

Primera parte

*Generalidades
del CO₂ en el océano
y en la atmósfera*

1 PRINCIPIOS GENERALES DEL CICLO DEL CARBONO EN EL OCÉANO

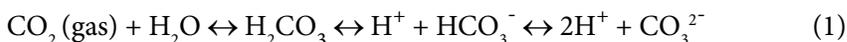
S. Alvarez-Borrego

The main source of carbon throughout earth's history has been in the form of carbon dioxide ejected into the atmosphere by volcanoes. Over time volcanoes have added $\sim 60 \times 10^{15}$ tons of carbon dioxide to the atmosphere and are still adding a further 0.04×10^9 tons year⁻¹. The oceanic plankton has sequestered the vast majority (99.5%) of all of the carbon ever issued into the atmosphere by volcanoes, forming sedimentary rocks and sedimentary organic matter. If no oceans existed to form the sediments, the concentration of carbon dioxide in the atmosphere would be far higher than it is and the average temperature on the earth would be closer to that found on Venus, which does have a high concentration of CO₂ and where it is too hot for water to remain liquid. It is obvious that the processes controlling the disposition of the gas are vital to understanding the climate system of the world.

Roger Revelle (1982)

INTRODUCCIÓN

La atmósfera está formada principalmente por nitrógeno (78%), oxígeno (21%) y argón (~1%). El bióxido de carbono (CO₂) constituye solamente ~0.038% del total (380 ppm ó μatm en unidades de presión parcial). Sin embargo, la solubilidad del CO₂ en el agua de mar es mayor que la del nitrógeno y la del oxígeno. Esto se debe a que el CO₂ disuelto reacciona con el agua formando ácido carbónico y sus productos de disociación, bicarbonato y carbonato:

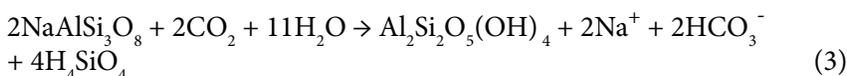


La suma de las concentraciones de todas las especies químicas del bióxido de carbono disuelto se denomina bióxido de carbono inorgánico total (TCO₂ = [CO₂] + [H₂CO₃] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]) (también simbolizado como ΣCO_2 y Ct) y se expresa en milimoles por kilogramo (o por litro) de agua de mar. Debido a la reacción (1), y al rango de pH del agua de mar, el CO₂ como gas disuelto está presente en cantidades muy pequeñas en el agua de mar (~ 0.23 ml l⁻¹), pues no llega al 2% del TCO₂. La especie química más abundante es el bicarbonato, que es la que se consume por fotosíntesis. La solubilidad de los gases generalmente disminuye con el aumento de temperatura y salinidad, y aumenta con el aumento de presión (profundidad) (como en la soda en el interior de una botella cerrada). Con el consumo de CO₂ por fotosíntesis o por fuga hacia la atmósfera, la reacción (1) se mueve hacia la izquierda y la concentración de H⁺ disminuye, por lo que el pH aumenta; mientras que cuando se aumenta el CO₂, por respiración o por aporte externo, la reacción (1) se mueve hacia la derecha, la concentración de H⁺ aumenta y el pH disminuye (Libes 1992).

El agua de mar en equilibrio con el CO₂ atmosférico es ligeramente alcalina, con un pH de 8.1 a 8.3. El pH puede aumentar en las aguas superficiales mediante el consumo de CO₂ por fotosíntesis, pero normalmente no excede 8.4 con excepción de ciertas condiciones en pozas de entre-mareas, lagunas costeras o estuarios. Por debajo de la zona eufótica, o zona iluminada, el CO₂ aumenta por respiración; por debajo de algunos cientos de metros de profundidad también aumenta por disolución de exoesqueletos de carbonato de calcio (CaCO₃). A medida que el TCO₂ aumenta el pH disminuye típicamente a valores de 7.6–7.8, aunque puede alcanzar valores de 7.5 o menos en aguas de baja salinidad o en condiciones anaeróbicas, donde las bacterias usan el oxígeno de los sulfatos para respirar y producen ácido sulfhídrico.

En lugares donde los sulfatos se han consumido, la respiración bacteriana puede utilizar el oxígeno del CO_2 y producir hidrocarburos como el metano (CH_4). Bajo estas condiciones el pH se puede elevar a valores tan altos como 12 (Broecker y Peng 1982).

El agua de lluvia contiene gases disueltos, entre ellos CO_2 , por lo que es ligeramente ácida (pH \sim 5.7). Cuando la lluvia cae en tierra, la acidez se neutraliza por reacciones con los minerales de suelos y rocas, como por ejemplo:



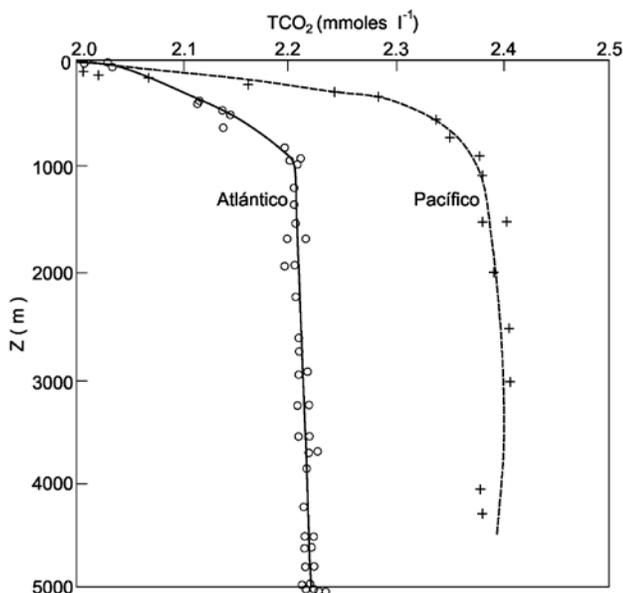
Esto aumenta grandemente las concentraciones de Ca^{2+} y HCO_3^- en las aguas de los ríos, con respecto al agua de lluvia. A lo largo de eras geológicas el pH del agua de mar ha estado determinado por el intemperismo de rocas ígneas (similar a la reacción 3), lo cual fue anterior a la formación de rocas sedimentarias; mientras que en la escala de menos de unos miles de años el sistema del CO_2 controla los cambios de pH del agua de mar (Pytkowicz 1972). Las reacciones entre los minerales de silicatos y el agua de mar han determinado que los valores de pH estén cercanos a 8, y el sistema del CO_2 controla los cambios finos entre \sim 7.6 y \sim 8.2 (Sillen 1961).

