



GEOQUÍMICA DE LAS AGUAS NATURALES

CUADERNO DE APUNTES

para el curso de Geoquímica de la Facultad de Ingeniería
de la Universidad Nacional Autónoma de México

realizado por los profesores

Dra. Laura Mori

M.C. Eduardo Becerra-Torres

con el apoyo de las alumnas

Lorena Arias-Arellano

Fernanda Carrillo-Sánchez

Kenya Torres-Paniagua

en el marco del proyecto DGAPA-PAPIME PE103618

**De la Fac a la casa: elaboración de nuevos materiales didácticos
para el aprendizaje activo de la geoquímica en el aula invertida**

(responsable: Dra. Laura Mori)

ÍNDICE

1. LAS AGUAS NATURALES	1
1.1 Introducción a las soluciones acuosas	1
1.2 Interacciones solvente-solvente, solvente-soluto y soluto-soluto en las aguas naturales	2
1.3 Actividad de las especies disueltas en las aguas naturales	3
Soluciones no ideales y actividad de las especies disueltas	3
Desviación de la idealidad y coeficiente de actividad práctico de los electrolitos disueltos en las aguas naturales: la ecuación de Debye-Hückel	4
1.4 El equilibrio químico	6
Equilibrio químico y constante de equilibrio	6
El principio de Le Chatelier	7
1.5 La disociación del agua pura y la escala del pH	7
1.6 Ácidos y bases	8
1.7 El sistema CO ₂ -H ₂ O y el pH de las aguas naturales	9
2. LOS ISÓTOPOS ESTABLES EN EL CICLO HIDROLÓGICO	12
2.1 Efecto de las diferencias de masa en el comportamiento químico de los isótopos de un elemento	12
2.2 Terminología	12
2.3 El fraccionamiento isotópico	13
Causas y mecanismos del fraccionamiento isotópico	13
Variación del fraccionamiento isotópico con la temperatura	14
2.4 Isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en el ciclo hidrológico	15
Efecto de la evaporación y de la condensación en la composición isotópica de las diferentes fases del agua involucradas en el ciclo hidrológico	15
Efecto del clima en la composición isotópica del océano y de las masas de aire	17
2.5 Estratigrafía de los isótopos estables de oxígeno y paleoclimatología	18
Variaciones isotópicas en los carbonatos oceánicos y cambios climáticos	18
Estratigrafía isotópica del hielo polar y cambios climáticos	19
Variaciones isotópicas en los carbonatos continentales como indicadores paleoclimáticos	19
BIBLIOGRAFÍA	21
Bibliografía citada	21
Otra bibliografía consultada	21

1. LAS AGUAS NATURALES

El agua juega un papel clave en la mayoría de los procesos geológicos que ocurren en la superficie terrestre, pues representa el principal agente de meteorización; es responsable de la formación del sedimento clástico y químico; es un medio de transporte muy eficaz; las cuencas oceánicas son los ambientes de deposición y diagénesis más importantes, y el repositorio químico global de muchas sustancias. Por estas razones, entender el comportamiento de las aguas naturales es un aspecto esencial de la geoquímica.

Considerando que las aguas naturales son soluciones acuosas cuyo comportamiento está ampliamente gobernado por las especies que contienen en solución; en esta unidad temática se introducirán los conceptos básicos de la química de las soluciones acuosas, con un enfoque a las soluciones electrolíticas. En específico, se analizará el efecto que tienen la solvatación de los electrolitos, y las interacciones entre los iones en solución, en la capacidad reactiva de las especies; y se describirá un método para calcular el coeficiente de actividad de los electrolitos en las aguas naturales más comunes. Además, se usarán las constantes de equilibrio de las reacciones de disociación de ácidos y bases para predecir la concentración de las especies en las aguas naturales.

1.1 Introducción a las soluciones acuosas

Las **soluciones acuosas** son fases homogéneas formadas por la disolución de una o más sustancias (**soluto**) en agua líquida (**solvente**) (Figura 1.1). Cuando el soluto está conformado por partículas cargadas (iones o electrolitos) que facilitan la conducción de electricidad, las soluciones acuosas se denominan **soluciones electrolíticas** (Figura 1.1).

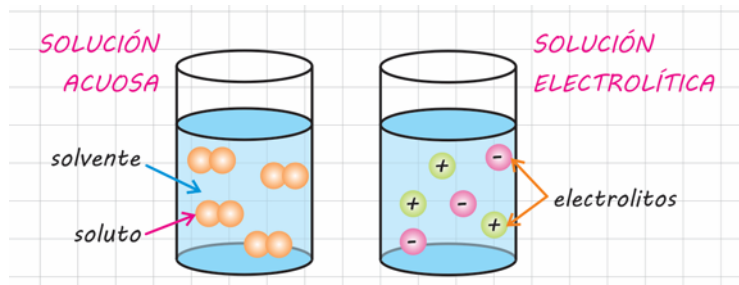


Figura 1.1. Representación esquemática de una solución acuosa y de una solución electrolítica.

Las soluciones acuosas pueden presentar un comportamiento ideal o no ideal, dependiendo de la entidad de las interacciones que ocurren entre sus componentes: en específico, en las **soluciones ideales**, dichas interacciones pueden considerarse nulas o despreciables; mientras que, en las **soluciones no ideales**, ocurren interacciones electrostáticas entre solvente y soluto, y entre soluto y soluto.

La composición de las soluciones acuosas suele reportarse indicando la concentración de cada especie disuelta. La manera más inmediata para expresar dicha concentración es indicando la masa de soluto presente en una unidad de volumen (**mg/l**) o en 1 kg de solución (**mg/kg** o partes por millón, **ppm**). Alternativamente, la concentración del soluto puede expresarse en forma de **molaridad** (número de moles de soluto disueltas en 1 litro de solución, **M**) o como **molalidad** (número de moles de soluto disueltas en 1 kg de solvente, **m**).

Las aguas naturales son soluciones electrolíticas; algunas, como las salmueras, las soluciones hidrotermales o el agua del mar, presentan concentraciones de iones disueltos muy altas; mientras que otras, como el agua de los ríos, los lagos, o el agua subterránea, son mucho más diluidas (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. El agua fluvial y el agua subterránea son ejemplos de soluciones electrolíticas naturales muy diluidas, mientras que el agua del mar contiene una mayor concentración de iones disueltos. Modificado de Gill (2015).

COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS NATURALES (PPM)

IÓN	agua fluvial	agua subterránea	agua marina
HCO_3^-	58.3	327	121
Ca^{2+}	15.0	44	406
Na^+	4.1	60	10,570
Cl^-	7.8	4.4	19,011
Mg^{2+}	4.1	11	1,271
Fe^{2+}		1.3	
SO_4^{2-}	11.2	22	2,664
K^+	2.3	4.1	380
CO_3^{2-}			18
Br^-			66

1.2 Interacciones solvente-solvente, solvente-soluto y soluto-soluto en las aguas naturales

En las moléculas de agua, la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y los átomos de hidrógeno induce una distribución asimétrica de los electrones, que se concentran preferentemente hacia el oxígeno (más electronegativo), determinando la formación de una carga parcial negativa hacia este elemento, y el desarrollo de una carga parcial positiva hacia los átomos de hidrógeno. Esta polaridad genera fuerzas de atracción electrostática entre los átomos de H y O de moléculas adyacentes (puentes de hidrógeno), que confieren al agua líquida la peculiar estructura dinámica que la caracteriza (Figura 1.2).

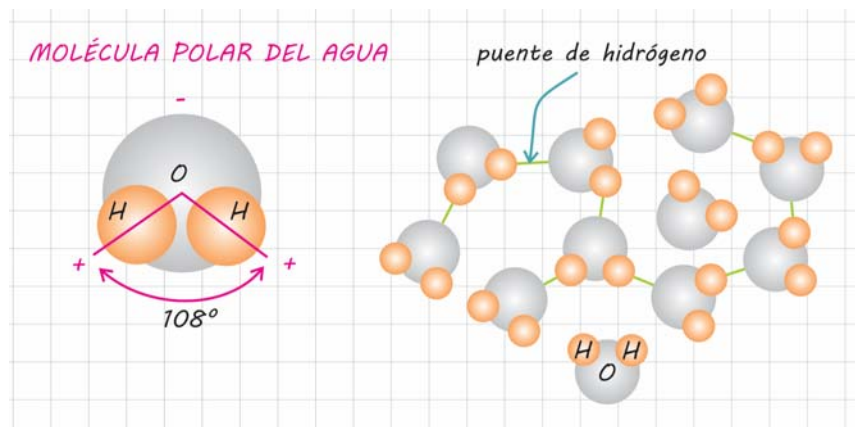


Figura 1.2. H_2O es una molécula polar, en la cual O adquiere una carga parcial negativa, y H una carga parcial positiva. La formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua adyacentes produce una estructura parcial en el agua líquida. Modificado de White (2013).

La naturaleza polar de las moléculas de agua explica la extraordinaria capacidad que tiene esta sustancia para disolver compuestos iónicos, y formar soluciones electrolíticas. De hecho, las

moléculas del agua, atraídas por el campo electrostático de los iones disueltos, se agrupan alrededor de ellos, disponiéndose de una manera que les permite oponerse a su carga (el oxígeno de la molécula de agua tiende a acercarse a los cationes, y el hidrógeno a los aniones); alrededor de cada ión se produce por lo tanto una **capa de solvatación** (Figura 1.3), que aísla el electrolito del campo eléctrico de los iones adyacentes, reduciendo la probabilidad de que éstos reaccionen y se recombinen, y manteniéndolo en solución.

