

2 Ej. No. 23



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

"EL ANALISIS ISOTOPICO
DEL O-18 EN AGUA"

Q U I M I C O

SALVADOR RAMOS SOLORIZANO

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

I N D I C E

1. INTRODUCCION Y OBJETIVO
2. FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO
 - 2.1 Destilación Rayleigh
 - 2.2 Equilibrio en Reacciones de Intercambio Isotópico.
 - 2.3 Formulación delta
3. CARACTERISTICAS GENERALES DEL FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO EN AMBIENTES NATURALES, O-18.
 - 3.1 El Ciclo Hidrológico
 - 3.2 Curva Meteorica
 - 3.3 Características Isotópicas del Agua Subterránea y Superficial
 - 3.3.1 Agua Subterránea
 - 3.3.2 Agua Superficial
4. TECNICA DEL ANALISIS
 - 4.1 Espectrómetro de Masas en el Análisis Isotópico.
 - 4.2 Técnicas de preparación de las muestras para análisis del Oxígeno-18.
5. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LINEA RAPIDA PARA ANALISIS ISOTOPICO.
 - 5.1 Resultados Obtenidos.
6. DISCUSION Y CONCLUSIONES
7. BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVO

La materia está constituida por átomos, estos a su vez están formados por un núcleo atómico alrededor del cual giran los electrones. El núcleo está formado principalmente por dos tipos de partículas: neutrones y protones. El neutrón carece de carga eléctrica y su masa es aproximadamente la de una unidad de masa atómica. El protón tiene una unidad elemental de carga positiva y una masa ligeramente menor que la del neutrón; la suma de estos dos tipos de partículas en un núcleo nos da la masa atómica. El número atómico se define como el número de protones existentes en el núcleo; para un átomo eléctricamente neutro la cantidad de electrones es igual a la de protones. La cantidad de electrones existentes en un átomo nos caracteriza las propiedades químicas de éste, que a su vez definirá los distintos elementos que existen en la naturaleza.

Para un elemento dado pueden existir átomos que tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones, a estos se les conoce con el nombre de isótopos ⁽¹⁾, dado que la cantidad de protones es idéntica, también lo será su configuración electrónica. Es conveniente utilizar una notación para indicar a que tipo de isótopo nos referimos, la representación la haremos de la forma siguiente: ${}^A_Z X$, donde Z es el número atómico, esto es, la cantidad de protones presentes en el núcleo, que es igual al mismo número de electrones, "A" es la masa atómica, la cual es la suma de protones y neutrones. La diferencia $A - Z$ es el número de neutrones en el núcleo.

Sin embargo, puesto que cada elemento químico se caracteriza por que en sus átomos su núcleo tiene un mismo número de protones, el valor de Z va implícito en el símbolo químico. Por esta razón se utiliza más frecuentemente, la forma abreviada de representación, ${}^A X$.

Ejemplo.- ${}^{11}C$, ${}^{12}C$, ${}^{13}C$, ${}^{14}C$, todos los átomos de carbono tienen en su núcleo 6 protones pero el número de neutrones ($N = A - Z$) es distinto para cada uno de ellos, 5, 6, 7 y 8 neutrones respectivamente.

Los isótopos de un elemento pueden ser inestables (radiactivos) ó estables ⁽¹⁾. Los isótopos radiactivos son aquellos que poseen un núcleo atómico que tiende a transformarse (desintegrarse) en isótopos de otro elemento por la emisión de partículas sub-atómicas provenientes del núcleo, (emisión alfa, beta o gamma). La desintegración radiactiva es un fenómeno espontáneo y como tal, no está influida por acción externa.

Las desintegraciones radiactivas se producen al azar ⁽¹⁾ y obedecen, por lo tanto, a leyes estadísticas. No puede predecirse el momento en que se ha de desintegrar un átomo aislado, pero en una muestra en que exista un número elevado de átomos puede conocerse, dentro de los errores estadísticos, el número de átomos que se desintegran en la unidad de tiempo ⁽²⁾.

Los isótopos estables son aquellos en los que la estructura del núcleo no cambia en función del tiempo y por lo tanto su concentración en un sistema cerrado no varía a menos que sea subproducto de un elemento radiactivo.

Se sabe ^(2,3) que la estructura extranuclear de un elemento esencialmente determina su comportamiento químico. Mientras que el núcleo es

más o menos responsable de sus propiedades físicas; ya que todos los isótopos de un elemento dado tienen el mismo número de electrones, es de esperar una similitud en el comportamiento químico. Pero las similitudes entre sí no son ilimitadas, existen diferencias en propiedades fisicoquímicas debido a la diferencia de masa de los diferentes isótopos para un mismo elemento. La diferencia de masas que ocasiona este tipo de comportamiento es más pronunciado en los elementos ligeros ya que en el hidrógeno, por ejemplo, la diferencia de masas entre el ^1H y ^2D , en masa es del 100%, en cambio en el ^{238}U y ^{239}U prácticamente la diferencia en masas es despreciable.

Desde hace tiempo se reconoció⁽³⁾ que las propiedades de la materia que dependen de las frecuencias de vibración molecular serían ligeramente diferentes para las moléculas substituidas isotópicamente, aunque también estos efectos isotópicos pueden surgir en otras propiedades moleculares.