Los océanos tienen una circulación profunda termohalina. A grandes rasgos, el agua se calienta en las regiones ecuatoriales, luego se mueve hacia los polos en las grandes corrientes occidentales de cada cuenca oceánica, transfiriendo calor hacia la atmósfera. En las regiones sub-árticas el enfriamiento y la formación de hielo causan que el agua se haga más densa. Esta agua se hunde para formar el agua profunda. Su hundimiento es el inicio de una larga jornada. Parte de esta agua profunda viaja hacia el sur en el Atlántico, se mueve hacia el Pacífico y el Índico vía las aguas circumpolares del Antártico y luego se mueve lentamente hacia el norte en un viaje que puede tomar por el orden de mil años. A profundidad, la respiración degrada la materia orgánica y los exoesqueletos de CaCO_3 se disuelven, la distribución horizontal del TCO_2 muestra un aumento de concentración en la dirección de la circulación del agua. Los más altos valores de TCO_2 se encuentran en las aguas intermedias y profundas del Pacífico tropical oriental que son las más viejas, desde que se originaron en la superficie del Atlántico norte. Las aguas intermedias y profundas del Pacífico tienen 10% más de carbono inorgánico

disuelto que las del Atlántico (fig. 1) (Broecker 1974). Además, el Pacífico es mucho más extenso, por lo que contiene mucho más carbono inorgánico disuelto que el Atlántico.

En la parte superficial de la región fría del océano, donde se forma el agua profunda, se disuelven grandes cantidades de CO₂ en el agua, que luego se hunde a grandes profundidades para no estar más en contacto con la atmósfera por mucho tiempo. Desde hace 200 años, parte de este CO₂ es antropogénico. Por el contrario, en regiones donde surge el agua hacia la superficie, especialmente en las grandes surgencias de la divergencia tropical, el calentamiento de las aguas frías causa que miles de millones de toneladas de CO₂ pasen del agua a la atmósfera. Por otro lado, hay procesos biológicos que consumen el CO₂ de las aguas superficiales y esto resulta en una transferencia de la atmósfera al

Figura 1. Distribución vertical del TCO₂ en el Atlántico (36°N, 68°W) y en el Pacífico (28°N, 122°W) (nótese que la comparación es exagerada visualmente porque la escala horizontal no empieza en cero y de esa forma la diferencia se maximiza) (tomada de Broecker 1974; datos de Weiss R, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, CA)



agua y finalmente a las aguas profundas. A través de épocas geológicas estos procesos biológicos han removido más del 99% del CO_2 que ha entrado a la atmósfera por actividad volcánica. El plancton ha consumido el CO_2 y lo ha sedimentado al fondo marino formando, entre otras cosas, las rocas calcáreas y los combustibles fósiles. Esto ha conducido a la formación de una atmósfera rica en oxígeno.

Por lo anterior, en sentido estricto no se puede hablar de un “ciclo” del carbono. En la escala geológica lo que ha movido al carbono ha sido un proceso lineal de secuestro continuo que ha almacenado el CO_2 emanado de los volcanes para terminar con una atmósfera pobre en CO_2 ; de los volcanes a la atmósfera, de la atmósfera al agua y del agua a los sedimentos, hasta formar rocas sedimentarias. El resultado final es que se han secuestrado $\sim 5 \times 10^{16}$ toneladas de carbono (t C) en forma de caliza y dolomita, $\sim 1 \times 10^{16}$ t C en forma de materia orgánica en los sedimentos, $\sim 5 \times 10^{12}$ t C como combustibles fósiles, $\sim 37 \times 10^{12}$ t C como carbono inorgánico disuelto en el océano, $\sim 1.6 \times 10^{12}$ t C como materia orgánica de los suelos, $\sim 800 \times 10^9$ t C como biota terrestre, $\sim 1 \times 10^{12}$ t C como materia orgánica disuelta en el mar, y $\sim 3 \times 10^9$ t C como biota marina (Post *et al.* 1990). Si no hubiesen existido los océanos para formar los sedimentos y las rocas sedimentarias, la concentración de CO_2 en la atmósfera sería mucho más elevada y la temperatura media de nuestro planeta sería comparable con la de Venus cuya elevadísima concentración de CO_2 lo hace tan caliente que el agua no permanece líquida en su superficie. En este sentido la biología ha controlado los procesos físicos en nuestro planeta. La atmósfera contiene $\sim 0.75 \times 10^{12}$ t C y cada año la sociedad humana produce $\sim 7 \times 10^9$ t C en forma de CO_2 (equivalente a más del doble del carbono contenido en toda la biota marina) debido a la quema de combustibles fósiles, fabricación de cemento, deforestación y cambios en el uso de suelo. La “bomba biológica” deposita en los fondos marinos $\sim 0.1 \times 10^9$ t C año⁻¹ (Post *et al.* 1990), y aunque esto ha sido muy efectivo para secuestrar CO_2 en la escala geológica está muy lejos de compensar apropiadamente el aporte antropogénico de CO_2 en el corto plazo.

