

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ISOTOPICO DEL SISTEMA $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} (25° C), ABIERTO, EN CONDICIONES DE SATURACION DE $\text{CO}_{2(\text{gas})}$

C. Jiménez *, E. Caballero *, F. J. Huertas *

RESUMEN

En este trabajo se estudia la evolución del fraccionamiento isotópico del sistema $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} a 25° C, en sistema abierto, mediante el seguimiento del factor $\Delta_{\text{g-DIC}}$ entre las distintas especies carbonatadas en solución, $\text{CO}_{2(\text{g})}$ en solución y carbono total en solución (DIC), en función del tiempo. Una solución de NaHCO_3 (0,5 M, 600 mL) se ha saturado en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ por adición de HCl siguiendo dos procedimientos que permiten distinta interacción del sistema con el exterior. Se ha seguido el comportamiento químico e isotópico del sistema una vez acabado el proceso de acidificación, para evaluar el tiempo que tarda la solución en alcanzar equilibrio isotópico. Se observa que si la solución se desgasifica lentamente, el pH no se estabiliza y se producen fuertes variaciones en el factor Δ . Sin embargo, si la desgasificación es brusca y no se facilita por otros medios (agitación), se consigue mayor estabilidad en el valor del pH y el factor Δ se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo. El equilibrio isotópico se alcanza a los 75 minutos. Los valores de $\Delta^{13}\text{C}_{\text{g-DIC}}$ oscilan entre $-9,0 \pm 0,1$ y $-10,8 \pm 0,2$ y $\Delta^{18}\text{O}_{\text{g-DIC}}$ entre $2,0 \pm 0,2$ y $3,33 \pm 0,17$, dependiendo del procedimiento empleado.

Palabras clave: *Fraccionamiento isotópico, equilibrio isotópico, cinética, especies carbonatadas.*

ABSTRACT

The evolution of the isotopic fractionation of the system $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} at 25° C and in open system conditions, has been monitored following $\Delta_{\text{g-DIC}}$ factor between $\text{CO}_{2(\text{g})}$ in solution and total carbon in solution (DIC), as a function of time. Saturation in $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ has been reached by addition of HCl to a NaHCO_3 (0.5 M, 600 mL) solution, according to two procedures which allowed the system to interact differently with the open atmosphere. Chemical and isotopic behaviour of the system has been followed to establish the isotopic equilibrium. The pH value does not stabilize and strong oscillations in the Δ factor are provoked by acidifying the solution and stirring it continuously. One can reach a lesser pH value variation and also lesser oscillations in the Δ factor by a rapid acidifying with no stirring after this process. Isotopic equilibrium within the system is attained after 75 minutes. Values for $\Delta^{13}\text{C}$ varied between -9.0 ± 0.1 and -10.8 ± 0.2 and for $\Delta^{18}\text{O}$ between 2.0 ± 0.2 and 3.33 ± 0.17 , for the first and second procedures respectively.

Key words: *Isotopic fractionation, isotopic equilibrium, kinetics, carbonated species.*

Introducción

El estudio de las condiciones de precipitación de carbonatos en equilibrio, tanto químico como isotópico es fuente de continuo interés para poder verificar, entre otras cosas, una de las hipótesis en la que se basan las ecuaciones geotermométricas

fundamentadas en la composición isotópica de los mismos (p.e.: Urey, 1947; McCrea, 1950; Bottin-ga, 1969; O'Neil, 1986). Esta hipótesis considera que la precipitación se realiza en equilibrio con el agua que transporta los iones en solución y, por tanto, identifica equilibrio químico e isotópico. En un sistema en equilibrio isotópico, el factor de

* Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Estación Experimental del Zaidín (CSIC). Prof. Albareda, 1, Granada.