Para un mejor entendimiento de lo que es el efecto isotópico, a continuación se muestran algunos hechos experimentales en los cuales es posible comprender mejor este efecto. El agua en la naturaleza es una mezcla isotópica de los elementos⁽⁴⁾ H y O.

- A) Si el agua ordinaria se le equilibra con gas hidrógeno (se utiliza platino como catalizador) se encuentra que a 25°C la razón átomo de deuterio a átomos de hidrógeno en el agua es⁽³⁾ 3.7 veces la misma relación en el hidrógeno gaseoso; esta razón de 3.7 tiende a la unidad a medida que la temperatura aumenta.
- B) Si el agua se electroliza, el hidrógeno aparece en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. Una comparación de la razón (D/H) entre el gas hidróge-

no que se obtiene y el agua que se electroliza muestra que el agua se encuentra enriquecida en deuterio por un factor de ⁽³⁾ 3.7 a 9, dependiendo esto de las condiciones del experimento.

- C) Si se compara la abundancia del deuterio en el agua líquida y su fase vapor, el líquido se encuentra enriquecido ⁽³⁾ por un factor de 1.07.

Así observamos una discriminación (aunque muy pequeña) entre deuterio e hidrógeno, a dicha discriminación se le conoce como fraccionamiento isotópico, el cual obviamente, depende del proceso en que se ve involucrado.

Entonces, el fraccionamiento isotópico se debe a las diferencias entre las especies que se encuentran involucradas en reacciones químicas y procesos físicos del siguiente tipo ^(5,6).

- 1) Reacciones de intercambio isotópico involucrando la redistribución de isótopos de un elemento entre diferentes moléculas que contienen al elemento.
- 2) Reacciones unidireccionales en que los valores de la reacción dependen de la composición isotópica de los reactivos y productos.
- 3) Procesos físicos como son evaporación y condensación, fusión y cristalización, adsorción y desorción, y difusión de iones o moléculas, debido a gradientes de concentración o temperatura en que las diferencias en masa juegan un papel importante.

Es por esto que los efectos isotópicos tienen muchas aplicaciones, tanto en la investigación pura como en la aplicada; en la investigación pura, la pequeña diferencia en propiedades físicas y químicas se puede usar para diversos estudios de estructura molecular, efectos cuánticos y cinéticos ⁽³⁾. En la investigación aplicada su utilidad radica fundamentalmente en

la utilización como trazadores, etc. Las áreas donde son más utilizadas son: Geoquímica y Geohidrología, en el estudio de paleotemperaturas, hidrología isotópica ^(3,7) cinética química ⁽³⁾ para la obtención de mecanismos de reacción, etc.

Dada la importancia de los análisis isotópicos por la aplicación que de ellos se deriva y la carencia de este tipo de análisis en el país, se plantea como objetivo de esta tesis el diseño y construcción e inicio de operación rutinario de una línea de preparación de muestras de agua para efectuar análisis isotópico de oxígeno-18, que sustituya a la antigua línea de preparación de muestras que operaba en el laboratorio de isótopos ligeros del Instituto de Física de la UNAM., que si bien proporcionaba buenos resultados, su operación era laboriosa y lenta.

CAPITULO II

FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO.

Introducción:

En el capítulo anterior se mostró de una manera muy general lo que es el fraccionamiento isotópico. En el presente capítulo vamos a ver el origen molecular de dicho fraccionamiento, y cómo se expresa dicho efecto.

II.1) Fraccionamiento Isotópico.

Antes de pasar a ver como se afecta el fraccionamiento en reacciones de intercambio isotópico debido a las diferencias de energía de punto cero, consideremos como se describe el fraccionamiento isotópico en procesos físicos, como son: evaporación y condensación.

Considérese una reacción de tipo isotópico en la cual los productos son aislados de los reactivos inmediatamente después de su formación, es tos productos mostrarán una tendencia característica a diferir en composición isotópica (6,7,8). Ejemplos de este tipo de procesos es la formación progresiva y removimiento de lluvia en una nube (condensación de agua) o la formación de un cristal en una solución sin permitir difusión entre el interior del cristal y el líquido.

El efecto isotópico asociado puede calcularse por un proceso similar al de la destilación Rayleigh (22). Designemos a "A" como la especie de mayor abundancia isotópica y "B" como el isótopo menos abundante.

Si se considera la velocidad de reacción a la que cada especie isotópica desaparece como proporcional a su concentración (7,8), esto es:

$$- \frac{dA}{dt} = K_a [A] \quad (\text{II.1})$$

$$- \frac{dB}{dt} = K_b [B] \quad (\text{II.2})$$

dado que las dos especies isotópicas reaccionan a velocidades ligeramente diferentes, tenemos $K_a \neq K_b$ y consideremos que la relación de estas dos constantes K_b/K_a es igual a α (factor de fraccionamiento).

