

Proporción de las diversas especies carbonatadas

El agua de lluvia disuelve pequeñas cantidades de CO₂ de la atmósfera, y, si se infiltra en un suelo con cierto desarrollo vegetal, disuelve mucho más CO₂ de los poros del suelo: allí la cantidad de CO₂ es unas mil veces superior a la de la atmósfera.

Inmediatamente se produce la siguiente reacción entre el CO₂ y el agua¹:



Pero el H₂CO₃ es muy inestable, y *la mayor parte* se disocia de acuerdo con la reacción siguiente:



Y, finalmente, una pequeña parte del HCO₃⁻ también se disocia generando carbonato y más acidez:



¿Por qué se han usado las expresiones *la mayor parte* y *una pequeña parte*? Lo veremos: Si aplicamos la Ley de Acción de Masas a las tres reacciones anteriores², resulta:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \quad (1)$	$K_{\text{CO}_2} = 10^{-1,47} = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{P_{\text{CO}_2}} \quad (1b)$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \quad (2)$	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6,35} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad (2b)$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{=} + \text{H}^+ \quad (3)$	$K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10,33} = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{=})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (3b)$

Los valores de las tres *K* (estos son para 25 °C) son los que hacen que la reacción (2) alcance el equilibrio con una concentración mayor de HCO₃⁻ que de H₂CO₃, y que la reacción (3) llegue a su equilibrio con una concentración de CO₃⁼ mucho menor que de HCO₃⁻. Veámoslo con números y con un **ejemplo**:

Cálculo de la proporción de especies carbonatadas en un agua con pH=7 y fuerza iónica I=0,05, temperatura= 25°C

Para la proporción entre carbonato y bicarbonato, despejamos en la ecuación (3b):

$$(\text{CO}_3^{=}) = (\text{CO}_3\text{H}^-) \frac{10^{-10,33}}{10^{-7}} = (\text{HCO}_3^-) 10^{-3,33} \quad (4)$$

Pero en la Ley de Acción de Masas intervienen las *actividades*, y sabemos que:

$$\text{Actividad} = \text{Concentración} \times \text{coeficiente de actividad}$$

¹ En realidad, se producen dos equilibrios: CO₂(gas) ⇌ CO₂(disuelto) ; CO₂(disuelto)+H₂O ⇌ H₂CO₃. Estos dos se combinan en la reacción (1); el H₂CO₃ que aparece en ella es en realidad H₂CO₃+ CO₂(disuelto)

² Las actividades se expresan entre paréntesis, (Ca⁺⁺), y las concentraciones entre corchetes, [Ca⁺⁺]

Para una fuerza iónica de $I=0,05$, valor que hemos tomado como ejemplo, los coeficientes de actividad de carbonato y bicarbonato serían respectivamente 0,48 y 0,85. Convirtiendo actividades en concentraciones en (4), quedaría:

$$[CO_3^{=}] \cdot 0,48 = [HCO_3^{-}] \cdot 0,85 \cdot 10^{-3,33}$$

$$[CO_3^{=}] = [HCO_3^{-}] \cdot 0,00083 \quad (5)$$

O sea: que la concentración de carbonato resulta ser menor que la milésima parte que la concentración de bicarbonato.

Análogamente repetimos el cálculo para conseguir la relación entre bicarbonato y ácido carbónico, despejando en la ecuación (2b):

$$(H_2CO_3) = (HCO_3^{-}) \frac{10^{-7}}{10^{-6,35}} = (HCO_3^{-}) 10^{-0,65} \quad (6)$$

Y si de nuevo tenemos en cuenta el cambio de actividades a concentraciones con los mismos valores de los coeficientes de actividad utilizados más arriba:

$$[H_2CO_3] = [HCO_3^{-}] \cdot 0,85 \cdot 10^{-0,65}$$

$$[H_2CO_3] = [HCO_3^{-}] \cdot 0,19 \quad (7)$$

Si queremos hallar los % de las tres especies carbonatadas³, podemos establecer:

$$100 = [H_2CO_3] + [HCO_3^{-}] + [CO_3^{=}] \quad (8)$$

Sustituyendo en (8) los valores de (5) y (7), resulta:

$$100 = [HCO_3^{-}] \cdot 0,19 + [HCO_3^{-}] + [HCO_3^{-}] \cdot 0,00083 \quad (9)$$