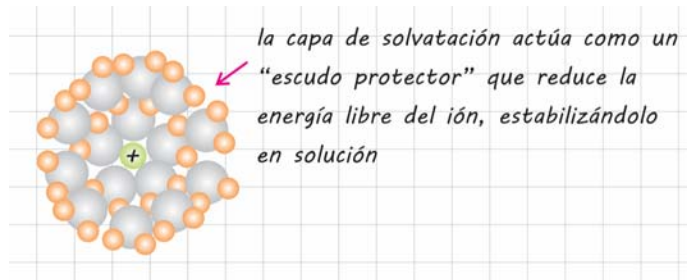


Figura 1.3. Solvatación de un catión en una solución acuosa.

Adicionalmente a las interacciones solvente-solvente y solvente-soluto, la presencia de iones con cargas opuestas en las soluciones electrolíticas puede fomentar las **interacciones soluto-soluto**, por efecto de las cuales los electrolitos con carga positiva tienden a rodearse de una nube de electrolitos con carga negativa, y viceversa.

1.3 Actividad de las especies disueltas en las aguas naturales

Soluciones no ideales y actividad de las especies disueltas

En las soluciones ideales, la cantidad de cada especie disponible para reaccionar corresponde exactamente a su concentración. En cambio, en las soluciones no ideales, las interacciones solvente-soluto y soluto-soluto tienden a involucrar cierta cantidad de cada especie, por lo que la concentración de cada especie disponible para reaccionar suele ser menor respecto a su abundancia en la solución. Por esta razón, cuando se quieran analizar las propiedades químicas de las soluciones no ideales y las reacciones que las involucran, es más correcto expresar la concentración de sus componentes en forma de actividad. La **actividad** es la concentración efectiva de una especie disponible para reaccionar, es decir, la que no está involucrada en las interacciones electrostáticas que caracterizan las soluciones no ideales (Figura 1.4). La actividad de una especie genérica i se expresa como: $a_i = \gamma_i \cdot m_i$, donde m_i es la molalidad del componente i en solución (mol/kg); y γ_i es el **coeficiente de actividad práctico** de la especie i , un parámetro que toma en cuenta los efectos de las interacciones entre i y los otros componentes de la solución, para medir la desviación de la idealidad (valores de γ_i próximos a 1 indican un comportamiento más cercano a la idealidad, mientras que valores cercanos a 0 indican un comportamiento extremadamente alejado de la idealidad).

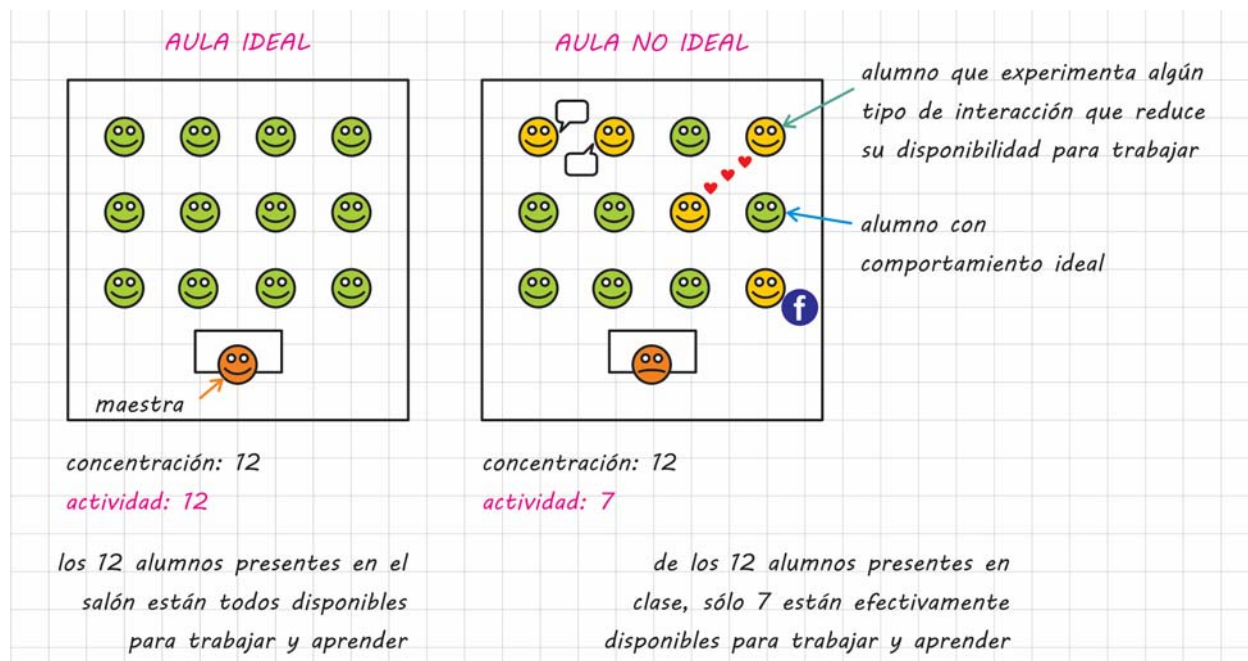


Figura 1.4. Para aclarar la diferencia entre la concentración de una especie en solución y su actividad, se hace una analogía con dos situaciones, una ideal y una no ideal, que podrían presentarse en un salón de clases.

Desviación de la idealidad y coeficiente de actividad práctico de los electrolitos disueltos en las aguas naturales: la ecuación de Debye-Hückel

Las fuerzas de atracción electrostática que se generan entre las moléculas de agua y los iones disueltos, y entre electrolitos de carga opuesta, tienden a deprimir la concentración efectiva de las especies disponible para reaccionar. Esto indica que el comportamiento de las aguas naturales puede presentar notables desviaciones de la idealidad; y que, para predecir de manera precisa los equilibrios que involucran las soluciones acuosas naturales, es importante tomar en cuenta dichas interacciones.

Como se ha comentado previamente, para poder conocer la actividad de las especies disueltas en una solución acuosa no ideal es necesario calcular el **coeficiente de actividad práctico** de los diferentes electrolitos ($a_i = \gamma_i \cdot m_i$). Este parámetro, que permite estimar qué tanto el comportamiento de un soluto se desvía de la idealidad, se determina a partir de propiedades fácilmente medibles de una solución.

Para el cálculo del coeficiente de actividad práctico de las especies disueltas en una solución electrolítica, se toman en cuenta los siguientes supuestos y consideraciones: en los electrolitos, la carga se distribuye de manera homogénea, con una simetría esférica; la capa de solvatación que rodea a los electrolitos reduce las reacciones soluto-soluto, por lo que los iones disueltos se consideran completamente disociados; cada electrolito está rodeado por una atmósfera de iones de carga opuesta, cuya densidad aumenta al aumentar la carga de la especie considerada, y la concentración de iones en la solución; la atracción electrostática entre electrolitos de carga opuesta disminuye al aumentar el cuadrado de la distancia entre las especies, por lo que es más débil en soluciones altamente diluidas (las partículas de soluto son más alejadas una de otra).

A partir de estas consideraciones, se obtiene la **ecuación de Debye-Hückel** para el cálculo del coeficiente de actividad práctico de los electrolitos: $\log \gamma_i = (-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}) / (1 + B \cdot \tilde{a}_i \cdot \sqrt{I})$, donde A y B son parámetros característicos del solvente, calculados en condiciones de presión atmosférica y temperatura variable (Tabla 1.2); z_i es la carga de la especie i; \tilde{a}_i es el radio iónico hidratado de la especie i (Tabla 1.3); e I es la **fuerza iónica** de la solución electrolítica ($I = 0.5 \cdot \sum m_i \cdot z_i^2$), un parámetro que, por ser una función de la concentración y carga iónica total de la solución, ejerce un control importante en las interacciones que pueden experimentar los electrolitos, y en la desviación de la idealidad de una solución (Figura 1.5).

Tabla 1.2. Valores de los parámetros del solvente necesarios para calcular el coeficiente de actividad de los electrolitos disueltos en una solución acuosa, utilizando la ecuación de Debye-Hückel. Modificado de White (2013).

T (°C)	A	B · 10 ⁸ (cm)
0	0.4917	0.3244
25	0.5092	0.3283
75	0.5639	0.3371
100	0.5998	0.3422
125	0.6416	0.3476

Tabla 1.3. Valores del radio iónico hidratado de diferentes cationes, necesarios para calcular el coeficiente de actividad de los electrolitos disueltos en una solución acuosa, utilizando la ecuación de Debye-Hückel. Modificado de White (2013).