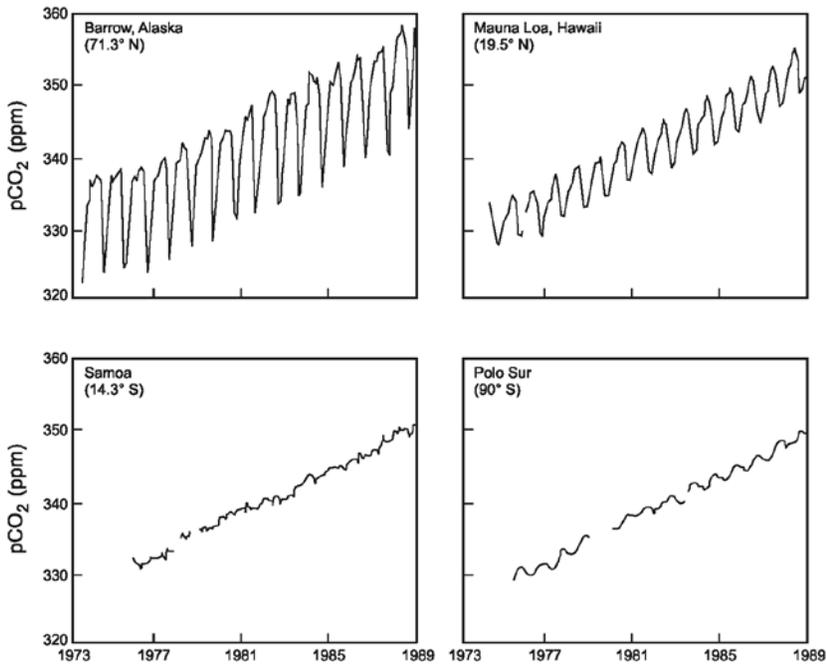
La “bomba biológica” juega un papel importante en la distribución de carbono en el océano, y a través de esto en la pCO_2 atmosférica. La “bomba biológica” es responsable del 75% de la diferencia del TCO_2 entre las aguas superficiales y las profundas, el resto se debe a las diferencias de solubilidad por temperatura. Por lo tanto, los procesos biológicos afectan la capacidad del océano para absorber CO_2 antropogénico porque influyen la composición química de las aguas superficiales. Sin embargo, la única manera en que los

procesos biológicos pueden jugar un papel directo en la absorción oceánica del CO₂ antropogénico es si cambiaran con el tiempo. Los cambios necesarios de estos procesos biológicos para tener un impacto significativo son muy improbables (Sarmiento y Siegenthaler 1992).

IMPACTO ANTROPOGÉNICO EN LA CONCENTRACIÓN DE CO₂ EN LA ATMÓSFERA

En los últimos doscientos años la sociedad humana ha introducido a la atmósfera ~400 petagramos de carbono (1 Pg C = mil millones de toneladas de carbono = 1 Gt C) en forma de CO₂ a través de procesos como la deforestación, quema de combustibles fósiles, fabricación de cemento (que consume caliza) y cambios en el uso de suelo. Aproximadamente 30% de este carbono ha sido absorbido por el mar (Sabine *et al.* 2004). El efecto neto de este proceso ha sido un aumento de ~100 ppm en la presión parcial del CO₂ (pCO₂) atmosférica. La concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado progresivamente casi de una manera lineal (Keeling 1968). Este aumento ha sido monitoreado desde los años cincuenta del siglo XX y más ampliamente desde los setenta. La figura 2 muestra un ejemplo de esta tendencia de aumento de la pCO₂ atmosférica en cuatro puntos del planeta. En el hemisferio norte, además del aumento monotonóico existe una clara variación estacional (con un rango de hasta ~10 ppm) con valores atmosféricos más bajos en verano debido a la biomasa vegetal acumulada. Este tipo de variación es muy leve en medio del Pacífico sur tropical, lejos de la influencia directa de los continentes, y en altas latitudes sureñas donde la masa continental y su vegetación es mucho menor que en el norte (fig. 2). Nótese que el promedio anual es similar en los cuatro puntos geográficos y sólo hay diferencias en los cambios estacionales. Esta tendencia de aumento *cuasi*-lineal tiene una pendiente de ~1.54 ppm año⁻¹, se ha mantenido en las últimas décadas y nos ha llevado a un valor medio global de pCO₂ atmosférica en 2006 de ~380 ppm (el valor de la era pre-industrial fue 280 ppm). En los últimos 11,000 años antes de la era industrial hubo una estabilidad muy notable del contenido del CO₂ atmosférico, con variaciones <20 ppm. En este contexto de escala grande de tiempo el aumento antropogénico de ~100 ppm durante los últimos 200 años es una alteración dramática (Sabine *et al.* 2004). Por lo anterior se espera que haya un incremento de la temperatura media global. A esto se le llama “efecto invernadero”. Antes de que se realice una predicción exacta de este efecto es menester que se entienda el papel del océano como sumidero de parte de este exceso de CO₂.

