

ESTUDIO QUIMICO DE LOS LAGOS ALCALINOS

El origen del carbonato sódico

Por FERNANDO OROZCO y
ANTONIO MADINAVEITIA,
Colaboración especial para
el Instituto de Biología.

En toda América, de norte a sur, se encuentran una serie de lagos de origen volcánico que contienen carbonato sódico disuelto en sus aguas; en muchos casos esta sal se explota.

Junto a la ciudad de México tenemos el Lago de Texcoco, que por su extensión y su proximidad a los centros de estudio es probablemente el mejor conocido. Sobre el origen de sus carbonatos alcalinos se han emitido las hipótesis más curiosas. (1) Por la importancia industrial que van adquiriendo sus sales, nos ha parecido interesante ver algo de su origen, relacionándolo sobre todo con las que se encuentran en otros lagos análogos del país que hemos tenido ocasión de visitar.

Todos estos lagos de sosa tienen cuencas cerradas. Lo primero que se le ocurre pensar a un químico es que el carbonato sódico procede de la acumulación, durante muchos años, de agua bicarbonatado-sódica procedente de manantiales tan frecuentes en esta región volcánica.

Los lagos alcalinos de Egipto, explotados desde la más remota antigüedad, están alimentados por manantiales salinos. Lo mismo sucede con el de Mikhailov, que se explota junto al Mar de Asof, y que ha sido estudiado recientemente por Koshkarow (1). Se señalan como conteniendo carbonatos alcalinos los lagos que ocupan algunos cráteres volcánicos de California.

(1) Río de la Loza.—Un vistazo al Lago de Texcoco.

(2) Koshkarow.—Byull. Inst. Halurgii (1939) N° 3, págs. 35-46. C. A. (1940), 4237.

Hemos encontrado en un pequeño lago de Yuriria, Guanajuato, que se conoce con el nombre de La Alberca o La Joya, un modelo ideal para explicar este mecanismo. Se trata de una laguna de cuenca cerrada y muy limitada, que ocupa un supuesto cráter volcánico. Su nivel es prácticamente constante en tiempo de lluvias y de secas. Tiene una capacidad de un millón de metros cúbicos. Su nivel se mantiene, a pesar de la evaporación, porque está alimentado por una serie de manantiales de temperatura constante, pero no caliente (24").

El agua de la laguna es fuertemente alcalina al tornasol mientras que la de los manantiales es ácida, como confirma el ver todas las rocas que hay en ellos cubiertas de burbujas de carbónico. Lo mismo el agua de los manantiales que la de la laguna carecen prácticamente de iones alcalinoférricos.

| | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | NaCl | Na ₂ SO ₄ |
|-----------|--------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|
| Manantial | 0.31 | 0 | 0.034 | 0.012 grs./lto. |
| Laguna | 2.93 | 3.70 | 0.83 | 0.61 " " |

Este fenómeno que se observa de un modo tan marcado en esta laguna modelo, se puede ir viendo también en otros lagos mucho más importantes.

En los llanos de San Juan, entre la Hacienda de Zacatepec, Puebla y las estaciones del Carmen y Oriental, Pue., se encuentran los restos de un lago alcalino, hoy casi totalmente seco; de cuenca cerrada. Hemos estudiado sus aguas alcalinas, que se explotan, comparándolas con el agua freática que desciende del Pico de Orizaba brota en algunos manantiales junto al lago.

| | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | NaCl | SO ₄ " | Ca" |
|---------------|--------------------|---------------------------------|------|-------------------|----------------|
| Manantial | 0.97 | 0 | 0.23 | 1.61 | 0.28 grs./lto. |
| Agua del lago | 0.07 | 2.9 | 1.02 | 0.91 | 0 " " |

Se vé aquí un segundo fenómeno muy curioso, en cuanto por pérdida de carbónico comienza a pasar el bicarbonato a carbonato neutro, precipitan la cal y la magnesia. Los barros de lo que queda de este lago son muy ricos en cal y magnesia.

