

9 QUÍMICA DEL ÁCIDO CARBÓNICO DEL AGUA

9.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas que aparecen al estudiar la composición isotópica del carbono del agua, sea dulce o salada, es el hecho de que el carbono inorgánico disuelto siempre consta de más de un componente. Además, la presencia del CO₂ gaseoso y del carbonato cálcico sólido puede ser importante. De hecho, los componentes y concentraciones que se tratan son:

CO₂ gaseoso (a veces expresado como CO₂g), con una presión parcial P_{CO2}

CO₂ disuelto acuoso (expresado como CO₂ac)

Ácido carbónico disuelto, H₂CO₃, con a = [H₂CO₃] + [CO₂aq]

Bicarbonato disuelto, HCO₃⁻, con b = [HCO₃⁻]

Carbonato disuelto, CO₃²⁻, con c = [CO₃²⁻]

Carbono orgánico disuelto total, DIC, con C_T = a + b + c

Carbonato sólido, CaCO₃ (a veces se expresa por s)

La ambigüedad del uso de isótopos del carbono se traduce en dos observaciones:

- 1) Las composiciones isotópicas de un único compuesto en relación a las de otro compuesto sólo poseen sentido geoquímico e hidrológico. Ya se ha expuesto un ejemplo que ilustra esta afirmación cuando se habla de la composición isotópica del carbono del agua subterránea, tanto del ¹³C como del ¹⁴C (Figs.7.7 y 8.4). En otras palabras: el coeficiente de fraccionamiento isotópico es un cantidad físico/química fundamental siempre que represente el cociente entre dos relaciones isotópicas de compuesto únicos. Por ejemplo:

$$^{13}\alpha_{a/b} = ^{13}R_a / ^{13}R_b \quad \text{y} \quad ^{13}\alpha_{c/b} = ^{13}R_c / ^{13}R_b$$

- 2) a) Por otro lado, la composición isotópica del carbono de una mezcla de compuestos es relevante a la hora de hacer un balance de masas. Por ejemplo, si se extrae el CO₂ o el CaCO₃ de una

solución de carbono disuelto, o de una mezcla de agua dulce y agua salada en un estuario, se ha de tener en cuenta el balance de masas total del ¹³C. En este capítulo se presentan varios ejemplos.

- b) Para medir la composición isotópica del carbono de una disolución se le ha de restar el CO₂ total de la muestra después de que se produzca la acidificación, en lugar de hacerlo a partir de cada componente.

Para poder realizar la transformación necesaria del ¹³δ del carbono total disuelto al ¹³δ de cada componente, y viceversa, se necesita considerar la química del carbono inorgánico, es decir, del carbono inorgánico disuelto.

Una vez que se conocen las concentraciones de las especies disueltas –se deducen en la próxima sección– el balance de masas del ¹³C queda:

$$\begin{aligned} & \left([CO_2ac] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \right) ^{13}R_{CID} = \\ & = [CO_2ac] ^{13}R_{CO_2ac} + [H_2CO_3] ^{13}R_{H_2CO_3} + \\ & + [HCO_3^-] ^{13}R_{HCO_3} + [CO_3^{2-}] ^{13}R_{CO_3} \end{aligned} \quad (9.1)$$

o, si se insertan los símbolos de los que anteriormente se habló para expresar las diversas concentraciones y si se combinan la concentración del CO₂ac y del ácido carbónico, H₂CO₃, éste último con una fracción casi despreciable, la composición isotópica del carbono total disuelto (C_T = a + b + c) será:

$$^{13}R_{C_T} = \frac{a \cdot R_a + b \cdot R_b + c \cdot R_c}{C_T} \quad (9.2)$$

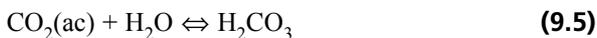
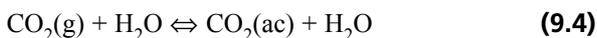
y recíprocamente, si se insertan los factores de fraccionamiento adecuados, como previamente se mencionó:

$$^{13}R_b = \frac{C_T \cdot ^{13}R_{C_T}}{a \cdot \alpha_{a/b} + b + c \cdot \alpha_{c/b}} \quad (9.3)$$

Las próximas secciones se dedican al análisis de la composición de las aguas carbonatadas.

9.2 EQUILIBRIO DEL ÁCIDO CARBÓNICO

En presencia del CO₂ gaseoso, el CO₂ disuelto se intercambia con el CO₂ gas:



donde g y ac se refieren a la fase gaseosa y a la acuosa, respectivamente. Aunque la concentración del CO₂(ac) excede la del H₂CO₃ disuelto (del orden de 10³), se expresó la concentración de todo el CO₂ disuelto mediante [H₂CO₃]. La condición de equilibrio entre las fases se cuantifica mediante la *solubilidad molar* K₀ (ley de Henry):

$$K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (9.6)$$

donde la presión parcial del CO₂ atmosférico, P_{CO₂}, se expresa en atm, K₀ es la solubilidad en mol L⁻¹ atm⁻¹ y [H₂CO₃] es la concentración del CO₂ disuelto en mol/kg de agua.

El H₂CO₃ se disocia en el agua según



y



donde las condiciones de equilibrio se cuantifican mediante las *constantes de disociación o acidez*:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (9.9)$$

y

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9.10)$$

Por último, la disociación del agua obedece la condición de equilibrio

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (9.11)$$

Se ha de enfatizar que, aunque el ión hidrógeno, H⁺, comúnmente se hidrata para formar H₃O⁺ o incluso múltiples iones hidratados, al ión hidrógeno hidratado también se expresa con H⁺ ya que la estructura hidratada no participa en los modelos químicos.

La concentración de [H⁺] se expresa generalmente mediante un valor de pH, definido como el logaritmo negativo:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (9.12)$$

La concentración total del carbono inorgánico disuelto (= carbono total, también expresado como

ΣCO₂ o ΣC o CID) se define como:

$$C_T = [\text{CO}_2(\text{ac})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = a + b + c \quad (9.13)$$

La *alcalinidad* es una cantidad práctica, que resulta de la conservación de la electroneutralidad en las soluciones donde las concentraciones del ión metal (Na, Ca, Mg) y el pH son constantes:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{otros aniones de ácidos débiles}] \quad (9.14)$$

en la que se pueden incluir las concentraciones de otros ácidos débiles siempre que se busque una mayor precisión, como en el caso de los ácidos húmicos en el agua dulce o ácidos de boro (B(OH)₄⁻) del agua salada.

Bajo condiciones estándar [H⁺] y [OH⁻] son despreciables en comparación con las concentraciones de especies carbonatadas. La suma de la concentración del ácido débil y del ión alcalino, que se determina a partir de una valoración con ácido proporciona la alcalinidad total, la cual casi iguala la *alcalinidad del carbonato* definida como:

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = b + 2c \quad (9.15)$$

Si el agua contiene Ca²⁺ (o Mg²⁺) y carbonato o está en contacto con calcita, el equilibrio de disociación de la calcita afecta también a la química del carbono:



donde las concentraciones quedan limitadas por el producto de solubilidad:

$$K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (9.17)$$

9.3 LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Todos los valores de las solubilidades y las constantes de disociación dependen básicamente de la temperatura, aunque los valores de K también dependen de las concentraciones del soluto, porque la formación de complejos entre los iones carbónicos y las moléculas e iones de la solución dificulta la participación de las moléculas carbónicas disueltas y de los iones en las reacciones de equilibrio termodinámico. Por consiguiente, en la ecuación termodinámica se ha de reemplazar las concentraciones por las *actividades*, que son menores que las concentraciones. La *constante de solubilidad termodinámica* es:

$$K_0 = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\gamma_a[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (9.18a)$$

donde, en general, los *coeficientes de actividad* γ < 1 (γ = 1 para una *solución ideal*, es decir, con con-

concentraciones nulas de soluto o *fuerza iónica* nula).

