

Isótopos

1. Concepto

Dos o más elementos químicos son *isótopos* si se sitúan en el mismo lugar¹ del Sistema Periódico (mismo número atómico) pero tienen diferente masa atómica. Tienen el mismo nombre, por lo que hay que distinguirlos por el ‘apellido’, así decimos: Oxígeno-16 u Oxígeno-18. Ambos tienen 8 protones en el núcleo, eso les confiere un *número atómico* 8 y les sitúa en la casilla 8 del Sistema Periódico; la diferencia es su *masa atómica*.

Oxígeno-16 (¹⁶O) : 8 protones + 8 neutrones → N° atómico= 8, masa atómica= 16

Oxígeno-18 (¹⁸O): 8 protones + 10 neutrones → N° atómico= 8, masa atómica= 18

2. Isótopos estables e inestables. Vida media

De todos los isótopos de un elemento siempre hay uno que es el más abundante, por ejemplo el ¹⁶O es el oxígeno ‘normal’ porque el 99,8% del oxígeno existente es ¹⁶O. De los otros isótopos del mismo elemento, algunos pueden permanecer en su estado ‘anómalo’ indefinidamente, se denominan *isótopos estables*. Otros no pueden mantenerse en ese estado y se transforman lentamente en el elemento normal, son *inestables* (también se les da el ominoso nombre de *radiactivos*). Por ejemplo, el ¹⁸O, citado más arriba, es estable, mientras que el ¹⁵O es inestable. La cantidad de ¹⁵O presente se reduce a la mitad cada día y medio, convirtiéndose en ¹⁶O. Este periodo de tiempo, en que la cantidad existente se reduce a la mitad, se denomina *vida media* de ese isótopo.

Los isótopos más utilizados en hidrología son los siguientes (los datos de abundancia proceden de Mook, 2000):

| Elemento | Isótopos | Abundancia en % |
|-----------|------------------------------------|-----------------|
| Hidrógeno | ¹ H | 99,985% |
| | ² H (Deuterio, estable) | 0,015% |
| | ³ H (Tritio, inestable) | - - - |
| Oxígeno | ¹⁶ O | 99,76% |
| | ¹⁸ O (estable) | 0,20% |
| Carbono | ¹² C | 98,9% |
| | ¹³ C (estable) | 1,1% |
| | ¹⁴ C (inestable) | - - - |
| Azufre | ³² S | 95,0% |
| | ³⁴ S (estable) | 4,2% |
| Nitrógeno | ¹⁴ N | 99,634% |
| | ¹⁵ N (estable) | 0,366% |

¹ *Isotopo* en griego significa “mismo lugar”

3. Utilidad de los isótopos en Hidrología

Los *isótopos estables* actúan como marcadores, permiten estudiar el flujo regional o identificar el área de recarga de un agua subterránea. Pueden ayudar a conocer algún proceso sufrido por el agua subterránea a lo largo del flujo regional, como la reducción de sulfatos o la desnitrificación (Curso Internacional de Hidrología Subterránea, 2009). En aguas contaminadas en ocasiones pueden identificar el origen de la contaminación; por ejemplo, en la contaminación por nitratos, si es debida a abonos orgánicos (estiércol) o aguas negras se presenta mayor proporción de ^{15}N que si los nitratos proceden de abonos inorgánicos.

Los *isótopos inestables* se utilizan para la datación de aguas subterráneas. Si conocemos o podemos suponer la cantidad de isótopo presente cuando el agua se infiltró y analizamos la concentración del mismo isótopo cuando acaba de salir en un pozo o manantial, podemos calcular el tiempo que ha transcurrido. Por ejemplo, el caso más simple: si la concentración se hubiera reducido a la mitad, el tiempo transcurrido sería la vida media de ese isótopo, que es un dato conocido para cada isótopo.