fraccionamiento se considera proporcional a la constante de equilibrio químico (Urey, 1947; McCrea, 1950; Bottinga, 1969; O'Neil, 1986). Así, para poder establecer el momento en el que el sistema se equilibra isotópicamente, es necesario tener bien definida la variable «factor de fraccionamiento». Fijando de manera unívoca todos los parámetros de los que depende, se puede realizar un seguimiento de esta variable en función del tiempo. El principal parámetro es la temperatura (Urey, 1947), aunque también caben destacar la presión (Garlick *et al.*, 1971; Clayton *et al.*, 1975), la composición química (O'Neil, 1986; Taylor y O'Neil, 1977; Staton y Rafter, 1966; Sakai, 1968; Caballero, 1989), la estructura cristalina y morfología (Romanek *et al.*, 1992; Rubinson y Clayton, 1969). El control de la fase polimórfica del precipitado resultante es uno de los parámetros más difíciles de fijar (Romanek *et al.*, 1992). Para ello, es necesario conocer el sistema $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , su comportamiento a nivel macroscópico y a nivel molecular.

La complejidad del sistema $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} se debe, por una parte, a la coexistencia de distintas fases (gaseosa, en solución y sólida, como carbonato precipitado, en presencia de iones Ca^{2+}) y por otra, a la posibilidad de que las especies carbonatadas se encuentren en cada una de estas tres fases.

La concentración relativa de las especies carbonatadas en solución presenta una distribución en función del pH, que ocasiona la existencia de una especie mayoritaria dentro de un determinado intervalo de pH, específico para cada una de ellas. Esto permite enriquecer relativamente la solución en una especie determinada, mediante el control del pH. Así, cualquier perturbación del sistema (acidificación o basificación del medio, aumento de concentración de una determinada especie producido por factores externos como burbujeo de CO_2 , etc.) provocará desequilibrio macroscópico y molecular. Desde el punto de vista macroscópico se producirá un desequilibrio químico, con la consecuente reorganización de las distintas especies carbonatadas. Al mismo tiempo, desde el punto de vista molecular, se produce desequilibrio isotópico causado por la diferente velocidad de reacción y difusión de los isótopos ligeros y pesados, debido tanto a la reorganización de especies químicas, como a la pérdida de algunas de esas especies por desgasificación, precipitación o evaporación. El estudio de ambos desequilibrios informa de las diferentes velocidades, macroscópica y molecular, con las que el sistema vuelve a alcanzar el equilibrio tras reaccionar ante una perturbación determinada.

En este trabajo se estudia el desequilibrio isotópico producido por la desgasificación del sistema como consecuencia de una sobresaturación de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ en solución. Durante el proceso de acidificación se producen burbujas de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ que ascienden a la interfase solución-exterior, originando un flujo de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ hacia la atmósfera exterior y, por tanto, fraccionamiento isotópico (Wendt, 1968) del sistema, como consecuencia de la diferente velocidad de reacción y difusión de los isótopos ligeros y pesados (Usdowski y Hoefs, 1990). Este problema se ha estudiado siguiendo dos procedimientos que permiten distinta interacción de la solución con el exterior. El control de la sobresaturación de la solución en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ impide la precipitación espontánea de carbonatos, que haría imposible el control de la fase polimórfica del precipitado resultante (Reddy y Nancollas, 1971).

Material y métodos

El sistema de partida fue una solución de NaHCO_3 0,5 M (600 mL), con un valor de pH inicial de 8,25 aproximadamente. Esta solución, en contacto con la atmósfera, se dejó en reposo durante 24 horas para que alcanzara equilibrio isotópico a 25° C (Breninkmeijer *et al.*, 1983). El sistema se sobresaturó en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ mediante la adición de HCl (~7 M) hasta obtener un valor de pH en torno a 7,2. Durante el proceso de acidificación la solución se homogeneizó mediante agitación magnética. Las experiencias se realizaron a 25° C en sistema abierto, a presión atmosférica.

La saturación de la solución en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ se ha conseguido mediante dos metodologías distintas, Proc 1 y Proc 2, que permiten distinta interacción con el exterior. La metodología que se siguió en el primer procedimiento (Proc 1) fue la siguiente: se realizaron adiciones de 20 μL de HCl (~7 M) cada 20 segundos durante 1 hora. La solución de NaHCO_3 (600 mL) se agitó continuamente tanto durante todo el proceso de acidificación como, una vez acabado éste, hasta finalizar el tiempo de experimentación (4 h.). Una vez acabado el proceso de acidificación se midió el pH de la solución (~7,2). Se continuó la agitación de la solución y se fueron tomando alícuotas de la misma a distintos tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 188 y 218 minutos.