IONES	\tilde{A} (cm)
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻	3 · 10 ⁻⁸
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻	4 · 10 ⁻⁸
CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	4.5 · 10 ⁻⁸
Ca ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺	6 · 10 ⁻⁸
Mg ²⁺	8 · 10 ⁻⁸

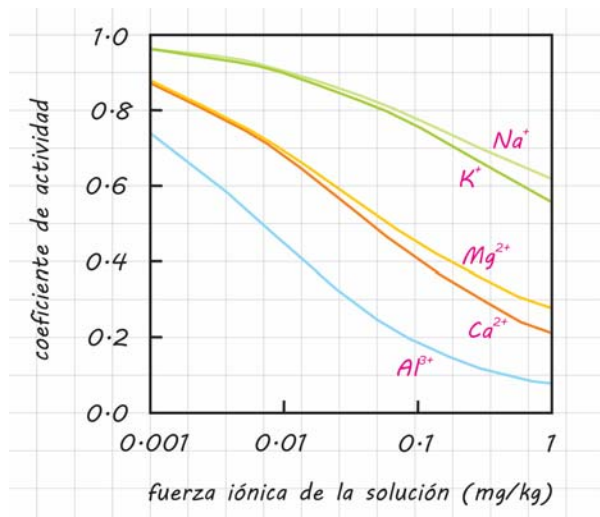


Figura 1.5. Variación de los coeficientes de actividad de algunas especies comunes en las aguas naturales (calculados con la ecuación de Debye-Hückel asumiendo una temperatura de la solución de 25 °C), respecto a la fuerza iónica de la solución. Al incrementar la fuerza iónica, el coeficiente de actividad de cada ión disminuye; y se acentúa la diferencia entre los coeficientes de actividad de especies de igual carga, debido a sus diferentes radios iónicos hidratados. Modificado de Misra (2012).

La ecuación de Debye-Hückel permite calcular con precisión el coeficiente de actividad de especies iónicas disueltas en soluciones naturales muy diluidas, como las aguas subterráneas,

fluviales o meteóricas; y proporciona con buena aproximación el coeficiente de actividad de los electrolitos disueltos en soluciones con fuerzas iónicas de hasta 1 mol/kg, como las aguas marinas. Sin embargo, no puede aplicarse a soluciones muy salinas como las salmueras o las soluciones hidrotermales, debido a que la alta fuerza iónica que las caracteriza (> 1 mol/kg; **Figura 1.6**) produce un comportamiento extremadamente alejado de la idealidad, que invalida algunos de los supuestos a partir de los cuales se ha desarrollado la misma ecuación. En específico, cuando una solución presenta una fuerza iónica muy alta, la mayor cercanía de los electrolitos puede favorecer la asociación de iones en pares o complejos, determinando una ulterior depresión de la actividad de las especies. Por otra parte, una alta concentración de iones disueltos podría llevar a una disminución de la actividad del solvente (las moléculas de agua involucradas en la formación de las capas de solvatación no están disponibles para reaccionar), y esto podría inducir un aumento de la actividad de los iones.

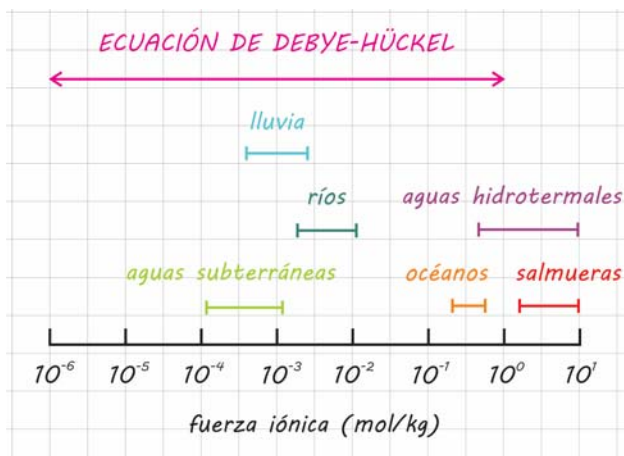


Figura 1.6. Fuerza iónica de las principales soluciones electrolíticas naturales de interés geológico, y aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel. Modificado de White (2013).

1.4 El equilibrio químico

Equilibrio químico y constante de equilibrio

Consideremos dos sustancias A y B que reaccionan químicamente para formar C y D. En el tiempo, A y B se consumen progresivamente, mientras que la cantidad de productos tiende a aumentar. Por lo general, la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (donde a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos) no lleva a la completa conversión de los reactivos en productos, debido a que, conforme se producen C y D, se lleva a cabo la reacción inversa $cC + dD \rightarrow aA + bB$.

Las reacciones directa e inversa se llevan a cabo con una tasa que es proporcional a las actividades de las sustancias reactivas, por lo que v_{dir} (velocidad de la reacción directa) = $k_{dir} \cdot a_A^a \cdot a_B^b$; y v_{inv} (velocidad de la reacción inversa) = $k_{inv} \cdot a_C^c \cdot a_D^d$ (k_{dir} y k_{inv} son constantes de velocidad). Esto implica que la tasa de la reacción directa disminuye progresivamente en el tiempo, mientras que la tasa de la reacción inversa tiende a aumentar. Cuando las dos reacciones se llevan a cabo a la misma tasa, se considera que se ha alcanzado el **equilibrio químico**, es decir, un estado de estabilidad en el cual reactivos y productos coexisten sin que ocurran cambios en sus actividades (**Figura 1.7**).

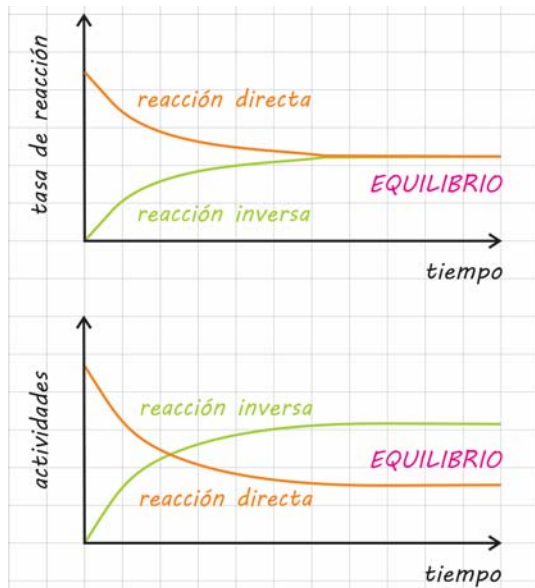


Figura 1.7. Una reacción alcanza el equilibrio cuando la tasa de la reacción directa es igual a la tasa de la reacción inversa. En condiciones de equilibrio, las actividades de reactivos y productos se mantienen constantes.

La condición de equilibrio puede expresarse como $k_{\text{dir}} \cdot a_A^a \cdot a_B^b = k_{\text{inv}} \cdot a_C^c \cdot a_D^d$. Reorganizando la expresión, se obtiene la **ley de acción de masa**: $k_{\text{dir}}/k_{\text{inv}} = a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b = K$, donde K es la **constante de equilibrio** de la reacción.

El valor de la constante de equilibrio proporciona información sobre la tendencia preferente de una reacción en el momento en que se alcanza el equilibrio: en específico, valores grandes de K indican que la reacción directa es la favorita ($a_C^c \cdot a_D^d \gg a_A^a \cdot a_B^b$), mientras que valores más pequeños indican que la reacción inversa es la favorita ($a_C^c \cdot a_D^d \ll a_A^a \cdot a_B^b$).

El principio de Le Chatelier

Cada vez que un sistema en equilibrio sufre una perturbación, éste responde en manera de minimizar sus efectos y restablecer el equilibrio. Por ejemplo, la adición de pequeñas cantidades de A y B al sistema previamente considerado promovería la reacción directa y la producción de C y D ; mientras que una disminución de A y B promovería la reacción inversa. Esta generalización del comportamiento de un sistema en equilibrio, derivada de la ley de acción de masa, se conoce como **principio de Le Chatelier**.

1.5 La disociación del agua pura y la escala del pH

La disociación del agua pura en condiciones de equilibrio puede escribirse como: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$; $K = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) / a(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14}$, donde $a(i)$ es la actividad de cada componente i en solución, y K es la constante de equilibrio de la reacción de disociación del agua pura a $T = 25^\circ\text{C}$ y $P = 1$ bar (el valor tan pequeño de K indica que el agua no presenta una notable tendencia a disociarse).

Considerando que, por convención, $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, y que la disociación de 1 mol de agua pura produce 1 mol de H^+ y 1 mol de OH^- ; se obtiene que: $a(\text{H}^+) \cdot a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14}$, por lo que $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-) = 10^{-7}$, es decir, la actividad de los iones H^+ y OH^- disueltos en agua pura en condiciones de equilibrio corresponde a 10^{-7} mol/kg.

Con base en el equilibrio de la disociación de H_2O , se define una **escala de pH**, donde el pH es el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno en solución: $\text{pH} = -\log(a\text{H}^+)$.

Considerando que $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$, el pH del agua pura a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 1\text{ bar}$ corresponde a: $\text{pH} = -\log(10^{-7}) = 7$, y se considera como **pH neutro**.

La notación del pH se usa para describir el grado de acidez o alcalinidad de una solución acuosa. En específico, cuando la actividad del ión hidrógeno en solución es superior a 10^{-7} mol/kg , el pH es inferior a 7, y la solución se considera **ácida**. En cambio, si la actividad del ión hidrógeno en solución es inferior a 10^{-7} mol/kg , el pH es superior a 7, y la solución se considera **alcalina**.

La escala del pH varía de 0 (actividad del ión hidrógeno = 10^0 mol/kg) a 14 (actividad del ión hidrógeno = 10^{-14} mol/kg); sin embargo, la mayoría de las aguas naturales presentan valores de pH entre 5 y 9 (Figura 1.8).



Figura 1.8. Valores del pH de diferentes tipos de aguas naturales. Modificado de Gill (2015).

1.6 Ácidos y bases

Un **ácido** es una sustancia que, al disolverse en agua, se disocia y libera iones H^+ , reduciendo de esta forma el pH de la solución. En cambio, una **base** es una sustancia que, al disolverse en agua, se disocia y libera iones OH^- , incrementando el pH de la solución (Figura 1.9).

