

2 Ej. 16

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS



APLICACION DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS Y TECNICAS ISOTOPICAS PARA LA DETERMINACION DE OXIGENO-18 Y DEUTERIO EN PROBLEMAS HIDROLOGICOS

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

p r e s e n t a

ALEJANDRA CORTES SILVA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PROLOGO

La ciencia de la hidrología o estudio del agua subterránea tiene más de cien años de antigüedad no obstante hay muy pocas referencias o documentos científicos publicados antes de hace 40 años. Se pueden citar a Darcy, A. Gunter Thiem, Dupuis, Ghyben y Herzberg, Meinzer, Terzaghi, Theis y Hubbert. Ciertamente hay otros, pero no muchos. Es un campo de la ciencia en desarrollo.

El interés en aguas subterráneas creció mucho y muy rápidamente después de la II Guerra Mundial y el crecimiento en las investigaciones científicas produjo hallazgos importantes. Eso en su turno, abrió oportunidades para investigaciones y aplicación de nuevas técnicas, algunas de las cuales fueron las bases para nuevas especialidades en el estudio de aguas subterráneas.

En el decenio de los 50's hubo mucha actividad en el desarrollo de soluciones matemáticas para el flujo en acuíferos. Al mismo tiempo, las investigaciones en el campo indicaron que las soluciones teóricas de Hubbert podían ser aplicadas al flujo de sistemas de acuíferos tanto locales como regionales. Para la década de los 70's se desarrollaron programas de cómputo para la solución de problemas de flujo en aguas subterráneas. Hasta ahora

el desarrollo de los nuevos modelos matemáticos y su aplicación es una de las actividades más importantes de investigación en hidrogeología.

El sector de hidrogeoquímica empezó a ser importante cuando los estudiosos en esta área comenzaron a utilizar la experiencia geoquímica como evidencia para la interpretación de procesos en el sistema y también en la historia del agua subterránea. Antes de esto, el interés principal fué solamente en la calidad del agua según su uso, a la fecha, con el nuevo avance en instrumentación tecnológica se hizo posible la medida de nuevos parámetros tales como el pH, eH y otros elementos trazas. Pero de todos estos, es posible que el descubrimiento de las distintas variedades isotópicas del agua y su concentración en agua natural fué lo más importante y significativo. Por primera vez era posible la identificación de aguas de origen diferentes y la determinación de si estuvo en contacto con la atmósfera antes ó después de 1952, fecha de la primera bomba de hidrógeno, la fuente más importante de tritio.

En México las oportunidades para investigaciones y aplicaciones hidrológicas usando isótopos ambientales son especialmente excitantes. Existen grandes manantiales que drenan sistemas de acuíferos también grandes, muchos acuíferos sobreexplotados, lo que causa mezcla de aguas de diferentes partes del sistema. Las aguas termales se encuentran en muchos lugares del territorio y es conveniente el conocimiento sobre el origen y las condiciones de almacenamiento de estos sistemas. Asimismo los

isótopos ambientales han probado ser muy útiles en la investigación de contaminación de aguas subterráneas.

Los isótopos ambientales han sido de gran beneficio en los estudios de científicos e ingenieros que trabajan en esta área y que llevan la responsabilidad de este recurso.

Todos nosotros deberíamos estar muy contentos que estas actividades se realicen en forma sistemática en el territorio de México. Hay un inicio muy bueno y prometedor, pero el futuro depende de los jóvenes y es por eso que me congratulo al ver que mi colega y amiga Alejandra Cortés, toma el primer paso hacia una carrera dentro de este campo.

Dr. Robert N. Farvolden
Department of Earth
Sciences
University of Waterloo
Ontario, Canada.

I N D I C E

Introducción

Capítulo 1

IMPORTANCIA DEL AGUA

Ciclo hidrológico. Balance hidrológico mundial. Importancia del agua en el desarrollo económico. Agricultura. Industria. Uso doméstico.

1

Capítulo 2

FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

Intercambio isotópico. Factor de fraccionamiento.

14

Capítulo 3

VARIACIONES DE D Y O-18 EN EL CICLO HIDROLOGICO.

Efecto de temperatura. Efecto continental. Efecto por variaciones estacionales. Efecto por altitud. Características del agua superficial y subterránea. Curva meteórica.

25

Capítulo 4

ORIGEN, OCURRENCIA Y MOVIMIENTO DEL AGUA SUBTERRANEA.

Acuíferos. Clasificación del agua subterránea. Dirección del flujo de aguas subterráneas. Ley de Darcy.

39

Capítulo 5

ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Descripción del aparato. Requerimientos de vacío en espectrometría de masas. Corrección a las medidas obtenidas por el espectrómetro. Corrección instrumental en el análisis de CO_2 . Corrección del factor H_2^+ para análisis de hidrógeno. Patrones de referencia.

49

Capítulo 6

TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS DE AGUA PARA ANALISIS ISOTOPICOS.

Preparación de hidrógeno. Técnica de reducción por Uranio. Técnica de reducción por Zinc. Preparación de oxígeno.

69

Capítulo 7

APLICACIONES DE LAS TECNICAS ISOTOPICAS.

Características generales de la zona Valle Desierto de Samalayuca, Chih. Análisis de resultados y diagramas de correlación. Diagrama de profundidad Vs. $\delta^{18}O$. Distancia Sur-Norte Vs. CL^* . Conclusiones preliminares.

87

LISTA DE FIGURAS

1.- IMPORTANCIA DEL AGUA

FIG.1 Ciclo Hidrológico. 1.b Ciclo hidrológico de la evaporación seguido de la precipitación.

FIG.2 Tabla 1, Distribución Mundial del agua. 2.b Reparto del agua entre agricultura, industria y uso doméstico.

FIG.3 Disponibilidad del agua para la agricultura. 3.a Distribución de las reservas de agua en los continentes.

FIG.4 Estimación del uso doméstico de agua potable en una familia de 4 personas.

2.- FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

FIG.1 1.a Fracción remanente de vapor. 1.b Curva esquemática de energía potencial para una molécula diatómica.

FIG.2 2.a Factor de fraccionamiento como función de la temperatura. 2.b Coeficiente de fraccionamiento entre el vapor de agua y la fase líquida y sólida.

3.- VARIACIONES DE DEUTERIO Y OXIGENO-18 EN EL CICLO HIDROLOGICO.

FIG.1 1.a Variaciones para aguas meteóricas y superficiales en contenido de deuterio vs. oxígeno-18. 1.b Efecto continental.

FIG.2 2.a Efecto de temperatura. 2.b Efecto por variaciones estacionales.

FIG.3 3.a Efecto por variaciones temporales. 3.b Efecto por altitud.

FIG.4 Curva meteórica.

4.- ORIGEN, OCURRENCIA Y MOVIMIENTO DEL AGUA SUBTERRANEA.

FIG.1 1.a Acuíferos. 1.b Clasificación del agua subterránea.

FIG.2 Mapa de isolíneas de niveles de agua subterránea.

FIG.3 Aparato de Darcy.

5.- ESPECTROMETRIA DE MASAS

FIG.1 Diagrama de configuración del espectrómetro de masas con sector magnético y sistema de introducción.

FIG.2 Diagrama de la fuente de iones con arreglo para análisis de hidrógeno .

FIG.3 3.a Esquema de los colectores de iones para el espectrómetro Finnigan Mat-250. 3.b Sistema de vacío. 3.c Gráfica para la determinación del factor H .

6.- TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS DE AGUA PARA ANALISIS ISOTOPICOS.

FIG.1 1.a Diagrama de bloques del procesamiento de muestras de agua para análisis isotópicos. 1.b Reaccionador de Uranio. 1.c Línea de preparación de muestras por reducción con Uranio.

FIG.2 2.a Sistema de introducción de muestra por tubo capilar. 2.b Sistema de introducción de muestra con adaptador tipo "cajón". 2.c Sistema de introducción de muestra con adaptador y cápsula ferromagnética.

FIG.3 Esquema del horno y reaccionador para análisis de hidrógeno por reducción con Zinc.

FIG.4 4.a Línea de preparación de muestra de CO₂. 4.b Línea de extracción de CO₂.

7.- APLICACION DE LAS TECNICAS ISOTOPICAS.

FIG.1 1.a Plano de localización del área de estudio y puntos de muestreo. 1.b Gráficas de precipitación y temperatura medias anuales de la zona de estudio.

FIG.2 2.a Diagrama de características gruesas en las zonas aledañas al área de estudio. 2.b Tabla con los resultados isotópicos y químicos de las muestras recolectadas.

FIG.3 Gráfica de ¹⁸O vs. D.

FIG.4 4.a Diagrama distancia Sur-Norte vs. CL. 4.b Diagrama de suma iónica vs. ¹⁸O.

Introducción

A través de la historia, el hombre ha luchado de distintas formas para lograr un mejor entendimiento del mundo que lo rodea.

El desarrollo de proyectos ambiciosos ha culminado con pequeñas y grandes aportaciones en las diferentes áreas científicas. El presente trabajo tiene como objetivo el mostrar de una manera sencilla, la bondad de los isótopos de D-18 y D dentro de una de sus tantas e importantes aplicaciones en la actualidad, como lo es la hidrología.

Para tal objetivo, el trabajo se desarrolló de la siguiente manera: Se presenta la importancia del agua dentro de la naturaleza. Se discuten los parámetros naturales que dan origen al efecto isotópico. Se presentan las condiciones físicas que influyen a los isótopos en los diferentes ambientes para ser utilizados como trazadores naturales. Se describe el espectrómetro de masas que es el instrumento por medio del cual es posible medir las pequeñas variaciones que determinan la historia del agua. El aspecto más importante del presente trabajo es la implementación, estandarización y manejo rutinario de la técnica de hidrógeno por reducción con Zinc, habiéndose también diseñado y construido las líneas de preparación y el horno en el cual se

lleva a cabo la reacción. Un logro importante ha sido que el IFUNAM cuenta con el único laboratorio en el país con capacidad para analizar isótopos de hidrógeno y oxígeno en muestras de agua, de manera rutinaria y con resultados mejores a los obtenidos por laboratorios reconocidos a nivel internacional, que utilizan la misma técnica. Finalmente se conjuga todo lo anterior para presentar un problema concreto de abastecimiento de agua en una región y resolverlo de forma preliminar utilizado para su interpretación isótopos ambientales.

CAPITULO 1

IMPORTANCIA DEL AGUA

Uno de los elementos más importantes para la vida es el agua, su presencia y aprovechamiento se ha reflejado a través de la historia de la humanidad en el florecimiento de las grandes culturas; es por ésto que desde épocas lejanas el hombre se ha preocupado por su estudio en diversas formas.

La hidrología es el estudio del agua, considerada como un elemento geológico cuyo conocimiento contribuye a lograr la comprensión del origen y evolución de los cursos superficiales de ésta y sus sistemas de drenaje (Mead, 1919).

Aunque la hidrología ha tenido un desarrollo puramente científico, se trata de una rama de las ciencias de la tierra que ha crecido bajo el impulso de necesidades de orden práctico. En efecto, la mayoría de los avances más importantes dentro de esta área han sido estimulados por la resolución de problemas de importancia económica, ésto es, a medida de que aumenten las necesidades y demandas de agua como consecuencia del incremento de población y creciente industrialización, aumentará así, el estudio de la hidrología.

Durante muchos siglos el hombre utilizó únicamente las llamadas "aguas superficiales" constituidas por rios, represas, lagos, embalses, etc. Los grupos humanos fueron asentandose en las cuencas de los rios por la sencilla razón de que ahí disponían de agua en abundancia y al alcance de la mano, además del agua de lluvia; aunque existen testimonios de perforaciones de pozos realizadas por los egipcios 300 años antes de Cristo, con profundidades de entre 1200 y 1500mts. (8).

A lo largo de la historia han existido muchos estudiosos que han contribuido de manera importante al estudio sobre aguas subterráneas entre los que podemos mencionar a Tales de Mileto, Platón, Aristóteles, etc. Uno de los primeros científicos que tuvo una versión más profunda y acertada sobre el ciclo hidrológico fué B. Palissy, filósofo naturista, de origen francés, (8).

CICLO HIDROLOGICO

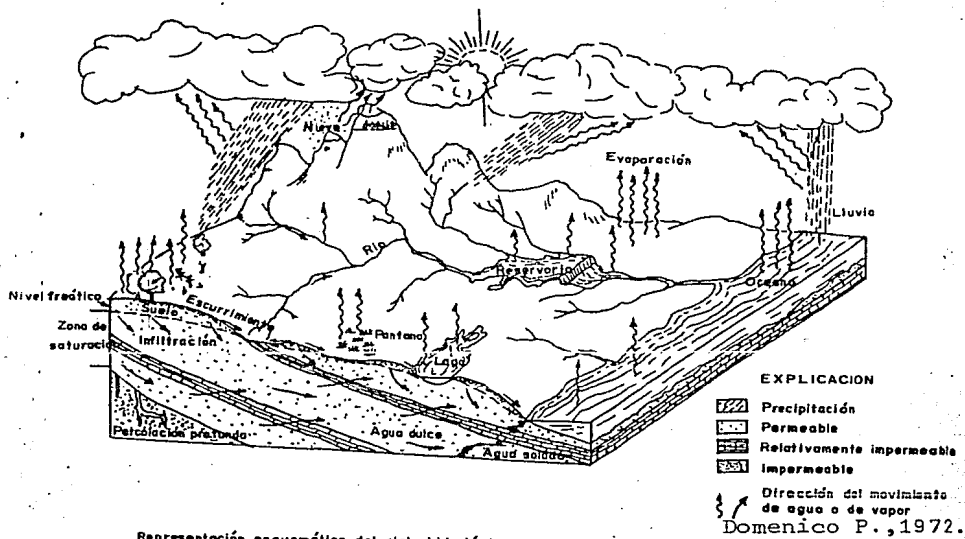
Desde épocas remotas, el origen y circulación del agua fueron confusas y misteriosas, la pregunta era: "Porqué, si los rios van a parar al mar y aún, cuando estos siguen fluyendo, el mar no se llena? " (Ecleciastés, 1:7). Hoy en día sabemos que a la continua circulación del agua que se inicia en los océanos y que por evaporación pasa a la atmósfera, precipitandose parte en el mar y parte en las tierras emergidas y de éstas regresa nuevamente al mar, por diversos tipos de escurrimiento para ser evaporada nuevamente, se le da el nombre de "ciclo hidrológico". El ciclo se inicia cuando una parte del agua de los océanos es

evaporada debido a la radiación solar hacia la atmósfera en donde se condensa y posteriormente se precipita en forma de nieve ó lluvia, conociéndose con el nombre de "agua de origen meteórico". No toda el agua que se precipita alcanza la superficie del terreno, parte de ella se evapora antes de caer y otra se queda sobre las plantas siendo absorbida o evaporada, de la que cae al terreno, parte se infiltra o se queda retenida en charcos y otra parte circula sobre la superficie en forma de arroyos que posteriormente desembocarán a lagos o rios, para ser conducida nuevamente al mar. Existe una pequeña aportación de agua al ciclo hidrológico que es la de origen magmático y metamórfico que no ha sido tomada en cuenta en el sistema, debido a la dificultad de poderla cuantificar. En la Fig. 1a, 1b. se muestra de una manera sencilla la forma en que se completa el ciclo hidrológico.

Desde un punto de vista geológico parece evidente que el balance del agua de los océanos ha permanecido aproximadamente constante durante los últimos 500 millones de años de donde se deduce que la cantidad total de agua en el ciclo hidrológico ha permanecido también prácticamente constante (8).

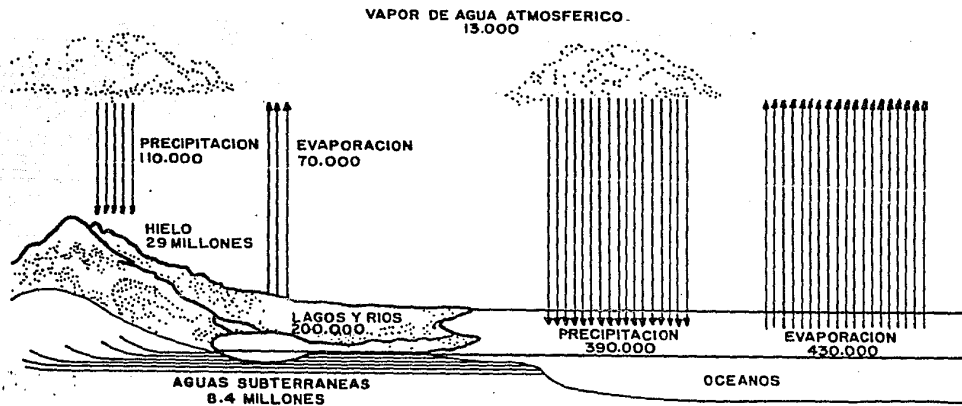
BALANCE HIDROLOGICO MUNDIAL

En el inciso anterior se presentó, en forma general, el comportamiento del agua dentro de la naturaleza obedeciendo al ciclo hidrológico, ahora la pregunta inmediata es; con cuánta agua se cuenta?, tomando en cuenta que el agua utilizada para la agricultura, industria y uso doméstico es agua dulce, resulta entonces de gran importancia conocer su cuantificación y



Representación esquemática del ciclo hidrológico

FIG. 1



CICLO HIDROLOGICO DE LA EVAPORACION SEGUIDA DE PRECIPITACION

FIG. 1.b

Ambroggi R, 1980.

distribución para un mejor aprovechamiento y explotación.

En la tabla 1 se presenta una relación aproximada sobre la distribución mundial de agua reportada por Nace en 1971, asimismo, se muestran los tiempos de residencia estimados para los diferentes medios en los que se encuentra el agua, pues como es sabido, el tiempo requerido por una partícula de agua para pasar por una o mas fases dentro del ciclo hidrológico varía de minutos hasta siglos, dependiendo de las condiciones del medio en que se encuentre confinada, o en tránsito. Los estudios realizados sobre cuantificación de agua dulce, muestran que la tierra posee cuantiosas reservas que exceden los 37 millones de kilómetros cúbicos, cantidad que rebasa cualquier necesidad imaginable de la población humana pero desafortunadamente estas reservas en su mayoría no son accesibles; más de las 3/4 partes de la misma se encuentra retenida en los casquetes polares y el resto subyace en acuíferos subterráneos que no son explotados en forma intensiva. Por tanto, las principales fuentes de suministro son los rios, lagos y vapor de agua contenido en la atmósfera, que constituyen menos del 1% de las existencias totales.

