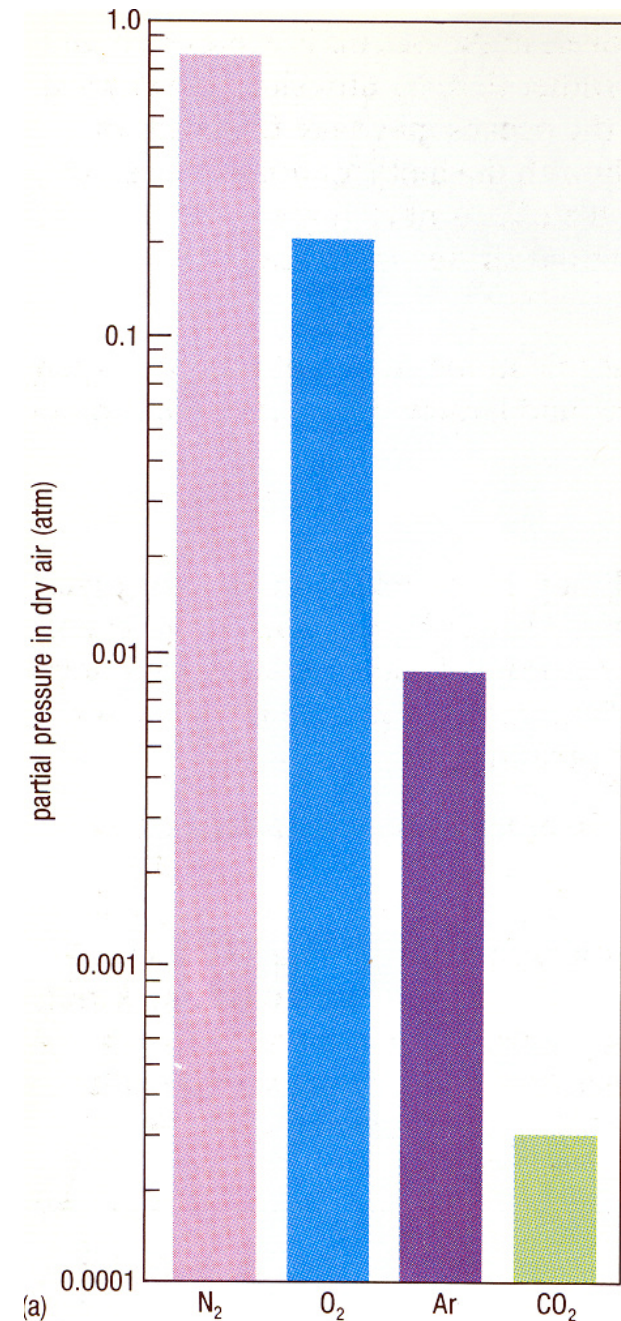


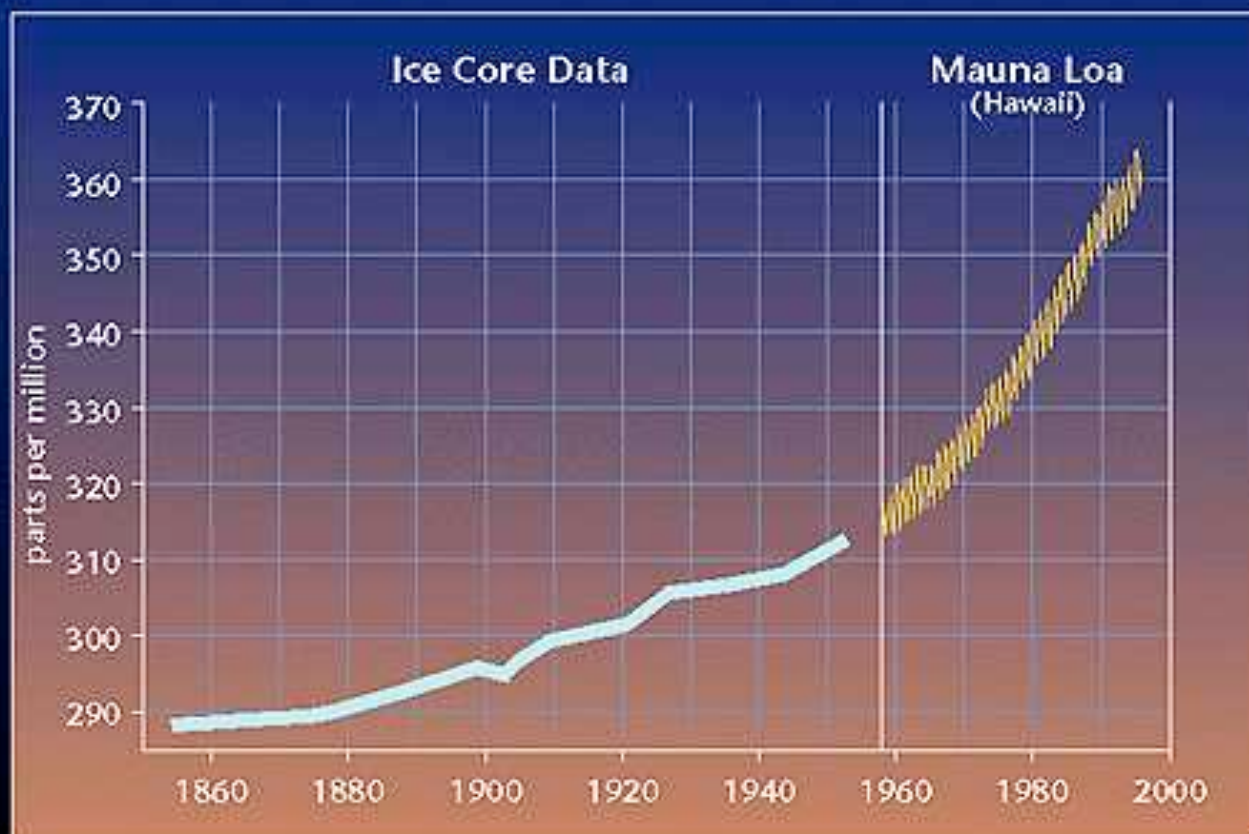
La atmósfera

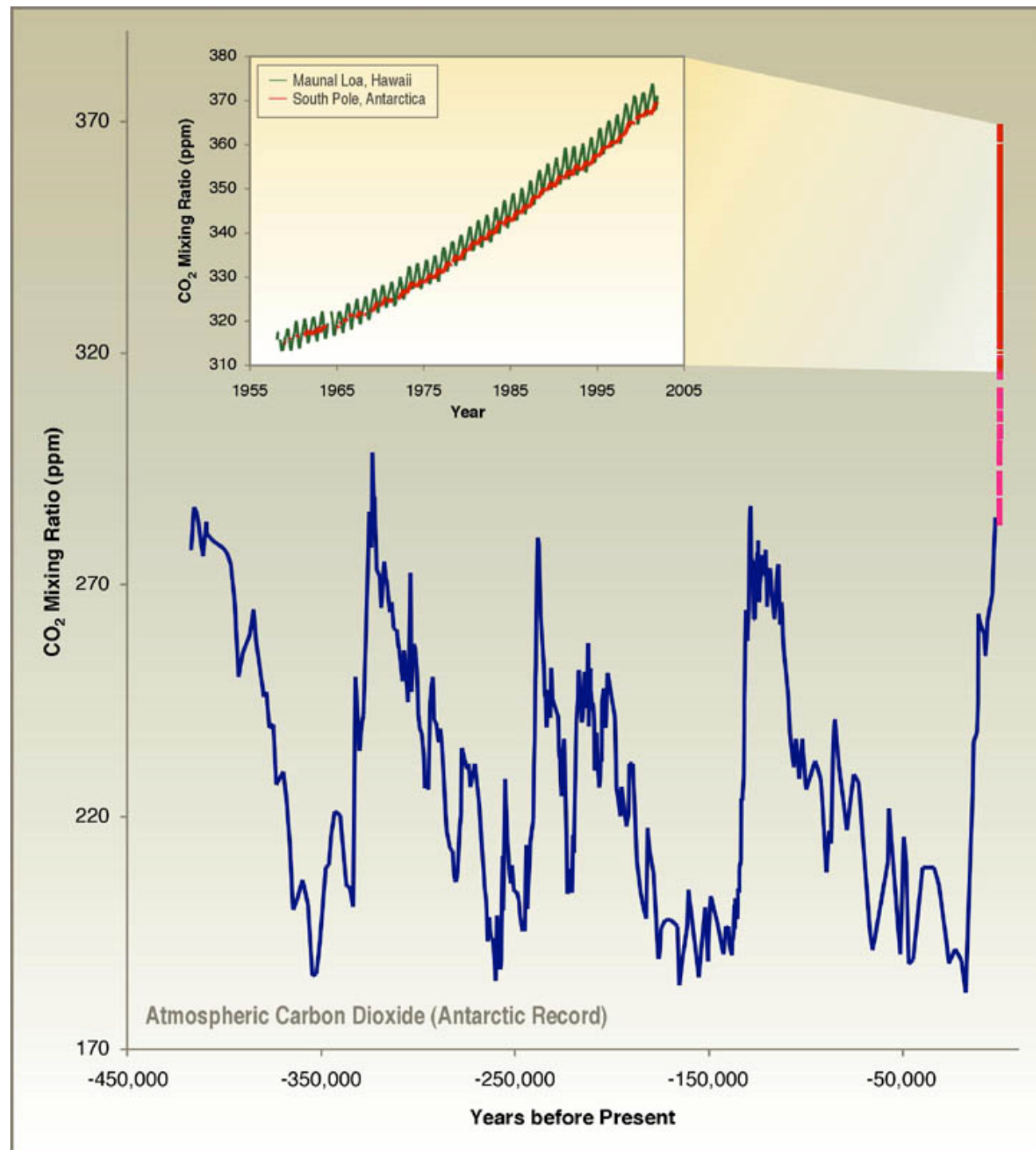
- Los constituyentes de la atmósfera son constantes
 - Nitrógeno 78%
 - Oxígeno 21%
 - Argón 1%
 - CO₂ 0.03%