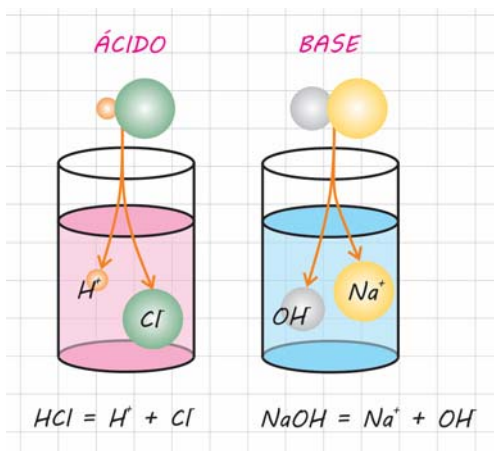


Figura 1.9. Representación esquemática de un ácido y de una base.

La disociación de un ácido genérico HA en condiciones de equilibrio puede escribirse como: $HA = H^+ + A^-$; $K = a(H^+) \cdot a(A^-) / a(HA)$, donde $a(i)$ es la actividad de cada componente i en solución, y K es la constante de equilibrio de la reacción de disociación del ácido HA. De manera similar, la disociación de una base genérica BOH en condiciones de equilibrio se escribe como: $BOH = B^+ + OH^-$; $K = a(B^+) \cdot a(OH^-) / a(BOH)$, donde $a(i)$ es la actividad de cada componente i en solución, y K es la constante de equilibrio de la reacción de disociación de la base BOH.

Los ácidos polipróticos, es decir, los que contienen más de un H en su fórmula, se disocian en pasos, y a cada paso corresponde una constante de equilibrio específica; por ejemplo, la disociación de H_3PO_4 ocurre en tres pasos, que se pueden escribir como: $H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-$ ($K_1 = 10^{-2.1}$); $H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}$ ($K_2 = 10^{-7.2}$); $HPO_4^{2-} = H^+ + PO_4^{3-}$ ($K_3 = 10^{-12.35}$). Análogamente, bases como $Fe(OH)_2$ se disocian en pasos, cada uno con su constante de equilibrio: $Fe(OH)_2 = Fe(OH)^+ + OH^-$ ($K_1 = 10^{-10.6}$); $Fe(OH)^+ = Fe^{2+} + OH^-$ ($K_2 = 10^{-4.5}$).

El valor de la constante de equilibrio proporciona información sobre el grado de disociación del ácido o base considerada: en específico, mayor es el valor de la constante, mayor será la disociación del ácido o de la base en solución.

Algunos ácidos (por ejemplo, HCl y H_2SO_4) y algunas bases (por ejemplo, NaOH) se clasifican como **fuertes**, porque al disolverse en agua se disocian casi por completo, liberando en solución la mayoría de sus iones H^+ y OH^- , respectivamente. Por otra parte, ácidos como H_2CO_3 o H_3PO_4 , y bases como $Fe(OH)_2$, se consideran **débiles**, porque al disolverse en agua se disocian parcialmente, liberando sólo una pequeña cantidad de sus iones H^+ y OH^- (Figura 1.10).

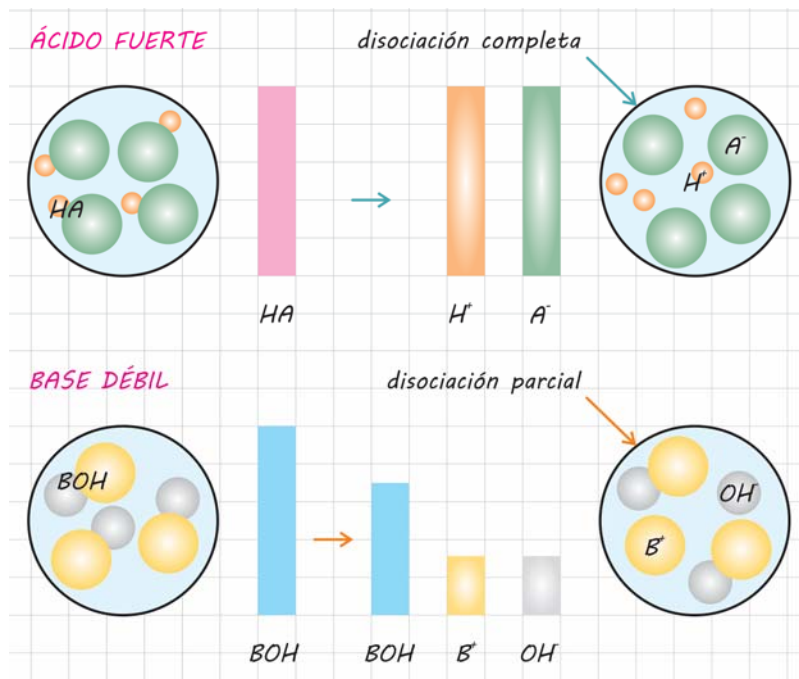


Figura 1.10. Representación esquemática de la disociación de un ácido fuerte y de una base débil en solución.

1.7 El sistema CO_2 - H_2O y el pH de las aguas naturales

El agua en la superficie terrestre contiene inevitablemente cierta cantidad de CO_2 disuelto, debido a su equilibrio con la atmósfera. El CO_2 atmosférico reacciona con el agua formando ácido carbónico: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$; $K_1 = a(H_2CO_3) / a(CO_2) \cdot a(H_2O) = a(H_2CO_3) / a(CO_2) = 10^{-1.47}$. Parte del ácido carbónico se disocia para formar iones hidrógeno y iones bicarbonato: $H_2CO_3 =$

$H^+ + HCO_3^-$; $K_2 = a(H^+) \cdot a(HCO_3^-) / a(H_2CO_3) = 10^{-6.35}$. A su vez, el bicarbonato se disocia parcialmente, liberando un ión hidrógeno adicional y el ión carbonato: $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$; $K_3 = a(H^+) \cdot a(CO_3^{2-}) / a(HCO_3^-) = 10^{-10.33}$.

La importancia del sistema carbonatado reside en el hecho de que, al disociarse y proporcionar iones hidrógeno en solución, o al asociarse y reducir la cantidad de H^+ libres, dicho sistema controla el pH de muchas aguas naturales. Asimismo, la producción de iones hidrógeno libres por efecto de la disociación del ácido carbónico juega un papel fundamental en los procesos de meteorización química.

A partir de las reacciones de formación y disociación en pasos del ácido carbónico, es posible determinar la proporción relativa de las diferentes especies carbonatadas (H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) en las aguas naturales (véase el Bloc de notas 1.1).

Bloc de notas 1.1. Se muestra el procedimiento para obtener la abundancia relativa de las diferentes especies carbonatadas en las aguas naturales, a partir de las reacciones de formación y disociación del ácido carbónico, y de las respectivas constantes de equilibrio.

Distribución de las especies carbonatadas en las aguas naturales

Consideremos las reacciones de formación y disociación de H_2CO_3 :

$$H_2O + CO_2 = H_2CO_3 \quad K_1 = a(H_2CO_3) / a(CO_2)$$

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \quad K_2 = a(H^+) \cdot a(HCO_3^-) / a(H_2CO_3)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \quad K_3 = a(H^+) \cdot a(CO_3^{2-}) / a(HCO_3^-)$$

A partir de las constantes de equilibrio, las actividades de las especies carbonatadas pueden expresarse como:

$$a(H_2CO_3) = K_1 \cdot a(CO_2)$$

$$a(HCO_3^-) = a(H_2CO_3) \cdot K_2 / a(H^+) = K_1 \cdot K_2 \cdot a(CO_2) / a(H^+)$$

$$a(CO_3^{2-}) = a(HCO_3^-) \cdot K_3 / a(H^+) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot a(CO_2) / a(H^+)^2$$

Calculemos la cantidad total de especies carbonatadas en solución:

$$ToT = a(H_2CO_3) + a(HCO_3^-) + a(CO_3^{2-}) =$$

$$= K_1 \cdot a(CO_2) + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot a(CO_2)}{a(H^+)} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot a(CO_2)}{a(H^+)^2} =$$

$$= \frac{K_1 \cdot a(CO_2) \cdot [a(H^+)^2 + K_2 \cdot a(H^+) + K_2 \cdot K_3]}{a(H^+)^2} = ToT$$

$\% H_2CO_3$ en solución = $\frac{a(H_2CO_3)}{ToT} = \frac{K_1 \cdot a(CO_2)}{ToT} = \frac{a(H^+)^2}{a(H^+)^2 + K_2 \cdot a(H^+) + K_2 \cdot K_3}$

$\% HCO_3^-$ en solución = $\frac{a(HCO_3^-)}{ToT} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot a(CO_2) / a(H^+)}{ToT} = \frac{K_2 \cdot a(H^+)}{a(H^+)^2 + K_2 \cdot a(H^+) + K_2 \cdot K_3}$

$\% CO_3^{2-}$ en solución = $\frac{a(CO_3^{2-})}{ToT} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot a(CO_2) / a(H^+)^2}{ToT} = \frac{K_2 \cdot K_3}{a(H^+)^2 + K_2 \cdot a(H^+) + K_2 \cdot K_3}$

la proporción relativa de cada especie carbonatada en las aguas naturales depende del pH de dichas aguas

Al calcular dichas proporciones, se puede observar que la abundancia relativa de una u otra especie varía en función del pH de las aguas naturales. En particular, la especie H_2CO_3 es la más abundante en soluciones ácidas; el ión carbonato (CO_3^{2-}) es dominante en aguas altamente alcalinas; mientras que el ión bicarbonato (HCO_3^-) es el más abundante en el rango más común de pH de las aguas naturales (Figura 1.11).

