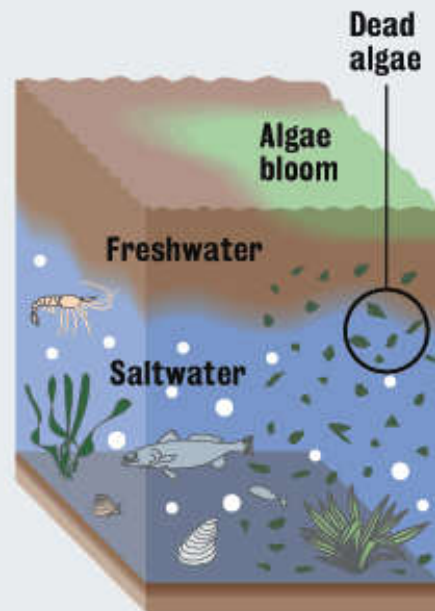
Hábitats que normalmente se llena de vida se convierten en desiertos biológicos y son a menudo denominan "zonas muertas"



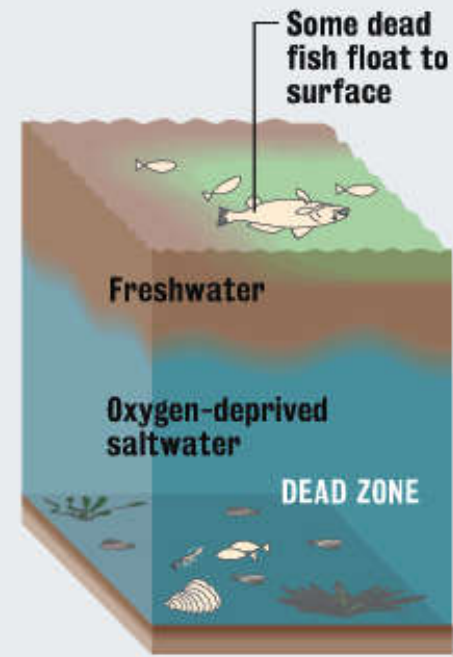
HOW THE DEAD ZONE FORMS



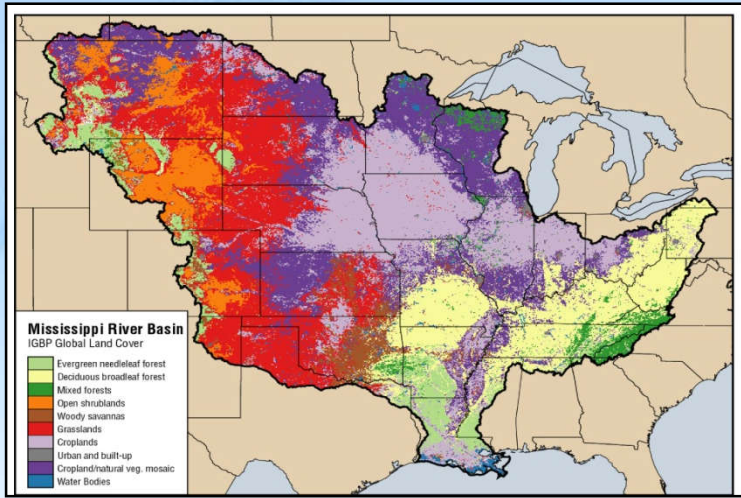
1. Durante la primavera, el sol calienta las aguas provenientes del río Mississippi creando una barrera en el Golfo, que evita que las aguas saladas profundas tengan contacto con el oxígeno de la atmósfera.



2. Nitrógeno y fósforo provenientes de los fertilizantes y aguas residuales e introducidas por el río produce un crecimiento excesivo de algas. Cuando las algas mueren, viajan hacia aguas profundas y se descomponen consumiendo el oxígeno



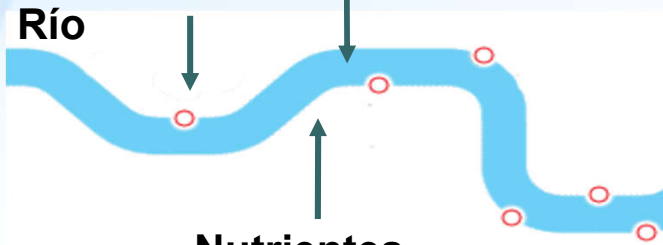
3. Las aguas sin oxígeno y sin la posibilidad de tomarlo de la atmósfera forman entonces las zonas muertas. Hypoxia areas