La saturación de la solución en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ conseguida mediante el segundo procedimiento (Proc 2), se llevó a cabo de la siguiente manera: Se añadió HCl (~7 M) mediante la adición continua de gotas de 20 μL durante 5 minutos a la solución de NaHCO_3 (600 mL). La solución se agitó sólo durante el proceso de acidificación. Una vez finalizado este proceso, se detuvo la agitación y se midió el valor de pH (~7,2), dejando la solución en reposo. Se tomaron alícuotas de la misma a distintos tiempos: 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 y 240 minutos. Mediante el primer procedimiento se favoreció el escape continuo de burbujas de gas, mientras que el segundo favoreció un escape brusco inicial, siendo menor la desgasificación a lo largo del proceso.

En las experiencias realizadas es necesario distinguir entre dos tiempos: «tiempo inicial» y «tiempo 0». «Tiempo inicial» corresponde al momento antes de iniciar el proceso de desgasificación, mientras que «tiempo 0» indica el momento final de este proceso, a partir del cual comienza a estudiarse el comportamiento químico e isotópico del sistema. La diferencia entre ambos tiempos varía según el procedimiento de acidificación empleado, siendo de 60 minutos para Proc 1, y 5 minutos para Proc 2.

Periódicamente se midió el pH de las soluciones saturadas y se recogió una alícuota de las mismas, en la que se analizaron isotópicamente el $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ disuelto en la solución y el total de especies carbonatadas (DIC) en solución.

El análisis isotópico del $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ en solución, se llevó a cabo mediante extracción directa del gas, por congelación de la solución en la que se encuentra y posterior extracción del gas en una línea de vacío. Para extraer el DIC de la solución, se procedió a un ataque de la misma con H_3PO_4 al 100 %, previamente desgasificado, y se equilibró a 25° C durante 8 horas en un baño termostático. Las técnicas de análisis isotópico se pusieron a punto para el sistema estudiado modificando las utilizadas por McCrea (1950). Las medidas isotópicas se realizaron en un espectrómetro de masas Finnigan MAT 251. Los valores se muestran en unidades Δ (siendo $\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$), expresadas en ‰, frente a PDB como patrón internacional de referencia. El error en Δ es como máximo de $\pm 0,2$ ‰.

El estudio del comportamiento isotópico se llevó a cabo mediante el seguimiento de la evolución del factor Δ entre el $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y DIC ($\Delta_{g-\text{DIC}}$), tanto para carbono como para oxígeno, en función del tiempo. El criterio para establecer el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio, es determinar el momento a partir del cual el factor Δ permanece constante a lo largo del tiempo.

Resultados

En una solución carbonatada en equilibrio, las distintas especies presentes muestran una concentración relativa que es función del pH de la solución (Stumm y Morgan, 1981), según se muestra en la figura 1. Asimismo, estas especies se encuentran en equilibrio isotópico entre ellas y con el CO_2 atmosférico (Brenninkmeijer *et al.*, 1983). La solución inicial tiene un pH igual a 8,25. De acuerdo con la figura 1, la especie mayoritaria es el anión HCO_3^- . Durante el proceso de acidificación, el valor del pH de la solución disminuye, se abandona la zona del HCO_3^- y se entra en una región donde la solución se va saturando en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, que va pasando a la fase gaseosa. Se observa la aparición de burbujas en la solución que ascienden a la interfase solución-exterior, y escapan a la atmósfera. Mientras ocurre el proceso de saturación en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, se produce un fraccionamiento isotópico entre las especies carbonatadas en solución, como consecuencia, por una parte, de la reordenación de dichas especies para lograr el equilibrio químico y, por otra, del escape a la atmósfera de burbujas de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ procedentes de la solución.