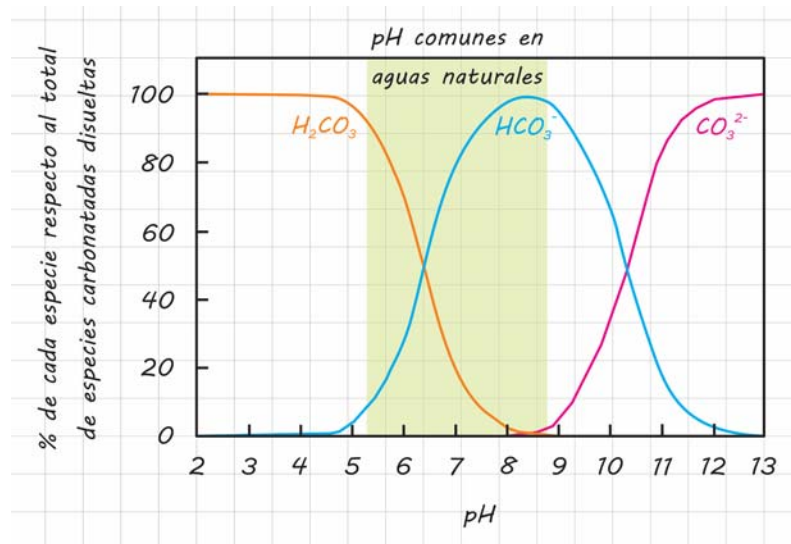


Figura 1.11. Abundancia relativa (% de moles de cada especie respecto a las moles totales de carbonato disuelto) y rangos de estabilidad de las diferentes especies carbonatadas en las aguas naturales, en función del pH. Modificado de Gill (2015).

2. LOS ISÓTOPOS ESTABLES EN EL CICLO HIDROLÓGICO

En esta unidad temática se analizarán las causas y los tipos de fraccionamiento que pueden experimentar los isótopos estables de elementos con bajo número atómico, y se describirá la relación que existe entre el fraccionamiento isotópico y la temperatura. Asimismo, se examinará el comportamiento de los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en el ciclo hidrológico; y se explicará en qué manera los procesos de evaporación y condensación afectan la composición isotópica del agua presente en la atmósfera, la hidrósfera y la criósfera, bajo diferentes condiciones climáticas. Finalmente, se explicará en qué manera la estratigrafía de isótopos de oxígeno ha permitido realizar reconstrucciones paleoclimáticas a partir del análisis de las variaciones isotópicas medidas en diferentes registros.

2.1 Efecto de las diferencias de masa en el comportamiento químico de los isótopos de un elemento

En general se considera que, por presentar la misma configuración electrónica, los isótopos de un elemento tienen un comportamiento químico idéntico, y por lo tanto los procesos químicos y físicos no pueden afectar sus proporciones relativas. Sin embargo, en algunos casos, la diferencia de masa entre los isótopos de un elemento es bastante grande como para generar comportamientos químicos distintos, por lo que algunos procesos que ocurren en equilibrio y procesos cinéticos logran modificar las abundancias relativas de los isótopos ligeros y pesados de un elemento en las fases involucradas.

Los isótopos de elementos con número atómico relativamente pequeño son los que presentan la mayor diferencia de masa entre sí (por ejemplo, ^2H es 99.8% más pesado que ^1H ; y ^{18}O es 12.5% más pesado que ^{16}O), y por lo tanto son los que sufren variaciones más evidentes en sus proporciones relativas en sustancias coexistentes. En cambio, la diferencia de masa entre los isótopos de elementos con número atómico alto (por ejemplo, ^{87}Sr y ^{86}Sr , o ^{207}Pb y ^{206}Pb) es tan pequeña que su efecto en el comportamiento químico de dichos isótopos puede considerarse despreciable.

2.2 Terminología

La composición de isótopos estables de una sustancia se expresa indicando la relación entre el isótopo pesado y el isótopo ligero del elemento considerado (por ejemplo, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ o $^2\text{H}/^1\text{H}$; Tabla 2.1). Por lo general, dichas relaciones se reportan como desviaciones per mil respecto a un estándar, usando la notación δ . Por ejemplo, la composición isotópica de oxígeno de una sustancia se reporta como: $\delta^{18}\text{O}\text{‰}_{\text{sustancia}} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sustancia}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{estándar}})/({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{estándar}})] \cdot 10^3$. Para expresar la composición isotópica de hidrógeno y oxígeno de las aguas naturales, se usa como estándar un agua con composición próxima a la media del agua marina (Standard Mean Ocean Water, SMOW; Tabla 2.1).

Analizando la expresión de la notación δ , se deduce que, cuando $\delta = 0$, la muestra presenta la misma composición isotópica del estándar. En cambio, valores de $\delta < 0$ indican que la muestra está empobrecida en el isótopo pesado respecto al estándar (la muestra se describe como “más negativa” o “más ligera” respecto al estándar); mientras que valores de $\delta > 0$ indican que la muestra está enriquecida en el isótopo pesado respecto al estándar (“más positiva” o “más pesada”).

Tabla 2.1. Sistemas de isótopos estables más usados en las Ciencias de la Tierra (nótese que son isótopos de elementos con bajo número atómico), y estándares de referencia usados para medir sus relaciones isotópicas. Modificado de Gill (2015).

ELEMENTO	RELACIÓN ISOTÓPICA	ESTÁNDAR
hidrógeno	$^2\text{H}/^1\text{H}$	SMOW
litio	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$	NIST 8545
boro	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	NIST 951
carbono	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB
nitrógeno	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N_2 atmosférico
oxígeno	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW, PDB
azufre	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	troilita (FeS)

estándares de laboratorio
fósil de belemnita (CaCO_3)
composición isotópica de oxígeno en agua y carbonatos, respectivamente
meteorito del Cañón del Diablo

2.3 El fraccionamiento isotópico

El **fraccionamiento isotópico** es la repartición de los isótopos de un elemento entre dos sustancias coexistentes, que produce diferentes relaciones isotópicas en dichas sustancias. El fraccionamiento isotópico suele expresarse como **factor de fraccionamiento**: $\alpha = R_1/R_2$, donde R_1 y R_2 son las relaciones isotópicas de las dos sustancias consideradas.

Causas y mecanismos del fraccionamiento isotópico

En una molécula, los átomos experimentan un movimiento vibracional (estiramiento y compresión de los enlaces químicos) cuya entidad es inversamente proporcional a la masa de la molécula. Esto implica que una molécula que contiene isótopos pesados de sus elementos constituyentes (por ejemplo, $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$) vibra menos, y posee una menor energía interna, respecto a la molécula isotópicamente ligera de la misma sustancia (por ejemplo, $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$).

Cuando dos sustancias coexisten en equilibrio, entre ellas puede ocurrir un fraccionamiento isotópico (**fraccionamiento en equilibrio**), es decir, una redistribución de los isótopos de cierto elemento entre las dos sustancias, con la finalidad de minimizar la energía interna del sistema. Consideremos por ejemplo el equilibrio entre H_2O líquida y CO_2 atmosférico (Figura 2.1): en dicho sistema, el isótopo pesado de oxígeno tiende a enriquecerse en el agua líquida, en donde puede formar enlaces más fuertes, asociados con una menor energía de vibración; mientras que el isótopo ligero se concentra preferentemente en la fase gaseosa, donde puede participar en enlaces más débiles. La reacción $0.5 \cdot \text{C}^{16}\text{O}_2 + \text{H}_2^{18}\text{O} = 0.5 \cdot \text{C}^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2^{16}\text{O}$ es una reacción de intercambio isotópico, que involucra la redistribución de los isótopos de oxígeno entre las diferentes moléculas que lo contienen (CO_2 y H_2O), sin que ocurran cambios en la concentración de reactivos y productos (el sistema está en equilibrio químico).

Además del fraccionamiento en equilibrio, que ocurre en respuesta a las diferentes energías de vibración de las moléculas isotópicamente ligeras y pesadas; existe otro tipo de fraccionamiento isotópico, denominado **fraccionamiento cinético**, que se relaciona con las diferentes velocidades de las moléculas isotópicas. De hecho, para que las moléculas de una sustancia presenten una misma energía cinética, las moléculas isotópicamente más ligeras deben tener una mayor velocidad de traslación (movimiento lineal) respecto a las pesadas.

El fraccionamiento cinético se asocia generalmente a reacciones químicas que no han alcanzado el equilibrio o a procesos físicos unidireccionales, como la evaporación. Consideremos por ejemplo el proceso de evaporación del agua (Figura 2.1): al tener una mayor velocidad de traslación, las moléculas isotópicamente ligeras, como $H_2^{16}O$, se salen del líquido más rápidamente respecto a las pesadas, concentrándose preferentemente en el vapor de agua, mientras que la fase líquida se queda enriquecida en moléculas isotópicamente más pesadas, como $H_2^{18}O$.