En las soluciones no ideales de agua de mar o agua salobre es más práctico describir la relación entre las concentraciones reales *medibles* mediante la *constante de solubilidad aparente*:

$$K_0' = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} = \frac{K_0}{\gamma_a} \quad (9.18b)$$

Las *constantes termodinámicas* y la *acidez aparente* (*disociación*) de la primera y segunda disociación del ácido carbónico (Ecs.9.6, 9.9 y 9.10) se relacionan ahora mediante:

para la primera constante de disociación:

$$K_1 = \frac{a_H \cdot a_{HCO_3}}{a_{H_2CO_3}} = \frac{\gamma_H [H^+] \cdot \gamma_b [HCO_3^-]}{\gamma_a [H_2CO_3]} \quad (9.19a)$$

y

$$K_1' = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{\gamma_a}{\gamma_H \cdot \gamma_b} K_1 \quad (9.19b)$$

y para la segunda constante de disociación:

$$K_2 = \frac{a_H \cdot a_{CO_3}}{a_{HCO_3}} = \frac{\gamma_H [H^+] \cdot \gamma_c [CO_3^{2-}]}{\gamma_b [HCO_3^-]} \quad (9.20a)$$

y

$$K_2' = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{\gamma_b}{\gamma_H \cdot \gamma_c} K_2 \quad (9.20b)$$

La definición también tiene en cuenta que lo que se mide, mediante unas series de soluciones tampón es el pH y no $[H^+]$. Por lo tanto, se reemplaza el $[H^+]$ de estas ecuaciones por 10^{-pH} .

Comparando el agua dulce con el agua salada, las diferencias entre las constantes de la primera y segunda disociación del ácido carbónico, K_1 y K_2 para el agua dulce, y K_1' y K_2' para el agua salada, y sus consecuencias son espectaculares.

Por razones prácticas, los valores de las constantes de disociación se expresan generalmente como:

$$pK = -^{10}\log K \quad \text{o} \quad K = 10^{-pK} \quad (9.21)$$

En el próximo apartado se discuten y se presentan en las Figs.9.1 - 9.4 los valores K_0 , K_1 y K_2 para el agua dulce (solución ideal) y para el agua salada en función de la temperatura y de la salinidad del agua.

9.3.1 SOLUCIONES IDEALES

Se puede suponer que la mayoría de las aguas dulces son soluciones ideales (la fuerza iónica se extrapola a cero). En las Figs.9.1 a la 9.4 y en la Tabla 9.1 se presentan los valores para el rango de temperatu-

ras de 0 a 40 °C y para el rango de salinidad de 0 a 40 ‰ (columna sombreada de la izquierda). Los datos clásicos de Harned y sus coautores sobre agua dulce son prácticamente iguales a los que publicaron Millero y Roy (1997) (a $S = 0‰$):

$$pK_0 = -2622,38 T^{-1} - 0,0178471T + 15,5873 \quad (9.22)$$

(Harned y Davis, 1943)

$$pK_1 = 3404,71 T^{-1} + 0,032786T - 14,8435 \quad (9.23)$$

(Harned y Davis, 1943)

$$pK_2 = 2902,39 T^{-1} + 0,02379T - 6,4980 \quad (9.24)$$

(Harned y Scholes, 1941)

$$\ln K_w = 148,9802 - 13847,26 T^{-1} - 23,6521 \ln T \quad (9.25)$$

(Dickson y Riley, 1979)

donde la *temperatura absoluta* $T = t(^{\circ}C) + 273,15 K$.

9.3.2 AGUA SALADA

La *salinidad* es la concentración de agua de mar, que se expresa en g/kg de agua salada, o en ‰. Millero y Roy (1997) fueron muy probablemente los que han publicado los mejores datos; en las Figs.9.1 a la 9.4 y en la Tabla 9.1 se presentan los valores para el rango de temperaturas de 0 a 40 °C y para el rango de salinidad de 0 a 40 ‰ (columna sombreada de la derecha). Los valores de agua salada (a $S = 35‰$) son prácticamente iguales a los valores publicados por Weiss (1974) y por Mehrbach et al. (1973), anteriormente publicados por Dickson y Millero (1987):

$$\ln K_0' = -60,2409 + 9345,17 T^{-1} + 23,3585 \ln(0,01T) + S [0,023517 - 0,023656 (0,01T) + 0,0047036 (0,01T)^2] \quad (9.26)$$

$$pK_1' = 3670,7 T^{-1} - 62,008 + 9,7944 \ln T - 0,0118 S + 0,000116 S^2 \quad (9.27)$$

$$pK_2' = 1394,7 T^{-1} + 4,777 - 0,0184 S + 0,000118 S^2 \quad (9.28)$$

(K_0' : Weiss, 1974), (K_1' , K_2' : Mehrbach et al. (1973), publicado por Dickson y Millero (1987).

Los valores de *salinidad* S están relacionados con el concepto original de *clorinidad*, es decir, la concentración de cloruro (+bromuro + yoduro, también expresados en g/kg o ‰), mediante:

$$S = 1,80655 Cl \quad (9.29)$$

El producto de solubilidad del carbonato cálcico es diferente para las dos especies cristalinas: calcita y aragonito. Las Figs.9.5 y 9.6 muestran valores para determinadas temperaturas y salinidades.

9.3.3 AGUA SALOBRE

En los próximos apartados se demuestra que las diferencias más grandes entre K y K', esto es, el marcado efecto de las concentraciones de sal en las constantes de acidez (Fig.9.4), provocan un carácter químico enteramente diferente para el agua dulce y el agua salada. Se han realizado extensos estudios experimentales acerca de las constantes de acidez del agua dulce con cero salinidad y para el agua salada. El problema continua siendo el mismo: el tratamiento adecuado de las aguas con bajas concentraciones de sal pero variable. Para obtener el valor de K' adecuado se han de corregir los valores K por medio de la teoría de Debye-Hückel, aplicable a bajas concentraciones. A continuación se presenta el tratamiento de las soluciones no ideales a partir de muestras de agua dulce con una concentración de sales disueltas inferior a 400mg/L (Stumm y Morgan, 1970).

Una manera de medir la concentración de sal es la fuerza iónica (I) del agua. Ésta puede ser aproximada mediante:

$$I \cong 2,5 \times 10^{-5} S \tag{9.30}$$

donde S es la concentración en mg/l de sal. Los valores aproximados de ambas constantes de acidez serán:

$$pK'_1 = pK_1 - \frac{0,5\sqrt{I}}{1+1,4\sqrt{I}} \quad y \quad pK'_2 = pK_2 - \frac{2\sqrt{I}}{1+1,4\sqrt{I}} \tag{9.31}$$

Los valores de las constantes de acidez que publicaron Millero y Roy (1997) se derivan de las consideraciones anteriores sobre soluciones no ideales, teniendo en cuenta una serie de diferentes componentes. En la Tabla 9.1 da un conjunto de datos para varias temperaturas y salinidades.