Así:

$$\frac{dB}{dA} = \alpha \left(\frac{B}{A} \right) \quad ; \quad \alpha = \frac{K_b}{K_a} \quad (\text{II.3})$$

Reescribiendo la ecuación (II.3) de forma adecuada se obtiene:

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

donde A_0 y B_0 son las cantidades iniciales de las dos especies isotópicas, ligero y pesado respectivamente. Integrando, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{B}{B_0} = \alpha \ln \frac{A}{A_0}$$

y de otra forma:

$$\frac{B}{B_0} = \left(\frac{A}{A_0} \right)^\alpha \quad (\text{II.4})$$

para poner la ecuación (II.4) como cambios en deltas (δ se define más adelante) se dividen ambos miembros por A/A_0 , dado que las especies "B" son unicame-

te una fracción traza de la cantidad total $[A + B]$, la fracción de la materia residual, llamémosla f , es igual a A/A_0 , por lo tanto:

$$\frac{B/A}{B_0/A_0} = f^{\alpha-1} ; \quad f = \frac{A}{A_0}$$

restando a ambos miembros la relación $\frac{B_0/A_0}{B_0/A_0}$, que es la unidad se obtiene:

$$\frac{\delta}{10^3} = \frac{B/A - B_0/A_0}{B_0/A_0} = f^{\alpha-1} - 1$$

el cambio por mil en la composición isotópica, δ es dado por

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

un ejemplo natural de destilación Reyleigh es el fraccionamiento entre los isótopos del oxígeno del vapor de agua en las nubes y la lluvia que cae de éstas. Al condensarse dicho vapor y caer en forma de lluvia, ésta se enriquece en O-18 por una cantidad del orden de 10 por mil ⁽⁵⁾, como se observa en la figura, II-1, el O-18 es transportado a una razón (α) de 1,010 unidades más rápido que el ^{16}O ($\alpha = K^{18}\text{O}/K^{16}\text{O} = 1.010$) ⁽⁵⁾ esto es:

$$\delta = (f^{0.010} - 1) 10^3 \quad (\text{II.5})$$

En la figura II-1 se traza una gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ en el vapor residual de agua en la nube y la fase condensada como una función de la fracción de vapor remanente en la nube.

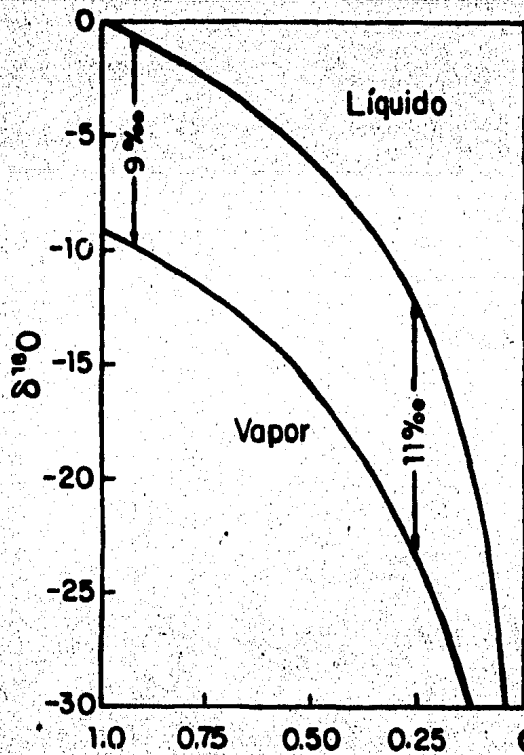


FIG. II-1 Fracción Remanente de Vapor

Fraccionamiento de los isótopos del oxígeno durante la condensación de vapor de agua a 25°C. de acuerdo al modelo de destilación Rayleigh ($\alpha = 1.0092$)^(8,6)

FIG. II-1

II.2) EQUILIBRIO EN REACCIONES DE INTERCAMBIO ISOTÓPICO.

A continuación se presenta, de una manera muy general y simplificada, el cálculo de la constante de equilibrio para una reacción química, a partir de la función de partición moleculares de reactivos y productos. Posteriormente se hará para una reacción de intercambio isotópico.

Para dicho cálculo, se supone un equilibrio en fase gaseosa con componentes ideales, etc. dado que el interés radica en la presentación clara de los conceptos y no una presentación compleja y exhaustiva.

Consideremos la siguiente reacción en fase gaseosa:



que se encuentra en el equilibrio.

Denotando las fracciones mol de los componentes A, B, ... L, M, ... de la mezcla en el equilibrio por $X_A, X_B, \dots, X_L, X_M$. Entonces, las presiones parciales correspondientes se expresan de la siguiente manera:

$$P_A, P_B, \dots, P_L, P_M, \dots$$

siendo

$$P_A = X_A P; \quad P_B = X_B P; \quad \text{etc.}$$

donde "P" es la presión total de la mezcla. Definiendo a P° como una presión de referencia (ejemplo P° como una presión de referencia (ejemplo $P^\circ = 1 \text{ ATM}$) se tiene:

$$P'_A = P_A/P^\circ; \quad P'_B = P_B/P^\circ; \quad \text{etc.}$$

Si todas las especies se comportan como gases ideales, en el equilibrio los valores de presión de la ecuación (II.6) se encuentran relacionadas por (9):

$$K_p = \frac{\left(\frac{P'_L}{P^\circ}\right)^l \left(\frac{P'_M}{P^\circ}\right)^m \dots}{\left(\frac{P'_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P'_B}{P^\circ}\right)^b \dots} \quad \text{(II.7)}$$

donde K_p es la constante de equilibrio en términos de las presiones parciales, cantidad que depende únicamente de la temperatura (9).