Figura 2. Ciclos estacionales y tendencia de cambio de la $p\text{CO}_2$ atmosférica para diferentes lugares del océano (tomada de Libes 1992)



Es interesante notar que en la escala de los últimos 160,000 años los cambios más grandes de $p\text{CO}_2$ atmosférica fueron ~ 100 ppm y estuvieron asociados a cambios en la temperatura atmosférica media de $\sim 12^\circ\text{C}$, mientras que en los últimos 200 años con un cambio similar de $p\text{CO}_2$ atmosférica el cambio de la temperatura ha sido de sólo $\sim 0.4^\circ\text{C}$ (Schneider 1989), lo cual indica que no hay una relación de causa a efecto sencilla y lineal entre el aumento de $p\text{CO}_2$ atmosférica y el incremento global medio de temperatura.

La quema de combustibles fósiles produjo 6.3 Pg C en forma de CO_2 en 2002 (CDIAC 2003), la producción de cemento produjo 0.22 Pg C y otros usos de carbón mineral pudiesen haber producido otro tanto de lo que produjo la manufactura de cemento (Zhang *et al.* 1998). En términos de energía producida los combustibles fósiles están constituidos aproximadamente por un 45% de petróleo, 28% de carbón y 27% de gas natural. Si se mantuviese

la velocidad de consumo, las reservas probadas de carbón, petróleo y gas durarían 216, 40 y 62 años, respectivamente (explotándolas con la tecnología con que se cuenta actualmente y de una manera redituable) (BP 2003). Pero si se agregan las estimaciones de mantos no descubiertos de petróleo y gas, éstos aumentan a 101 y 142 años, respectivamente (Ahlbrandt *et al.* 2000). La quema de estos combustibles fósiles también produce otros compuestos además del CO₂, principalmente CO. Hasta antes de 1970 las emisiones de CO₂ por cambios en el uso de suelo eran mayores que las emisiones por quema de combustibles fósiles. En los pastizales y las tierras de cultivo se producen grandes emisiones de compuestos orgánicos volátiles y de otros gases de invernadero tales como N₂O y CH₄.

ALCALINIDAD Y SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO

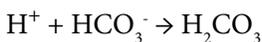
Las conchas marinas que se observan en las playas forman una fracción muy pequeña de los carbonatos de los sedimentos. La mayoría del CaCO₃ biogénico se precipita en la forma de exoesqueletos microscópicos de plancton; es producido principalmente por cocolitofóridos que son elementos del fitoplancton, por foraminíferos que son protozoarios, y por pterópodos que son gasterópodos. Los exoesqueletos de los dos primeros están compuestos de calcita, mientras que la parte dura de los últimos está hecha de aragonita. Aragonita y calcita son dos formas cristalinas con la misma fórmula química (CaCO₃). La aragonita es más soluble que la calcita, por lo que los pterópodos no se preservan tan bien como los cocolitos y los forámenes. Se podría pensar que las regiones oceánicas donde hay mayor productividad biológica tendrían concentraciones mayores de carbonatos en el sedimento. Pero la distribución de los depósitos de carbonatos depende más de la batimetría que de la productividad primaria. En el mar, a mayor profundidad el CaCO₃ es más soluble (por el efecto de la presión), por lo que éste se acumula en las zonas menos profundas, como las cordilleras oceánicas.

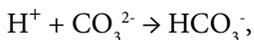
Las aguas oceánicas superficiales, hasta unos cientos de metros de profundidad, están sobresaturadas con respecto a CaCO₃; sin embargo, su precipitación espontánea inorgánica no ocurre debido al efecto inhibitor del ión Mg²⁺ y por las películas orgánicas que cubren las partículas pequeñas que podrían actuar como núcleos de precipitación (Pytkowicz 1972). Para que ocurra la precipitación de CaCO₃ se requiere la intervención de los organis-

mos que forman estructuras duras. Las aguas profundas están por debajo del nivel de 100% de saturación de CaCO_3 . Inmediatamente por debajo de la isograma del 100% de saturación (~ 500 m), la cual generalmente se refiere a calcita, la disolución es muy lenta y poco significativa. La profundidad en la que la disolución es significativa, evidenciada por la disminución drástica de CaCO_3 en los sedimentos, se denomina lisoclina (~ 4000 m). En la lisoclina, y por encima de ella, todavía hay acumulación de CaCO_3 en los sedimentos porque la velocidad de arribo de exoesqueletos es mayor a la velocidad de su disolución. La profundidad donde la velocidad de arribo es igual a la velocidad de disolución se denomina profundidad de compensación (~ 4600 m). Mientras que la profundidad de la lisoclina está determinada por el pH y el equilibrio del sistema de los carbonatos que determinan el producto aparente de solubilidad del carbonato de calcio ($K_{sp}^* = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{Saturación}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Saturación}}$), la profundidad de compensación está también en función de la velocidad de arribo de las partículas calcáreas que se hunden desde la superficie. La preservación de CaCO_3 en los sedimentos está controlada por procesos cinéticos y termodinámicos que determinan la velocidad de disolución de los exoesqueletos en el mar profundo. La solubilidad del CaCO_3 aumenta con la disminución de la temperatura y con el aumento de presión, por lo que los exoesqueletos se disuelven más rápidamente a profundidad mayor (Heath y Culberson 1970).

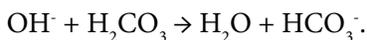
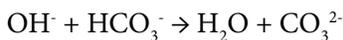
En el agua de mar la mayor parte de los carbonatos y bicarbonatos no están electro-neutralizados por iones hidrógeno porque mientras aquellos tienen concentraciones de 10^{-3} moles por litro, el ión hidrógeno tiene concentraciones por el orden de 10^{-8} moles por litro ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$; $a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$; $[\text{H}^+] = f a_{\text{H}^+}$; donde a_{H^+} es la actividad del ión hidrógeno y f ligeramente >1). Como en toda solución debe haber electro-neutralidad, los iones carbonato y bicarbonato del agua de mar son neutralizados por cationes como sodio, potasio, calcio y magnesio.

