

36
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ACCION DEL CO₂ EN EL ECOSISTEMA

Trabajo Monográfico de Actualización

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

LORENA MARGARITA RIOS MENDOZA

FALLA DE ORIGEN

CD. UNIVERSITARIA, D.F.

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION	1
I. ESTUDIO QUIMICO Y FISICO DEL CO ₂	3
PROPIEDADES QUIMICAS	
1. Estructura molecular	4
2. Estabilidad	14
3. Hidratación	18
4. Carácter ácido	23
5. Como agente oxidante	26
6. Diversas reacciones del CO ₂	28
7. Inflamabilidad del CO ₂	30
PROPIEDADES FISICAS	31
II. ORIGEN DEL CO ₂ ATMOSFERICO	54
FORMACION DEL CARBONO ATMOSFERICO	55
Ciclo Carbono-Nitrógeno	55
EL CO ₂ ATMOSFERICO	58
III. CO ₂ EN LA ATMOSFERA	62
LA ATMOSFERA	64
EFECTO DE INVERNADERO	66
Consecuencias climatológicas debidas al incremento del CO ₂	69
Otros gases de invernadero	76
La capa de ozono	80
Principales reacciones que se llevan a cabo en la estratosfera	82
MODELOS CLIMATOLOGICOS	93
Corrida de control de temperatura de 100 años	95
Trazas de gases	97
Distribución geográfica	100
EL PAPEL DE LA BIOTA	106

IV.	CO ₂ EN LA CORTEZA TERRESTRE	110
	INTEMPERISMO	
	Intemperismo mecánico	111
	Intemperismo químico	112
	Intemperismo químico en algunos minerales	116
	SEDIMENTOS Y ROCAS SEDIMENTARIAS	121
	Minerales autogenerados	126
	LA NATURALEZA DE LA BIOSFERA	126
V.	CO ₂ EN LA HIDROSFERA	129
	LA HIDROSFERA	130
	Estructura del océano	130
	SISTEMA CO ₂ -H ₂ O-CaCO ₃	132
	Sistema CO ₂ -H ₂ O-CaCO ₃ en aguas subterráneas	133
	EL pH Y LA CAPACIDAD REGULADORA DEL OCEANO	136
	Definición de pH	136
	Capacidad reguladora del océano	138
	Factor regulador homogéneo	139
	Disolución del CaCO ₃ en función del pH	141
	Precipitación del CaCO ₃ en función del pH	144
	Ciclo Carbonato-Silicato	146
	LA BIOTA MARINA	146
VI.	CONCLUSIONES	151
	GLOSARIO	153
	BIBLIOGRAFIA	159

INTRODUCCION.

La investigación del CO₂ se ha visto estimulada por problemas que lo involucran en el aspecto climatológico mundial. El presente trabajo recopila una serie de información sobre las implicaciones del CO₂ principalmente en la atmósfera, litosfera, hidrosfera y biosfera, se ha tenido un interés por enfocar el problema del efecto de invernadero y sus posibles consecuencias, se tratan algunos conceptos como su estructura molecular y reactividad para tener una idea clara de la molécula.

Aunque es conocido el incremento del CO₂ en la atmósfera, desde los avances de la revolución industrial, existen algunos investigadores que no están de acuerdo en que sus efectos también se incrementen. Un incremento en los niveles del CO₂ atmosférico puede causar un aumento en la temperatura del aire por el llamado efecto de invernadero (comparado con los vidrios de un invernadero que tienen la misma función del CO₂). La teoría de tal mecanismo está basado en la capacidad del CO₂ para absorber y transmitir la radiación. El CO₂ es transparente a radiaciones de longitud de onda corta emitidas por el sol, pero absorbe radiaciones de longitud de onda larga que emanan de la superficie terrestre. Este efecto en la temperatura puede ocasionar cambios radicales en el clima, causando incrementos en el nivel del mar por derretimiento del hielo polar.

Otros investigadores argumentan la existencia de factores que contribuyen a la regularización de la temperatura terrestre.

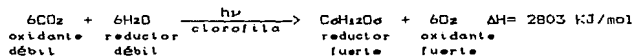
La concentración del CO₂ en la atmósfera es de aproximadamente 0.03 % por vol, la concentración real depende de una serie de factores tales como; la posición en la superficie terrestre, en la cual se hace la toma de muestra, la cantidad de vegetación presente, el tiempo y el día. Los procesos por los cuales el CO₂ se expela a la atmósfera son numerosos; volcanes, combustión del combustible fósil, respiración de plantas y animales, descomposición del material orgánico y procesos industriales. También existen procesos de eliminación del CO₂ del

aire; fotosíntesis, intemperismo* en rocas y síntesis de ciertas bacterias.

La corteza terrestre es la parte de la tierra que no está cubierta por los océanos, el CO₂ presente en ella esta, en forma de CaCO₃ (caliza), CaMg(CO₃)₂ (dolomita) y con otros metales constituyendo la mayoría de los compuestos orgánicos. Las rocas ígneas al calentarse emiten una mezcla de gases donde el principal constituyente es el CO₂. Los materiales que contienen carbonatos liberan fácilmente CO₂ al calentarse, entre ellos están las conchas. Mucho del CO₂ se filtra por la corteza terrestre hacia aguas subterráneas haciéndolas más ácidas, disolviendo más rocas.

La hidrosfera comprende a los océanos, mares, ríos, lagos y otros cuerpos de agua sobre la tierra. La concentración del CO₂ varía ampliamente. En el mar el CO₂ existe como carbonato, bicarbonato, ácido carbónico hipotético y como gas disuelto. Existe un equilibrio dinámico entre las partes frías y la absorción del CO₂ y las partes tibias que lo expelen a la atmósfera.

La biosfera comprende a todo ser viviente. El CO₂ es una sustancia esencial en el ciclo vital de la biota*. Frecuentemente un medio ambiente natural es reductor cuando se han acumulado ahí compuestos orgánicos, se puede ejemplificar en la fotosíntesis;



Aquí el carbono se reduce y el oxígeno se oxida. Por este mecanismo, los animales dependen de los vegetales para su alimentación, convirtiendo los compuestos del carbono en CO₂, agua y liberando energía. El CO₂ atmosférico es el medio para este intercambio.

* véase glosario.

I.- ESTUDIO QUIMICO Y FISICO DEL CO₂.

El CO₂ (dióxido de carbono, bióxido de carbono o anhídrido carbónico) es una sustancia gaseosa a temperatura ambiente de gran importancia que se ve involucrada en los fenómenos de la atmósfera, litosfera, hidrosfera y biosfera. Tiene un papel muy importante en el ciclo vital de plantas y animales.

El CO₂ se forma por combustión completa de compuestos de carbono y por reacción de los carbonatos o bicarbonatos con ácidos. Es un producto de la respiración de los animales y de la descomposición de la materia orgánica.

El CO₂ es un ejemplo de una molécula lineal triatómica en la cual los átomos tienen electrones en ns y np de valencia.

El CO₂ es el óxido termodinámicamente más estable del carbono a 25°C y en presencia del carbón se establece el siguiente equilibrio:



Es interesante observar que los óxidos de la IV familia son sólidos, a excepción del CO₂, que a temperatura y presión ambiente es un gas, y además monómero. Aunque el CO₂ es el anhídrido del ácido carbónico, sus soluciones acuosas contiene pocos iones carbonato o bicarbonato.



en el equilibrio del CO₂ en agua, únicamente el 1% del CO₂ esta en forma de H₂CO₃. El CO₂ es un agente potencialmente oxidante, en especial a altas temperaturas y puede perder parte de sus oxígenos por metales o hidrógeno.

Dadas sus características químicas el CO₂ tiene usos muy variados, por ejemplo, al no fundir a presión atmosférica, sino sublimar a un estado de vapor de -78°C, lo hace muy útil en el comercio de refrigerantes. También se usa en bebidas gaseosas, extinguidores, etc.

PROPIEDADES QUIMICAS.

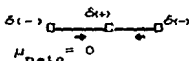
1.-ESTRUCTURA MOLECULAR.

El CO₂ es una molécula triatómica lineal con representación estructural;

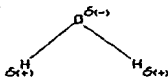
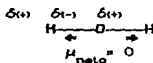


y un sistema de coordenadas como se muestran en la fig.1, la molécula tiene un ángulo de enlace de 180°.

El momento dipolo permite comprender mejor la geometría de la molécula y en especial el ángulo entre los enlaces. En el CO₂ se tiene;



La ausencia de un momento dipolo significa que la molécula tiene que ser lineal, simétrica y no polar (a pesar de la gran diferencia de electronegatividad entre el carbono y el oxígeno, 1.0), porque si se arregla el carbono y el oxígeno de otro modo el μ sería diferente de cero. Por ejemplo, en las moléculas de agua tiene un gran momento dipolar, lo que indica enlaces polares y no lineales;



$$\mu_{neto} = 1.86 \text{ D}$$

En la molécula del CO₂, los dipolos de cada enlace se neutralizan uno a otro. Consecuentemente hay menos atracción intermolecular que la que habría si la molécula no fuera lineal; pero su

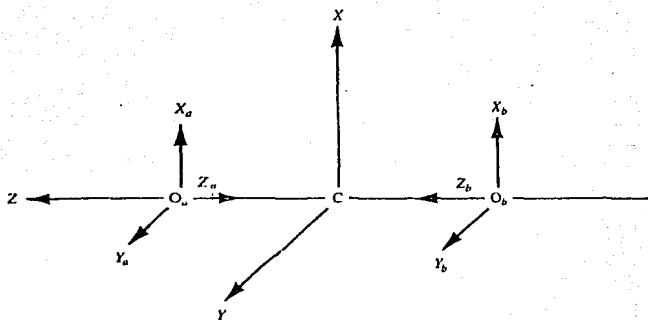
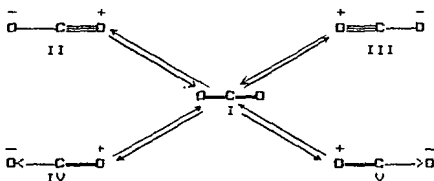


Fig. 1.- Sistema de Coordenadas para el CO₂

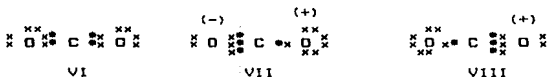
solubilidad en agua (tabla 6), junto con los datos de longitud de enlace y energía de formación, sugieren otras formas de enlace. Es interesante notar que la longitud del enlace carbono-oxígeno es de 1.5 Å más pequeña que la que se esperaría para un doble enlace (1.22 Å), la longitud del enlace calculado para una triple unión es de 1.10 Å, así pues, el CO₂ tiene la característica intermedia entre el enlace doble y el triple, esto se explica describiendo su estructura en base a cinco formas hipotéticas;



Con base en consideraciones energéticas se muestra esta característica intermedia entre el doble y triple enlace. La energía de un doble enlace carbono-oxígeno es de 174 Kcal; por tanto, el calor de formación de la molécula O=C=O sería aproximadamente el doble de este valor, osea, 348 Kcal, sin embargo, el valor experimental es de 385 Kcal, la diferencia entre estos dos valores es de 37 Kcal, lo que representa la medida en que la estructura actual es más estable que la representada de manera simple por la fórmula I (aunque las dos últimas estructuras contribuyen poco, ya que corresponden a estados de gran energía).

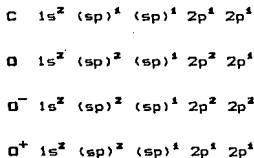
Para entender los cambios de energía que ocurren en la formación de un enlace, es esencial el conocimiento del concepto de resonancia. Se puede describir la molécula en base a la teoría del enlace valencia. De este modo se dice que la molécula tiene varias formas resonantes, todas ellas intervienen en la estructura de la molécula, que es de por sí energéticamente más estable que ninguna de las formas componentes. La resonancia implica el reagrupamiento

de los electrones entre las diversas formas de modo tal que se mantenga el mismo número de electrones desapareados en cada una de las estructuras y la misma posición relativa a los núcleos. Por lo que se puede escribir las siguientes formas resonantes, de acuerdo a la teoría de Lewis del enlace covalente;



El concepto de hibridación proporciona una mayor descripción de la estructura de la molécula de CO₂. La hibridación o mezcla de orbitales atómicos, es un proceso para formar orbitales híbridos exactamente equivalentes que tienen dirección característica en el espacio. Los orbitales híbridos siempre tienen un potencial mayor de traslape que los orbitales en estado fundamental a partir de los cuales fueron creados.

Puesto que la molécula es lineal, se puede pensar en una hibridación sp para el oxígeno y para el carbono, teniendo la siguiente configuración electrónica:



Los híbridos de resonancia, se pueden observar en la fig. 2. En este caso, se produce una deslocalización de los electrones π.

Como se ve en la fig.3a cada orbital hibridado sp se traslapa con un orbital 2p de cada oxígeno para formar un enlace covalente carbono-oxígeno. La máxima densidad electrónica esta a lo largo del eje axial del enlace carbono-oxígeno, este eje es cilíndrico y

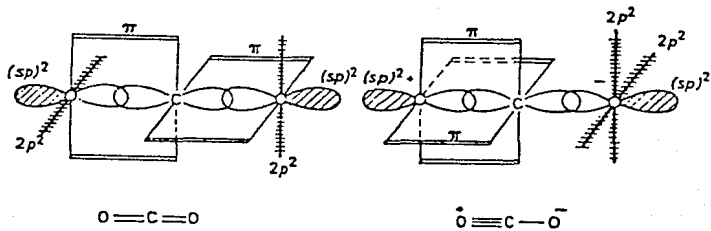
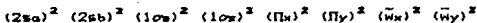


Fig. 2.- Formas resonantes del CO_2 (los orbitales $2p$ se representan por líneas y los lóbulos sombreados indican los pares de electrones no compartidos).

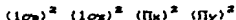
simétrico, los dos enlaces carbono-oxígeno son enlaces σ (fig.3b).

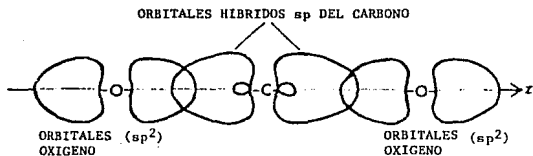
El carbono tiene dos electrones desapareados en cada orbital p ($2p_y$ y $2p_z$) fig. 3c, cada electrón desapareado de los orbitales p interaccionan con un electrón desapareado p orientado similarmente de cada átomo de oxígeno resultando la formación de otro enlace covalente por cada átomo de oxígeno. Estos enlaces se forman en el eje internuclear y no son simétricos con respecto al eje axial (fig.4), estos son los enlaces π , que no implican una hibridación, sino una traslape de orbitales p puros, por tanto, la molécula de CO_2 queda unida por dos enlaces σ y dos enlaces π (fig. 5).

La teoría del orbital molecular (TOM), explica el enlace covalente de la molécula de CO_2 (fig. 6), la TOM considera a una molécula como un conjunto y se van situando los electrones en una serie de orbitales moleculares de forma similar a como se colocan los electrones de un átomo en sus correspondientes orbitales atómicos. La TOM (Hund y Mulliken) difiere de la del enlace valencia (Heitler, London, Pauling y Slater) que trata la formación del enlace desde el punto de vista del apareamiento de los spins electrónicos y del máximo solapamiento de los orbitales atómicos. Los orbitales moleculares se obtienen por el proceso conocido como combinación lineal de los orbitales atómicos. Según este principio cuando un electrón está íntimamente asociado a uno de los núcleos, puede describirse por una función de onda que es aproximadamente igual a la de un orbital atómico (fig.7). En la figura 8 se muestra la TOM desarrollada para la molécula de CO_2 , la notación para la configuración del CO_2 es;



entendiendo que los orbitales de enlace son;

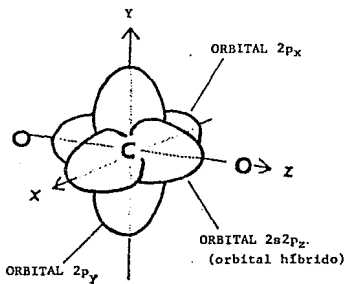




A)



B)



C)

Fig. 3.- Enlaces simétricos al eje axial carbono-oxígeno.
 a) muestra la máxima densidad electrónica a lo largo del eje axial
 b) enlaces pi
 c) orbitales del carbono.

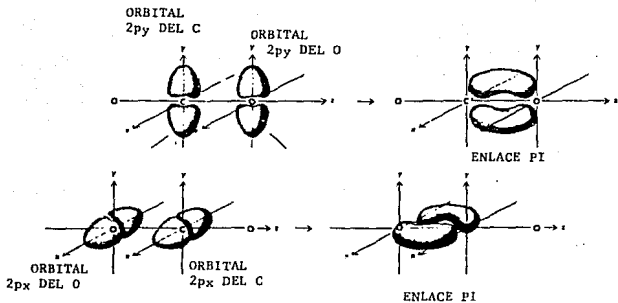


Fig. 4.- Enlaces no simétricos al eje axial carbono-oxígeno, enlaces π .

Pares electr6nicos no enlazantes que se supone que est6n en orbitales h6bridos sp^2

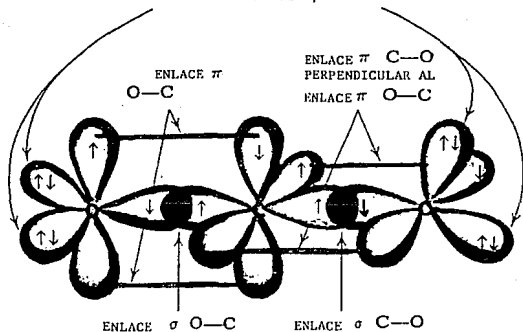


Fig. 5.- Orbitales moleculares para el CO₂, mostrando los enlaces pi y sigma.

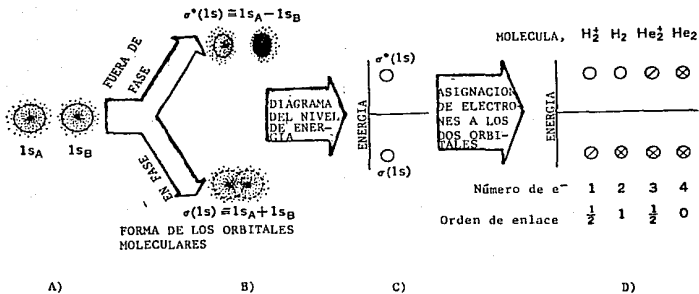


Fig. 6.- Una idea general de la Teoría del Orbital Molecular.

- A) orbitales atómicos separados
- B) aproximación a los orbitales moleculares
- C) diagrama del nivel de energía
- D) llenado de orbitales y enlaces

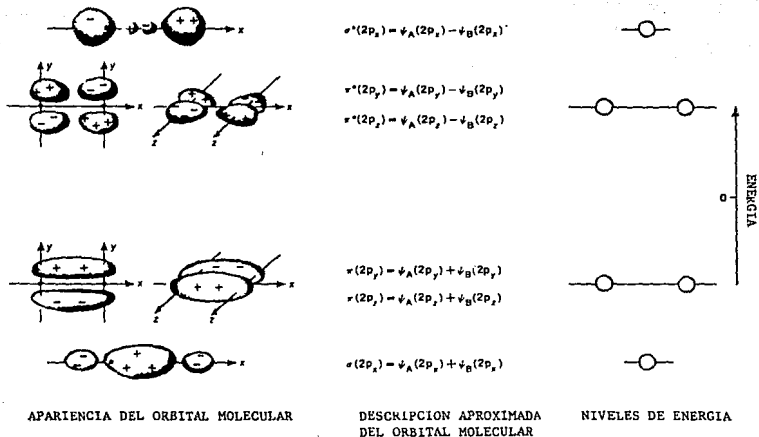


Fig. 7.- Orbitales moleculares para los orbitales 2p (los signos en los orbitales moleculares señalan únicamente la función de onda).

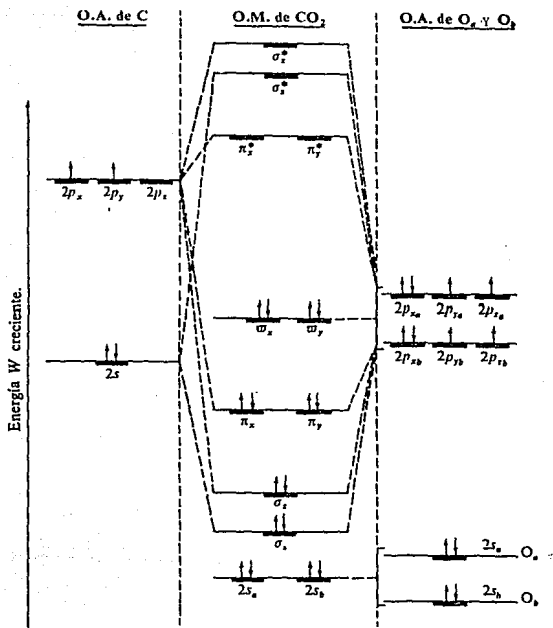


Fig. 8.- Diagrama de energías relativas a la molécula del CO₂

y los orbitales de no enlace son;

$$(2sa)^2 (2sb)^2 (\bar{w}_x)^2 (\bar{w}_y)^2$$

Se incluyen los dos orbitales del oxígeno 2s en la descripción del enlace, se asume que los dos orbitales 2s del oxígeno no interactúan con los orbitales de valencia del carbono. Cada uno de los átomos de oxígeno utiliza un orbital p para el enlace π y un orbital híbrido que viene de una hibridación sp^2 , para el enlace σ , por lo que los dos híbridos resonantes acomodan a los dos pares de electrones no enlazantes.

2.- ESTABILIDAD.

El CO₂ es muy estable y solo se disocia a temperaturas muy elevadas, con la luz UV (Ultravioleta) o con descargas eléctricas;



$$K_{eq} = \frac{[CO]^2 [O_2]}{[CO_2]^2}$$

según datos de Nerst y Wartenberg¹¹ a presión atmosférica, el valor de la constante de equilibrio a las siguientes temperaturas fueron (fig.9);

T°C	1205	2367	2606	2843
K _{eq}	10 ^{-12.83}	10 ^{-4.91}	10 ^{-3.0}	10 ^{-1.96}

La descomposición del CO₂ por radiación UV conduce paulatinamente a la formación del ozono, por un bombardeo de electrones que

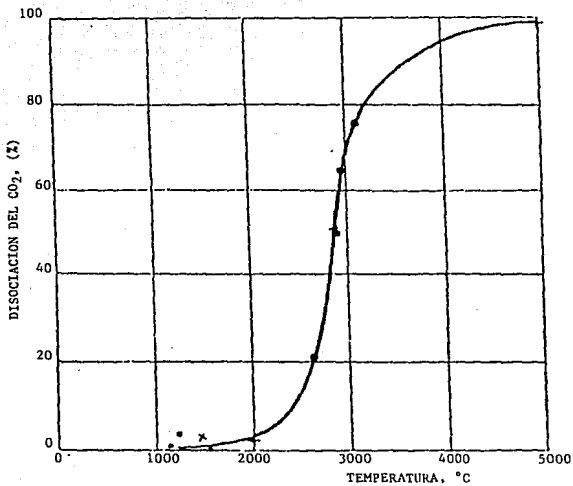


Fig. 9:- Representación gráfica del valor de la constante de equilibrio en función de la temperatura.

provoca la ionización del oxígeno.



en una relación de O_3/CO aproximada de $9.4 \pm 0.5 \%$.

En la figura 10 se muestra un diagrama de Ellingham para el carbono (estos diagramas son indicativos de la influencia de la temperatura sobre un sistema), donde es capaz de reducir cualquier óxido metálico. A temperaturas mayores de 983°K , el CO_2 se reduce con grafito a monóxido de carbono.



3.- HIDRATACION.

El octahidrato sólido de CO_2 , el $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, se puede formar si el gas se mantiene en contacto con el agua a baja temperatura y alta presión.

El CO_2 en el agua reacciona ligeramente formando H_2CO_3 , el cual existe únicamente en solución;



El ácido carbónico es un ácido débil, pero no tan débil como lo indican las constantes de ionización, que a 25°C son;

$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$

$$K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.18 \times 10^{-11}$$

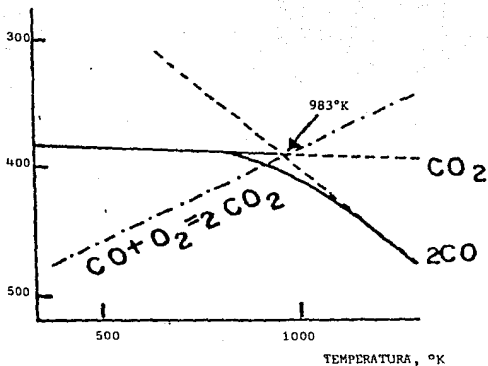
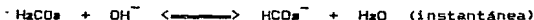


Fig. 10.- DIAGRAMA DE ELLINGHAM PARA EL CARBONO. A TEMPERATURAS ALTAS EL MONOXIDO DE CARBONO ES EL OXIDO MAS ESTABLE DEL CARBONO, EL DIOXIDO SE DESCOMPONE POR ENCIMA DE LOS 983°K.

la constante K_{a1} deduce que todo el CO_2 disuelto en agua esta en forma de H_2CO_3 , sin embargo, se ha determinado experimentalmente que la mayor parte del CO_2 se encuentra débilmente hidratado y que menos del 1% está en esta forma (H_2CO_3). De manera que usando la actividad real del H_2CO_3 el valor para $K_{a1} \approx 2 \times 10^{-4}$; mucho mayor que la del ácido acético (1.8×10^{-5}) y la del ácido fórmico (1.6×10^{-4}). La inestabilidad del H_2CO_3 ha sido discutida en términos del efecto de polarización de protones en CO_2 . Esta inestabilidad es consistente con la gran estabilidad de los débiles enlaces del CO_2 .

La velocidad con que el CO_2 alcanza el equilibrio con el H_2CO_3 es muy lenta, es por eso, que ha sido posible distinguir analíticamente el H_2CO_3 y el $\text{CO}_2(aq)$ débilmente hidratado.

Distribución de especies en función del pH.



a 25°C la constante de equilibrio para la reacción (1) es;

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 2.08 \times 10^{-3}$$

Para el cálculo que K_{a1} y K_{a2} del H_2CO_3 , hay que considerar que en realidad la especie predominante en solución acuosa es el $\text{CO}_2(aq)$ y no en la forma ácida (H_2CO_3), si se sabe que;

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$

y que el ácido carbónico se disocia de la siguiente manera;



$$K'_{as} = \frac{K_{a1}}{K_{eq}} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 2 \times 10^{-7} \text{ que es más grande que la constante aparente de disociación}$$

y K_{a2} es;



$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.18 \times 10^{-11}$$

Con base en la figura 11, se observa que a $pH < 4$ predomina la especie $CO_2(ac)$, a $pH > 13$ predomina la especie CO_3^{2-} y a un pH de 8.3 corresponde al máximo de predominio de la especie HCO_3^- .

El diagrama de distribución de especies para el H_2CO_3 a $25^\circ C$ se construyó considerando;

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

La variable α_i se define como una función de la concentración total (fracción molar), donde;

$$\alpha_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} = \frac{[CO_2]}{[total]}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[total]}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[total]}$$

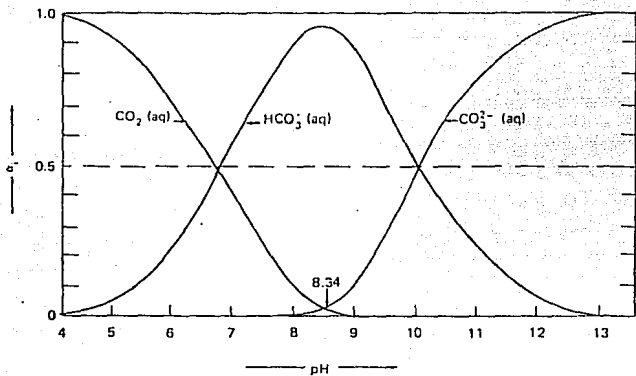


Fig. 11.-Diagrama de Distribución de especies del ácido carbónico en solución acuosa a 25°C

usando las expresiones de K_{a1} y K_{a2} y reescribiendo las α_i , se tiene;

$$\alpha_{CO_2} = \frac{1}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2}} = \frac{1}{\beta}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}}{\beta [H^+]}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{\beta [H^+]^2}$$

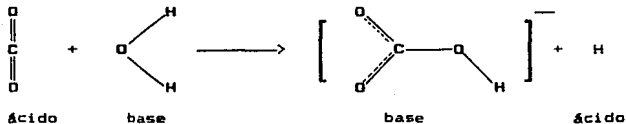
Se puede observar que los valores de α_i a una determinada temperatura solo depende del valor del pH. La intersección de $\alpha_i = 0.50$ corresponde a los valores de los pK_{a1} y pK_{a2} .