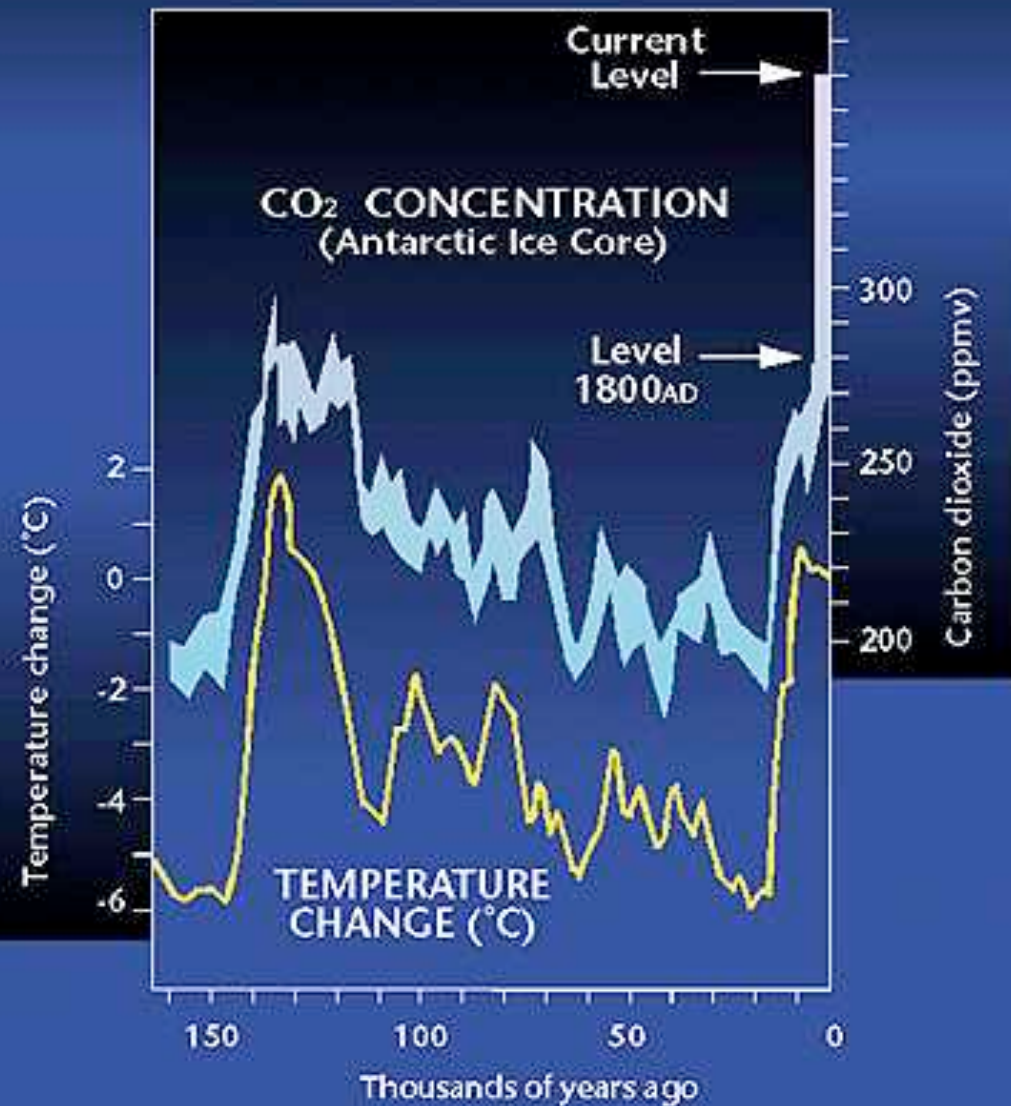
DIÓXIDO DE CARBONO

Carbon Dioxide Concentrations





Atmospheric Carbon Dioxide Concentration and Temperature Change

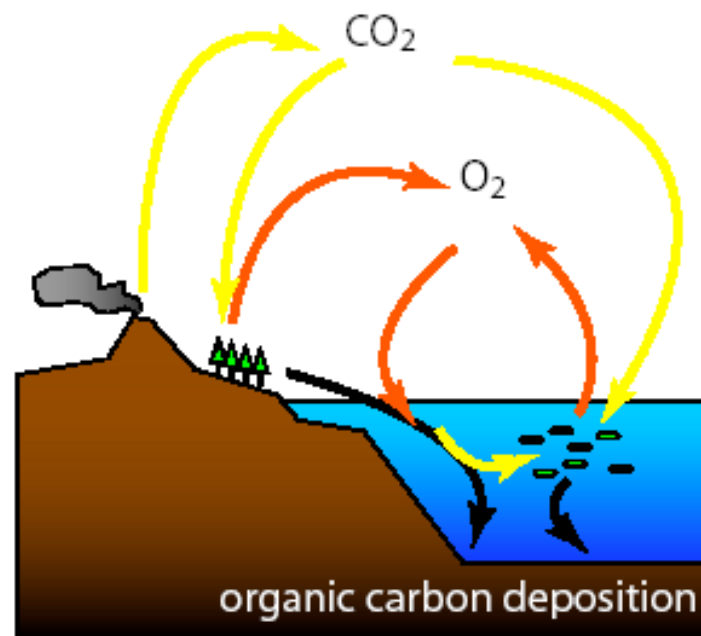


Carbono total en la atmósfera y corteza (1 Gt=10⁹ t). Pilson 1998

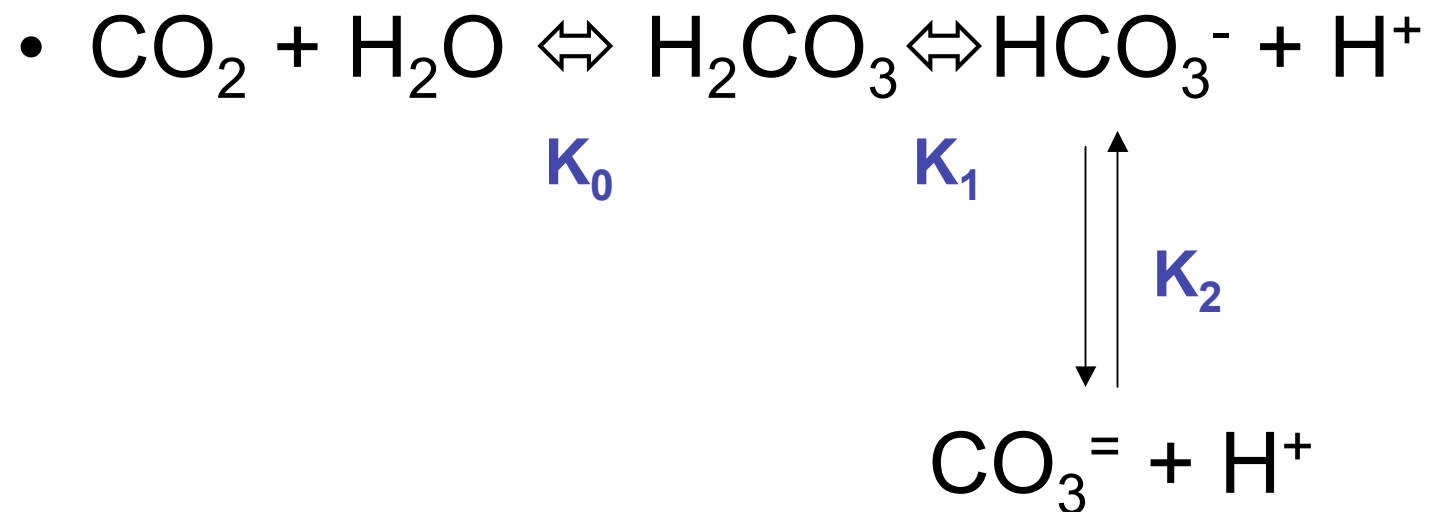
	Gt
Carbonatos	82,370,000
Carbono orgánico sedimentario	13,500,000
CO ₂ disuelto en el océano	36,600
CO ₂ atmosférico	781
Combustibles fósiles recuperables	6,500
Humus en suelos	1600
Carbono orgánico disuelto	800
Biota (principalmente árboles)	560