Esta constante de equilibrio K_p se relaciona con la energía libre estandar ΔG° por (10):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{(II.8)}$$

donde "R" es la constante de los gases ideales "T" la temperatura (°K) y ΔG° se encuentra definida como la diferencia en energía entre reactivos y productos, de la siguiente manera ^(10,11):

$$\Delta G^\circ = (1\bar{G}_i^\circ + m\bar{G}^\circ + \dots) - (a\bar{G}_A^\circ + b\bar{G}_B^\circ + \dots) \quad (\text{II.9})$$

donde \bar{G}_i° es la energía libre molar estandar de Gibbs ^(10,11), que es la energía libre por mol de la sustancia pura "i" a la presión P° .

Ahora veamos como la mecánica estadística ⁽⁹⁾ nos relaciona a la energía libre molar estandar \bar{G}° para un gas ideal, con la función de partición molecular de acuerdo a

$$\bar{G}^\circ = - RT \ln \left(\frac{f^\circ}{N^\circ} \right) \quad (\text{II.10})$$

donde f° es la función de partición del gas a la presión estandar, y N° es el número de Avogadro; entonces f° se encuentra definida por ⁽⁹⁾:

$$f^\circ = f_0 \cdot f_{\text{trans}}^\circ \cdot f_{\text{vib}} \cdot f_{\text{rot}} \cdot f_{\text{nuc}} \cdot f_{\text{el}} \quad (\text{II.11})$$

siendo $f_0 = \text{Exp.} \left[-\epsilon_0/kT \right]$ el término de energía de punto cero donde ϵ_0 es la energía de disociación, f_{trans}° es la función de partición translacional, f_{vib} es la función de partición vibracional, f_{rot} función de partición rotacional, f_{nuc} función de partición nuclear y f_{el} función de partición electrónica.

Para simplificación en los cálculos, definamos a f' como:

$$f' = f_{\text{trans}}^\circ \cdot f_{\text{vib}} \cdot f_{\text{rot}} \cdot f_{\text{nuc}} \cdot f_{\text{el}} \quad (\text{II.12})$$

entonces tenemos

$$f^{\circ} = f_0, f' = f' \exp. \left[\frac{-\epsilon_0}{kT} \right] \quad (\text{II.13})$$

siendo k la cte. de Boltzmann.

Sustituyendo la ecuación (II.10) en la (II.9) se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -RT \left[\left(1 \ln \frac{f'_L}{N^{\circ}} + m \ln \frac{f'_M}{N^{\circ}} + \dots \right) - \left(a \ln \frac{f'_A}{N^{\circ}} + b \ln \frac{f'_B}{N^{\circ}} + \dots \right) \right] - \\ &- RT \left[\left(1 \ln f_{0L} + m \ln f_{0M} + \dots \right) - \left(a \ln f_{0A} + b \ln f_{0B} + \dots \right) \right] \\ \Delta G^{\circ} &= -RT \left(\ln \frac{(f'_L)^1 (f'_M)^m \dots}{(f'_A)^a (f'_B)^b \dots} \left[\frac{1}{N^{\circ}} \right]^{\Delta \mu} - \frac{\Delta \epsilon_0}{kT} \right) \quad (\text{II.14}) \end{aligned}$$

Para finalmente obtener la relación:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

donde:

$$K_p = \frac{(f'_L)^1 (f'_M)^m \dots}{(f'_A)^a (f'_B)^b \dots} \left(\frac{1}{N^{\circ}} \right)^{\Delta \mu} \text{Exp.} \left[\frac{-\Delta \epsilon_0}{kT} \right]$$

$$\Delta \epsilon_0 = (1 \epsilon_{0L} + m \epsilon_{0M} + \dots) - (a \epsilon_{0A} + b \epsilon_{0B} + \dots)$$

y

$$\Delta \mu = (1 + m + \dots) - (a + b + \dots)$$

k_p se puede expresar en términos del cambio de la energía molar del punto caro ⁽⁹⁾ de acuerdo a la siguiente relación:

$$\bar{E}_{o_i} = N^{\circ} \epsilon_{o_i}$$

$$\Delta \epsilon_o = \frac{1}{N^{\circ}} \{ (l\bar{E}_{o_L} + m\bar{E}_{o_M} + \dots) - (a\bar{E}_{o_A} + b\bar{E}_{o_B} + \dots) \}$$

rearrreglando términos

$$\Delta \epsilon_o = \frac{1}{N^{\circ}} \Delta \bar{E}_o$$

quedando como expresión final para la constante de equilibrio k_p

$$K_p = \frac{(f_L)^l (f_M)^m \dots}{(f_A)^a (f_B)^b \dots} \left(\frac{1}{N^{\circ}} \right)^{\Delta \mu} \text{Exp} \left[- \frac{\Delta \bar{E}_o}{KT} \right] \quad (\text{II.15})$$

Como se observa, la constante de equilibrio se encuentra afecta da por las contribuciones a la función de partición de los niveles energéticos y las constantes moleculares de reactivos y productos.

Para el caso de reacciones de intercambio isotópico, veamos co mo queda expresada la constante de equilibrio k_p .