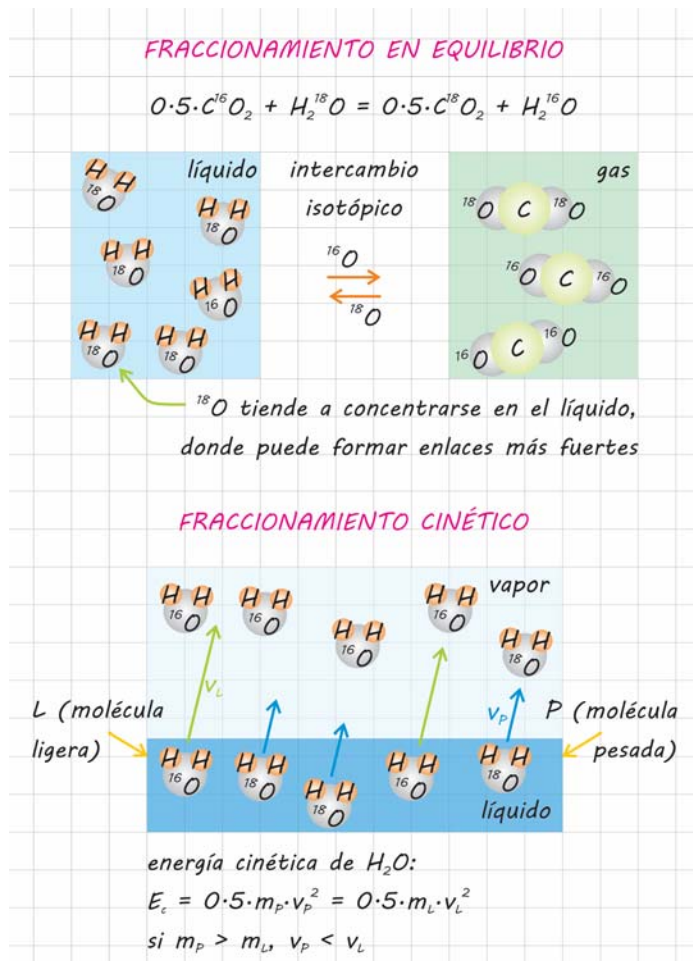


Figura 2.1. Representación esquemática de los tipos de fraccionamiento que pueden sufrir los isótopos de elementos con bajo número atómico en respuesta a sus diferencias de masa. Durante el fraccionamiento en equilibrio, los isótopos de un elemento se distribuyen entre dos sustancias en equilibrio de una manera que les permita minimizar la energía interna del sistema (los isótopos pesados se enriquecen en donde puedan formar los enlaces que les garanticen la mayor estabilidad). En cambio, el fraccionamiento cinético es una redistribución de los isótopos de un elemento entre dos sustancias involucradas en un proceso unidireccional, provocada por las diferentes velocidades de traslación que poseen las moléculas isotópicamente ligeras (v_L) y pesadas (v_P); en el caso de la evaporación del agua, la mayor velocidad de movimiento de las moléculas ligeras hace que éstas se concentren preferentemente en la fase vapor.

Variación del fraccionamiento isotópico con la temperatura

El fraccionamiento isotópico es inversamente proporcional a la temperatura; es decir, al aumentar la temperatura, disminuye la diferencia entre las relaciones isotópicas de dos sustancias coexistentes, y α tiende a 1. Esto porque un aumento de temperatura produce un movimiento muy energético de todas las moléculas isotópicas de un sistema - tanto las pesadas como las ligeras - por lo que el efecto de la masa molecular en la frecuencia de vibración y en la velocidad se vuelve despreciable.

2.4 Isótopos estables de hidrógeno y oxígeno en el ciclo hidrológico

Efecto de la evaporación y de la condensación en la composición isotópica de las diferentes fases del agua involucradas en el ciclo hidrológico

En el ciclo hidrológico, los procesos de evaporación y condensación juegan un papel clave en el fraccionamiento de los isótopos de hidrógeno y oxígeno, y gobiernan la composición isotópica del agua presente en la atmósfera, la hidrósfera y la criósfera.

Debido a su mayor velocidad de traslación, las moléculas isotópicamente ligeras de H_2O se evaporan más fácilmente que las más pesadas. Por esta razón, el vapor de agua presenta una composición isotópica de hidrógeno y oxígeno típicamente más ligera respecto al agua del océano que lo produce por evaporación (Figura 2.2). Cuanto menor sea la temperatura a la cual ocurre la evaporación, mayor será el fraccionamiento isotópico entre los dos reservorios.

Por otra parte, cuando una masa de vapor de agua se condensa, el agua de precipitación se enriquece preferentemente en moléculas pesadas (^2H y ^{18}O pueden formar enlaces más fuertes en la lluvia y/o en la nieve), por lo que el agua de precipitación es siempre más pesada que la nube de vapor que la produce (Figura 2.2). También en este caso, la entidad del fraccionamiento es inversamente proporcional a la temperatura a la cual ocurre el proceso de condensación.

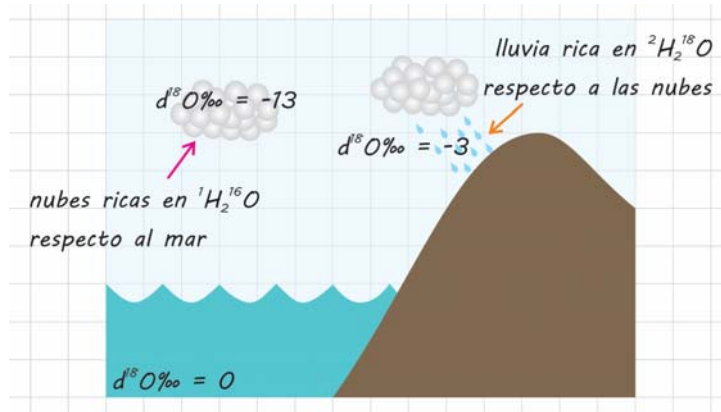


Figura 2.2. Efecto de los procesos de evaporación y condensación en la composición isotópica del vapor de agua presente en la atmósfera, y en el agua de precipitación. Modificado de White (2015).

Es importante remarcar que el vapor de agua que permanece en la atmósfera después de la primera precipitación queda empobrecido en isótopos pesados, y que, conforme se siga condensando, se volverá progresivamente más ligero, como también lo será la precipitación que genere (Figura 2.3). Esto implica que los valores de $\delta^2\text{H}\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ del agua de precipitación se vuelven progresivamente más negativos conforme aumenta la distancia desde el área fuente del vapor.

Estas consideraciones proporcionan una explicación lógica al empobrecimiento isotópico progresivo - y progresivamente más marcado - que se registra en el agua de precipitación tanto a la escala global, desde los trópicos hacia latitudes polares (Figura 2.4); como a la escala local, desde la costa hacia el interior de un continente.

La composición isotópica del agua de precipitación ejerce a su vez un control directo en la composición isotópica de las aguas dulces que alimenta, las cuales incluyen los glaciares, los ríos, los lagos y las aguas subterráneas (Figura 2.5). El drenaje de las aguas superficiales y

subterráneas hacia las cuencas oceánicas cierra el ciclo iniciado con la evaporación en la superficie del mar.

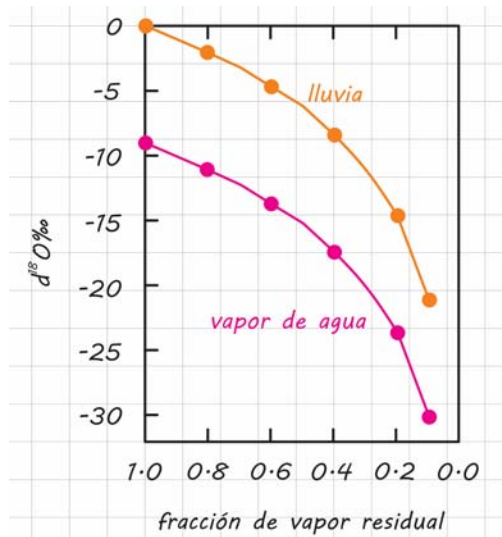


Figura 2.3. Conforme procede la condensación (es decir, conforme disminuye la fracción de vapor residual), el vapor de agua de las nubes se empobrece progresivamente en isótopos pesados de oxígeno. El empobrecimiento en ^{18}O del vapor de agua se refleja en la composición isotópica del agua de precipitación, cuyos valores de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ también disminuyen de manera progresiva, aunque se mantienen siempre más altos respecto a los de su fuente. Modificado de Misra (2012).

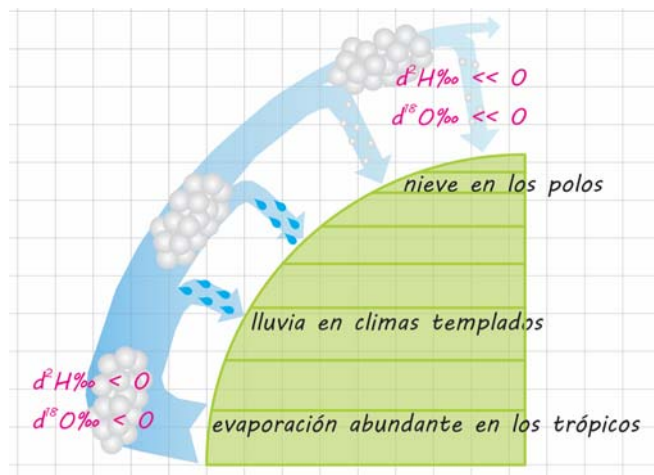


Figura 2.4. Conforme migran hacia regiones más frías ubicadas en latitudes mayores, las masas húmedas de aire tropical se condensan, empobreciéndose en isótopos pesados, y generando agua de precipitación con valores de $\delta^2\text{H}\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ progresivamente más bajos; la continua disminución de temperatura desde los trópicos hacia las latitudes polares hace que el empobrecimiento isotópico del vapor residual y del agua de precipitación se vuelva progresivamente más marcado. Modificado de Gill (2015).