4.- CARACTER ACIDO.

Analizándolo mediante varias teorías ácido/base, se tiene;

A) *ácido de Lewis*, aquella especie química que acepta un par de electrones.

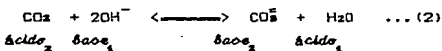
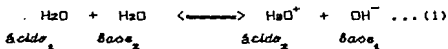
Cuando el CO_2 se disuelve en agua, forma el ion bicarbonato



aquí el oxígeno del agua rico en electrones, ataca al átomo de carbono deficiente en electrones, del dióxido de carbono. Al for-

marse el enlace nuevo de carbono-oxígeno, la molécula lineal del CO_2 , se transforma en una molécula de estructura trigonal plana del ion HCO_3^- .

B) *ácido según Brønsted-Lowry*, es aquella especie química que dona protones.



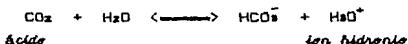
la base₂ de la reacción (1) se combina con el CO_2 y forma un ion bicarbonato



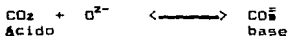
El ion bicarbonato tiene la particularidad de actuar como donador o receptor de protones, si al HCO_3^- se le agrega el otro OH^- , se observa la reacción ácido/base de Brønsted-Lowry



C) *ácido de Arrhenius*, es aquella especie química que se ioniza en agua produciendo iones hidronio, H_3O^+ .



D) *ácido según Lux-Flood*, al contrario de las definiciones anteriores, Lux-Flood define el fenómeno ácido/base en función de óxidos, por lo que el CO₂ se define como un anhídrido ácido.



E) *ácido según Ulanovich*, es aquella especie química que tiene átomos electropositivos insaturados y tiene a combinarse con especies negativas.

El CO₂ es un anhídrido ácido, por que se combina con aniones o partes negativas de las moléculas.

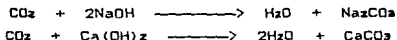


en el CO₂ el átomo de carbono contiene una tetravalencia positiva insaturada que es la que le da el carácter ácido al compuesto y que predomina sobre la valencia negativa del oxígeno.

La adición de un óxido convierte al CO₂ en CO₃²⁻. El ion carbonato es un anión básico que retiene algunas propiedades ácidas débiles porque el átomo de carbono es insaturado todavía. El anión CO₄⁴⁻ (ortocarbónico) no posee ninguna tendencia ácida, el átomo de carbono es ahora saturado y la carga del ion negativo es alta, por lo que es una base fuerte.

F) *ácido según FROES*, tanto metales como no metales pueden ser clasificados como ácidos duros y blandos, dependiendo de su tamaño, carga, etc. Un ácido duro es el que tiende a baja polarizabilidad y posee carga grande positiva, en el caso del CO₂ el carbono funciona con 4+, de ahí que sea clasificado como ácido duro.

El CO₂ desarrolla todas las reacciones típicas de los ácidos, por ejemplo; al reaccionar con una base produce una sal más agua;

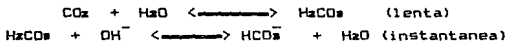


y al reaccionar con su anhídrido básico también forma la sal correspondiente

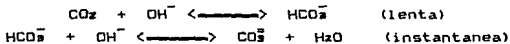


La neutralización del CO_2 por iones OH^- puede llevarse a cabo considerando el pH.

1.- a $\text{pH} < 8$



2.- a $\text{pH} > 10$



3.- a $8 < \text{pH} < 10$

ambos mecanismos operan.

~~COMO~~ AGENTE OXIDANTE.

Las reacciones del CO_2 con otras sustancias son generalmente efectuadas a altas temperaturas o con el uso de catalizadores.

1.- reducción a monóxido de carbono

Puede ocurrir por reacción con el H_2

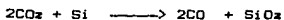


Por acción de elementos simples

con Sb a T = 1,100 °C



con Si a T = 800-1000 °C



con Be a T = 700 °C



con Zn a T = 400 °C



con Zr a T = 600-850 °C



con Co a T = 900 °C



con Ni a T = 880-1300 °C

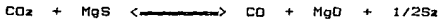


con Cu a T = 780-1020 °C

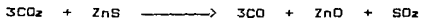


Por acción en algún compuesto

compuestos sulfurados



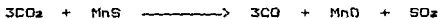
a T = 100 °C



a T = 800-900°C



a T = 600-1000°C



a T = 690-890°C

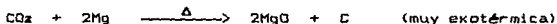


a T = 700-1070°C



II.- reducción a carbono

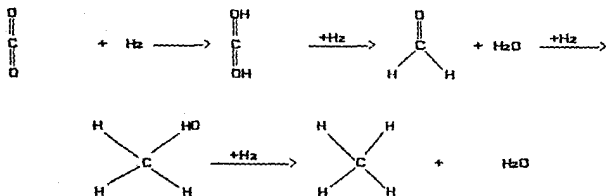
por acción de metales, por ejemplo, con el aluminio o el magnesio a altas temperaturas.



6.- DIVERSAS REACCIONES DEL CO₂.

Hidrogenación, a temperaturas por encima de los 200°C y en presencia de algún catalizador (Ni, Ni-Cr₂O₃, Fe+Cu+CuO) y a presión atmosférica forma el CH₄.



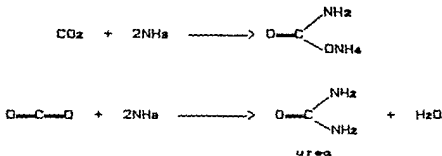


A presión de 450-750 atm y entre 240 y 400°C con un catalizador (Zn-Cu, Zn-Cr, Cu-Mn) se obtienen excelentes rendimientos de metanol.



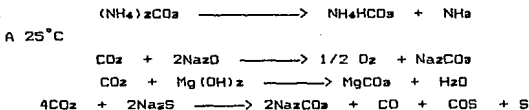
$$\Delta H_{250^\circ\text{C}} = -15,335 \text{ Kcal}$$

Formación de CO_3^{2-} o HCO_3^- , sobre el NH_3 a temperatura ordinaria forma el carbamato de amonio, el cual cuando se deshidrata da urea



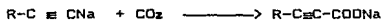
el agua liberada puede combinarse con el carbamato para producir carbonato de amonio o bicarbonato de amonio;



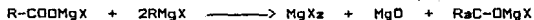
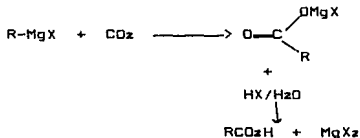


acción sobre compuestos orgánicos.

sobre α -acetilenos



sobre compuestos organometálicos de Grignard



con los fenolatos alcalinos (ejemplo el fenolato de sodio)



7.- INFLAMABILIDAD DEL CO₂

Esto es comprensible ya que no se puede quemar porque todo el oxígeno que él puede sostener en su valencia normal está satisfecha.

PROPIEDADES FISICAS.

El dióxido de carbono, CO₂ es el resultado total de la oxidación del carbono, es un gas aproximadamente 1.5 veces más denso que el aire, incoloro, inoloro, la existencia de las tres fases se muestra en la fig.12 y en la tabla 2 el equilibrio de estas fases a diferentes presiones y temperaturas. En la fig 13 se muestra un diagrama de entalpía-presión-temperatura-entropía, para el CO₂.

Tabla 1.- algunas propiedades del CO₂

fórmula química	CO ₂
peso molecular	44.0090
datos críticos	
temperatura	31.0°C
Presión	73.77 * 10 ⁵ N/m ²
densidad	468.0 Kg/m ³
triple punto	
temperatura	-56.59°C
presión	5.1810 * 10 ⁵ N/m ²
calor de vaporización	347.86 J/g
calor de fusión	195.82 J/g
punto de sublimación	
temperatura	-78.92°C
presión	1.0133 * 10 ⁵ N/m ²
calor de sublimación	573.02 J/g
punto de ebullición	
presión	5.3705 * 10 ⁵ N/m ²
temperatura	-56.20°C
temperatura de transición	ninguna
densidad del sólido a	
-90°C	1530.0 Kg/m ³
-56.6°C	1.512 Kg/m ³
densidad específica (comparada con el aire)	1.5291
compresibilidad del líquido a 0°C	4.24 * 10 ⁻⁹ m ² /N
calor de formación del gas a 25°C	-3.9378 * 10 ⁸ JKg/mol

energía libre de formación del gas a 25°C	-3.9465 ± 10 ⁸ JKg/mol
calor de fusión	8.3317 ± 10 ⁵ JKg/mol
calor de transición	ninguno
entropía del gas a 25°C	2.1382 ± 10 ⁵ JKg/mol °C
capacidad calorífica promedio del gas a 15°C y 1.0133 ± 10 ⁵ N/m ²	1.304
velocidad del sonido a 0°C y 1.0133 ± 10 ⁵ N/m ²	258.0 m/s
difusión en el aire a 0°C y 1.0133 ± 10 ⁵ N/m ²	1.36 ± 10 ⁻⁵ m ² /s
índice refractivo del gas a 0°C y 1.0133 ± 10 ⁵ N/m ²	1.0004505
calor específico Cp del gas a 0.1 MPa a 0°C	0.8277 J/g °K
20°C	0.8459 J/g °K
60°C	0.8833 J/g °K
calor específico del gas a 20°C a 1 MPa	0.9225 J/g °K
a 4 MPa	1.473 J/g °K
constante de los gases, R	8.48 J/°K mol
factor de corrección de la ecuación del gas ideal, α_0	-9.2 ± 10 ⁻⁶
constantes de Van der Waals para el volumen molar	
A	3.648 ± 10 ⁻⁷ MPacm ⁶ /mol ²
B	46.672 cm ³ /mol
coeficiente de expansión térmica, γ	
gas a 0°C, 98.1 KPa	375.1 ± 10 ⁻⁵ K ⁻¹
20°C, 98.1 KPa	374.2 ± 10 ⁻⁵ K ⁻¹
líquido, -50 a 0°C	495 ± 10 ⁻⁵ K ⁻¹
en el punto triple	185.5 ± 10 ⁻⁵ K ⁻¹
conductividad térmica a 25°C, 0.1MPa	1.64 ± 10 ⁻⁴ W/cm K
viscosidad en el equilibrio líquido-	

-gas a 20°C	
gas	20.3 * 10 ⁻⁶ Pas
líquido	70.1 * 10 ⁻⁶ Pas
constante dieléctrica, ϵ	
líquido a 0°C	1.58
20°C	1.60
difusión del CO ₂	
en el aire a 0°C	0.1420 cm ² /s
40°C	0.1772 cm ² /s
en H ₂ 27°C	0.806 cm ² /s
127°C	1.272 cm ² /s
277°C	2.09 cm ² /s

Tabla 2.- *equilibrio de las fases del CO₂*

CO ₂ (s) — CO ₂ (g)		CO ₂ (l) — CO ₂ (g)		CO ₂ (s) — CO ₂ (l)	
T°C	P(Torr)	T°C	P(Torr)	T°C	P(Torr)
-180	0.000013	-50	5128	-56.6	5.11
-160	0.0059	-40	7548		
-140	0.431	-30	10718		
-120	9.81	-20	14781		
-100	104.81	-10	19872		
-80	672.2	0	26142		
-78.2	760.0	10	33763		
-70	1486.1	20	42959		
-60	3073.1	30	54086		

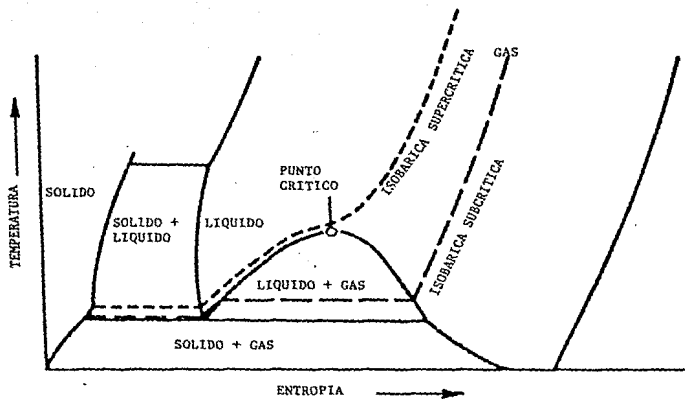


Fig. 12.- Diagrama de fases del CO₂

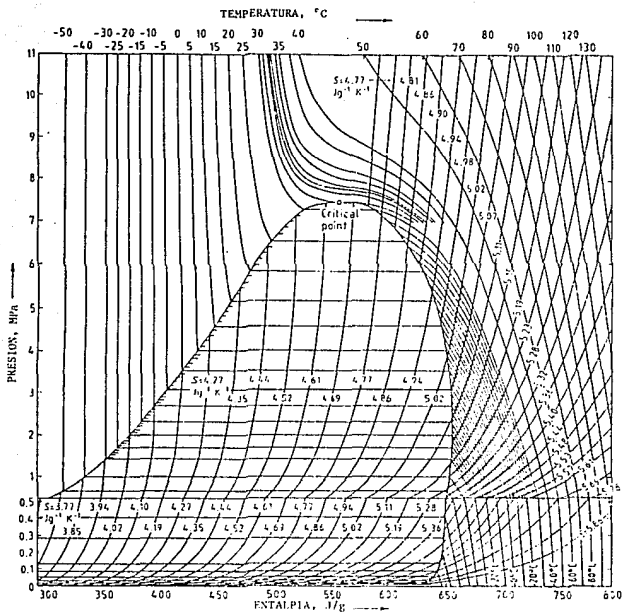


Fig. 13. - Diagrama de Entalpia-Presión-Temperatura-Entropia para el CO₂

De todos los líquidos, el agua es el medio menos efectivo para disolver el CO₂. La solubilidad de otros líquidos es mayor, en la tabla 3 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 3.- solubilidad del CO₂ en diferentes solventes a diferentes temperaturas

SOLVENTE	CANTIDAD DISUELTA, ml/g (STP)							
	TEMPERATURA, °C							
	-80	-40	0	10	20	25	30	40
acetona	460	50	13	105	8.2		6.6	5.4
etanol	100	28	5.3	4.3	3.6		3.2	
benceno				2.9	2.71	2.69	2.59	
metanol	220	24.5	6.3	5.0	4.1		3.6	3.2
tolueno	21	4.4	3.5	3.4	3.0	2.48	2.8	
xileno		4.9	1.9		2.31	2.15		
heptano					2.8	2.63		
acetato de metilo	350	41	11.5	9.2	7.4		6.0	
diethyl éter	300	36	9.6	7.8	6.3			

La solubilidad del agua, se muestra en la tabla 4 a diferentes presiones y temperaturas. En la fig 14 se puede observar también la solubilidad del CO₂ en agua. La solubilidad en hielo de -5°C a -20°C es mucho menor que en agua a 0°C.

CALOR DE SOLUCION DEL CO₂ GASEOSO EN AGUA:

a 18°C	19.92 KJ/mol
a 25°C	20.30 KJ/mol

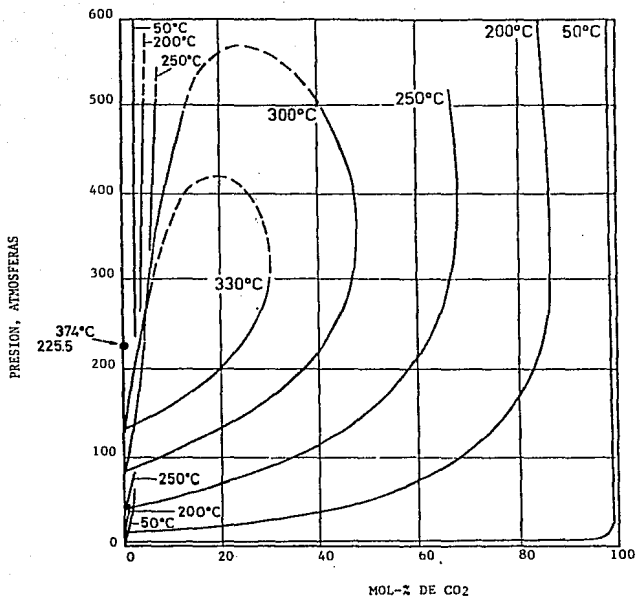


Fig. 14.- Diagrama gráfico del sistema CO₂-H₂O.

Tabla 4.- solubilidad del CO₂ en agua

PRESION, KPa	CANTIDAD DISUELTA, ml/Kg (STP)		
	TEMPERATURA, °C		
	10	20	30
101	1137	835	634
507	1103	804	620
1013	1062	778	602
1521	1024	753	587
2027	987	732	570

La relación entre el punto de rocío y el contenido de CO₂ en agua se muestra en la fig 15 En la tabla 5 se dan algunos datos termodinámicos.

Tabla 5.- datos termodinámicos para el CO₂ en estado de gas ideal

Tem- peratura °K	por mol de CO ₂ ideal		
	calor especifico Cp	función de entalpia $\frac{I-I_0}{T}$	entropia S
	Pco ₂ = 0 J/mol °K	Pco ₂ = 0 J/mol °K	Pco ₂ = 101.3 KPa J/mol °K
0	0	0	0
289.15	37.154	31.428	-182.356
300	37.237	31.465	-182.549
400	41.328	33.440	-191.873
500	44.640	35.360	-199.572
600	47.357	37.140	-206.150
800	51.498	40.242	-217.274
1000	54.407	42.797	-226.544
1500	58.573	47.461	-244.765
2000	60.709	50.535	-258.954
3000	62.802	54.345	-280.976

De la fig. 16-29 se muestran algunas gráficas de propiedades físicas del CO₂.

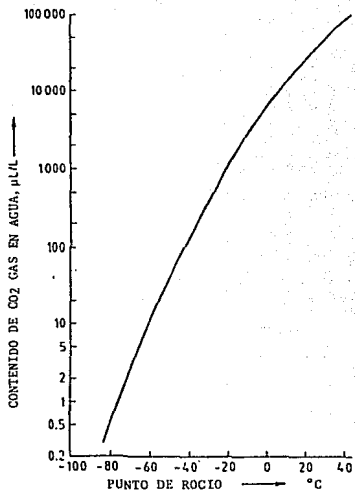


Fig. 15.- Curva del punto de rocío para el CO₂

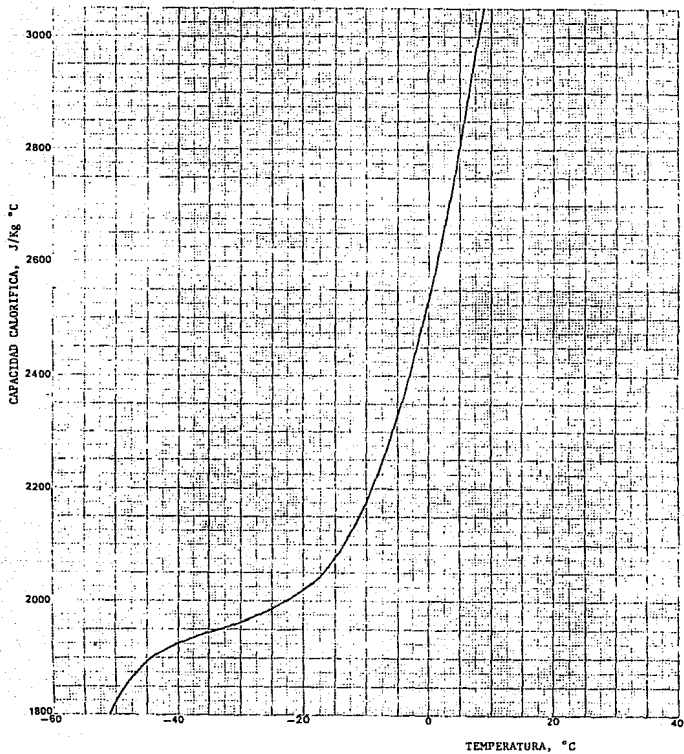


Fig. 16.- Capacidad calorífica del dióxido de carbono líquido.

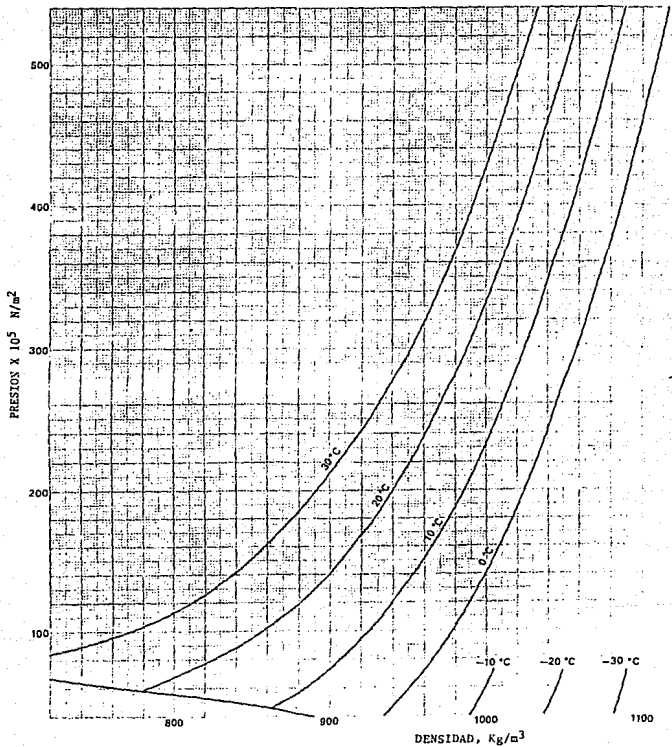


Fig. 17.- Densidad del dióxido de carbono líquido.

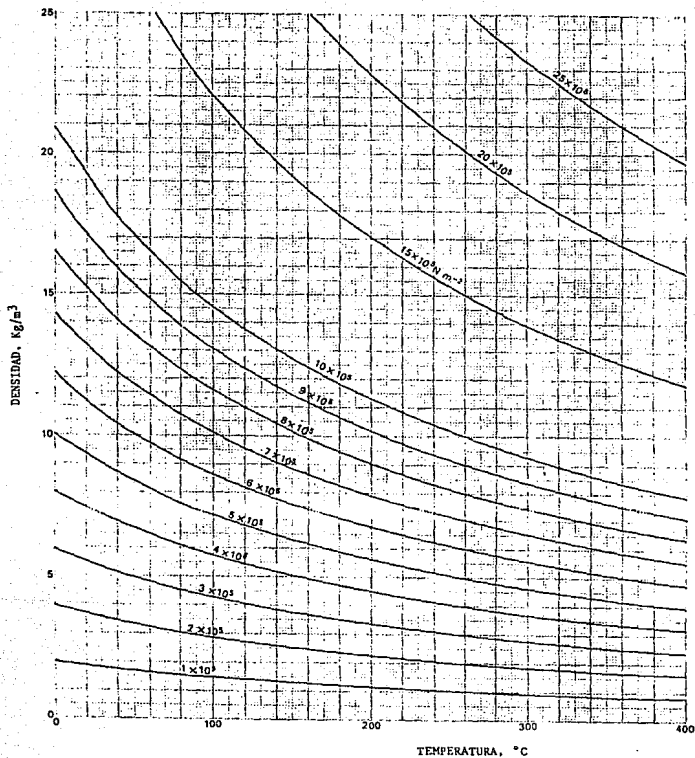


Fig. 18.- Densidad supercrítica del dióxido de carbono.

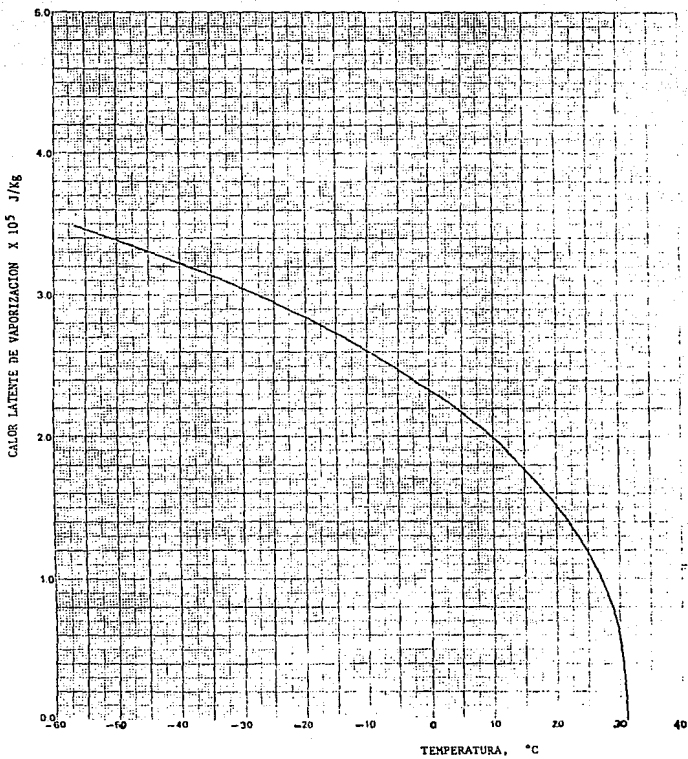


Fig. 19.- Calor latente de vaporización del dióxido de carbono.

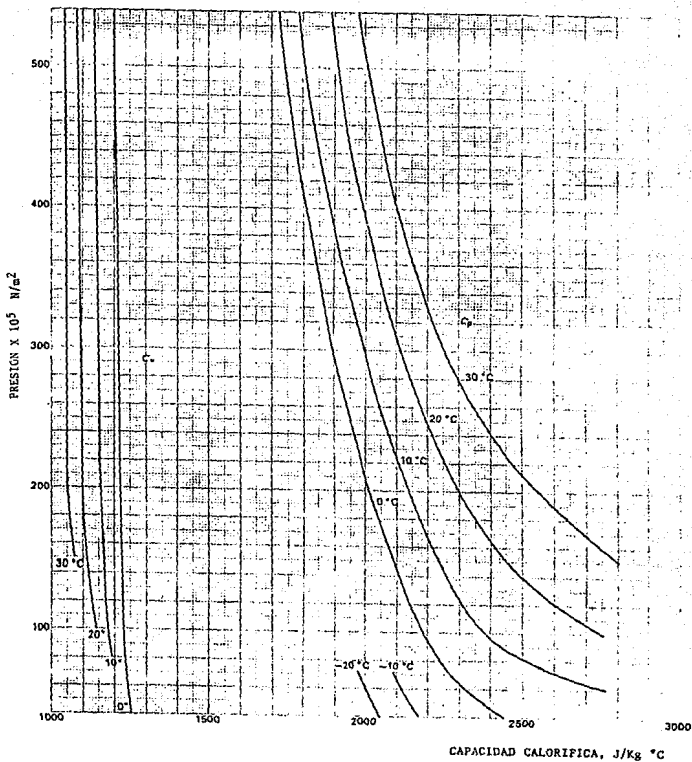


Fig. 20.- Capacidad calorífica del dióxido de carbono líquido.