Usos del suelo

Río

Nutrientes



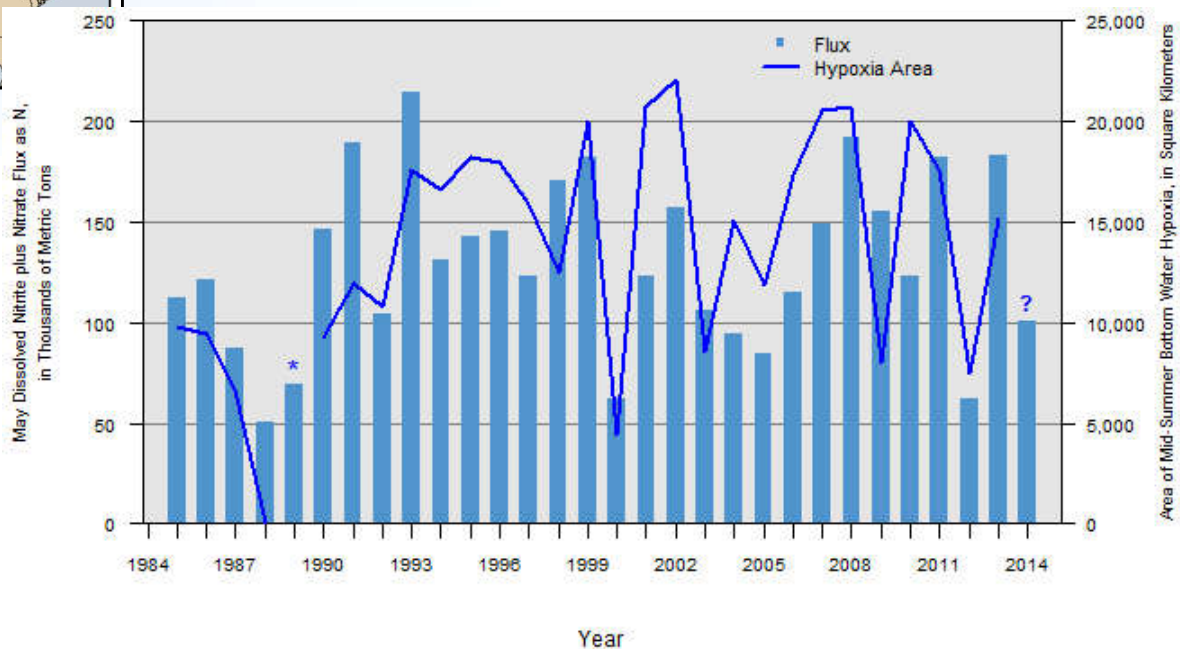
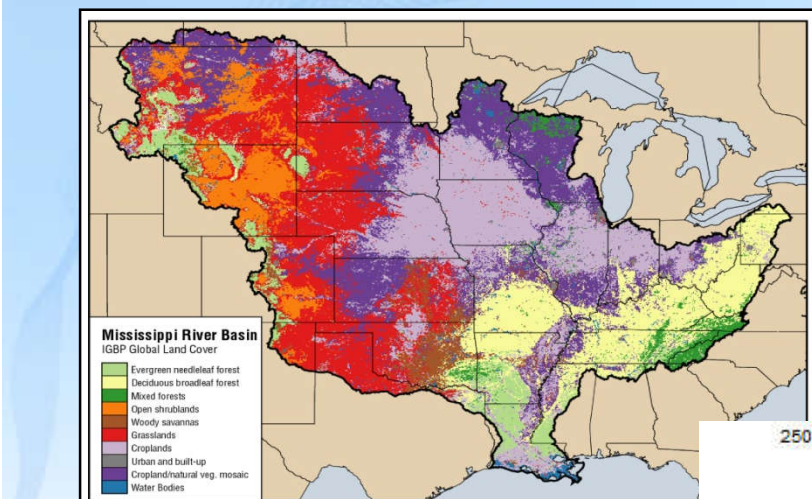


Figure 1. May dissolved nitrite plus nitrate flux to the Gulf of Mexico and area of mid-summer bottom water hypoxia (dissolved oxygen concentrations of less than 2 milligrams per liter) in the northern Gulf of Mexico. Hypoxia area data from Nancy N. Rabalais, Louisiana Universities Marine Consortium. *No hypoxia area data for 1989.