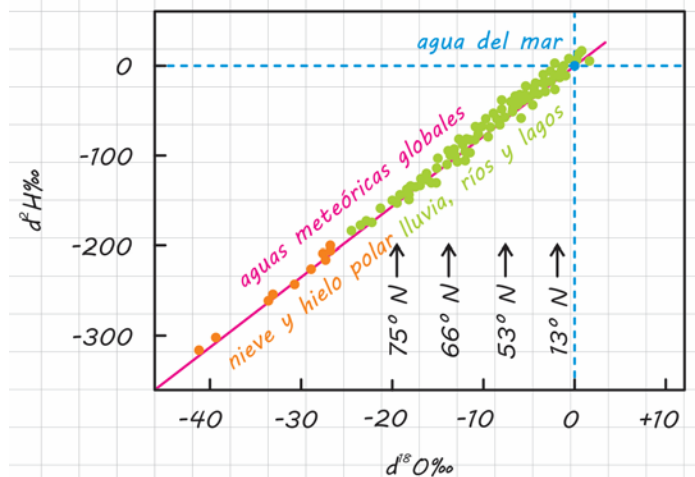


Figura 2.5. Los valores de $\delta^2\text{H}\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ de los principales reservorios de agua dulce en la superficie terrestre (hielo polar, ríos y lagos) disminuyen progresivamente conforme aumenta la latitud, en respuesta al continuo empobrecimiento en ^2H y ^{18}O del agua de precipitación (lluvia/nieve) que los alimenta. Modificado de Gill (2015).

Efecto del clima en la composición isotópica del océano y de las masas de aire

El clima tiene un efecto significativo en la composición isotópica del océano, y de las masas de aire que derivan de su evaporación.

En un período de clima global cálido, la radiación solar más intensa induce la evaporación de una mayor proporción de moléculas pesadas de agua en conjunto con las ligeras, por lo que el océano, empobrecido en isótopos pesados, adquiere valores negativos de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (Figura 2.6). En cambio, el vapor de agua producido por la evaporación del océano adquiere una composición isotópica inicial de oxígeno más pesada (menos negativa) respecto a la que tendría en un período climático más frío (Figura 2.6).

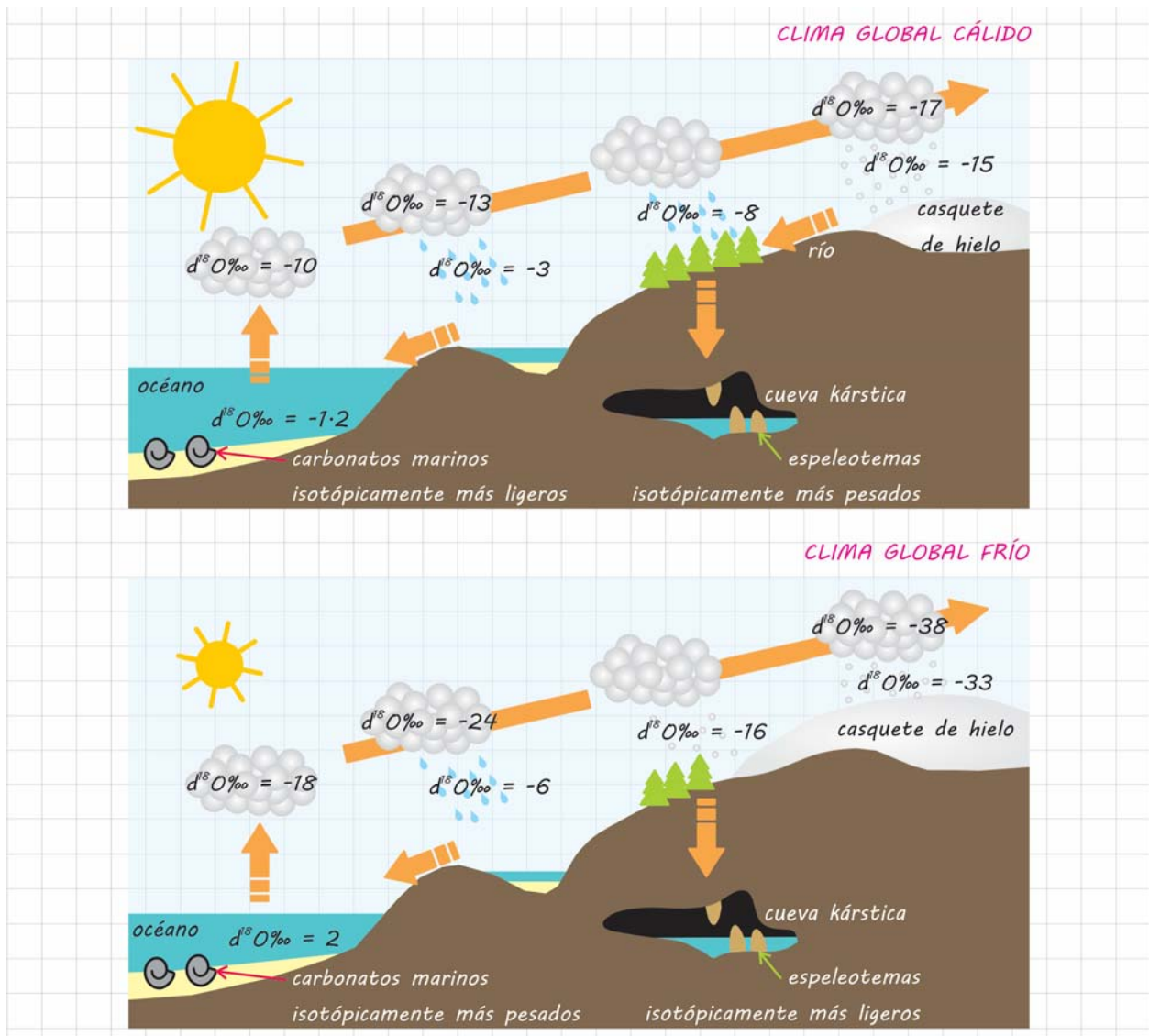


Figura 2.6. Valores típicos del $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ de las diferentes formas del agua (océano, vapor, lluvia, nieve y casquetes polares) a lo largo del ciclo hidrológico, en dos contextos climáticos contrastantes. Las variaciones isotópicas que experimentan el agua del mar y las aguas meteóricas en respuesta a los cambios climáticos producen variaciones isotópicas en los carbonatos marinos (por ejemplo, las partes duras de los organismos marinos) y continentales (por ejemplo, los espeleotemas) que precipitan a partir de ellas. Modificado de Chivelet y Muñoz-García (2015).

Por otra parte, durante un período de clima frío, el bajo grado de evaporación produce un empobrecimiento selectivo y muy marcado en isótopos ligeros acompañado por un sobreenriquecimiento de isótopos pesados en el océano, por el cual dicho reservorio adquiere valores positivos de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (Figura 2.6). En cambio, las masas de aire - y también la lluvia y la nieve que derivan de su condensación - presentan valores de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ muy negativos (Figura 2.6). También hay que tomar en cuenta que, durante un período climático frío, incrementa notablemente el volumen de agua almacenada como hielo en los casquetes polares, los cuales “secuestran” las moléculas ligeras de H_2O , evitando que éstas se movilicen hacia las cuencas oceánicas en el marco del ciclo hidrológico (Figura 2.6).

2.5 Estratigrafía de los isótopos estables de oxígeno y paleoclimatología

La estratigrafía de isótopos estables es una disciplina que realiza reconstrucciones paleoclimáticas a partir del análisis de las variaciones isotópicas que ciertos materiales experimentan en el tiempo geológico.

El uso de los isótopos estables en las reconstrucciones paleoclimáticas se basa en las siguientes premisas: la composición isotópica de una sustancia depende de las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales se formó, pues dichas condiciones gobiernan la entidad del fraccionamiento isotópico; variaciones en la composición isotópica de una sustancia reflejan un cambio en las condiciones fisicoquímicas de formación.

A partir de estas consideraciones, al conocer la composición isotópica de cierta sustancia se pueden inferir las condiciones de formación, e interpretarlas en términos de parámetros paleoclimáticos; y al examinar las variaciones isotópicas de dicha sustancia en un registro estratigráfico, se pueden identificar y caracterizar los cambios climáticos que han ocurrido en el tiempo correspondiente.

De los sistemas isotópicos utilizados en las reconstrucciones paleoclimáticas, los isótopos estables de oxígeno son los que están contribuyendo de manera más significativa y eficaz, principalmente porque el oxígeno es muy abundante en todas las esferas del sistema Tierra (atmósfera, hidrósfera, criósfera, biósfera y litósfera); y es un constituyente mayoritario del agua, los carbonatos y otros compuestos que pueden ser usados como indicadores paleoclimáticos.

Enseguida se analizará la información que proporcionan las variaciones en la composición isotópica de oxígeno de diferentes registros (series estratigráficas de carbonatos marinos, estratigrafía del hielo polar y registro de carbonatos continentales) sobre los cambios climáticos que han ocurrido en el pasado geológico.

Variaciones isotópicas en los carbonatos oceánicos y cambios climáticos

La composición isotópica del carbonato de calcio que conforma el caparazón o la concha de muchos organismos marinos depende estrictamente de la composición isotópica del agua oceánica a partir de la cual precipita (Figura 2.6). Lógicamente, cuanto mayor sea la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua del mar, mayor será el valor de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ del carbonato (^{18}O tiende a concentrarse en la fase sólida); y cuanto más ligera sea la composición isotópica del agua del mar, más ligera será la composición isotópica del carbonato (pero siempre más pesada que la solución de la cual precipita).