Los valores del producto de solubilidad de la calcita (CaCO₃) (Ec.9.17) que se utilizan en este volumen se han tomado de Mucci (1983):

Tabla 9.1 Constantes de solubilidad y acidez aparente (disociación) del ácido carbónico para diversas temperaturas y salinidades. Valores según Millero y Roy (1997).

K _a · 10 ²	S (‰)								
	t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
0	7,691	7,499	7,295	7,112	6,934	6,761	6,592	6,412	6,252
5	6,383	6,223	6,067	5,916	5,754	5,610	5,470	5,321	5,188
10	5,370	5,236	5,105	4,977	4,842	4,721	4,603	4,477	4,365
15	4,571	4,457	4,345	4,236	4,121	4,018	3,917	3,811	3,715
20	3,936	3,837	3,741	3,648	3,556	3,459	3,373	3,289	3,199
25	3,428	3,342	3,258	3,177	3,090	3,013	2,938	2,858	2,786
30	3,013	2,938	2,864	2,793	2,723	2,655	2,582	2,518	2,449
35	2,679	2,612	2,547	2,483	2,415	2,355	2,296	2,234	2,178
40	2,404	2,344	2,286	2,223	2,168	2,113	2,061	2,004	1,954

K _a · 10 ⁷	S (‰)								
	t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
0	2,667	4,667	5,433	5,984	6,412	6,761	7,047	7,278	7,464
5	3,069	5,420	6,353	7,015	7,534	7,962	8,299	8,610	8,851
10	3,467	6,194	7,295	8,072	8,690	9,204	9,638	10,00	10,30
15	3,846	6,966	8,241	9,162	9,908	10,52	11,04	11,48	11,86
20	4,188	7,727	9,183	10,26	11,12	11,83	12,45	13,00	13,46
25	4,498	8,433	10,09	11,32	12,33	13,18	13,90	14,52	15,07
30	4,753	9,099	10,96	12,36	13,52	14,49	15,35	16,11	16,75
35	4,966	9,705	11,80	13,37	14,69	15,81	16,79	17,66	18,41
40	5,105	10,26	12,56	14,32	15,81	17,06	18,20	19,19	20,09

K _a · 10 ¹⁰	S (‰)								
	t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
0	0,240	1,291	1,879	2,355	2,773	3,155	3,508	3,837	4,150
5	0,284	1,600	2,339	2,951	3,491	3,981	4,436	4,864	5,272
10	0,331	1,950	2,877	3,639	4,325	4,943	5,534	6,095	6,607
15	0,380	2,350	3,491	4,436	5,284	6,081	6,823	7,516	8,185
20	0,430	2,793	4,188	5,346	6,397	7,379	8,299	9,183	10,05
25	0,479	3,289	4,966	6,383	7,656	8,872	10,02	11,12	12,19
30	0,527	3,828	5,834	7,534	9,099	10,57	11,99	13,34	14,66
35	0,573	4,426	6,792	8,831	10,72	12,50	14,22	15,89	17,50
40	0,617	5,070	7,870	10,28	12,53	14,69	16,79	18,79	20,75

$$\begin{aligned}
 pK_{cal} = -^{10}\log K_{cal} = & 171,9065 + 0,077993 T - \\
 & -2839,319 T^{-1} - 71,595 \log T + \\
 & + (0,77712 - 0,0028426 T - \\
 & - 178,34 T^{-1})S^{1/2} + 0,07711 S - \\
 & - 0,0041249 S^{3/2} \quad (9.32)
 \end{aligned}$$

En la Fig.9.5 se presentan los valores en función de la temperatura del agua y en función de la salinidad a 20 °C para el agua dulce y de mar.

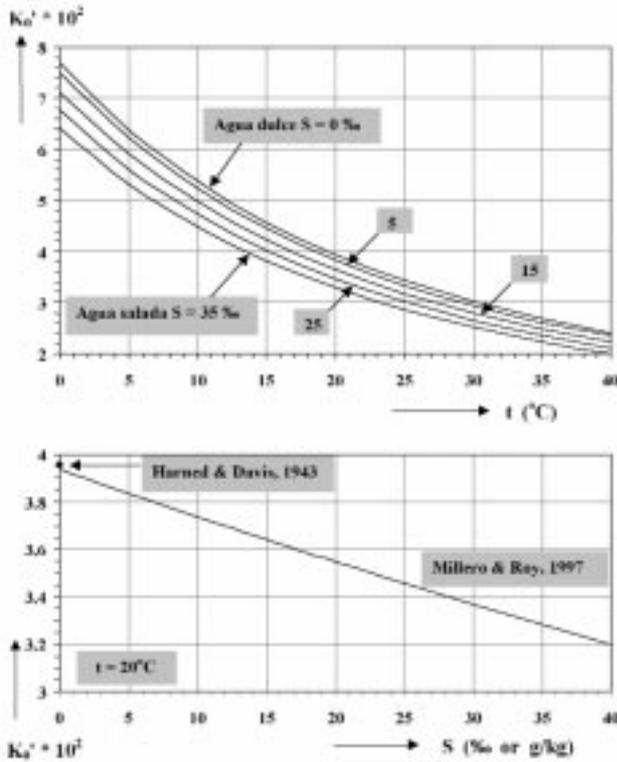


Fig.9.1 Constantes de solubilidad (= solubilidades en $M L^{-1} atm^{-1}$) para el CO_2 en el agua dulce, en el agua de mar y en el agua salobre en función de la temperatura, para salinidades de 0, 5, 15, 25, y 35‰ (= g de sal por kg de agua) (gráfica superior) y en función de la salinidad a 20 °C (gráfica inferior). Todos los valores concuerdan con los de Millero y Roy (1997), los cuales son similares a los de Weiss (1974) para altas salinidades (Ec.9.26); los valores para el agua dulce son parecidos a los obtenidos por Harned y Davis (1943) (Ec.9.22).

Fig.9.3 Constantes de acidez para las disociaciones secundarias del ácido carbónico en el agua dulce y en el agua de mar en función de la temperatura del agua para salinidades de 0, 5, 15, 25, y 35‰. Estos valores concuerdan con los de Millero y Roy (1997). Los valores del agua dulce son iguales a los que obtuvieron Harned y Scholes (1941) (Ec.9.24), según las investigaciones de Dickson y Millero, los valores marinos concuerdan con los publicados por Mehrbach et al. (1973), (1987) (Eq.9.28).