La alcalinidad del agua de mar se debe a que los cationes (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , etc.) actúan como ácidos débiles, mientras que los aniones (HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$) son bases relativamente fuertes. Algunos cationes que pueden actuar como ácidos fuertes están en concentraciones muy bajas, y algunos aniones de concentración alta como el Cl^- son muy débiles como bases. El sistema de los carbonatos puede amortiguar los cambios de pH causados por agregar ácido:





o por agregar base:



La alcalinidad total se define para fines prácticos como la suma de las bases bicarbonato, carbonato y borato en miliequivalentes por kilogramo o por litro: $A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$, donde los paréntesis cuadrados simbolizan concentración en milimoles por kilogramo o por litro; los carbonatos tienen el factor dos por su valencia 2-, es decir, cada milimol de carbonato tiene dos miliequivalentes. Una definición más exacta incluye las bases y ácidos que están en concentraciones en el nivel de micromoles por litro (tres órdenes de magnitud más bajas) o menos. Sin embargo, debido a que las concentraciones de CO_3^{2-} y HCO_3^- son por lo menos mil veces más altas que las de las otras especies químicas (con excepción de los boratos que tienen concentración de alrededor de 0.1 miliequivalentes por kilogramo), a menudo se aproxima la alcalinidad total del agua de mar con la alcalinidad de los carbonatos: $A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ (Libes 1992). La actividad biológica, respiración y fotosíntesis, y el intercambio gaseoso de CO₂ entre el agua y la atmósfera, no cambian la alcalinidad del agua de mar porque si, por ejemplo, se agrega CO₂ al agua por respiración o intercambio gaseoso con el aire éste se combina con CO_3^{2-} para formar HCO_3^- , de tal forma que A_T no cambia:



al inicio (a la izquierda de la reacción) se tienen dos equivalentes y al final (a la derecha de la reacción) se termina con dos equivalentes, y por lo tanto A_T no cambia. Si sale CO₂ del agua, por fotosíntesis o intercambio gaseoso, la reacción se realiza hacia la izquierda y, de nuevo, A_T no cambia.

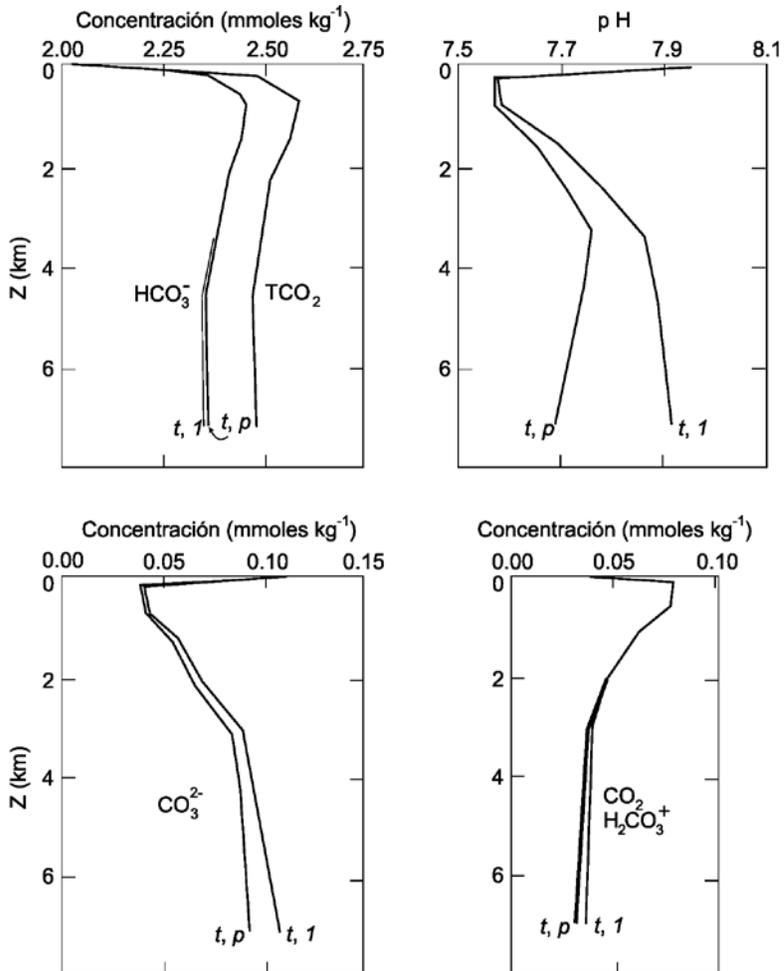
El pH y A_T se han utilizado (en combinación con el conocimiento de cómo cambian el producto aparente de solubilidad del carbonato de calcio y las constantes aparentes de disociación de los ácidos carbónico y bórico con la temperatura, salinidad y presión) para calcular el porcentaje de saturación del agua con respecto a calcita y aragonita, y para calcular el TCO₂ y la presión parcial de CO₂ en el agua ($p\text{CO}_2$), y con ello calcular el flujo neto de CO₂ del

agua al aire o viceversa. Se utilizan constantes aparentes de equilibrio y no las constantes termodinámicas porque el agua de mar es una solución muy concentrada y compleja, donde todo lo imaginable, orgánico e inorgánico, está presente. La fuerza iónica en el agua de mar no hace aconsejable el uso de constantes termodinámicas de equilibrio para el propósito de calcular las concentraciones de las especies químicas del sistema del bióxido de carbono. Las variables de las cuales dependen las constantes aparentes de equilibrio son temperatura, salinidad, presión y, en el caso del producto de solubilidad del CaCO_3 , la estructura cristalina (Pytkowicz 1969). El pH es la variable que se mide de la manera más sencilla y barata, mediante electrodos. La alcalinidad total (A_T) se determina por titulación potenciométrica de una muestra de agua de mar con un ácido fuerte, como el HCl (Strickland y Parsons 1972; Hernández-Ayón 2000). Existen equipos para medir directamente TCO_2 y pCO_2 , tales como los que utilizan cromatografía de gases o espectrofotometría por absorción en el infrarrojo. Combinando cualquier par de variables de entre pH, A_T , TCO_2 y pCO_2 se puede resolver todo el sistema del CO_2 (Park 1969).