Considerando que la composición isotópica del agua del mar experimenta variaciones en relación con la ocurrencia de cambios climáticos, dichas variaciones deberían verse reflejadas en la composición isotópica de los carbonatos oceánicos (Figura 2.6).

Con base en estas premisas, se han realizado reconstrucciones paleoclimáticas a partir del análisis isotópico de registros estratigráficos obtenidos de sondeos del piso oceánico, y de columnas estratigráficas de sedimentos marinos carbonatados. En dichos registros, valores altos de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ en el sedimento carbonatado se han asociado a períodos de clima frío; mientras que los valores más bajos indican un origen del carbonato a partir de un agua oceánica isotópicamente más ligera, típica de un clima global cálido (Figura 2.7).

Estratigrafía isotópica del hielo polar y cambios climáticos

La progresiva “destilación isotópica” que experimentan las masas de aire conforme se mueven hacia latitudes mayores, y las bajas temperaturas que caracterizan las regiones polares, hacen que la nieve que se acumula en los polos tenga valores de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ típicamente muy negativos. Sin embargo, dichos valores pueden variar en el tiempo, en respuesta a cambios climáticos (Figura 2.6). En específico, un clima global cálido produciría valores de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ más altos (menos negativos) en el hielo polar (es decir, en la nieve que precipitaría de masas de aire isotópicamente más pesadas); mientras que un clima global frío produciría valores de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ más negativos (la nieve precipitaría de masas de aire isotópicamente más ligeras).

La estratigrafía isotópica del hielo polar ha proporcionado una información paleoclimática extraordinaria: de hecho, el hielo acumulado en la Antártida y en Groenlandia ha permitido realizar sondeos de más de 3,000 metros de espesor, representativos de un lapso temporal que abarca los últimos 125,000 años en Groenlandia y los últimos 800,000 años en la Antártida; y ha permitido identificar los cambios climáticos que han ocurrido en dichos períodos de tiempo, mediante el análisis de las variaciones isotópicas (Figura 2.7).

Variaciones isotópicas en los carbonatos continentales como indicadores paleoclimáticos

Cuando ocurre un cambio climático, el cambio en la composición isotópica que experimenta el agua de precipitación se refleja de manera directa en la composición isotópica de las aguas superficiales y subterráneas que ésta alimenta; y consecuentemente en la composición isotópica de los carbonatos que precipitan a partir de dichas aguas. Por esta razón, los carbonatos que se generan en sistemas lacustres, fluviales o kársticos representan una importante fuente de información paleoclimática.

Debido al tamaño relativamente pequeño de estos sistemas, la composición isotópica de los carbonatos continentales puede ser sensible a factores climáticos locales, como eventos meteorológicos o rigores estacionales. En este sentido, la estratigrafía isotópica de los carbonatos continentales puede ser más difícil de interpretar, o tener un rango de validez más limitado, respecto al registro de los carbonatos marinos.

Un caso particular son los espeleotemas, es decir, los carbonatos que precipitan en sistemas kársticos en forma de estalactitas y estalagmitas (Figura 2.6). Los espeleotemas se forman a menudo en cuevas aisladas, que no son afectadas por los cambios térmicos que se producen en el exterior a escalas temporales cortas; y que pero permiten registrar los cambios que se producen a escalas temporales mayores. En estos casos, la composición isotópica del espeleotema puede considerarse representativa de la composición isotópica del agua meteórica

de la que deriva, y por ende sus variaciones reflejan los cambios que ocurren en el agua de precipitación en respuesta a variaciones climáticas significativas (Figura 2.6).

Con base en estas premisas, valores más altos de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ en los espeleotemas reflejarían valores menos negativos de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ del agua de precipitación, indicadores de un clima global cálido; mientras que valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ en los espeleotemas reflejarían un agua de precipitación isotópicamente más ligera, típica de un clima global frío (Figura 2.7).

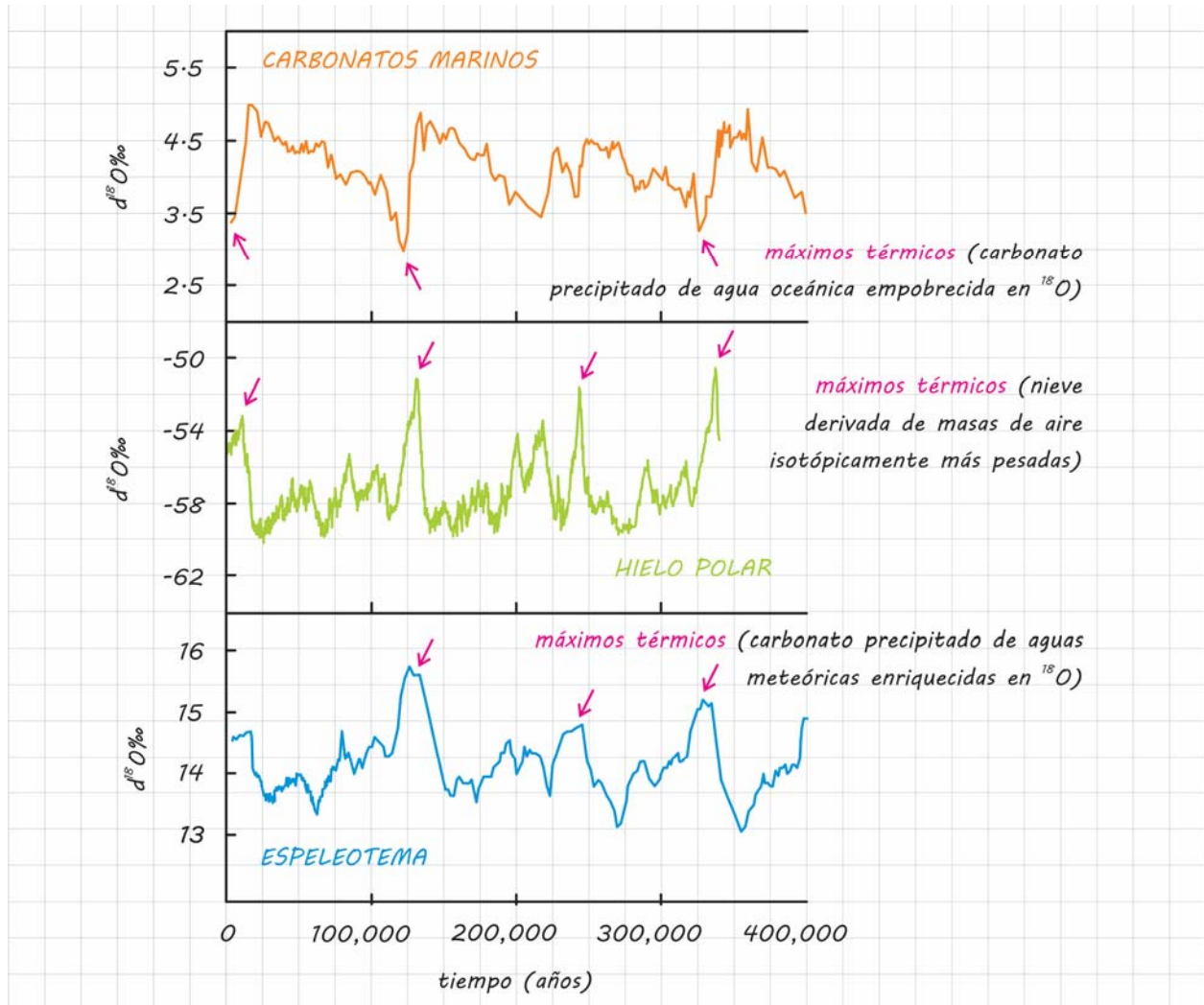


Figura 2.7. Variación de la composición isotópica de oxígeno medida en tres distintos registros estratigráficos que abarcan los últimos 400,000 años: caparazones de foraminíferos bentónicos extraídos mediante un sondeo realizado en el Pacífico ecuatorial (Mix et al., 1995); hielo de la Antártida extraído mediante un sondeo de ~3,000 metros (Kawamura et al., 2007); espeleotema colectado en una cueva de los Estados Unidos (testigo de roca de algunos decímetros de longitud) (Landwehr et al., 2011). En cada registro, las variaciones isotópicas permiten establecer patrones de cambios climáticos en épocas pasadas.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía citada

- Chivelet y Muñoz-García, 2015. Estratigrafía de isótopos de oxígeno y la reconstrucción de los cambios climáticos del pasado. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra* 23, 160-170.
- Gill, 2015. *Chemical fundamentals of geology and environmental geoscience* (3rd edition). Wiley-Blackwell.
- Kawamura et al., 2007. Northern hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years. *Nature* 448, 912-916.
- Landwehr et al., 2011. The chronology for the $\delta^{18}\text{O}$ record from Devils Hole, Nevada, extended into the mid-Holocene. United States Geological Survey Open-File Report 2011-1082.
- Misra, 2012. *Introduction to geochemistry: principles and applications*. Wiley-Blackwell.
- Mix et al., 1995. Benthic foraminiferal stable isotope stratigraphy of Site 846: 0-1.8 Ma. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 138, 839-854.
- White, 2013. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell.
- White, 2015. *Isotope geochemistry*. Wiley-Blackwell.

Otra bibliografía consultada

- Albarède, 2009. *Geochemistry. An introduction* (2nd edition). Cambridge University Press.
- Allègre, 2008. *Isotope geology*. Cambridge University Press.