La figura 2 muestra la evolución del pH de la solución en función del tiempo, durante el desarrollo experimental, para cada uno de los dos procedimientos seguidos. Se observa que en el proceso de desgasificación lenta (Proc 1), el sistema tiende a recuperar el equilibrio, alcanzando un valor de pH en torno a 8,6. Sin embargo, si la desgasificación se produce de forma rápida, el sistema se aleja de la situación de equilibrio inicial y se sitúa en un estado de metaestabilidad macroscópica, alcanzando un

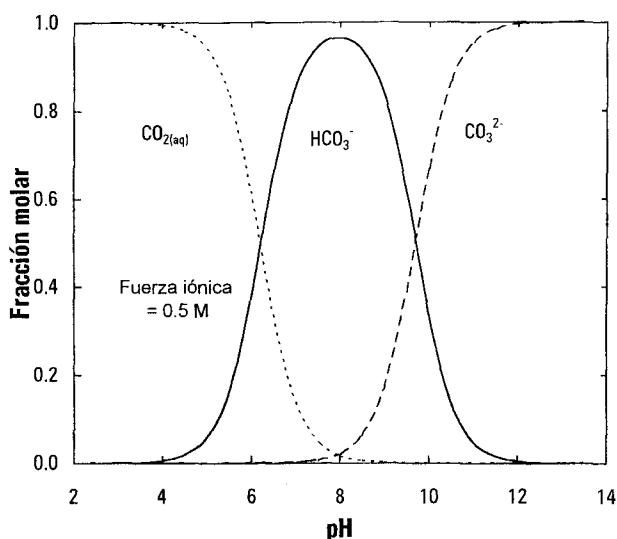


Fig. 1.—Distribución de las especies carbonatadas en solución, en función del pH considerando la fuerza iónica (0,5 M) del sistema estudiado.

valor de pH en torno a 7,6, que conserva durante el tiempo de experimentación.

La determinación de la evolución del fraccionamiento isotópico entre las especies carbonatadas que componen el sistema, se realiza mediante el seguimiento del factor Δ ($\Delta_{g-\text{DIC}}$) en función del tiempo (Szarán y Zuk, 1980). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3 para los dos procedimientos de acidificación seguidos. En el procedimiento 1, la desgasificación continua del sistema hace que el factor Δ entre las especies carbonatadas en solución sufra grandes oscilaciones propias de un sistema en desequilibrio. En el procedimiento 2, donde la desgasificación ha sido brusca inicialmente, sin facilitarla a lo largo del tiempo, estas oscilaciones son menos intensas, sobre todo en el caso del oxígeno. En ambas experiencias, el equilibrio isotópico se alcanza aproximadamente a los 75 minutos. Por otra parte, se observa cómo el gas se empobrece en carbono pesado, mientras que se enriquece en oxígeno pesado. Los valores del factor Δ en el equilibrio se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.—Factores Δ , determinados experimentalmente, entre las distintas especies carbonatadas en solución ($\Delta_{g-\text{DIC}}$), para carbono y oxígeno, según los dos procedimientos de acidificación seguidos

Procedimientos	$\Delta^{13}\text{C}_{g-\text{DIC}}$ (‰)	$\Delta^{18}\text{O}_{g-\text{DIC}}$ (‰)
Proc. 1	$-9,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$
Proc. 2	$-10,8 \pm 0,2$	$3,33 \pm 0,17$

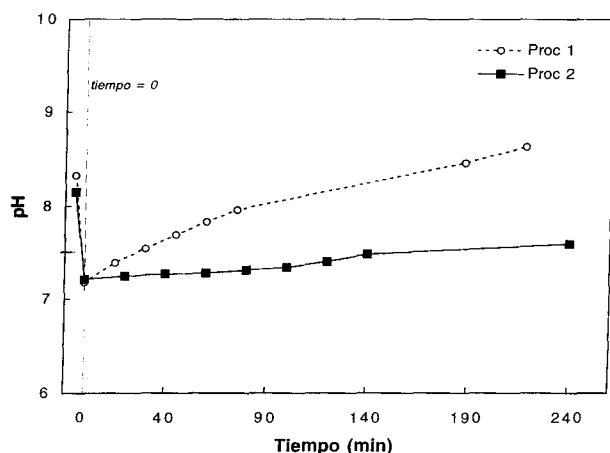


Fig. 2.—Evolución del pH de la solución después de terminado el proceso de acidificación. El tiempo negativo corresponde al pH de la solución equilibrada con CO_2 atmosférico antes de añadir el ácido. Los puntos indicados antes de tiempo igual a 0 corresponden a valores de pH de la solución antes del proceso de acidificación. En este tramo, la escala utilizada es arbitraria.