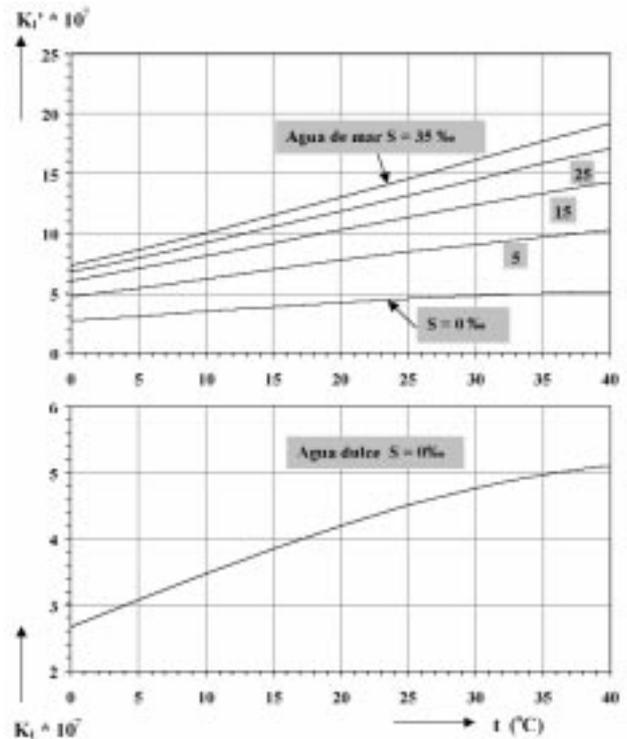
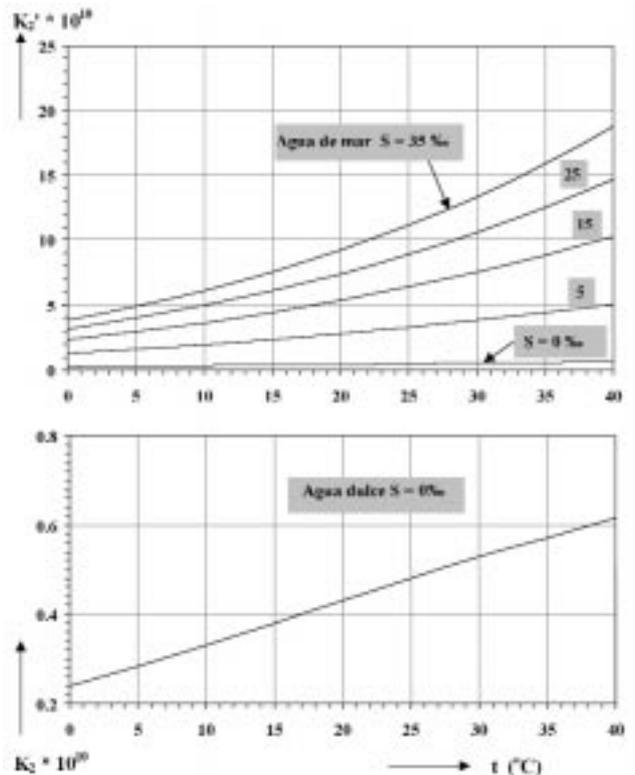


Fig.9.2 Constantes de acidez para las primeras disociaciones del ácido carbónico en el agua dulce y en el agua de mar en función de la temperatura del agua para salinidades de 0, 5, 15, 25, y 35‰. Estos valores concuerdan con los de Millero y Roy (1997). Los valores del agua dulce son iguales a los que obtuvieron Harned y Davis (1943) (Ec.9.23), los valores marinos concuerdan con los publicados por Mehrbach et al. (1973), como discuten Dickson y Millero (1987) (Ec.9.27).



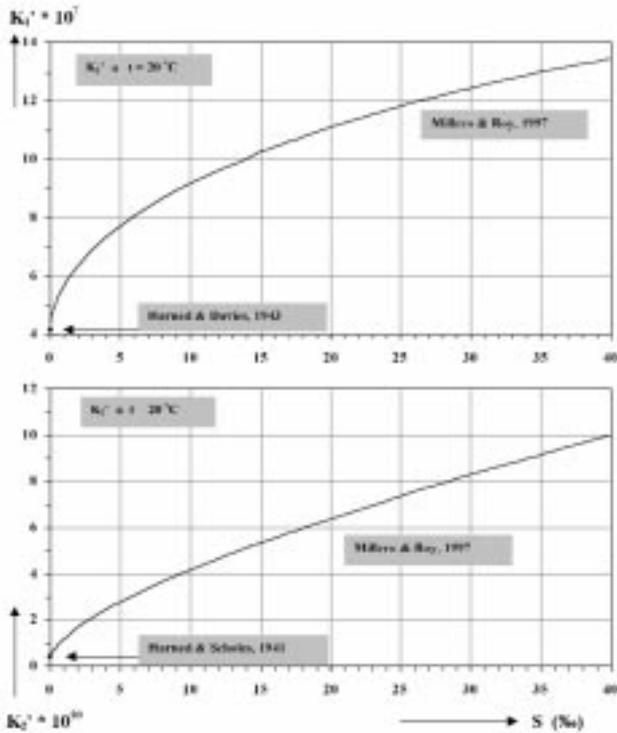


Fig.9.4 Valores de las constantes de las disociaciones primarias y secundarias del ácido carbónico en función de la salinidad (Millero y Roy, 1997). Los valores son válidos para una temperatura del agua de 20 °C.

9.4 CONCENTRACIONES DE ÁCIDO CARBÓNICO

Ya se ha mencionado que existe una diferencia considerable entre las constantes de acidez del agua dulce y de mar. Esto perturba notablemente la distribución de las especies del ácido carbónico de las aguas naturales. En los próximos apartados, se presentan algunos ejemplos.

La distribución de las especies de ácido carbónico en el agua pura se puede expresar como una fracción del total del carbono inorgánico disuelto. De las Ecs.9.6, 9.9 y 9.10 y de las Ecs.9.18, 9.19 y 9.20 se obtiene:

$$[H_2CO_3] = K_0 P_{CO_2} \quad (9.33)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+]}{K_1} [HCO_3^-] \quad (9.34)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2}{[H^+]} [HCO_3^-] \quad (9.35)$$

Por lo tanto

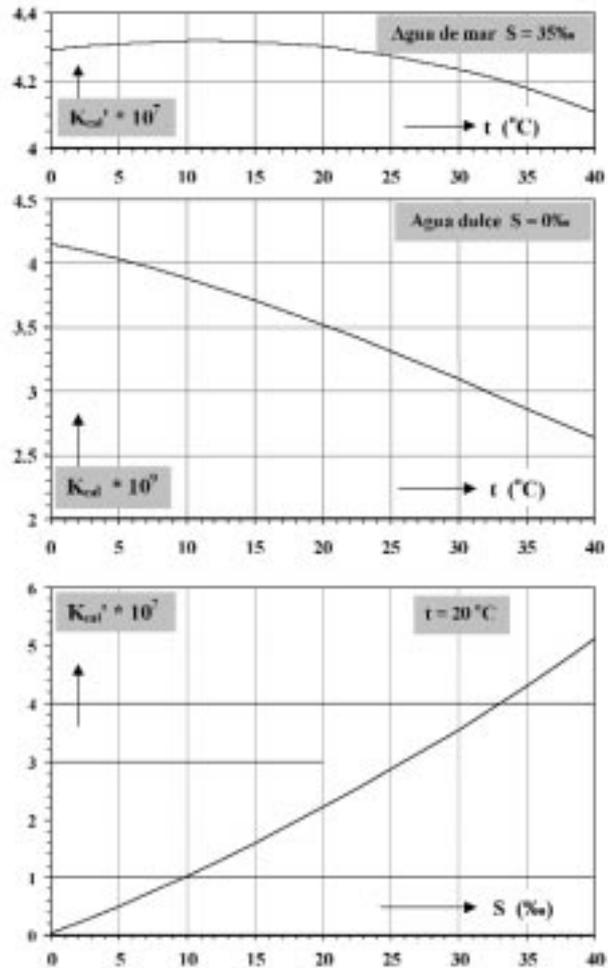


Fig.9.5 Producto de solubilidad (Ec.9.17) de la calcita (CaCO₃) en función de la temperatura del agua y de la salinidad durante la precipitación (valores que concuerdan con la Ec.9.43 (Mucci, 1983)).

$$C_T = \left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]} \right) [HCO_3^-] \quad (9.36)$$

A continuación se obtienen las concentraciones fraccionales en función del contenido total de carbono:

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+]K_1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} * C_T \quad (9.37)$$

$$[H_2CO_3] = [CO_{2(aq)}] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} * C_T \quad (9.38)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} * C_T \quad (9.39)$$

y del mismo modo se obtienen las constantes de acidez aparente K' en soluciones no ideales, como el agua del mar.