Podemos considerar entonces que la fuente mas importante de agua dulce es la continua destilación de los océanos debido a la radiación solar. De los 110,000 kilómetros cúbicos de aguas que por precipitación reciben los continentes, 70,000 se pierden por evaporación, por tanto, el balance del ciclo hidrológico se reduce a la transferencia anual de 40,000 km³ de agua dulce, esto es, lo que entra menos lo que sale es lo que se retiene. De esta

	Area (Km x 10)	Volumen (Km x 10)	Altura equivalente	% del agua total	Tiempo de residencia de medio
Océanos	362 000	1 350 000	2700	97.6	3000 años
Tierras emergidas					
Rios (volumen instantáneo)	—	1.7	0.003	0.0001	15-20 días
Lagos de agua dulce	825	125	0.25	0.0009	10 años
Lagos de agua salada	700	105	0.20	0.008	150 años
Humedad del suelo en la zona no saturada	131 000	150	0.30	0.01	semanas o años
Casquete de hielo y glaciarias	17 000	26 000	50	1.9	miles de años
Agua subterránea	131 000	7000	14	0.5	decenas de miles de años
Total en las tierras emergidas	148 000	33 900	65	2.4	---
Atmósfera (vapor de agua)	510 000	13	0.025	0.001	8-10 días
Total	510 000	138 000	2750	100	---

Los datos proceden de Lvovich (1967) y Nace (1969), y como estos autores indican, deben interpretarse sólo como aproximaciones.

FIG. 2.a Tabla de distribución mundial de agua.

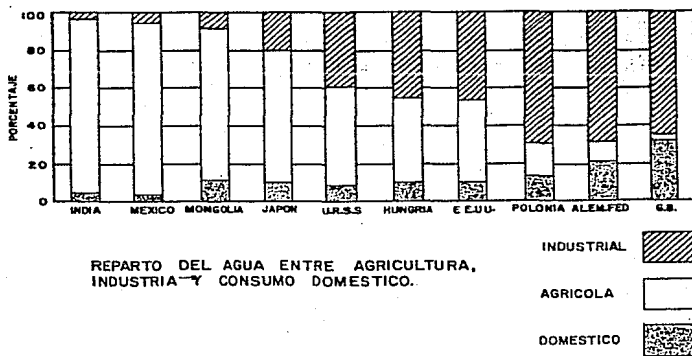


FIG. 2.b

Ambroggi R. 1980.

cantidad no todo el volumen queda disponible para su aprovechamiento. Se puede considerar que solamente 14,000 km³ anuales son aprovechables, siendo ésta la circulación estable. De este volumen unos 5,000 km³ circulan por regiones deshabitadas por lo que los recursos efectivos mundiales de agua dulce son del orden de 9,000 km³ anuales que sería suficiente para abastecer a una población mundial de 20 a 25 mil millones de habitantes (1).

El punto débil de este análisis reside en aceptar la hipótesis de que la distribución del agua sobre la tierra es proporcional a como lo hace la población humana, la cual sabemos se distribuye de manera bien heterogénea existiendo asentamientos en donde la densidad de población rebasa los 65,000 habitantes por kilómetro cuadrado.

IMPORTANCIA DEL AGUA EN EL DESARROLLO ECONOMICO

Como se ha observado a lo largo de la historia de la humanidad, el agua ha sido el elemento fundamental en el desarrollo económico, social y cultural de una sociedad, de aquí la importancia de una explotación y uso racional para el abastecimiento agrícola, industrial y doméstico que representa el volumen más importante de agua dulce. En la Fig.2 se presenta este reparto que refleja de manera importante el nivel industrial y económico de cada país.

A continuación se presenta un breve análisis de los porcentajes del consumo de agua dulce que representa a nivel mundial la agricultura, industria y uso doméstico:

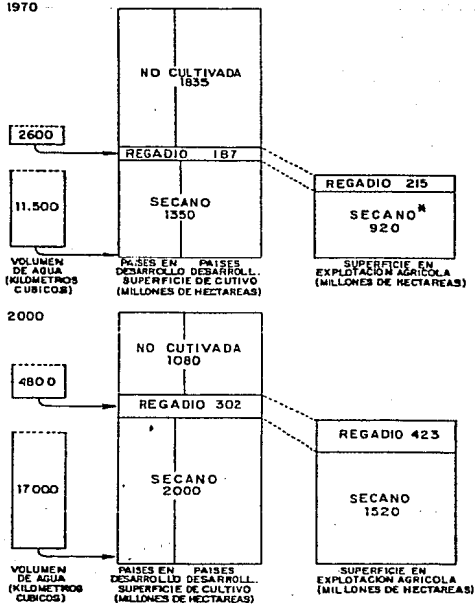
AGRICULTURA

La agricultura es considerada como la actividad con mayor demanda de agua dulce y también la más sensible a variaciones de suministro debido a que más del 85% de las tierras cultivadas reciben únicamente agua de lluvia. Fig. 2,3 En los países en vías de desarrollo la agricultura recibe la mayor parte de los recursos hídricos. En México, por ejemplo, el volumen destinado a la agricultura supera el 90% del total disponible, (1).

Durante 1970, la agricultura de temporal consumió 11,500 km³ y durante el mismo lapso los cultivos de regadío, que representan sólo el 12 % de las tierras cultivadas del mundo, utilizaron 2,600 km³. En regiones de explotación agrícola donde el sistema de riego resulte económicamente viable, éste proporciona como mínimo cuatro ventajas potenciales:

- 1.- Representan un aumento absoluto en la superficie cultivada, sobre todo en suelos áridos que no podrían ser explotados sin riego.
- 2.- Eleva la producción y rendimiento de cosechas pudiendo duplicarse e inclusive triplicarse.
- 3.- El punto anterior trae como consecuencia una mayor producción de alimentos, por lo que al calcular la superficie cultivada, incorporando los efectos de las cosechas múltiples, se consideran como dobles de extensión aquellas regiones que rinden dos cosechas y como triples aquellas que rinden tres.

1970



DISPONIBILIDAD DE AGUA PARA LA AGRICULTURA
 * TIERRA DE TEMPORAL FIG. 3

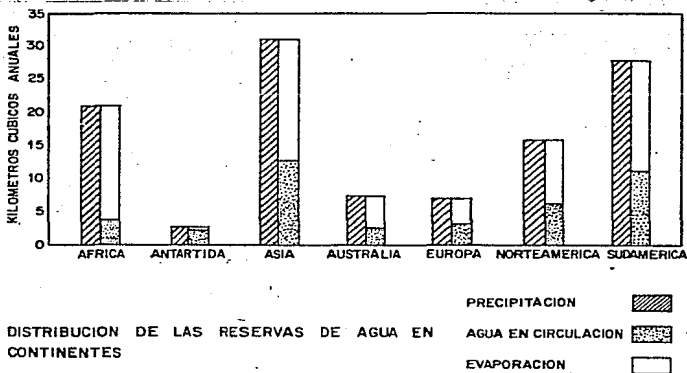


FIG. 3.a

Ambroggi R. 1980.

4.- En regiones con escasez de lluvia el sistema de riego ofrece una mayor seguridad al campesino, debido a la incapacidad de prever o cuantificar el agua de lluvia a lo largo de las distintas estaciones, lo cual puede ocasionar pérdida de cosechas y problemas serios dentro de la economía del sistema.

Una red de riego con una gran reserva de agua, ya sea represada o de acuífero subterráneo ayuda de manera relevante a un mejor aprovechamiento y rendimiento en el sector agrícola, pero deben tenerse en cuenta problemas que pueden causar consecuencias irreparables, tales como las necesidades y los hábitos de los campesinos ya que si no se conoce la hidrología del suelo, el riego puede producir más daño que beneficio.

INDUSTRIA

La demanda industrial de agua en los países en vías de desarrollo oscila entre los 20 y 40 m³/persona-año parecido al volumen destinado al consumo doméstico. En comparación a los países industrializados esta demanda es 100 veces mayor, como en los Estados Unidos de Norte América cuyo consumo es del orden de 2,300 m³/persona-año. Dentro de este sector, las industrias que acaparan dos terceras partes de la demanda total son; la papelera, alimenticia, siderometalúrgica, química y petroquímica. El agua utilizada en la industria suele volver a los ríos con una carga de contaminantes, problema que trae consigo complicaciones ecológicas, políticas, sociales y económicas, que por lo general no se manifiestan en forma inmediata, sino que permanecen como

bombas de tiempo que de un momento a otro empiezan a manifestar su destrucción la cual es irreversible.

Otro tipo de industrias consideradas como muy importantes dentro del desarrollo económico y que requieren de grandes cantidades de agua para su funcionamiento pero ésta no se consume, son las industrias eléctrica y de navegación.

DOMESTICO

Esta categoría demanda una fracción significativamente menor comparada con la industrial y agrícola, con el inconveniente que debe ser de muy alta pureza tanto química como biológicamente. El agua destinada al consumo doméstico está generalmente cargada de residuos y un porcentaje de contaminantes; para que vuelva a la circulación y poder tener un aprovechamiento ulterior, es necesario procesarla en plantas especiales que permitan su rehabilitación en un nivel aceptable. En la Fig. 4 se muestra una estimación de los requerimientos de agua de uso doméstico para una familia de cuatro miembros, en un país industrializado.

Es importante que se tome conciencia de la contaminación y la sobreexplotación de los recursos hídricos, ya que esta no debe continuar de manera indefinida. Habrá que adaptar la demanda a los recursos de forma tal, que el escaso disponible se suministre a los que más lo necesiten y a los objetivos que prometan un mayor beneficio económico al sistema, para un mejor bienestar social.

PROMEDIO DE USO DIARIO

USOS	LITROS POR DÍA POR FAMILIA	LITROS POR PERSONA
- Agua para tomar y de uso en la cocina.	30	7.6
- Lavaplatos (3 cargas al día)	57	14
- Baño (4 duchas al día)	303	76
- Baño (W.C.) (16 descargas al día)	363	91
- Lavandería (6 cargas por semana)	129	32
- Lavado de automóvil (2 lavados por mes)	38	9.5
- Riego de Jardín (180 horas por año)	379	95
- Otros usos	13	3
T O T A L	1,312	328

La tabla anterior representa una estimación del uso doméstico de agua potable en una familia de 4 personas.

(Reid, 1965)

FIG. 4

FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

De las investigaciones con tubos de rayos catódicos iniciadas por Goldstein en 1896, se dedujo que éstos producían un tipo especial de partículas. En 1898 Wien demostró que estos rayos estaban constituidos por partículas cargadas positivamente. Estos estudios se continuaron con importantes aportaciones como las de Planck, Bohr, Rutherford, Dalton, Thomson, etc., con las que se dió un gran avance dentro del campo de la teoría atómica. En base a estas y otras muchas investigaciones, se demostró que existían átomos del mismo elemento que tenían el mismo número de protones en el núcleo pero existían pequeñas diferencias en el número de neutrones, ésto es, tenían el mismo número atómico pero diferente masa atómica y con propiedades químicas prácticamente iguales; a estos átomos se les llamó isótopos (F. Soddy 1910). Los núcleos de estas especies pueden ser inestables ó radiactivos y estables. Los inestables tienden a decaer en isótopos de otro elemento, ésto es, una cantidad de un isótopo radioactivo en un sistema cerrado cambia y en forma exponencial con el tiempo. Los isótopos estables son especies con una configuración estable que no cambia con el tiempo (5,38).

El descubrimiento de la existencia de los isótopos estables y de sus diferentes procesos de fraccionamiento fue iniciado por Urey con su trabajo sobre "Propiedades Isotópicas de

las Substancias" y por Mckinney y Nier; quienes describen un espectrómetro de masas con el que se puede rutinariamente y con gran precisión, medir pequeñas diferencias en la en la composición isotópica de las especies que ocurren naturalmente. Después se continuó con el desarrollo de una serie de trabajos básicos en geoquímica isotópica como son los de Silverman para oxígeno, Friedmann para deuterio, Craig para carbono, Tudge y Thode para azufre y Epstein y Mayeda para agua, que sentaron las bases para los trabajos actuales (35,37).

A la diferencia en la distribución de isótopos del mismo elemento en dos fases diferentes, por ejemplo, agua-vapor de agua, en mutuo intercambio isotópico se le llama fraccionamiento, éste es debido a pequeñas variaciones en las propiedades físicas y químicas de los isótopos y como consecuencia de ciertas propiedades termodinámicas, tales como la presión de vapor, el punto de condensación, de evaporación, etc. Se ha observado que el equilibrio de la distribución de isótopos en las diferentes fases no es uniforme, siendo éste un efecto cuántico, el cual se aprecia a bajas temperaturas y desaparece a altas temperaturas, límite en el cual las relaciones de la función de partición de las especies moleculares isotópicas convergen hacia la relación del número de simetría, (7,10,11).

Para un mejor entendimiento del fraccionamiento isotópico consideraremos primero sus efectos desde un punto de vista cinético. Tomaremos una reacción de tipo isotópico en la que sus productos son aislados de los reactivos inmediatamente después de

sus formación (destilación Rayleigh) difiriendo en composición isotópica, conociéndose este tipo de reacciones como unidireccionales. El efecto isotópico será calculado de la siguiente manera: Designaremos a A como la especie de mayor abundancia isotópica y B como la de menor abundancia. La velocidad de reacción a la que cada especie responde depende en forma proporcional a su concentración, ésto es:

$$dA = K_A[A]$$

$$dB = K_B[B]$$

Como las velocidades de reacción para cada especie son diferentes, si consideramos entonces que la relación de las constantes K_A , K_B , son iguales al factor de fraccionamiento alfa (α), tendremos:

$$dB/dA = (K_B/K_A)(B/A) \text{ ó } dB/dA = \alpha(B/A)$$

integrando obtenemos:

$$\int_{B_0}^B dB/B = \alpha \int_{A_0}^A dA/A \Rightarrow$$

$$\ln(B/B_0) = \alpha \ln(A/A_0) \text{ ó } B/B_0 = (A/A_0)^{\alpha}$$

ahora si dividimos entre A/A_0 :

$$(B/A)/(B_0/A_0) = (A/A_0)^{\alpha-1}$$

Como A y B son fracciones traza de la cantidad total de [A+B] entonces llamemos a (A/A_0) f, obteniendo

$$(B/A)/(B_0/A_0) = f^{\alpha-1}$$

restando $(B_0/A_0)/(B_0/A_0)$ tendremos

$$[(B/A) - (B_0/A_0)]/(B_0/A_0) = f^{\alpha-1} - 1$$

Como se explica más adelante, la diferencia entre dos especies isotópicas se expresa en ‰.:

$$\delta = (f^{\alpha-1} - 1) \times 10^3$$

La consecuencia más importante del fraccionamiento isotópico, radica en que la abundancia isotópica de un elemento varía de acuerdo a la naturaleza del compuesto y de su historia previa.

Para el caso que nos interesa y el cual es un ejemplo natural de destilación Rayleigh, que es el fraccionamiento entre los isótopos de oxígeno en el vapor de agua y la lluvia, que cae de las nubes. Se observa que la lluvia se encuentra enriquecida en oxígeno-18 del orden de 10 por mil, con respecto al vapor, contenido en la misma nube. De la gráfica Fig.1a observamos que la velocidad de transporte del oxígeno-18 es mucho mayor que la del oxígeno-16, expresando esto en función del factor de fraccionamiento, α , tendremos, (16):

$$\alpha = K^{18O} / K^{16O} = 1.010$$

Por otra parte, sabemos que el equilibrio de una reacción química está directamente relacionada con el efecto de fraccionamiento isotópico, la discusión de estos efectos en las reacciones de intercambio, se llevan a cabo usualmente dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer (35). Cuánticamente, la energía de una molécula está descrita en términos electrónicos, más las energías rotacional, traslacional y vibracional. Para isótopos del mismo elemento estas energías son más o menos iguales, excepto en la vibracional que es la que da origen a los "efectos isotópicos", ya que la frecuencia vibracional de una molécula depende inversamente

de su masa.

En la Fig.1b, se muestra esquemáticamente la energía de una molécula diatómica y cómo depende de la distancia entre dos átomos. De acuerdo a la mecánica cuántica, la molécula no puede tomar cualquier nivel de energía, ésta se encuentra restringida a ciertos niveles discretos de ella. El nivel más bajo de energía no es el mínimo y depende de la misma especie, esto es, la molécula del isótopo pesado tendrá un punto cero de energía menor que la del isótopo ligero (10,16). Se observa también, que la única contribución a Δe_0 surge de la diferencia vibracional del punto cero entre reactivos y productos, donde $e_0 = hv/2$ para cada molécula, entonces para Δe_0 tendremos que:

$$\Delta e_0 = h/2(2\nu_{AB} - \nu_{A_2} - \nu_{B_2})$$

en donde h es la constante de Plank ν , con sus respectivos subíndices, son las frecuencias vibracionales de las moléculas. Con conceptos muy simplificados, Urey (1947), explicó la determinación de la función de partición de las moléculas isotópicas. Las constantes de equilibrio de las relaciones de intercambio isotópico se pueden obtener de la siguiente manera, utilizando la expresión:



en la cual A y B son moléculas que presentan un elemento en común dentro del caso de interés, los subíndices 1 y 2 representan respectivamente el isótopo ligero y pesado del elemento.

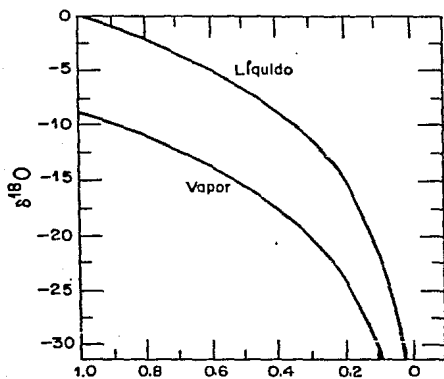


FIG. 1.a Fracción remanente de vapor
Fraccionamiento de los isótopos del oxígeno durante la condensación de vapor de agua a 25°C de acuerdo al modelo de dest. Rayleigh.

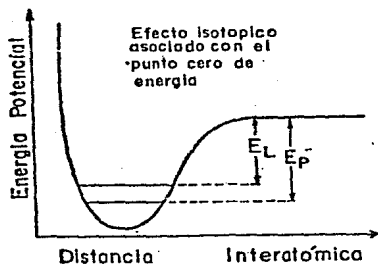


FIG. 1.b Efecto isotópico asociado con la energía de punto cero. J. Hoefs 1980.