En otros lagos, la transformación no está tan clara. En el de Cuitzeo, Mich., no había agua cuando lo visitamos (2-II-941); pero haciendo un pozo de un metro de profundidad en el barro del lecho seco, se obtiene agua. Se puede comparar su composición con la de

abundantes manantiales termales que brotan en sus orillas; ahora que como brotan a unos 80°, el bicarbonato está en buena parte ya transformado.

| | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | NaCl | Na ₂ SO ₄ |
|----------------|--------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|
| Manantial | 0.32 | 0.72 | 0.36 | 0.99 grs./lto. |
| Agua del barro | 3.50 | 0.42 | 1.71 | 1.83 " " |

Como puede verse, no es seguro que el agua que hay en el barro proceda del manantial, puesto que está más carbonatada.

En el lago de Texcoco hay debajo del fondo del lago una capa de agua alcalina que aflora naturalmente en muchos lugares y que se puede sacar por pozos cuando se ha atravesado la capa impermeable que la cubre.

La composición del agua del lago ha cambiado mucho en estos últimos años. Según un análisis efectuado por Río de la Loza (1) en 7 de octubre, hacia 1860, su composición era:

Cloruro sódico 12.54; carbonato sódico, 1.7; potasa 3.09 gramos por litro.

La composición es hoy completamente distinta según análisis de una muestra tomada en octubre de 1940.

NaCl 9.7; Na₂CO₃ 6.2; KCl 0.8 gramos por litro.

Como se vé, la relación de cloruro a carbonato sódico era en 1860 de 7.4, mientras que ahora es de 1.56. Esta diferencia puede explicarse por las obras de saneamiento de los terrenos desecados, que al perforar la capa impermeable, han puesto en contacto con la superficie, el agua con carbonato sódico que en parte se vierte al antiguo vaso del lago.

En una extensión grande del lago esta capa de agua carbonatada tiene una composición relativamente constante, lo mismo en época de lluvias que en secas (2).

| | Alcalinidad | | | | | NaCl alc. total |
|-----------------------------------|--|--------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|-----------------|
| | total en Na ₂ CO ₃ | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | NaCl | Na ₂ SO ₄ | |
| Pozo brotante en extremo N. | 8.6 | 4.44 | 5.86 | 9.7 | 0.80 | 1.12 |
| Pozo brotante del centro del lago | 4.03 | 3.06 | 2.09 | 5.3 | — | 1.31 |
| Agua freática en extremo S. | 10.2 | 5.05 | 7.0 | 13.0 | — | 1.28 |

(1) Río de la Loza, l.c.

(2) Véase Hermión Larios.—Importancia de las sales del lago de Texcoco. Agricultura II (1938) N° 8, p. 77.

Se vé en esta capa una cierta constancia en la relación del cloruro sódico al álcali total.

Hay sin embargo otras vetas de aguas freáticas alcalinas con una relación muy distinta de cloruros a carbonatos totales.

Datos muy interesantes sobre la pérdida de anhídrido carbónico con la evaporación nos ha proporcionado el análisis del agua de los distintos estanques de evaporación de la salina conocida con el nombre del Caracol. Estas salinas establecidas para la explotación industrial de las sales del lago, tienen una superficie de 400 has., con una profundidad media de 0.50 m. lo que hace que el agua esté mucho tiempo en cada estanque; se alimenta por un canal que recoge el agua de lavado de los terrenos y la que mana de la capa freática alcalina.