Discusión

En el sistema $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , el control de la concentración de cada una de las especies en solución se puede realizar ajustando el pH del sistema. Así, se puede simular una situación de saturación en una determinada especie llevando el pH de la solución al valor en el que la concentración relativa de esa especie alcanza el máximo.

El sistema se desequilibra tanto química como isotópicamente cuando se provoca una sobresaturación en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ en solución acidificando una solución de NaHCO_3 . La evolución del pH, dada por la figura 2, informa de la pérdida de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ en la solución en el transcurso del tiempo, una vez que ha finalizado el proceso de acidificación para los dos procedimientos seguidos. El pH de la solución, siguiendo el procedimiento 1, aumenta continuamente a lo largo del tiempo, mientras que mediante el procedimiento 2, la subida no es tan acentuada. Esto indica una desgasificación progresiva de la solución en Proc 1, lo que sitúa al sistema en una situación continua de no-equilibrio. En Proc 2, la menor variación de pH a lo largo del tiempo de experimentación, indica que la pérdida de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ se ha producido durante el proceso de acidificación, siendo después despreciable la desgasificación, una vez acabada la acidificación del sistema. Así, la saturación de la solución en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ mediante una acidificación brusca, sin facilitar interacción posterior solución-exterior (Proc 2), produce en el sistema una situación de metaestabilidad macroscópica, que lo hacen apto, al contrario que en Proc 1, para

poder controlar la fase polimórfica del precipitado que resultaría en presencia de iones Ca^{2+} (Jiménez *et al.*, 1998). Se entiende por metaestabilidad el comportamiento estable de un sistema durante el tiempo de experimentación, no teniendo que ser estable en cualquier otro momento. Si el sistema no es estable durante el tiempo de experimentación, hablamos de inestabilidad o situación de no-equilibrio.

La reorganización, por una parte, entre las especies carbonatadas para recuperar el estado de equilibrio y, por otra, la producción de burbujas de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ que escapan del sistema, provocan un fraccionamiento isotópico entre las especies carbonatadas en solución, debido a la diferente velocidad de reacción y difusión de los isótopos ligeros y pesados (Usdowski y Hoefs, 1990).

Si la desgasificación se realiza de manera lenta y continua (Proc 1), el factor Δ , tanto para el carbono como para el oxígeno presenta grandes fluctuaciones en función del tiempo. La situación de inestabilidad macroscópica en la que se encuentra el sistema se traduce, a nivel molecular, en un fraccionamiento notable entre las distintas especies carbonatadas. Se produce un proceso de desgasificación continua, tendiendo los isótopos ligeros a escapar del sistema. Además, se producen continuos desplazamientos en los equilibrios entre las distintas especies carbonatadas en solución, buscando el equilibrio químico. Esto causa fraccionamiento isotópico en el sistema, debido a la diferente velocidad de reacción de los isótopos ligeros y pesados. Se observa la dispersión típica de un sistema en desequilibrio, hasta que se alcanza equilibrio isotópico para las dos especies a los 75 minutos. Los valores del factor Δ que se obtienen en estas condiciones son coherentes con la literatura (tabla 2). Los autores referidos calculan el factor Δ entre el $\text{CO}_{2(\text{g})}$ y el ion bicarbonato HCO_3^- , mientras que nuestro valor se refiere a $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ frente a DIC. Para hacer las correcciones se ha utilizado la ecuación propuesta por Szaran y Zuk (1980), donde el valor R (cociente entre las fracciones molares de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ y HCO_3^-), varía entre 0,1 y 0,01 dependiendo del pH. El factor Δ obtenido en este trabajo sería 0,5 ‰ más positivo si se expresa entre las especies carbonatadas que refieren los otros autores. En el procedimiento 2, donde la desgasificación es brusca inicialmente, con poco escape de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ posterior, los valores Δ medidos para el carbono y para el oxígeno presentan pequeña dispersión. En este caso el proceso es menos selectivo. Durante el proceso de acidificación se produce la pérdida brusca de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$. Una vez acabado éste, la desgasificación y reorganización de especies químicas es despreciable (traducida en la constancia del pH), por lo que el sistema se encuentra en un estado de metaestabilidad, con lo que disminuye la