Consideremos la siguiente reacción que se encuentra en el equili brio



en que A y B son isótopos de un mismo elemento.

Dado que A y B tienen la misma carga nuclear, las moléculas A_2 , B_2 y AB tiene, con un buen grado de aproximación, las mismas energías electrónicas y distribución de carga⁽⁹⁾, y por lo tanto las mismas distancias interatómicas y constantes de fuerza vibracional.

Entonces, la constante del equilibrio (II.16), como se ve, es:

$$K_P = \frac{(f'_{AB})^2}{(f'_{A_2})(f'_{B_2})} \left(\frac{1}{N^0} \right) \text{Exp}^{-\Delta\epsilon_e/KT} \quad (\text{II.17})$$

dado que $\Delta\mu = (2) - (2) = 0$ nos queda la siguiente expresión para la ecuación (II.17):

$$K_P = \frac{(f'_{AB})^2}{(f'_{A_2})(f'_{B_2})} \text{Exp} [-\Delta\epsilon_e/KT] \quad (\text{II.18})$$

Cálculo de $\Delta\epsilon_e$ para la ecuación (II.18). Dado que las energía electrónicas de reactivos y productos son las mismas, estas no contribuyen al cálculo de $\Delta\epsilon_e$. Como se observa en la figura II-2 la única contribución a $\Delta\epsilon_e$ surge de la diferencia vibracional de punto cero de reactivos y productos⁽⁹⁾ donde $\epsilon_e = hv/2$ por molécula. Entonces para $\Delta\epsilon_e$ nos queda:

$$\Delta\epsilon_e = \frac{h}{2} (2\nu_{AB} - \nu_{A_2} - \nu_{B_2}) \quad (\text{II.19})$$

donde:

h es la constante de Planck, ν_{AB} , ν_{A_2} y ν_{B_2} son las frecuencias vibracionales de las moléculas AB, A_2 y B_2 respectivamente.

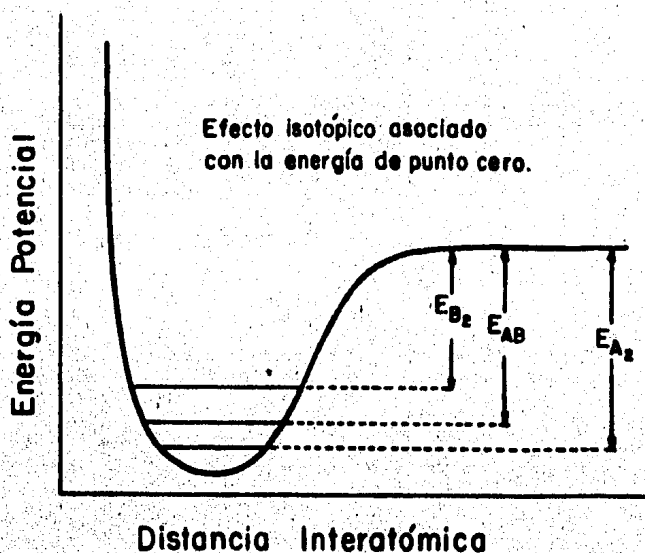


FIG.II.2

donde las constantes de las fuerzas que unen a las moléculas A-A, B-B y A-B son las mismas, con las fórmulas (9).

$$\nu_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu_{\alpha\beta}}} \quad (\text{II.20})$$

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{(m_{\alpha})(m_{\beta})}{m_{\alpha} + m_{\beta}} \quad (\text{II.21})$$

donde $\mu_{\alpha\beta}$ es la masa reducida de la molécula α - β y m_{α} y m_{β} son las masas de las moléculas o átomos α y β respectivamente.

Se pueden calcular las masas reducidas y frecuencias vibracionales de cada una de las moléculas A_2 , B_2 y AB . Tenemos que α - β puede ser A-A, A-B o B-B según el caso que se requiera. Entonces utilizando las ecuaciones (II.20) y (II.21) se obtienen las siguientes relaciones:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu_1}} \quad (\text{II.22})$$

$$\mu_i = \frac{(m_A)(m_B)}{m_A + m_B} \quad (\text{II.23})$$

donde i puede ser la molécula A_2 , B_2 ó AB de la relación entre la ecuación (II.22) y (II.23) se obtiene:

$$v_{AB} = v_{A2} \left[\frac{\mu_{A2}}{\mu_{AB}} \right]^{1/2} = v_{A2} \left[\frac{m_A + m_B}{2m_B} \right]^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

$$v_{B2} = v_{A2} \left[\frac{\mu_{A2}}{\mu_{B2}} \right]^{1/2} = v_{A2} \left[\frac{m_A}{m_B} \right]^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

luego, sustituyendo las ecuaciones (II.24) y (II.25) en la ecuación (II.19) se tiene:

$$\Delta \epsilon_0 = \frac{h}{2} \left[2 v_{A2} \left(\frac{m_A + m_B}{2m_B} \right)^{1/2} - v_{A2} - v_{A2} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2} \right]$$

$$\Delta \epsilon_0 = \frac{k}{2} \textcircled{H} \text{ vib} \left[\sqrt{2} \left(\frac{m_A + m_B}{m_B} \right)^{1/2} - \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{II.26})$$

donde $\textcircled{H} \text{ vib} = \frac{h\nu_{A2}}{k}$

Para terminar con el cálculo de k_p es necesario evaluar las funciones de partición f' lo cual se puede hacer por los métodos usuales ⁽⁹⁾.