4. Medida: Relación isotópica (R) y desviación isotópica (δ)

Para medir el contenido de un isótopo en una muestra, se considera la proporción entre la cantidad del isótopo que queremos medir y la del isótopo normal o más abundante, ese cociente se llama *relación isotópica* (R):

$$R = \frac{\text{Abundancia del isótopo escaso}}{\text{Abundancia del isótopo más abundante}} \quad (1)$$

En el caso del ^{18}O , como el isótopo más abundante es el ^{16}O , la concentración de ^{18}O se mediría así: $R = ^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$.

Esa relación R presentará un cierto valor para una muestra concreta, pero considerado aisladamente no podemos saber si la proporción del isótopo en esa agua es normal o es anormalmente alta o baja. Para valorar el dato hay que compararlo con el valor de R para una muestra que se toma como referencia, y que se denomina *R estándar*: La relación $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ tomada como estándar es la del agua del océano². Para el nitrógeno la relación $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ que sirve de referencia es la del nitrógeno atmosférico.

| | |
|---------------------------------|------------------------|
| $^2\text{H}/^1\text{H}$ | $1,5575 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ | $2,0052 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ | $1,1237 \cdot 10^{-2}$ |
| $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ | $4,5005 \cdot 10^{-2}$ |
| $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ | $3,677 \cdot 10^{-3}$ |
| $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ | 0,324 |

La comparación del valor de R de la muestra estudiada (R_X) con el valor de $R_{\text{estándar}}$ para ese isótopo se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\delta_X = \frac{R_X - R_{\text{estándar}}}{R_{\text{estándar}}} \quad (2)$$

El valor δ se denomina *desviación isotópica*; si es cero, esa muestra tiene una concentración normal del isótopo considerado, si es positiva la muestra presenta una concentración del isótopo por encima de lo normal, y si es negativo, al contrario.

Finalmente, como el valor de δ es muy pequeño, se multiplica por 1000. La fórmula (2) quedaría así:

² Para los isótopos de hidrógeno y oxígeno es el VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water).

$$\delta_x = \left(\frac{R_x}{R_{\text{estándar}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3)$$

Hemos indicado que el estándar para el nitrógeno es el nitrógeno atmosférico. En él, el 99,634% es ^{14}N y el 0,366% es ^{15}N , por tanto $R_{\text{estándar}} = 0,00366/0,99634 = 0,00367$. Por ejemplo, si una muestra presenta una $R_x = 0,00384$, eso es un poco más alto que el estándar, y la desviación isotópica de esa muestra sería:

$$\delta_x = \left(\frac{0,00384}{0,00367} - 1 \right) \cdot 1000 = 45,3\text{‰}$$

Eso quiere decir que la relación $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de esa muestra es un 4,53% mayor que la relación $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ en el nitrógeno atmosférico (la desviación isotópica está expresada en tanto por mil).

5. Fraccionamiento isotópico

En algunas reacciones químicas o procesos físicos (como la evaporación), uno de los isótopos tiene más facilidad para participar en la reacción o en el proceso que el otro, por lo que la relación inicial entre dos isótopos cambiará. Por ejemplo, la calcita (CaCO_3) formada con carbono normal (^{12}C) se disuelve más rápidamente que la formada con ^{13}C (Mook, 2000). O en la evaporación del agua, las moléculas de H_2O formadas con ^{18}O se evaporan con más dificultad que las formadas con ^{16}O , por lo que el vapor de agua tiene una relación ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) menor que el agua de la que procede. En el proceso inverso, cuando el vapor de las nubes se convierte en agua (precipitaciones), el agua más pesada, formada por ^{18}O , lo hace más fácilmente.