Despejando resulta: $[CO_3H] = 83,94$

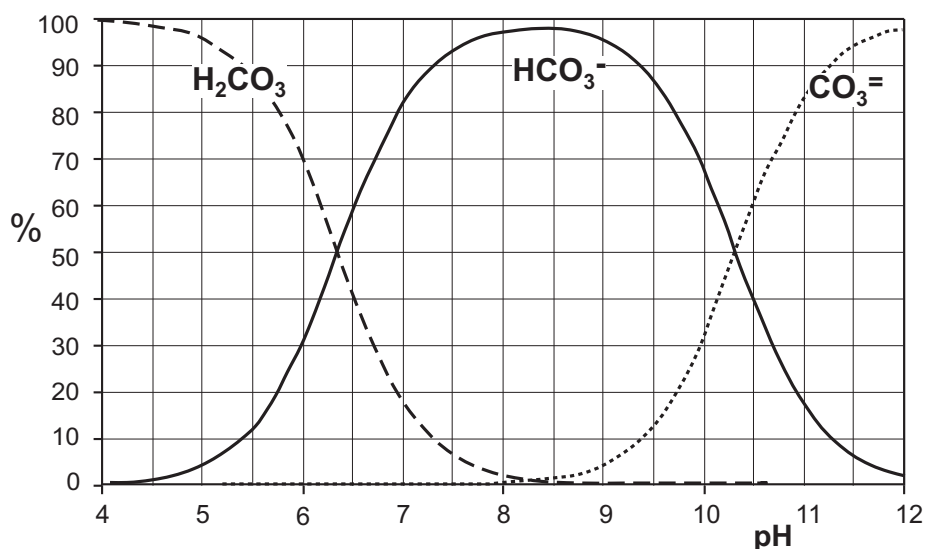
Y sustituyendo este valor de $[HCO_3^{-}]$ en las expresiones (5) y (7) se obtiene respectivamente:

$$[CO_3^{=}] = 83,94 \cdot 0,00083 = 0,07$$

$$[H_2CO_3] = 83,94 \cdot 0,19 = 15,99$$

Como en (8) habíamos establecido un total de 100, estos resultados indican que el 84% es CO_3H , el 16% es H_2CO_3 , y solamente el 0,07% se encuentra en forma de $CO_3^{=}$. Si repitiéramos el cálculo de este ejemplo para varios valores de pH entre 4 y 12, podríamos representar los resultados en el gráfico siguiente⁴, apreciando la diversa presencia de una u otra especie dependiendo del pH:

En aguas muy ácidas predomina el H_2CO_3 y en aguas muy básicas el más abundante sería el $CO_3^{=}$. El pH de las aguas subterráneas normalmente varía entre 7 y 9, por lo que predomina el HCO_3^{-}



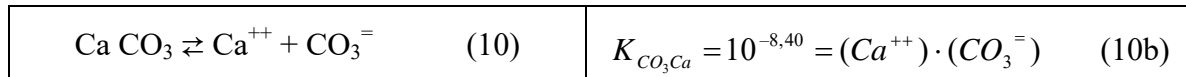
³ Bajo la denominación H_2CO_3 englobamos también al CO_2 , es decir: como si la disociación indicada en el equilibrio (1) no se produjera

⁴ Este gráfico se ha construido con los coeficientes de actividad=1 (es decir, considerando *concentraciones* igual a *actividades*). Con los coeficientes utilizados en el ejemplo anterior (0,85 y 0,48), se obtiene el mismo gráfico ligeramente desplazado a la izquierda.

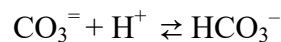
(Una hoja Excel "Cálculo de las especies carbonatadas en disolución", con el cálculo de estas curvas puede verse en <http://hidrologia.usal.es>, en la página de **Complementos**)

Disolución de Calcita

Cuando el agua encuentra calcita, la disuelve de acuerdo con la reacción siguiente, a la que también aplicamos la Ley de Acción de Masas:

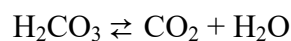


Por tanto, esta disolución se produce hasta que se cumple que el producto de (CO_3^{\ominus}) por (Ca^{++}) alcanza el valor de $10^{-8,40}$. Ese valor es tan pequeño (para comparar: la K del yeso es $10^{-4,5}$, y la de la Halita $10^{+1,6}$) que la calcita debería ser un mineral bastante insoluble: valores pequeñísimos de (CO_3^{\ominus}) y de (Ca^{++}) ya harían que su producto alcanzara el valor de $10^{-8,40}$. Pero sabemos que esto no es cierto, los procesos de disolución de calizas son muy importantes. La causa es que, ya hemos visto más arriba, la mayor parte del carbonato se transforma en bicarbonato



Y mientras el CO_3^{\ominus} desaparezca de este modo, el producto $(\text{CO}_3^{\ominus}) \cdot (\text{Ca}^{++})$ nunca va a alcanzar el tope de $10^{-8,40}$, por muy pequeño que sea este número, y por tanto la calcita seguirá disolviéndose.