2014 Preliminary Mississippi-Atchafalaya River Basin Flux Estimate

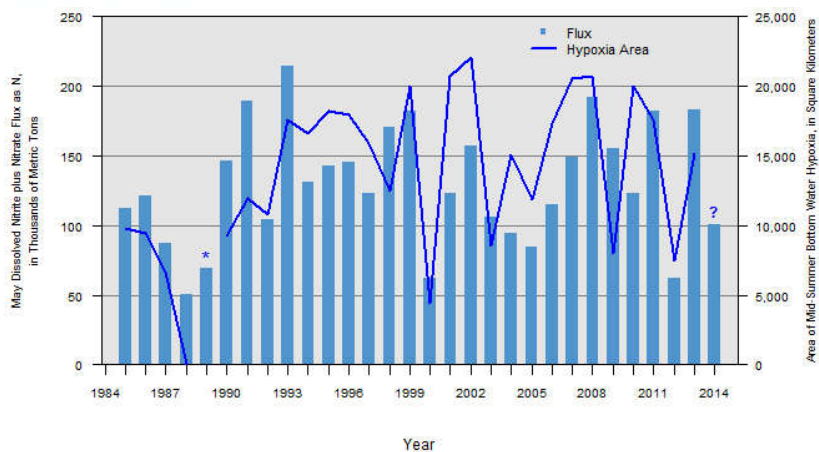
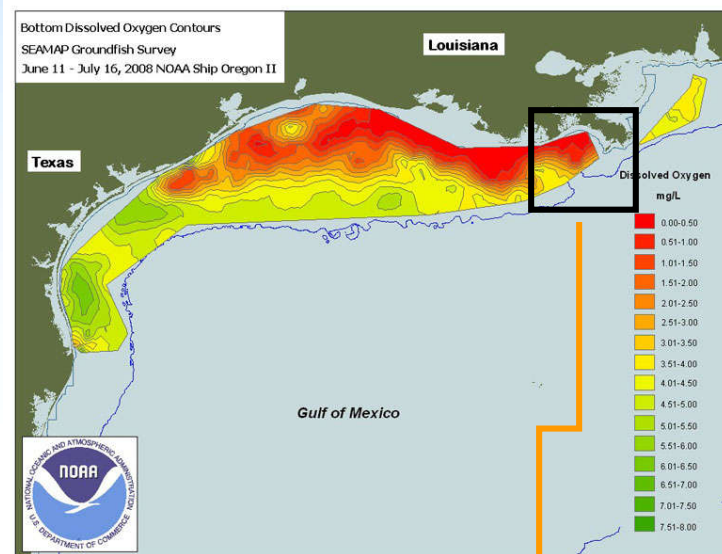
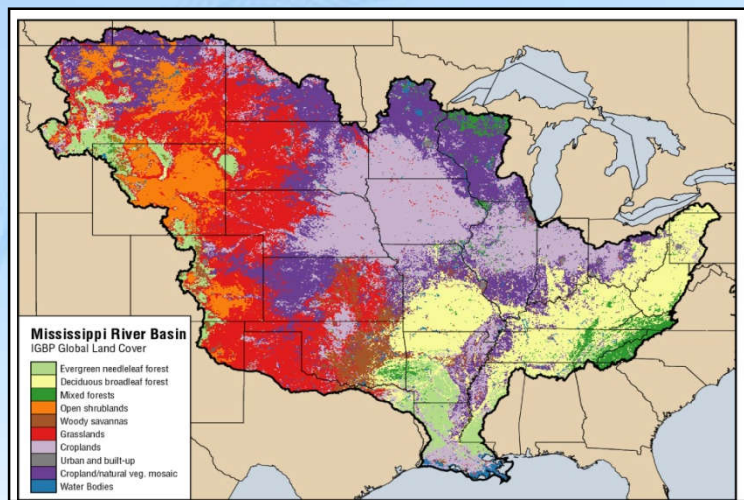
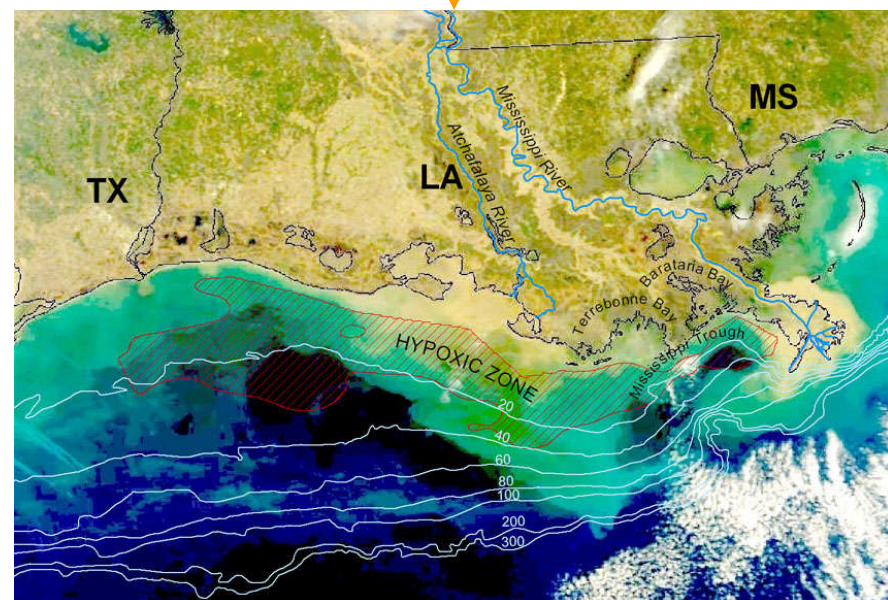