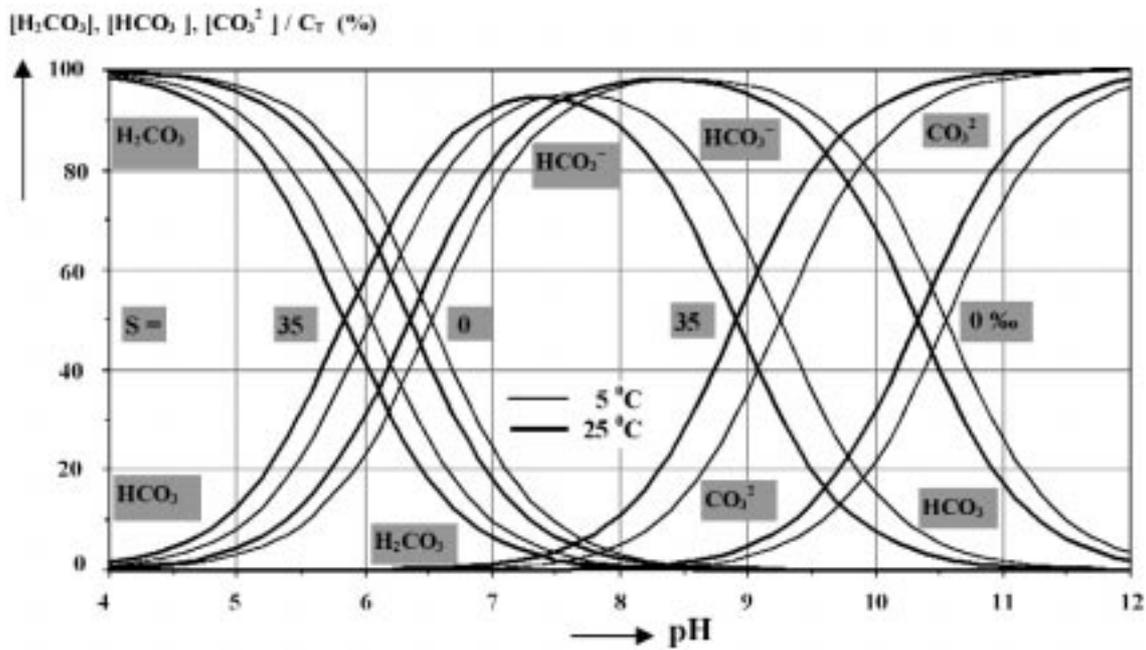


Fig.9.6 Distribución de las especies del ácido carbónico como porcentajes del contenido total de carbono, C_T . Los valores se calculan a través de las Ecs.9.37, 9.38, 9.39 para temperaturas de 5 y 10 °C y para salinidades de 0 y 35 ‰, en función del pH. El agua salada posee valores de pH alrededor de 8,2. Sin embargo, las distribuciones de carbono presentadas son para un rango de pH mayor (no realista), para demostrar la dependencia de la distribución del carbono con la salinidad.

En la Fig.9.6 se dan las contribuciones relativas de $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}]$ respecto al contenido total de carbono en función del pH, para agua dulce (con una fuerza iónica = 0), a dos temperaturas diferentes y para una muestra de agua de mar media ($S = 35,0\%$ o $Cl = 19,37\%$).

Como ya se ha anticipado, las constantes de acidez del ácido carbónico cambian rápidamente con la temperatura y con la fuerza iónica de la solución, de modo que el resultado es una distribución que depende fuertemente de la temperatura y de la salinidad.

9.5 EJEMPLOS PARA SISTEMAS ABIERTOS Y CERRADOS

En esta sección se proporcionan ejemplos que explican cómo se trabaja con las ecuaciones anteriores. Se habla de *sistemas cerrados* cuando las fracciones de ácido carbónico disuelto no intercambian, ni con el sistema gaseoso (CO_2 atmosférico o del terreno), ni con la fase sólida ($CaCO_3$). En los sistemas abiertos la solución intercambia o bien con la fase gaseosa (abierto a la fase gaseosa), o bien con la sólida (abierto al $CaCO_3$). Se presenta **(i)** una comparación con el agua dulce y de mar, ambas en equilibrio con el CO_2 atmosférico, **(ii)** una muestra de agua subterránea cuya $[H_2CO_3]$ corresponde a un valor de la

P_{CO_2} que exceda la concentración atmosférica y que está en contacto con la atmósfera a una temperatura constante, **(iii)** agua expuesta a la atmósfera en presencia de carbonato cálcico, y **(iv)** una mezcla de agua dulce y salada (en un estuario) bajo condiciones de sistema cerrado.

9.5.1 COMPARACIÓN DEL AGUA DULCE Y SALADA EN UN SISTEMA ABIERTO

Se trata de un sistema abierto (intercambio con el CO_2 atmosférico) a una temperatura constante. Se considera que la atmósfera posee dimensiones infinitas, de tal manera que la P_{CO_2} sea constante. El sistema se encuentra cerrado al $CaCO_3$; así la alcalinidad del carbonato (igual a la concentración de cationes) es constante. En la Fig.9.7 se muestran las condiciones anteriores.

Aquí se utilizan los símbolos:

$$a = [H_2CO_3] + [CO_2ac] \quad b = [HCO_3^-] \quad c = [CO_3^{2-}]$$

Los valores de las constantes de acidez (aparente) primaria y secundaria se calculan con las Ecs.9.22 a la 9.28. Además se aplican las Ecs.9.37 a la 9.39 para calcular varias de las fracciones disueltas.