Para esta reacción la constante de equilibrio es:

$$K = (A_2/A_1)^a / (B_2/B_1)^b$$

Usando los métodos de mecánica estadística, la constante de equilibrio isotópico puede ser expresada en términos de la función de partición Q , para varias especies:

$$K = (QA_2/QA_1) / (QB_2/QB_1)$$

La constante de equilibrio se simplifica entonces, al producto o cociente de la razón de dos funciones de partición, una para las especies de A y otra para las de B. La función de partición Q , esta definida como:

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$$

Donde la sumatoria comprende todos los valores de los niveles de energía E_i de las moléculas, g_i es el peso estadístico del i -ésimo nivel de E_i , y T la temperatura. Urey (1947), demostró para tal propósito el cálculo de las razones de la función de partición de moléculas isotópicas; la razón de esta función de partición corresponden a un átomo aislado, la cual es llamada función de partición reducida, la cual puede ser usada en el mismo sentido que la normal. La función de partición de una molécula puede ser expresada en factores que corresponden a cada tipo de energía ocurrente en esta o sea: traslacional, rotacional y vibracional.

$$Q_2/Q_1 = (Q_2/Q_1)_{tr.} * (Q_2/Q_1)_{rot.} * (Q_2/Q_1)_{vib.}$$

Las diferencias entre la traslacional y rotacional son más o menos

las mismas, excepto para el caso del hidrógeno, en donde la rotación debe tomarse en cuenta. Estas diferencias en niveles de energía vibracional son la fuente principal de "los efectos isotópicos".

Ahora analicemos el factor de fraccionamiento o enriquecimiento isotópico. El factor de fraccionamiento isotópico entre dos fases o sustancias A y B se encuentra definido por, (7,16):

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

Donde R_A y R_B son las razones isotópicas en las sustancias o fases A y B.

Como un ejemplo consideremos la siguiente reacción que se encuentra en el equilibrio:



siendo la constante de equilibrio para la reacción

$$K_c = ([H_2 \text{ } ^{18}O])^2 [C \text{ } ^{18}O_2] / ([H_2 \text{ } ^{16}O])^2 [C \text{ } ^{16}O_2]$$

$$K_c = ([C \text{ } ^{18}O_2] / [C \text{ } ^{16}O_2]) / ([H_2 \text{ } ^{18}O]^2 / [H_2 \text{ } ^{16}O]^2)$$

Reportándose en literatura al factor de fraccionamiento de la reacción como (3,7):

$$\alpha = ([C \text{ } ^{18}O_2]^{1/2} / [C \text{ } ^{16}O_2]^{1/2}) / ([H_2 \text{ } ^{18}O] / [H_2 \text{ } ^{16}O])$$

Relacionando obtenemos:

$$K_c^\alpha = ([C \text{ } ^{18}O_2]^{1/2} / [C \text{ } ^{16}O_2]^{1/2}) / ([H_2 \text{ } ^{18}O] / [H_2 \text{ } ^{16}O])$$

por lo tanto:

$$\alpha = K C^x$$

Los valores α son normalmente cercanos a la unidad y tienen valores típicos de la forma $\alpha = 1.00x$. Como estos valores α son muy pequeños, se ha acordado internacionalmente que se utilice el valor llamado fraccionamiento por mil $= 10^3 \ln \alpha = x$. El factor de fraccionamiento isotópico α no tiene utilidad por sí solo, es necesario expresarlo en cantidades susceptibles de ser medidas en el laboratorio, esto es, en deltas. Partiendo de la definición de α :

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

expresando en términos de δ 's:

$$\delta_A = (R_A/R_B - 1)10^3 \quad \text{y} \quad \delta_B = (R_B/R_C - 1)10^3$$

despejando R_A y R_B y sustituyendo se tiene:

$$\alpha_{A-B} = (\delta_A + 10^3) / (\delta_B + 10^3)$$

De manera general se entiende que R_A y R_B son las razones isotópicas que nos interesan o sea, D/H, $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$, en las sustancias o fases A y B. Para la discusión de los distintos factores de fraccionamiento consultar los trabajos realizados por Friedman y O'Neil (1977) y Mook (1968), entre otros. En la Fig. 2a Observamos la fuerte dependencia de la temperatura con el factor de fraccionamiento, para el sistema el agua líquida y su fase vapor α tiene valores mayores a $-20^\circ C$ que a $100^\circ C$. En la Fig. 2b Observamos el coeficiente de fraccionamiento entre el vapor de

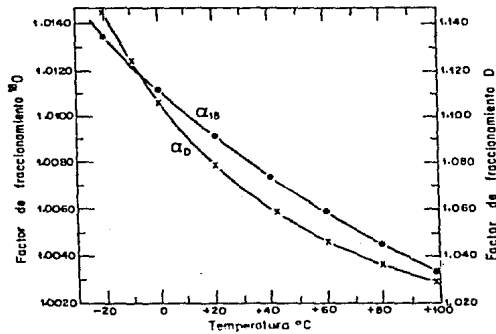


FIG. 2.a Factor de fraccionamiento como una función de la temperatura, para la evaporación de agua. Faure.

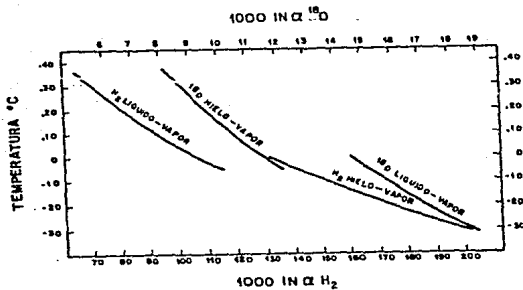


FIG. 2.b Coeficiente de fraccionamiento entre el vapor de agua y la fase líquida y sólida, resumidas por Fritz y Fontes, 1980.

agua y la fase líquida, resumidas por Fritz y Fontes. Es importante mencionar que los factores que determinan el fraccionamiento en forma significativa, son 3, (35):

1) El producto de las razones de vibración

(independiente de la temperatura).

2) La excitación térmica de vibración.

3) Las diferencias de energías de punto cero.

CAPITULO 3-

VARIACIONES DE DEUTERIO Y OXIGENO-18 EN EL CICLO HIDROLOGICO

Los diferentes tipos de aguas pueden ser clasificadas de varias formas, pero la manera más común de agruparlas es de acuerdo a su origen, ya sea químico o físico esto es: meteóricas, juveniles, bicarbonatadas, sulfatadas, clorinadas, salobres, dulces, etc..

En esta sección nos referiremos a las aguas meteóricas, consideradas como aquellas que siguen el ciclo hidrológico o sea, evaporación, condensación y precipitación. Por tanto, podemos considerar en términos "generales" que las aguas continentales caen dentro de esta categoría, (13).

Como es sabido, los diferentes reservorios de agua que se encuentran sobre y bajo la superficie de la tierra difieren isotópicamente, de aquí la importancia de nuestro estudio. Más adelante se explicará el fundamento de lo anterior. Las razones isotópicas D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, en aguas meteóricas presentan variaciones causadas por los procesos de cambios de estado que sufren antes de precipitarse y durante la precipitación. Se ha observado que estos fenómenos naturales siguen el proceso de destilación Rayleigh, (11), lo cual explica también, la razón del por que a altitudes y latitudes mayores el agua dulce se hace progresivamente más ligera isotópicamente y para muestras de

sitios tropicales existe un empobrecimiento respecto al agua del océano, Epstein et al 1965, 1970. Fig.1a

Debido a que las presiones de vapor de las moléculas HD^{16}O y H_2^{18}O son ligeramente menores que las de la molécula de H_2^{16}O se explica la razón por la cual se observa que el vapor de agua se encuentra empobrecido del orden de 79% en deuterio y 9.1% en oxígeno-18 con respecto al agua en estado líquido, en donde ha alcanzado el equilibrio (4,16). En la Fig.1b se muestra como las pérdidas por precipitación de masas de humedad en la fase vapor son empobrecidas continuamente en isótopos pesados, ya que la precipitación al abandonar dichas masas se encuentran enriquecidas en deuterio y oxígeno-18, trayendo como consecuencia que en las precipitaciones siguientes el condensado tenga un menor contenido de isótopos pesados. El fraccionamiento producido durante cada cambio de fase depende directamente de la cinética del proceso de evaporación para cada tipo de molécula. Considerando además, que la formación de la precipitación es esencialmente una consecuencia del enfriamiento, estos estadíos posteriores ocurren siempre a menor temperatura y conducen indirectamente a una relación entre el D y ^{18}O con la precipitación (35). En todos los procesos relacionados con la evaporación y condensación del agua, los isótopos de hidrógeno son fraccionados proporcionales a los del oxígeno, debido a la correspondiente diferencia en las presiones de vapor que existe entre los distintos arreglos isotópicos en la molécula de agua.

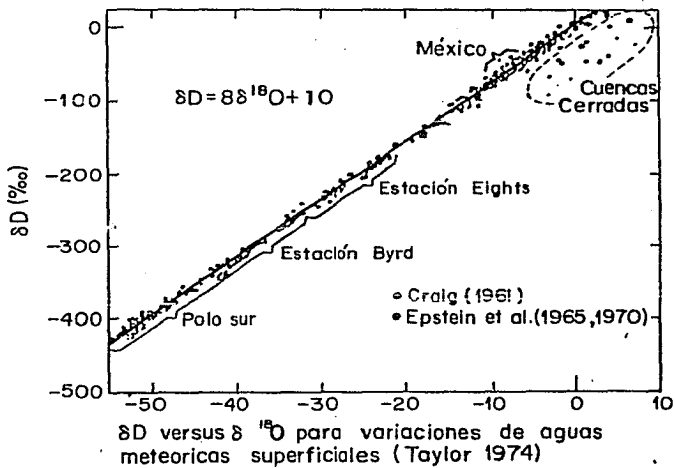


FIG. 1.a

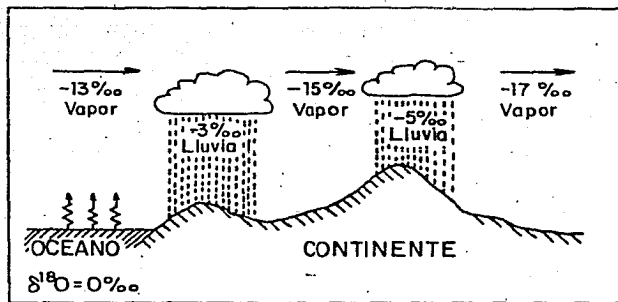


FIG. 1.b

Las variaciones, tanto temporales como espaciales del contenido isotópico de las aguas de precipitación, tienen su origen en la redistribución que existe durante los cambios de fase a través del ciclo hidrológico. El grado de fraccionamiento isotópico depende de varios parámetros tales como: la composición isotópica inicial, la velocidad de reacción, la temperatura a la cual ocurre el cambio de fase y las condiciones termodinámicas de este cambio. La intervención de estos factores, esencialmente la temperatura, en forma individual o mezclada trae como consecuencia ciertos patrones de fraccionamiento o como usualmente se les llama "efectos" sobre la composición isotópica de la precipitación que son los siguientes:

a) Efecto de temperatura o trazado por latitud:

Este efecto se refiere al hecho de que existe una fuerte relación entre la temperatura media anual (TMA) y la disminución en la concentración de isótopos en el agua precipitada, analizando dicha temperatura contra la delta de deuterio y oxígeno-18 para distintas estaciones meteorológicas se obtuvieron las siguientes ecuaciones de correlación, (15):

$$\delta^{18}O = 0.695 \text{ TMA} - 13.6\%$$

$$\delta D = 5.6 \text{ TMA} - 100\%$$

En la Fig. 2a se observa, para el agua de lluvia y nieve, la fuerte dependencia con la altitud, para el caso de oxígeno se ven reflejadas las temperaturas de condensación características de la región.

b) Efecto Continental:

Se ha observado que a medida que se toman muestras de agua meteórica de la costa hacia el centro de los continentes, se tiene un descenso en los valores de O-18 y D como se ilustra en la Fig. 1b

c) Efecto por Variaciones Estacionales:

Las variaciones estacionales a lo largo del año con respecto a la concentración isotópica de O-18 se representa en la Fig. 2b3a observandose que esta decrece en los meses fríos y aumenta en los cálidos, haciéndose evidente la relación que existe entre la temperatura de condensación y el contenido isotópico del condensado. Es importante mencionar que la temperatura es un factor determinante en el fraccionamiento isotópico de la precipitación y está fuertemente influenciado por las características de tipo local y regional.

d) Efecto por Altitud:

Este efecto se refiere a la relación que existe en la disminución de isótopos pesados en el agua meteórica y la altitud, observandose un empobrecimiento a medida que aumenta ésta, teniéndose gradientes típicos del orden de: $0.15\% \delta^{18}O/100m$ y de -1.5 a $-4\% \delta D/100m.$, que varían de un lugar a otro, dependiendo de las oscilaciones locales de la temperatura sobre las diferentes vertientes. Fig. 3b

CARACTERISTICAS ISOTOPICAS DEL AGUA SUBTERRANEA Y SUPERFICIAL

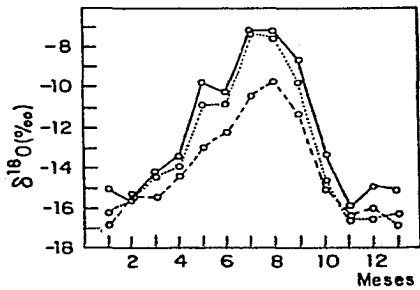


FIG. 3.a Efecto por variaciones temporales.

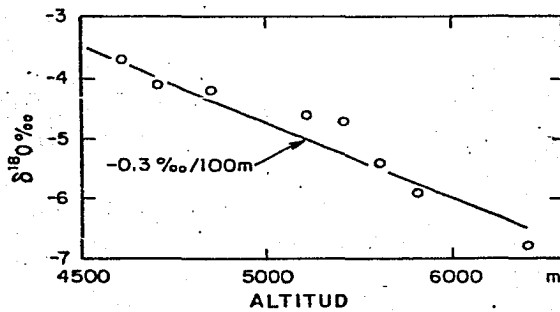


FIG. 3.b Efecto por altitud. Fontes, 1976.

Como ya se mencionó, las características isotópicas del agua meteórica de una región varía principalmente en función de sus características geográficas, ésto es, altitud, latitud, distancia a la costa, temperatura media anual. Si caracterizamos este recurso en una determinada región, es posible un conocimiento más real del comportamiento del agua subterránea, (35,38).

Agua subterránea

La forma de determinar el origen geográfico de de la recarga de las aguas subterráneas de alguna región bajo estudio, se encuentra suponiendo que el contenido isotópico del agua infiltrada se conserva y que se puede relacionar además con la composición isotópica promedio del agua de recarga. Pero la incapacidad de tener los datos hidrometeorológicos que se suceden en una región o la complejidad del sistema hidrogeoquímico que interviene, puede dificultar en mucho las hipótesis y conducir a ambigüedades o interpretaciones erróneas si no se disponen de otras técnicas alternativas de investigación en aguas subterráneas. Idealmente la interpretación de datos isotópicos en aguas subterráneas va de acuerdo con los siguientes lineamientos:

- 1) Se construye un mapa con las concentraciones isotópicas en el agua de lluvia en la región bajo estudio, mostrando el contenido isotópico promedio en cada lugar. En los casos en lo cuales las lluvias no contribuyan de manera significativa a la recarga de la región, se emplea un método diferente de promediado por cantidad, seleccionando las muestras de acuerdo a la influencia de estación, intensidad de lluvia, etc.

2) Posteriormente se determina la composición isotópica en los diferentes acuíferos de la región y se compara con el mapa del contenido isotópico en la precipitación; si éste coincide con el mapa de agua subterránea de la zona, se habrá obtenido una fuerte evidencia de una recarga local directa al acuífero; en caso contrario deberán tomarse en cuenta las siguientes consideraciones, (27):

i) la existencia de un desplazamiento geográfico de las masas de agua por escorrentía subterránea o superficial produciendo variaciones en el contenido isotópico.

ii) recarga subterránea por embalses de agua superficial parcialmente evaporada, como presas, ríos, etc., ya que a medida de que estas aguas se evaporan se enriquecen isotópicamente, alterándose las deltas de deuterio y oxígeno-18, en estas aguas.

iii) variaciones en el tiempo de la composición isotópica de la precipitación. Esto ocurre cuando la recarga aconteció en periodos pasados y por lo tanto, con otras condiciones de precipitación distinta a la actual, como ocurre en especial para climas áridos o semiáridos en donde las aguas subterráneas se presentan empobrecidas en isótopos pesados, ocasionalmente, no pudiendo ajustarse los resultados al contenido isotópico de la precipitación actual.

iv) mezclado con cuerpos de agua de origen no meteórico como salmueras, agua de mar, aguas fósiles o aguas juveniles.

v) fraccionamiento isotópico debido al movimiento diferencial de aguas a través del terreno como sucede en los procesos de infiltración a través de membranas de arcilla, en las que el líquido residual que no ha cruzado dicha membrana se encuentra enriquecida en isótopos pesados debido a la mayor movilidad de las moléculas con isótopos ligeros.

vi) interacción con formaciones geológicas que conducen a intercambio o fraccionamiento isotópico entre los átomos que componen el agua y las especies químicas que forman el terreno. Un ejemplo de esta interacción son las aguas termales, con temperaturas mayores de 100 grados, en donde se observa un enriquecimiento de ^{18}O por intercambio de oxígeno con las rocas, permaneciendo constante el valor de la δD .

La metodología descrita sobre el mapa de contenido isotópico en el agua meteórica, para una determinada región bajo estudio, presenta varios problemas que son debidos a que las lluvias individuales muestran una amplia dispersión en el contenido isotópico, siendo los valores más divergentes aquellos de lluvias ligeras, comunmente enriquecidas. Para evitar problema es conveniente tomar los promedios anuales.

Agua Superficial

El agua superficial presenta por lo general una mayor variación en el contenido isotópico, debido a que existen una serie de factores a los cuales no se encuentra expuesta el agua subterránea como son: las condiciones climáticas, geográficas,

tiempos de residencia, mezclas, etc.

Para el caso de los rios, tenemos que la composición isotópica varía de manera constante debido a que los tiempos de residencia son muy cortos; otro factor importante es la contribución de la recarga a partir de acuíferos ya que esta puede provenir de regiones geográficas con condiciones totalmente distintas. Los lagos, presentan variaciones que se encuentran influenciadas principalmente por: la zona geográfica, la composición isotópica de la entrada y, salida, el régimen de evaporación y la precipitación. Los lagos y otras formas similares de agua superficial se caracterizan por un enriquecimiento en las especies isotópicas pesadas, con respecto al agua meteórica que las origina, debido a la fuerte evaporación a que están expuestas. El conocimiento del agua superficial en la región de estudio es de vital importancia ya que así, se podrá estimar la contribución de ésta a la recarga del agua subterránea.