El efecto de la presión en los valores de concentración de las diferentes especies disueltas del CO_2 y en el pH sólo es apreciable por debajo de los primeros ~500 m. Comparando los valores sin y con corrección por presión, con el aumento de presión (profundidad) el pH disminuye (el agua se hace más ácida), la concentración de bicarbonato aumenta (hasta en ~0.03 mili-molar), y las de carbonato, CO_2 gas y ácido carbónico disminuyen, de tal forma que TCO_2 no cambia (fig. 3) (Culberson y Pytkowicz 1968). Debajo de las primeras decenas de metros, el pH disminuye con la profundidad debido principalmente a la oxidación bioquímica de la materia orgánica (la respiración aumenta el TCO_2 y la concentración del ión H^+), y tiene un mínimo en el mínimo de oxígeno (Park 1966). Por debajo del mínimo el pH aumenta en correlación con el aumento de concentración del oxígeno disuelto (el efecto de la respiración es menor) y por la disolución de CaCO_3 , hasta que finalmente por debajo de ~3500 m el efecto de la presión en las constantes de disociación del ácido carbónico es tan grande que hace que el pH disminuya de nuevo, por lo que a ~3500 m se presenta un máximo. En la columna de agua del Pacífico norte, donde el mínimo de oxígeno es extremo, el pH varía de valores altos de ~8.2 hasta valores tan bajos como ~7.6, con mínimo y máximo a profundidad, en función de la respiración (principalmente), temperatura, disolución de CaCO_3 y presión (Park 1968).

En el caso de contar sólo con mediciones de pH superficial, se puede utilizar el concepto de alcalinidad normalizada por unidad de salinidad (A_T/S)

Figura 3. Distribución vertical del bióxido de carbono inorgánico total TCO₂, pH y las diferentes especies químicas del CO₂ en el agua de mar, con y sin corrección por el efecto de la presión *in situ* (los subíndices significan: t temperatura *in situ*, 1 una atmósfera de presión y p las atmósferas de presión de acuerdo a la profundidad, aproximadamente cada 10 m de profundidad equivalen a una atmósfera) (tomada de Culberson y Pytkowicz 1968)



para estimar A_T a partir de la salinidad y de datos históricos de alcalinidad específica, para finalmente calcular variables como la $p\text{CO}_2$ del agua superficial y con ella el flujo agua-aire de CO_2 . La alcalinidad normalizada no varía con el tiempo, pero A_T varía con la salinidad. Además, en los primeros cientos de metros superficiales de la columna de agua, la temperatura y el pH disminuyen fuertemente con la profundidad. Esto ha conducido a la utilización de imágenes de satélite de temperatura para estimar el pH, y a su vez la $p\text{CO}_2$, en regiones geográficas con surgencias o intensa mezcla vertical donde existe una correlación significativa entre pH y temperatura superficiales (Zirino *et al.* 1997).

Contrario a lo que se podría pensar, en escalas cortas de tiempo la precipitación de CaCO_3 para formar exoesqueletos disminuye la capacidad del agua de mar de disolver CO_2 porque al consumir Ca^{2+} , para mantener la electroneutralidad disminuye la alcalinidad de los carbonatos. En la superficie, si se comienza con una situación de equilibrio entre la atmósfera y el agua, el producto final de la formación de exoesqueletos de CaCO_3 es una fuga de CO_2 del agua a la atmósfera:

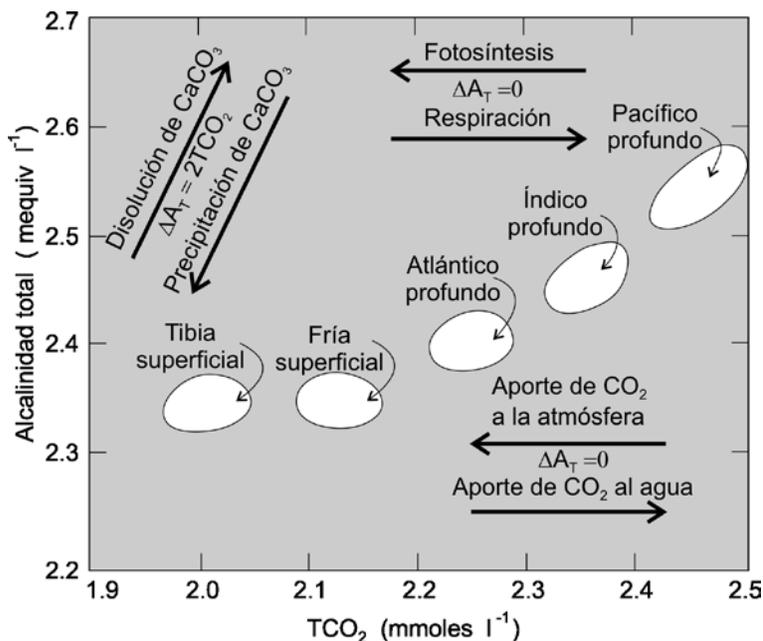


La producción de CO_2 durante la formación de exoesqueletos de CaCO_3 (reacción 4) hace que aumente la $p\text{CO}_2$ del agua y escape CO_2 hacia la atmósfera. En la escala geológica, el aporte de Ca^{2+} por los ríos aumenta la alcalinidad (HCO_3^- y CO_3^{2-}) y compensa la disminución por la formación de exoesqueletos. La figura 4 muestra el efecto combinado de la disolución y precipitación de carbonato de calcio, la fotosíntesis y respiración, y el intercambio gaseoso con la atmósfera sobre los valores de TCO_2 y A_T , y cómo cambian estas variables desde aguas superficiales tibias y frías hasta las aguas profundas del Atlántico, Índico y Pacífico (las aguas profundas del Golfo de California están en el extremo superior derecho de la figura 4).

PAPEL DEL OCÉANO EN EL DESTINO DEL CO_2 ANTROPOGÉNICO

Los océanos contienen aproximadamente cincuenta veces más CO_2 que la atmósfera y como quince veces más que el contenido en suelos y biota terrestre. El CO_2 se mueve entre la atmósfera y el océano por difusión molecular cuando hay una diferencia de presión parcial ($\Delta p\text{CO}_2$) cerca de la interfase

Figura 4. Relación entre el TCO₂ y la A_T en varias regiones y profundidades del océano, con indicaciones del efecto de fotosíntesis, respiración, disolución y precipitación de CaCO₃ e intercambio de CO₂ con la atmósfera (tomada de Broecker 1974).



entre ambos. Por ejemplo, cuando pCO₂ de la atmósfera es mayor que la del agua superficial del mar, el CO₂ se difunde hacia el agua a través de la interfase aire-agua. Basados en ~940,000 mediciones de pCO₂ superficial del mar obtenidas desde los años sesenta del siglo XX se han calculado las distribuciones mensuales climatológicas (promedios de gran escala) de pCO₂ en las aguas superficiales globales con una resolución espacial de 4°×5° (Takahashi *et al.* 2002).

El océano actúa como un sumidero significativo del CO₂ antropogénico. Debido a que el CO₂ no es limitante para la fotosíntesis en el mar, su aumento no tiene un impacto significativo en los procesos biológicos marinos, tales como la producción primaria. Sin embargo, hay evidencias de que ciertas especies de cocolitofóridos muestran una reducción significativa en su habilidad para formar sus exoesqueletos debido a la disminución del pH del agua producida por el incremento del CO₂ (Riebesell *et al.* 2000). La distri-

bución del CO_2 antropogénico en el mar resulta de procesos que tienden al equilibrio físico-químico en la superficie del océano a medida que aumenta el CO_2 atmosférico, seguidos por mezcla lenta hacia el interior del océano. La profundidad media de penetración del CO_2 antropogénico en el océano global es únicamente de ~ 800 m (Sabine *et al.* 2002). La mayor penetración se ha dado donde se hunden las aguas profundas, como el caso de la masa de Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW). La capacidad del océano de absorber CO_2 antropogénico se ha reducido a un 15% (Le Quéré y Metzl 2004). Esto se debe a los cambios de lo que se ha llamado factor de amortiguamiento o de Revelle. El factor de Revelle se define en función de la razón entre TCO_2 y A_T . Para una cierta masa de agua de mar, el factor de Revelle aumenta con la incorporación de CO_2 al agua, ya que A_T se mantiene constante. La capacidad del agua de absorber CO_2 es inversamente proporcional al factor de Revelle, porque con el aumento de este factor el agua se hace más ácida. Las aguas frías de latitudes altas, como las que se encuentran alrededor del Antártico, tienen baja capacidad para absorber CO_2 antropogénico porque ya absorbieron grandes cantidades de CO_2 previo al antropoceno (últimos 200 años) por su baja temperatura, y su factor de Revelle ya era alto. Se ha estimado una absorción global oceánica de CO_2 antropogénico de 118 ± 19 Pg C de 1800 a 1994. El sumidero oceánico ha absorbido 48% del total de las emisiones por quema de combustibles fósiles y producción de cemento, lo que implica que la biota terrestre ha sido una fuente neta de CO_2 hacia la atmósfera de $\sim 39 \pm 28$ Pg C en este período. Los cálculos de Sabine *et al.* (2004) para el período 1800–1994 se pueden resumir como sigue: 244 Gt C por emisiones por quema de combustibles fósiles y producción de cemento, menos 165 Gt C que se han almacenado en la atmósfera, menos 118 Gt C absorbidos por el océano, producen un balance neto de 39 Gt C de emisiones netas de la componente terrestre. Por otro lado se tienen 100 Gt C de emisiones por cambio en el uso del suelo menos 61 Gt C de absorción por la biosfera terrestre que producen el mismo balance de 39 Gt C de emisiones netas de la componente terrestre. Se estima que la fracción actual de CO_2 antropogénico que se ha absorbido por el océano es como un tercio del potencial total a largo período, y que cada vez se absorberá menos y más lento por el aumento del factor de Revelle (Sabine *et al.* 2004).