Coupling and feedbacks between carbon and oxygen cycles

- * *tectonic degassing*
- * *photosynthesis*
- * *burial of organic carbon*



Cuando el CO_2 gaseoso reacciona
con el H_2O :



el ácido carbónico se disocia

y las constantes de disociación:

$$K_0 = \frac{\{H_2CO_3\}}{\{H_2O\} \times \{CO_2\}}$$

$$K_1 = \frac{\{H^+\} \times \{HCO_3^-\}}{\{H_2CO_3\}}$$

$$K_3 = \frac{\{H^+\} \times \{CO_3^{=}\}}{\{HCO_3^-\}}$$

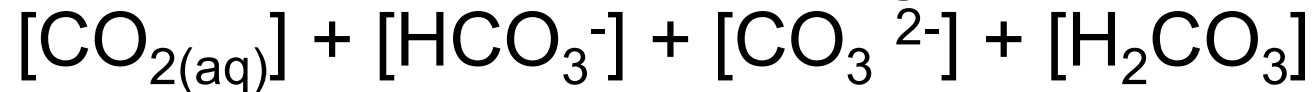
- La concentración del CO_2 libre disuelto no puede medirse pero si su actividad = presión parcial del $\text{CO}_{2(g)}$ en equilibrio con la solución

- Las concentraciones y actividades de H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} no pueden medirse directamente

- Podemos medir pCO_2 , CID, pH, alcalinidad

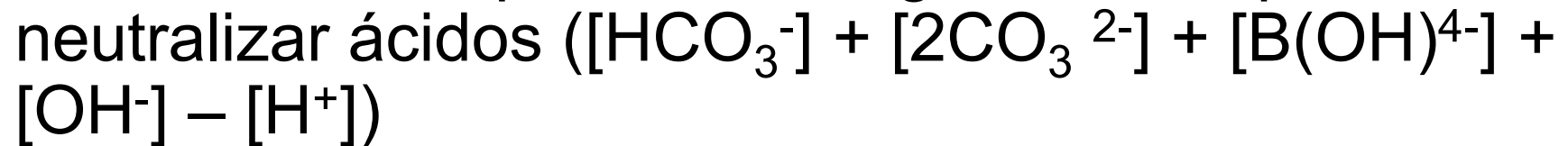
pCO_2 es la presión parcial del CO_2

CID= suma de especies inorgánicas disueltas, i.e.



pH=

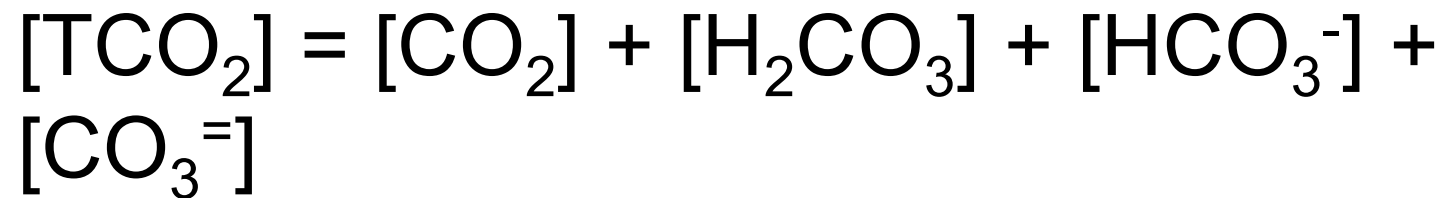
Alcalinidad= la capacidad del agua de mar para



- Usando la ecuación de Henry y presión parcial del $\text{CO}_{2(g)}$ se puede calcular:



- CO_2 total puede medirse químicamente:



alcalinidad

- Habilidad de las sustancias en agua de mar para reaccionar con iones hidrogeno durante la titulación con un ácido fuerte hasta el punto donde las especies carbonatadas se protonan.

Alcalinidad total:

- $[TA] = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^{-}] + [B(OH)_4^{-}] + [OH^{-}] - [H^{+}]$
+ $H_3SiO_4^{-} + HPO_4^{=} + NH_3$

Alcalinidad del carbonato:

- $[CA] = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^{-}]$

alcalinidad

- Es difícil medir la concentración del ión bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}) pero su suma puede ser fácilmente determinada
- La titulación el agua de mar con ácido neutraliza las cargas negativas, con la formación de CO_2 el que sale de la solución
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{gas})$
- $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{gas})$
- La cantidad de ácido usado en la titulación es la alcalinidad de los carbonatos (CA) y aproximadamente la alcalinidad del agua de mar

alcalinidad

Se necesita un mol de H^+ para neutralizar un mol de carga negativa: La alcalinidad es la combinación de iones carbonato y bicarbonato expresado en “carga-equivalentes”

$$CA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Si se mide el CO_2 producido después de agregar ácido tendríamos una medida del CA



$$\Sigma CO_2 = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

($[CO_2] + [H_2CO_3]$, despreciable)

alcalinidad

$$CA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

ó

$$CA - [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] *$$

Así:

$$CA - [\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma \text{CO}_2$$

ó

$$CA - \Sigma \text{CO}_2 = [\text{CO}_3^{2-}]$$

Si se mide el carbono total y la alcalinidad se puede conocer el carbonato!

Y por sustitución en * se puede saber la concentración de bicarbonato

Table 7.4 *Approximate concentrations of those substances present in seawater at about pH 8.2 that can combine with measurable proportions of hydrogen ions upon the addition of small amounts of acid, and thus can make a detectable contribution to the alkalinity*

<i>Substance</i>	<i>μmol/kg</i>
HCO ₃ ⁻	1777
CO ₃ ⁼	225
B(OH) ₄ ⁻	104
OH ⁻	7
organic matter	(5 to 12) ^(a)
HPO ₄ ⁼ + PO ₄ ³⁻	(3) ^(b)
MgOH ⁺	(2)
H ₃ SiO ₄ ⁻	() ^(b)
NH ₃	() ^(b)

Table 1.2. Contribution of various components to the total alkalinity (TA) of sea water

Species	TA (%)
HCO ₃ ⁻	89.8
CO ₃ ²⁻	6.7
B(OH) ₄	2.9
SiO(OH) ₃ ⁻	0.2
MgOH ⁺	0.1
OH ⁻	0.1
HPO ₄ ²⁻	0.1

- $[CA] = [TA] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] + \{H^+\}$

$$[CA] = [TA] - \frac{K_B^* \times [TB]}{\{H^+\} + K_B^*} - \frac{K_W^*}{\{H^+\}} + \{H^+\}$$

A partir del equilibrio del ácido bórico (p. 113-114 Pilson)

- $[CA] = 2[CO_3^{=}] + [HCO_3^-]$

Con esas ecuaciones se pueden derivar expresiones para las especies individuales del sistema del carbonato (p. 116-117, Pilson):

$$[HCO_3^-] = [CA] \left(\frac{\{H^+\}}{\{H^+\} + 2K_2^*} \right)$$

$$[CO_3^{=}] = [CA] \left(\frac{K_2^*}{\{H^+\} + 2K_2^*} \right)$$

$$[CO_2 aq.] = [CA] \left(\frac{\{H^+\}^2}{K_1^* (\{H^+\} + 2K_2^*)} \right)$$

Bjerrum plot

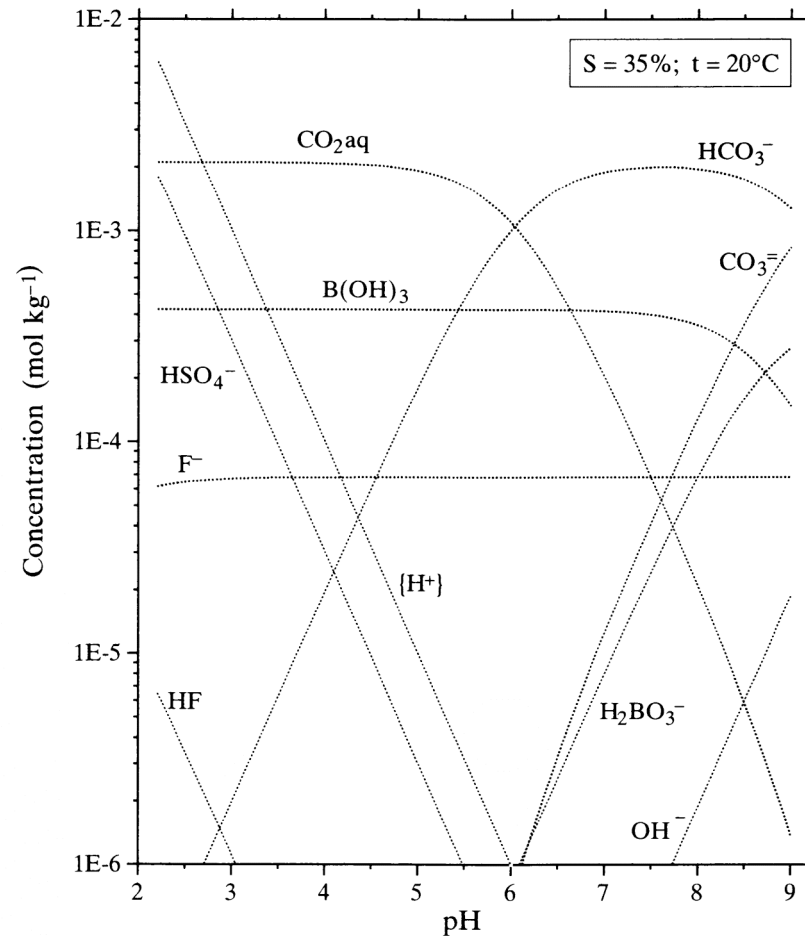


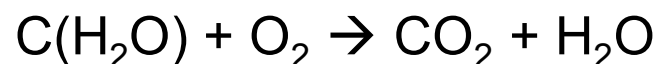
Figure 7.3 Buffer systems in seawater calculated for a situation where total CO₂ is held constant and the change in pH is caused only by the addition of strong acid or base. The chosen values salinity $S = 35.00\text{‰}$, temperature $t = 20^\circ\text{C}$, and total CO₂ = $2.04 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ are characteristic of surface seawater. Various other constituents that might appear near the bottom of the graph, between 10^{-6} and $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, are not shown. These include silicate and phosphate in deep water, and organic matter everywhere. The titration behavior of organic matter in seawater is poorly known and cannot be represented with certainty. Also not shown is the sulfate ion, $\text{SO}_4^{=}$; at 28 mmol/kg this is above the top of the graph.