CURVA METEORICA

La concentración de oxígeno-18 en la precipitación se encuentra correlacionada linealmente con la relación isotópica de deuterio. A pesar de los diversos factores mencionados, la composición isotópica media anual de las precipitaciones se mantiene aproximadamente constante dentro de una misma región del globo terrestre. Ello se debe a los factores que deciden el fraccionamiento y que actúan de forma reproducible año con año. Esta propiedad es utilizada para el estudio de la evolución de la composición de isótopos estables durante el ciclo

hidrológico, (42). Debido a que el mayor porcentaje del agua que circula en la litósfera es de origen meteórico es muy importante el estudio de la precipitación para una mejor evaluación en las investigaciones científicas y para fines de explotación de los recursos hidráulicos. Con este objetivo, el Organismo Mundial de Energía Atómica, (IAEA), estableció una red de estaciones meteorológicas en el mundo para determinar el contenido isotópico de Oxígeno-18 y Deuterio en agua de lluvia. La red quedó formada por un total de 144 estaciones clasificadas como: Isleñas, Costeras y Continentales, de acuerdo a su localización geográfica. Para obtener mejores resultados, el periodo de recolección de muestras fue de 40 meses, aproximadamente. La estadística que resultó de este conjunto de datos llevaron a la siguiente relación, W. Dansgaard, Fig.4:

$$\delta D = (8.17 \pm 0.1)\delta^{18}O + (10.56 + 0.64)\%$$

con un coeficiente de correlación de 0.997 y un error estándar en la estimación para la delta de deuterio de 3.3%. En esta línea se encuentra bastante similitud con respecto a la definida por Craig en 1961 para aguas meteóricas representada por la ecuación,:

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10$$

Esta relación lineal puede explicarse por el hecho de que en el equilibrio, la diferencia de presiones entre el agua y su vapor es aproximadamente 8 veces más grande para la delta de deuterio que para la de oxígeno-18. La relación entre oxígeno-18

y deuterio suele diferir a nivel regional de los valores mencionados, aunque la pendiente de δ siempre se conserva (35,37).

FIG- CURVA METEORICA Y PROCESOS QUE PUEDEN MODIFICAR LA COMPOSICION DE AGUAS SUBTERRANEAS.

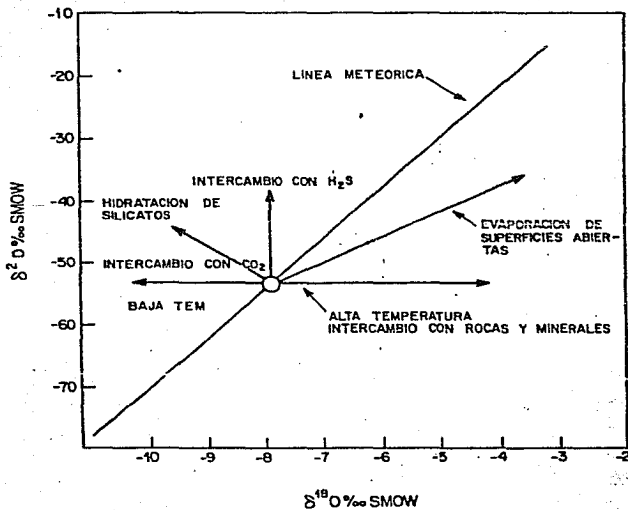


FIG. 4 Curva metéorica.

P. Fritz. 1980.

CAPITULO 4

ORIGEN, OCURRENCIA Y MOVIMIENTO DEL AGUA SUBTERRANEA

Del volumen total de precipitación que cae sobre la corteza terrestre no toda llega a ser agua subterránea; a ésta puede ocurrirle lo siguiente; a) puede fluir sobre la superficie de diversas formas o quedarse estancada, quedando expuesta a diferentes fenómenos, b) si se infiltra; puede ser sacada nuevamente a la superficie debido a las fuerzas capilares del suelo y evaporada nuevamente a la atmósfera, b) puede ser absorbida por las raíces de las plantas y posteriormente devuelta a la atmósfera por medio del proceso conocido como transpiración, c) el agua infiltrada puede ser conducida hacia el interior de la tierra, por gravedad, hasta llegar a la zona de saturación; formandose de manera natural grandes depósitos de agua dulce llamados "acuíferos". Debido que el conocimiento del comportamiento del agua dentro de la naturaleza ha tomado cada vez una mayor importancia, es actualmente aceptada la relación existente entre el agua de lluvia y el agua subterránea.

ACUIFEROS

Como ya se mencionó, del volumen total de la precipitación parte se infiltra en la corteza terrestre formando zonas de saturación llamadas acuíferos; un acuífero es una formación geológica que contiene una gran cantidad de poros o espacios abiertos rellenos de agua, esto es, medios porosos y permeables cuya característica principal es la de almacenar y conducir agua en cantidades suficientemente grandes como para ser económicamente explotables.

Dependiendo de las formaciones geológicas confinantes del acuífero se clasifican de la siguiente forma: Semiconfinado; que son aquellos que están entre una formación geológica bastante impermeable y otra de material de relleno. Confinado; que se encuentran entre dos formaciones geológicas impermeables. Actualmente la mayor producción de agua subterránea en el mundo se obtiene de acuíferos constituidos por depósitos no consolidados o parcialmente consolidados, tales como gravas arenas y aluviones, dentro de grandes cuencas, Fig.1a (23,26).

Dada la importancia que ha tenido este recurso benéfico, se han venido realizando, en forma ascendente, el desarrollo de programas de explotación y exploración, por medio de pozos, para conocer el estado siempre cambiante y dinámico de la disponibilidad, sobreexplotación y contaminación que tienen las aguas subterráneas.

CLASIFICACION DEL AGUA SUBTERRANEA

Para el entendimiento de la ocurrencia del agua subterránea es importante el conocimiento de la distribución vertical a través de los diferentes materiales o formaciones geológicas que conforman el subsuelo. La mayoría de discusiones clásicas acerca del agua subterránea tienden a hacer un fuerte hincapié sobre la existencia de zonas más o menos bien definidas, aunque no existen límites tajantes. El agua del subsuelo puede clasificarse verticalmente en diferentes zonas de acuerdo a la proporción relativa del espacio poroso o vacío ocupada por el agua. Un punto de referencia es el nivel freático que por definición tiene una

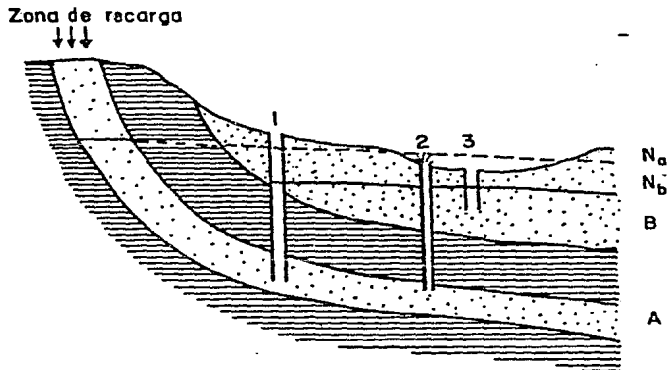
presión igual a la atmosférica.

ZONA DE SATURACION

Es aquella en la que el agua se encuentra ocupando los poros fisuras e intersticios de una formación geológica permeable. Esta zona se encuentra limitada superiormente por la superficie freática.

ZONA DE AEREACION O ZONA NO SATURADA

En esta zona los espacios intersticiales se encuentran ocupados por agua, vapor de agua y aire, encontrándose entre la superficie freática y la del terreno. Esta zona no saturada se encuentra subdividida por tres zonas: a) Subzona de evapotranspiración o zona del agua del suelo: comprendida entre la superficie del terreno y los extremos radiculares de la vegetación, su espesor dependerá de la abundancia de ésta. Por ser una zona casi superficial el agua contenida está fuertemente afectada por las condiciones climatológicas de la región. Su circulación será hacia abajo durante la infiltración y hacia arriba por capilaridad; cuando sufre evaporación en la superficie del terreno y también por transpiración vegetal. b) Subzona intermedia: Con características similares a la anterior y situada en su parte inferior, con configuración más compacta y pierde parte del agua infiltrada por gravedad, permaneciendo de manera aislada el agua de retención y capilar. En los casos en que la superficie freática se encuentre muy cercana a la superficie del terreno puede no presentarse. c) Es la transición a la zona saturada propiamente dicha y alcanza una altura sobre la superficie

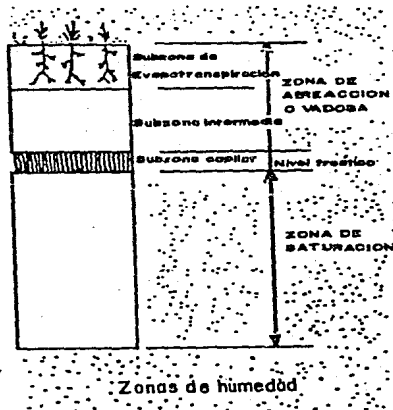


Tipos de acuíferos.

- A) Acuífero cautivo, confinado o a presión
- B) Acuífero libre, no confinado o freático
- Na) Nivel piezométrico del acuífero cautivo
- Nb) Nivel piezométrico del acuífero libre
- 1) Pozo en un acuífero cautivo no surgente
- 2) Pozo en un acuífero cautivo surgente
- 3) Pozo en un acuífero libre.

FIG. 1.a Tipos de acuíferos

FIG. 1.b Clasificación del agua del subsuelo.



freática que dependen de las fuerzas que por capilaridad la hacen ascender. Su definición en límites está determinada por el tipo de materiales que constituyen el suelo; debido a que en esta zona existe presión menor a la atmosférica, puede existir flujo tanto vertical como horizontal.

En cada una de esta subzonas se encuentran actuando dos tipos de fuerzas que son: la gravitatoria y las que dan origen a la capilaridad (cohesión y adherencia) Fig.1b

DIRECCION DEL FLUJO DE AGUAS SUBTERRANEAS

El estudio y análisis de las fluctuaciones de los niveles de agua en pozos y acuíferos se lleva a cabo mediante mapas de niveles de agua, de variaciones de niveles, de perfiles hidrológicos e hidrogramas de los pozos. Complementando esta información con las características de construcción de los pozos y la configuración relativa del acuífero los mapas de niveles constituyen, entonces, verdaderos mapas piezométricos, de niveles freáticos o de superficies equipotenciales. A la superficie determinada por los niveles del agua o cabezas piezométricas se le conoce también con el nombre de superficie potenciométrica, este término es rigurosamente válido para flujo en acuíferos horizontales; hay que tener en cuenta que, cuando se tienen sistemas en donde se presenten simultáneamente acuíferos confinados y semiconfinados, la superficie potenciométrica es diferente de la superficie freática, (24). Los mapas de cambios de niveles son, generalmente, utilizados para calcular los cambios de volumen de un acuífero. En la Fig.2. se muestra la dirección de flujo del

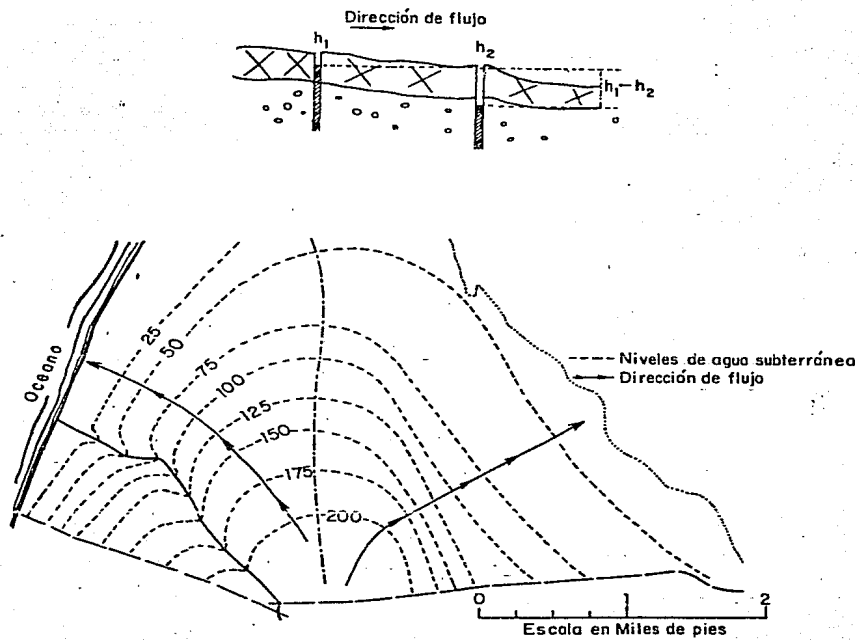
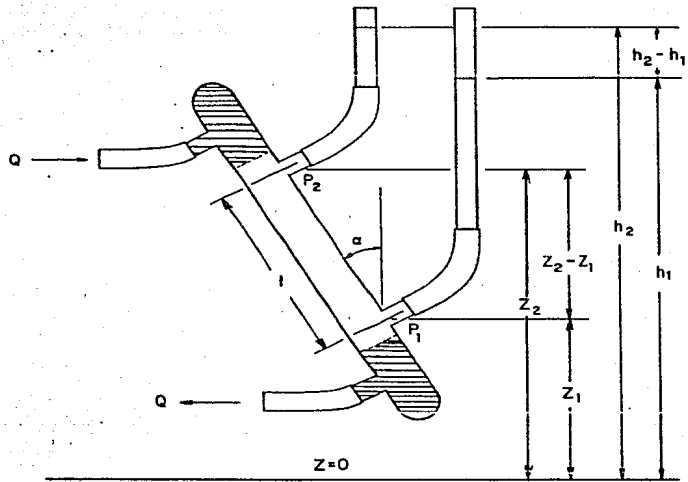


FIG.2 Mapa de isolíneas de los niveles del agua subterránea.

agua subterránea determinada por las diferentes isolíneas que están configuradas por los valores piezométricos de una región.

LEY DE DARCY

El nacimiento de la hidrología del agua subterránea como una ciencia cuantitativa se puede contar a partir de 1856, año en el que el ingeniero francés Henry Darcy publicó un reporte en el que describía experimentalmente el análisis del flujo de agua a través de arena. Estos resultados pueden ser generalizados dentro de la ley empírica que ahora lleva su nombre. Darcy llegó a la conclusión de que en el movimiento a través de lechos de arena estratificados horizontalmente, estaba directamente relacionado con el gradiente hidráulico y a una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza de la arena o medio. Consideremos un aparato experimental como el que se muestra en la Fig.3. Una porción del cilindro de sección A es llenado con arena, sellado de ambos lados, acondicionado con dos tubos que se utilizan como entrada y salida del fluido y un par de manómetros. Se considera que el material empleado es homogéneo e isotrópico con respecto a la porosidad y permeabilidad, además la estructura del sólido es insoluble y químicamente inerte con respecto al fluido e idealmente rígida, (2,24,43). El agua es introducida en el cilindro hasta que la relación de flujo de entrada Q, sea igual a la de salida. Si tomamos una elevación arbitraria y la denotamos por $Z=0$, entonces la distancia de los manómetros, con respecto a



Aparato para el estudio del flujo de los líquidos a través de materiales permeables.

FIG. 3

Darcy, 1856.

este punto serán z_1 y z_2 , las elevaciones del fluido h_1 y h_2 , la distancia entre las entradas será Δl , los puntos donde están colocados los manómetros son P1 y P2, α , es el ángulo formado entre la normal al plano y la línea formada por P1 y P2, de donde se observa que éste toma el valor cero cuando el cilindro está en forma vertical. Ahora investiguemos la relación entre las variables del sistema. Como ya mencionamos, la descarga total del sistema es Q , que es positiva cuando el flujo está dirigido de P1 a P2 y negativo en caso contrario. Por variaciones en Q se establecen las siguientes relaciones, (43):

$$Q = 0, h_2 = h_1 \text{ ó } h_2 - h_1 = 0$$

$$Q > 0, h_2 < h_1 \text{ ó } h_2 - h_1 < 0$$

$$Q < 0, h_2 > h_1 \text{ ó } h_2 - h_1 > 0$$

de donde podemos observar que:

$$Q \propto -(h_2 - h_1) \dots (1)$$

Por otra parte, si Q permanece constante y barremos el ángulo de inclinación de 0 a 180 grados, se observa que las relaciones anteriores no cambian. Así mismo, la descarga total dividida entre la sección transversal Q/A , es igual a la descarga por unidad de área o a la descarga específica q , consecuentemente tenemos que:

$$Q/A = q \propto -(h_2 - h_1) \dots (2)$$

o para un valor del manómetro

$$Q = qA \dots (3)$$

De manera similar si observamos el efecto que causa la variación de la longitud l , entre las bases de los manómetros P1 y P2. La mayor diferencia entre $(h_2 - h_1)$ va a ser una reacción de la descarga q , a través de l . Dado que el flujo es uniforme en toda la sección del sistema, entonces para una longitud dl , debe corresponder una caída en h de dh de tal forma que;

$$dh/dl = (h_2 - h_1)/l \dots (4)$$

siendo estas cantidades proporcionales a q , ó si $(h_2 - h_1)$ se toma como constante, entonces:

$$Q \propto i/l \dots (5)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (5):

$$Q = -KA (h_2 - h_1)/l \dots (6)$$

o empleando la definición de descarga específica q y la expresión diferencial:

$$q = Q/A = -K (dh/dl) \text{ ó } Q = -K(dh/dl) A \dots (7)$$

Donde h , es llamada la cabeza hidráulica, (dh/dl) es el gradiente hidráulico, por lo general K es conocida como la conductividad hidráulica y es función del medio y el fluido, (8,23,25). Teniendose los valores más altos cuando se trata de arena y grava y bajos para arcillas y rocas. Es claro que los resultados enunciados por Darcy, están de acuerdo con los expresados en las ecuaciones (6) y (7), que se conocen como la LEY DE DARCY.

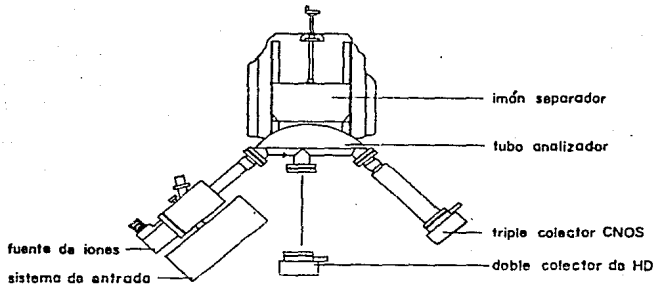
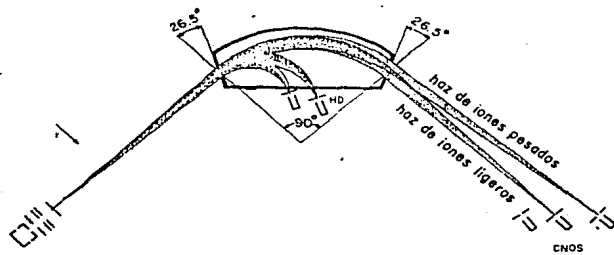
ESPECTROMETRIA DE MASAS

Después del importante impulso que hubo en el área de geoquímica isotópica y técnicas de espectrometría de masas como consecuencia de las investigaciones científicas, posteriores a la II gran Guerra; se determinó que los métodos de espectrometría de masas eran los más efectivos para medir abundancias isotópicas. Nier, fue el primer científico en desarrollar un instrumento con el cual, logró medir las relaciones de abundancias relativas de elementos ligeros tales como; hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno y azufre (7). Los modernos espectrómetros de masas utilizados actualmente en diversas investigaciones están basados fundamentalmente, en el principio del espectrómetro de Nier.