Las muestras tomadas el 28 de diciembre de 1940, dan los siguientes resultados:

| Depósito | Alc. total | | | | | NaCl | NaCl |
|----------|------------|-----------------------------|-------|------------------|--------------------------|------|------------------|
| | | en Na_2CO_3 | NaCl | NaHCO_3 | Na_2CO_3 | alc. | NaHCO_2 |
| Entrada | 9.43 | 3.40 | 3.92 | 2.50 | 2.08 | 1.15 | 1.33 |
| I | 10.62 | 4.54 | 6.24 | 2.95 | 2.67 | 1.32 | 2.11 |
| II | 11.74 | 5.20 | 7.10 | 3.36 | 3.07 | 1.37 | 2.11 |
| III | 17.00 | 7.45 | 10.5 | 3.84 | 5.06 | 1.41 | 2.73 |
| IV | 22.08 | 9.72 | 13.9 | 4.2 | 5.65 | 1.43 | 3.31 |
| V | 27.70 | 12.25 | 18.3 | 3.9 | 9.8 | 1.49 | 4.70 |
| VI | 38.40 | 16.9 | 25.8 | 4.2 | 14.1 | 1.52 | 6.15 |
| VII | 54.01 | 23.1 | 35.9 | 4.85 | 20.0 | 1.55 | 7.40 |
| VIII | 98.37 | 44.6 | 66.3 | 8.65 | 38.8 | 1.48 | 7.7 |
| IX | 165.50 | 70.2 | 112.5 | 17.3 | 59.2 | 1.61 | 6.5 |
| X | 164.03 | 83.0 | 114.0 | 19.1 | 71.6 | 1.37 | 5.97 |

De estos datos se vé de un modo muy claro como se va perdiendo el anhídrido carbónico durante la concentración, como puede deducirse de la relación de cloruro sódico a bicarbonato, admitiendo esta primera sal como la más estable. Si se observa alguna anomalía en los últimos depósitos, esta es debida a que se había producido en ellos cristalización y se estuvo tomando aguas madres antes de disolver las sales con nueva cantidad de agua.

Pero no solamente se pierde anhídrido carbónico, sino que se pierde también carbonato sódico como prueba el cambio de la relación de cloruro sódico a alcalinidad total; esto es debido indudablemente a la adsorción por el barro.

Se observa este mismo fenómeno en otras regiones del lago: en octubre de 1940 se tomó una muestra de agua haciendo un pozo de un metro en una determinada zona del lago. En marzo de 1941 se tomaron muestras en pozos próximos.

| | Alcalinidad en Na_2CO_3 | NaCl | NaHCO_3 | Na_2CO_3 | NaCl alc. | NaCl NaHCO_3 |
|--------------|--|---------------|------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Octubre 1940 | 8.2 | 6.26 | 4.9 | 4.97 | 0.77 | 1.23 |
| Marzo 1941 | 33.4 | 61.4 | 15.3 | 23.7 | 1.84 | 4.00 |

Al atravesar el agua concentrada una capa de tierra, pierde aún más carbonato que en los estanques de las salinas.

Resulta muy curioso ver como el depósito de aguas alcalinas profundas se va concentrando y cambiando en su composición. En los lugares en donde no tiene encima capa impermeable, sube a la superficie en donde se evapora, las lluvias después disuelven esta capa de sales, que vuelve al interior.

La producción de esta capa de sales que deja en la superficie del terreno la evaporación del agua alcalina que asciende por capilaridad se utiliza en el Valle de México para la obtención del producto que se conoce con el nombre de tequezquite. Es este una mezcla de sales en la que existe carbonato, bicarbonato, cloruro y sulfato sódicos. Es un producto análogo al que se fabrica en Egipto con el nombre de trona y con distintos nombres en Colombia, Venezuela y otros países americanos.

La composición en carbonatos es interesante para nuestro estudio. No sabemos porqué, así como en los análisis de los productos de otros países, se señala la cantidad de carbonato y bicarbonato que contienen, se ha admitido a priori que el producto que contiene el tequezquite mexicano es sesquicarbonato sódico (NaHCO_3 , Na_2CO_3) la sal que se conoce con el nombre de trona (1).