composición elemental de material particulado de trampas de sedimentación en el océano profundo

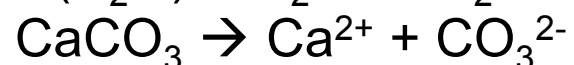
	P	N	C	Ca	Si
Partes blandas	1	15	105	0	0
Partes duras	0	0	26	26	50
Total	1	15	131	26	50

$$C_{\text{org}}/\text{CaCO}_3 \approx 105/26 \approx 4/1$$

Impacto durante degradación y disolución



$$\Delta DIC = 1, \Delta CA = 0$$



$$\Delta DIC = 1, \Delta CA = 2$$

$$C_{org}/CaCO_3 \approx 105/26 \approx 4/1$$

	1 mol $CaCO_3$	4 moles C_{org}	Total
DIC	1	4	5
ΔCa	1	0	1
ΔCA	2	0	2

DIC= dissolved inorganic carbon = ΣCO_2

Consecuencias:

1. $\Delta CA / \Delta DIC = 2/5 = 0.4$, ΣDIC cambia más que la alcalinidad
2. Disolución de $CaCO_3$ aumenta CA y ΣDIC
3. Remineralización del $C_{org.}$ aumenta ΣDIC , pero no tiene efecto en la alcalinidad ($CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$)
→ balance + -
4. $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ (H^+ aumenta, pH disminuye)
5. $(\Delta CA - \Delta DIC) \approx \Delta CO_3^{2-} = 2 - 5 = -3$ (CO_3^{2-} disminuye!)

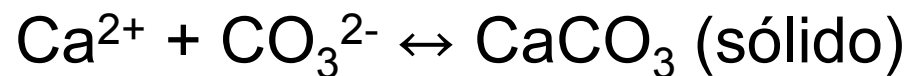
La producción continua de CO_2 a partir de la mineralización del C_{org} promueve disolución de carbonato y empuja el equilibrio:



Carbonato de calcio

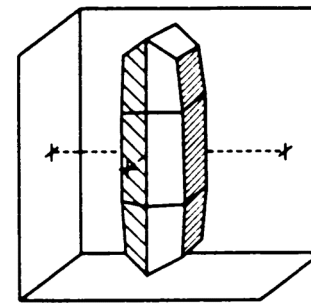
- En sedimentos CaCO_3 y dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$
- Productores: foraminíferos, cocolitofóridos, valvas de moluscos-pterópodos, arrecifes de coral, algas calcáreas (*Halimeda*)
- Precipitación inorgánica: "whittings" - suspensión fina de CaCO_3 en el Golfo Pérsico y Bahamas

- El carbonato de calcio es usado por los organismos para formar sus partes duras
- El carbonato se redisuelve cuando los organismos mueren y se hunden liberando el calcio y el carbonato a la solución
- La superficie del océano está completamente saturada en carbonato de calcio, pero la precipitación espontánea es muy infrecuente porque es inhibida por el Mg^{2+} al formar MgCO_3 .
- Se requieren organismos marinos para precipitar carbonato de calcio



Calcita y aragonita

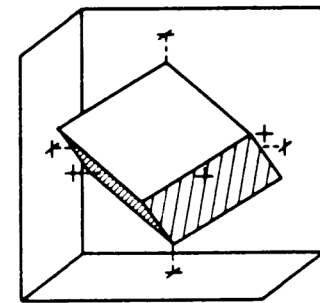
- Aragonita
geometría
orto-romboica
- Calcita,
geometría
rombo-hedrica



Aragonite

(a)

pterópodos



Calcite

(b)

Forams,
cocolitoforidos

Calcita y aragonita

- Aragonita, $K_{sp} \approx 4 \times 10^{-9}$
- Calcita, $K_{sp} \approx 3.35 \times 10^{-9}$
- Calcita es menos soluble y por lo tanto es la forma más estable (y más abundante que aragonita). En la mayoría de los casos aragonita tiende a disolverse y reprecipitar como calcita.

- $K_{sp} = \{Ca^{2+}\}_{sat} \times \{CO_3^{=}\}_{sat}$
- K_{sp} depende de la temperatura y presión.
- $\Omega = \{Ca^{2+}\} \times \{CO_3^{=}\} / K_{sp} \approx \{CO_3^{=}\}_{sw} / \{CO_3^{=}\}_{sat}$.
($[Ca^{2+}]$ no varía mucho cuando $CaCO_3$ se disuelve)
- Sedimentos bajo agua con $\Omega > 1$ debieran tener oozes (*precipitación de carbonatos*)
- Sedimentos bajo agua con $\Omega < 1$ no debieran presentar oozes (*disolución*)

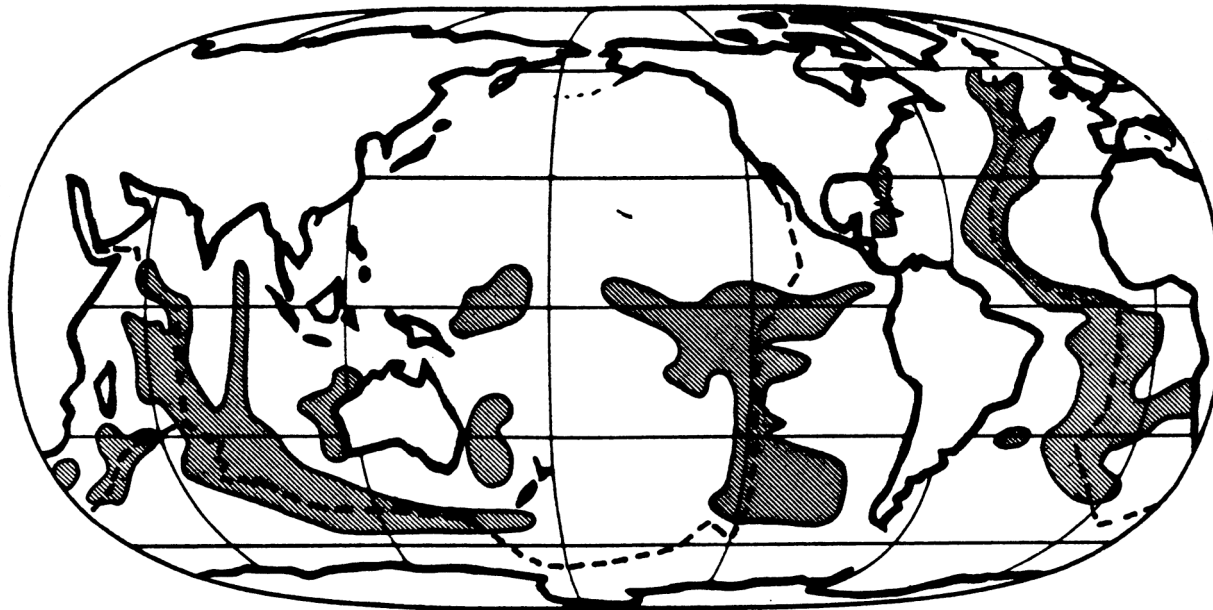
Carbonate ooze: > 30% partes duras biogénicas

- Solubilidad y concentración de saturación de $[\text{CO}_3^{=}]$ aumentan con la disminución de temperatura.
- Solubilidad y concentración de saturación de $[\text{CO}_3^{=}]$ aumentan con el aumento de la presión
- Carbonato de calcio es más soluble en el océano profundo que en aguas superficiales

- Debido a que aragonita es más soluble, su concentración de saturación con respecto a $\text{CO}_3^{=}$ es siempre más alta que la de calcita.
- Aguas sobre las crestas de las cordilleras meso-oceánicas están supersaturadas con respecto a calcita

Cordilleras mesoocéánicas y otras alturas topográficas

Figure 2-6. Map showing the distribution of calcite-rich sediments on the sea floor. Sediments ~~containing more than 75% CaCO_3~~ are shown by the cross-hatched area. This map is based on an Atlantic map published by Biscaye and his colleagues (489), a Pacific map published by Berger and his colleagues (491), and an Indian Ocean map published by Kolla and his colleagues (490).