Figure 1. May dissolved nitrite plus nitrate flux to the Gulf of Mexico and area of mid-summer bottom water hypoxia (dissolved oxygen concentrations of less than 2 milligrams per liter) in the northern Gulf of Mexico. Hypoxia area data from Nancy N. Rabalais, Louisiana Universities Marine Consortium. *No hypoxia area data for 1989.





DÍOXIDO DE CARBONO

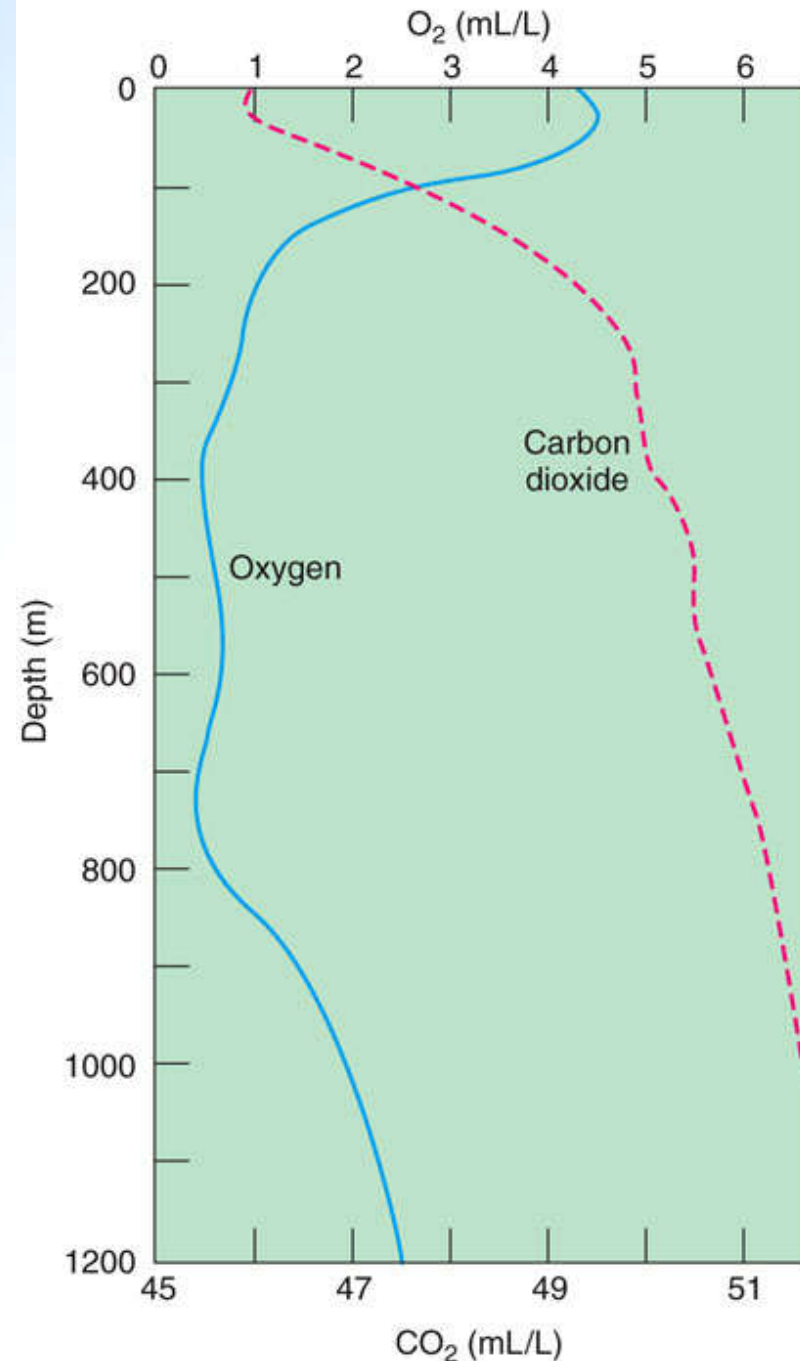
15%