Por simplicidad, nos concretamos a temperaturas tales que

$$\textcircled{H} \text{ rot} < T \ll \textcircled{H} \text{ vib}$$

donde Θ_{rot} y Θ_{vib} son las temperaturas características para la rotación y vibración respectivamente, y como nuestras condiciones de trabajo son a temperatura ambiente, Θ_{rot} y Θ_{vib} son despreciables ⁽⁹⁾ para el cálculo de K_p .

Entonces, de la ecuación (II.17). tenemos que:

$$\frac{(f'_{AB})^2}{f'_{A_2} f'_{B_2}} = \left\{ \frac{f_{AB,rot.}^2}{f_{A_2,rot.} f_{B_2,rot.}} \right\} \left\{ \frac{f_{AB,trans.}^2}{f_{B_2,trans.} f_{A_2,trans.}} \right\} \quad (II.27)$$

ya que $f_{vib.}$, $f_{nuc.}$ y $f_{elec.}$ para productos y reactivos prácticamente es la misma ⁽⁹⁾; estas se cancelan.

Utilizando la expresión para la función de partición rotacional ⁽⁹⁾

$$f_{\alpha\beta,rot.} = \frac{8\pi^{\frac{1}{2}} \alpha_{\beta} kT}{\sigma_{\alpha\beta} h^2} \quad (II.28)$$

donde $\sigma_{\alpha\beta}$ es el número de simetría de la molécula. El número de simetría ^(9,12) se refiere a la cantidad de orientaciones indistinguibles que puede tener la molécula respecto a un eje de giro. $I_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}^2$ se refiere al momento de inercia, para nuestro caso.

$$\sigma_{A_2} = \sigma_{B_2} = 2 \text{ y } \sigma_{AB} = 1$$

también tenemos que la función de partición translacional está determinada por ⁽⁹⁾

$$f_{\alpha\beta,trans.} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V^{\circ} \quad (II.29)$$

donde V° es el volumen molar del gas a una presión de referencia y temperatura T .

Entonces, sustituyendo (II.28) y (II.29) en (II.27) y así poder calcular las relaciones de función de partición que se necesitan en (II.18), se tiene para $f_{rot.}$:

$$\frac{f_{AB,rot.}^2}{f_{A_2,rot.} f_{B_2,rot.}} = \frac{4 (8\pi^2 T)^2 I_{AB}^2 (h^2) (h^2)}{\sigma_{AB} h^2 (8\pi^2 kT) I_{A_2} (8\pi^2 kT) I_{B_2}}$$

rearrreglando y cancelando términos se tiene:

$$\frac{f_{AB,rot.}^2}{f_{A_2,rot.} f_{B_2,rot.}} = \frac{4 I_{AB}}{I_{A_2} I_{B_2}} = \frac{16 m_A m_B}{(m_A + m_B)} \quad (II.30)$$

Para la relación de la función de partición traslacional tenemos:

$$\frac{f_{AB,trans.}^2}{f_{A_2,trans.} f_{B_2,trans.}} = \frac{(m_A + m_B)^3}{(2m_A)^{3/2} (2m_B)^{3/2}} = \frac{(m_A + m_B)^3}{8 (m_A m_B)^{3/2}} \quad (II.31)$$

Sustituyendo las ecuaciones (II.26), (II.30) y (II.31) en la ecuación (II.18), obtenemos para la constante de equilibrio la siguiente expresión:

$$K_P = \left\{ \frac{16 m_A m_B}{(m_A + m_B)^2} \right\} \left\{ \frac{(m_A + m_B)^3}{(m_A m_B)^{3/2}} \right\} \exp \left\{ - \left[\frac{k_H \text{ vib. } A_2}{2kT} \left[\sqrt{\frac{m_A + m_B}{m_B}} - \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2} - 1 \right] \right] \right\}$$

rearrreglando y cancelando términos, tenemos como expresión final para la constante de equilibrio

$$K_p = 2 \frac{(m_A + m_B)}{(m_A m_B)^{1/2}} \exp \left\{ - \frac{h \text{ vib. } A_2}{2T} \left[\sqrt{2} \left(\frac{m_A + m_B}{m_B} \right)^{1/2} - \left(\frac{m_A}{m_B} \right) - 1 \right] \right\} \quad (\text{II.32})$$

Para un ejemplo específico, consideremos la reacción de intercambio isotópico Deuterio-Hidrógeno.



donde $m_A = m_D$ y $m_B = m_H$

por lo tanto nos queda $m_D = 2m_H$

Sustituyendo estos datos en la ecuación (II.32), obtenemos para la constante de equilibrio K_p de la reacción (II.33), la siguiente expresión:

$$K_p = 3\sqrt{2} \exp \left[- \frac{h \text{ vib. } D_2}{2T} (\sqrt{6} - \sqrt{2} - 1) \right]$$

usando el valor ^(9,12) de $h \text{ vib. } D_2 = 4307^\circ K$, nos queda como expresión final:

$$K_p = 4.24 \exp - 75/T \quad (\text{II.34})$$

Algunos resultados se muestran en la tabla. En todos los casos los valores teóricos y experimentales están dentro del error experimental ⁽¹³⁾.