Distribución de opal en marine sedimentos

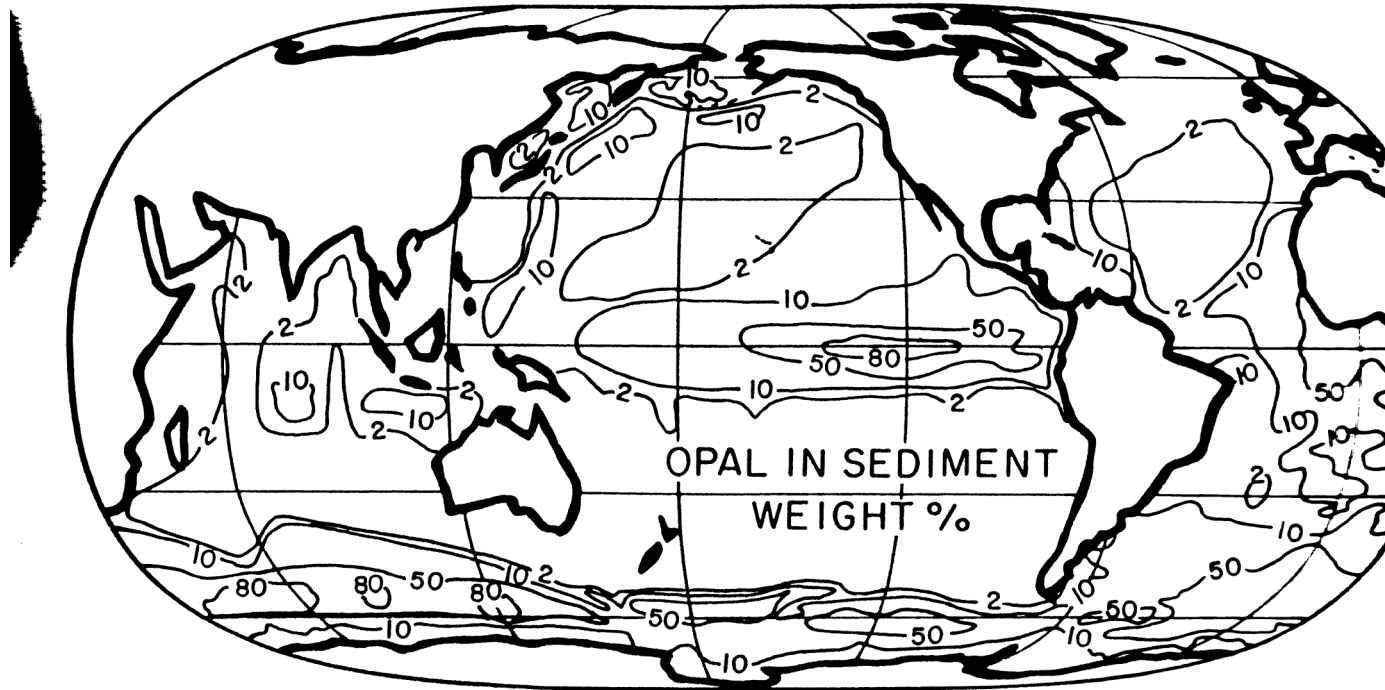
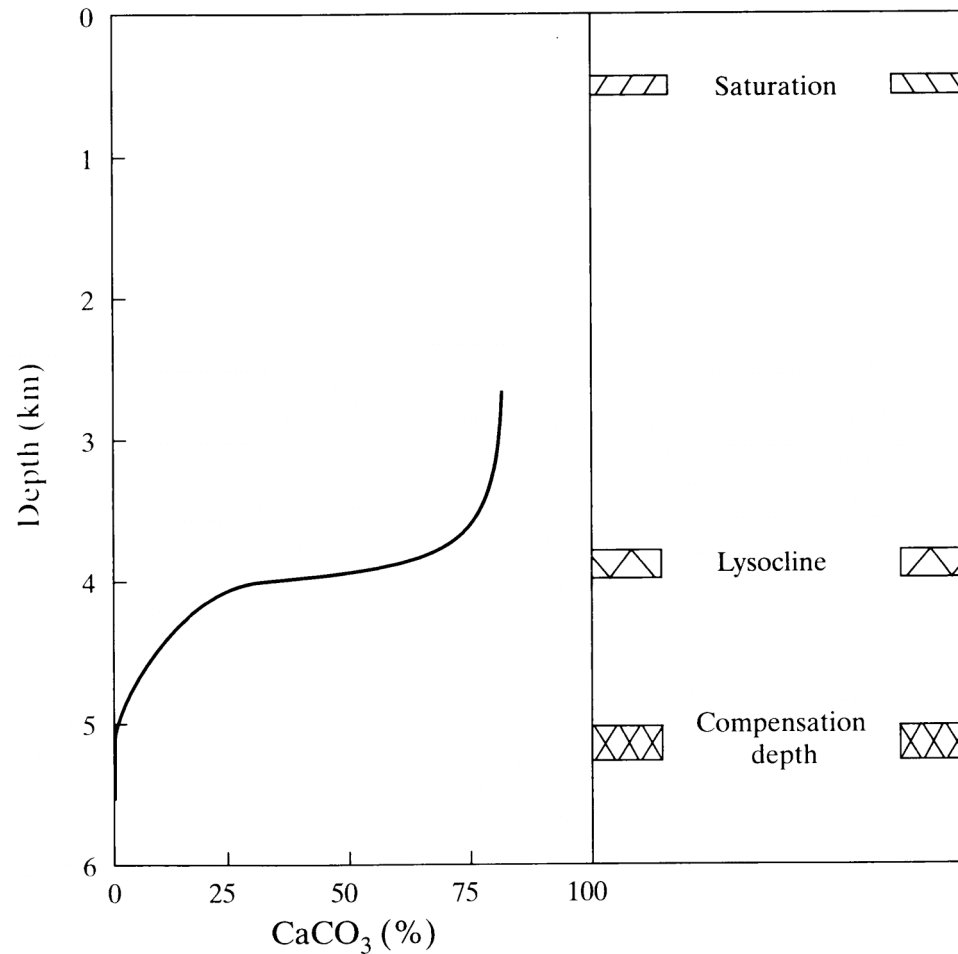


Figure 2-2. The distribution of opal in marine sediments. Prepared by Ross He of Oregon State University. It must be kept in mind that, since this map shows proportion of opal in the sediment, the patterns depend on the rate of accumulation of the non-opal components of the sediment as well as that for opal.

El comportamiento del CaCO_3 es diferente al del silicio. Si no tiene profundidad de compensación. La solubilidad del silicato decrece cuando la temperatura es baja, y así a pesar que el silicio continúa disolviéndose cuando se hunde ópalo alcanza el fondo de los océanos

- Sedimentos calcáreos están restringidos a profundidades más someras que 4000 m en el Pacífico y 4500 en el Atlántico
- Bajo estas profundidades, la $[\text{CaCO}_3]$ disminuye rápidamente y bajo 5000 m en el Pacífico no hay CaCO_3 .



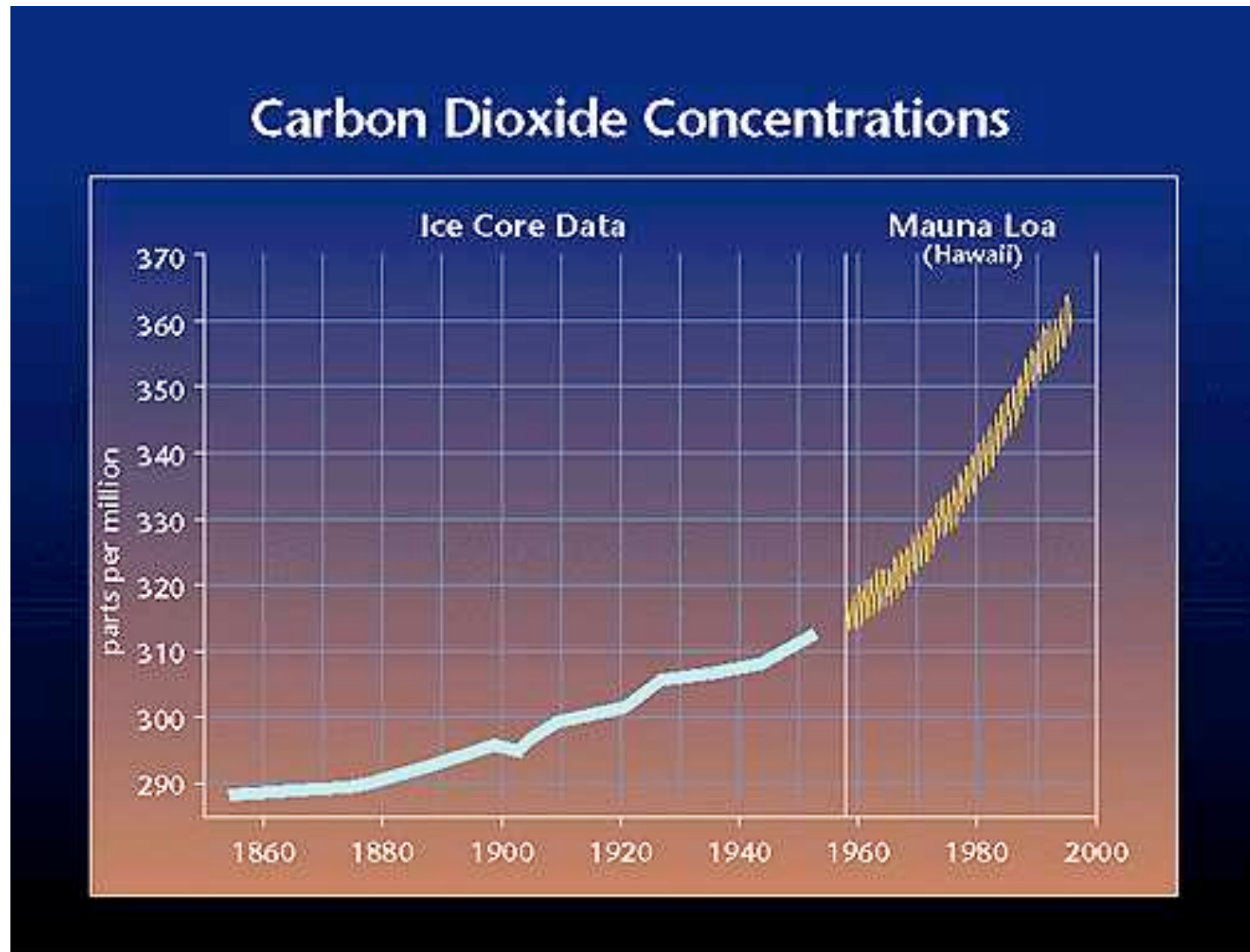
- **Lisoclina:** Profundidad en donde se observa disminución rápida de la concentración
- **Profundidad de compensación (CCD):** Profundidad en donde no se encuentra CaCO_3

¿Por qué CaCO_3 es más soluble en profundidad que en superficie?