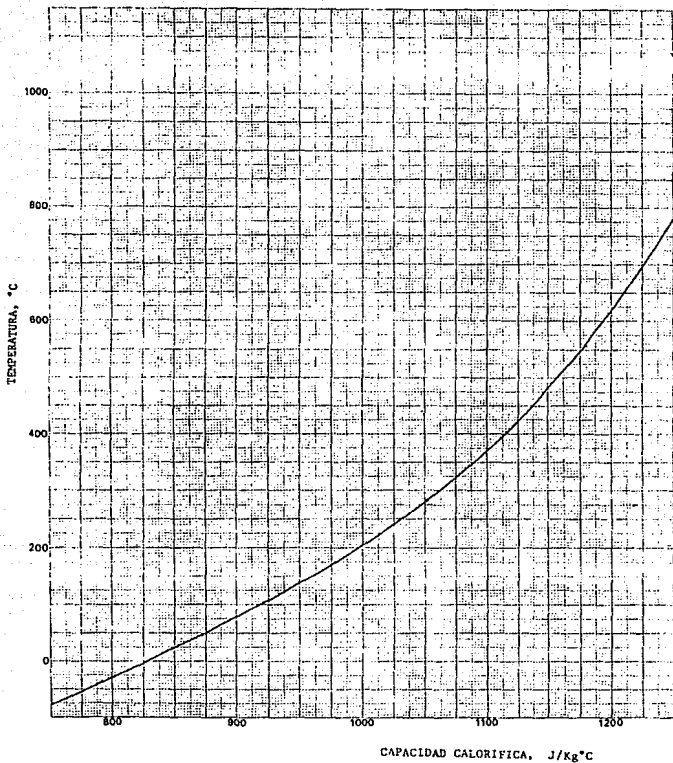


Fig. 21.- Capacidad calorífica del dióxido de carbono gaseoso a $1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$

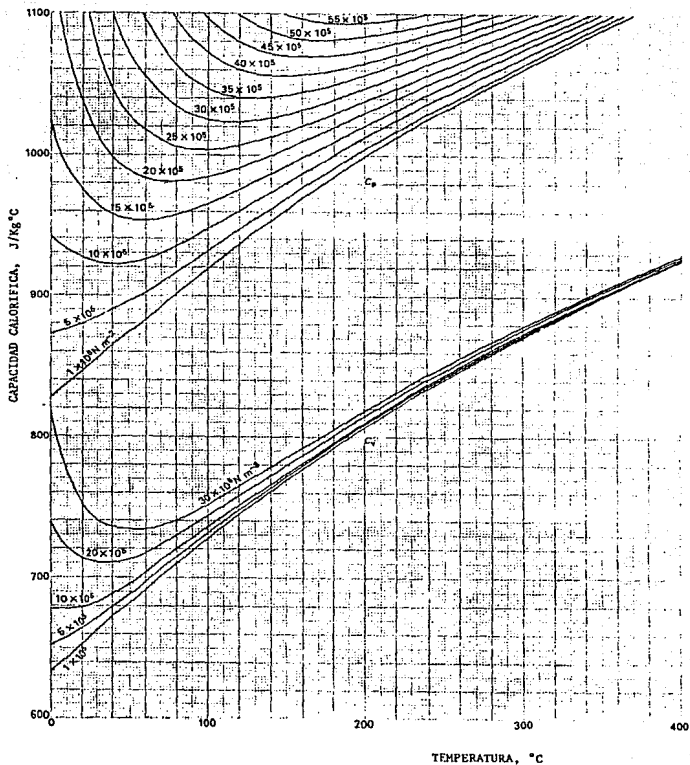


Fig. 22.- Capacidad calorífica del dióxido de carbono gaseoso.

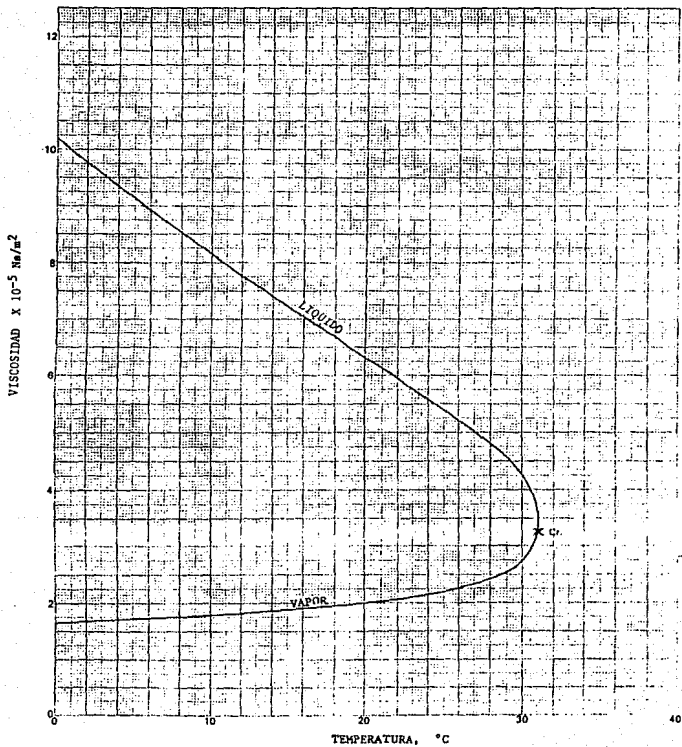


Fig. 23.- Viscosidad del dióxido de carbono saturado.

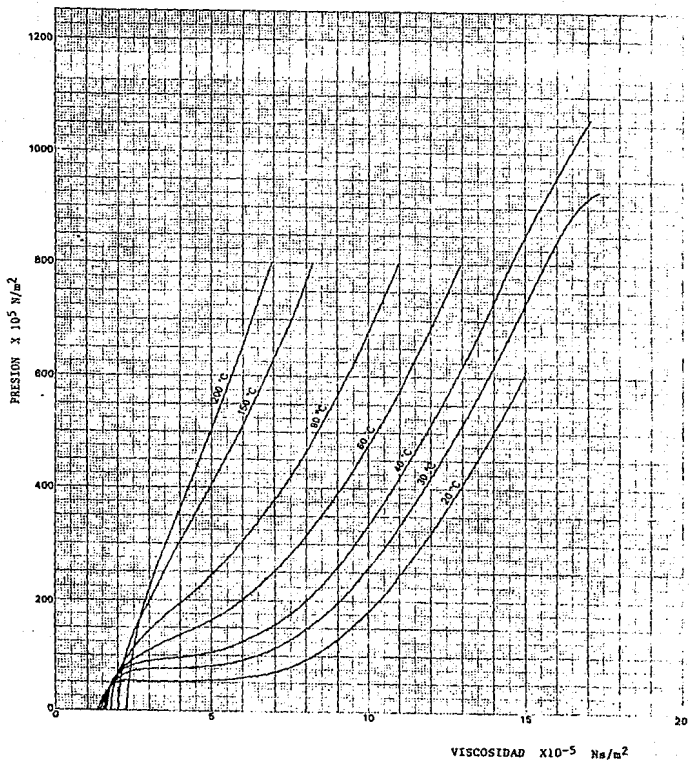


Fig. 24.- Viscosidad del dióxido de carbono gaseoso.

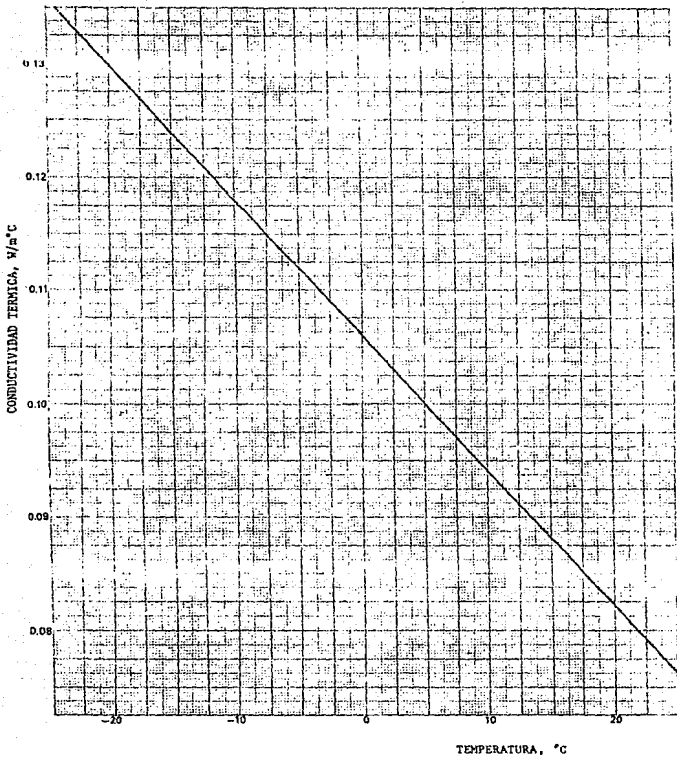


Fig. 25.- Conductividad térmica del dióxido de carbono líquido.

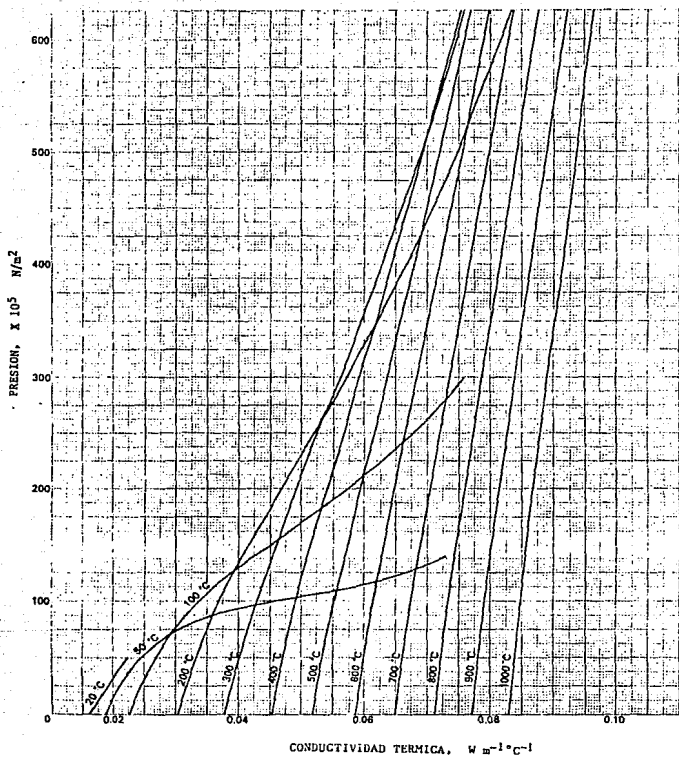


Fig. 26.- Conductividad térmica del dióxido de carbono gaseoso.

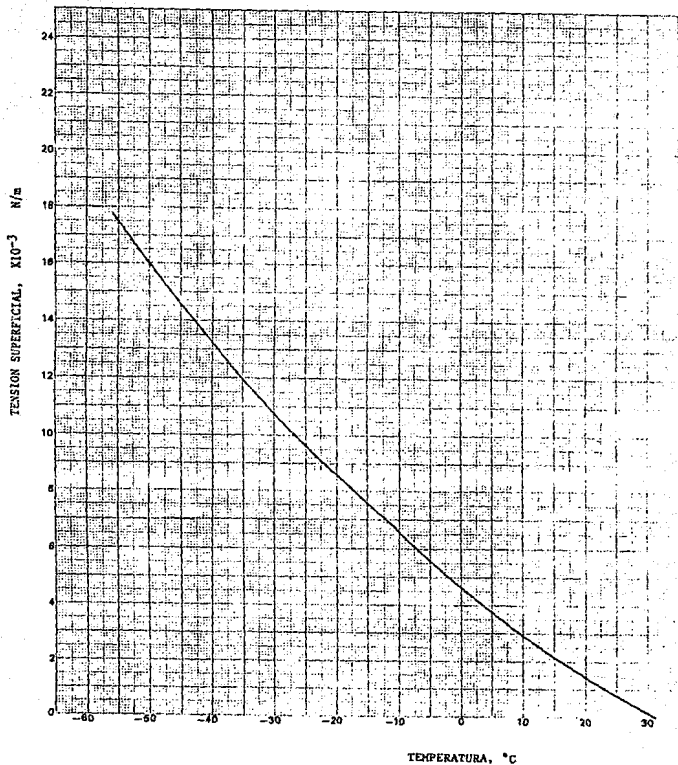


Fig. 27.- Tensión superficial del dióxido de carbono.

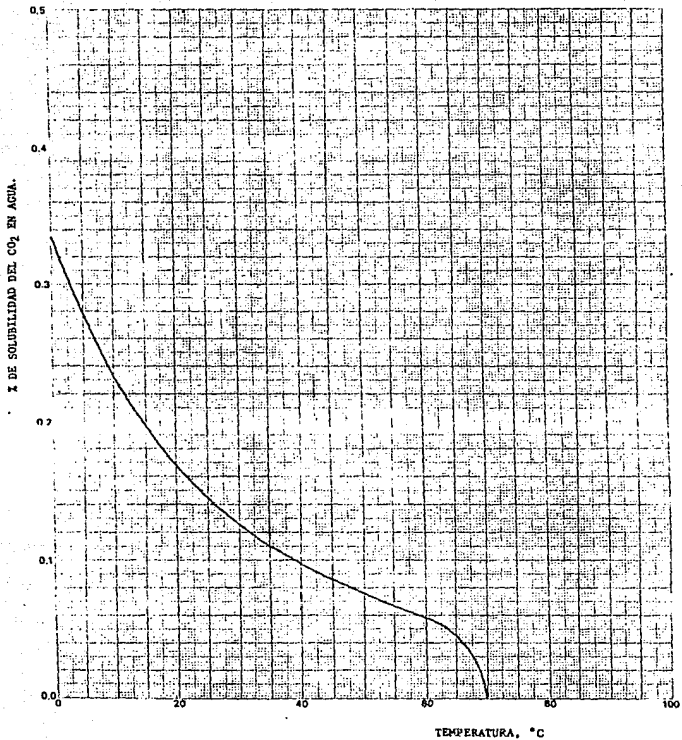


Fig. 28.- Solubilidad del dióxido de carbono en agua a 1.013×10^5 N/m² de presión total

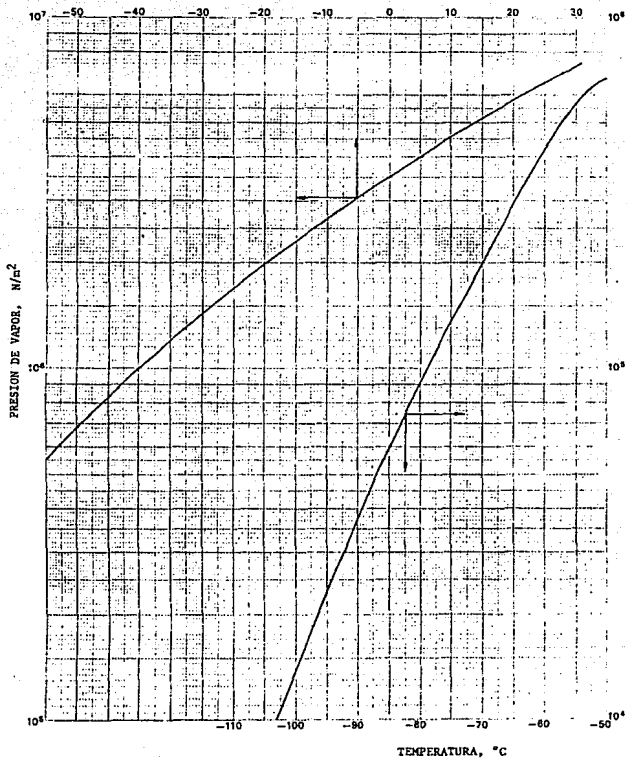


Fig. 29.- Presión de vapor para el dióxido de carbono.

II.- ORIGEN DEL CO₂ ATMOSFERICO

La circulación del carbono en la atmósfera se incrementa año con año a través de la precipitación y acumulación de los depósitos sedimentarios, los cuales eventualmente se convierten en rocas de carbonatos y combustible fósil. La rápida conversión del carbono almacenado a una forma activa ha provocado un aumento significativo en la concentración del CO₂ atmosférico durante los últimos 100 años.

El contenido atmosférico se había fijado en un nivel de aproximadamente 300 ppm, actualmente se sabe que estos niveles se han incrementado notablemente, debido principalmente a las actividades del hombre.

El CO₂ presente en la atmósfera proviene de las regiones volcánicas; de soluciones sobresaturadas de minerales de carbonato (CaCO₃ y MgCO₃); de la combustión del combustible fósil; de procesos industriales y principalmente de la biota.

FORMACION DEL CARBONO ATMOSFERICO.

Existe una relación entre el número de manchas solares por ciclo y la producción del carbono-14 (^{14}C). Dado que la principal característica de la variabilidad solar esta en el número de manchas en la parte media visible del sol con respecto al tiempo, las observaciones muestran un ciclo regular de aproximadamente 11 años. Otra manifestación de la variabilidad solar está en el cambio de la fuerza del campo magnético del viento solar reflejándose estos cambios en su velocidad e intensidad.

Los cambios en el flujo de rayos cósmicos causan variaciones en la producción de neutrones atmosféricos. La producción del ^{14}C depende de la interacción de los neutrones con el nitrógeno atmosférico, estableciéndose de manera empírica, la relación lineal de la producción del ^{14}C y el número de manchas solares (fig 30), con los datos obtenidos en dos ciclos. Este registro de la actividad aumentada del ^{14}C se da por una decadencia-correctada de la actividad del ^{14}C en los anillos de los árboles (103). Para el cálculo en promedio de la producción de este carbono registrado en la atmósfera, se debe tener en cuenta el flujo del ^{14}C entre la atmósfera, los océanos y la biota, ya que estos niveles de carbono atmosféricos no solo dependen del producido por los neutrones, sino también del intercambiado con las reservas de la tierra.

CICLO CARBONO-NITROGENO.

Este ciclo es una secuencia de reacciones termonucleares que le da la energía radiante a las estrellas muy calientes. El ciclo empieza cuando cuatro núcleos de hidrógeno se unen para formar un núcleo de helio, liberando una fracción de masa como energía.⁽²⁹⁾

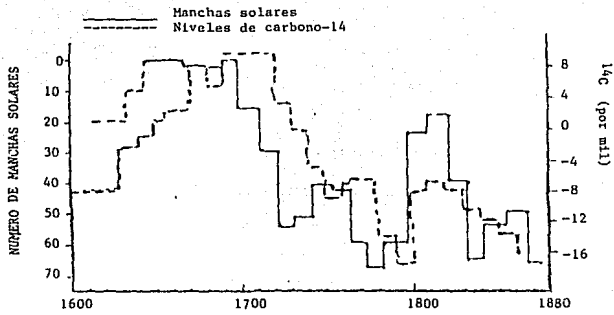
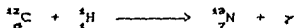


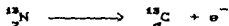
Fig. 30.- Comparación de la variabilidad en el número de manchas solares observadas con la producción en promedio del carbono-14

Las reacciones son como sigue;

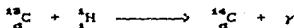
1.- un núcleo de carbono-12 capta un núcleo de hidrógeno (un protón ${}^1\text{H}$) para formar un núcleo de nitrógeno-13, más un rayo gamma que se emite durante el proceso



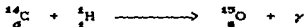
2.- un núcleo de nitrógeno-13 emite un positrón, convirtiéndose en carbono-13.



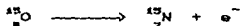
3.- el carbono-13 captura otro protón convirtiéndose en nitrógeno-14 más la emisión de un rayo gamma



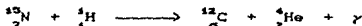
4.- el nitrógeno-14 captura un protón para formar oxígeno-15, emitiendo un rayo gamma



5.- este oxígeno-15 al igual que el nitrógeno-13 emite un positrón, convirtiéndose en nitrógeno-15



6.- el nitrógeno-15 captura un protón con un movimiento rápido y se rompe pasando a carbono-12 más un núcleo de helio (partícula alfa) de masa 4 y emite un rayo gamma



EL CO₂ ATMOSFERICO.

Una fuente del CO₂ atmosférico es la quema del combustible fósil (aceite, gas natural, madera, carbón, petróleo). El petróleo y el gas natural son en gran parte productos de decaimiento anaeróbico de materia orgánica quemada con los sedimentos a bajas temperaturas, la conversión de materia orgánica a hidrocarburos es una consecuencia de cambios y envejecimiento de materia orgánica.

El carbón es una mezcla de compuestos de alto peso molecular y de estructura compleja, conteniendo altos porcentajes de carbono y pocas cantidades de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. La mayoría contienen sustancias inorgánicas como el cuarzo, feldespato y minerales arcillosos.

Al contrario del petróleo de origen fósil, el carbón es producto de la descomposición parcial bajo condiciones anaeróbicas de la quema de la vegetación.

El gas natural, se encuentra encerrado y asociado con el petróleo, el principal componente de este gas es el CH₄, combinado con pequeñas cantidades de CO₂, N₂ y O₂ y algunas veces He.

Bajo condiciones favorables, estos productos de combustión se depositan en sedimentos y se conservan como registros históricos de alguna combustión. Se han hecho estudios relativos al tipo de carbono elemental en los diferentes combustibles fósiles, encontrándose partículas de carbono elemental características al tipo de combustión de estos materiales. Por ejemplo; las partículas de carbono resultantes de una quema de aceite tienen una estructura fina, de capas enrolladas, que no aparece en el carbono de combustión del carbono o de la madera, ya que estos tienen una superficie homogénea. Las plantas son generalmente las precursoras del carbono en el carbón. Durante la combustión parecen desintegrarse y perder sus estructuras originales, sin embargo, la morfología de la planta se conserva en las partículas carbonosas.

Usando las características microscópicas anteriores para distinguir el carbono de los diferentes combustibles fósiles, se ana-

lizó una muestra del aire, en marzo de 1970 (40), en la Jolla, California, encontrándose;

- 38 % de C de madera
- 18 % de C de aceite
- 5 % de C no identificable y
- 43 % de granos de polen.

Estos datos sugieren que la quema de bosques y pastizales han sido una fuente de C que contribuye al incremento de CO₂ en la atmósfera.

Una aportación más a los cálculos del CO₂ atmosféricos por combustión del combustible fósil, es el realizado por B. Bolin (9) en 1977 que muestran como se ha alterado el ciclo del C por la quema del combustible fósil (principalmente por la deforestación). En 1975 la concentración del CO₂ atmosférico era de 327 ppm que corresponde a 890×10^9 tons de C, a principios de la revolución industrial este calculo fue de $810-820 \times 10^9$ tons de C, por lo que el CO₂ aumenta probablemente de $70-80 \times 10^9$ tons.

La fuente de C en rocas ígneas proviene de sedimentos que contienen materia orgánica o algún mineral de carbonato. En estas rocas el C elemento se encuentra en forma cristalina, ya sea como diamante o como gráfito.

Los principales gases reportados en fumarolas volcánicas y los obtenidos por calentamiento de rocas ígneas son; CO₂, CO y CH₄. Las concentraciones de éstos gases están determinadas por los equilibrios de las siguientes reacciones;



Donde el equilibrio va a depender de las concentraciones del H₂ y del H₂O. Habrá más CO₂ en un medio oxidante (altas concentraciones de H₂O) y más CH₄ en un medio reductor (altas concentraciones de H₂).

La biota tiene un papel importante en la producción del CO₂ atmosférico ya que la degradación de la materia orgánica causa regeneración de CO₂. Los procesos tectónicos elevan las rocas sedi-

mentarias y forman montañas, permitiéndolo así al C reaccionar con el O₂ atmosférico en las lluvias. Un ejemplo de ello son las termitas que ocupan dos-terceras partes de la superficie terrestre, procesan grandes cantidades de biomasa, su digestión depende principalmente de la descomposición aeróbica por bacterias simbióticas. Las termitas emiten grandes cantidades de CH₄, CO₂ e H₂ hacia la atmósfera. Las actividades humanas han incrementado la población de las termitas, al deforestar para agrandar las zonas de cosechas. Datos ecológicos muestran que las termitas tienen las emisiones más grandes de éstos gases en zonas tales como; la savana, tierras de cosechas de países subdesarrollados y en bosques talados. Se ha calculado a groso modo la cantidad de CO₂ producido por ellas, resultando ser el doble de la cantidad neta introducida por la combustión del combustible fósil (47). Aunque el CO₂ probablemente sea liberado como resultado de cualquier proceso de descomposición, las termitas aceleran el ciclo del C (fig. 31).

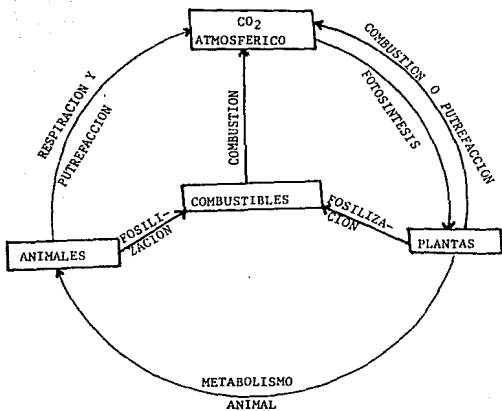


Fig. 31.- Ciclo del dióxido de carbono en la naturaleza

III.- CO₂ EN LA ATMOSFERA.

La composición química de la atmósfera está cambiando, debido a un aumento significativo en la concentración de gases tales como el CO₂, N₂O, CH₄, y los clorofluorocarbonos (CFC).^{23,24}

El CO₂ toma parte importante en el control del clima mundial, porque es un gas que absorbe energía radiante en longitudes de onda de magnitud infraroja;⁴⁴ el calor atrapado en esta forma está alterando notablemente el clima mundial.⁴⁵

Por el año 1890 aproximadamente el Químico sueco Svante Arrhenius y el geólogo americano Thomas C. Chamberlin, hicieron avances independientes en las hipótesis de los efectos en la superficie terrestre debido al aumento de CO₂ en la atmósfera. Arrhenius calculó un calentamiento mundial de 9°C para una duplicación en la concentración de CO₂. En 1939 G. S. Callendar sugirió que el calentamiento observado en los últimos 60 años había sido causado por un incremento de CO₂ en la atmósfera, originado por el combustible fósil quemado. Gilbert N. Plass, argumentó algo similar a principios de los 1950's.

Observaciones hechas en el volcán de Mauna Loa en la Isla de Hawaii, y en el polo Sur, han establecido un incremento de CO₂ en la atmósfera (fig.32), dependiendo del tiempo y del investigador. Existe una diferencia de aproximadamente 16 ppm (de 311 ppm en 1957 a 327 ppm en 1975).²

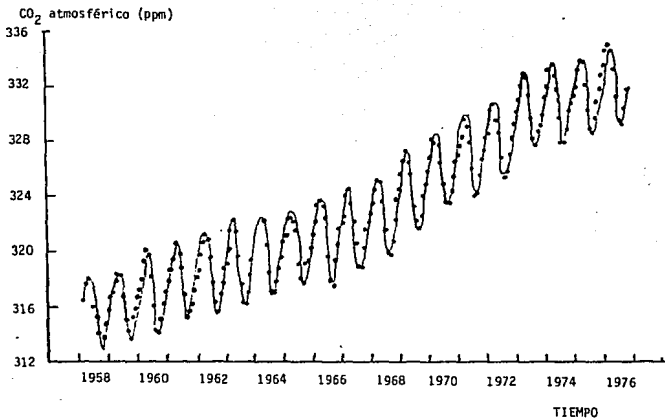


Fig. 32.- Incremento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. Los puntos señalados indican el promedio mensual de la concentración de CO₂.

LA ATMOSFERA.

La atmósfera esta constituida por dos capas: la homósfera y la heterósfera^{7,82,101} (fig.33).

La homósfera, se encuentra a una distancia de 80 Km aproximadamente de la superficie de la Tierra, en esta parte la composición química es altamente uniforme en términos de proporciones de gases relativamente simples. Consiste de 99 % de O₂ y N₂, el resto le corresponde a un gran número de gases en pequeñas cantidades. Esta capa se divide en tres regiones;

1.-troposfera, es la capa más baja de la atmósfera y la de mayor importancia para la vida en general, en la cual ocurren todos los fenómenos climáticos que afectan a la biosfera. La temperatura del aire decrece con la altitud hasta -55°C en la tropopausa (que es la interfase entre la troposfera y la estratosfera).