DESCRIPCION DEL APARATO

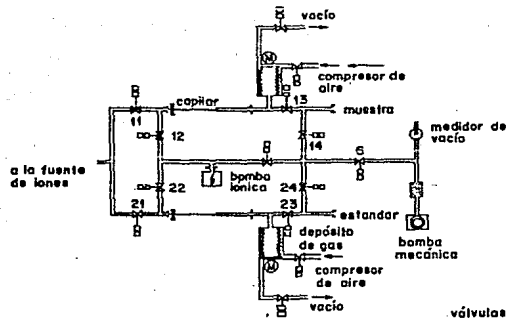
Un espectrómetro de masas es un aparato diseñado para separar moléculas de acuerdo a su relación carga-masa en base a su movimiento através de campos eléctricos y/o magnéticos. Esencialmente un espectrómetro de masas opera de acuerdo a los siguientes principios básicos, Fig. 1.:

- I .- Admisión del gas y Formación de iones .
- II .- Aceleración y Colimación de iones
- III.- Analizador magnético



b) arreglo de los componentes

SECTOR MAGNETICO



SISTEMA DE INTRODUCCION (FINNIGAN MAT 250)

FIG. 1

IV .- Colección y medición de iones

Al introducirse el gas a la fuente de iones, las moléculas neutras son convertidas en iones por bombardeo electrónico. La aceleración y colimación de iones se efectúa por medio de campos electrostáticos. Los iones acelerados entran en una región en la que actúa un campo magnético, el cual separa a los iones de cada masa en regiones distintas del espacio. La colección y medición de los iones se realiza colocando detectores en posiciones previamente calculadas (7,13,17).

I.- Admisión del gas y Formación de iones

El gas en el que la relación isotópica quiere ser determinada es admitido a la fuente de iones, proveniente de dos diferentes reservorios (gas de la muestra y gas del patrón) en los cuales la presión puede ser ajustada independientemente para producir la misma corriente de iones en el colector de la masa más abundante (masa <44> para CO_2); los dos sistemas son conectados por separado a la fuente de iones por medio de una fuga viscosa y un sistema de válvulas, la cual consiste de un tubo capilar, de cobre o acero inoxidable, que tiene un diámetro de 0.1 mm. y una longitud de 30 cm. aproximadamente, para el espectrómetro Finnigan Mat, aún cuando esta longitud puede variar dependiendo de las condiciones del instrumento. Un extremo del capilar es conectado a la fuente de iones y el otro a los reservorios en donde se encuentra contenido, por un lado, el gas de referencia y por otro el gas que se desea analizar; en este trayecto, el capilar se constriñe cerca del extremo que va a la fuente de iones, provocando un cambio de

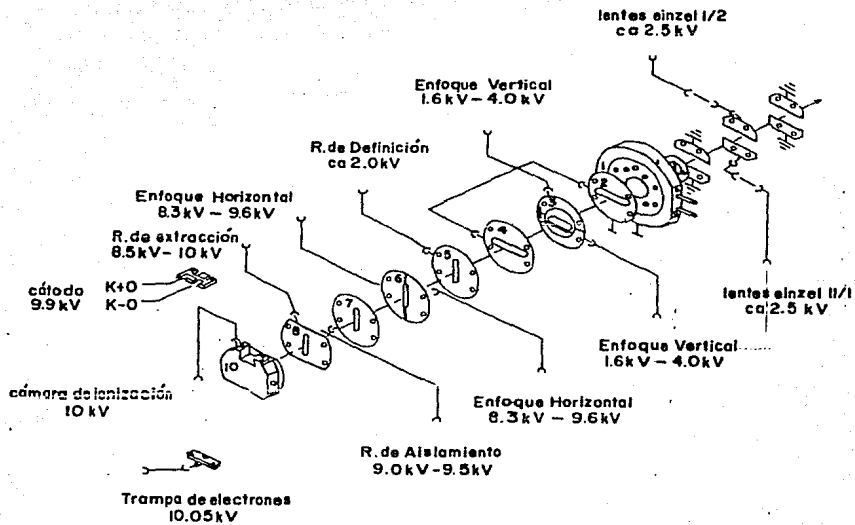
flujo en el gas, de viscoso a molecular, (Nier 1947, Halsted and Nier 1950). Cuando el gas entra a la cámara de ionización es parcialmente transformado en iones positivos por bombardeo de electrones producidos por un filamento caliente de tungsteno y con energías de entre 10 y 100 eV. Fig. 2

Para obtener mejores resultados en las mediciones de relaciones isotópicas deberán optimizarse y tomarse en cuenta las siguientes condiciones, (13):

- El haz de iones producido debe tener una intensidad del orden de 10^{-9} Amp. para ser medido con precisión.
- Los haces de iones deben ser estables, en una parte en 1000, para poder permitir su comparación y medida.
- La dispersión de energía debe mantenerse lo más baja posible, del orden de 1 eV.
- No debe haber efectos de memoria.
- Como el número de iones producidos depende de la energía cinética y de la corriente de los electrones emitidos por el filamento es conveniente controlar cuidadosamente estos parámetros.

II.- Aceleración y colimación de iones

Los iones formados en la cámara de ionización son acelerados y colimados al exterior por medio de un potencial constante, con un valor que puede oscilar entre los 3,000 a 10,000



FUENTE DE IONES

FIG. 2 Fuente de iones del espectrómetro Finnigan Mat-250, con arreglo para análisis de D/H.

volts, dependiendo de la masa que se trate, adquiriendo una energía:

$$mv^2 / 2 = 10^7 qV \text{ (en ergs) } \dots (1)$$

Donde m es la masa en gramos de los iones, v su velocidad dada en cm/seg, q la carga eléctrica en coulombs y V el potencial de aceleración, en volts. El haz de iones es enfocado por las lentes electrostáticas, cuyo voltaje es variable dependiendo de la especie isotópica que se este analizando y es menor al de la cámara de ionización. Una vez enfocado el haz pasa por un par de placas que se encuentran conectadas a tierra y por medio de las cuales es colimado y finalmente acelerado.

III.- Analizador magnético

El analizador magnético está constituido fundamentalmente por un sector de campo magnético con una configuración de 90 grados, producido por un imán permanente, que para el caso específico del espectrómetro Finnigan Mat es de 3250 Gauss, (12). La forma de la configuración de los imanes, la homogeneidad del campo en el entrehierro, el campo disperso, etc., ejercen una fuerte influencia sobre las características de enfoque, dispersión y resolución del espectrómetro de masas, esto es, que la separación que se obtenga de las masas dependerá directamente del ángulo del sector magnético y las características de este, (17).

Los iones formados, viajan a través de una región equipotencial desde la fuente de iones hasta llegar al campo magnético, el cual es perpendicular al plano de la trayectoria del haz, apareciendo entonces una fuerza sobre los iones llamada de Lorentz determinada por: $F = 10 qvB$, si F esta en dynas, donde q es la carga, v la velocidad y B la intensidad del campo magnético y por ser un sistema en equilibrio dinámico, la magnitud de ésta se encuentra equilibrada con la fuerza centrífuga por lo que los iones describen una trayectoria circular de radio r , dada en cm, que dependerá directamente de la masa de las partículas.

$$mv^2 / r = 10 qvB \dots (2)$$

$$mv = 10 qBr \dots (3)$$

haciendo simultáneas (1) y (3) tenemos:

$$m = (100B^2 R^2 q) / (2V \times 10^7)$$

siendo ésta la ecuación que gobierna el movimiento de los iones dentro del campo magnético y que poniendola en unidades más usuales queda:

$$m = (B^2 R^2) / (20,721.59V) \text{ y } R = (143.95 \sqrt{mV}) / B$$

donde: m es la masa del ión, en unidades de masa atómica; B , la intensidad del campo magnético, en gauss; r , el radio de curvatura de la trayectoria, en centímetros y V la energía del electrón, en electrón-volts.

IV.- Detección

Esta sección se considera como la parte más importante del espectrómetro de masas debido a que, la señal de salida debe corresponder a la medida cualitativa y cuantitativa de los iones, ésto es, la presencia del número de moléculas contenidas en el haz; esta señal será proporcional a la abundancia isotópica de la especie que se desea determinar y es detectada mediante señales eléctricas captadas por aparatos de alta sensibilidad. Para la detección simultánea de iones se usan tres colectores que neutralizan y miden el haz incidente utilizando cajas de Faraday colocadas en regiones previamente calculadas. La interacción del haz con las cajas de Faraday es bastante compleja y puede provocar la salida de partículas provenientes de la superficie metálica, debida al impacto de los iones que poseen una alta energía, estas partículas pueden ser electrones, iones positivos, negativos o partículas neutras. Para evitar la alteración de la corriente por cada especie isotópica, se coloca un electrodo con un voltaje negativo del orden de 90 volts, llamado supresor de electrones. Una de las maneras de corregir estos efectos consiste en un buen diseño de las cajas de Faraday, como se observa en la Fig. 3a.

En cada uno de los colectores se colocan amplificadores electrométricos con resistencias de retroalimentación de alta impedancia con valores de entre $10^8 \Omega$ y $10^{11} \Omega$. Así, las corrientes transportadas por el haz de iones, del orden de 10^{-11} y 10^{-9} Amps., producen caídas de potencial a través de las resistencias las cuales son amplificadas en potencia por un electrómetro. La señal producida pasa después a los convertidores de voltaje frecuencia y al sistema de cuantificación simultánea de

señales para obtener, así, las medidas de la relación isotópica.

REQUERIMIENTOS DE VACIO EN ESPECTROMETRIA DE MASAS

Cuando se realizan medidas para cualquier especie isotópica es necesario tener la seguridad de que estas corresponden a la concentración real del gas en cuestión, por lo que es esencial reducir al máximo la presión dentro de la cámara de ionización y evitar perturbaciones causadas por colisiones de los iones con moléculas de gas residual contenidas en el tubo analizador durante su trayectoria, de la fuente de iones a los colectores.

Por otra parte el gas residual puede penetrar a la cámara de ionización y estos iones formados son medidos junto con la muestra, representando una contribución en la medida. Para evitar los problemas generados por el gas residual, tanto como sea posible, debe tenerse un buen vacío del orden de 10^{-8} torr. En la Fig. 3b, se muestra un esquema de la configuración del sistema de vacío en el espectrómetro Finnigan, en el cual el vacío máximo obtenido en el tubo de vuelo es de 2×10^{-8} torr, sin muestra y 2×10^{-7} torr con muestra.

Para llegar a estas presiones se cuenta con dos bombas mecánicas que operan de presión atmosférica a 10^{-3} torr, una bomba iónica con placas de titanio, que opera de 10^{-3} a 10^{-8} torr, una bomba turbomolecular con rango de operación de 10^{-3} a 10^{-9} torr y una bomba difusora, opcional, para análisis de hidrógeno, (12,18).

Es importante tener en cuenta que, para lograr el vacío requerido, debe haber una buena selección de los materiales que se empleen en la construcción del espectrómetro; debiendo cumplir como mínimo con las siguientes especificaciones, (17,18,39):

- deben ser estructuralmente cerrados para no tener paso de gas entre el exterior y el interior.

- a una temperatura de 100 grados Centígrados deben poseer una presión de vapor suficientemente baja.

- no deben de liberar cantidades excesivas de gases ocluidos o disueltos.

- deben resistir temperaturas de 200 grados, para poder desgasificar las superficies expuestas al vacío.

Para el caso específico del espectrómetro Finnigan-Mat, los materiales empleados son; acero inoxidable, para el tubo de vuelo, la cámara de ionización, los colectores y las bridas de unión, oro de 24k para los sellos y cerámica para los atravezadores, que son los que transmiten las señales eléctricas al interior del espectrómetro.

Formulación Delta

Para la mayoría de aplicaciones no es importante el conocer las concentraciones isotópicas absolutas en aguas u otros componentes naturales, con los valores de abundancias relativas se obtienen resultados precisos. La función " δ " es una notación, por medio de la cual, se reportan los valores relativos de abundancia

isotópica de una muestra con respecto a una referencia y se define como, (3,7):

$$\delta_{x,r} = [(R_m - R_r) / (R_r)] \times 1000$$

donde R_x es la razón entre el isótopo pesado o raro al ligero o abundante, para la muestra, m , y la referencia, r . Debido a que las diferencias entre muestra y referencia son muy pequeñas, es conveniente expresar los resultados en tantos por mil, $\delta\%$, así expresaremos, entonces, las relaciones para los diferentes elementos: ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), (D/H).

Para una muestra determinada expresaremos la $\delta^{18}\text{O}$ como:

$$\delta^{18}\text{O} = [((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_m - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_r) / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_r] \times 1000$$

y los valores δ 's para sus diferentes isótopos como: δD , $\delta^{18}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, ... Los valores deltas de los isótopos componentes de una mezcla determinada, diremos, por regla general que; cuando la delta es mayor que cero la muestra se encuentra enriquecida en el isótopo pesado con respecto al patrón o referencia y para deltas menores que cero diremos que la muestra se encuentra empobrecida con respecto a la referencia.

Las siguientes expresiones se utilizan para relacionar muestras y referencias con respecto a patrones internacionales, patrones internos o muestras diferentes con respecto al mismo estándar, siendo de gran utilidad y fácil manejo:

Relación entre $\delta 1-p$, $\delta 2-p$ y $\delta 1-2$:

Cuando se tienen dos muestras diferentes, 1 y 2, con respecto al

mismo patrón, p, y se desea conocer la δ de una con respecto a la otra podemos resolver el problema de la siguiente manera:

$$R1 = [(\delta_{1-p} R_p)/1000] + R_p \text{ y } R2 = [(\delta_{2-p} R_p)/1000] + R_p$$

$$\delta_{1-2} = [(R1 - R2)/R2] \times 1000 = [(\delta_{1-p} - \delta_{2-p})/(\delta_{2-p} + 1000)] \times 1000$$

$$\delta_{1-2} = (\delta_{1-p} - \delta_{2-p})[1/(1 + 1000 \delta_{2-p})]$$

Relación entre patrones:

Debido a la imposibilidad de utilizar patrones internacionales, de manera constante, es común que cada laboratorio tenga un patrón interno de trabajo, el cual es usado rutinariamente y referido a los patrones internacionales. Para hacer este tipo de correcciones se utilizan las siguientes expresiones:

$$\delta_{1-2} = \delta_{\text{muestra-p.internacional}} = \delta_{m-p.i.}$$

$$\delta_{1-p} = \delta_{\text{muestra-p.trabajo}} = \delta_{m-pt}$$

$$\delta_{2-p} = \delta_{p.\text{trabajo-p.internacional}} = \delta_{p.i.-p.t.}$$

$$\delta_{m-p.i.} = (\delta_{m-p.t.} - \delta_{p.i.-p.t.})[1/(1 + \delta_{p.i.-p.t.})]$$

CORRECCION A LAS MEDIDAS OBTENIDAS POR EL ESPECTROMETRO

Para la expresión adecuada de resultados con respecto a las unidades de los patrones internacionales, se deben aplicar algunas correcciones de tipo instrumental y por factores de medición. Existe una gran variedad de pequeñas correcciones para dichos valores entre las que mencionaremos los efectos de:

válvulas, memoria, falta de resolución, gas residual y contribución por colas.

El efecto por válvulas consiste en pequeñas fugas que se producen cuando se intercambia la muestra y el patrón durante la lectura de comparación (17).

El efecto de falta de resolución es debido a que el haz de la masa <44> es aproximadamente cien veces más intenso que los haces de las masas <45> y <46>, existiendo una pequeña dispersión, por efectos de repulsión, de una parte del haz más intenso, que contribuye ligeramente a las especies minoritarias, (13).

El efecto de memoria consiste en un remanente de gas de muestras anteriores que interfiere con la que se este analizando, provocando falsos resultados.

El efecto por gas residual se debe a que, en el tubo de vuelo no se tiene un vacío absoluto, por lo que el gas existente tiene un efecto de contribución en los resultados.

Corrección instrumental en el análisis de CO_2 ,

Otra corrección importante, es la que se refiere a las masas parásitas. La razón por la que la delta de carbono-13 y oxígeno-18 no se obtienen directamente de las determinaciones en la máquina, es debido a que los haces de iones con masas <45> y <46> consisten de varias especies moleculares que se deben tomar en cuenta para calcular la delta definitiva. Analizando primero el CO_2 , que es el vehículo fundamental para realizar los análisis

de carbono y oxígeno, se tienen las siguientes contribuciones en los colectores:

44 ----> $^{12}\text{C} \quad ^{16}\text{O} \quad ^{16}\text{O}$

45 ----> $^{13}\text{C} \quad ^{16}\text{O} \quad ^{18}\text{O} + \quad ^{12}\text{C} \quad ^{17}\text{O} \quad ^{16}\text{O}$

46 ----> $^{12}\text{C} \quad ^{16}\text{O} \quad ^{18}\text{O} + \quad ^{13}\text{C} \quad ^{17}\text{O} \quad ^{16}\text{O} + \quad ^{12}\text{C} \quad ^{17}\text{O} \quad ^{17}\text{O}$

Esta contribución es proporcional a la abundancia natural de las especies.