Tabla 2.—Comparación de los datos experimentales de factor Δ con los obtenidos por otros autores

Referencias	T (° C)	$\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g-DIC}}(\text{‰})$
Vogel, 1961	22	$-8,13 \pm 0,3$
Wendt, 1968	28	$-8,45 \pm 0,37$
Szaram & ZuK, 1980	25	-7,89
Turner, 1982	25	$-8,27 \pm 0,3$
Halas <i>et al.</i> , 1997	20	-8,2
<hr/>		
Este trabajo (Proc 1)	25	$-8,5 \pm 0,1$
Este trabajo (Proc 2)	25	$-10,3 \pm 0,3$

posibilidad de fraccionamiento isotópico entre las distintas especies carbonatadas. El oxígeno prácticamente no se fracciona, mientras que para el carbono se alcanza equilibrio isotópico a los 75 minutos.

Los valores del factor Δ son más negativos para el segundo procedimiento que los obtenidos con el primer procedimiento (tabla 1), lo que indica que escapan menos isótopos ligeros a la atmósfera. Este hecho combinado con que la pérdida de carbono total en solución a lo largo del tiempo, aunque no nula, es menor en el segundo procedimiento, conduce a la conclusión de que mediante el segundo procedimiento el sistema se comporta como uno más próximo a ser cerrado, mientras que mediante el primero es un típico caso de sistema abierto. Las ventajas de trabajar con sistemas cerrados son, por una parte, la posibilidad de obtener valores del factor Δ más precisos, al no perder especies ligeras por desgasificación, y, por otra, permite hablar del fraccionamiento isotópico del oxígeno, impensable para un sistema abierto debido a la evaporación incontrolada.

Se observa la tendencia esperada de empobrecimiento del gas en carbono pesado (Halas *et al.*, 1997), mientras que la tendencia es la contraria en el caso del oxígeno. Este hecho se debe a la confluencia de dos procesos: reacción y difusión. Cada uno de ellos produce efectos contrarios de empobrecimiento y enriquecimiento del $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ disuelto (Usdowski y Hoefs, 1990). El balance neto para cada elemento dependerá de que predomine un proceso u otro.

Cabe destacar el comportamiento del oxígeno. Por tratarse en ambos casos de sistema abierto se producen pérdidas por evaporación, que dan lugar a un fraccionamiento no controlado de este elemento. Por lo tanto no es posible hablar del fraccionamiento isotópico del oxígeno en términos absolutos. Sin embargo, es importante señalar que el factor Δ para este elemento entre el $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ disuelto y el resto de especies carbonatadas en solución oscila fuertemente debido al escape de burbujas de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y a la evaporación, pero que se estabiliza prácticamente al mismo tiempo que en el caso del carbono para las mismas especies carbonatadas. Considerando el sis-

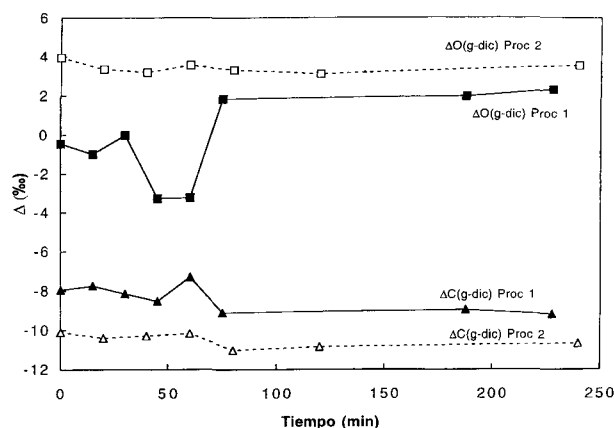


Fig. 3.—Evolución del factor Δ para el carbono y el oxígeno, entre $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ disuelto y el total de especies carbonatadas en solución ($\Delta_{\text{g-DIC}} = \delta_{\text{gas}} - \delta_{\text{DIC}}$).