2.-estratosfera, en esta capa el aire es limpio y seco. a temperatura es constante en la parte más baja de la misma, pero se va elevando por la absorción de energía solar en la capa de ozono. La estratopausa se define por un máximo en la temperatura, la cual usualmente es de 10°C .

3.-mesosfera, se extiende hasta unos 80 Km de la superficie terrestre, la temperatura es constante hasta la mesopausa (aproximadamente -80°C).

La estratosfera y las capas más altas están casi libres de vapor de agua y polvo, las nubes son raras y las tormentas están ausentes. Existen vientos a altas velocidades que pueden ser altamente turbulentos.

La heterosfera, se encuentra a 90 Km de la superficie terrestres. Consiste de cuatro capas gaseosas, cada una de composición diferente;

1.-Capa de nitrógeno, se encuentra a 200 Km de la superficie (es la capa más baja), constituida principalmente por N₂.

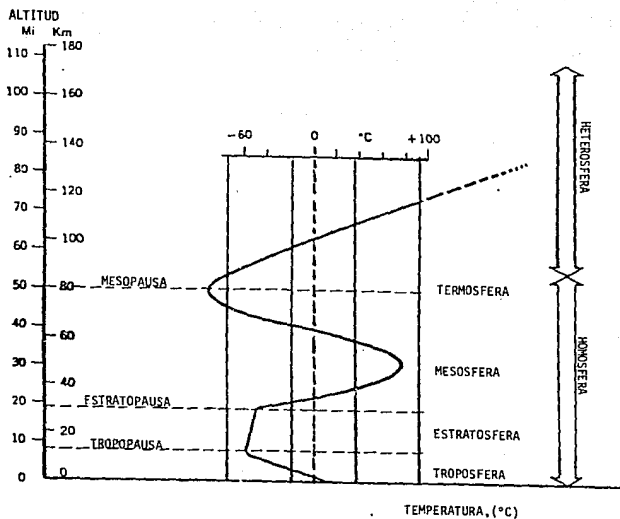


FIG. 33.- ESTRUCTURA DE LA ATMOSFERA.

2.-Capa de oxígeno, constituida por oxígeno atómico.

3.-Capa de helio, se encuentra entre los 1100 y 3500 Km, constituida predominantemente por el helio atómico.

4.-Capa de hidrógeno, formada por átomos de hidrógeno.

Se toma como límite arbitrario a los 10,000 Km, porque desde aquí la densidad del hidrógeno atómico es parecida a la encontrada en el espacio interplanetario. Sin embargo, se cree que la capa de hidrógeno que rodea a la Tierra llega a los 35,000 Km

EFEECTO DE INVERNADERO.

El efecto de invernadero es causado por trazas de gases en la atmósfera de la Tierra; entre estos están: CO_2 , CFC_n , CH_4 . Estos gases son transparentes a la luz solar en el visible, pero absorben longitudes de onda más largas, es decir, radiaciones infrarrojas (o calor de la Tierra), la mayoría de éstas radiaciones emitidas por la Tierra son reirradiadas a la superficie terrestre, de aquí que un aumento en la concentración de éstos gases en la atmósfera (llamados gases de invernadero) tienden a calentar la superficie terrestre (fig.34).^{30,42,45,98,91}

La identificación del CO_2 como causante del calentamiento superficial terrestre depende en gran medida de la variación del clima debido a otros factores como son las perturbaciones irradiadas; luminosidad solar, aerosoles en la estratosfera y en la troposfera, hollín, albedo terrestre, nubes bajas, medias y altas, N_2O , CH_4 , CFC_n y O_3 (fig.35), los cuales se han identificado como capaces de reforzar o contrarrestar el calentamiento por exceso de CO_2 en la atmósfera.

El efecto de invernadero se puede entender mediante evidencias empíricas y teóricas. Las evidencias teóricas están basadas en complicados modelos matemáticos que tratan de simular un ambiente natural, en el cual se va a operar un cambio significativo en el clima al duplicar la concentración de CO_2 en la atmósfera.

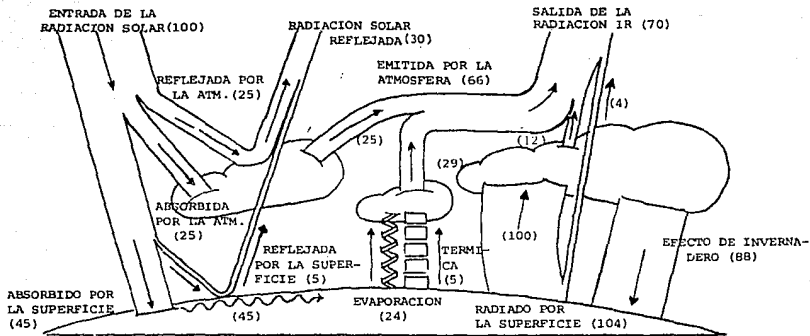


Fig. 34.- EFECTO DE INVERNADERO.

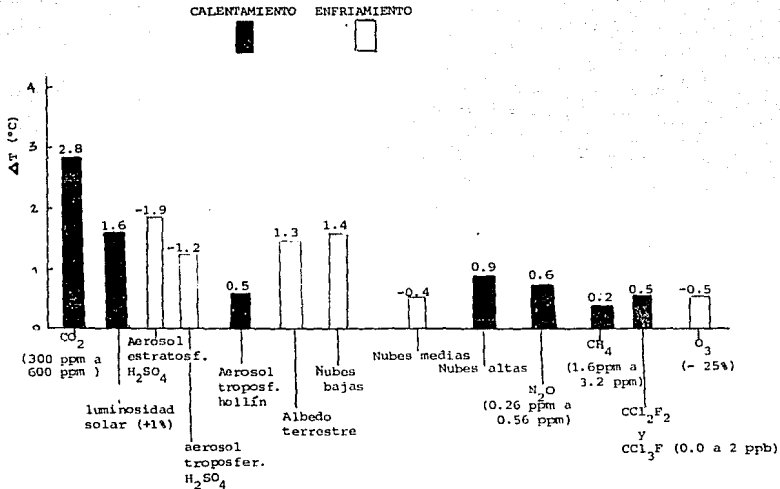


Fig 35.- Variaciones del clima debido a las perturbaciones irradiadas. Datos basados en el Modelo 4(1DRC) de (0). Donde; T depende del tamaño del aerosol, composición, altitud y espesor óptico

El cálculo hecho con estos modelos da un aumento de temperatura de aproximadamente 2.5 a 5.0°C (dependiendo del investigador).

Dentro de las evidencias empíricas de tal efecto, se encuentran las diferencias que hay en las temperaturas de los planetas: Venus, Marte y la Tierra, debidas a los espesores de sus atmósferas y por consecuencia a la concentración de CO₂. En estos planetas se encuentran similitudes en: superficie, minerales y principalmente en los gases que conforman sus atmósferas (CO₂, vapor de agua, etc.). Sin embargo, debido al efecto de invernadero se encuentran diferencias drásticas en sus climas; Venus es excesivamente caliente, 400°C, Marte demasiado frío, -60°C, la Tierra con una temperatura promedio de aproximadamente, 15°C, lo que permite la existencia del agua líquida en su superficie y por tanto la vida, Mercurio y los otros planetas que no tienen atmósferas sus temperaturas son controladas exclusivamente por el sol.

Estas diferencias de temperaturas observadas son consistentes con las especulaciones teóricas para las composiciones atmosféricas de cada planeta⁴³; la atmósfera de Venus consiste principalmente de CO₂, de aquí que tal efecto de invernadero sea más severo; en Marte, donde la atmósfera es muy delgada -baja concentración de CO₂- el efecto es más débil; en la Tierra, este efecto se hace más evidente dado al continuo incremento de CO₂ en la atmósfera.^{45,52,54,68,91}

CONSECUENCIAS CLIMATOLÓGICAS DEBIDAS AL INCREMENTO DEL CO₂.

El continuo incremento en el consumo del combustible fósil -llámese carbón, aceite, o gas natural- ha creado la posibilidad de producir un cambio en el clima mundial debido al efecto de invernadero intensificado por el aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera.

Las implicaciones del calentamiento por el CO₂ pueden ser calculadas de manera empírica, basándose en modelos climatológicos de estudios del siglo pasado. Esta evidencia sobre el calentamiento

to gradual es limitada ya que los periodos calientes no fueron tan extremosos como el calentamiento impulsado por el uso del combustible fósil. Sin embargo, los modelos y los datos basados en el clima pasado proporcionan indicaciones útiles sobre posibles efectos futuros del clima.⁴³

Con un aumento del nivel de CO₂, el océano podría sobrecalentarse en CO₂. Sin embargo, los oceanógrafos discuten la posibilidad de que el océano sea capaz de captar grandes cantidades de CO₂. Una de las razones es el llamado *factor regulador* o *resistencia química*, los cálculos hechos mediante este factor muestran que solamente el 1% del CO₂ puede entrar al mar, en cambio el 10% puede permanecer en la atmósfera.^{23, 24}

Por otra parte el efecto del calentamiento tiende a ser mayor en regiones polares que en el ecuador, al parecer esto es debido a que los aerosoles a altas altitudes -un agente representativo del enfriamiento- se encuentra en concentraciones bajas. Otro motivo es la retroalimentación positiva nieve/albedo, en la cual la Tierra a través de la nieve limita el calor del aire, acelerando su derretimiento.^{23, 22} Este aumento de temperatura mundial puede causar; sequías, evaporación de los grandes lagos, lluvias que pueden desorganizar la producción de alimentos, alteración de flora y fauna terrestre, la sobrecalentamiento de carbonatos en los océanos tendería a desequilibrar la flora y fauna marina, y la desintegración de las capas de hielo aumentaría el nivel del mar inundando muchas ciudades costeras e islas.

Se han sugerido cambios climáticos a término-largo como resultado del efecto de invernadero. Los modelos son soluciones numéricas de ecuaciones fundamentales para la estructura atmosférica y de movimiento; ellas calculan la distribución mundial de temperatura, vientos y precipitaciones en una gran escala registrada. Con estos modelos se puede cambiar la composición atmosférica y estudiar los efectos de un clima simulado. El Dr. James Hansen^{41, 42} del Centro de Vuelos Espaciales de la Nasa, Instituto de Estudios del Espacio, New York, ha estudiado tales efectos y ante una comisión de senadores de los Estados Unidos de Norteamérica presentó las siguientes conclusiones:

1.- Aumento en la temperatura mundial. Como se puede observar en la fig.36, hay un incremento en la temperatura terrestre en los últimos 100 años (1880-1980), registrándose como el periodo más caliente el de los 1980's, que se muestra en la fig.37 resultando 1988 como el año más caliente.

2.- Relación del calentamiento con el efecto de invernadero.

a) la temperatura mundial ha aumentado 0.4°C con respecto a la climatología (definida como el promedio de la temperatura de 1950-1980), esto vendría a ser tres veces más grande que la desviación estándar de la climatología; la desviación típica es de 0.13°C (cantidad típica de las fluctuaciones de la temperatura mundial anual en los 30 años de medición)

b) los modelos de simulación del clima indican a groso modo que el calentamiento gradual de la Tierra es característico de un efecto de invernadero. Entre otras características de este efecto se tienen;

- . un mayor calentamiento a altas latitudes que en bajas.
- .. un mayor calentamiento sobre los continentes que en los océanos.
- ... y un enfriamiento en la estratosfera mientras que la troposfera se calienta.

En la fig.38 se muestran las temperaturas anormales de junio y julio de 1988 respectivamente (las áreas negras son regiones sin datos), se pueden observar regiones más frías y más calientes que lo normal. Si se siguen emitiendo trazas de gases y en base a la experiencia se puede suponer que habrá un mayor calentamiento mundial.

3.- El impacto del efecto de invernadero en la onda caliente del verano.

Finalmente con base en los modelos mundiales del clima, no se puede afirmar que las sequías se deban al efecto de invernadero dado que las precipitaciones y la humedad del suelo se deben a factores mucho más complicados. Sin embargo, se sabe que el calentamiento por efecto de invernadero aumentaría las precipitaciones al haber

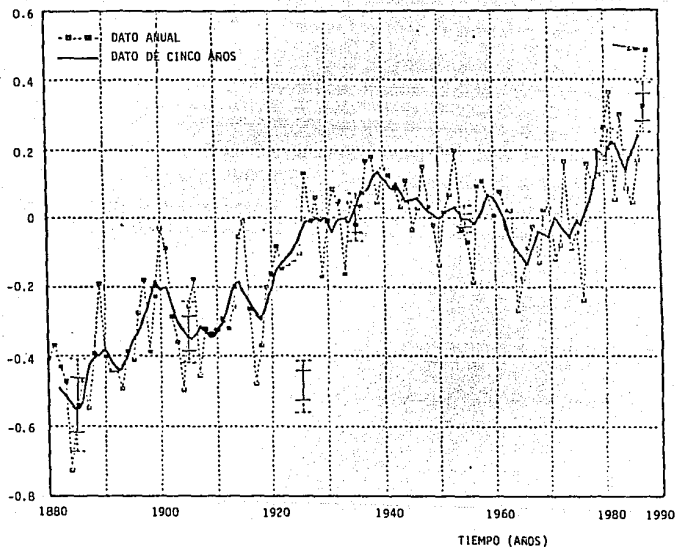


Fig. 36.- Tendencia mundial de la temperatura en los últimos 100 años. Se incluye el resultado parcial para 1987.

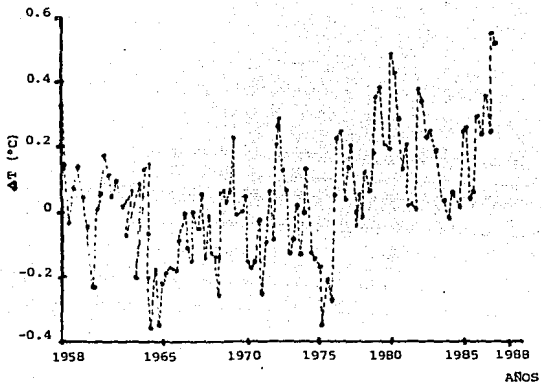


Fig. 37.- La temperatura mundial en 1988 fue sustancialmente más caliente que en cualquier año anterior registrado.

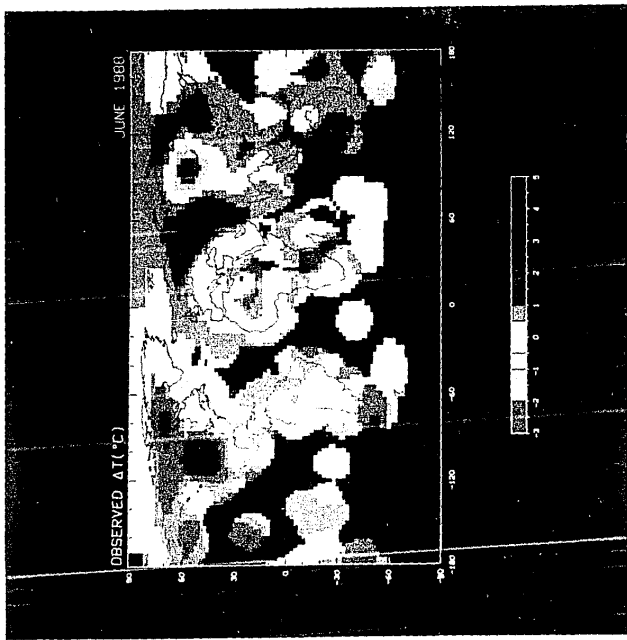


FIGURA 38.

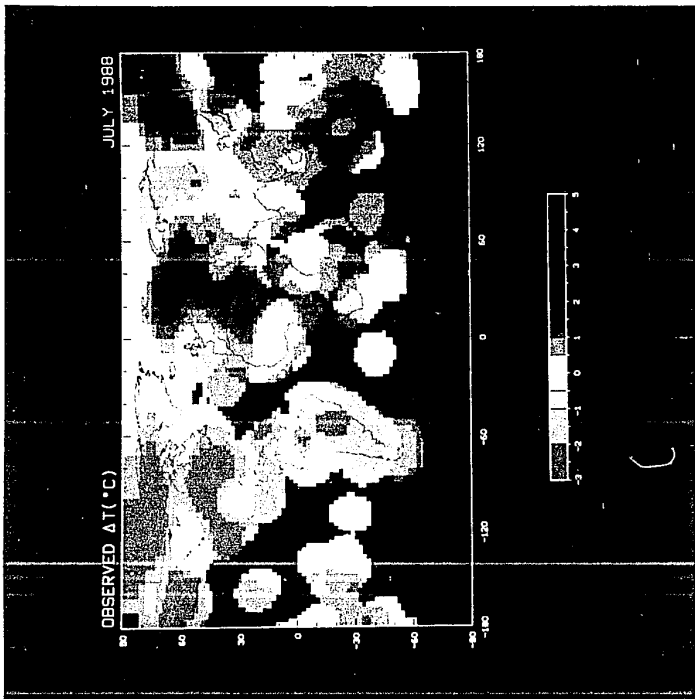


FIGURA 38.

una mayor evaporación sobre los océanos. En la fig.39 se puede observar que el efecto de invernadero provoca ondas de calentamiento/sequedad, en diferentes regiones del planeta. En ésta figura, la simulación B muestra un reducido crecimiento lineal en las trazas de gases. También se muestran los registros de las temperaturas anómalas para julio en algunos años, entre 1986 y 2029. Se observa que el calentamiento será más evidente en los 1990.

OTROS GASES DE INVERNADERO.

Aunque el CO₂ es el gas más conocido por su acumulación progresiva en la atmósfera, como capaz de producir un calentamiento en la superficie terrestre - alterando el clima mundial - no es el único gas con efecto de invernadero. Científicos como James E Hansen, Veerabhadran Ramanathan y otros^{27,42,44,84} han estudiado diferentes trazas de gases con efecto de invernadero. La mayoría de estas trazas de gases se han estudiado, porque se ha observado que su concentración se ha acrecentado notablemente en los últimos 20 años. Estos gases son en su mayoría subproductos de actividades industriales y agrícolas.

Entre esos gases están;

Óxido nitroso (N₂O), también llamado gas Hilarante su concentración en la atmósfera se va incrementando anualmente, se cree que la concentración de este gas ha aumentado de 0.5 a 1.0 % por año. Se sabe que las actividades humanas con el uso de fertilizantes y distribución de aguas fecales han contribuido a este incremento. Este gas, aparte de su efecto en el calentamiento del clima, en la atmósfera tiene una complicada fotoquímica que puede llevar al aumento de ozono en las capas bajas de la atmósfera y bajar los niveles en la parte superior de la atmósfera.

SCENARIO B

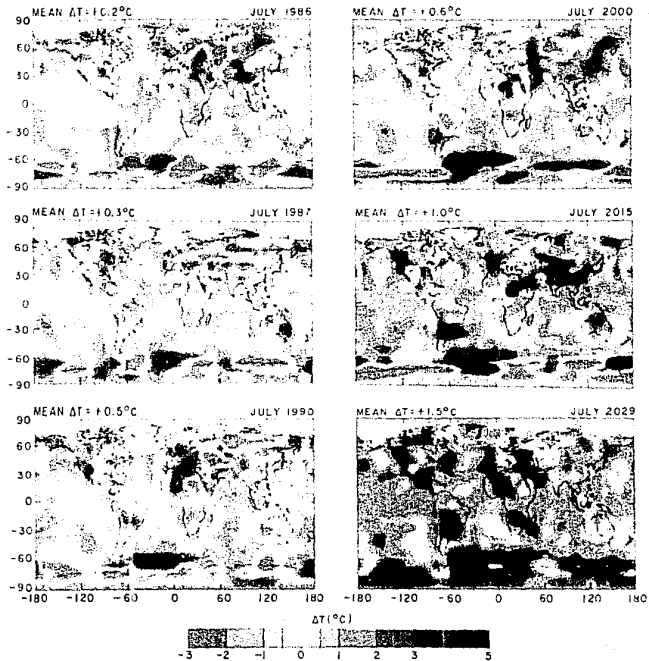


FIGURA 39.

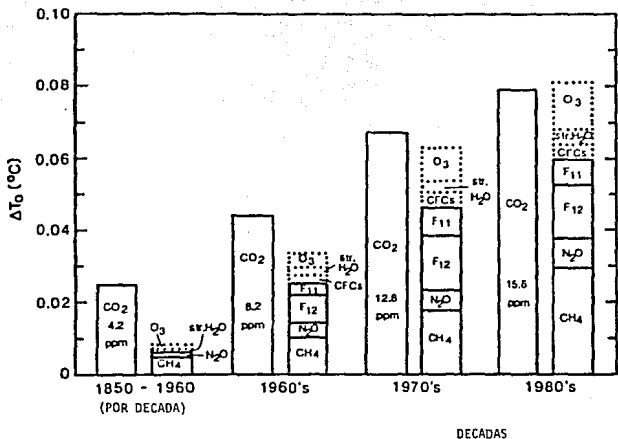


Fig. 40.- Otras trazas de gases tan importantes como el dióxido de carbono en su efecto de invernadero. Resumen de cálculos por décadas de los incrementos mundiales de una simulación de gases de invernadero.

LA CAPA DE OZONO.

La capa de ozono filtra las radiaciones UV que el sol emite a la Tierra. Esta capa se está adelgazando tanto en el hemisferio Sur como en el Norte -principalmente en el invierno y en altas latitudes- en 1985 científicos ingleses reportaron que las cantidades de O_3 en la atmósfera sobre el hemisferio Norte habían disminuido por más del 40 % entre 1977 y 1984 (fig.41).

Mario J. MOLina y F. Sherwood Rowland (de los laboratorios de cohetes de propulsión de la NASA en Pasadena) propusieron en 1974 que los CFC_s acumulados en la atmósfera eventualmente causarían pérdidas de O_3 en la estratosfera. Rowland está convencido de que los CFC_s son los responsables del hoyo en la capa de O_3 en la Antártica²³

El CO_2 es considerado como el gas de invernadero causante del calentamiento mundial del clima. Estudios de laboratorio han mostrado que los mismos gases que afectan el clima también afectan los niveles de O_3 . Joseph C. Farman fue el primero en reportar como se está formando el hoyo en la capa de ozono y da evidencias al Comité del Medio Ambiente del daño causado por los efectos de los CFC_s, desmintiendo a la industria química que sugería que las evidencias científicas en contra de los CFC_s no eran muy fuertes.

Los CFC_s destruyen al O_3 , el cual protege a la Tierra de las radiaciones en el UV. Pues su incremento en las radiaciones ultravioletas son potencialmente devastadoras con problemas serios a la salud humana, vida acuática, plantas y materiales sintéticos.

Las propiedades de los CFC_s han permitido su uso ideal en la industria porque son muy estables no reaccionan y por tanto, no son tóxicos. Irónicamente, son compuestos inertes y a la vez son potencialmente problemáticos para el ozono en la estratosfera. Estos productos químicos son usados en aerosoles, en refrigeración y en la formación de empaques de hule.

Tal parece que el problema del ozono es el más tratado y con más responsabilidad para resolverse, esto se puede deber a que los



Fig. 41.- Mapa de los niveles del ozono. Los datos de este mapa están basados en el TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) del satélite Nimbus 7 de la NASA (52)

CFCs (principales responsables de la destrucción del ozono) son productos del hombre y, por tanto, se pueden controlar. Existe el PROTOCOLO DE MONTREAL para la reducción en la producción de los CFCs que bajo la vigilancia del Programa de las Naciones Unidas del Medio Ambiente varias naciones del mundo están evitando esta producción y así proteger la capa de ozono. Tal protocolo también pretende ayudar al control del calentamiento mundial, debido a que los CFCs también juegan un papel importante como gases de invernadero. Después de los CFCs el CO₂ parece ser el gas de invernadero más flexible para su control.

PRINCIPALES REACCIONES QUE SE LLEVAN A CABO EN LA ESTRATOSFERA.

La radiación solar crea y destruye al ozono. Para la formación de ozono la radiación es de una longitud de onda de aproximadamente 200 nm y la radiación que destruye la molécula es de unos 300 nm.

Una molécula de ozono es creada cuando la luz ultravioleta rompe una molécula de oxígeno, dejando dos átomos de oxígeno libres, estos se combinan rápidamente con una molécula de O₂ intacta para formar una molécula de O₃. Esta molécula formada absorbe rápidamente luz ultravioleta para disociarse en oxígeno atómico y molecular, el átomo libre de oxígeno encuentra a otra molécula de O₂ reformando el O₃, ésta molécula se disocia y se forma muchas veces hasta que finalmente choca con un átomo de oxígeno para formar dos moléculas de O₂ estables (fig.42).

Las principales variedades de los CFCs son; el CFC₁₁ llamado CFC-11 y el CFC₁₂ llamado CFC-12. Los halocarburos se descomponen entre 25 y 32 Km de la estratosfera al ser bombardeados por la luz ultravioleta dando formas más reactivas tales como átomos de cloro y bromo que atacan al ozono (fig. 43). Estudios de laboratorio muestran que si la producción de los CFCs se detiene, el proceso de la destrucción no cesaría inmediatamente, porque estos compuestos permanecen en la atmósfera por décadas, por ejemplo, el CFC-11 persiste por aproximadamente 75 años y el CFC-12 por 100 años.

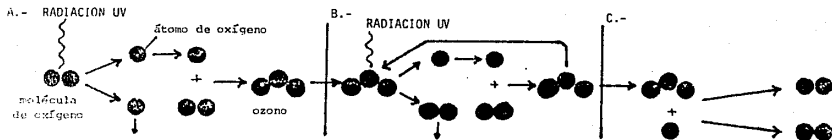
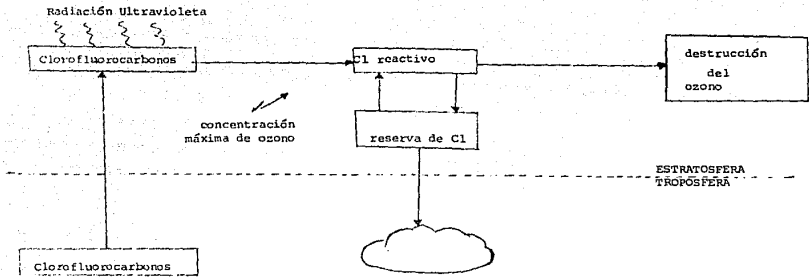


Fig. 42.- El ozono en la atmósfera absorbe grandes cantidades de radiación UV que de otra manera llegarfa a la tierra causando daños. Ciclo del ozono;

- A.- formación de una molécula de ozono
- B.- destrucción y formación del ozono
- C.- choque entre una molécula de ozono y un átomo de oxígeno formando finalmente dos moléculas de oxígeno.



84

Fig. 43.- Al ser liberados los clorofluorocarbonos en la troposfera permanecen inertes, eventualmente se elevan a la estratosfera donde la concentración de ozono es elevada. La radiación U.V rompe esta molécula liberando átomos de cloro muy reactivos que atacan al ozono. La destrucción del ozono termina cuando estos átomos de cloro se combinan con otras sustancias formando un cloro estable en reserva, tales moléculas pueden disociarse en presencia de calor o de luz regresando el cloro a la estratosfera y otros a la troposfera de donde son eliminados por diferentes procesos.