De esta forma las correcciones para el análisis isotópico de CO_2 , cuando es utilizado un espectrómetro de masas, con sistema de triple colector, como en el caso de Finnigan Mat 250 es la siguiente, (13,27):

para análisis de Carbono-13:

Nier calculó los valores de R^{13} , R^{17} y R^{18} , propuestos por Craig, refiriendo sus resultados al estandar internacional PDB:

$[R^{13}]_{\text{PDB}} = 0.0112272$, $[R^{17}]_{\text{PDB}} = 0.0007599$, $[R^{18}]_{\text{PDB}} = 0.004158$
obteniendo así, la ecuación:

$$^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 1.0676 \delta^{45} - 0.03381 \delta^{46}$$

ó de forma más general:

$$\delta^{13}\text{C} = (1 + R) \delta^{45} - R/2 \delta^{46} \quad (1)$$

De igual manera para Oxígeno-18 tenemos:

tomando en cuenta los valores recomendados por Craig para las abundancias absolutas y despejando la delta de ^{18}O , tenemos la relación:

$$\delta^{18}\text{O} = ([1 + r]/[1 + r/2])\delta_{46} - (r/[1 + r/2])\delta^{13}\text{C} \dots (2)$$

para este caso, los valores para las R's calculadas por Craig son:

$$R^{13} = 0.0112272 ; R^{17} = 0.0007599 ; R^{18} = 0.004158$$

obteniendo finalmente:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 1.0010\delta_{46} - 0.0021\delta^{13}\text{C}$$

$$\delta^{18}\text{O} = ((1+r)/[1+r/2])\delta_{46} - (r/[1+r/2])\delta^{13}\text{C} \dots (3)$$

ó bien, utilizando la relación corregida:

$$\delta^{18}\text{O} = 0.997805 \langle 46 \rangle \dots (4)$$

Corrección del factor H_3^+ , para análisis de Hidrógeno

Cuando analizamos gas hidrógeno en un espectrómetro de masas, dos tipos diferentes de iones isotópicos son colectados simultáneamente, siendo estos: H_2^+ en la masa <2> y HD^+ , en la masa <3>, pero en esta última es también colectado el ion H_3^+ , que es un ion parásito, por lo que es necesario aplicar un factor de corrección para no alterar los resultados finales, (7). El ion H_3^+ es generado en la fuente de iones por la siguiente reacción:



Dado que la probabilidad de impacto es proporcional a la densidad y esta a su vez a la presión parcial del hidrógeno presente entonces, la relación de H_3^+ generada, será proporcional al cuadrado de la presión parcial del hidrógeno, (12). Por otra parte la cantidad de iones de H_2^+ y HD^+ generada, es directamente

proporcional del hidrógeno; por tanto la razón de las corrientes (i_3/i_2) de los iones obtenidos en la masa <3> y <2>, respectivamente, están compuestas por dos términos que son:

$$i^+(HD)/i^+(H_2)$$

el cual es independiente de la presión y:

$$i^+(H_3)/i^+(H_2)$$

que es proporcional a la presión, de donde se deduce:

$$i_3/i_2 = i^+(HD)/i^+(H_2) + K * i_2^+ \dots (5)$$

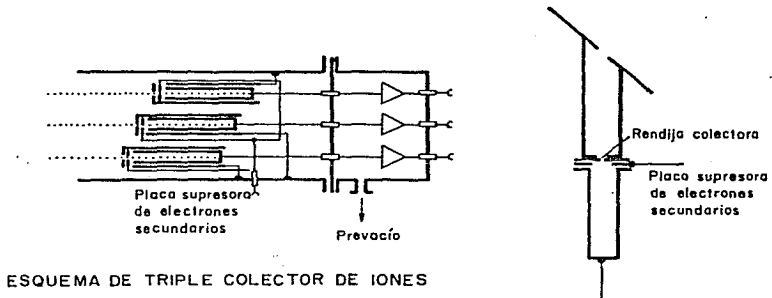
donde K es el factor H_3^+ (ver Fig.) definido por la relación:

$$K = \Delta(i_3/i_2)/\Delta i_2^+ \dots (6)$$

Cuando el valor del factor H_3^+ es conocido, la proporción H_3^+ puede ser eliminada de la razón i_2^+/i_3^+ por medio de la relación:

$$i^+(HD)/i^+(H_2) = i_3^+/i_2^+ - K i_2^+ \dots (7)$$

En el espectrómetro FINNIGAN MAT-250, el factor K, es calculado aplicando la relación 6, este valor calculado es guardado en la computadora y utilizado en las subsecuentes adquisiciones corrigiendo, para cada caso, las medidas de las relaciones de las corrientes aplicando, entonces, la relación 7. Fig. 3c



ESQUEMA DE TRIPLE COLECTOR DE IONES

FORMA DEL COLECTOR

FIG. 3a

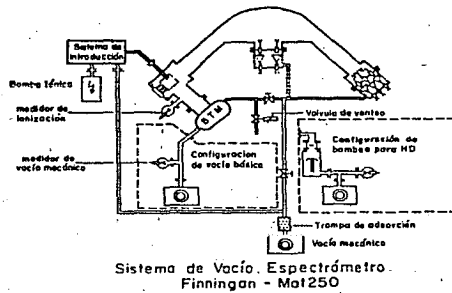


FIG. 3.b

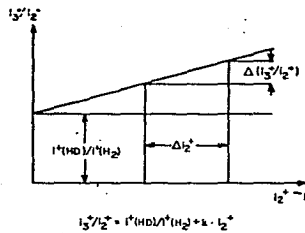


Fig. FACTOR H_3^2

FIG. 3.c

PATRONES DE REFERENCIA

Uno de los problemas más serios que se presentaron con el avance del uso de los isótopos, fué la comparación de resultados obtenidos por los diferentes laboratorios; es por esto que se ha aceptado internacionalmente que los datos obtenidos sean referidos a estándares distribuidos por organismos como el NBS (National Bureau of Standards) y IAEA (International Atomic Energy Agency). Actualmente los datos son reportados en ‰ con respecto a un patrón internacional, esto es, se hace una calibración del estándar de trabajo interno, con respecto a una buena y confiable referencia. El estándar que es universalmente aceptado como referencia para variaciones de isótopos estables de oxígeno e hidrógeno, en agua, es el llamado SMOW (Standard Mean Ocean Water), que corresponde a una agua "hipotética" la cual, contiene relaciones isotópicas iguales de oxígeno e hidrógeno y fue evaluada por Craig (1961), sobre agua de mar, en términos de la referencia NBS-1, de la manera siguiente, (16):

$$\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right) \text{SMOW} = 1.008 \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right) \text{NBS-1}$$

Para muestras de agua, se pueden mencionar las siguientes ventajas de usar la referencia SMOW.

- 1) El océano constituye el punto inicial y final del ciclo hidrológico, por lo que se puede considerar una referencia lógica para la composición isotópica de aguas naturales.

2) Para agua dulce los valores δ' vs SMOW, representan la evaluación inmediata del fraccionamiento isotópico, desde su evaporación en los océanos hasta el momento de la recolección de la muestra, siendo éste el resultado de los procesos físico-químicos que reflejan la historia hidrológica de cada muestra de agua.

3) Los océanos contienen el mayor porcentaje del total de agua contenida sobre la superficie terrestre teniendo además, una composición isotópica uniforme.

De acuerdo a Craig, (40), las relaciones isotópicas absolutas para el estándar SMOW son:

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (1993.4 + 2.5 \times 10^3) \quad \text{y} \quad \text{D}/\text{H} = (158 + 2) 10^3$$

Otro estándar determinado por Craig (1966), es el llamado Viena-SMOW, que tiene el mismo contenido de ^{18}O que el definido en el SMOW, pero con un 0.2 % menos en el contenido de Deuterio.

Posterior a la definición del SMOW, se prepararon dos estándares más llamados V-SMOW (Viena-SMOW) y SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) los cuales han sido distribuidos a los grupos de isótopos estables y geoquímica por el IAEA, con sede en Viena, A. estableciéndose una escala fija para los valores de los estándares V-SMOW y SLAP de 0.00% y -55.50% respectivamente, en oxígeno-18.

El estándar SMDW es utilizado para reportar la composición isotópica de hidrógeno, el cual, como ya se mencionó fue originalmente definido en términos del NBS-1, de la siguiente forma:

$$(D/H)SMDW = 1.050 (D/H)NBS-1$$

Para hidrógeno se estableció también una escala de valores para los estándares V-SMDW y SLAP, los cuales son universalmente aceptados por los diferentes laboratorios, siendo estos de 0.00% y -428% respectivamente, (4,16).

CAPITULO 6

TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS DE AGUA PARA ANALISIS ISOTOPICOS

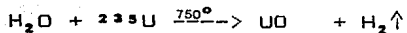
El objetivo de estas técnicas son el de obtener hidrógeno o CO_2 ; que representan, intrínsecamente, la composición del agua, por medio de reducción o intercambio isotópico, según el análisis que se desee efectuar, las cuales reflejarán a través de las constante de equilibrio de la reacción respectiva, la composición isotópica original. Estas técnicas de preparación son utilizadas debido a la imposibilidad de obtener buenos resultados al introducir directamente las muestras de agua al espectrómetro de masas.

Hidrógeno A continuación se describen dos de las técnicas más empleadas para la obtención de hidrógeno a partir de muestras de agua, una con uranio y la otra con Zinc.

TECNICA DE REDUCCION POR URANIO

La reducción definida desde un punto de vista químico es la ganancia de electrones. En términos generales, existe un compromiso directo entre la reducción y la oxidación esto es, una implica la otra. Así, la reducción de una substancia produce generalmente la oxidación del reductor. Las técnicas que a continuación se mencionan tienen como principio básico la reducción.

El uranio ^{235}U , metálico presenta apariencia de hierro, químicamente es muy activo y oxidable por la humedad. Descompone el agua bajo condiciones de temperatura, obedeciendo a la siguiente reacción cuantitativa:



Para llevar a cabo esta reacción química del agua por medio de uranio, es utilizada en la reacción ^{235}U químicamente puro, en forma de pequeñas laminillas (Bigeleisen et al 1952).

Debido a la oxidación que sufre el uranio por el medio ambiente y otros tipos de contaminación como: grasa, polvo, etc., es necesario someterlo a un proceso de limpieza antes de ser utilizado siguiendo el método que a continuación se describe:

Se toman aproximadamente 50 gr. de uranio metálico colocándose en un recipiente con acetona químicamente pura, se enjuaga varias veces con el fin de remover impurezas orgánicas, después se lava con ácido nítrico al 30%, agitándose constantemente hasta que el uranio tome un color café oscuro. A continuación se enjuaga varias veces con agua destilada asegurándose que no queden rastros de ácido que continúen atacando al metal, finalmente se enjuaga con acetona. Para asegurar una mejor la limpieza se puede hacer uso de un baño ultrasónico por varios minutos, alternando con acetona y agua destilada, terminando siempre con acetona. Se coloca después en la "U" de cuarzo de la línea de vacío, previamente probada su resistencia a temperaturas de entre 750° a 800°C , Fig. 1b

Una vez colocado el uranio y empacado con la lana de cuarzo, es conveniente dejarlo evacuando por lo menos 12 hrs., para remover los residuos de acetona, a una presión no menor de 10^{-3} Torr. Después se pone a funcionar el horno a una temperatura inicial de 100°C durante 24 hrs. y posteriormente se va incrementando la temperatura hasta llegar a 750°C , que es la temperatura de operación. Se debe tener la precaución de mantener en todo momento una presión no menor de 10^{-3} Torr. De esta manera la línea queda lista para el funcionamiento rutinario de preparación de muestras.

Descripción de la Línea:

La línea de preparación de muestras por reducción con uranio, consta de cinco partes fundamentales. Fig. 1c

- I) Introducción de muestras
- II) Trampa de transferencia
- III) Trampa de reducción con horno
- IV) Trampa de fuga
- V) Recolección de muestra por medio de Bomba Toepler

I) Introducción de muestra:

Esta sección de la línea puede adaptarse a diferentes sistemas de introducción, en este trabajo se recomiendan dos métodos probados experimentalmente:

a) Este consiste en inyectar la muestra de agua al sistema por medio de una jeringa micrométrica, a través de un material especial llamado "Septum", el cual es fácilmente

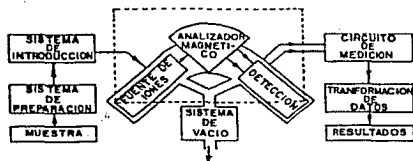
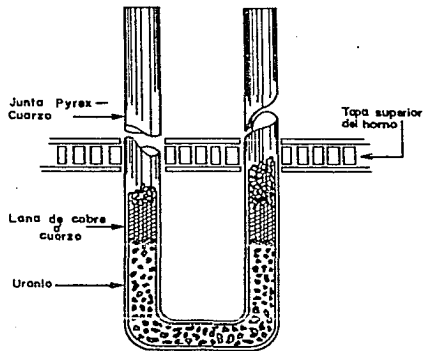
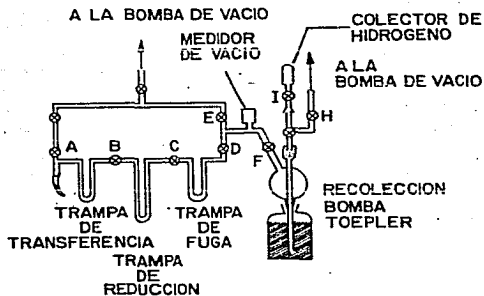


DIAGRAMA DE BLOQUES PARA PROCESAMIENTO DE MUESTRAS



REACCIONADOR DE AGUA-URANIO

FIG. 1.b



LINEA DE PREPARACION DE MUESTRAS POR REDUCCION CON URANIO

FIG. 1.c

integrable al sistema por medio de una serie de conexiones de acero inoxidable, tipo "Cajon" con adaptadores y sellos especiales para alto vacío, Fig. 2b El inconveniente de este sistema de introducción es que al evaporar la muestra, si esta contiene una gran cantidad de sales (>1200 umohos) las sales se van depositando en el metal, teniéndose por este motivo, efectos de memoria en muestras subsecuentes y fraccionamiento, resultado de la precipitación de sales deshidratadas, por lo que las muestras con las características señaladas deben ser previamente destiladas, (6).

b) El segundo método consiste en transferir previamente una alícuota de muestra a un capilar que es sellado, posteriormente se coloca en un tubo que se conecta a la línea de preparación, se evacúa y se rompe el capilar con una cápsula conteniendo material ferromagnético; después se evapora el agua por calentamiento y se sigue el procedimiento, ya descrito. La ventaja de este método sobre el anterior consiste en la facilidad de observar la cantidad de sales depositadas en el tubo donde se coloca la muestra, el cual se puede remover para su limpieza con la frecuencia que se desee, evitándose además la destilación de muestras saladas y por consiguiente el riesgo de fraccionar, Fig. 2c

II) Trampa de transferencia:

Una vez introducida la muestra al sistema e iniciado el proceso de evaporación por calentamiento, se abre la válvula A y se atrapa el vapor de agua en esta trampa, con aire o nitrógeno líquido, se

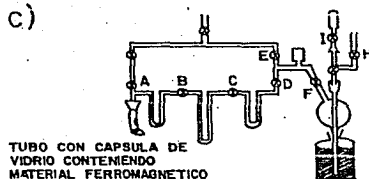
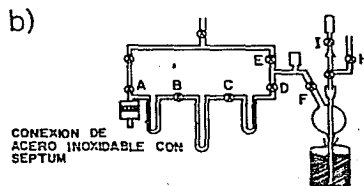
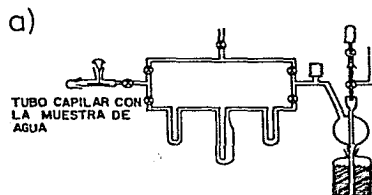


FIG. 2.a,b,c.

debe asegurarse por medio de los medidores de vacío, que la transferencia de agua sea total; el vacío de operación en esta línea debe ser aproximadamente de 10-4 Torr, si después de 10 ó 12 min. la transferencia no se ha realizado totalmente, esto es, si el vacío no se ha recuperado, se aumenta el nivel de aire o nitrógeno líquido de la trampa y si el vacío no mejora, se supone entonces la existencia de gases incondensables por lo que se evacua hasta recuperar el vacío inicial.

III) y IV) Trampa de reducción y Trampa de fuga:

De la trampa de transferencia se pasa a la trampa de fuga por medio de la trampa de reducción de la siguiente manera: manteniendo cerrada la válvula E y habiendo checado el vacío en la trampa de fuga y reducción se cierran todas las válvulas y se coloca nitrógeno líquido en la trampa de fuga, se abren entonces las válvulas B y C y es cuando se lleva a cabo la reducción en la trampa III; la función de la trampa IV, es la de atrapar el agua que por alguna razón no haya reaccionado con el uranio; para saber si hubo agua no reaccionada se cierran las válvulas C, E y F y si el vacío cae, entonces la reacción no fué completa. Si esto sucede se repite la práctica transfiriendo nuevamente el agua a la trampa de transferencia. Si el resultado fuera el mismo, esto indicará que el uranio ya no tiene capacidad de llevar a cabo la reacción y por consiguiente deberá cambiarse.

V) Recolección por medio de bomba Toepler:

Una vez realizada la reacción se abren las válvulas D, F, G e I de donde el hidrógeno será transferido al contenedor por medio de una

bomba Toepler; cada vez que ésta transfiera el gas de la línea al tubo de muestra se notará una mejoría en el vacío inicial de la línea, cuando el medidor marque el vacío de operación indicará que la transferencia de la muestra ha sido total.

TECNICA DE REDUCCION POR ZINC

Antecedentes: El procedimiento más utilizado para la obtención de hidrógeno en muestras de agua, fué durante algún tiempo por reducción con uranio, este método funciona bien pero tiene varios inconvenientes como son: El sistema de introducción, sellado de capilares, muestras salinas, transferencia incompleta, retroceso de muestra por exceso de presión, etc. Debido a estos problemas y otros más, se decidió adoptar una técnica que fuera sencilla, de fácil manejo, no muy costosa y más rápida que la anterior, esto es, que pudiera preparar varias muestras simultáneamente. De esta manera se inició la implementación de la técnica de reducción de agua por medio de zinc; siendo éste, uno de los objetivos fundamentales del presente trabajo.

Para cada uno de los factores que físicamente intervienen en la técnica, se fueron afinando y modificando detalles que contribuyeron progresiva y notablemente a la obtención de resultados mejores que los obtenidos por laboratorios reconocidos internacionalmente, que utilizan ésta técnica.