tema total formado por la solución-atmósfera exterior y el subsistema formado por las especies carbonatadas en solución, la observación anterior parece indicar que está íntimamente ligado el hecho de alcanzar equilibrio isotópico para el oxígeno en el sistema total (considerando evaporación y desgasificación) y en el subsistema anteriormente definido. Por tanto, cuando se alcanza para uno de ellos, se extiende al otro (Usdowski y Hoefs, 1993).

El estudio del comportamiento de una solución carbonatada, en procesos donde se ha producido una saturación en CO_2 y posterior desgasificación, es importante, entre otros, por su posible aplicación como solución precipitante de carbonatos. Numerosos autores han abordado el intento de establecer el valor del fraccionamiento isotópico entre las distintas especies carbonatadas que componen el sistema donde precipita el carbonato, sin embargo los valores aún no son concluyentes (i.e.: Vogel, 1970; Mook *et al.*, 1974; Turner, 1982; Romanek, 1992). Posibles causas pueden ser: que la solución de partida no está en condiciones de equilibrio isotópico, que no se hayan fijado de manera unívoca todas las variables de las que depende el factor de fraccionamiento, en especial la fase polimórfica o que el precipitado recogido puede no estar en condiciones de equilibrio isotópico (Romanek *et al.*, 1992). El estudio desarrollado en este trabajo evita los dos primeros problemas. La acidificación de una solución de NaHCO_3 de manera brusca sin facilitar una desgasificación posterior, permite utilizarla como punto de partida para la precipitación de carbonatos mediante la adición adecuada de iones Ca^{2+} . El valor de pH 7,2 impide la precipitación espontánea que haría imposible el control de la fase polimórfica del precipitado (Reddy y Nancollas, 1971). Por otra parte, transcurridos 75

minutos desde la acidificación, esta solución se encuentra en condiciones de equilibrio isotópico. La determinación del estado de equilibrio isotópico de la solución de partida es esencial para no obtener errores fundamentales en la determinación del factor de fraccionamiento entre las especies carbonatadas que componen el sistema donde precipita el carbonato.

Conclusiones

El sistema se desequilibra tanto química como isotópicamente cuando se provoca una sobresaturación en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ en solución acidificando una solución de NaHCO_3 . Si la acidificación y agitación de la misma son continuas (Proc 1) se produce una desgasificación progresiva de la solución, que sitúa al sistema en estado de inestabilidad macroscópica durante el tiempo de experimentación. A nivel molecular, se traduce en un fraccionamiento notable entre las distintas especies carbonatadas. El factor Δ , tanto para el carbono como para el oxígeno presenta grandes fluctuaciones en función del tiempo hasta que se alcanza equilibrio isotópico para las dos especies a los 75 minutos. En Proc 2, la saturación de la solución en $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ mediante una acidificación brusca, sin facilitar interacción posterior solución-exterior, produce en el sistema una situación de metaestabilidad macroscópica. Esto lo hace apto, para poder controlar la fase polimórfica del precipitado que resultaría en presencia de iones Ca^{2+} . En este caso, el proceso es menos selectivo, los valores del factor Δ isotópico medidos para el carbono y para el oxígeno presentan pequeña dispersión. El oxígeno prácticamente no se fracciona, mientras que para el carbono se alcanza equilibrio isotópico a los 75 minutos.

Los valores del factor Δ entre las distintas especies carbonatadas oscilan entre: $\Delta^{13}\text{C} = -9,0 \pm 0,1$ y $-10,8 \pm 0,2$ y $\Delta^{18}\text{O} = 2,0 \pm 0,2$ y $3,33 \pm 0,17$, para el primer y segundo procedimiento respectivamente. Mediante el segundo procedimiento el sistema se comporta como uno más próximo a ser cerrado, mientras que mediante el primero es un típico caso de sistema abierto.