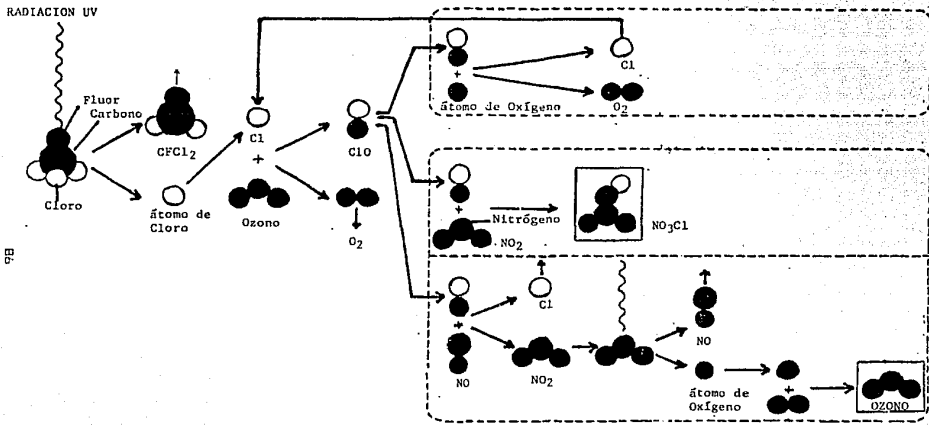


Fig. 44.- Química del cloro liberado de los compuestos de clorofluorocarbonos.

B6

tártico que en la del Ártico, se forman en el invierno, cuando la ausencia de luz solar y el aislamiento de la región antártica llega a temperaturas (en la estratosfera) de -80°C . Es concebible que compuestos de nitrógeno se condensan y se liberan durante el invierno depositándose en las nubes, reaccionando inevitablemente con el cloro. De ésta manera las partículas en las nubes pueden facilitar la conversión de las reservas de cloro a cloro activo, ya que se supone que en la oscuridad del invierno en la antártica, el agua puede reaccionar con el NO_2Cl en la superficie de los cristales de hielo en las nubes, produciendo; ácido hipocloroso y ácido nítrico.



Esta reacción simultáneamente libera la forma activa del cloro y paraliza los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), como ácido nítrico. Tan pronto como aparece alguna luz visible y cerca del ultravioleta, el HClO puede fotolizarse en 10, 20 y 30 minutos (fig. 45).



El NO que desactiva al ClO desgraciadamente necesita una determinada longitud de onda para que el ácido nítrico lleve a cabo la fotólisis y así formar el NO_2 . En la oscuridad del invierno muchos procesos químicos permanecen quietos, sin embargo, es posible que las partículas atrapadas en npe modifiquen lentamente las principales reservas de cloro, preparando el monóxido de cloro el cual hace un rápido escape cuando el sol empieza a brillar (éstas reacciones aun no son conocidas).

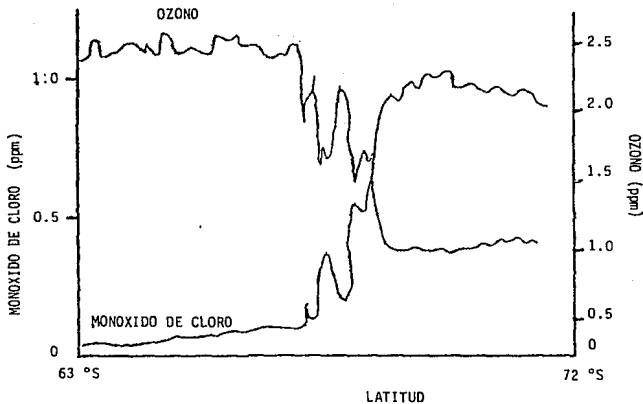


Fig. 45.- Relación monóxido de cloro y ozono con respecto a la latitud.

De los productos químicos que son liberados a la atmósfera se encuentran algunos fumigantes y ciertos extinguidores de fuego, que contienen cantidades razonables de bromo, el cual interactúa con el ozono para formar un radical de BrO y una molécula de O₂, a su vez el monóxido de bromo puede reaccionar con el monóxido de cloro formando una molécula de oxígeno y liberando bromo y cloro atómicos, resultando la transformación del ozono en oxígeno molecular.

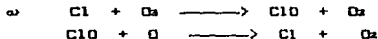
El Br atómico es más eficiente para destruir el ozono que el Cl atómico, ya que no necesita átomos de oxígeno libres.

En base al protocolo de Montreal, la industria química ha tratado de encontrar un sustituto para los CFCs, según esto, se reportó un sustituto llamado CFC-22, el cual resultó ser más potente (con datos comprobados en 65) en su destrucción al ozono que el CFC-11, aunque su vida media sea de 20 años y la del CFC-11 de 75 años (fig.46).

Entre otras reacciones químicas que se llevan a cabo en la estratosfera están²² la de un átomo de oxígeno electrónicamente excitado (O^{*}), formado en la fotodisociación del O₃, responsable de la formación de los radicales NO y OH.



Estos radicales raros (NO y OH) y el átomo de cloro activo, participan en un ciclo catalítico que destruye al ozono



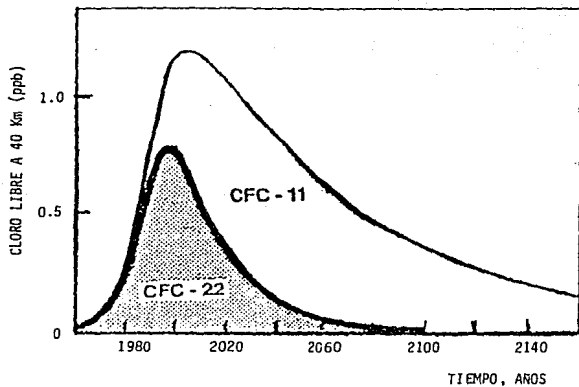
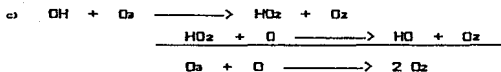
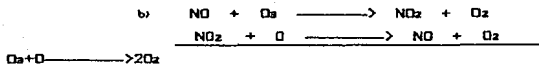


Fig. 46.- El peligro de los clorofluorocarbonos-22.



se establece ;

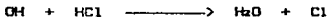


Por lo tanto, el resultado neto es la destrucción de dos moléculas de ozono.

Las especies reactivas son eliminadas por reacciones que producen especies estables que pueden permanecer en la estratosfera o que son solubles en agua y pueden venirse con la lluvia ;



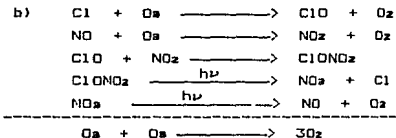
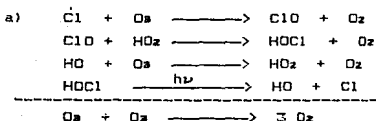
Sin embargo, también existen reacciones reversibles, ya sea por fotodisociación o con especies reactivas. Por ejemplo;



También se llevan a cabo reacciones que simplemente cambian de un radical a otro dentro de la misma familia de radicales;



Existen ciclos catalíticos más largos para la destrucción del ozono que influyen más en una familia de radicales; se muestran dos ejemplos,



Hay que tener presente que dichas especies se encuentran en ppm, ppb y ppt (partes por trillón) en la estratosfera. Sus concentraciones varían en función a la latitud. Estas reacciones se llevan a cabo a bajas temperaturas y presiones de la estratosfera, muchas de éstas reacciones necesitan radiaciones UV, las cuales varían en intensidad de acuerdo a la latitud. Por esto, existen diferentes especies dominantes en la destrucción o formación del ozono a diferentes latitudes.

El fenómeno que está causando el hoyo en la capa de ozono ha atraído extraordinariamente la atención de muchos científicos, que tratan de entender lo que está pasando y las implicaciones que puede traer por la baja concentración de ozono. Científicos de la Universidad de Harvard sobrevolaron a altas latitudes sobre el círculo ártico descubriendo que la capa de ozono ha sido perturbada de la misma manera que en la antártica. Según Bob Watson de la NASA⁸⁰, "el hombre ha hecho gases de cloro (especialmente CFCs) que son los principales responsables del hoyo de ozono en el hemisferio Norte. Los investigadores creen que el hoyo de ozono es más pronunciado en la Antártica por que las formas de los cristales en el hielo, del vórtice polar son más compactos que los que se forman en el hemisferio Norte en el invierno. Esto, seguido de una serie de reacciones químicas heterogéneas que ocurren en la superficie del cristal, formando monóxido de cloro, el cual destruye al ozono cuando el sol se eleva en primavera. Estas reacciones parecen que no son instantáneas, las concentraciones de ClO encontradas sobre la Antártica en primavera destruyen al ozono a una velocidad promedio del 2 % por día".

Este mismo investigador -Watson- piensa que en el Artico no sucederá lo que en la Antártica ya que en el invierno del Artico hay pocos cristales de hielo compacto y no hay un vórtice polar dentro del cual el ClO pueda destruir grandes cantidades de ozono.

MODELOS CLIMATOLÓGICOS.

Los modelos climatológicos consisten en representaciones matemáticas de procesos físicos que varían en dimensión espacial y en la cantidad de detalles involucrados; flujo solar, nubosidad, albedo, el mar y su temperatura superficial, espesor de las capas de hielo polar, vapor de agua, CO₂, aerosoles troposféricos y estratosféricos, actividad humana (la cual cambia por lo menos tres variables -albedo, aerosoles y CO₂- sus efectos se han incrementado con el consumo del combustible fósil,^{1,01}, etc.

Existen modelos tales como:

Modelo cero-unidimensional, calcula únicamente la temperatura promedio de la tierra independientemente del tiempo y del balance de energía.

Modelo tridimensional, reproduce las variaciones de temperatura con la latitud, longitud y altitud.

Modelo de circulación general, éste predice la evolución de la temperatura, la humedad, velocidad, dirección de los vientos y otras variaciones climatológicas con relación al tiempo.

Los resultados que se muestran a continuación son tomados de un modelo llamado GISS, elaborado por: James E. Hansen, I. Fung, A. Lacis, D. Rind, S. Lebedeff, R. Ruedy, y G. Russell del Centro de Vuelos Espaciales Goddard de la NASA, el Instituto de Estudios del Espacio Goddard, New York y por P. Stone del Instituto Tecnológico de Massachusetts, Cambridge.⁴ Este modelo está en función del tiempo para las variaciones de composición atmosférica de trazas de gases y aerosoles.

El calor transportado por el océano y su capacidad calorífica se consideran de respuesta lenta a los cambios simulados en el clima. Se tiene como control una corrida de cien años de medición de temperatura. Estos experimentos se hicieron en base a tres simulaciones de composición atmosférica diferente, las simulaciones son las siguientes:

simulación A, señala un crecimiento en la emisión de trazas de gases típicos de los 1970 y los 1980, el cual continúa indefinidamente. Así la simulación del efecto de invernadero aumenta exponencialmente.

simulación B, muestra una reducción en el crecimiento de las trazas de gases de tal manera que el aumento en el efecto de invernadero simulado permanece constante al del nivel presente.

simulación C, señala una reducción drástica en el aumento de trazas de gases entre los años 1990 y 2000, de manera que el efecto de invernadero simulado cesa de aumentar después del año 2000.

La simulación A, toma en cuenta algunas hipótesis de la tendencia de trazas de gases tales como O_3 , vapor de agua estratosférico y compuestos clorofluorocarbonados. Estas trazas de gases no son tomadas en cuenta para las simulaciones B y C.

Estos experimentos empezaron en 1958 e incluyen cálculos de cambios atmosféricos de CO_2 , CH_4 , N_2O , CFCs y aerosoles estratosféricos para el periodo de 1958 al presente.

El modelo de GISS ha calculado que el calentamiento de la tierra es de $4.2^\circ C$, al duplicarse la concentración de CO_2 en la atmósfera (315 ppmv - 630 ppmv). Otros modelos predicen un calentamiento mundial entre 2 y $5^\circ C$ para la misma concentración de CO_2^{28} , el rango tan amplio es debido a la incertidumbre que da la observación de factores de retroalimentación que pueden acelerar o disminuir el calentamiento. Un factor de retroalimentación es por ejemplo, los cambios en la nieve y en el hielo del mar que cubren las regiones polares, las cuales afectan al albedo o reflectividad de la tierra. La nieve y el hielo reflejan mucho de la radiación solar al espacio, si éstos empiezan a fundirse y el clima a calentarse, será menor la energía reflejada y mayor la absorbida.

CORRIDA DEL CONTROL DE TEMPERATURA DE 100 AÑOS.

Este control de cien años fue hecho con un modelo de composición atmosférica fijada en base a cálculos de datos de 1958. Los valores fueron; 315 ppmv para el CO_2 , 1400 ppmv para el CH_4 , 292.6 ppmv para el N_2O , 15.8 pptv para el CFC-11 ($CFCl_3$) y 50.3 pptv para el CFC-12 (CF_2Cl_2).

La mezcla de capas profundas del océano varían geográfica y estacionalmente. Como se observa en la fig. 47 el promedio mundial de temperatura al final de la corrida es muy similar al del principio, pero no hay una variación uniforme en toda la escala del tiempo.



Fig. 47.- Promedio Mundial de un promedio anual para la tendencia de la temperatura del aire superficial en el control de 100 años.

La desviación estándar para este control es un promedio de 0.11°C . La distribución espacial de la variabilidad interanual de la temperatura en el modelo de GISS se compara con los datos observados (fig. 48). En esta fig. la placa 48a corresponde al modelo empleado y la 48b al observado. En ambas placas se muestra la distribución geográfica de la variabilidad de la temperatura del aire superficial. Se registra una desviación estándar de 0.25°C a bajas latitudes y más de 1°C a altas latitudes, tanto en el modelo como en lo observado. La variabilidad del modelo tiende a ser mayor sobre los continentes.

En las placas 48c y 48d para el modelo y lo observado, se muestra la variación interanual en promedio por zonas de la temperatura del aire superficial como una función de la latitud y del mes.

La placa 48e muestra una pequeña variación para el modelo. Tal vez se deba a que no existe diferencia en el transporte del calor en el océano y a una reducida variación en la estratosfera y troposfera.

En la placa 48f se muestran los resultados de la variabilidad interanual de la temperatura, no como una función de la presión, que es más difícil de verificar, sino por la observación de datos de radiosonda hechos por J. Angell.

TRAZAS DE GASES.

En las tres simulaciones definidas anteriormente se dan indicaciones de la tendencia del clima dependiendo del aumento en las trazas de gases de invernadero. En la fig. 49 se tiene que;

en la simulación A, un crecimiento continuo en la emisión de gases, medidos en promedios anuales. Por ejemplo, el aumento en la emisión del CO_2 es de 1.5% por año y la emisión de los CFCs se incrementa a un 3% por año.

en la simulación B, se fijó un crecimiento anual para el forzamiento del invernadero; si la población crece ésta simulación

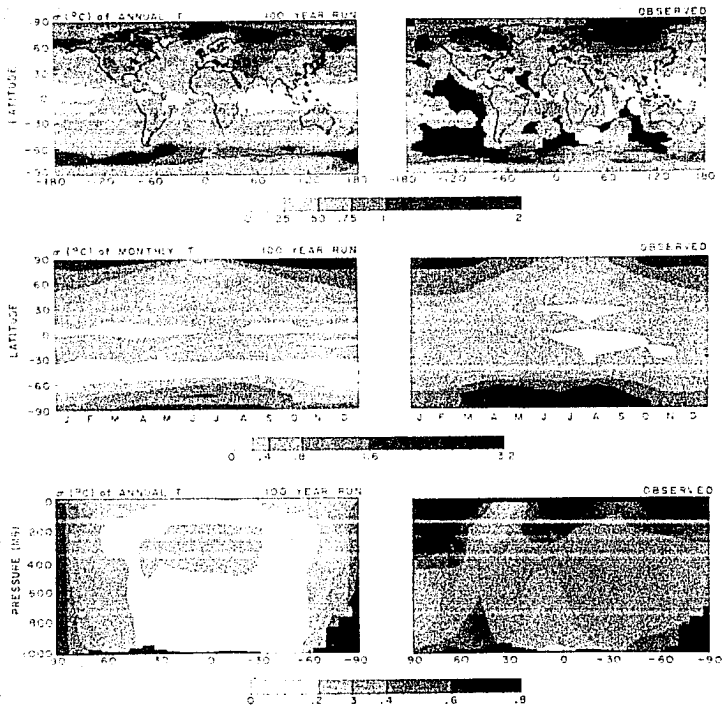


FIGURA 48.

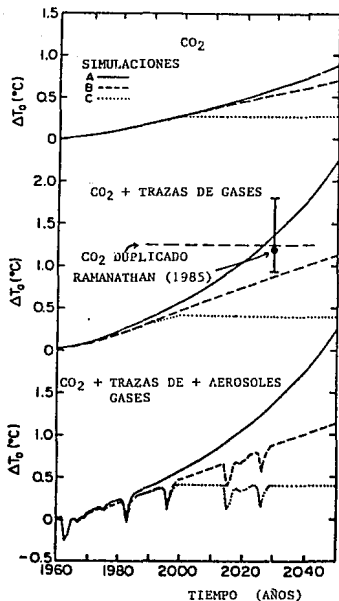


Fig. 49.- El efecto de invernadero causado por trazas de gases en las simulaciones A, B y C para un clima futuro con los modelos de GISS y GCM (General Circulation Model). T es el calentamiento causado por el efecto de invernadero simulado, sin tomar en cuenta una retroalimentación del clima. También se señala el cálculo hecho por Ramanathan y colaboradores (86) para el año 2030.

implica una reducción en las emisiones, por persona.

en la simulación C, el efecto de invernadero cesa en su incremento después del año 2000, la emisión de los CFCs se termina en el año 2000 y las emisiones de otros gases están en balance de emisión. Esta simulación requiere un corte brusco del uso del combustible fósil o por lo menos usar la mitad del que actualmente se usa.

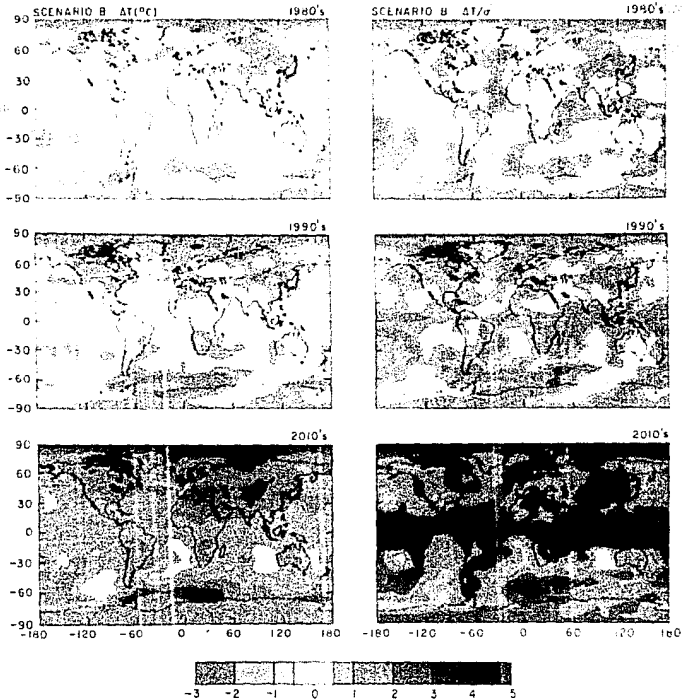
En esta misma fig. se puede observar en la simulación A que el crecimiento es exponencial, sin embargo, el aumento en las emisiones ($\approx 1.5\%$ por año) es menor que la medida típica del siglo pasado ($\approx 4\%$ por año). En la simulación C se presenta el corte drástico en las emisiones de gases que usualmente se había considerado, se representa la eliminación total de los CFCs por el año 2000 y una reducción en el nivel de emisión del CO_2 y de otras trazas de gases a tal grado que su crecimiento anual sea cero también para el año 2000. La simulación B es el caso más probable de las tres simulaciones.

Hay que hacer notar que en ésta fig. en la tercera representación aparecen los aerosoles estratosféricos los cuales tienen un efecto importante en el invernadero forzado, después de algunos años de alguna erupción volcánica importante (Agung en 1963 y el Chichonal 1982), en pocas décadas la acumulación de CO_2 /trazas de gases tienden al calentamiento (para las simulaciones A y B) mucho más que al enfriamiento por aerosoles.

DISTRIBUCION GEOGRAFICA.

En la fig. 50 se muestran los cambios de temperatura en el aire superficial para una simulación B en las décadas de los 1980, 1990 y 2010. A la izquierda está la temperatura promedio por década con relación al control de temperatura de 100 años. Dado que la variación interanual (placa 50a) del cambio de temperatura del aire superficial en el modelo es muy similar a la variación de la realidad (placa 50b), este promedio da una medida práctica para predecir el calentamiento por efecto de invernadero.

FIGURA 50.



En la década de los 1980 el modelo muestra la tendencia hacia el calentamiento, sin embargo, el calentamiento es menor en las mediciones interanuales que en mediciones anuales. En la década de los 1990 el calentamiento es más uniforme en todo el planeta. En los 2010 casi todo el planeta está caliente.

En esta simulación se obtienen las siguientes conclusiones: el calentamiento es mayor sobre la tierra que sobre los océanos y es mayor a altas latitudes que a bajas latitudes, especialmente en regiones de mar/hielo.

En la fig. 51 se muestra el cambio de temperatura con respecto a la latitud y los meses del año en una simulación B. A la izquierda se tiene el cambio de temperatura promedio por década como una función de la latitud y la estación para los 1980 1990 y los 2010. A la derecha, el promedio del cambio de temperatura computarizado a una variación anual del promedio mensual de temperatura, considerando el control de 100 años. Se observa que hay un ΔT_e más alto en el invierno a altas latitudes. Considerando las diferencias entre las variaciones del modelo y la observación (fig. 49), esta fig. sugiere que en donde mejor se puede observar el calentamiento por efecto de invernadero es a medianas y bajas latitudes en ambos hemisferios.

Como se puede observar en la fig. 52, el cambio de temperatura en función a la presión y latitud, predice un mayor calentamiento en la parte superior de la troposfera a bajas latitudes que en la superficie. La principal característica en esta predicción del cambio de temperatura atmosférica es el enfriamiento en la estratosfera con un calentamiento en la troposfera, esto debido a que el calentamiento en la troposfera por radiación solar puede estar acompañado de un ligero enfriamiento en la estratosfera. Sin embargo, la fig. anterior no es muy congruente con la realidad la predicción del modelo necesita en esta parte ser más estudiada.

En la fig. 53, se comparan los cambios de temperatura computarizados en base a las simulaciones A, B y C para los meses de junio-julio-agosto y diciembre-enero-febrero de los 1990, estos

FIGURA 51.

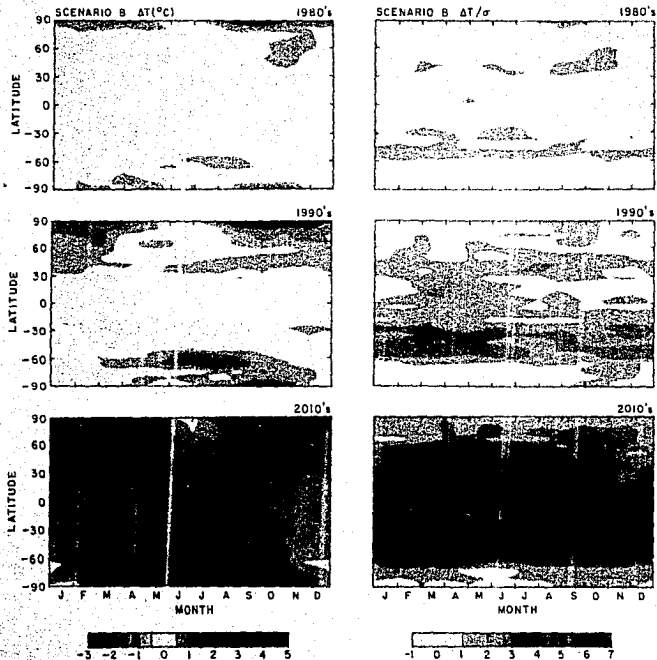


FIGURA 52

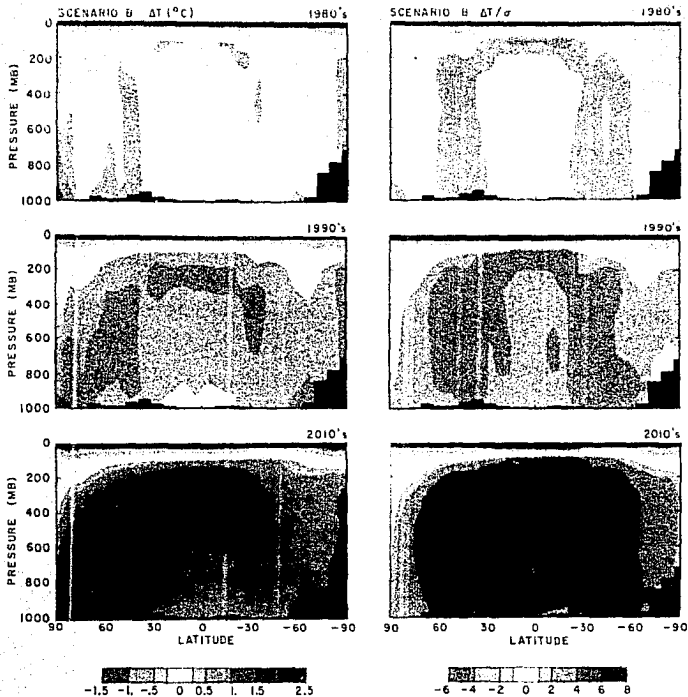
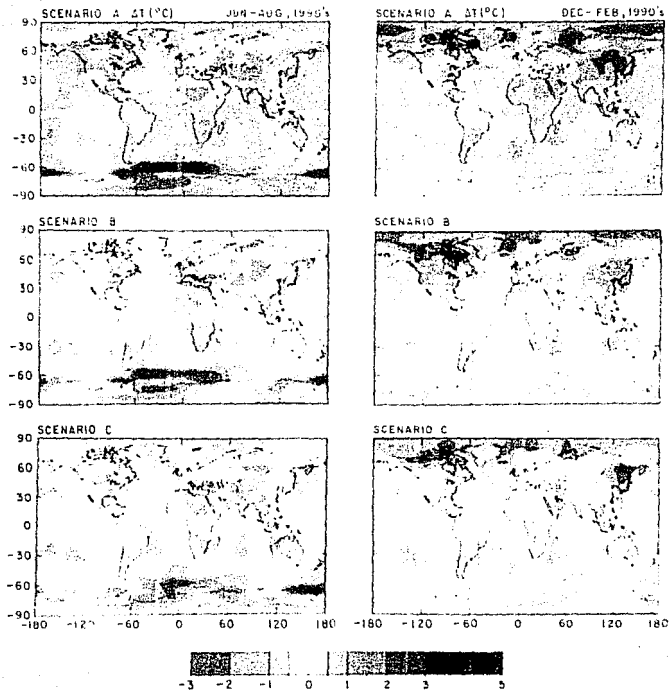


FIGURA 53.



meses representan al verano y al invierno, comparados con los 100 años de control con una composición atmosférica similar a la del año de 1958. En ambas estaciones el calentamiento es mayor en la simulación A que en B y C. Este calentamiento es consistente con el forzamiento radiado mundial para las tres simulaciones mostradas en la fig. 49, el forzamiento en la simulación A se debe principalmente a que hay una mayor abundancia de trazas de gases y se observa una ausencia de grandes erupciones volcánicas.

Las características en las predicciones del calentamiento común en todas las simulaciones es la tendencia a un mayor calentamiento en las regiones de mar/hielo y en los continentes que en mar abierto. A altas latitudes el calentamiento es mayor en invierno que en verano.

La fig. 54 muestra los cambios en la temperatura del aire superficial en el mes de julio para 6 años individuales comparados con el control de 100 años para una composición atmosférica similar a la de 1958; al examinar esta fig. se observa que el calentamiento en los 1980's es más pequeño comparado con la variación natural mensual de temperatura medida; las áreas con temperaturas frías son más grandes que las de temperaturas calientes. Pero, por ahí del año 2000 hay una tendencia clara hacia el calentamiento en la mayoría de las regiones y por el año 2029 el calentamiento es casi total en el planeta.

EL PAPEL DE LA BIOTA.