La zona costera, con profundidades de hasta 200 m y que incluye bahías, estuarios y lagunas costeras, ocupa únicamente 10% del área oceánica total; sin embargo, juega un papel importante en el destino del CO_2 antropogénico. Se estima que las plataformas continentales absorben 0.36 Gt C año⁻¹ (Chen

2004). Ochenta por ciento de la materia orgánica acumulada en los sedimentos oceánicos se deposita en la zona costera. La zona costera también es una fuente importante hacia la atmósfera de otros gases invernadero y de gases reactivos, tales como metano y sulfuro de dimetilo. Los transportes de materiales de la zona costera al océano profundo todavía no se han estudiado apropiadamente. Se requieren más datos para hacer una caracterización apropiada del papel de la zona costera en el destino del CO₂ antropogénico.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. José Martín Hernández Ayón y a un árbitro anónimo sus valiosos comentarios que sirvieron para mejorar el escrito. Las figuras fueron manejadas en su versión electrónica por JM Domínguez y F Ponce. Este trabajo fue financiado parcialmente por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología como parte del proyecto “Fuentes y sumideros de carbono en las márgenes continentales del Pacífico mexicano”, clave SEP 2004/45813.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahlbrandt TS, Charpentier RR, Klett TR, Schmoker JW, Schenk CJ, Ulmishek GF. 2000. Future oil and gas supplies of the world. *Geotimes* 45: 24–25.
- BP. 2003. BP statistical review of world energy. <http://www.bp.com/centres/energy/index.asp>.
- Broecker W. 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt, Brace, Jovanovich Inc., Orlando. 589 pp.
- Broecker W, Peng TH. 1982. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geol. Observ. Publ., Palisades. 690 pp.
- CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center). 2003. Trends on line: A compendium of data on global change. Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge. <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/trends.htm>.
- Chen CTA. 2004. Exchanges of carbon in the coastal seas. En: C.B. Field y M.R. Raupach (eds.). *The Global Carbon Cycle*. Island Press, Washington. Pp 341–351.
- Culberson C, Pytkowicz RM. 1968. Effect of pressure on carbonic acid, boric acid, and the pH in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 13: 403–417.
- Heath GR, Culberson C. 1970. Calcite: Degree of saturation, rate of dissolution, and the compensation depth in the deep oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81: 3157–3160.
- Hernández-Ayón JM. 2000. Efectos de procesos físicos, químicos y biológicos sobre parámetros del sistema del CO₂ en dos regiones costeras: El Golfo de California

- y una región de Antártica. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada. 148 pp.
- Keeling CD. 1968. Carbon dioxide in surface ocean waters. 4. Global distribution. *J. Geophys. Res.* 73: 454.
- Le Querré C., Metzl N. 2004. Natural processes regulating the ocean uptake of CO₂. En: C.B. Field y M.R. Raupach (eds.). *The Global Carbon Cycle*. Island Press, Washington. Pp 243–255.
- Libes SM. 1992. *An introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, New York. 734 pp.
- Park KP. 1966. Deep-Sea pH. *Science* 154: 1540–1542.
- Park KP. 1968. Seawater hydrogen-ion concentration: Vertical distribution. *Science* 162: 357–358.
- Park KP. 1969. Oceanic CO₂ system: An evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.* 14: 179–186.
- Post WM, Peng TH, Emanuel WR, King AW, Dale VH, DeAngelis DL. 1990. The global carbon cycle. *Am. Scie.* 78: 310–326.
- Pytkowicz RM. 1969. Use of apparent equilibrium constants in chemical oceanography, geochemistry, and biochemistry. *Geochem. J.* 3: 181–184.
- Pytkowicz RM. 1972. Calcium cycle. En: M.R. Fairbridge (ed.). *Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg. Pp 120–122.
- Riebesell U, Zondervan I, Rost B, Tortell P, Zeebe R, Morel F. 2000. Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature* 407: 364–367.
- Revelle R. 1982. Carbon dioxide and world climate. *Scient. Am.* 247: 35–43
- Sabine CL, Heimann M, Artaxo P, Bakker DCE, Chen CTA, Field CB, Gruber N, Quéré CL, Prinn RG, Richey JE, Romero-Lankao P, Sathaye JA, Valentini R. 2004. Current status and past trends of the global carbon cycle. En: C.B. Field y M.R. Raupach (eds.). *The Global Carbon Cycle*. Island Press, Washington. Pp 17–44.
- Sabine C.L., Feely RA, Gruber N, Key RM, Lee K, Bullister JL, Wanninkhof R, Wong CS, Wallace DRW, Tilbrook B, Millero FJ, Peng TH, Kozyr A, Ono T y Rios AF. 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305: 367–371.
- Sarmiento JL, Siegenthaler U. 1992. New production and the global carbon cycle. En: P.G. Falkowski y A.D. Woodhead (eds.). *Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea*. Plenum, New York. Pp 317–332.
- Schneider SH. 1989. The changing climate. *Scient. Am.* 261: 70–79.
- Sillen LG. 1961. The Physical Chemistry of Sea Water. En: M. Sears (ed.). *Oceanography. Am. Assoc. Advan. Sci.* Publ. No. 67, Washington. Pp 549–581.

- Strickland JDH, Parsons TR. 1972. *A practical handbook of seawater analysis*. Bull. Fish. Res. Bd Canada. 167 pp.
- Takahashi T, Sutherland C, Sweeney C, Poisson A, Metzl N, Tilbrook B, Bates N, Wanninkhof R, Feely RA, Sabine CL, Olafsson J, Nojiri Y. 2002. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Res. II* 49: 1601–1622.
- Zhang XM, Cassells CJS, van Genderen JL. 1998. Multi-sensor data fusion for the detection of underground coal fires. *Geol. Mijnb.* 77: 117.
- Zirino A, Hernández-Ayón JM, Fuhrmann RA, Alvarez-Borrego S, Gaxiola-Castro G, Lara-Lara JR, Bernstein RL. 1997. Estimate of surface pCO₂ in the Gulf of California from underway pH measurements and satellite imagery. *Cienc. Mar.* 23: 1–22.