TEMPERATURA °K	K EXPERIMENTAL	K CALCULADA
273	3.24	3.22
298	3.28	3.30
383	3.50	3.49
543	3.85	3.69
670	3.8	3.79
741	3.70	3.83

Para átomos mas pesados que los isótopos del hidrógeno, $m_A/m_B = 1$ y las constantes moleculares presentan menor diferencia, así tenemos que K_p tiende a un límite de 4. Entonces, cuando m_A y m_B son casi iguales, f'_{AB} difiere de f'_{A_2} y f'_{B_2} unicamente en el número de simetría, por lo tanto, el cálculo para la constante de equilibrio K_p se simplifica y se tiene, para $m_A = m_B$, que

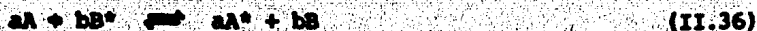
$$K_p = \frac{f'_{AB}}{f'_{A_2} f'_{B_2}} \text{Exp} \left[-\Delta \epsilon_0 / kT \right] = \frac{\sigma_{A_2} \sigma_{B_2}}{\sigma_{AB}} 4$$

finalmente, la expresión de K_p queda de la siguiente manera:

$$K_p = \frac{\sigma_{A_2} \sigma_{B_2}}{\sigma_{AB}} = 4 \quad (\text{II.35})$$

Como se observa, la constante de equilibrio para sistemas simples -- queda de una forma bastante simplificada cuando los isótopos que se encuentran involucrados en el equilibrio son mas pesados que los isótopos del hidrógeno.

Ahora consideramos un sistema en equilibrio mas complicado que el anterior. Considérese la reacción de intercambio isotópico ⁽¹²⁾ que se encuentra en el equilibrio, sea



donde $\left\{ \begin{array}{l} A, A^* \\ B, B^* \end{array} \right.$ son el isótopo ligero y pesado respectivamente, y de la misma especie química. también isótopo ligero y pesado respectivamente, y de la misma especie química.

Utilizando la siguiente notación: I_1 e I_p (I_1 isótopo con menor peso molecular e I_p isótopo con mayor peso molecular), entonces A y B las especies químicas con I_1 y A^*, B^* como las especies químicas con I_p . Ahora vemos como queda expresada la constante de equilibrio K_p a partir de las funciones de par-

tición, de la ecuación (II.15), calculemos K_p para el equilibrio (II.36).

$$K_p = \frac{\left(\frac{f'_{A^*}}{f'_{A^*}}\right)^a \left(\frac{f'_{B^*}}{f'_{B^*}}\right)^b}{\left(\frac{f'_{A^*}}{f'_{A^*}}\right)^a \left(\frac{f'_{B^*}}{f'_{B^*}}\right)^b} \left(\frac{1}{N^*}\right)^{\Delta\mu} \text{Exp} \left[\frac{-\Delta\epsilon_0}{kT} \right]$$

dado que

$$\Delta\mu = (a + b) - (a + b) = 0$$

K_p queda expresada de la siguiente manera:

$$K_p = \frac{\left(\frac{f'_{A^*}}{f'_{A^*}}\right)^a / \left(\frac{f'_{A^*}}{f'_{A^*}}\right)^a}{\left(\frac{f'_{B^*}}{f'_{B^*}}\right)^b / \left(\frac{f'_{B^*}}{f'_{B^*}}\right)^b} \text{Exp} \left[\frac{-\Delta\epsilon_0}{kT} \right] \quad (\text{II.37})$$

Como se observa en (II.37), para el cálculo de las constantes de equilibrio en reacciones de intercambio isotópico del tipo (II.36), solo se necesita considerar las razones de las funciones de partición, es decir:

$$\frac{f'_{A^*}}{f'_A} = \frac{f'_{I.p.}}{f'_{I.1}} = \frac{f'_p}{f'_1}$$

donde:

$$\frac{f'_p}{f'_1} = \frac{f'_{p.trans.} \cdot f'_{p.vib.} \cdot f'_{p.rot.} \cdot f'_{p.el.} \cdot f'_{p.nuc.}}{f'_{1.trans.} \cdot f'_{1.vib.} \cdot f'_{1.rot.} \cdot f'_{1.el.} \cdot f'_{1.nuc.}}$$

dado que el valor de energía nuclear ($\epsilon_{nuc.}$) para estados nucleares excitados es muy grande⁽⁹⁾, el término correspondiente $\text{Exp} \left[\frac{-\epsilon_{nuc.}}{kT} \right]$ tiende a la unidad a temperaturas terrestres. Consecuentemente, únicamente es considerado el término del estado base $G_{nuc(0)}$, que para muchos casos⁽⁹⁾ f'_{nuc} se cancela. También se encuentra que la diferencia en energía electrónica $\Delta\epsilon_{el}$ es despreciable a temperatura ambiente⁽⁹⁾, además se encuentra que para moléculas y iones estables la degeneración de los niveles electrónicos en el estado basal $G_{el(0)}$ es la

unidad, entonces se tiene que:

$$\frac{f_{p.el}}{f_{l.el}} = \frac{f_{p.nuc.}}{f_{l.nuc.}} = 1$$

Entonces, para el cálculo de las razones de las funciones de partición nos queda únicamente la siguiente relación:

$$\frac{f'_p}{f'_l} = \frac{f_{p.trans.} f_{p.vib.} f_{p.rot.}}{f_{l.trans.} f_{l.vib.} f_{l.rot.}}$$