Investigadores sugieren que sin los organismos vivos el clima de la Tierra sería como el de Marte o Venus.⁵² Se sabe que el CO₂ puede almacenarse en: la biosfera terrestre (principalmente como madera y en todos los vegetales), en el mar (disuelto principalmente como carbono inorgánico) o en los sedimentos superficiales de las aguas (principalmente como residuos orgánicos).¹⁰

En 1954, Hutchinson¹¹⁰ sugiere que la biota es una fuente de CO₂ hacia la atmósfera y no como se creía que la biota terrestre era una fuente de disminución del CO₂ atmosférico. Estudios recientes han demostrado que la biota es una fuente de CO₂ hacia la

SCENARIO B

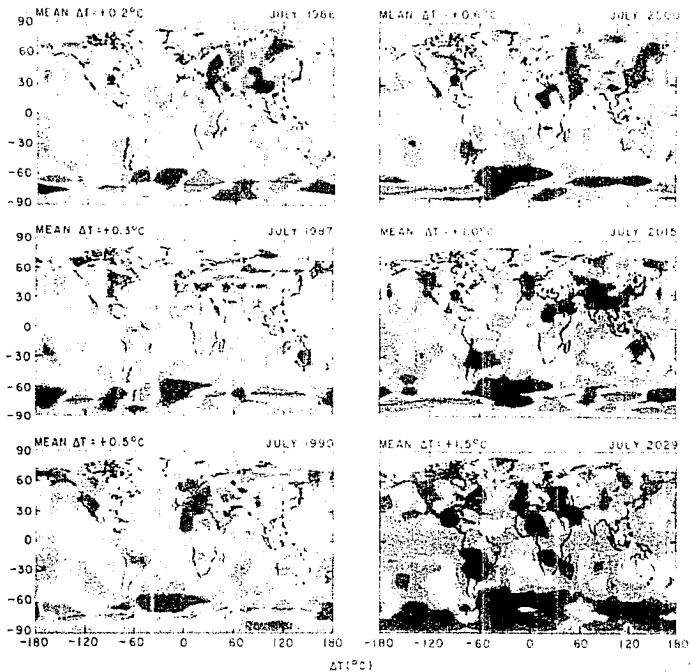


FIGURA 54.

atmósfera y es tan grande como la fuente de combustible fósil.⁴⁵

Una evidencia que soporta la conclusión anterior son los estudios realizados por Minze Stuiver^{10,103,114} de la universidad de Washintong, quien ha calculado que durante el periodo de 1850-1959 la biota ha liberado a la atmósfera 1.2×10^{15} g de carbono por año. Durante el mismo periodo la liberación del combustible fósil fue de 0.6×10^{15} g de carbono por año. Por comparación en promedio de los isótopos del carbono en los anillos de los árboles, Stuiver explica el hecho de que la proporción de $^{12}_6\text{C}$ a $^{13}_6\text{C}$ varía entre la atmósfera, la biota, y el combustible fósil. Antes de 1950, el $^{14}_6\text{C}$ se produce en la parte superior de la atmósfera a través de un bombardeo de rayos cósmicos del isótopo más común del nitrógeno, el $^{14}_7\text{N}$. El CO_2 del combustible fósil carece de $^{14}_6\text{C}$ y contiene en pequeñas cantidades $^{13}_6\text{C}$.

Durante la fotosíntesis las plantas discriminan el $^{13}_6\text{C}$ en favor del $^{12}_6\text{C}$ y como resultado de la relación $^{13}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ de la materia orgánica es más baja que la del CO_2 atmosférico (fig.55). El $^{14}_6\text{C}$ se presenta únicamente en la atmósfera y la biota (la combustión del combustible fósil libera poco $^{14}_6\text{C}$ y esto tiende a diluir la concentración del $^{14}_6\text{C}$ en la atmósfera).

El incremento en los niveles de CO_2 sería más rápido en el año 2000 y el cálculo de la emisión medida será mayor entre los años 2000 y 2010-2028 en un 84% sobre el valor de 1970 (dependiendo del modelo usado).

Existen otras investigaciones de las posibles causas de los cambios del clima que se han enfocado principalmente a los aspectos tales como las relaciones Tierra-sol.¹⁰⁴

Como se dijo la biota es importante ya que la fracción del CO_2 (aproximadamente el 20 %) que no toma parte en el ciclo carbonato-silicato, es eliminado de la atmósfera por fotosíntesis de las plantas, cuando los organismos mueren quedan sedimentos de carbono orgánico - lo que comprueba que la biota es una fuente de CO_2 a la atmósfera- el CO_2 se regenera por procedimientos tectónicos al elevar rocas sedimentarias y formar montañas, permitiendo así al C de las rocas reaccionar con el oxígeno atmosférico en las lluvias.

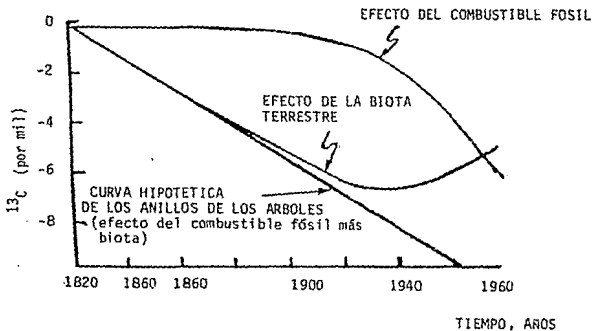
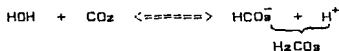


Fig. 55.- Relación hipotética de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ registrada en los anillos de los árboles en los últimos 160 años.

IV.- CO₂ EN LA CORTEZA TERRESTRE.

La atmósfera y la corteza terrestre contienen CO₂, el cual se une con las aguas naturales -lluvias, ríos, aguas subterráneas y océanos- formando el H₂CO₃, que es una mezcla de iones hidronio (H⁺) y iones bicarbonato (HCO₃⁻)



éste ácido participa en el intemperismo de sedimentos y rocas.

El intemperismo es parte del proceso de formación de sedimentos y rocas, y es muy importante ya que sin él la superficie terrestre tendría semejanza a la superficie lunar, la forma de vida actual no sería posible y la agricultura no existiría. Sin embargo, estos procesos no son de erosión ni transportan los fragmentos o productos de descomposición, únicamente los producen. Muchos minerales valiosos como la bauxita, hierro, oro, diamante, arcilla, etc., utilizados en las civilizaciones modernas son producto del intemperismo. El clima influye grandemente en el tipo y velocidad de éstos procesos; en climas templados y húmedos la velocidad del intemperismo es muy rápida, en cambio en climas fríos o secos la velocidad es lenta.

Los minerales varían ampliamente en su capacidad de resistencia al intemperismo. Aunque la mayoría de los detalles no se comprenden, se sabe que los minerales que cristalizan a temperaturas altas son más susceptibles al intemperismo. El cuarzo es el mineral más resistente al intemperismo (tanto químico como físico)

INTEMPERISMO.

El intemperismo es un proceso pasivo, la eliminación de sus productos puede darse por erosión (viento, corrientes de aguas, rompimiento de olas, etc.), seguidos por una deposición. Los principales productos del intemperismo son las placas o mantos del suelo. El intemperismo mecánico está confinado principalmente a climas fríos, donde las masas congeladas son importantes. En cambio, el intemperismo químico prevalece en todos los climas.^{2o} Sin embargo, los procesos del intemperismo tanto físicos como químicos no se dan por separado, sino que atacan al mismo tiempo.

INTEMPERISMO MECANICO.

Es un proceso estrictamente físico, sin adición o sustracción de componentes químicos. El rompimiento mecánico de rocas y minerales da como resultado la conversión a pequeñas partículas de los mismos. La desintegración se lleva a cabo en varios ambientes, teniendo un máximo en los desiertos (fríos o calientes), en las altas montañas y en regiones donde el hielo y la nieve son comunes. Las principales causas de ésta desintegración son^{po}

1.- Expansión térmica diferencial; todos los minerales tienen diferentes expansiones térmicas en diferentes direcciones cristalográficas. Si un mineral se calienta, las diferentes tensiones pueden formar interfases entre sus componentes, tales tensiones tienden a relajarse por medio de una desintegración granular. Los minerales oscuros tienden a absorber mayor calor que los minerales claros.

2.- Variación de la temperatura; el continuo calentamiento y enfriamiento sobre las rocas y cambios diarios o estacionales de temperatura, es un factor importante en el rompimiento de las rocas.

3.- Rompimiento; causado por la erosión de los ríos y mares, provocando derrumbes, con lo cual se producen fragmentos de masas de rocas.

4.- Abrasión, pulverización e impacto; estas tres operaciones reducen el tamaño de las partículas.

5.- Movimientos terrestres; provocan una fragmentación extrusiva en las rocas.

INTEMPERISMO QUIMICO.

El intemperismo químico o descomposición química⁵³ involucra reacciones de los elementos de la atmósfera con los que forman los minerales y rocas de la corteza terrestre, estos procesos destruyen la estructura interna de los minerales originales, creando nuevos minerales, los cuales son estables bajo condiciones atmosféricas. Generalmente la descomposición es mínima en desiertos, en lo alto de las montañas y en regiones cubiertas por hielo y nieve.

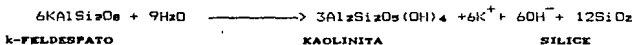
Los procesos de descomposición son⁵⁴ : hidrólisis, hidratación, oxidación, reducción y carbonatación.

Hidrólisis- El agua lleva a cabo reacciones de hidrólisis con ciertos minerales. Estos procesos no son únicamente de remojado o empapado del mineral, sino, verdaderos cambios químicos que producen diferentes compuestos para dar diferentes minerales. Este tipo de reacción no es reversible bajo condiciones atmosféricas, así que los productos de hidrólisis son estables por grandes periodos. Aunque, la alteración de minerales es más lenta en zonas desérticas que en lugares húmedos, la presencia del agua es indiscutible -ésta se puede presentar en forma de vapor o rocío- lo cual conduce al proceso de alteración, que se observa en la superficie de las rocas ígneas en la mayoría de los desiertos.

Cuando el agua del suelo está helada, las reacciones químicas

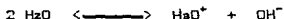
son verdaderamente lentas, aun cuando la disminuci3n de la temperatura incrementa la concentraci3n de gases disueltos en el agua. Por lo que, las reacciones qu3micas son m3s r3pidas a temperaturas altas que a bajas. Consecuentemente, la alteraci3n qu3mica de minerales es m3s r3pida en climas c3lidos y h3medos de bajas latitudes.

La hidr3lisis se lleva a cabo mediante la disoluci3n de bases fuertes y 3cidos d3biles, por ejemplo; la hidr3lisis de los feldespatos.



El resultado es la formaci3n de un mineral arcilloso; la kaolinita, la potasa formada disuelve a la s3lice.

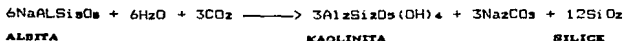
Hidrataci3n.- Las aguas naturales se disocian lentamente en iones H_3O^+ y en iones OH^-



la hidrataci3n es una adici3n de iones OH^- a la estructura cristalina del mineral, esto es, rompen los enlaces de los iones superficiales de los minerales con los cuales est3n en contacto, formando nuevos minerales, principalmente, hidruros de silicatos e hidruros de 3xidos. Por ejemplo; la hidrataci3n de la cal viva



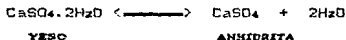
o la hidrataci3n del Na-feldespato (albita)



en este ejemplo la kaolinita se forma por hidrataci3n y el carbonato de sodio por carbonataci3n.

Las reacciones más simples del intemperismo químico son las de disolución de minerales, liberando comúnmente iones. La importancia de la disolución es la eliminación de productos secundarios de la descomposición y del ataque a rocas. Dependiendo del resultado de esta disolución el agua puede hacerse más ácida o más básica aumentando su poder disolvente.

Las reacciones de hidratación y deshidratación están poco estudiadas, un ejemplo es el cambio del yeso a anhidrita y viceversa



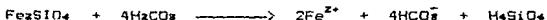
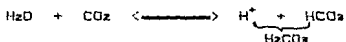
en medidas de tiempo humano esta reacción es muy lenta.

Oxidación. - La presencia del oxígeno disuelto en las aguas que entran en contacto con los minerales, conduce a una oxidación, la cual es una combinación del oxígeno con iones metálicos tales como el Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Fe^{2+} que están en abundancia en minerales de silicatos. Al mismo tiempo el CO_2 en solución forma un ácido débil, H_2CO_3 , capaz de reaccionar con tales minerales. Los mejores ejemplos son los óxidos de hierro, donde el más común es la hematita (Fe_2O_3).

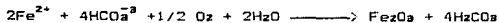
Cualquier compuesto ferroso expuesto al ambiente se oxida de acuerdo a la siguiente reacción



El Fe_2SiO_4 puede disolverse lentamente en H_2CO_3



seguida de una oxidación del Fe^{2+}



Otro ejemplo es la oxidación de la pirita;



PIRITA

El color de las rocas se le atribuye al hierro, los compuestos ferrosos se presentan en colores; negros, verdes o grises. En cambio los compuestos férricos en; amarillos, cafés o rojos.

Otro compuesto que comunmente sufre oxidación durante el intemperismo es el azufre, en rocas ígneas



donde el H_2S se oxida a



aquí la función del agua es la de suministrar ácido carbónico para ayudar la disolución.

Reducción. - La reducción es característica de ambientes fermentantes, donde las bacterias anaeróbicas se reproducen. Este es un proceso opuesto a la oxidación. Es importante a grandes profundidades donde los compuestos férricos de los sedimentos son reducidos a compuestos ferrosos.

Carbonatación. - Es la reacción que se lleva a cabo en rocas y minerales que contienen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , y K^+ con las aguas naturales que contienen CO_2 y han formado el ácido débil, H_2CO_3 .



Se forma primero el bicarbonato, el cual es soluble calentando o reduciendo la presión, se forma el carbonato, que es menos

soluble por lo que precipita.

INTEMPERISMO QUIMICO EN ALGUNOS MINERALES.

La superficie del agua es una solución acuosa de gases de la atmósfera (CO_2 y O_2) la presencia de éstos gases es vital para los procesos de plantas y animales que viven en el agua.

La solubilidad de un gas depende de la temperatura en la superficie del agua y de la presión del mismo. Para cada combinación de temperatura y presión hay un máximo de solubilidad y cantidad de saturación (tabla 6).

TABLA 6.- GAS	0°C	30°C	100°C
N_2	0.02	0.01	< 0.01
O_2	0.05	0.03	0.02
CO_2	1.70	0.70	-----

Las cantidades están en volumen de gas por volumen de agua, ambos en litros. Con este ejemplo se nota que la saturación disminuye con el incremento de la temperatura. Por lo regular, la disminución es menor para el O_2 que para el CO_2 (fig.56).

Dado que para la alteración de minerales se requiere de agua, se puede pensar en una relación directa; la cantidad de agua (disponible en rocas y suelos) es proporcional en promedio al decaimiento de las rocas, por tanto, en lugares desérticos la decadencia de las rocas es muy lenta. Pruebas de laboratorio han demostrado que la superficie de un mineral expuesto a cientos de ciclos de intenso calor y frío, bajo condiciones anhidras, no producen alteración en estos minerales. En cambio, si estas condiciones se repiten, pero, en un medio húmedo los resultados muestran cambios en la superficie del mineral.

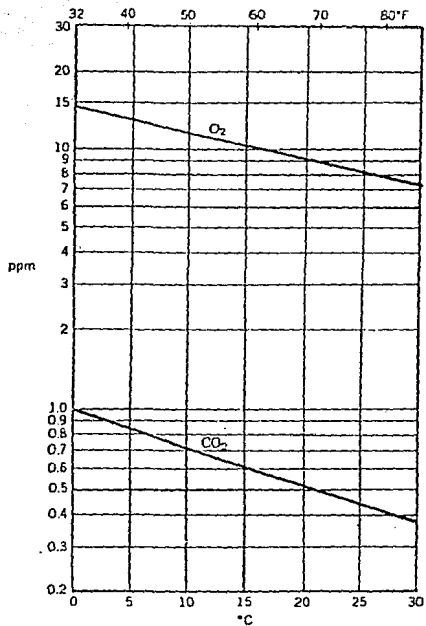


Fig. 56.- La solubilidad del O₂ y del CO₂ disminuye con el aumento en la temperatura del agua.

Intemperismo químico en carbonatos.

Los carbonatos están sujetos al ataque de ácidos debido a que el ion CO_3^{2-} se une rápidamente con el H^+ para formar un ion estable el HCO_3^- . La constante de disociación del HCO_3^- es de 5×10^{-11} , cualquier ácido más disociado que éste es capaz de reaccionar con los carbonatos. El H_2CO_3 con una constante de disociación de 4.5×10^{-7} , es el disolvente más común de los carbonatos en la naturaleza.

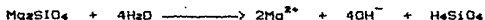


$$K_{eq} \text{ (calcita)} = 4.4 \times 10^{-5}$$

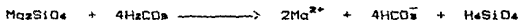
lo cual significa que una solución en equilibrio con CO_2 atmosférico a 25°C y sin HCO_3^- -excepto el formado por la reacción misma- puede disolver a la calcita a una concentración máxima de Ca^{2+} de $4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$. Esta concentración se aumenta con temperaturas bajas, dado que, hay más CO_2 disuelto, formando concentraciones altas de H_2CO_3 . Esta concentración se puede disminuir a temperaturas altas y con adición de HCO_3^- de otras fuentes.

Intemperismo químico en silicatos.

Los silicatos sufren una reacción de hidrólisis



cuando el agua tiene CO_2 disuelto y además H_2O^+ , sucede lo siguiente;

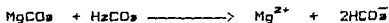
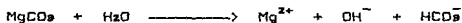


cuando el agua contiene ácidos más fuertes la reacción es;

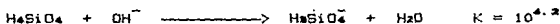
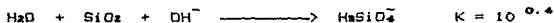


se observa que los productos del intemperismo en silicatos, son

cationes y ácido silícico. Estas reacciones son análogas para los carbonatos;

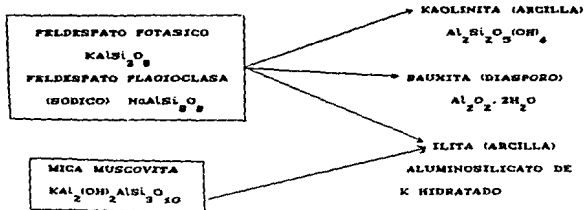


La diferencia entre los silicatos y carbonatos es que en una se forman iones HCO_3^- y en la otra, moléculas neutras de H_4SiO_4 , con lo que se demuestra que el H_2CO_3 es más fuerte que el H_4SiO_4 . El incremento de los silicatos hace al agua más básica o le disminuye la acidez. Sin embargo, este intercambio alcalino está restringido a un conjunto de reacciones entre las diferentes formas de sílice con OH^- ;



estos procesos ordinariamente mantienen el pH no más arriba de 9.

Productos de hidrólisis y oxidación de los minerales más comunes de silicatos y otros.

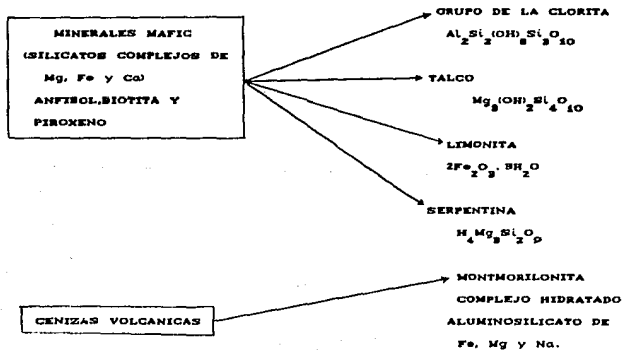


Feldespato potásico (KAlSi_3O_8); que hidratado se le llama

kaolinita, que es un mineral arcilloso blanco y grasoso al tacto (es importante en cerámica) de composición $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, el ion OH^- en esta composición representa la adición de agua. Notese que el K^+ se pierde en este proceso, el cual va a estar libre en las aguas del suelo y así ser usado por las plantas, también se libera sílice (SiO_2), la kaolinita también deriva del feldespato plagioclasa (feldespato sódico, $NaAlSi_3O_8$).

La bauxita, es un producto de alteración importante de los feldespatos, típicamente esta alteración ocurre en climas calientes en zonas tropicales y ecuatoriales, donde las lluvias son abundantes. El sesquióxido de aluminio, Al_2O_3 , muestra una oxidación total. La forma de la bauxita a diferencia de la kaolinita -que es una verdadera arcilla- esta en capas compactas parecidas a las rocas en los subsuelos, a estas acumulaciones se les llama laterita, las cuales son ricas en hierro. La laterita es casi inmune a la mayoría de los cambios químicos y es muy resistente a la erosión.

La illita, es un producto de alteración del feldespato y la mica muscovita, es un aluminosilicato de potasio hidratado.



La alteración de los minerales mafic incluye a la clorita, y al talco, ambos son aluminosilicatos de magnesio hidratados. Son sustancias escamosas suaves. El producto de alteración más importante de éstos minerales es la limonita, el sesquióxido de hierro (Fe_2O_3), en la limonita es la forma más estable. La limonita le da un colorido típico (rojizo a café-chocolate) tanto a rocas como al suelo. Otro producto de alteración común es la serpentina, un silicato de magnesio hidratado con fórmula, $H_4Mg_3Si_2O_{10}$.

La montmorilonita, es un mineral arcilloso y es un producto de la alteración de cenizas volcánica. También es un derivado de la alteración de los feldespatos.

Los minerales de silicatos difieren entre ellos en cuanto a susceptibilidades de alteración; el piroxeno es el más susceptible, siguiéndoles el anfíbol, biotita, feldespato plagioclasa sódico y el feldespato potásico. La mica muscovita es muy resistente a la alteración y el cuarzo es inmune a la hidrólisis y más a la oxidación.

SEDIMENTOS Y ROCAS SEDIMENTARIAS.

Los geólogos reconocen tres tipos de rocas,^{7,82}

rocas sedimentarias; las depositadas por las aguas. Están compuestas por fragmentos de rocas que han sido erosionadas por el agua de lluvia, glaciales o vientos, por ejemplo arcillas. Existen rocas sedimentarias que contienen materiales precipitados, como son las conchas de organismos marinos, por ejemplo la caliza.

rocas ígneas; resultantes de la actividad volcánica (magma enfriado).

rocas metamórficas; son antiguas rocas ígneas o sedimentarias que han sido recrystalizadas por la acción del calor, por soluciones mineralizadas y generalmente por la presión, pero sin fusión.

Los sedimentos dan una base física, o sustrato, para casi todas las formas de vida, excepto para el planctón. Los organismos modifican los sedimentos en los cuales viven y se alimentan, consecuentemente, la principal clase de sedimentos es derivado orgánicamente, en contraste con los derivados de productos químicos de alteración de rocas o derivados físicamente por desintegración de rocas en partículas.

Los sedimentos se clasifican en : clásticos y no-clásticos. Los sedimentos clásticos son los que derivan directamente del rompimiento de rocas y se dividen en;

- a) grupo ígneo
- b) grupo detrítico

a) los sedimentos ígneos son emitidos directamente de los volcánes en forma de carbón, ceniza y polvo volcánico.

b) Los sedimentos detríticos son principalmente, productos del intemperismo de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. El componente más importante de los sedimentos detríticos generalmente es el cuarzo.

Los minerales detríticos pesados más importantes son los siguientes;

<u>mineral</u>	<u>composición</u>
magnetita	Fe_3O_4
ilmenita	$FeTiO_3$
zircón	$ZrSiO_3$
casiterita	SnO_2

Estos minerales son extremadamente resistentes a la abrasión y al igual que el cuarzo viajan grandes distancias en las corrientes de los ríos y en las playas. Son una fuente importante de grandes concentraciones de metales, como; Ti, Zr, Sn.

Los sedimentos no-clásticos, son sedimentos nuevos, creados de las precipitaciones químicas o de la actividad orgánica. Estos sedimentos son particularmente importantes porque representan un

enorme almacenaje de carbono obtenido (del CO₂ atmosférico, del cambio de carbonato y de los hidrocarburos) tanto de procesos orgánicos como de inorgánicos.

Los sedimentos derivados orgánicamente son creados por procesos de vida animal o vegetal y son descritos como biogénicos. Estas sustancias orgánicas pueden ser tanto sólidas -turba y el carbón- como líquidas y gaseosas -petróleo y gas natural- pero únicamente se designa como roca al carbón.

Los sedimentos precipitados químicamente, son descritos como hidrogénicos y son de gran importancia como sedimentos del suelo marino. Para entender la composición de estos sedimentos hidrogénicos hay que ver la composición química del océano (tabla 7).

TABLA 7.- Principales constituyentes químicos del océano.

		<u>PORCIENTO DEL TOTAL</u> <u>DE SAL</u>
<u>ION NEGATIVO</u>		
cloruro	Cl ⁻	55.0
radical sulfato	SO ₄ ⁻	7.7
radical bicarbonato	HCO ₃ ⁻	0.4
bromuro	Br ⁻	0.2
<u>ION POSITIVO</u>		
sodio	Na ⁺	30.6
magnesio	Mg ²⁺	3.7
calcio	Ca ²⁺	1.2
potasio	K ⁺	1.1
<u>NEUTRO</u>		
ácido bórico	H ₃ BO ₃	0.7

Los radicales sulfato, bicarbonato, los iones cloruro y bromuro se introducen a la hidrosfera por descomposición de gases, en cambio los iones positivos provienen del intemperismo de las rocas. Un dato curioso es que el ion Cl⁻ en el mar es abundante y en los gases de lava es un constituyente minoritario, en cambio, el car-

bono (como HCO₃) está en pequeñas proporciones en el mar y es el mayor constituyente (como CO₂) en los gases de la lava. El sodio es el segundo ion en abundancia en el mar y más abundante que el calcio, sin embargo, el calcio es dos veces más abundante que el sodio, en las variedades de rocas ígneas.

Estas relaciones tienen explicación. En base al factor llamado tiempo de residencia; que significa tiempo promedio de cada constituyente que permanece en solución. (Tabla B)

TABLA B.- Tiempos de residencia de algunos elementos del mar.

<u>elementos</u>	<u>tiempo en millones de años</u>	<u>concentración</u>
sodio	260	31 %
magnesio	45	3.7 %
calcio	8	1.2 %
potasio	11	1.1 %
silicio	0.01	0.003 %

Con base en la tabla anterior, se concluye que el ion sodio es muy inactivo en el mar y por eso mantiene su concentración alta en cambio, el calcio es muy activo y precipita rápidamente en forma de sedimentos, manteniendo su concentración en el mar baja. Lo mismo se dice del silicio y del aluminio (no listado en la tabla), los cuales son un suministro de rocas ígneas.

Por lo anterior se predice que los principales sedimentos no clásticos, consisten en la combinación de calcio y carbono (como compuestos carbonatados). El magnesio tiene poco tiempo de residencia y también es ampliamente suministrado, por tanto, precipita como un compuesto de carbonato.

Los principales minerales hidrogénicos y biogénicos son listados en la tabla 9, junto con su composición.

La calcita es el mineral más abundante del tipo carbonato y se encuentra en muchas formas. La aragonita, tiene la misma composición química de la calcita, pero, difiere en su estructura cristalina; es secretada en las conchas de ciertos animales inverte-

brados. La dolomita, contiene tanto Mg^{2+} como Ca^{2+} . Estos minerales de carbonato son suaves en comparación con los minerales de silicato.

El segundo grupo las evaporitas, son formadas clásicamente donde hay evaporación marina (bahías y golfos). La anhidrita y el yeso son minerales de sulfato de calcio, en combinación con el agua. La halita es comunmente conocida como roca de sal por su composición química, NaCl.

TABLA 9.- Minerales hidrogénicos y biogénicos.