Damos a continuación los resultados de algunos análisis efectuados por nosotros, como referencia citaremos los análisis de algunos productos extranjeros.

| | Na_2CO_3 | NaHCO_3 | $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{NaHCO}_3}$ | NaCl | NaSO_4 % |
|---|--------------------------|------------------|---|---------------|-------------------|
| Tequezquite Sta. Sesquicarbonato sódico | 56.5 | 44.5 | 1.25 | — | — |
| Trona de Egipto | 45.2 | 20.5 | 2.2 | 8.16 | — |
| Clara - Méx. | 19.4 | 9.1 | 2.14 | 37.6 | — |
| Los Reyes - Méx. | 18.3 | 1.15 | 15.9 | 31.4 | — |
| Cuitzeo - Mich. | 2.45 | 0.93 | 2.6 | 4.56 | 2.30 |
| Sayula - Jal. | 12.3 | 6.5 | 1.90 | 25.0 | 5.6 |
| El Carmen - Pue. | 25.3 | 7.2 | 3.5 | 11.4 | 4.94 |

(1) El tequezquite del lago de Texcoco.—Teodoro Flores. Anales del Instituto Geológico de México.—Nº 5.—1918.

Como se vé, la proporción de carbonato sódico en los tequezquites es muy superior a la que corresponde al sesquicarbonato. Especialmente en el de Los Reyes obtenido por evaporación lenta en tierra de agua que sube por capilaridad; la muestra está tomada en el campo después de una serie de días nublados.

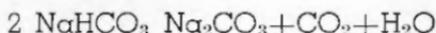
Sevé en todos estos ejemplos que la concentración por evaporación va unida a una pérdida grande de carbónico, y ésta es importante desde el punto de vista técnico, puesto que la explotación más racional de estas aguas consistiría en concentrarlas en salinas hasta la cristalización del sesquicarbonato sódico; en el agua que entra para su concentración en las salinas, hay cantidad suficiente para ello. Es el método que se emplea en parte en otros países.

El agua alcalina de Owens Lake, en California, se explota de este modo: por evaporación se separa una sal de composición muy próxima al sesquicarbonato.

| | Na_2CO_3 | NaHCO_3 | Na_2CO_3 <hr/> NaHCO_3 | NaCl | Na_2SO_4 |
|------|--------------------------|------------------|--|---------------|--------------------------|
| Agua | 27 | 5.7 | 4.74 | 29.4 | 11.1 |
| Sal | 45.38 | 34.7 | 1.3 | 2.5 | 1.4 |

En las condiciones en que se opera en el lago de Texcoco, se pierde la mayor parte del anhídrido carbónico del bicarbonato antes de que pueda cristalizar el sesquicarbonato.

Nos han conducido estos hechos a estudiar un poco más de cerca la reacción de descomposición del bicarbonato sódico



El equilibrio de esta reacción ha sido estudiado por Walker, (1) encuentra datos semejantes a los nuestros aun que les de una interpretación distinta. Supone que el equilibrio se alcanza en 5 días mientras que en nuestras condiciones de experimentación no lo alcanzamos en menos de 25.

Filosofov (2) ha estudiado la velocidad de descomposición de las disoluciones de bicarbonato sódico a la temperatura de ebullición del agua y dice que disminuye con la concentración, hecho en desacuerdo con nuestras experiencias a temperatura ambiente.

(1) Walker.—J. Am. Chem. Soc. **49**, 1242 (1927).

(2) Filosofov.—J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **I**, 743 (1931)—C. A. (1932) 5270.

Se puede calcular la presión de disociación de la disolución saturada de bicarbonato sódico por la fórmula

$$\log. p = 11.8185 - \frac{3340}{T}$$

para la temperatura de 22°, dá 3.14 mm. de mercurio. Esta disolución saturada habrá de descomponerse, puesto que la presión parcial del anhídrido carbónico es de 0.22 mm. a la orilla del mar y de 0.174 mm. en el Valle de México.

Stumper (1) señala que la reacción es monomolecular en contra de lo que se pudiera esperar.

A. Splittgerber (2) ha calculado y determinado experimentalmente la descomposición de disoluciones diluidas de bicarbonato sódico a 25° encontrando respectivamente para 0.1 N — 39.0 — 40.7%; 0.3 N — 23.0 — 23.2%; 1 N — 11.4 — 12.5%.