Las condiciones establecidas para la acidificación de la solución de NaHCO_3 hasta un pH 7,2, permiten controlar, por una parte, el equilibrio isotópico en la solución de partida mediante la adición adecuada de iones Ca^{2+} , en procesos de precipitación de carbonatos, ya que se alcanzará a los 75 minutos desde la acidificación. Por otra parte, evita la precipitación espontánea que provocaría mezcla de fases polimórficas. Este estudio permite establecer el estado inicial de esta solución de partida, fijando por tanto, las condiciones químicas e isotópicas iniciales de la precipitación.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la DGICYT (Proyecto PB94 0119). Deseamos hacer constar nuestro agradecimiento al Prof. D. José Linares González por sus acertados comentarios en la revisión de este trabajo.

Referencias

- Bottinga, Y. (1969). Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5: 301-307.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Kraft, P., y Mook, W. G. (1983). Oxygen isotope fractionation between CO_2 and H_2O . *Chem. Geol. (Isotope Geoscience)*, 1: 181-190.
- Caballero, E. (1989). Fraccionamiento isotópico: efecto de la composición química. *Estudios Geol.*, 45: 299-314.
- Clayton, R. N., Goldsmith, J. R., Karel, K. J., Mayera, T., y Newton, R. C. (1975). Limits on the effect of the pressure on isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 1197-1201.
- Garlick, G. D., McGregor, I. y Vogel, D. E. (1971). Oxygen isotope ratios in eclogites from kimberlites. *Science*, 172: 1025-1027.
- Halas, S., Szaran, J., y Niezgoda, H. (1997). Experimental determination of carbon isotope equilibrium fractionation between dissolved carbonate and carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 2691-2695.
- Jiménez, C., Caballero, E., y Huertas, F. J. (1997). Calcite precipitation process simultaneousness between chemical and isotopic equilibrium at 25° C (enviado a Chem. Geol.).
- McCrea, J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Physics*, 18: 849-887.
- Mook, W. G., Bommerson, J. C., y Staverman, W. H. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 22: 169-176.
- O'Neil, J. R. (1986). Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *Stable isotopes in high temperature geological process*, Reviews in Mineralogy, 16: 1-41.
- Reddy, M. M., y Nancollas, G. H. (1971). The crystallization of Calcium Carbonate. I. Isotopic Exchange and kinetics. *J. Colloid Int.*, 36: 166-172.
- Romanek, C., Grossman, E., y Morse, E. (1992). Carbon isotopic fractionation in synthetic calcite, effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 419-430.
- Rubinson, M., y Clayton, R. N. (1969). Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 997-1002.
- Sakai, H. (1968). Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochim. J.*, 2: 29-49.
- Staton, R. L., y Rafter, T. A. (1966). The isotope constitution of sulphur in stratiform lead zinc sulphide ores. *Mineral. Deposita*, 1: 16.
- Stumm, W., y Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 780 págs.
- Szaran, J., y Zuk, W. (1980). Experimental investigation of kinetics and equilibrium of carbon isotopic exchange reaction in the system $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$. *ZFI-Mitteilungen*, 29: 48-56.

- Taylor, B. E., y O'Neil, J. R. (1977). Stable isotope studies of metasomatic and associated metamorphic and igneous rocks. Osgood Mountains, Nevada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63: 1-49.
- Turner, J. V. (1982). Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1183-1191.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- Uzdowski, E., y Hoefs, J. (1990). Kinetic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ effects upon the dissolution and outgassing in the system CO_2 - H_2O . *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 80: 109-118.
- Uzdowski, E., y Hoefs, J. (1993). Oxygen isotopic exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3815-3818.
- Vogel, J. C., Grootes, P. M., y Mook, W. G. (1970). Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.*, 230: 225-238.
- Wendt, I. (1968). Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ - CO_2 in solution and HCO_3^- - CO_2 in solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 4: 64-68.

Recibido el 21 de octubre de 1997.

Aceptado el 23 de julio de 1998.