En todos estos procesos la proporción del isótopo considerado se altera. Esta alteración es lo que se denomina *fraccionamiento isotópico*, y se cuantifica mediante el *factor de fraccionamiento* (α):

$$\alpha = \frac{R_{\text{pre}}}{R_{\text{post}}} \quad (4)$$

Donde: R_{pre} = Relación isotópica previa al proceso o reacción

R_{post} = Relación isotópica posterior al proceso o reacción

Por ejemplo, si el proceso considerado es la evaporación del agua, “pre” se refiere al agua líquida y “post” al agua que ha pasado a vapor. Si queremos cuantificar cómo ha variado la proporción del isótopo ^{18}O , el factor de fraccionamiento sería:

$$\alpha = \frac{R_{\text{pre}}}{R_{\text{post}}} = \frac{\left(^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \right)_{\text{líquido}}}{\left(^{18}\text{O}/^{16}\text{O} \right)_{\text{vapor}}} \quad (5)$$

El valor de α en este caso es de 1,0098 a 20°C (la concentración de ^{18}O , expresada como δ es 9,8‰ mayor en el líquido que en el vapor de agua).

La expresión (4) también puede expresarse en función de las *desviaciones isotópicas*³:

³ Despejando R_x en (3): $R_x = \left(\frac{\delta_x}{1000} + 1 \right) \times R_{\text{est}}$. Sustituyendo en (4): $\frac{R_{\text{pre}}}{R_{\text{post}}} = \frac{\left(\frac{\delta_{\text{pre}}}{1000} + 1 \right) \times R_{\text{est}}}{\left(\frac{\delta_{\text{post}}}{1000} + 1 \right) \times R_{\text{est}}} = \frac{\delta_x + 1000}{\delta_z + 1000}$

$$\alpha = \frac{\delta_{pre} + 1000}{\delta_{post} + 1000} \quad (6)$$

6. Isótopos de oxígeno e hidrógeno: diferentes tipos de agua

Ya hemos indicado en el primer apartado que existen dos isótopos estables del hidrógeno: ^1H (hidrógeno común) y ^2H (deuterio). Combinando estos isótopos del hidrógeno con los isótopos más abundantes del oxígeno (^{16}O y ^{18}O), se puede formar seis tipos de agua diferentes, ver la tabla anexa (por sencillez representamos ^1H como H y ^2H como D).

De las seis combinaciones, la más abundante es la primera, formada por hidrógeno y oxígeno ‘normales’, aunque también pueden encontrarse en cantidad detectable solamente las dos siguientes. Los tres últimos casos son prácticamente inexistentes, porque es estadísticamente improbable que se produzcan dos o tres sustituciones en la misma molécula de agua.

| | | | |
|---|---|-----------------|--|
| H | H | ^{16}O | Molécula más frecuente |
| H | H | ^{18}O | El ^{16}O sustituido por ^{18}O |
| H | D | ^{16}O | Uno de los hidrógenos sustituido por ^2H (Deuterio) |
| H | D | ^{18}O | Dos sustituciones, improbable |
| D | D | ^{16}O | Dos sustituciones, improbable |
| D | D | ^{18}O | Tres sustituciones, improbable |

Analizando aguas de precipitaciones de todo el mundo, se encuentra que existe una relación directa entre el contenido de ^{18}O y el contenido de ^2H , ambos expresados por sus respectivas *desviaciones isotópicas* ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) respecto del estándar VSMOW (ver nota a pie de página 2).

Si representamos en un gráfico los valores de $\delta^2\text{H}$ en función de los valores de $\delta^{18}\text{O}$, se obtiene una recta que se conoce como “Global Meteoric Water Line, GMWL”, textualmente: *línea de agua meteórica global* (Craig, 1961, citado en Kendall y Campbell, 1998), en español se ha llamado *Recta Meteórica Mundial* o *Línea Meteórica Global*. La ecuación de esta recta es (coeficientes aproximados): $y = 8x + 10$, ver figura 1.

Si se establece esa misma relación para una región determinada se habla de “Local Meteoric Water Line”, la *línea de agua meteórica local*, de esa región concreta.