A continuación se presentan cada uno de estos factores y las soluciones que para cada caso resultaron de los procesos experimentales.

i) Zinc.— el zinc, que es el elemento por medio del cual se lleva a cabo la reacción y por tanto el factor más importante, debe cumplir con características bien específicas, tales como el tamaño de grano, el tipo y la cantidad (28,29,30). El zinc que mejores resultados produce es el de fabricación inglesa, distribuido por la compañía Hopkins & Williams, AnalaR shot, el cual es pasado por una malla para obtener un grano mas uniforme, utilizando únicamente los granos < 1mm. Se ha comprobado que la reacción para este caso es un problema de superficie y se observa que posterior a esta existen varios fenómenos que no han sido descritos satisfactoriamente tales como dilución, difusión y adsorción de hidrógeno hacia el interior del grano de zinc ó a través de las paredes de los contenedores de vidrio, ocasionándose con ello fraccionamiento del gas hasta en un 70% de diferencia para la misma muestra (30). Debido a lo expuesto anteriormente y por problemas de presupuesto, se inició un experimento que consiste en sublimar zinc al vacío y por calentamiento sobre chaquiras de vidrio de tamaño aproximado a los granos de zinc que son utilizados en la reacción; las ventajas que se esperan lograr con ésto, entre otras, son: aprovechar el zinc, ya que por cada 1/2kgr. son utilizados escasamente de 60 a 80 grms.. Debido a que el zinc sublimado tiene alta pureza, se espera que disminuyan los problemas de fraccionamiento. Asimismo se ha discutido la posibilidad de iniciar un programa de investigación enfocado directamente a estudiar los problemas de difusión, catálisis, superficie y dilución para explicar el fraccionamiento en los diferentes tipos de zinc.

Limpieza del zinc Se colocan 100 gr. de zinc en un recipiente conteniendo ácido nítrico al 30 %, agitándose constantemente, hasta observar que la capa de óxido ha sido removida, dejando un color gris metálico brillante, característico del zinc. Se enjuaga después perfectamente con agua destilada evitando así que el ácido continúe atacando al zinc y para impedir que se vuelva a oxidar se enjuaga finalmente con acetona químicamente pura, finalmente se coloca en un contenedor que es conectado a la línea de vacío y se calienta por un lapso de 2 hrs. a una temperatura inicial de 100°C aumentando progresivamente hasta llegar a 230 °C, aproximadamente. Se ha observado experimentalmente que si el zinc no se mantiene al vacío hasta el momento de ser utilizado puede causar variaciones en los resultados. Es recomendable que después de haber abierto el contenedor del zinc entre 4 y 6 veces consecutivas sea lavado nuevamente aún cuando entre cada vez se evacúe el contenedor.

ii) Reaccionadores: Los reaccionadores utilizados se muestran en la Fig. 3, inicialmente se experimentó con reaccionadores de mayor volumen, utilizándose el método de capilares para la preparación de alícuotas, pero los resultados mejoraron notablemente al reducir el volumen, utilizar jeringa micrométrica y depositando directamente la muestra en el contenedor. El material utilizado en las válvulas de los reaccionadores son de Kel-F marca "Kontes". En pruebas preliminares se utilizaron tres tipos de materiales en las válvulas, que fueron: Kel-F, Teflón y Vidrio; para un mismo tipo

de gas analizado en tres días diferentes, las variaciones menores corresponden al vidrio y variaciones similares para Teflón y Kel-F; los sellos utilizados en las válvulas son del mismo material: Viton.

Algunas de las recomendaciones importantes que pueden considerarse son: lavar perfectamente los reaccionadores y de vez en cuando con mezcla crómica ya que en el momento de la combustión, si existe materia orgánica ésta puede contribuir a la suma de errores, asimismo después de lavarlos y ponerlos a secar en un horno deben ser puestos a desgasificar en la línea de vacío y calentados con soplete para asegurar su completa desgasificación.

iii) Horno: Inicialmente se diseñó un horno en el que se mantenía una temperatura de 400 ± 10 °C y se observó que los resultados para la misma muestra variaban entre 2 y 15 deltas sin mostrar ninguna consistencia en estas variaciones. Se diseñó entonces un nuevo horno con características diferentes al anterior; esta construido con una barra de aluminio especial, con doble aislamiento y utilizando como elemento calefactor una resistencia del tipo de las utilizadas en las bombas difusoras, en pruebas de estabilidad de temperatura se observó que la variación máxima para dos puntos extremos del horno sensados con termopares fué de ± 1.8 °C; con este sistema se encontró que la temperatura óptima para que se lleve a cabo la reacción, del agua con el zinc es de 420 ± 2 °C. Fig. 3.

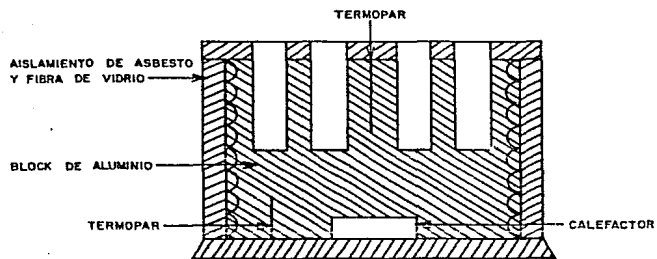


Fig. 3 HORNO PARA REACCION DE Zn

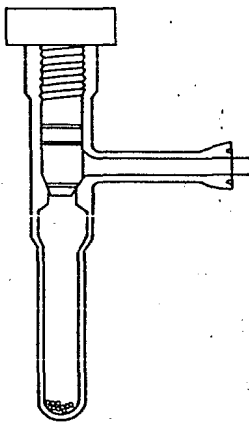
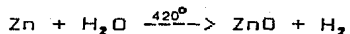


Fig. 3 REACCIONADOR DE HIDROGENO

iv) Técnica de preparación: La técnica de preparación utilizada tiene algunas variaciones sobre todo en los tiempos de desgasificación para los reaccionadores solos y con zinc, en relación a las reportadas por Coplen y Coleman (28,30), pero adoptando este método y después de varias pruebas los mejores resultados se obtuvieron de la manera siguiente:

Los reaccionadores ya montados en la línea de vacío se sopletean y se dejan desgasificando, evitando así contaminación con la humedad atmosférica; se inyecta una presión de 1 atm de nitrógeno seco, se cierran los reaccionadores y se van abriendo uno por uno para depositar aproximadamente 150 mg. de Zn, cerrándolos inmediatamente después de terminar esta operación; la línea cuenta con 19 entradas para los reaccionadores. Una vez depositado el zinc, se abren todas las válvulas y se deja desgasificar; después se calientan a una temperatura aproximada de 75°C por un lapso de 5 min. Se dejan enfriar y mientras tanto se prepara la mezcla frigorífica (alcohol-hielo seco) y se etiquetan los reaccionadores. Una vez que los reaccionadores tienen temperatura ambiente se admite una atmósfera de nitrógeno seco, se cierran los reaccionadores y se procede a colocar las alícuotas de las muestras (5 μ l) utilizando una jeringa micrométrica, se debe tener la precaución de cerrar los reaccionadores inmediatamente después de haber colocado la muestra. Se congelan las muestras con la mezcla frigorífica por un lapso de 10 min., después se abren todas las válvulas para que la atmósfera de nitrógeno sea evacuada, el vacío de operación de la línea es de 10-5 Torr aproximadamente, después se cierran nuevamente y se espera a que

se descongele el agua repitiéndose la misma operación. En el segundo congelamiento la evacuación se debe hacer únicamente con bomba difusora y por un período de 1 min. Se cierran las válvulas y las muestras estan listas para ser colocadas en el horno efectuándose, así, la siguiente reacción



La reacción es casi inmediata, pero para asegurar que sea total se dejan los reaccionadores por 30 min. Una vez concluido lo anterior, las muestras estarán listas para ser analizadas en el espectrómetro.

Se ha comprobado experimentalmente que la reacción es total, para ésto se hicieron varias pruebas sobre la existencia de agua remanente en las muestras; obteniéndose resultados negativos. Esta prueba consistió en colocar mezcla frigorífica en los reaccionadores antes de ser admitido el gas al espectrómetro, después de concluido el análisis se evacúa todo el gas existente en el reaccionador, se cierra y se retira la mezcla, se abre el reaccionador y si el vacío se pierde es indicio de que la reacción no fué completa. Estas pruebas se realizaron haciendo vacío, antes de retirar la mezcla, con bomba iónica, cuyo vacío de operación está entre 10^{-3} y 10^{-6} , aproximadamente.

Preparacion de alícuotas:

En la técnica que se ha descrito no se usa el sistema de capilares, pero es posible obtener buenos resultados (30) y es por eso que se considera conveniente el mencionar este procedimiento.

Las alícuotas tomadas de las muestras de agua que se desean analizar son depositadas en capilares de preferencia en forma de "U" para facilitar su rompimiento, con la cápsula de vidrio conteniendo material ferromagnético, con una jeringa micrométrica se depositan de 5 a 10 microlitros de muestra y se sella de ambos lados. Se recomienda tomar las siguientes precauciones:

- 1) La aguja de la jeringa se debe secar con papel absorbente para evitar mojar las paredes del capilar y poder sellar bien.

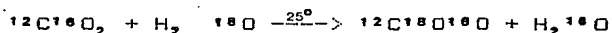
- 2) Es conveniente que los capilares tengan una longitud apropiada para que al depositar la muestra quede una distancia libre de 1 a 2 cm. para que al sellar no se tenga riesgo de fraccionar por evaporación.

- 3) Para evitar efectos de memoria en muestras sucesivas la jeringa se debe enjuagar por lo menos 5 veces con la muestra a preparar, debiéndose deshechar esta agua antes de tomar la alícuota definitiva.

- 4) Es conveniente preparar por lo menos 5 alícuotas de cada muestra y guardarlas en recipientes pequeños etiquetados con el número de muestra correspondiente.

Preparación de oxígeno El método de determinación de oxígeno en aguas naturales se realiza midiendo la relación isotópica de gas CO_2 que ha estado en equilibrio con el agua de la cual se desea establecer dicha relación.

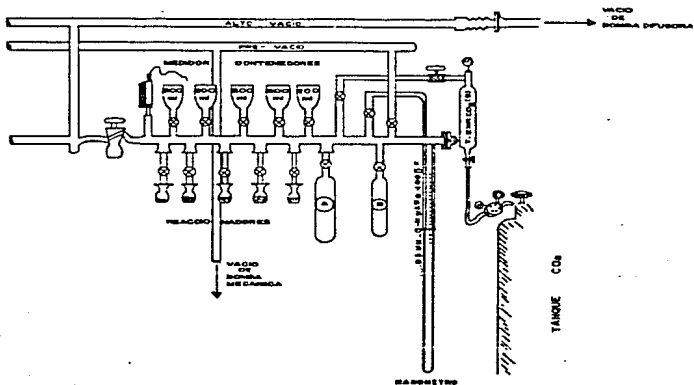
Este consiste en introducir a cada alícuota por analizar, una cantidad conocida de CO_2 , con el fin de lograr intercambio isotópico entre los oxígenos del agua y los del CO_2 de acuerdo con la siguiente reacción (7):



El método consta de tres partes esenciales que se describen a continuación:

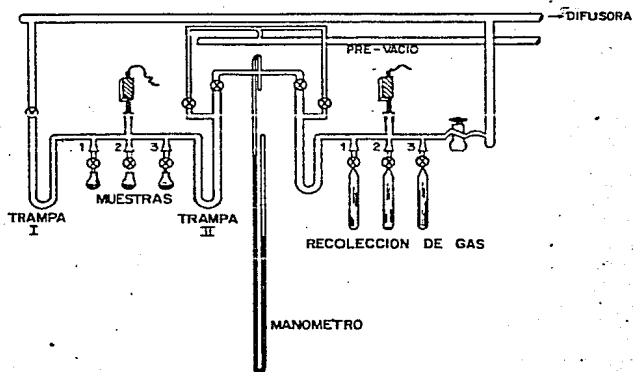
- I. Introducción de CO_2 a las alícuotas de muestras de agua.
- II. Equilibrio de la reacción a temperatura constante.
- III. Extracción de CO_2 .

I. - Se toman 2 ml. de agua con una pipeta volumétrica, colocándose en un reaccionador que se une a la línea de vacío por medio de una válvula de paso. Fig. 4. Una vez colocadas en la línea, las muestras son congeladas con mezcla frigorífica (alcohol y hielo seco) durante 10 minutos, pasado este tiempo y sin retirar la mezcla del reaccionador, se abren las llaves de paso para evacuar los gases incondensables existentes, una vez que se ha recuperado el vacío de operación (10^{-4} torr, aproximadamente) se cierran las válvulas de paso, se descongelan las muestras y se repite la operación nuevamente; habiendo concluido este paso se



LINEA DE PREPARACION DE MUESTRAS DE CO₂

FIG. 4.a



LINEA DE EXTRACCION DE CO₂

FIG. 4.b

procede a retirar la mezcla y en su lugar se coloca un termo con nitrógeno líquido por medio del cual se atraparé el CO_2 en cada reaccionador, (la presión de CO_2 que es introducida a la línea es de 14.5 mmHg.)

II.- Los reaccionadores conteniendo el CO_2 y la alícuota son retirados de la línea de preparación y se sumergen en un baño de agua a una temperatura constante de 25°C , que es en donde se lleva a cabo la reacción de intercambio isotópico; el tiempo mínimo que deben permanecer las muestras en el baño, con agitación constante es de 7 horas.

III.- Pasado el tiempo de reacción se colocan los reaccionadores nuevamente en la línea, se congelan con mezcla frigorífica durante 10 minutos y se procede a la extracción del gas CO_2 , purgándose dos veces con nitrógeno y mezcla frigorífica, capturándose finalmente en los contenedores que son conectados al espectrómetro para efectuar su análisis. La técnica antes mencionada es la descrita por Epstein y Mayeda, 1953, con ligeras modificaciones.

CAPITULO 7

APLICACION DE LAS TECNICAS ISOTOPICAS

Ante el incremento en la demanda de energía eléctrica en el norte del país, la Comisión Federal de Electricidad (C.F.E.) consideró conveniente el construir una planta termoeléctrica cercana a Ciudad Juárez, Chih., por lo que, a través de la brigada móvil de perforación de la misma C.F.E., solicitó se realizaran los estudios necesarios para abastecer a la planta en una fase inicial, con 200 lt/seg de agua; dicha brigada estableció convenios con el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), para complementar sus estudios con los de Hidrología Isotópica.

El área se encuentra en una región árida en donde el agua subterránea constituye la única fuente posible de abastecimiento, por lo que se hacía necesario el conocimiento del acuífero ó acuíferos de la región, lo mas completo posible.

CARACTERISTICAS GENERALES DE LA ZONA VALLE DESIERTO DE SAMALAYUCA, CHIH.

El área bajo estudio se encuentra localizada en el estado de Chihuahua, entre Ciudad Juárez y Villa Ahumada, comprendida entre los paralelos 31° 15' y 31° 32' de latitud norte y los meridianos 106° 22' y 106° 43' de longitud oeste del meridiano de Greenwich (19), Fig.1a .

La zona se ubica regionalmente en la provincia fisiográfica denominada Mesa Central del Norte, limitandose al este con la Sierra Madre Oriental, al oeste con la Sierra Madre Occidental. Al sur se extiende hasta colindar con el extremo norte de las sierras transversales y al norte con la porción suroccidental de los Estados Unidos de América.

Geomorfológicamente la zona se caracteriza por ser una gran superficie desértica donde se presentan sierras alargadas y angostas con orientación general NO-SE, con elevaciones promedio de 450 m. sobre las planicies que las separan. El clima es árido extremo, con una temperatura media anual de 17°C, los valores de precipitación están entre los 200 y 250 mm. Fig.1b.

La columna estratigráfica estudiada es característica de la región y abarca desde el Jurásico Superior hasta el Reciente; consiste esencialmente de calizas, areniscas y yesos en menor proporción. Los valles se encuentran rellenos por arenas, lîmos y arcillas. Fig.2a

Para fines del estudio, se encuentran como unidades acuíferas las rocas arrecifales del Cretácico (20). Las sierras principales en las que se encuentra comprendida la zona son: Las del Presidio, Samalayuca y Sapello. Fig.1a

Debido a su porción topográfica-estructural, los sedimentos del Terciario-Cuaternario se alimentan principalmente por:

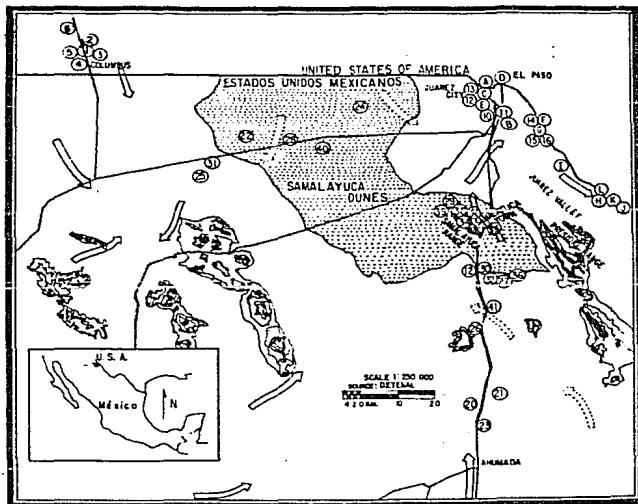
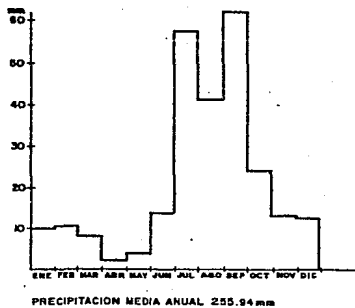


FIG. 1.a Mapa de localización y direcciones de flujo.