Conociendo el valor de la presión parcial atmosférica del CO_2 se puede obtener la concentración de

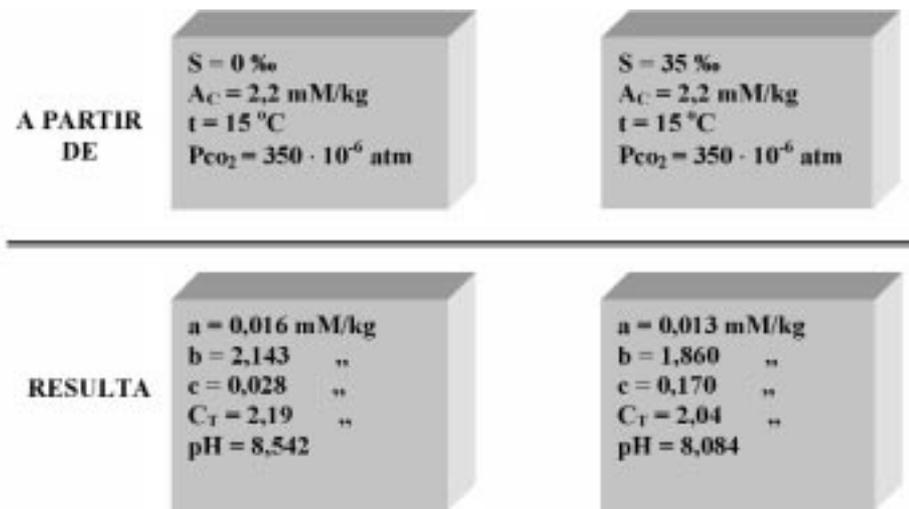


Fig.9.7 Esquema de las condiciones del agua dulce (0%) y del agua salada (35%), ambas en equilibrio con la atmósfera a temperatura constante y con una concentración (presión parcial) de CO₂ constante. La parte superior presenta las condiciones consideradas y la parte inferior muestra los datos resultantes.

CO₂ disuelto, y mediante la dependencia del pH se obtienen las otras concentraciones.

9.5.1.1 PARA EL AGUA DULCE

$$a = [H_2CO_3] = K_0 P_{CO_2} = 0,04571(M L^{-1} \cdot atm^{-1}) \times 350 \cdot 10^{-6}(atm) = 1,600 \cdot 10^{-5} M/L$$

$$b = [HCO_3^-] = (K_1/[H^+])a = (3,846 \cdot 10^{-7}/[H^+])a = 6,154 \cdot 10^{-12}/[H^+]$$

$$c = [CO_3^{2-}] = (K_1 K_2/[H^+]^2)a = (3,846 \cdot 10^{-7} \times 3,800 \cdot 10^{-11}/[H^+]^2)a = 2,338 \cdot 10^{-22}/[H^+]^2$$

Se conoce la alcalinidad del carbonato, que vale:

$$A_c = b + 2c = 6,154 \cdot 10^{-12}/[H^+] + 4,677 \cdot 10^{-22}/[H^+]^2 = 2,2 \cdot 10^{-3} M/L$$

De esta ecuación cuadrática se pueden obtener [H⁺] y el pH, cuyo resultado es:

$$[H^+] = 2,871 \cdot 10^{-9} M/L \quad y \quad pH = 8,542$$

Para calcular el contenido total de carbono se ha de introducir la [H⁺] en las ecuaciones anteriores:

$$C_T = a + b + c = 0,016 + 2,14 + 0,028 = 2,19 \text{ mM/L}$$

9.5.1.2 PARA EL AGUA DE MAR

$$a = 0,03811(M kg^{-1} \cdot atm^{-1}) \times 350 \cdot 10^{-6}(atm) = 1,334 \cdot 10^{-5} M/kg$$

$$b = (11,480 \cdot 10^{-7}/[H^+]) \times 1,334 \cdot 10^{-5} = 15,314 \cdot 10^{-12}/[H^+]$$

$$c = (11,480 \cdot 10^{-7} \times 7,516 \cdot 10^{-10}/[H^+]^2) \times 1,334 \cdot 10^{-5} = 1,151 \cdot 10^{-20}/[H^+]^2$$

De nuevo se conoce la alcalinidad del carbonato:

$$b + 2c = 15,31 \cdot 10^{-12}/[H^+] + 2,302 \cdot 10^{-20}/[H^+]^2 = 2,2 \cdot 10^{-3} M/kg$$

Si se resuelve esta ecuación cuadrática se obtiene:

$$[H^+] = 8,232 \cdot 10^{-9} M/kg \quad y \quad pH = 8,084$$

El contenido total de carbono es:

$$C_T = 0,013 + 1,86 + 0,170 = 2,04 \text{ mM/kg}$$

La comparación de estos resultados (Fig.9.7) revela que las especies carbónicas del agua dulce representan un 98% del bicarbonato disuelto, mientras que el agua de mar, con un pH inferior, aún contiene un 10% de los iones carbonato.

9.5.2 SISTEMA ABIERTO RESPECTO AL CO₂ Y A LA FORMACIÓN DEL CaCO₃

El segundo ejemplo describe los cambios químicos en una determinada muestra de agua dulce (subterránea) de la que escapa a la atmósfera el CO₂ en exceso y en la que el CaCO₃ precipita cuando está saturada.

En el apartado (1) se indica cómo se calculan las diversas concentraciones de carbono. En el apartado (2) la solución pierde CO₂ que se escapa al aire (sistema abierto a la atmósfera) a temperatura constante, hasta que se produce el equilibrio químico entre la PCO₂ y la fracción de CO₂ disuelto. El apartado (3)

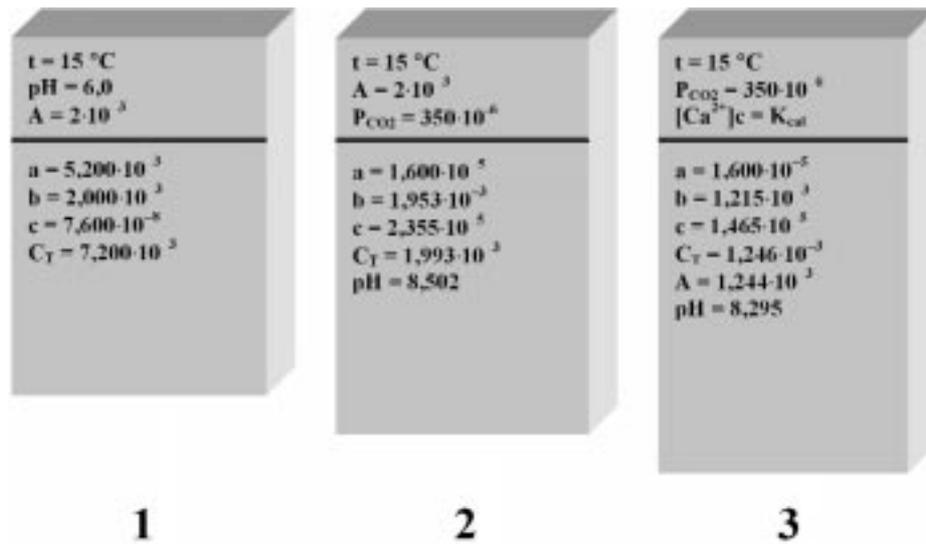


Fig.9.8 Representación de los resultados numéricos cuando se somete una muestra de agua a las condiciones iniciales (parte superior de 1), a la atmósfera (parte superior de 2) y cuando se permite la precipitación de la calcita (parte superior de 3). Las partes inferiores muestran los resultados. Todas las concentraciones se expresan en M/kg.

considera la presencia de iones Ca^{2+} y una posible precipitación de la calcita (sistema abierto a la fase sólida).

9.5.2.1 CONDICIONES INICIALES

Se supone que la temperatura, el pH (que se obtiene de $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$) y la alcalinidad valorada (A) se obtienen a partir de medidas experimentales. La concentración de H^+ se simboliza con una h en lugar de con $[\text{H}^+]$.