También parte del CO_3H^- se transforma en H_2CO_3 , y también parte del H_2CO_3 recién creado se disocia en CO_2 y H_2O :



Vemos que las tres reacciones anteriores son las mismas reacciones (3), (2) y (1) que ya conocemos. Vamos a repetir las todas juntas en el orden en que se van afectando cuando se disuelve la calcita:

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{\ominus}$ (10)	$K_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8,40} = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{\ominus})$ (10b)
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{\ominus}$ (3)	$K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10,33} = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{\ominus})}{(\text{HCO}_3^-)}$ (3b)
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (2)	$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6,35} = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ (2b)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ (1)	$K_{\text{CO}_2} = 10^{-1,47} = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{P_{\text{CO}_2}}$ (1b)

Supongamos que el agua hubiera alcanzado los equilibrios (1), (2) y (3) con el CO_2 del suelo, después de lo cual encuentra calcita y la disuelve. La entrada de carbonato en la disolución desplaza el equilibrio (3) hacia la izquierda, aumentando el HCO_3^- y disminuyendo el H^+ . Esto desequilibra la reacción (2) hacia la derecha⁵, lo que disminuye el H_2CO_3 . Y esto, finalmente, desequilibra el (1) hacia la derecha, con disminución de CO_2 .

Cuando se alcancen los cuatro equilibrios, el agua estará saturada con respecto a la calcita y no disolverá más. Pero si varía el pH o el contenido de CO_2 los equilibrios se romperán.

El caso más frecuente es cuando el agua sale al exterior y pierde CO_2 (Es bien sabido que precipita calcita: estalactitas, etc..., pero veamos por qué). El (1) se desequilibra a la izquierda. La

⁵ Si el (HCO_3^-) aumenta y el (H^+) disminuye, el producto de ambos disminuye (y por lo tanto se desequilibra a la izquierda) ya que el valor absoluto de (H^+) es mucho menor que el de (HCO_3^-) . Veámoslo con un ejemplo simple: El producto de $3 \times 3000 = 9000$. Si quitamos una unidad al factor pequeño y la añadimos al grande, queda: $2 \times 3001 = 6002$, lo que disminuye el producto.

pérdida de H_2CO_3 desequilibra el (2) a la izquierda, con lo que disminuyen HCO_3^- y H^+ . Esto afecta al (3) hacia la derecha⁶, con lo que aumenta el $\text{CO}_3^{=}$, lo que, finalmente desequilibra el (10) precipitando calcita.

Sistema abierto y cerrado

Es muy importante retener de todo lo anterior que **la disolución de calcita consume acidez (H^+) y CO_2** . Por tanto, si el proceso de disolución de calcita se está realizando en un ambiente del que el agua puede tomar más CO_2 a medida que se le va gastando el que tenía, disolverá mucha más calcita (se denomina disolución en **Sistema Abierto**). Por el contrario, si el agua no puede reabastecerse de CO_2 se alcanzará la saturación mucho antes (**Sistema Cerrado**). Hablar de reabastecimiento de CO_2 es lo mismo que hablar de reposición de la acidez perdida, pues ya veíamos en (1), (2) y (3), que el CO_2 generaba acidez en el agua.

Estos dos posibles escenarios (Sistemas Abierto y Cerrado) se presentan respectivamente en el suelo y en el acuífero. En el suelo, a medida que el agua agota su CO_2 , lo toma de la atmósfera del suelo, que lo genera constantemente por las raíces y la descomposición de materia orgánica, lo que devuelve acidez al agua. En cambio, cuando el agua alcanza la superficie freática y se incorpora al flujo regional del agua subterránea, a medida que va agotando H^+ y CO_2 , raramente los puede recuperar. La excepción pueden ser las reacciones de oxidación-reducción que generan H^+ .

pH de equilibrio

Otro modo de comprobar si un agua disolverá o precipitará calcita es considerando el *pH de equilibrio*: es el valor concreto de pH (para unos valores de Ca^{++} y especies carbonatadas determinados) para el que el agua no disuelve ni precipita.

Si conocemos el pH de equilibrio, un pH más ácido disolverá y uno más básico precipitará. Podemos llegar a una expresión de dicho valor a partir de las cuatro expresiones de la Ley de Acción de Masas de este modo:

- Despejamos (CO_3H_2) de (1b) y sustituimos en (2b).
- En la expresión resultante, despejamos (CO_3H^-) y sustituimos en (3b).
- En la expresión resultante, despejamos ($\text{CO}_3^{=}$) y sustituimos en (8b).