Se combina con el agua para formar ácido carbónico

Océano: puede tener mil veces más CO_2 que N u O antes de la saturación

Hay 60 veces más que en la atmósfera

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



pH y ALCALINIDAD

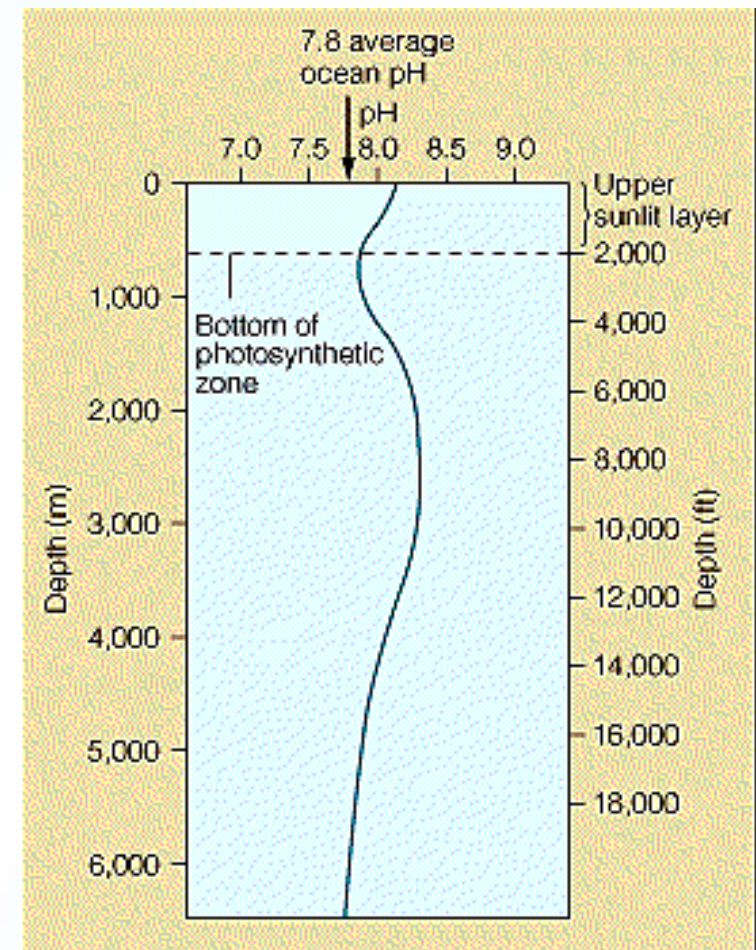
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Mide acidez (liberación de iones H^+ en solución) o alcalinidad (contenido de bases capaces de combinarse con iones H^+)