Se pueden utilizar las ecuaciones:

$A = b + 2c + (10^{-14,34}/h) - h$, donde se pueden despreciar los dos últimos términos

$$b/a = K_1/h$$

$$c/b = K_2/h$$

El producto de las dos últimas relaciones da:

$$c/a = K_1K_2/h^2 \quad \text{o} \quad c = (K_1K_2/h^2) a$$

Mediante

$$A = b + 2c$$

se obtiene:

$$A = (K_1/h) a + (2K_1K_2/h^2) a$$

Por lo tanto:

$$a = \frac{h^2}{hK_1 + 2K_1K_2} A \tag{9.40}$$

$$b = \frac{hK_1}{hK_1 + 2K_1K_2} A = \frac{h}{h + 2K_2} A \tag{9.41}$$

$$c = \frac{K_1K_2}{hK_1 + 2K_1K_2} A = \frac{K_2}{h + 2K_2} A \tag{9.42}$$

es decir, 3 ecuaciones con 3 incógnitas. En la Fig.9.8, fase 1, se muestran las concentraciones que resultan de una muestra a una temperatura de 15°C, con un pH inicial de 6,0 y con una alcalinidad de 2 mM/L.

9.5.2.2 CO₂ LIBERADO

Se considera que el agua pierde CO_2 cuando está en contacto con la atmósfera y se desprecia, como primera aproximación, la presencia de Ca^{2+} . Cuando alcance el equilibrio con la P_{CO_2} atmosférica (se denota con una p), se tiene:

$$a = K_0p$$

$$b^2/(ac) = K_1/K_2$$

$$A \approx b + 2c$$

De nuevo se tienen 3 ecuaciones con 3 incógnitas (en negrita). Si se conocen los valores iniciales de la concentración de CO_2 atmosférico (p), se puede calcular la concentración (Fig.9.8, fase 2).

9.5.2.3 PRECIPITACIÓN DE CaCO_3

No sólo se ha de conocer la P_{CO_2} atmosférica, sino que además la situación tiene la complicación adicional de la precipitación de la calcita cuando el pro-

ducto de $[Ca^{2+}]$ y $[CO_3^{2-}]$ excede el producto de solubilidad que se obtiene mediante la Ec.9.32 (Fig.9.5), de tal manera que la AC decrece.

La cantidad de calcita (o Ca^{2+}) que se extrae del agua, $\Delta[Ca^{2+}]$, iguala la cantidad de carbono eliminado del agua, ΔC_T . Así se tienen las ecuaciones siguientes:

$$a_2 = K_0 p = a_1 = a$$

$$b_2/c_2 = b_1/c_1 = (K_1/K_2)a \text{ o bien } \mathbf{c_2 = (c_1/b_1)b_2}$$

$$A_2 - A_1 = [Ca^{2+}]_2 - [Ca^{2+}]_1 = C_{T2} - C_{T1}$$

$$\mathbf{\Delta[Ca^{2+}] = \Delta C_T}$$

$$[Ca^{2+}]_2 c_2 = 10^{-pK_{cal}} \text{ o bien } ([Ca^{2+}]_1 + \mathbf{\Delta C_T})c_2 = K_{cal}$$

$$\Delta C_T = (a + b_2 + c_2) - (a + b_1 + c_1) \text{ o bien}$$

$$\mathbf{\Delta C_T = b_2 + c_2 - (b_1 + c_1)}$$

Por simplicidad se supone que la alcalinidad se equilibra sólo con los iones Ca^{2+} ,

$$\text{y por tanto } [Ca^{2+}]_1 = 0,5A$$

donde el subíndice (1) se refiere a los valores obtenidos en el paso 2, y (2) a los valores finales después de la precipitación de $CaCO_3$. Se pueden ya resolver estas 4 ecuaciones independientes con sus 4 incógnitas (en negrita). En la Fig.9.8 se muestran los resultados numéricos.

Si se comparan las cajas 1 y 2 se comprueba que:

- 1) la cantidad de CO_2 liberado a la atmósfera (= 143 mL STP) es del orden de la cantidad de CO_2 disuelto presente al inicio del experimento
- 2) la cantidad de calcita formada es 25,4 mg/L

9.5.3 SISTEMA EXPUESTO AL CO_2 EN PRESENCIA DE $CaCO_3$

Cuando el agua se encuentra en presencia de rocas carbonatadas, puede estar expuesto a una cierta presión de CO_2 .

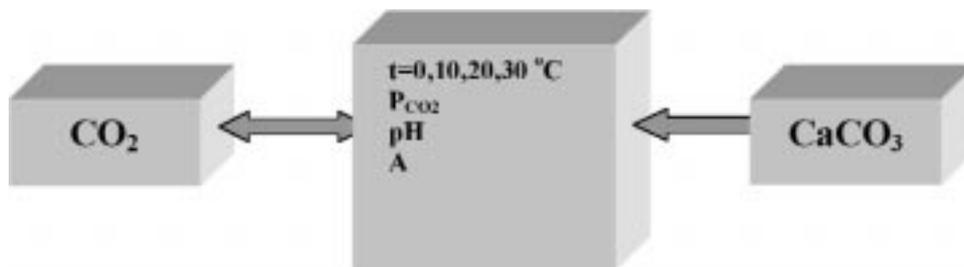


Fig.9.9 Representación de un sistema abierto, que consiste en una masa de agua en contacto con el CO_2 atmosférico y con el $CaCO_3$ sólido.

La cuestión es cuánto $CaCO_3$ se puede disolver si se encuentra en equilibrio con el CO_2 atmosférico.

Si en lugar de escoger la presión del CO_2 se parte del pH final del agua, el proceso de cálculo resulta más sencillo. La alcalinidad se define por la necesidad de tener electroneutralidad:

$$A = 2Ca^{2+} + [H^+] = [HCO_3^- + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] =$$

$$= \frac{2K_{cal}}{c} + h = b + 2c + \frac{K_w}{h} \quad (9.44)$$

Substituyendo las Ecs.9.33, 9.34 y 9.35 se obtiene la ecuación:

$$\left(\frac{K_0 K_1}{h} + 2\frac{K_0 K_1 K_2}{h^2}\right) P_{CO_2}^2 + \left(\frac{K_w}{h} - h\right) P_{CO_2} + 2\frac{K_{cal} h^2}{K_0 K_1 K_2} = 0$$

En la Fig.9.10 se muestra la solución de esta ecuación y los valores de A para cuatro temperaturas diferentes. También se indican los valores del pH.

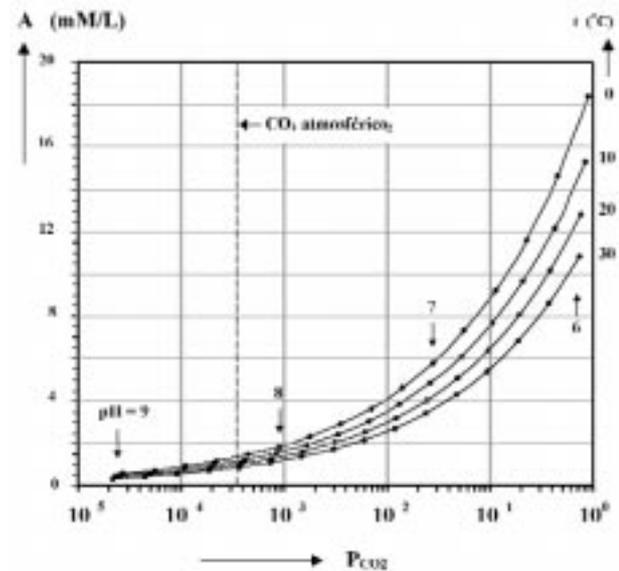


Fig.9.10 Representación de un sistema abierto, que consiste en una masa de agua en contacto con un reservorio de CO_2 infinito y con rocas carbonatadas. Las alcalinidades se calculan para 4 temperaturas diferentes. En la gráfica se indican tanto los valores correspondientes de pH como la presión parcial (P_{CO_2}) del CO_2 atmosférico.