La observación de la Línea Meteórica Global nos indica que las precipitaciones más alejadas de la costa y a mayor altitud presentan menor proporción de ^{18}O y de ^2H que el estándar (el agua del océano); la misma disminución se observa en regiones más frías y más alejadas del Ecuador.

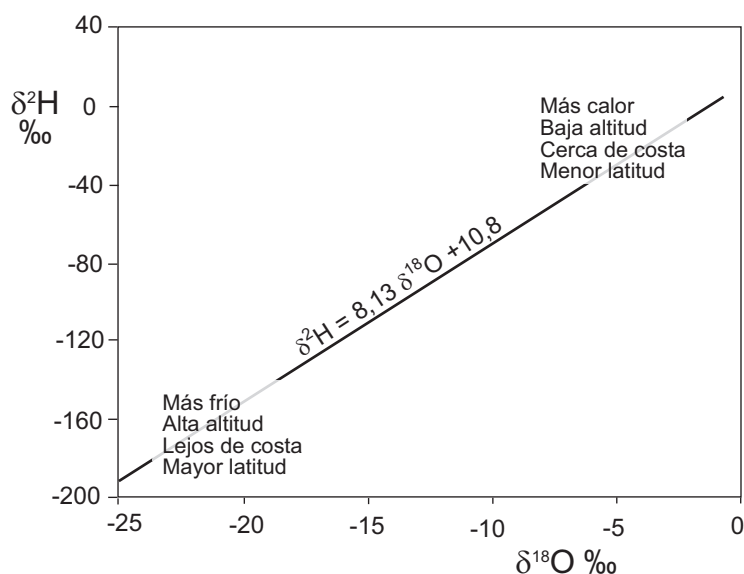


Figura 1.- Línea de agua meteórica global, trazada a partir de datos de precipitaciones de todo el mundo (simplificado de Clark y Fritz, 1997). La composición isotópica del agua de las precipitaciones se encuentra próxima a esa línea.

Bajo la influencia de las variables referidas, el ^{18}O y el ^2H varían paralelamente. Como la ecuación simplificada de la *Línea Meteorica Global* es:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (7)$$

Las aguas que se ajusten a la *Línea Meteorica Global* cumplen aproximadamente que $\delta^2\text{H}$ es ocho veces mayor que $\delta^{18}\text{O}$. Pero no siempre es así, puede que el ^{18}O haya disminuido proporcionalmente más o menos que el ^2H , en ese caso el agua correspondiente ya no coincidiría sobre la línea del gráfico. Para reflejar el posible desequilibrio entre el ^2H y el ^{18}O , Dansgaard (1964) acuñó el término *exceso de deuterio*, que se calcula así:

$$\text{Exceso de deuterio} = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O} \quad (8)$$

Comparando (7) y (8), observamos que en un agua ‘normal’, que se encuentre en la recta, este parámetro es 10‰. En Norteamérica es de +6‰ y en el Mediterráneo occidental de +13‰ a +15‰ (Curso Internacional de Hidrología Subterránea, 2009; Jiménez-Martínez y Custodio, 2008).

El estudio combinado de los isótopos de oxígeno e hidrógeno ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) aporta mucha información en todas las fases del ciclo hidrológico. Por la variación con la temperatura, los datos isotópicos en masas de hielo se han utilizado como indicadores de variaciones climáticas. (Négrel y Petelet-Giraud, 2011)

En la evaporación del agua de un lago el agua evaporada tiene menos isótopos ^{18}O y ^2H , por lo que el agua restante en el lago queda enriquecida en estos elementos. Conociendo además la composición isotópica de las precipitaciones y de las aportaciones superficiales, puede establecerse el balance hídrico de esa masa de agua.

Los isótopos ^{18}O y ^2H también se utilizan para realizar la separación de componentes de un hidrograma. La escorrentía directa y la escorrentía subterránea presentan composiciones isotópicas distintas, y conociendo ambas puede calcularse la proporción del caudal debido a agua superficial y subterránea. (Ver “Separación de componentes por métodos químicos”, Anexo I del tema “Hidrogramas”).