Después de todo esto debemos obtener la siguiente **expresión del pH de equilibrio**:

$$(\text{H}^+) = 10^{-4,87} \sqrt{P_{\text{CO}_2} \cdot (\text{Ca}^{++})} \quad (11)$$

Si queremos dejarlo en función del CO_3H^- y del Ca^{++} , bastaría despejar $\text{CO}_3^{=}$ en (3b) y sustituir en (8b). La nueva expresión del pH de equilibrio sería:

$$(\text{H}^+) = 10^{-1,93} (\text{HCO}_3^-) (\text{Ca}^{++}) \quad (12)$$

Con cualquiera de las dos expresiones, calculamos el pH de equilibrio, lo comparamos con el real para comprobar si disuelve o precipita calcita. Si disponemos de datos de (HCO_3^-), (Ca^{++}) y pH, se puede resolver directamente, como en el siguiente ejemplo.

Ejemplo. Un agua con 48 mg/L del Ca^{++} , 334 mg/L de CO_3H^- y un pH de 7,21, ¿disuelve o precipita calcita?

Calculamos las actividades:

	mg/L	Concentración (mol/L)	γ	Actividad (mol/L)
(HCO_3^-)	334	$334 \cdot 10^{-3} / 61 = 5,47 \cdot 10^{-3}$	0,90	$4,93 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,31}$
(Ca^{++})	48	$48 \cdot 10^{-3} / 40 = 1,20 \cdot 10^{-3}$	0,68	$0,81 \cdot 10^{-3} = 10^{-3,09}$
(H^+)	El pH-metro mide directamente actividad ...			$10^{-7,21}$

⁶ Lo mismo explicado en la nota al pie de la página anterior. Ahora es en un cociente: (H^+) / (HCO_3^-). Disminuyen el numerador y el denominador: si la fracción 3/3000 cambia a 2/2999, el cociente disminuye. Para recobrar el equilibrio debe aumentar el numerador de (3b), por tanto (3) se desequilibra hacia la derecha.

Con la actividad de (HCO_3^-) calculamos (CO_3^{2-}) mediante la expresión (3b):

$$(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-10,33} (\text{HCO}_3^-) / 10^{-7,21} = 10^{-5,43}$$

Calculamos el PAI (producto de actividades iónicas) : $(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (\text{Ca}^{++})$:

$$10^{-5,43} \cdot 10^{-3,09} = 10^{-8,52}$$

Como este valor es menor que la K de la calcita ($10^{-8,40}$), ese agua disolvería ese mineral, aunque está muy cerca del equilibrio.

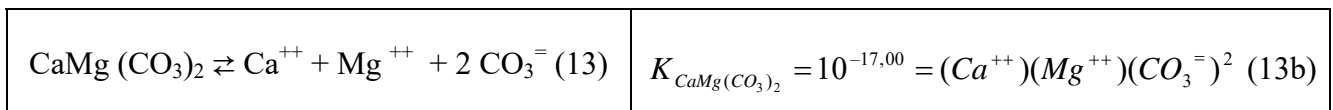
También puede hacerse el cálculo con la fórmula (12). El pH de equilibrio sería:

$$(\text{H}^+) = 10^{-1,93} (\text{HCO}_3^-) (\text{Ca}^{++}) = 10^{-1,93} \cdot 10^{-2,31} \cdot 10^{-3,09} = 10^{-7,33}$$

Por tanto, el pH de equilibrio sería 7,33 y como el pH medido es 7,21 (ligeramente más ácido) la solución es la misma: disolvería calcita, aunque está casi en el equilibrio.

Disolución incongruente de dolomita

La dolomita se disuelve de acuerdo con la reacción:



Supongamos que un agua pasa de una formación de calizas a otra de dolomías. Si ha estado el tiempo suficiente en la primera, al salir de ella, se cumplirá exactamente que $(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (\text{Ca}^{++}) = 10^{-8,40}$

Pero si en las calizas el agua no ha dispuesto de una fuente de Mg^{++} , el producto $(\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{Mg}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})^2$ sería cero, al serlo el segundo factor. Por tanto disolverá dolomita, pero entonces, además de Mg^{++} , entrarán en disolución, Ca^{++} y doble de CO_3^{2-} , y estos harán que $(\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) > 10^{-8,40}$, con lo que precipitará calcita. Es un ejemplo típico del **efecto de ión común**.

Al producirse simultáneamente la disolución de dolomita y precipitación de calcita, se habla de **disolución incongruente de dolomita**⁷.

Referencias

- Kehew, A.E. (2001).- *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 368 pp.
Langmuir, D. (1997).- *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, 600 pp.
Lloyd, J.W. y J.A. Heathcote (1985).- *Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater*. Claredon Press, 296 pp.

⁷ En general se habla de *disolución incongruente* cuando al producirse la disolución de un mineral queda un residuo sólido, algún mineral secundario, como las arcillas que quedan tras la alteración de los feldespatos