<u>MINERAL</u>	<u>COMPOSICION</u>
CARBONATOS	
calcita	carbonato de calcio $CaCO_3$
aragonita	carbonato de calcio $CaCO_3$
dolomita	carbonato de calcio-magnesio $CaMg(CO_3)_2$
EVAPORITAS	
anhidrita	sulfato de calcio $CaSO_4$
yeso	sulfato de calcio hidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
halita	cloruro de sodio NaCl
OTROS	
hematita	sesquióxido de hierro Fe_2O_3
calcedonia	silice SiO_2

La hematita, es una roca sedimentaria de composición Fe_2O_3 -es el principal mineral de hierro- este compuesto está clasificado como un óxido de hierro-férrico, para distinguirlo de la forma

FeO (ferroso). La magnetita es un mineral detrítico pesado y es una mezcla de óxidos de hierro-férrico-ferroso. La limonita es una forma hidratada del óxido de hierro-férrico.

El mineral calcedonia es de sílice (SiO₂) que cristaliza en granos muy finos.

Las rocas más comunes (al igual que los sedimentos) de carbonatos son de caliza, de la cual hay muchas variedades, entre ellas la tiza, formada por los esqueletos de formas marinas como algas y otros minerales microscópicos.

MINERALES AUTOGENERADOS.

Son los minerales que se forman como un producto químico. El término autogenerados define a los minerales que tienen un crecimiento en un lugar subsecuente al de formación de sedimentos o rocas de las cuales formaron parte, entre ellos se incluyen a las zeolitas y los feldespatos. Las zeolitas son hidratos de aluminosilicatos, que contienen sodio, calcio y potasio. La composición de las zeolitas se parece a la de los feldespatos, pero, difiere de éstos al empezar a hidratarse.

El intemperismo sobre los minerales en los continentes libera potasio, magnesio, calcio, fósforo, cloro, hierro, sodio y otros elementos, los cuales son acarreados al mar donde se sedimentan. Dado que estos elementos no forman compuestos gaseosos a temperaturas y presiones normales, no pueden regresar a la atmósfera.

LA NATURALEZA DE LA BIOSFERA.

El concepto de la biosfera fue introducido por Lamarck. Este término se usa en dos formas; una para denotar a la parte de la tierra capaz de sustentar la vida y la otra para la suma total de toda materia viviente (plantas, animales y microorganismos).

Los microorganismos toman parte importante en las reacciones

geoquímicas de la biosfera, algunos organismos catalizan los cambios químicos. La acción de los microorganismos puede controlar el medio ambiente químico en áreas limitadas, por ejemplo, en pozos petrolíficos que no estén tamponados, puede llevarse a cabo una eliminación rápida de CO₂ a través de la fotosíntesis que puede elevar el pH arriba de 10, estos organismos en medios diferentes pueden llevar el agua a pH tan bajos como 1. Estos son unos ejemplos de la gran influencia de la materia orgánica en reacciones del intemperismo, porque en realidad sin biosfera los procesos del intemperismo químico serían muy lentos.

La masa de la biosfera es insignificante en comparación a otras zonas geoquímicas, los pesos relativos de la hidrosfera, atmósfera y biosfera son los siguientes;

hidrosfera	69,100
atmósfera	300
biosfera	1

Los depósitos biogénicos se dividen en dos grupos; los combustibles y los no combustibles. El depósito biogénico de mayor importancia de los no combustibles es la caliza.

Los microorganismos toman un papel importante en la formación de la mayoría de los depósitos biogénicos. Las bacterias y las algas tienen una gran actividad química, ejemplo;



La oxidación del hierro es debida al oxígeno producido por las algas. A éstos organismos vivientes también se les atribuye la formación de depósitos de fosfatos, el Ca₃(PO₄)₂, insoluble proviene de las partes duras de los organismos y el fosfato en las moléculas orgánicas también contribuye a los depósitos de Ca₃(PO₄)₂. Los sulfuros están en la mayoría de los minerales biogénicos. El sulfato se reduce por bacterias para formar el H₂S, el cual reacciona con el hierro para formar pirita.

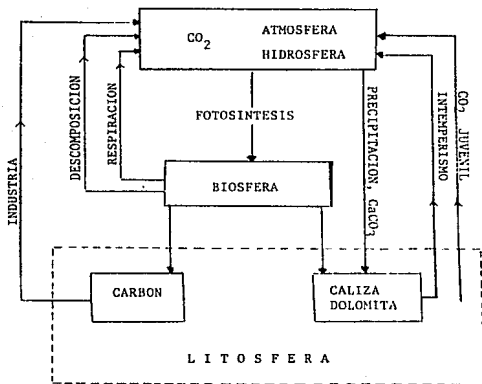


Fig. 57.- Ciclo del Carbono. Interacción del CO_2 en la Atmósfera, Biosfera y Litosfera.

V.- CO₂ EN LA HIDROSFERA.

Tanto el carbono atmosférico como el oxígeno están incluidos en ciclos continuos de intercambio entre la atmósfera y el océano. A lo largo de la historia terrestre ambos elementos en forma de CO₂ y H₂O se han adicionado a la atmósfera. El hombre ha incrementado considerablemente los niveles atmosféricos de éstos gases desde que empezó a extraer y quemar el combustible fósil. Se calcula que entre el 40 y 50% del CO₂ producido permanece aun en la atmósfera. El exceso de CO₂ ha sido eliminado principalmente al entrar en solución con el océano y quizás un poco con el crecimiento de las plantas.

Los océanos funcionan como sistemas reguladores teniendo la capacidad de asimilar tanto ácidos como bases sin cambios significativos de pH. El pH de una muestra de agua marina cerca de la superficie oceánica está entre 8.1 y 8.3, en contraste con el pH de las aguas de los ríos que tienen rangos que van de débilmente alcalino a débilmente ácido. La acción tampón del mar ha sido atribuida tanto al sistema carbonato-CO₂ como al de silicato.

Los océanos pueden ser un almacén de sedimentos de carbonato; sin embargo, esta respuesta es muy lenta.



Al aumentar la temperatura en el mar, se libera más CO₂ a la atmósfera, incrementando la temperatura del aire. Cualquier adición y/o sustracción del carbono oxidado en el sistema oceánico puede representarse como una variación temporal en los carbonatos marinos o cambios en las concentraciones de las diferentes especies de carbonatos (CO₂, HCO₃⁻, CO₃⁻ y P_{co₂}). Estos cambios pueden ser inducidos por variables extrínsecas, temperatura, o por variables intrínsecas, pH. La presencia de estos iones afecta la actividad biológica y la precipitación o la disolución del CaCO₃.

LA HIDROSFERA.

Es una capa discontinua de agua (agua dulce, salada y sólidos) en la superficie de la tierra, como tal comprende los océanos y las conexiones con mares y entradas a lagos, ríos y corrientes de aguas subterráneas, la nieve y el hielo que cubren altas latitudes y altas altitudes.

Mientras que la región más activa de la atmósfera es la capa más baja -la troposfera- en el océano la región más activa es la capa más superior. En la atmósfera se observan cambios de temperatura de la mañana a la noche y de una estación a otra, en cambio, en el océano se mantiene una temperatura ambiental uniforme. La razón de esta diferencia estriba en la capacidad para mantener el calor, que en el aire es muy pequeña y en el agua es muy grande.

ESTRUCTURA DEL OCEANO.

El océano al igual que la atmósfera tiene una estructura en capas, organizadas en términos de temperatura o composición química. El océano presenta tres capas:

- 1.- puede tener un grosor de unos 500m y una temperatura entre 20-25°C.
- 2.- termocline
- 3.- es de agua muy fría, se extiende hasta el fondo del mar ($T = 0$ a 5°C).

En las regiones árticas y antárticas, las tres capas se convierten en una sola capa de agua fría (fig.5B). La temperatura es un factor primordial del medioambiente que controla la abundancia y variedades de formas de vida marinas.

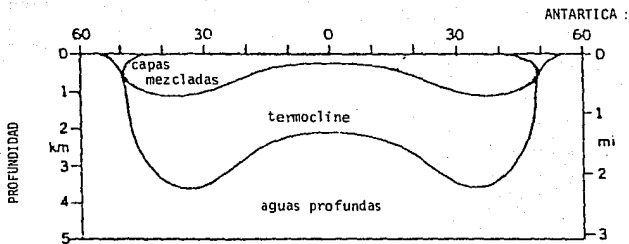
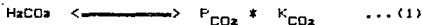


Fig. 58.- Diagrama de las tres capas constituyentes del océano.

SISTEMA CO₂-H₂O-CaCO₃.

El sistema CO₂-H₂O-CaCO₃, se describe teóricamente por cinco constantes, las cuales varían con la temperatura y la presión.

La constante de la Ley de Henry para el CO₂



$$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = 0.0537 \text{ P}_{\text{CO}_2} \quad \text{a } 10^\circ\text{C}$$

La primera y la segunda constante de ionización del H₂CO₃

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

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \dots (3)$$

El producto de solubilidad para el carbonato de calcio

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots (4)$$

La constante de ionización del agua

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots (5)$$

El sistema en realidad se estudia en el campo o en el laboratorio y se monitorea la presión parcial del CO₂, el pH y las concentraciones encontradas para el CaCO₃, Ca²⁺ y CO₂. En el agua pura el CO₂ permanece frecuentemente disuelto, sin embargo, parece que por debajo de los 30 milimoles/l el CO₂ aparece como una fase gaseosa separada.

El carbonato de calcio es ligeramente soluble en agua pura,

sin dióxido de carbono, aproximadamente 14.3 mg/l para la calcita y 15.3 mg/l para la aragonita, en el rango de presión y temperatura de la superficie marina o cercano al de la superficie de las aguas subterráneas. La adición de CO₂ a estas aguas aumenta la solubilidad a cientos de mg/l.

El producto de solubilidad se incrementa con un aumento en la presión parcial del CO₂ y una disminución en la temperatura.



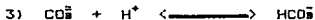
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

este producto de solubilidad es aun mayor en soluciones con NaCl.

El papel principal del CO₂ en el mar es mantener el ion HCO₃⁻ con la menor cantidad de CO₃²⁻ (fig.59);



si la solución contiene CO₃²⁻ libres, entonces, el pH liberado en la reacción 2) reacciona con el ion CO₃²⁻ para dar más bicarbonato.



el contenido de iones carbonato es significativo solamente cuando el pH excede de 8 (fig.59).

El sistema CO₂-H₂O-CaCO₃ en aguas subterráneas.

La corteza de la tierra es permeable al agua y una considerable fracción de las aguas de lluvia son absorbidas por el suelo. Los minerales de carbonato como la caliza y dolomita son solubles en éstas aguas subterráneas, haciéndolas ligeramente ácidas por

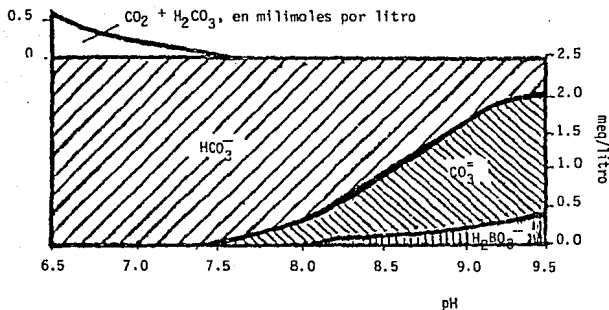


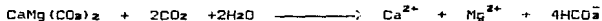
Fig. 59.- DIAGRAMA DE DEFFEYES (1965). El sistema del carbonato está completamente definido por la alcalinidad y las variaciones entre; pH, bicarbonato, carbonato y presión parcial del CO_2 .

disolución de CO₂, el cual es acarreado en la percolación del agua. Las aguas subterráneas contienen trazas de minerales en solución, como CaCO₃, sílice y óxidos de hierro, los cuales al precipitar actúan como cementantes, endureciendo los sedimentos para formar rocas.

Las proporciones de O₂ y CO₂ en la atmósfera y en los suelos difieren grandemente, favoreciéndose éste último, debido a la actividad bioquímica y a la circulación restringida de estos gases. Se han realizado extensos estudios del efecto del CO₂ en las aguas subterráneas, encontrándose que los valores de la presión parcial del CO₂ en la percolación de las aguas parece incrementarse con la profundidad (por lo menos 130m). El aumento en la concentración del CO₂ se debe a la poca ventilación que se da a grandes profundidades y a la contribución del deslavado de la materia orgánica (que contiene CO₂) que se lleva a cabo en el suelo vegetal con la posterior filtración en las aguas.

La erosión que se lleva a cabo en un acuífero se debe a la concentración relativa del CO₂ que existe entre el aire del subsuelo y el aire superficial. Si la presión parcial del CO₂ en el aire del subsuelo es igual al máximo de la presión parcial del CO₂ en el aire superficial, la erosión será principalmente en zonas cerradas en la interfase de las rocas y el suelo. Si en el aire del subsuelo hay menos CO₂ que en el aire superficial, la erosión podría distribuirse por todas partes de la zona insaturada y tal vez en la zona freática. Si el aire del subsuelo es más rico en CO₂ que el aire superficial, la erosión puede ocurrir cerca de la superficie, quizás con deposición de estalagmitas en cualquier parte de la pared subterránea.⁴

La dolomita es uno de los principales componentes que permite la percolación de las aguas, de ahí, la razón por la cual se considera a la dolomita como la principal contribuyente de Mg²⁺ en aguas subterráneas.^{7^a}



Los estudios también se han enfocado a factores que afectan

el transporte del CO₂ por las aguas de los suelos hacia el lecho de las rocas subterráneas, tales como; tipos de suelos y vegetación, temperatura y humedad de los mismos, control del contenido de CO₂ en los suelos y determinación del tiempo de acumulación y eliminación del CO₂ en aguas subterráneas.

En un terreno donde existan rocas de carbonato, su disolución se llevará a cabo mejor en suelos cubiertos de vegetación, ya que estos facilitan la producción y el almacenaje bioenergético del CO₂, parte de éste es acarreado en la percolación del agua. Henri Schoeller (1941),¹⁰⁷ estudió la influencia del clima en la composición química de las aguas subterráneas (en Francia y Africa del N) encontró que en todos los tipos de rocas investigadas, las concentraciones de ciertos iones seleccionados —entre ellos HCO₃⁻— cambiaban con la altitud y la latitud. Estas concentraciones disminuían con el incremento de la altitud y en lugares cercanos al nivel del mar se incrementaban, dependiendo de la temperatura de la región (que afecta la humedad de los suelos y a su vez a la densidad de la vegetación).

EL pH Y LA CAPACIDAD REGULADORA DEL OCEANO.

Las reacciones principales de los sedimentos están controladas por el pH; este control va de la disolución a la precipitación. Esto ocurre principalmente en los minerales de carbonato de calcio de los cuales se podría pensar que su distribución estuviera afectada principalmente por procesos biológicos, sin embargo, resultan ser sensibles a los cambios de pH.

DEFINICION DE pH.

El agua se ioniza de acuerdo a la reacción;



de la transferencia de un protón de una molécula de agua a otra,

resulta un ion hidrógeno hidratado (H_3O^+) y un ion oxhidrilo (OH^-). En forma abreviada sería;



la constante de equilibrio para la reacción a 25°C es ;

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \times 10^{-16}$$

en soluciones acuosas diluidas la concentración del agua a 25°C es aproximadamente e igual a ;

$$\frac{1000 \text{ g/l}}{18 \text{ g/mol}} = 55.55 \text{ mol/l}$$

si se supone que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad, entonces se puede escribir;

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55.55 \times 1.8 \times 10^{-16}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

En el agua pura o en presencia de un soluto que no reacciona para dar iones hidrógeno o hidroxilos, las concentraciones de estas dos especies son idénticas.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{y}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Se obtiene una relación útil tomando logaritmo negativo a los dos miembros de la expresión de la constante del producto iónico.

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

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

$$-\log K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

La notación p se refiere simplemente al logaritmo negativo

$$\text{pX} = -\log X$$

a 25°C el $-\log K_w$ o $\text{p}K_w$ es igual a 14, por lo tanto,

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

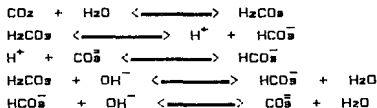
Con lo anterior se deduce que el pH de una solución está definido como;

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

CAPACIDAD REGULADORA DEL OCEANO.

La capacidad reguladora (amortiguadora o tampón) de un sistema a menudo se define como la capacidad de resistir a la modificación del pH, cuando se adicionan ácidos o bases fuertes al sistema.

La capacidad reguladora del mar depende de las reacciones y condiciones que controlan la repartición del carbono dentro del mar. Por ejemplo; las reacciones con los minerales de carbonato, las cuales tienden a mantener relativamente constante la concentración de los iones carbonato.



En esta forma el sistema está amortiguado y el pH del mar varía muy poco a pesar de los cambios de la presión parcial del CO_2 . La adición de ácidos de cualquier fuente lleva la disolución (de) carbonato de calcio y producción eventual de CO_2 , con pequeños cambios en el pH. Alternativamente, las reacciones de los silica-

tos en el mar, son del tipo;



que pueden fijar el pH del océano y así regular la presión parcial atmosférica del CO_2 , en adición al sistema;



y otras reacciones que también contribuyen al sistema regulador (como los procesos metabólicos).

Los valores de pH marino raramente se salen del rango de 7.8 a 8.3, en contraste con las aguas subterráneas que tienen baja alcalinidad y están escasamente amortiguadas.

FACTOR REGULADOR HOMOGÉNEO.

Es el que se refiere, por definición, a un estado de equilibrio y puede ser calculado como:

$$\frac{dp \text{ CO}_2 / p\text{CO}_2}{dT \text{ CO}_2 / T\text{CO}_2}$$

donde;

$T\text{CO}_2$ = es la concentración total de carbono inorgánico disuelto en la superficie del mar en equilibrio con la presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$).

Dado que este factor regulador homogéneo (β_{HOM}) excluye cualquier reacción heterógena que pueda afectar la alcalinidad total (TA), se puede definir mejor como;

$$\beta_{\text{HOM}} = \left[\frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial T\text{CO}_2} \right]_{\text{TA}} * \frac{T\text{CO}_2}{p\text{CO}_2}$$

β_{HOM} depende de la composición y temperatura del mar. Por otro la-

do, este factor regulador homogéneo también se puede calcular como sigue;

$$\beta_{\text{HOM}} = \text{TCO}_2 \left\{ [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{CO}_3^{2-}] + \frac{\gamma [\text{HCO}_3^-] - 4[\text{CO}_3^{2-}]^2}{[\text{HCO}_3^-] + 4[\text{CO}_3^{2-}] + \gamma} \right\}^{-1}$$

donde;

$$\gamma = \frac{\text{TB} (K'_B) a_{\text{H}^+}}{(K'_B + a_{\text{H}^+})^2}$$

a_{H^+} = la actividad del ion H^+

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ = la suma de las concentraciones del CO_2 disuelto y el H_2CO_3

TB = es la concentración total del disolvente borato

K'_B = es la primer constante de disociación del ácido bórico

$\left\{ \right\}$ = indican la concentración total del ion simple más el ion complejo

Para valorar la transferencia del CO_2 antropogénico a los océanos, como un todo, es necesario considerar la extensión a la cual la superficie oceánica se incrementa en TCO_2 que podría afectar el intercambio del carbono con la profundidad de las aguas. El modelo vertical se aproxima al mezclado oceánico tanto difuso como advectivo, el flujo del CO_2 antropogénico dentro de la profundidad es directamente proporcional a la cantidad del CO_2 antropogénico en el mezclado de capas.

Las medidas y cálculos del factor regulador homogéneo tienen

un rango de error menor al calculado para el flujo de CO₂ a la atmósfera, el cual se incrementa con la deforestación, excediendo la magnitud del presente flujo anual debido a la combustión del combustible fósil y más grande es aun el rango de error en el balance del CO₂. La conducta del equilibrio homogéneo al disolverse el carbono inorgánico en la superficie marina parece ser uno de los aspectos mejor conocido para el cálculo del consumo de CO₂ en el presente.

DISOLUCION DEL CaCO₃ EN FUNCION DEL pH.

El H₂CO₃ es el disolvente más común del carbonato de calcio. El CO₂ del H₂CO₃ deriva principalmente de la descomposición bacteriana de las plantas muertas y otras materias orgánicas, de la respiración de las plantas vivientes, así como también de las masas de agua que provienen de regiones polares, que por sus temperaturas bajas contienen más CO₂ disuelto. El proceso de disolución del CaCO₃ se acelera mediante la adición de ácidos orgánicos, tales como el ácido láctico, derivados de la putrefacción de la vegetación y del H₂SO₄ producido por el intemperismo en los minerales sulfurados, especialmente la pirita.

La disolución del CaCO₃ se puede escribir como:

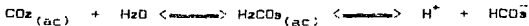


La formación de estos iones sucede en muy baja concentración; pero los iones carbonato reaccionan con los H⁺ produciendo iones bicarbonato

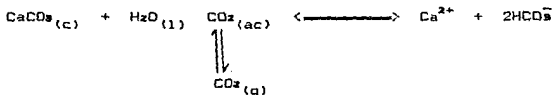


y esta última reacción perturba el equilibrio de la reacción anterior y más CaCO₃ se disuelve, además el H⁺ se agota.

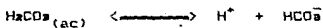
El CO₂ disuelto en el agua reacciona produciendo más H₂CO₃



A más H_2CO_3 formado, el equilibrio entre la presión parcial del CO_2 y el agua se altera y más CO_2 se difunde del aire al mar, lo que conduce a más disolución de CaCO_3 .



Los incrementos de presión con la profundidad implican un incremento en la disociación del H_2CO_3



A pH bajos, el CaCO_3 se disuelve, a $\text{pH} \approx 8.3$ en superficies oceánicas cálidas, la disolución por procesos inorgánicos de la aragonita y partículas de calcita, casi no se lleva a cabo. No obstante, se sabe que la proporción de partículas de CaCO_3 en los sedimentos del fondo marino disminuyen conforme aumenta la profundidad (tabla 10).

La profundidad a la cual la concentración de los sedimentos de CaCO_3 disminuyen más rápidamente, es la llamada compensación profunda-carbonato, definida como; la profundidad a la cual el porcentaje de disolución de los sólidos de CaCO_3 iguala al porcentaje de suministro.

Esta disminución se puede observar entre los 6,000 y 7,000 m, lo anterior se basa en que la disolución del CaCO_3 es por el aumento en la concentración de CO_2 con la profundidad, el cual, se refleja en la disminución del pH.

A rangos de pH prevalecientes por debajo de los 4,000m, la calcita es menos insoluble que la aragonita, pero, a profundidades por debajo de los 6,000m, el CaCO_3 practicamente se disuelve quedando únicamente material silíceo, colectado como arcilla café de las profundidades del suelo oceánico (fig. 60).

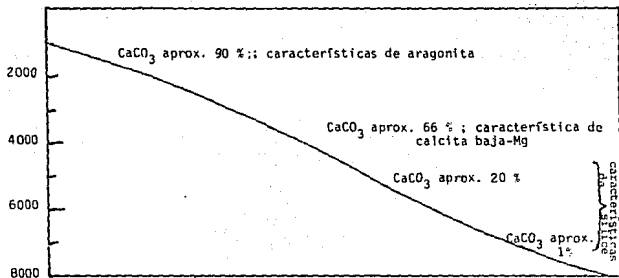


Fig. 60.- Desaparición de sedimentos de carbonato de calcio con el incremento en la profundidad del agua.

TABLA 10.- DISMINUCION DEL CaCO_3 CON EL AUMENTO EN LA PROFUNDIDAD

profundidad del agua (m)	CaCO_3 (peso por ciento)
1-1000	86.0
1000-2000	66.9
2000-3000	70.9
3000-4000	69.6
4000-5000	46.7
5000-6000	17.4
6000-7000	0.9
>7000	0.0

PRECIPITACION DEL CaCO_3 EN FUNCION DEL pH.

El pH requerido para la precipitación de la calcita, es mayor de 9, se ha observado que en tales condiciones la sílice se disuelve. Estos niveles de pH ($9 \leq \text{pH} \leq 10$) resultan de procesos biológicos, como es, la fotosíntesis donde el CO_2 es retirado, alcanzando un pH de 9.5 o más alto. Aunque el pH es inducido biológicamente, la precipitación del CaCO_3 probablemente sea un proceso inorgánico. Sin embargo, estos procesos biológicos parecen ser una condición necesaria para que se puedan llevar a cabo las reacciones simultáneas (fig.61) de;

- 1) disolución del cuarzo
- 2) precipitación de la calcita

Aun cuando la superficie oceánica se encuentra sobresaturada de CaCO_3 , su precipitación se ve impedida por compuestos orgánicos. Las moléculas orgánicas son adsorbidas en la superficie del calcio-carbonato impidiendo la nucleación. Cuando los compuestos orgánicos se eliminan (a pH altos), la reacción se equilibra y el CaCO_3 se precipita. La precipitación del CaCO_3 en el mar, también está inhibida por el Mg^{2+} , adsorción de fosfatos y en menor grado por iones sulfato, estos efectos de inhibición aun no son compren-

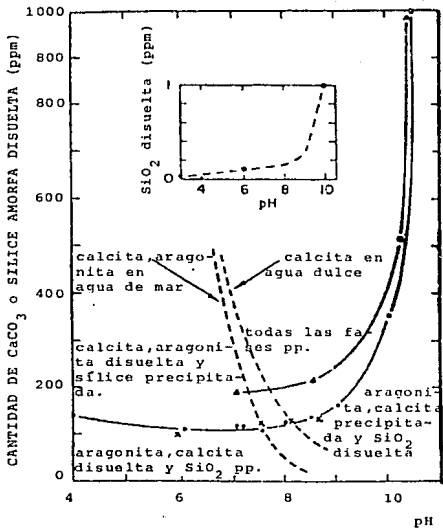


Fig. 61.- Efecto del pH (a una temperatura aproximada de 25°C) en la solubilidad del carbonato de calcio, el cuarzo y la sílice amorfa.

dados. La calcita-baja en magnesio precipita donde la concentración del ion CO_3^{2-} sea baja, en cambio la aragonita y la calcita-rica en magnesio, precipita donde la concentración del ion CO_3^{2-} es relativamente alta.

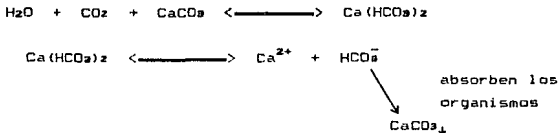
CICLO CARBONATO-SILICATO.

El ciclo geoquímico de carbonato-silicato (fig. 62), el cual opera a una escala de más de 500,000 años, empieza cuando el CO_2 en la atmósfera se disuelve con las lluvias formando H_2CO_3 (esto es el $\approx 80\%$ del CO_2 intercambiado entre corteza y atmósfera).

En el intemperismo el H_2CO_3 reacciona químicamente con las rocas, liberando iones de Ca^{2+} , iones CO_3^{2-} y iones HCO_3^- a las aguas subterráneas. Estas corrientes de agua transportan los iones por ríos hasta los océanos. En el océano el planctón y otros organismos usan estos iones para la construcción de capas de CaCO_3 ; sus capas son depositadas en la plataforma marina cuando los organismos mueren. Los sedimentos son sometidos a altas presiones y temperaturas el CaCO_3 reacciona con la sílice renovando las rocas de silicatos, -a este proceso se le denomina metamorfismo del carbonato- liberando CO_2 gaseoso. El gas se reintegra a la atmósfera ya sea por medio del oleaje dentro del mar o más violentamente por erupciones volcánicas cerca del margen de placas tectónicas.

5.- LA BIOTA MARINA.

La biota marina, enfocada principalmente a los macrofitos como una fuente de eliminación del carbono ambiental.