1. **Temperatura.** La solubilidad del CaCO_3 disminuye con el aumento de la temperatura (efecto no muy importante)
2. Aumento de la **presión** aumenta K_{sp} . A 2°C y a presión correspondiente a 6500 m, K_{sp} es 3.7 más alto que a la presión atmosférica.
3. Aumento de la presión aumenta la constante de disociación del ácido bórico, bajando el pH.
4. Si H^+ sube, el ion $\text{CO}_3^{=}$ disminuye

- Partículas de carbonato se disolverían muy lentamente sobre la lisoclina, y el aporte excede a la tasa de disolución, por lo tanto carbonato se acumula en sedimentos
- Bajo la CCD la tasa de disolución es suficientemente rápida para no permitir acumulación significativa en el fondo

CO₂ antropogénico. Parte de la evidencia proviene de $\delta^{13}\text{C}$ (explotación de petróleo originado de plantas terrestres)



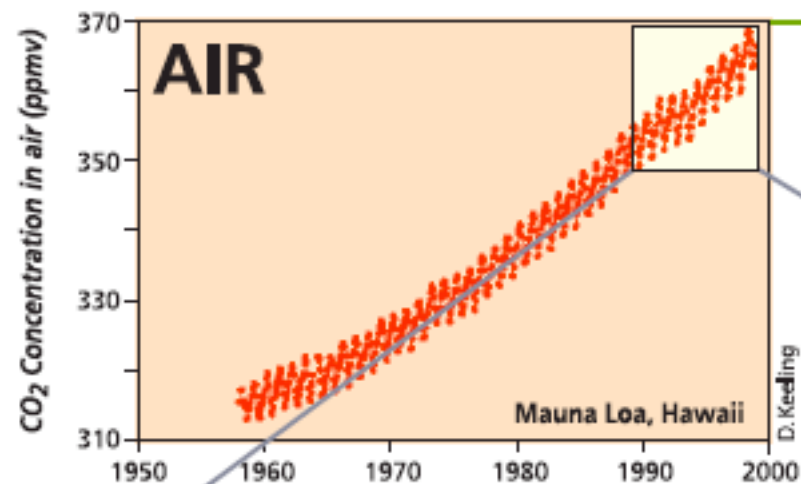
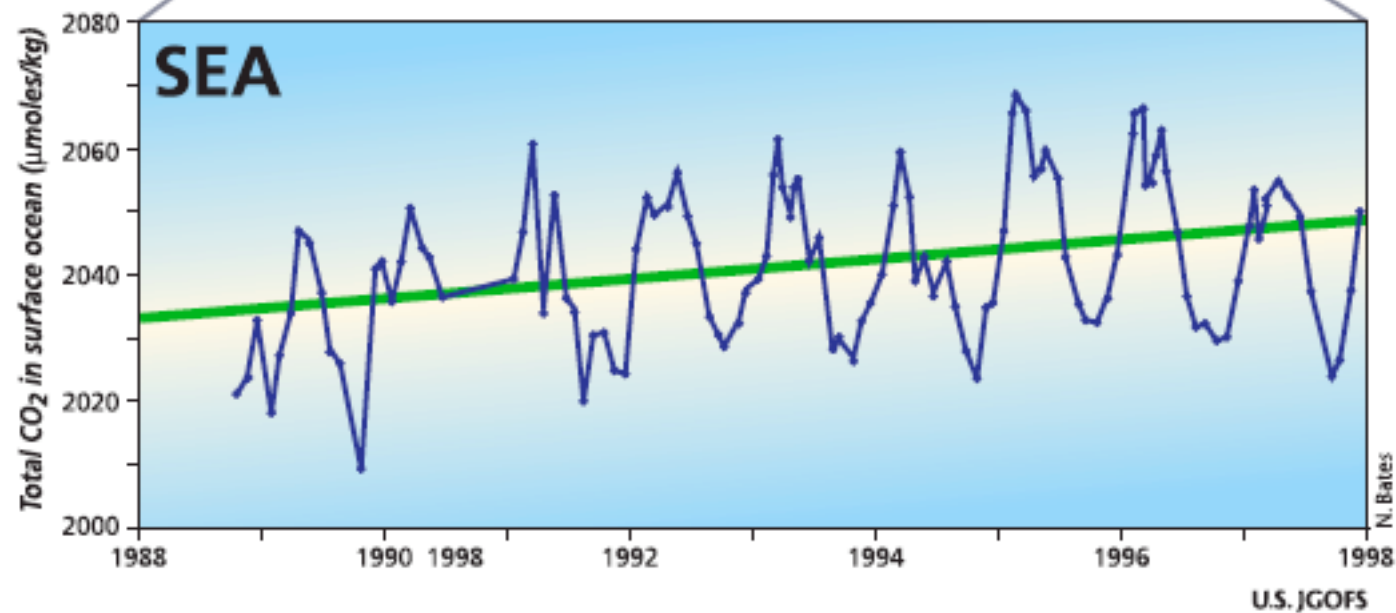


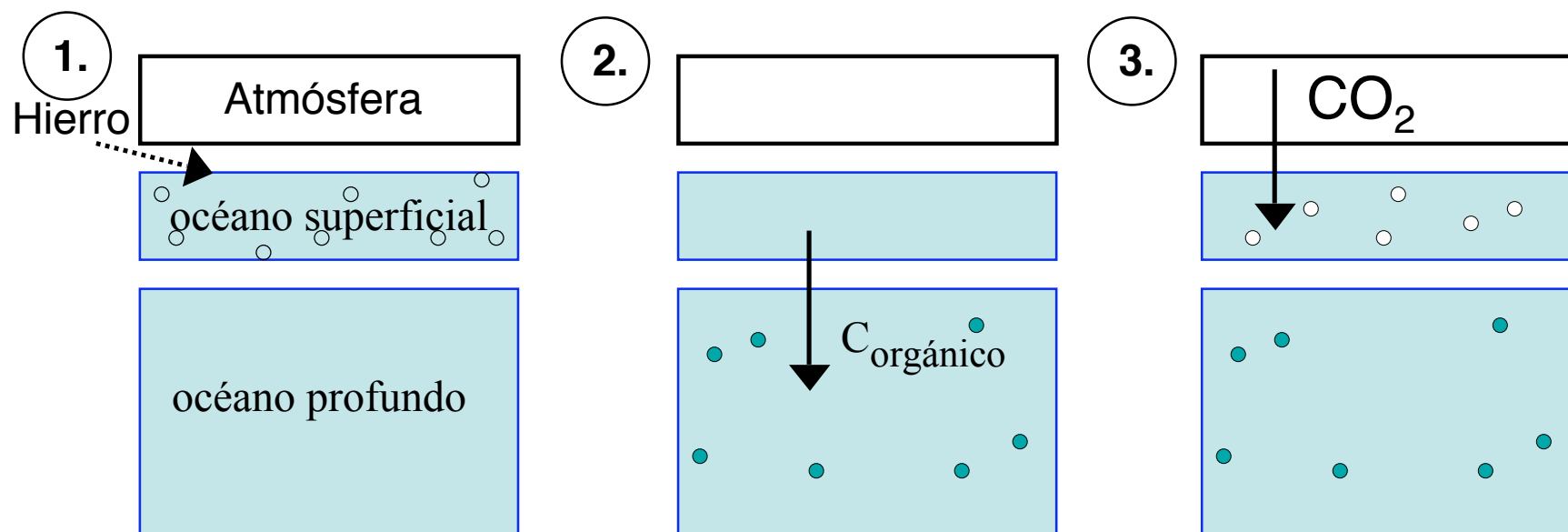
Figure 1. Atmospheric and oceanic CO₂ increases. Courtesy C.D. Keeling and N. Bates; available from U.S. JGOFS web site (www1.whoi.edu/general_info/gallery_modeling/slide7.html).