Nosotros hemos tratado de estudiar esta reacción con los medios de que disponemos.

Procuramos medir la velocidad de descomposición del bicarbonato sódico en condiciones lo más semejantes posibles a las de las salinas.

En una cubeta amplia de fotografía se colocan dos litros de disolución de bicarbonato potásico al 90% y se deja estar al aire, bajo techado, después de ponerle un dispositivo para reemplazar por agua destilada la que se pierde por evaporación. La temperatura se mantiene constante entre 22 y 25°. Se van tomando de tiempo en tiempo muestras en las que se determina por valoración volumétrica la alcalinidad total como control de que la concentración no ha variado y la cantidad de bicarbonato.

De los datos obtenidos hemos tratado de calcular la constante de reacción para ver si se trata de una reacción monomolecular o una reacción bimolecular como pudiera esperarse.

| α | x | $\alpha-x$ | t | k_1 | k_2 |
|----------|-------|------------|------|-------|-------|
| 1.02 | 0.506 | 0.514 | 4 d. | 0.172 | 0.24 |
| 0.506 | 0.270 | 0.236 | 7 „ | 0.109 | 0.32 |
| 0.270 | 0.172 | 0.98 | 9 „ | 0.115 | 0.73 |
| 0.172 | 0.145 | 0.27 | 5 „ | 0.414 | 0.62 |
| 0.145 | 0.138 | 0.07 | 4 „ | 0.580 | 0.33 |

(1) Stumper.—J. Anorg. und alg. Chem. **210**, 264 (1933).—C. A. (1933) 2868.

(2) Splittgerber, Wasser **8**, 173 (1934). C. A. (1935) 4244.

$$\text{La constante } k_1 = \frac{2.303}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha-x} \text{ y la constante } k_2 = \frac{1}{t}$$

en donde α y x son las concentraciones molares de la disolución al comienzo y al fin de cada período de experiencia; el tiempo t está expresado en días.

En las condiciones de experimentación, no muy exactas, no se consigue obtener una constancia ni para la reacción mono, ni para la bimolecular.

Aunque en nuestras condiciones experimentales deficientes no se puede establecer con seguridad el mecanismo exacto de la descomposición del bicarbonato sódico disuelto, se ve desde luego que es una reacción sumamente lenta, se necesita más de un mes para alcanzar el equilibrio a la temperatura ambiente.

Hemos podido cerciorarnos que la evaporación del agua no toma parte sensible en la marcha de la reacción. Se toman dos litros de una disolución que contiene por litro unos 90 grs. de bicarbonato de sosa por litro y se coloca cada litro en una cubeta amplia de fotografía. Una de las cubetas se deja estar en el laboratorio; a la otra se dirige la corriente de aire de un ventilador eléctrico, con lo que se consigue que después de 24 horas esté totalmente seca. Después de este tiempo se completa en ambas cubetas el volumen a un litro, añadiendo agua destilada y se vuelven a valorar las disoluciones.

| | α | x | t | k_1 |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|
| Disolución evaporada a seco | 0.960 | 0.783 | 1 día | 1.69 |
| Disolución no evaporada a seco | 0.960 | 0.637 | 1 " | 1.09 |

Como se vé, la evaporación total del agua no solamente no acelera la descomposición del bicarbonato en esta experiencia, sino que la retarda debido al tiempo que las sales han estado secas y es sabido que en estas condiciones no se produce la descomposición.

Después de adquirir estos conocimientos sobre la velocidad de la reacción en un sentido, hemos tratado de hacernos cargo de la situación de equilibrio. Indudablemente, cuando este se produzca, se reunirán las condiciones siguientes para una temperatura determinada

$$K = \frac{(\text{NaHCO}_3)^2}{(\text{Na}_2\text{CO}_3) (\text{CO}_2)}$$

puesto que podemos admitir que la concentración del agua es constante.