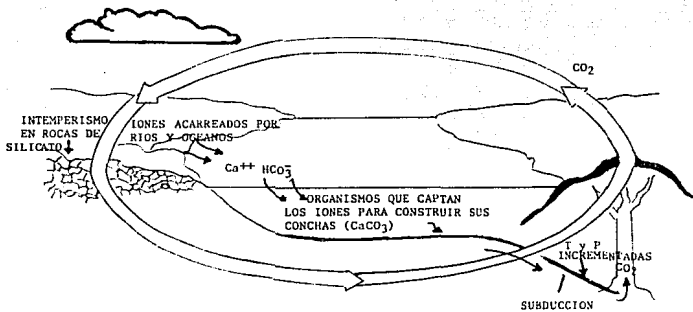


Fig. 62.- CICLO CARBONATO-SILICATO

estos macrofitos están compuestos por macroalgas y pastos marinos. El área que ocupan estos macrofitos es 400 veces más que la del planctón.

A los continentes se les considera biológicamente importantes por su rápido almacenaje de carbono, de aquí, que los bosques sean más efectivos eliminando carbono que los pastizales o las tierras de cultivo. Análogamente, los ecosistemas macrofíticos son más efectivos en la eliminación del carbono que los ecosistemas del planctón. La elevada presión parcial del CO_2 generada en los suelos marinos o en los sedimentos es causada por la descomposición de los macrofitos, provocando que el agua circundante sea capaz de disolver más CaCO_3 , añadiéndole CO_2 a la alcalinidad del océano.

Los organismos calcáreos son asociados con el crecimiento de los pastos por las algas; la oxidación acoplada con la disolución del CaCO_3 puede, por lo tanto, almacenar el exceso de CO_2 en forma de aumento alcalino en el agua. Los macrofitos transportados a las profundidades y oxidados ahí, inducen a un cambio en la cantidad neta de CO_2 que no está en equilibrio, excepto por un intercambio con las aguas superficiales. Hay evidencia para la liberación de CO_2 , en respuesta a la oxidación del material orgánico de sedimentos profundos ricos en organismos. Esto puede o no ser asociado con la disolución del CaCO_3 .

La oxidación se puede llevar a cabo en capas superficiales o profundas del mar, liberando nutrientes esenciales para continuar el ciclo bioquímico. La producción de carbono en el océano reduce el contenido de CO_2 localizado en aguas poco profundas y reduce la presión parcial del CO_2 . Esto es debido a la producción del planctón considerado de baja-biomasa, renovando los procesos más rápidos y no induciendo una reducción local de CO_2 . Por el contrario, la producción de macrofitos puede inducir grandes cambios en la presión parcial del CO_2 , porque la velocidad de regreso del carbono es lenta, debido al carbono acumulado en las biomasas. Las anomalías encontradas en la presión parcial del CO_2 en las costas son muy desiguales en espacio y temporada, esto debido a que la distribución de los macrofitos no es homogénea.

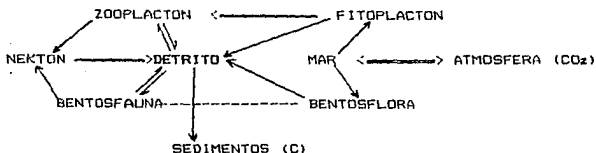


Fig. 63.- Relación del carbono con organismos y sedimentos marinos.

Los procesos de la biosfera están íntimamente asociados con la sedimentación por la relación que hay entre la misma con la atmósfera y la hidrosfera (fig.64).

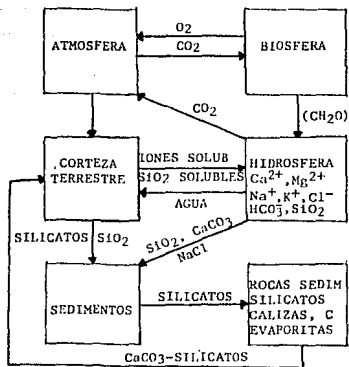


Fig. 64.- Diagrama esquemático de la interacción de la hidrosfera, atmósfera, corteza terrestre y la biosfera.

VI.- CONCLUSIONES.

El CO₂ se ve involucrado en todos los fenómenos del ecosistema (sus interacciones se pueden comparar con las del agua), esto debido entre otras cosas a su estructura molecular y no por su clasificación de molécula no polar, sino, debido a su resonancia, la cual le permite una gran interacción.

El CO₂ se forma como producto del ciclo natural del carbono, de la quema de los combustibles fósiles, de los minerales de carbonato y de las actividades de la biota.

El problema del cambio del clima esta íntimamente relacionado con el aumento del CO₂ en la atmósfera y a otros gases de invernadero, provocado por actividades humanas que a su vez se relacionan con el crecimiento de la población (combustión del combustible fósil, liberación de los CFCs, deforestación, etc.). Las consecuencias del calentamiento mundial son serias;

- derretimiento de los polos, provocando una mayor insolación (debido a que la nieve refleja gran parte de la radiación solar) a la tierra, aumentando los niveles de los océanos ocasionando con ello la desaparición de islas y ciudades costeras,
- sobresaturación de carbonatos en los océanos afectando directamente a la flora y fauna marina,
- evaporación de lagos y ríos, provocando sequías.

Estos efectos de invernadero son más extremos a altas latitudes.

La biota también tiene un papel importante en el control del clima, como lo demuestran los estudios realizados por Minze Stuiver.^{10,103,114} Se sabe que los microorganismos forman parte de la degradación y descomposición de las moléculas biogénicas, dependiendo del tipo de moléculas y del medio ambiente químico, éstas pueden degradarse o descomponerse completamente. En estos procesos se involucra fuertemente al CO₂ ya sea como producto o iniciador de los mismos.

El sistema CO_2 -carbonato controla el pH oceánico, los aumentos de CO_2 afectan la actividad biológica (aunque la biota marina pueda producir carbono y así reducir el CO_2 en aguas profundas), la precipitación o disolución del CaCO_3 .

Se debe tener en cuenta que el medio ambiente no puede adaptarse rápidamente a los cambios causados por los gases de invernadero y que la vida media de éstos gases es larga, que además estos cambios de clima son irreversibles, por lo que se debe empezar a realizar cambios en la conducta ahora. La solución a los problemas del efecto de invernadero, junto con los de la lluvia ácida, contaminación y destrucción del ozono, se deben enfocar conjuntamente.

Se propone; un control en la emisión de éstos gases de invernadero, encontrar un sustituto para los CFCs. Evitar la tala de bosques y selvas. Reducir el uso del combustible fósil a nivel mundial.

Las posibles soluciones a estos problemas; el uso de la energía solar. La reforestación en diferentes áreas alrededor del mundo. Hacer uso del H_2 como combustible (investigación hecha por Stanley Pons y Martin Fleischmann, J.Electroanal.Chem. 261 301 (1989)).

G L O S A R I O

Abiótico: se aplica a lugares en que la vida es imposible; como aquellos en que el aire esta muy enrarecido.

Albedo: potencia reflectora de un cuerpo iluminado; aplicase especialmente a la de los astros. Relación entre la cantidad de luz que éste recibe y la que envía en todas direcciones por reflexión y difusión.

Albita: feldespato compuesto de silicato de alúmina y sodio que se presenta en forma de cristallitos blancos.

Anfíbol: mineral que se compone principalmente de sílice, magnesia y cal, contiene casi siempre óxido ferroso. Suele ser de color verde o negro y tiene brillo anacarado.

Arcilla: silicato de alúmina hidratado que se halla mezclado intimamente con sílice, óxidos de fierro y de manganeso, carbonato de cal, feldespato finamente dividido. Procede de la descomposición natural de las rocas, especialmente de las feldespáticas. Cuando esta seco absorbe agua con avidez y forma con esta una masa tenaz y maleable que se contrae y se vuelve dura calentándola al rojo, si está humeda desprende un olor característico, a tierra mojada. Es un mineral muy abundante en la naturaleza.

Arenas: partículas de piedra, sueltas, por lo común síliceas.

Areniscas: roca formada por partículas de cuarzo unidas por un cemento natural que sirve para calificarlas, ejemplo; areniscas síliceas, arcillosas, calizas, etc.

Bauxita: sesquióxido hidratado de aluminio que constituye la principal mena de este metal. Se presenta siempre en estado amorfo de aspecto pétreo o terroso y de coloración variable.

Biota: flora y fauna de una región.

Biotita: variedad de mica ferro-magnésica, que se presenta cristalizada y con el ángulo de los ejes ópticos muy pequeño; tiene color negro o verde oscuro.

Bitúmenes: Los bitúmenes son constituyentes opacos que fácilmente se confunden macroscópicamente y microscópicamente con el carbón. Su clasificación se basa en sus propiedades fisicoquímicas y forma una serie que va de la ozocerita a la impsonita de acuerdo con su evolución. Se observan en las rocas en forma dispersa o concentrada; son compuestos de hidrocarburos en estado sólido que han sufrido una migración desde unos cuantos mm hasta varios Km; han sido generados a partir de materia orgánica y fósil durante las etapas de diagénesis y catagénesis y son generalmente insolubles o poco solubles en solventes orgánicos neutros.

Calcita: CaCO_3 , carbonato natural de calcio, uno de los minerales más abundantes e importantes de la naturaleza. Se presenta cristalizado en romboedros, escalenoedros o prismas hexagonales casi tubulares por su poca altura y también en masas de estructura compacta, terrosa, etc., es incoloro, vítreo y transparente cuando es puro.

Caliza: roca compuesta principalmente por CaCO_3 , algunas veces esta formada por masas compactas de calcita casi pura y constituye los mármoles y alabastros. Cuando contiene mucha magnesia forma las llamadas calizas lentas. Caliza fétida; es la que al frotarla con un cuerpo duro exhala un olor desagradable. Caliza hidráulica; es la que da cal hidráulica por medio de la calcinación.

Caolinita: silicato de alúmina hidratado que generalmente se presenta en masa compactas o terrosas de color blanco cuando es puro y amarillento, rojizo o grisáceo, en caso contrario. Es el principal componente de la variedad de arcilla llamada caolín (se utiliza en la preparación de porcelana y losa fina, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Concreción: acumulación de varias partículas que se unen para formar masa, generalmente arriñonadas.

Cuarzo: sílice anhidra que se presenta cristalizada, generalmente en romboedros, en dobles pirámides hexagonales o en prismas también hexagonales. Es un mineral muy abundante en la naturaleza, forma por sí solo las cuarcitas (rocas constituidas por ácido silícico, H_4SiO_4) y la mayor parte de las areniscas y arenas.

Detrito: residuo de una sustancia descompuesta.

Diásporo: Hidróxido de aluminio que se presenta en cristales prismáticos o tubulares y también en masas hojosas o escamosas, frágiles, translúcidos de color verdoso, a veces blanco y de aspecto parecido al talco, pero mucho más duro.

Dolomita: $CaMg(CO_3)_2$, carbonato doble de calcio y magnesio combinado en la proporción de un 54% de calcio y en un 46% de magnesio, se distingue de la calcita por su efervescencia lenta y su brillo nacarado. Es muy abundante en la naturaleza y cuando forma rocas se le llama dolomía.

Ecología: (del griego *oikos* = casa y *logos* = tratado) parte de la biología que estudia el modo de vivir de los animales y plantas, y sus relaciones con los seres vivos que los rodean.

Ecosistema: concepto que incluye todo organismo vivo, su medio ambiente físico y toda su interrelación en una unidad de espacio. Todos los ecosistemas están contenidos dentro del más grande, la ecosfera, la cual se compone de toda la parte física de la Tierra, geosfera, y de todos sus componentes biológicos, biosfera. Un ecosistema puede ser caracterizado dentro de sus constituyentes abióticos, incluyendo minerales, clima, aceite, agua, luz solar y todos los elementos no vivos; y sus constituyentes bióticos, constando de todos sus miembros vivos.

Erosión: depresión, rebajamiento, desgaste, merma que en la superficie de un cuerpo produce en roce de otro. Desgaste de terrenos en general, o de rocas en particular, a consecuencia de la acción de los agentes geológicos externos (agua, hielo, viento, intemperie, etc.), se debe especialmente al oxígeno del aire y al CO₂ disuelto en las aguas de lluvias, que transforman los componentes de las rocas en cuerpos solubles o fácilmente disgregables, y a los pequeños granos de arena que transporta el viento, que con su continuo roce, los desgastan poco a poco.

Erosión atmosférica: la causa la acción de la atmósfera y la intemperie sobre las rocas. Es química cuando es producida por la acción del oxígeno, dióxido de carbono o agua (vapor) en la atmósfera y mecánica cuando es provocada por cambios bruscos de temperatura llegando a romper rocas.

Estalactita: concreción calcárea que suele hallarse pendiente del techo de las cavernas, donde se filtran lentamente aguas con carbonato de calcio en disolución.

Estalagmita: estalactita invertida que forma en el suelo.

Feldespatos: silicato de alúmina con potasa, sosa o cal y cantidades pequeñas de magnesia y óxido de fierro. Es un mineral algo menos duro que el cuarzo y entra como elemento principal en la composición de muchas rocas.

Fréatica: pozo, cisterna, depósito de agua. Dicese de la capa o manto de agua subterránea que se forma sobre una capa impermeable del terreno y que generalmente puede ser alumbrada por la apertura de pozos.

Intemperismo: Es un término usado por los geólogos y definido como una serie de procesos de desintegración física y de descomposición química, que se llevan a cabo en la corteza terrestre.

Limonita: nombre dado a ciertos minerales de hierro provenientes de alteración putrida de los vegetales en aguas ferroginosas, pueden considerarse como un hidrato de hierro y son amorfos de color pardo oscuro.

Microclino: silicato doble de alúmina y potasa, variedad del feldespato ortosa.

Montmorilonita: silicato de alúmina hidratado. Pertenece al género de las arcillas, que presenta diferentes caracteres según la localidad a que pertenece y en general es blando, compacto, rosado y mancha los dedos.

Dolítico: terrenos formados por oolitos.

Dolitos: caliza compuesta de concreciones semejantes a las huevas de pescado.

Panel: pequeño grupo de personas en discusión cara al público.

Piroxena: mineral muy duro de color blanco, verde o negruzco, brillo vítreo y fractura corcoidea, que esta constituido por un silicato de hierro sal y magnesia. Forma parte de diversas rocas.

Plagioclasa: un grupo de feldespatos triclinicos en que los dos cruceros principales son oblicuos entre sí, como la albita.

Puzolánico: puzolana, roca basáltica muy desmenuzada, especie de cemento natural. Producto natural o artificial, que reducido a polvo muy fino y mezclado con cal apagada le comunica propiedades hidráulicas.

Rutilo: anhídrido titánico que se precipita en cristales, generalmente alargados, barritas acanaladas o capilares de color pardo rojizo, amarillo y rojos con brillo resinoso o diamantino.

Serpentina: nombre genérico que se da a diversos minerales muy análogos a las cloritas y constituidos como ellas, por un silicato de magnesia a veces ferrífero. Son productos de alteración del periodoto o de los anfíboles y piroxenos.

Talco: silicato de magnesia de textura hojosa, color blanco verdoso, translúcido a veces, muy suave al tacto y tan blando que se raya con la uña. En forma de polvo se emplea como desengrasante y refrescante para la piel.

Turba: estiércol mezclado con carbón mineral, usado como combustible.

Vórtices: centro de un ciclón, remolino, huracán (vientos impetuosos), tempestad, torbellino.

Zeolita: nombre genérico de ciertos silicatos hidratados de sodio, potasio, calcio, bario y estroncio, casi siempre aluminíferos. El agua está dispersa de un modo especial y puede ser sustituida por otros cuerpos; como el hidrógeno sulfurado, el amoníaco, etc. Se presenta generalmente en forma de bonitos cristales, en estado puro son blancos, incoloros en láminas delgadas, funden fácilmente aumentando de volumen con desprendimiento tumultoso de burbujas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Abelson, P.H. Science, 197 [43071] 941 (1977).
- 2.- Abelson, P.H. Science, 222 [4626] 879 (1983).
- 3.- Amiel, J., Brun, P., et all. Nouveau Traité de Chimie Minérale. tome VIII. Premier fascicule. carbone. Masson et Cie. Paris (1968).
- 4.- Atkinson, T.C. Journal of hidrology, 35 111 (1977).
- 5.- Bard, A.J. Equilibrio Químico. Harper & Row. N.Y. (1970).
- 6.- Bathurst, R.G.C. Developments in sedimentology: Carbonate sediments and their diagenesis. 2o.ed. Elsevier. Amsterdam (1975).
- 7.- Beiser, A. Theory and problems of earth science. McGraw-Hill. N.Y. (1975).
- 8.- Bell, C.F. Un esquema moderno de la Química inorgánica. Alhambra. Madrid (1968).
- 9.- Bolin, B. Science, 192 [4290] 613 (1977).
- 10.- Broecker, W.S., Takahashi, T., Simpson, H.J., Peng, T.H. Science, 206 [4417] 409 (1979).
- 11.- Brown, P. New Scientist, 119 [16287] 42 (1988).
- 12.- Carroll, D. Rock weathering. Plenum Press. N.Y. (1970).
- 13.- Cartmell, E. y Fowles, G.W.A. Valencia y estructura molecular. Reverté. Barcelona (1970).
- 14.- Cotton, F.A. & Wilkinson, G. Basic inorganic chemistry. John Wiley & Sons. N.Y. (1976).
- 15.- Cotton, F.A. & Wilkinson, G. Advanced inorganic chemistry. 4o. ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1980).
- 16.- Cotton, F.A. La teoría de grupos aplicada a la Química. 2o. ed. Limusa. México (1983).
- 17.- Deevey, E.S. Sci.American, 223 [3] 155 (1970).
- 18.- DeKock, R.L. & Gray, H.B. Chemical structure and bonding. The Benjamin. California (1980).
- 19.- Drak, J. & Wiley, T.M.L. Water resources research, 11 [6] 958 (1975).

- 20.- Duffy, J.A. General inorganic chemistry. Longmans. London (1966).
- 21.- Eicher, D.L. El tiempo geológico. Omega. Barcelona (1973).
- 22.- Eggler, D.H. & Rosehaver, M. Am.J.Sci., 278 [1] 64 (1978).
- 23.- Ember, L.R., Layman, P.L., Lepkowski, W., and Zurer, P.S. Chemical Engineering New, 64 [47] 14 (1986).
- 24.- Fiadeiro, M. Earth and Planetary Science Letter, 49 499 (1980).
- 25.- Finston, H.L. & Rychman, A.C. A new view of current acid-base theories. John Wiley & Sons, N.Y. (1982).
- 26.- Friedman, G.M. & Sanders, J.E. Principles of sedimentology. John Wiley & Sons, N.Y. (1978).
- 27.- Global climate warming: trace gases other than CO₂ play role. Chemical & Engineering New. 63 [18] 6 (1985).
- 28.- Garric, M. Oufmica General. Reverté. Barcelona (1979).
- 29.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 2:850:2b. 15th ed., Chicago (1986).
- 30.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 5:47a:2a. 15th ed., Chicago (1986).
- 31.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 13:595:2b. 15th ed., Chicago (1986).
- 32.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 15:945:2b. 15th ed., Chicago (1986).
- 33.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 16:537:2a. 15th ed., Chicago (1986).
- 34.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 16:554:2b. 15th ed., Chicago (1986).
- 35.- Goetz P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 16:558:1a. 15th ed., Chicago (1986).
- 36.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 17:610:2a. 15th ed., Chicago (1986).
- 37.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 17:1025:1b. 15th ed., Chicago (1986).
- 38.- Goetz, P.W. (ed) The New Encyclopaeda Britannica. 27:526:2a. 15th ed., Chicago (1986).

- 39.- Gray, H.B. & Haight, G.P. Principios básicos de Química. Reverté. Barcelona (1980).
- 40.- Griffin, J.J. & Goldberg, E.D. Science, 206 [2] 563 (1979).
- 41.- Hansen, J.E. Statement presented to: United States House of Representatives Committee on Energy and Power, July 7, 1988.
- 42.- Hansen, J.E. Statement presented to: National Governor's Association Committee on Energy and Environmente, August 8, 1988.
- 43.- Hansen, J.E., Fung, I., Lacis, A., Lebedeff, S., Rind, D., Ruedy, R., Russell, G., and Stone, P. Reprinted from: Preparing for climate change proceedings of the first North American conference on preparing for government Institutes, Inc. Washington, D.C., 516 pp.
- 44.- Hansen, J., Fung, I., Lacis, A. Rind, D., Russell, G., Ledeff, S. and Stone P., Global climate changes as forecast by the GISS 3-D Model. J.Geophys Res. (in press). 1988.
- 45.- Hansen, J., Johnson, D., Lacis, A., lebedeff, S., Lee, P., Rind, D. and Russell, G. Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide. Science, 213 [4511] 957 (1981).
- 46.- Hazel, R.D. & Harris, W.F. Science, 210 321 (1980).
- 47.- Hirschler, M.M. Atms.Environ., 5 719 (1981).
- 48.- Hogg, J.C., Bickel, Ch.L., Nicholson, M. and Wik, H.V. Chemistry. A modern approach. D. Van Nostrand. New Jersey (1963).
- 49.- Horvath, A.L. Physical properties of inorganic compounds. Edward Arnold. London (1975).
- 50.- Huheey, J.E. Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity. 3o.ed. Harper & Row. N.Y. (1983).
- 51.- Idso, S.B. Science, 210 7 (1980).
- 52.- Kasting, J.F., Toon, O.B. and Pollack, J.B. Scientific American, 258 [2] 90 (1988).
- 53.- Kenneth, H.W. The Earth's dynamic systems. 3o.ed. Burgess. Minneapolis,USA (1982).
- 54.- Kerr, R.A. Science, 197 1352 (1977).
- 55.- Kerr, R.A. Science, 222 491 (1983).
- 56.- Kerr, R.A. Science, 222 1107 (1983).

- 57.- Kirk, R.E. & Othmer, D.F. Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo III Bagazo-Caucho. UTEHA. Mexico (1961).
- 58.- Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. 1, 3th ed. John Wiley & Sons. USA. (1978).
- 59.- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4, 3th ed. John Wiley & Sons. USA. (1978).
- 60.- Krauskopf, K.B. Introduction to Geochemistry. 2nd ed. McGraw Hill. N.Y. (1979).
- 61.- Krieger, J.H. Chemical Engineering News, 61 [44] 22 (1983).
- 62.- Kukia, G. & Gavin, J. Science, 214 [4520] 497 (1981).
- 63.- Laurmann, J.A. Science, 205 896 (1979).
- 64.- Leovy C.B. Science, 210 7 (1980).
- 65.- Mackenzie D. New Scientist, 119 [1628] 38 (1988).
- 66.- Madden, R.A. & Ramanathan, V. Science, 209 [4458] 763 (1980).
- 67.- Manku, G.S. Principios de Química Inorgánica. McGraw-Hill. México. (1980).
- 68.- Mason, B. & Moore, C.B. Principles of Geochemistry. 4th ed. John Wiley & Sons. N.Y. (1982).
- 69.- Massey, A.G. The typical elements. Penguin Books. London (1972).
- 70.- Mcketta, J.J. (ed) Encyclopedia of Chemical Processing and Design. 6: calcination equipment to catalysis. marcel Dekker. N.Y. (1978).
- 71.- Meyer, R.J. (ed) Gmelin Handbuch der anorganischen chemie. System-nummer 14. Springer-Verlag. Berlin (1976).
- 72.- Monasterky, R. Science News, 13 234-236 (1988).
- 73.- Morse, J.W. American Journal of Science. 278 [3] 344 (1978).
- 74.- Mortimer, Ch.E. Química. Iberoamericana. México (1983).
- 75.- Nadler, A., Magartz, M., Mazor, F. and Kafri, U. Journal of hidrology, 45 39 (1980).
- 76.- Newton, B.J. Cálculos de pH y de solubilidad. Fondo Educativo Interamericano. Bogotá (1968).
- 77.- Nitrous oxide buildup could warm climate. Chemical & Engineering New, 61 [47] 5 (1983).
- 78.- Norris, S.R. & Brink, J.A. Chemical process industries. McGraw-Hill. N.Y. (1977).

- 79.- Obregón, A.L.J. y Ariceaga, M.C.A. Ciencia y Desarrollo, XV [85] 83 (1989).
- 80.- Pearce, F. New Scientist, 117 [1605] 22 (1988).
- 81.- Pecsok, R.L. & Shields, L.D. Métodos modernos de análisis químicos. Limusa. México (1981).
- 82.- Pettijohn, F.J. Sedimentary rocks. 3rd ed. harper & Row. N.Y. (1975).
- 83.- Pimentel, G.C. & Spratley, R.D. Chemical bonding clarified through quantum mechanics. Holden-Day. San Francisco (1970).
- 84.- Prather, M.J. Nature, 317 [6034] 221 (1985).
- 85.- Quagliano, J.V. & Vallarino, L.M. Chemistry. 3rd Prentice-Hall. New Jersey (1969).
- 86.- Ramanathan, V. J.Geophys.Res. 90 5566 (1985).
- 87.- Ramette, R.W. Equilibrio y análisis químico. Fondo Educativo Interamericano. México (1983).
- 88.- Revelle, R. Scientific American, 247 36 (1982).
- 89.- Rock, P.A. y Gerhold, G.A. Chemistry.Principles and aplicaciones. W.B.Saunders. Philadelphia (1974).
- 90.- Sanderson, R.T. Inorganic Chemistry. Reinhold. N.Y. (1967).
- 91.- Schneider, S.H. Scientific American, 256 [5] 72 (1987).
- 92.- Schneider, S.H., Kerogg, W.W. and Ramanathan, V. Science, 210 6 (1980).
- 93.- Sherwood, B.I. Science, 207 1462 (1980).
- 94.- Siegenthaler V. & Oeschger, H. Science, 199 388 (1978).
- 95.- Simpson, B. Rocks and minerals. Pergamons Press. Oxford (1983).
- 96.- Singh, D.N., Borchers, R., Fabian, P., Lai, S. and Subbaraya, B.H. Nature, 334 [6183] 593 (1988).
- 97.- Skoog, D.A. y West, D.N. Fundamentos de Química Analítica. Reverté. Barcelona (1976).
- 98.- Smith, S.V. Science, 211 838 (1981).
- 99.- Snyder, M.K. Chemistry. Structure and reactions. Holt, Rinehart and winston, W.S. N.Y. (1966).
- 100.- Stolarski, R.S. Scientific American, 258 30 (1988).

- 101.- Strahler, A.N. & Strahler, A.H. Environmental Geoscience: interaction between natural systems and man. John Wiley & Sons. N.Y. (1973).
- 102.- Stranks, D.R., heffernan, M.L., Lee Dow, K.C., McTigue, P.T. Withers, G.R.A. Chemistry. A structural view. Cambridge. N.Y. (1970).
- 103.- Stuiver, M. Science, 199 [4326] 253 (1978).
- 104.- Stuiver, M. & Quay, P.D. Science, 207 11 (1980).
- 105.- Sundquist, E.T. & Plummer, L.N. Science, 204 1203 (1979).
- 106.- Thomas, C.F., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J.F. (ed). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. AS.Cancer chemotherapy to ceramic colorants. VCH. Germany (1986).
- 107.- Trainer, F.W. & Heath, R.C. Journal of hidrology, 31 37 (1976).
- 108.- Trotman-Dickenson, A.F. (ed). Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press. Oxford (1973).
- 109.- Uno, K. Química. Estructura y cambios de la materia. Continental. México (1973).
- 110.- Vicente, P.S. Química de las disoluciones. Diagramas y cálculos gráficos. Alhambra. Madrid (1981).
- 111.- Victoria, P.E. Química del carbono. Casals. Barcelona (1927).
- 112.- Wells, A.F. Structural Inorganic Chemistry. 5th ed. Clarendon Press. Oxford (1984).
- 113.- Wilkinson, B.H. & Given, R.K. Journal of Geology, 94 [3] 321 (1986).
- 114.- Woodwell, G.M. Scientific American, 238 34 (1978).
- 115.- Woodwell, G.M., Hobbie, J.E., Houghton, R.A., Melillo, J.M., Moore, B., Peterson, B.J., Shaver, G.R., Science, 222 [4628] 1081 (1983).
- 116.- Woodwell, G.M., Wiottaker, R.H., Reiners W.A., likens, G.E., Delwiche, C.G. and Botkin, D.B. Science, 199 141 (1978).