Destino del CO₂ antropogénico

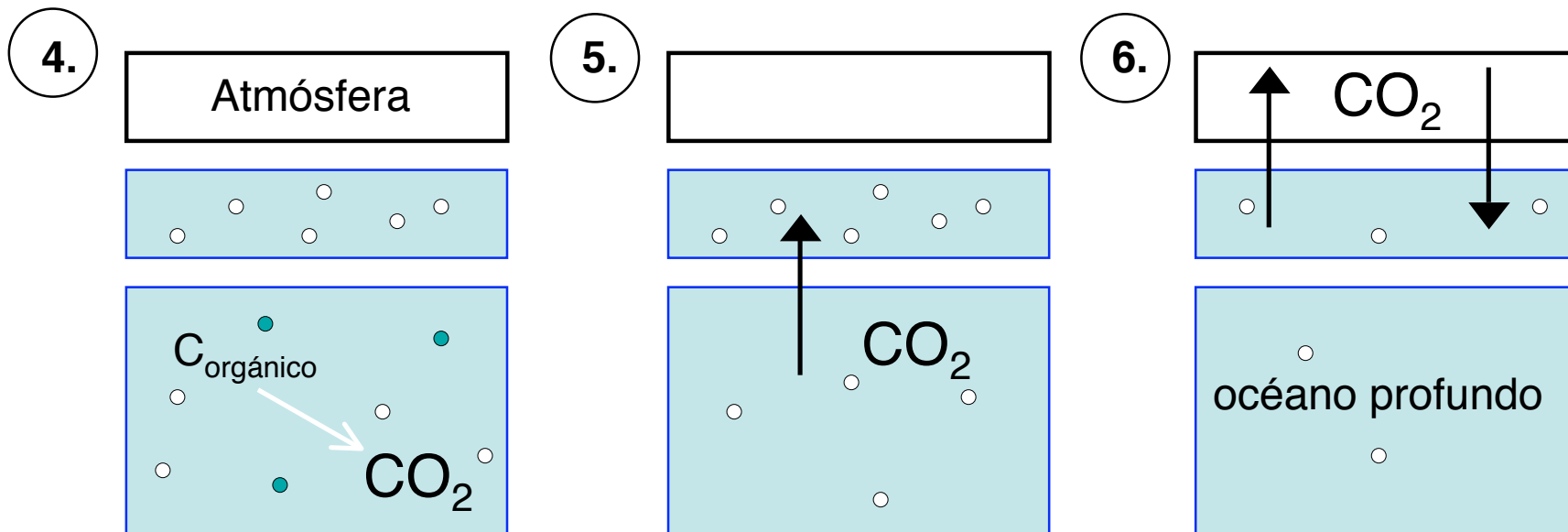
Fertilización del Océano: Conceptos Básicos

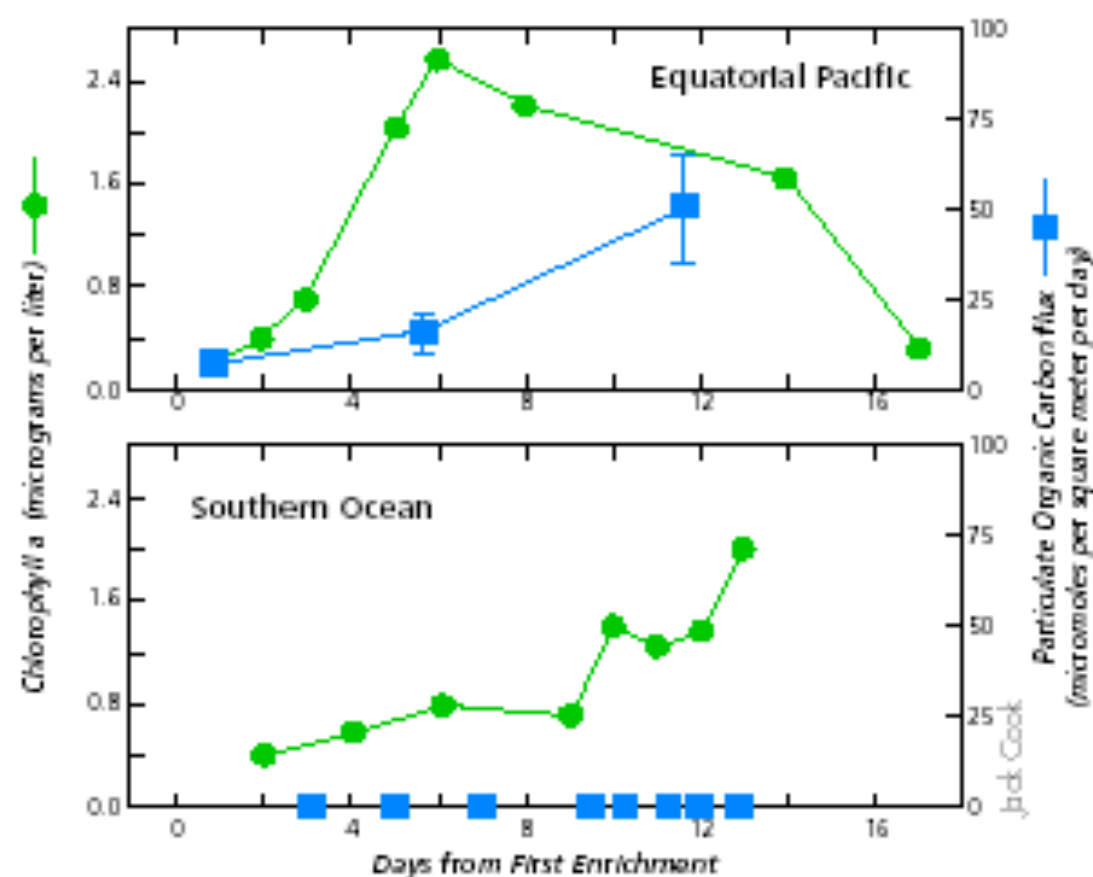
1. La adición de nutrientes a la superficie del océano puede estimular la producción marina de carbono orgánico
2. Parte de este carbono orgánico se deposita en el océano profundo
3. El CO_2 entra a la superficie del océano desde la atmósfera para reemplazar el carbono removido



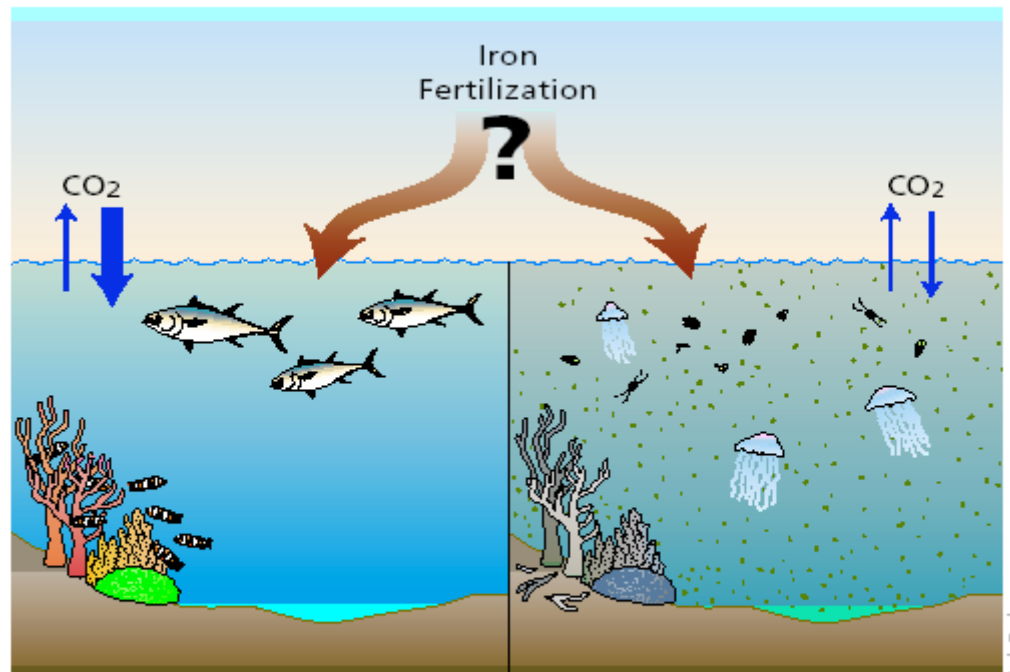
Fertilización del Océano: Conceptos Básicos

4. En el océano profundo, el carbono orgánico es oxidado a CO_2
5. El CO_2 eventualmente se mezcla de regreso al océano superficial
6. El CO_2 que estuvo almacenado en el océano eventualmente **vuelve a la atmósfera** (desde donde podría ser reabsorbido por el océano)





Chlorophyll (green) and carbon flux (blue) response to iron fertilization in the Equatorial Pacific and Southern Ocean.



Potential long-term outcomes for iron fertilization of the ocean are unknown, and could include newly productive fisheries and reduced atmospheric carbon dioxide (left) or a polluted ocean, unenhanced fisheries, and little effect on atmospheric carbon dioxide (right).