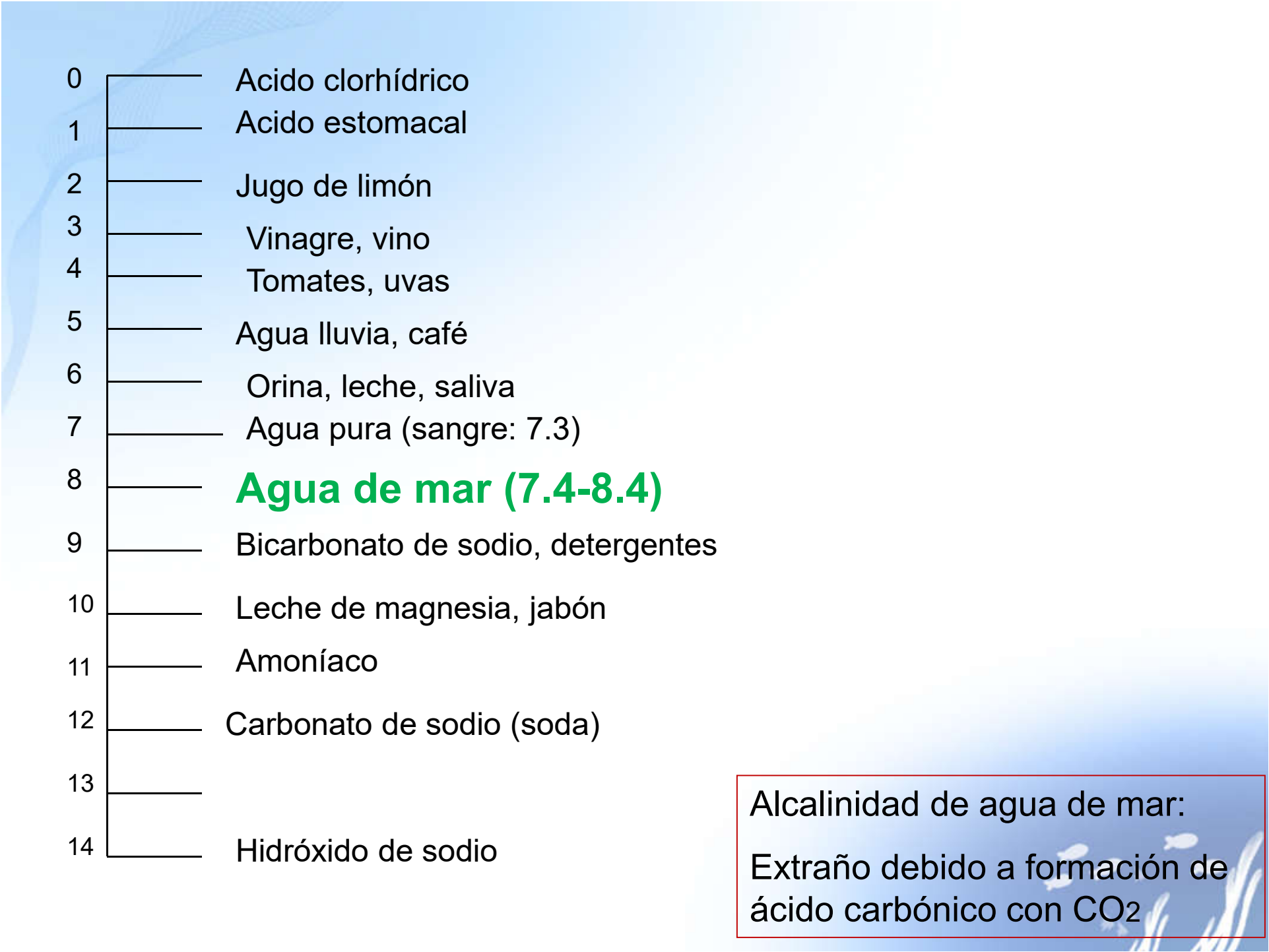
Solución ácida: exceso de iones H^+

Solución básica: exceso de iones OH^-

Agua de mar: ligeramente alcalina (7.4-8.4)



© 1998 Wadsworth Publishing Company/ITP



0	Acido clorhídrico
1	Acido estomacal
2	Jugo de limón
3	Vinagre, vino
4	Tomates, uvas
5	Agua lluvia, café
6	Orina, leche, saliva
7	Agua pura (sangre: 7.3)
8	Agua de mar (7.4-8.4)
9	Bicarbonato de sodio, detergentes
10	Leche de magnesia, jabón
11	Amoníaco
12	Carbonato de sodio (soda)
13	
14	Hidróxido de sodio

Alcalinidad de agua de mar:

Extraño debido a formación de ácido carbónico con CO_2

pH a través de la columna de agua

Zona fótica: consumo de CO_2 , pH aumenta. Zona más cálida, poca disolución gas, pH 8.5

Prof media: respiración, producción de CO_2 , pH disminuye

En profundidad: frío, alta Presión, no fotosíntesis, cada vez más ácida

Debajo de **4500 m**: pH 7.5 (lisoclina)

Piso oceánico: hasta 7, reducción de sulfatos