La concentración del anhídrido carbónico sería la correspondiente a su solubilidad en el líquido a su presión parcial que en el Valle de México será de 0.174 mm. Hg. Podemos tomarlo como constante y escribir

$$K_1 = \frac{(\text{NaHCO}_3)^2}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Veamos los resultados que se encuentran en las distintas muestras de agua examinadas.

| | NaHCO_3 Mol.gr.l. | Na_2CO_3 Mol.gr.l. | $\frac{(\text{NaHCO}_3)^2}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|
| Pozo de Los Reyes | 0.059 | 0.066 | 0.052 |
| Manantial | 0.052 | 0.055 | 0.049 |
| Dren | 0.032 | 0.039 | 0.027 |
| Canal de sales | 0.024 | 0.032 | 0.018 |
| Depósito I | 0.034 | 0.041 | 0.028 |
| " II | 0.039 | 0.047 | 0.032 |
| " III | 0.044 | 0.068 | 0.028 |
| " IV | 0.048 | 0.089 | 0.026 |
| " V | 0.045 | 0.112 | 0.018 |
| " VI | 0.051 | 0.155 | 0.017 |
| " VII | 0.056 | 0.211 | 0.015 |
| " VIII | 0.10 | 0.407 | 0.024 |
| " IX | 0.20 | 0.643 | 0.0032 |
| " X | 0.21 | 0.77 | 0.0057 |
| Owen Lake | 0.067 | 0.26 | 0.017 |

Los números son bastante concordantes y sus anomalías se pueden explicar.

La constante es más elevada en un pozo recién abierto que en un manantial que fluye. En el pozo estaba el agua con su capa de gases que contienen carbónico, la presión parcial de este gas es más elevada que en la atmósfera.

El dren y el canal de sales traen disoluciones de sales que se han evaporado lentamente en la superficie.

Interesante resulta la marcha de la constante de equilibrio en los distintos estanques de la salina en la que se va produciendo la concentración. Salvo algunas anomalías no explicables, como los estanques II y VIII, va disminuyendo de una forma regular. Esta dis-

minución puede explicarse porque al aumentar la concentración en cloruro sódico, disminuye la solubilidad del anhídrido carbónico y por lo tanto su concentración en el líquido. También pudiera explicarse por adsorción de bicarbonato por el barro.

Es curioso ver que en un análisis de agua del Owen Lake de Norte América, se encuentra una constante de equilibrio muy semejante a la de los depósitos de concentración análoga.

Vemos como todos los datos experimentales señalan al bicarbonato sódico como origen del carbonato en estos lagos de cuenca cerrada.

Esto nos explica muchos fenómenos. Ha llamado la atención en el que en algunos lagos, como el de Pátzcuaro, el agua freática que llega a él, presenta reacción ácida, mientras que la del lago es alcalina, dato que unido a la falta de iones calcio, precipitados por el carbonato, tiene la mayor importancia para las condiciones de desarrollo de la vida en el lago.

Las aguas que se han evaporado lentamente a un volumen pequeño y después se han vuelto a diluir, contendrán indudablemente una cantidad de bicarbonato mucho menor de la que correspondería a su equilibrio. Así sucede con el agua del lago de Cuitzeo, que se queda casi sin agua en tiempo de secas, o con las lagunas de los llanos de San Juan.

| | NaHCO_3 Mol.p.l. | Na_2CO_3 Mol.p.l. | k_1 |
|----------|------------------------------|--------------------------------------|--------|
| Cuitzeo | 0.041 | 0.091 | 0.0185 |
| San Juan | 0.0088 | 0.0274 | 0.0028 |

Algo análogo sucede con algunas aguas freáticas alcalinas que suben por capilaridad en ciertos puntos a la superficie evaporándose lentamente allí; el agua de lluvia vuelve otra vez a la capa profunda las sales que se han enriquecido en carbonato.

Comunicaremos más adelante los datos que tenemos sobre el origen del bicarbonato alcalino.

México, abril de 1941.