GRAFICA DE PRECIPITACION-MEDIA MENSUAL PARA LA CUENCA DE SAMALAYUCA PERIODO 1961-1978



GRAFICA DE TEMPERATURA MENSUAL PARA LA CUENCA DE SAMALAYUCA PERIODO 1961-1978

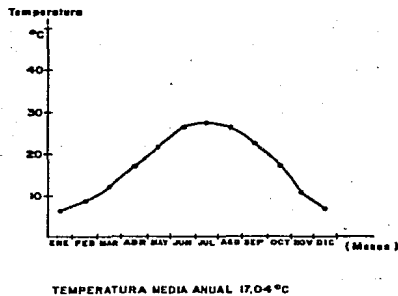


FIG. 1.B



- 1 depósitos aluviales y dunas
- 2 depósitos lacustres
- 3 arenas y arcillas
- 4 ígneas intrusivas
- 5 lutitas y areniscas
- 6 calizas

Diagrama de características gruesas en las zonas
alrededor a la Sierra de Solamayuca Chih⁽¹⁾

FIG. 2.a

TABLA 1

ANÁLISIS ISOTÓPICOS, DESVIACION % RESPECTO A SHOW
IONES MAYORES DE LOS ANÁLISIS QUÍMICOS,
MEQUIVALENTES

1	-71.2	-10.0	0.12	0.16	13.61	0.12	5.98	0.05	6.96	1.45	0.00
2	-73.6	-10.0	0.53	0.24	10.43	0.12	5.59	0.10	5.18	1.58	0.01
3	-72.6	-9.7	0.08	0.10	15.13	0.11	6.50	0.24	6.41	1.75	0.02
4	-73.2	-9.7	1.45	0.46	14.09	0.17	6.10	0.06	7.64	2.47	0.00
5	-74.0	-9.5	0.60	0.11	11.09	0.13	5.74	0.10	5.20	1.53	0.03
6	-76.5	-9.6	0.11	0.10	16.39	0.05	4.91	0.20	8.60	2.52	0.00
10	-88.9	-11.1	4.10	0.95	2.44	0.08	3.08	0.00	2.56	1.93	0.00
11	-90.6	-11.1	3.75	0.78	2.24	0.08	2.73	0.00	1.92	2.22	0.00
12	-93.0	-11.2	2.25	0.67	2.08	0.07	2.58	0.03	0.85	1.65	0.00
13	-82.8	-10.4	4.50	1.84	15.83	0.09	4.37	0.00	10.83	7.05	0.00
14	-84.1	-10.5	7.00	2.09	12.26	0.11	3.23	0.00	10.89	8.61	0.00
15	-85.4	-10.2	5.80	0.92	12.43	0.10	4.48	0.00	9.45	6.20	0.00
16	-80.1	-10.4	4.35	0.66	9.91	0.10	3.98	0.00	5.24	6.58	0.00
20	-61.7	-8.1	0.14	0.15	25.35	0.11	4.46	0.24	12.95	9.10	0.01
21	-62.7	-8.1	1.80	0.97	24.40	0.15	4.09	0.00	14.01	9.75	0.00
22	-65.5	-7.7	2.30	2.39	32.17	0.56	7.67	0.00	19.53	10.24	0.00
23	-67.2	-7.7	1.00	0.23	14.67	0.12	4.64	0.02	7.47	4.90	0.02
24	-60.9	-7.0	1.95	1.30	13.43	0.16	2.19	0.00	10.29	3.56	0.05
25	-56.5	-6.9									
26	-56.6	-6.8	1.90	0.45	12.91	0.04	3.62	0.07	9.04	3.02	0.00
27	-55.5	-6.6	5.95	3.08	3.48	0.04	3.10	0.00	8.72	0.54	0.01
28	-58.5	-6.4	0.50	0.10	11.48	0.10	5.58	0.28	6.64	1.18	0.02
29	-61.5	-6.0	19.46	3.11	0.74	0.09	1.45	0.00	21.40	0.34	0.00
30	-55.8	-6.4	6.00	3.31	4.65	0.03	2.64	0.00	10.50	0.70	0.00
31	-54.7	-6.2	1.30	2.64	21.55	0.07	8.11	0.00	12.25	5.74	0.00
32	-58.3	-5.9	2.10	0.10	1.01	0.04	1.10	0.00	2.16	0.24	0.00
33	-51.9	-6.2	5.95	3.10	4.03	0.04	2.02	0.00	10.55	0.85	0.00
34	-53.5	-6.2	2.75	1.28	0.98	0.04	2.16	0.00	2.07	0.25	0.00
35	-55.0	-6.2	4.40	0.67	1.87	0.03	1.37	0.00	5.67	0.24	0.01
36	-51.0	-6.1	9.90	2.85	2.90	0.12	3.07	0.00	12.76	0.44	0.02
37	-53.8	-6.1	4.65	1.05	1.33	0.03	1.98	0.00	4.86	0.24	0.00
38	-53.6	-5.9	8.85	1.80	0.98	0.04	1.94	0.00	10.19	0.51	0.03
39	-52.5	-5.6	8.15	3.14	3.03	0.06	2.60	0.00	11.00	0.74	0.00
40	-59.8	-4.6	0.70	0.11	8.22	0.09	5.95	0.13	5.32	0.74	0.00
41	-43.7	-4.7	0.12	0.11	13.04	0.03	4.60	0.12	5.04	3.11	0.02

FIG. 2.b

- a) El agua que escurre sobre las sierras y que al llegar a la planicie se infiltra.
- b) La recarga directa debida a la lluvia.
- c) El exceso de riego en la zona ubicada al este de la carretera de Samalayuca-Ciudad Juárez.
- d) La recarga lateral proveniente de la zona de médanos.

Las aguas subterráneas existentes en el material de relleno del Terciario-Cuaternario, se explotan mediante; pozos norias, manantiales y una galería filtrante (31,32,33).

ANALISIS ISOTOPICOS DE OXIGENO-18 Y DEUTERIO EN MUESTRAS DE AGUA

Los análisis de oxígeno-18, se efectuaron en el IFUNAM de acuerdo con la técnica de Epstein y Mayeda, ligeramente modificada, (5,22). Los análisis de deuterio se efectuaron por A. Cortés, en el United Geological Survey (USGS), Reston, Va., de acuerdo a la técnica de reducción por Zinc, (28). Ambas técnicas se encuentran descritas en este trabajo. Los análisis químicos fueron realizados en los laboratorios de la Brigada Móvil de Perforación de la CFE. A continuación se presentan los resultados tanto isotópicos como químicos, su relación y discusión con los diferentes parámetros para llegar, así, a las conclusiones preliminares sobre el presente estudio.

ANALISIS DE RESULTADOS Y DIAGRAMAS DE CORRELACION

En la Tabla 2b, se presentan los resultados de los análisis tanto químicos como isotópicos. En base a la información sobre niveles estáticos de los diferentes pozos, proporcionada por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH), (20), se elaboró un modelo de comportamiento hidráulico del acuífero de la región, al establecer como hipótesis de trabajo la escorrentía subterránea, que se representa gráficamente en la Fig.1a.

En la Fig.3, se presentan graficados los valores de las deltas de deuterio y oxígeno-18, para las muestras recolectadas en el área bajo estudio; graficandose además los resultados obtenidos por B. Payne y E. García (33) y la estimación promedio para el agua meteórica de la región, obtenidos por la estación Chihuahua del IAEA (34).

Con los datos isotópicos reportados aquí, se definieron tres grupos de aguas subterráneas con las siguientes características:

GRUPO I : Aguas subterráneas correspondientes al área comprendida por la zona de médanos en Samalayuca, Sierra Samalayuca y norte de Villa Ahumada.

GRUPO II : Compuesto por dos subgrupos: el II-A, correspondiente a aguas subterráneas del valle de Juárez, en las que hay un notable aumento de fraccionamiento isotópico en dirección SE, de acuerdo a la dirección del flujo, como fué previamente reportado por B. Payne y E. García. El grupo II-B, correspondiente también a aguas subterráneas, pertenecientes a la sección del Valle de Juárez y el

Paso, Texas, USA, se observa un contenido de aguas diferente a las del subgrupo anterior, encontrándose su posible área de recarga en los Estados Unidos de América.

GRUPO III: Compuesto por aguas subterráneas de las regiones de Columbus, USA y Palomas, México. Con valores alrededor de $\delta^{18}O = -9.76\%$. y $\delta D = -73.51\%$. Dadas las características de las líneas de flujo presentadas en la Fig. 3, es lógico encontrar una fuerte correlación lineal con los grupos; I, Samalayuca, y el grupo II-A, Valle de Juárez, sugiriendo que el enriquecimiento isotópico observado en el Valle de Juárez, es causado por una mezcla de aguas subterráneas entre ambos grupos

$$\delta D = 6.22\delta^{18}O + 16.5$$

DIAGRAMA DE PROFUNDIDAD VS. $\delta^{18}O$.

A pesar de la escasa información sobre profundidades de los pozos en el área, se observa que no existe diferencia significativa entre aguas someras y profundas.

DIAGRAMA DE SUMA IONICA VS. $\delta^{18}O$.

En este diagrama se observan los diferentes grupos del área relativamente bien definidos, I, II y III. Es importante hacer notar el hecho de una correlación significativa entre el enriquecimiento isotópico y el aumento de salinidad para las muestras del grupo de los Médanos, Fig. 4b.

$$\text{Suma Iónica} = -5865\delta^{18}O - 22.22; r = 0.63.$$

DISTANCIA SUR-NORTE VS. CL⁻.

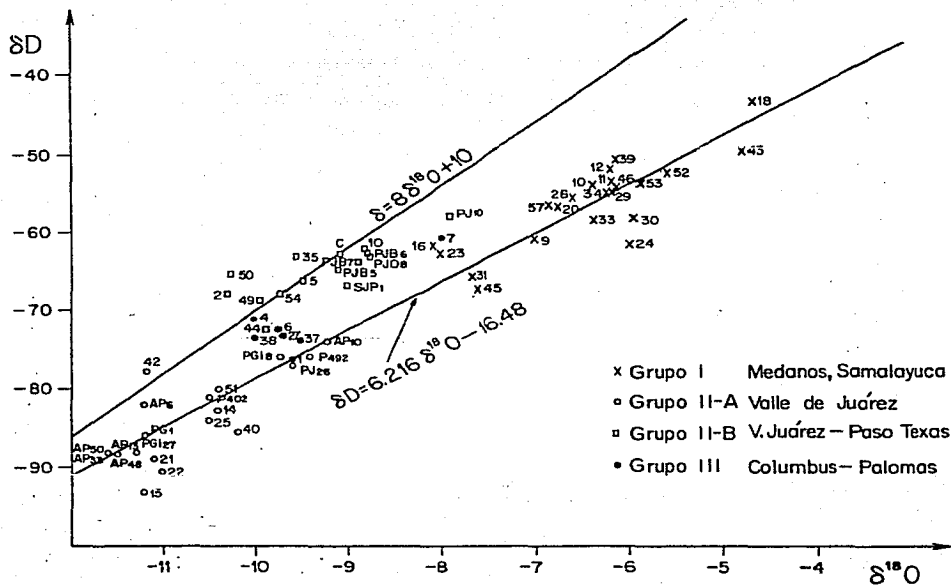


FIG. 3

Se graficó en la Fig. 4a, el Cl^- contenido en las muestras de pozos relativamente alineados en dirección sur-norte, observándose un aumento en la cantidad de cloruros durante los primeros 15 Km y un abatimiento de los mismos al acercarse a la zona de los médanos, explicando este hecho la existencia de una mezcla de aguas con muy bajo contenido de cloruros observado para aguas meteóricas, esto se puede explicar debido a que la zona de médanos presenta una mayor infiltración del orden de 5 mm anuales, obteniéndose una concentración de Cl^- para agua subterránea de 0.35 y un valor total para el área de 0.48.

CONCLUSIONES PRELIMINARES.

En forma preliminar y basandose en los datos anteriores se puede concluir lo siguiente, (21):

1) En el área aledaña a Samalayuca no se encuentran elementos de juicio para suponer la existencia de dos acuíferos, uno somero y otro profundo.

2) La buena correlación que existe entre los grupos I y II hace suponer que el fraccionamiento isotópico observado en el Valle de Juárez, atribuido, principalmente al sistema circulatorio de riego por B. Payne y E. Garcia, puede también deberse a la mezcla de aguas que escurren subterráneamente hacia el SE, por el Valle de Juárez y aguas provenientes de la zona de Médanos, relativamente más enriquecidas isotópicamente.

3) Se observa, en el agua subterránea de la región de los Médanos, aledaña a Samalayuca, una fuerte dilución química, atribuyendose

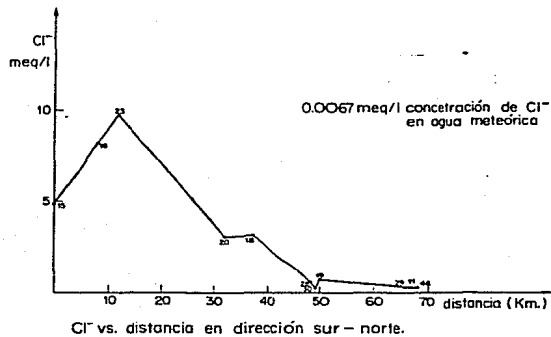


FIG. 4.a

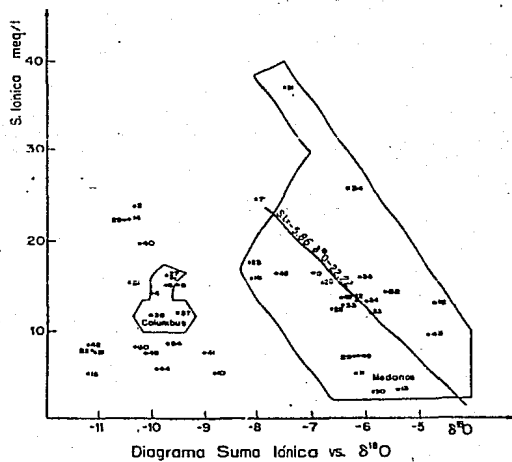


FIG. 4.b

este efecto a una infiltración significativa de aguas meteóricas, pudiéndose establecer tentativamente a esta zona, como área de recarga.

4) Se establece el origen diferente del agua de la zona de Columbus, USA, con respecto a la de la región de estudio.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ambroggi R.
"Agua". Scientific American No. 50, 65-77, Nov. 1980.
- 2.- De Wiest R.
"Geohydrology". John Wiley Sons Inc., New York, London, Sydney.
14-16, 1965.
- 3.- Faure G.
"Principles of Isotope Geology". Intermediate Geology Series.
John Wiley Sons. 1977.
- 4.- Jager E. and Hunziker J.C.
"Lectures in Isotope Geology". Springer-Verlag, Berlín
Heidelberg, New York, 1979.
- 5.- International Atomic Energy Agency.
"Nuclear Techniques in Hydrology of the International Hydrological
Decade". Viena, A., 1968. STI/DOC/10/91.
- 6.- Afifi Hassan A.
"Multi-Saline Sample Distillation Apparatus for Hydrogen Isotope
Analysis". Design and accuracy. U.S. Geological Survey, Water
Resources Investigations 81-25, 1981.
- 7.- Gat J. and Gonfiantini R.
"Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water
Cycle". Technical Reports Series, No. 210, IAEA, Viena, A.,
1981.
- 8.- Davis S. N. y De Wiest R.
"Hidrogeología" Ediciones Ariel Barcelona, 1971.
- 9.- Todd David K.
"Ground Water Hydrology". 1978.
- 10.- MacClelland B.J.
"Statistical Thermodynamics" Chapman and Hall., Sc. Paperbacks
1973.
- 11.- MaQuarrie D.
"Statistical Thermodynamics" Harper and Row 1973.
- 12.- Manual de Operación
"Espectrómetro Finnigan Mat-250". Bremen Alemania, 1982.

- 13.- Morales P.
"Espectrómetro de masas y técnicas de medición para relaciones isotópicas de carbono y oxígeno". Tesis de Maestría en Ciencias, Facultad de Ciencias, 1981.
- 14.- Epstein S. and Mayeda T.
"Variations of O-18 Content of Waters from Natural Sources". Geochim. Cosmochim. Acta 4, 213-224, 1953.
- 15.- Craig H.
"Isotopic Variations in Meteoric Waters". Science, 133, 1702, 1961.
- 16.- Hoefs J.
"Stable Isotope Geochemistry". Second Edition. Springer-Verlag Heidelberg, New York, 1980.
- 17.- McDowell C.
"Mass Spectrometry". McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, 1963.
- 18.- O'Hanlon J. F.
"A Users Guide to Vacuum Technology". John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 19.- Secretaría de Programación y Presupuesto.
"Carta Topográfica H-13A35".
- 20.- Comisión Federal de Electricidad
"Estudio Geohidrológico de la zona de Samalayuca, Chih.", octubre 1981.
- 21.- Castillo R., Cortés A., Morales P. and Romero G.
"A Survey of Groundwater Flow using Deuterium and Oxygen-18 as tracers, in Samalayuca Dunes Northern México" Rev. Mex. de Fís. 30 No. 4 647-655, 1984.
- 22.- Castillo R., Cortés A. y Morales P.
"Estado Actual del Análisis Isotópico de Oxígeno en el IFUNAM". Reporte Interno, Nov., 1979.
- 23.- Johnson Division UOP Inc.
"Ground Water and Wells". A reference book for the Water-Well Industry. Seventh Printing, Saint Paul, Minnesota, 1982.
- 24.- Freeze R. A. and Cherry J. A.
"Ground Water" Prentice-Hall, Inc., 1979.
- 25.- Institute for Ground Water Research
"Field Methods in Contaminant Hydrogeology" Short Course, Ontario, Canada, 1984.
- 26.- Facultad de Ingeniería, UNAM.
"Exploración, Cuantificación y Aprovechamiento de los recursos hidráulicos subterráneos". Curso, Centro de Educación Continua.

1978.

27.- Nier A.

"Redetermination of relative abundances of the isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon and Potassium". Phys. Rev, 77, 714. 1950.

28.- Coleman et al.

"Reduction of water with zinc for Hydrogen Isotope Analysis" Anal. Chem. 1982, 54, 995-998,

29.- Florkowski T.

"Hydrogen sample preparation for mass spectrometry" Geochemical Procedure Note 31. 1983.

30.- Kendal and Coplen

"Multisample Conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination". Anal. Chem. June, 1985, 1437-1440.

31.- Rangel M.

"Estudio geohidrológico del área Cd. Juárez, Samalayuca y alternativas regionales para explotación del agua subterránea en el estado de Chihuahua" Reporte Interno C.F.E., 1979.

32.- Ariel Construcciones

"Estudio geohidrológico preliminar de la zona de Samalayuca, Chi." Reporte Interno SARH. 1974.

33.- Payne B. and García E.

"Valle de Juárez México". Reporte interno SARH. 1975.

34.- I A E A

"Environmental Isotope Data" 1-6 World Survey of Isotope Concentration in Precipitation 1969,70,71,73,75,79. Chihuahua City, Meteorological Station.

35.- Castillo C.R.

"El análisis isotópico y sus aplicaciones". Instituto de Física, UNAM. 1985.

36.- Hubbert M.K.

"The theory of groundwater motion" Journal of Geology 48, 785, 1940.

37.- IAEA

"Guide on Nuclear Techniques in Hydrology" Technical Reports Series No. 91, Viena, A. 1983.

38.- Fritz P. and Fontes J.

"Handbook of Environmental Isotope Geochemistry" Vol. 1, 1982.

39.- Instituto de Física, UNAM.

"Técnicas de Vacío". Notas. Lab. Van de Graaff. IFUNAM. 1972.

40.- Craig H.
"Standar for Reporting concentrations of Deuterium and Oxygen-18
in Natural Waters" Science, 133, 3467, 1961.

41.- Gonfiatini R.
"Standars for Stable, Isotope Measurements in Natural Compounds"
Nature 271, No. 5645, 1978.

42.- Plata A.
"Isótopos en Hidrología" Editorial Alhambra. 1a. Edición 1972.

43.- Domenico F.
"Concepts and Models in Groundwater Hydrology" International
Series in the earth and Planetary Sciences. McGraw-Hill, 1972.