Source: http://www.earthobservatory.nasa.gov/images/and-figures/57301_1024x768

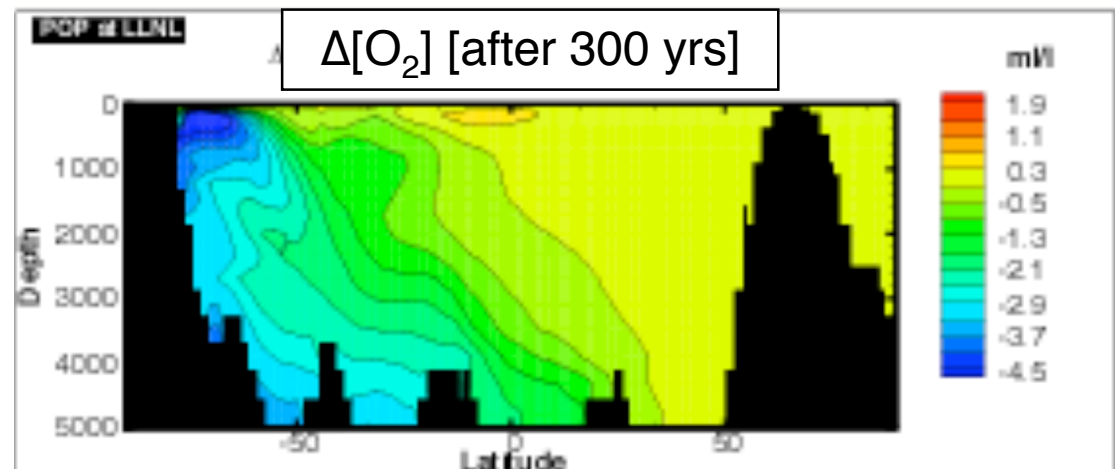
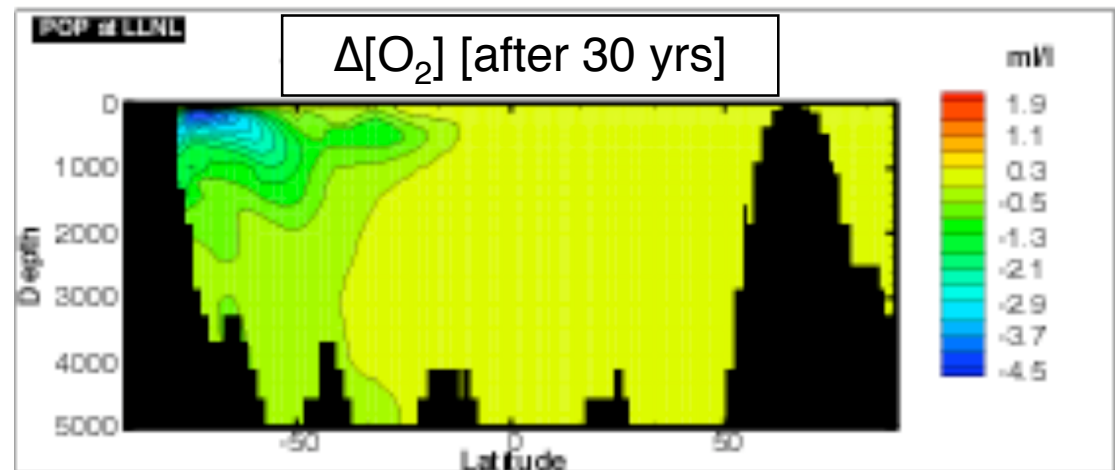
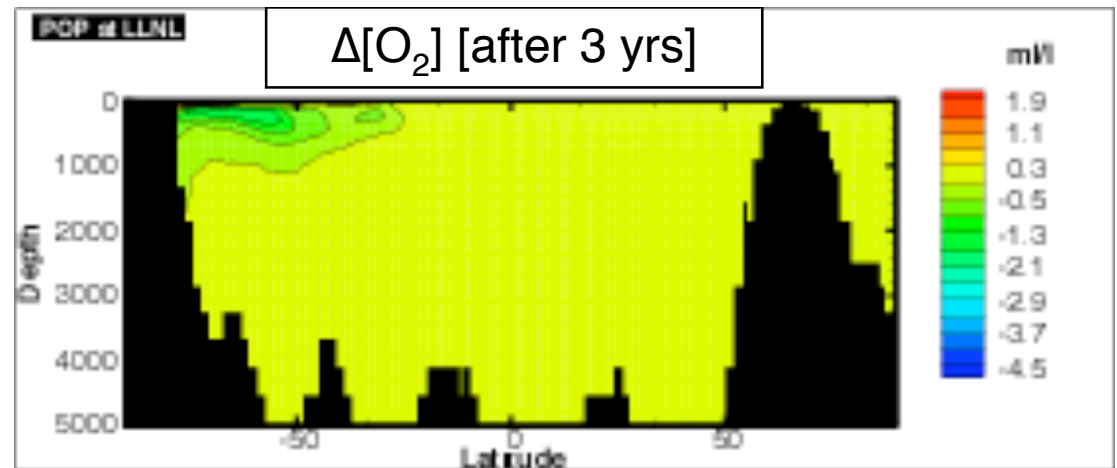
Simulated fertilizations of the entire Southern Ocean

	Secuestro de carbono después de 100 años de fertilización (GtC)
Joos, Sarmiento, Siegenthaler (1991)	255 GtC
Peng, Broecker (1991)	247 GtC
Sarmiento, Orr (1991)	153 GtC
Kurz, Maier-Reimer (1991)	106 GtC
Caldeira, Milovich	176 GtC

Emisión anual 5.3 Gt...

Anoxia

- Continued large scale multi-century fertilization could produce regions with extremely low oxygen
- Fertilization could be monitored and halted if such regions threaten to appear



The oresmen

Some US organizations claim that fertilizing the oceans with iron could both help to tackle climate change, and make money. But marine researchers warn of unpredictable side effects. Quirin Schiermeier reports.

The *Ragland* does not look like a research vessel. The 100-year-old wooden Baltic schooner belongs to the Canadian rock star Neil Young who, between tours and recording sessions, relaxes on board the historic boat, which is usually anchored in San Francisco.

But last June, the *Ragland* was chartered for an unusual scientific mission. Young lent the boat to his Bay Area friend Russ George, a business consultant, amateur researcher and founder of the California-based Planktos Foundation. The foundation is one of several US organizations promoting what they say is an innovative method for tackling climate change, and George needed a boat to test his ideas.

After sailing to the Hawaiian Islands, George and his small crew dribbled a deep-red liquid — dissolved iron ore — into the sea. A few days later, the iron prompted a short-lived bloom of phytoplankton, single-celled algae that live at the ocean's surface. The algae absorb carbon dioxide, so fertilizing the sea to encourage their growth should increase the amount of CO₂ removed from the atmosphere, and hence help to tackle climate change. George and others reason that companies and governments that want to cut greenhouse-gas emissions will pay them to fertilize the oceans with iron.

As these groups begin to explore such ideas, ocean researchers are warning that the schemes could disrupt marine ecology and produce harmful gases. But despite their concerns, international law seems to be stacked against the dissenting researchers. As matters stand, there is little scientists can do to make companies perform thorough risk assessments on their fertilization plans.



Red trails in the sunset: Russ George (inset) hopes to tackle climate change using iron fertilizer at sea.

George's idea is workable in theory. Phytoplanktonic algae are responsible for about half of all of the biological absorption of CO₂. Most of the organisms pass through the marine food web and the CO₂ they have absorbed is returned to the atmosphere by respiration. But some will eventually sink to the ocean floor and remain there for hundreds of years, preventing the CO₂ from causing greenhouse warming.

Food for thought

The link between iron and phytoplankton was first highlighted by John Martin, formerly director of the Moss Landing Marine Laboratories in California. In 1988, Martin published a hypothesis suggesting that iron is the missing factor that limits phytoplankton growth in some ocean waters¹. The seas between Antarctica and the southern tips of the Americas and Africa, for example, contain plenty of some nutrients, such as nitrates and phosphates. But they don't contain much iron, or much phytoplankton.

Since Martin's death in 1993, several expeditions have shown that a lack of iron does indeed limit phytoplankton growth in these regions²⁻⁴. One such study — EISENEX — set sail from Cape Town in October 2000. More than 50 physicists, chemists and biologists travelled to the southern Atlantic on the German research vessel *R/V Albatross*, aiming to distribute iron in the eye of a 150-kilometre-wide eddy current.

Despite extreme weather conditions — the first gale hit the *R/V Albatross* five days after the iron solution was dissolved — the expedition was a scientific success. By monitoring the amount of phytoplankton in water samples taken before and after fertilization, the team backed up previous experiments that had shown that iron fertilization boosts phytoplankton growth. And by measuring phytoplankton concentrations at different depths, the researchers estimated how much carbon was transported to the deep ocean. They have yet to publish their results, but similar estimates by other teams suggest that



J. HAWKES/CORBIS

Steamed up: power generators may be interested in iron fertilization as a balance to their CO₂ emissions.

Fertilization proposed by commercial interests

Table A. Fertilization Methods Proposed by Commercial Interests

Organization	GreenSea Venture, Inc. (formerly Ocean Farming) www.greenseaventure.com	Ocean Technology Group (U. of Sydney, Australia) www.otg.usyd.edu.au	Ocean Carbon Sciences, Inc. (Formerly Carboncorp USA) www.rsrch.com
Principal	Michael Markels, Jr.	Ian S.F. Jones	Russ George/ Robert Falls
Fertilizer	Fe-chelate (lignic acid sulfonate)	NH ₃ solution in seawater	Proprietary nutrient supplements, Fe + ?
Ocean Area(s) Targeted for Fertilization	Equatorial Pacific Ocean (for demonstration experiment)	- Chilean coastal upwelling zone - Coastal waters of "Low income food deficient" nations	- "Plankton domains" along major shipping lanes
Claimed Efficacy	0.6-2 Mt CO ₂ sequestered over 5,000 sq. mi. of HNLC ocean in 20 days	1 Gt N/yr sequesters about 5 Gt C/yr	Not specified
Claimed Cost	\$7 to \$7.5 /tC (at "commercial scale")	Approx. \$30 /t C	Not available

from Adhiya and Chisholm (2001)