9.5.4 SISTEMA CERRADO, MEZCLA DE AGUA DULCE Y AGUA SALADA

Se aplica el ejemplo del sistema cerrado al caso en el que se tenga una mezcla de agua dulce y salada, como sucede en un estuario. Por ejemplo, el cálculo del $^{13}\delta$ de la fracción de bicarbonato de la mezcla salobre a partir de los valores de $^{13}\delta$ del bicarbonato de los miembros finales (agua dulce y salada) no es directo, porque el proceso de mezcla de las fracciones molares del bicarbonato no es conservativo, es decir, el equilibrio de disociación del ácido carbónico se desvía debido a los cambios en el pH, y los valores de las constantes de acidez cambian debido a cambios en la salinidad del agua. El sistema de los dos componentes juntos es cerrado si a los miembros finales se les denominan mediante d(dulce) y s(salada), los valores finales de los parámetros conservativos, esto es, la salinidad, la alcalinidad y el contenido de carbono total serán:

$$nS = n_d S_d + n_s S_s \quad \text{o} \quad S = (n_d/n)S_d + (n_s/n)S_s \quad (9.45)$$

donde $n_d + n_s = n$; $S_d \approx 0\text{‰}$ y $S_s \approx 35\text{‰}$ (Fig.9.11).

La medida de la salinidad del agua salobre proporciona el (grado de) *salobridad* (X) del agua, que se define como la fracción de agua salada (para el agua salada $X = 1$; para el agua dulce $X \approx 0$):

$$S = \frac{n_d}{n} S_d + \frac{n_s}{n} S_s = \left(1 - \frac{n_s}{n}\right) S_d + \frac{n_s}{n} S_s$$

o

$$X = \frac{n_s}{n} = \frac{S - S_d}{S_s - S_d} \approx \frac{S}{35} \quad (9.46)$$

Además:

$$nA = n_d A_d + n_s A_s \quad \text{o} \quad A = (1 - X)A_d + \mu A_s \quad (9.47)$$

y

$$C_T = n_d C_{Td} + n_s C_{Ts} \quad \text{o} \quad C_T = (1 - X)C_d + \mu C_s \quad (9.48)$$

Si se quiere calcular el $^{13}\delta_a$, el $^{13}\delta_b$ y el $^{13}\delta_c$, se ha de resolver el siguiente sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas para obtener las fracciones del ácido carbónico (en negrita):

$$A = \mathbf{b} + 2\mathbf{c} \quad C_T = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$$

$$K_1 = \mathbf{hb/a} \quad K_2 = \mathbf{hc/b}$$

donde de nuevo $h = [H^+]$, $a = [CO_2]$, $b = [HCO_3^-]$ y $c = [CO_3^{2-}]$. K_1 y K_2 se refieren a los valores del agua salobre para la salinidad adecuada.

Una característica sorprendente de los estuarios es el comportamiento no lineal del pH con la salinidad. Mook y Koene (1975) han publicado algunos ejem-

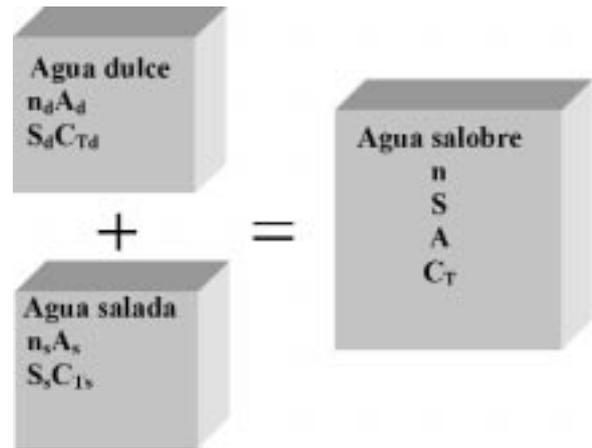


Fig.9.11 Representación de la formación de agua salobre a partir de la mezcla de agua dulce (río) y agua de mar. En el sistema supuesto cerrado los parámetros que se muestran en la figura son conservativos.

plos. La posición del pH mínimo depende fuertemente del cociente de la alcalinidad carbonatada de los componentes del agua dulce y del agua salada (AC_d/AC_s).

La consecuencia de este comportamiento no lineal del pH, y por tanto también de las especies del ácido carbónico, es que los $^{13}\delta$ de estas especies tampoco obedecen una mezcla conservativa (Sec.7.3).

El único procedimiento posible para determinar los valores de $^{13}\delta$ de los componentes carbónicos disueltos en el agua es mediante una conversión cuantitativa del CID en el CO_2 disuelto al añadir ácido (como por ejemplo el H_3PO_4) a la muestra de agua y extraer el CO_2 del agua. En consecuencia, sólo se puede obtener el $^{13}\delta_{CID}$. Si se pretende calcular el $^{13}\delta$ de las fracciones constituyentes (a, b y c), se ha de calcular el balance de masas del ^{13}C (véase el Apt.4.3.1):

$$C_T \ ^{13}R_{CID} = a \ ^{13}R_a + b \ ^{13}R_b + c \ ^{13}R_c = a \ ^{13}\alpha_{a/b} \ ^{13}R_b + b \ ^{13}R_b + c \ ^{13}\alpha_{c/b} \ ^{13}R_b \quad (9.49)$$

o con $R/R_{std} = 1 + \delta$:

$$C_T \ ^{13}\delta_{CID} = a \ ^{13}\delta_a + b \ ^{13}\delta_b + c \ ^{13}\delta_c = a(^{13}\delta_b - ^{13}\epsilon_{a/b}) + b \ ^{13}\delta_b + c(^{13}\delta_c - ^{13}\epsilon_{c/b}) = C_T \ ^{13}\delta_b - a \ ^{13}\epsilon_{a/b} - c \ ^{13}\epsilon_{c/b} \quad (9.50)$$

Por lo tanto

$$^{13}\delta_{CID} = ^{13}\delta_b - (a/C_T) \ ^{13}\epsilon_{a/b} - (c/C_T) \ ^{13}\epsilon_{c/b} \quad (9.51)$$

y de forma similar:

$$^{13}\delta_{CID} = ^{13}\delta_a - (b/C_T) \ ^{13}\epsilon_{b/a} - (c/C_T) \ ^{13}\epsilon_{c/a} \quad (9.52)$$

$$^{13}\delta_{CID} = ^{13}\delta_c - (a/C_T) \ ^{13}\epsilon_{a/c} - (b/C_T) \ ^{13}\epsilon_{b/c} \quad (9.53)$$

donde los valores de $^{13}\epsilon$ se dan en la Tabla 7.2.