7. Isótopos estables del carbono

El carbono tiene dos isótopos estables: ^{12}C (98,9%) y ^{13}C (1,1%). La *relación isotópica estándar* es $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,011796$. Los valores de la desviación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ en aguas naturales oscila entre -5 y -25‰. Eso quiere decir que las aguas naturales tienen entre un 0,5 y un 2,5 % menos de ^{13}C que el estándar correspondiente.

El carbono contenido en el agua está principalmente en forma de bicarbonato (HCO_3^-), pero también como CO_2 disuelto y como $\text{CO}_3^{=}$. Todo este carbono ha entrado en el agua a partir del CO_2 contenido en el suelo, adquirido durante la infiltración, o mediante la disolución de minerales carbonatados (calcita, dolomita). Como todos los procesos en los que está implicado el carbono conllevan cierto fraccionamiento isotópico (variación de $\delta^{13}\text{C}$), el estudio de estos isótopos ayuda a estimar el origen del carbono presente o los procesos por los que ha pasado.

8. Desintegración radiactiva. Datación de aguas subterráneas

Los isótopos inestables (radiactivos) se transforman en el isótopo normal, el más abundante. Este proceso es utilizado para datar las aguas subterráneas, especialmente con los isótopos ^{14}C y ^3H

(Tritio). Para la datación de aguas antiguas se han utilizado isótopos de Cloro, Helio y otros (^{36}Cl , ^4He) (International Atomic Energy Agency, 2013).

La vida media del tritio es de 12,3 años y la del ^{14}C es de 5000 años. El Tritio se mide en *unidades de tritio* (TU). Una TU quiere decir que hay un átomo de tritio por cada 10^{18} átomos de hidrógeno normal (^1H). Actualmente, el agua de lluvia presenta valores del orden de 10 a 20 TU. Cuando se efectuaban pruebas nucleares en la atmósfera (aproximadamente de 1949 a 1962) el agua de lluvia presentaba valores elevados, superiores a 1000 TU entre 1962 y 1966 (Kehew, 2001). Por tanto, un agua subterránea con valores elevados de tritio se infiltró en esa época.

El concepto de “edad del agua subterránea” parece simple: el tiempo transcurrido desde que esa agua alcanzó el medio saturado hasta la toma de muestras. Pero una muestra determinada contiene moléculas de agua de diversas edades, mezcladas por diversos procesos del flujo subterráneo, básicamente dispersión y difusión. Es un tema difícil que requiere cálculos complejos (Phillips y Castro, 2003).

Bibliografía

- Dansgaard W. (1964).- Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, XVI: 436-468
- International Atomic Energy Agency (2013).- *Isotope methods for dating old groundwater*, 357 pp.
- Jiménez-Martínez, J. y E. Custodio (2008).- El exceso de deuterio en la lluvia y en la recarga a los acuíferos en el área circum-mediterránea y en la costa mediterránea española. *Boletín Geológico y Minero*, **119** (1): 21-32
- Kehew, A.E. (2001).- *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 368 pp.
- Kendall, C. y E. A. Caldwell (1998). "Fundamentals of Isotope Geochemistry", In: C. Kendall and J.J. McDonnell (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science, pp. 51-86.
- Mook, W.G. (ed.) (2000).- *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle*, International Atomic Energy Agency and UNESCO, 6 tomos, 596 pp. Se encuentra en: http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_publication_hydroCycle_en.html
- Négrel, P. y E. Petelet-Giraud (2011).- Isotopes in groundwater as indicators of climate changes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **30**, Issue 8: 1279-1290
- Phillips, F. M. y M. C. Castro (2003).- Groundwater Dating and Residence-time Measurements. In: *Treatise on Geochemistry*: 452-497, Elsevier.