Para el cálculo de dichas razones se cuenta con las siguientes fórmulas⁽⁹⁾:

$$f_{trans.}^{\circ} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2} V^{\circ}}{h^3} \quad (II.38)$$

$$f_{rot.}^{\circ} = \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(\pi I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma} \quad (II.39)$$

$$f_{vib.}^{\circ} = \prod_{j=1}^{3n-5} \frac{h \nu_j}{1 - \exp(-h \nu_j / k T)} \quad (II.40)$$

con las fórmulas anteriores, es posible calcular las razones de las funciones de partición, translacional, rotacional y vibracional, que son requeridas para el cálculo de K_p del equilibrio (II.36), entonces se obtiene:

$$\frac{f_{p.trans.}^{\circ}}{f_{l.trans.}^{\circ}} = \frac{(2\pi m_p k T)^{3/2} V^{\circ} h^3}{(2\pi m_l k T)^{3/2} V^{\circ} h^3} = \left[\frac{m_p}{m_l} \right]^{3/2} \quad (II.41)$$

$$\frac{f_{p.rot.}}{f_{l.rot.}} = \left(\frac{I_{A.p} I_{B.p} I_{C.p}}{I_{A.l} I_{B.l} I_{C.l}} \right)^{1/2} \frac{\sigma_l}{\sigma_p} \quad (II.42)$$

$$\frac{f_{p.vib.}}{f_{l.vib.}} = \prod_{j=1}^{3n-566} \frac{1 - \text{Exp}[-h\nu_{j.l}/kT]}{1 - \text{Exp}[-h\nu_{j.p}/kT]} \quad (II.43)$$

cálculo de $\Delta\epsilon_0^{(9)}$

Dada la suposición de que los niveles de energía electrónica y nuclear no se afectan por el intercambio isotópico, las únicas contribuciones a $\Delta\epsilon_0$ surgen de las diferencias de energía de punto-cero vibratoria de reactivos y productos.

Entonces, para la energía vibracional se tiene

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_0 &= \left(a\epsilon_{A^*} \text{vib.} + b\epsilon_{B^*} \text{vib.} \right) - \left(a\epsilon_A \text{vib.} + b\epsilon_B \text{vib.} \right) \\ &= \frac{h}{2} \left[\left(a \sum_{i=1}^{3n-566} \nu_{i.A^*} + b \sum_{i=1}^{3n-566} \nu_{i.B^*} \right) - \left(a \sum_{i=1}^{3n-566} \nu_{i.A} + b \sum_{i=1}^{3n-566} \nu_{i.B} \right) \right] \\ &= \frac{h}{2} \left[a \sum_{i=1}^{3n-566} (\nu_{i.A^*} - \nu_{i.A}) + b \sum_{i=1}^{3n-566} (\nu_{i.B^*} - \nu_{i.B}) \right] \quad (II.44) \end{aligned}$$

donde ν_i son las frecuencias de oscilación para los diferentes modos normales de vibración.

Dado lo anterior, la expresión final para K_p a partir de las ecuaciones (II.41), (II.42), (II.43) y (II.44) queda de la siguiente manera:

$$K_p = \frac{\left(\frac{\epsilon_{A^*}}{\epsilon_B} \right)^a \left(\frac{\epsilon_A}{\epsilon_B} \right)^b}{\left(\frac{\epsilon_A}{\epsilon_B} \right)^a \left(\frac{\epsilon_B}{\epsilon_B} \right)^b} \text{Exp}[-\Delta\epsilon_0/kT]$$

$$K_P = \left\{ \frac{\left(\frac{m_{A^*}}{m_A} \right)^{3/2} \left(\frac{I_{AA^*} I_{BA^*} I_{CA^*}}{I_{AA} I_{BA} I_{CA}} \right)^{1/2} \sigma_A \prod_{j=1}^{3n-566} \frac{1 - \text{Exp}(-h\nu_{j,A}/kT)}{1 - \text{Exp}(-h\nu_{j,A^*}/kT)}}{\left(\frac{m_{B^*}}{m_B} \right)^{3/2} \left(\frac{I_{AB^*} I_{BB^*} I_{CB^*}}{I_{AB} I_{BB} I_{CB}} \right)^{1/2} \sigma_B \prod_{j=1}^{3n-566} \frac{1 - \text{Exp}(-h\nu_{j,B}/kT)}{1 - \text{Exp}(-h\nu_{j,B^*}/kT)}} \right\} \left\{ \text{Exp}(-\Delta\varepsilon_0/kT) \right\} \quad (\text{II.45})$$

siendo

$$\text{Exp}(-\Delta\varepsilon_0/kT) = \text{Exp} \left\{ - \left[a \sum_{i=1}^{3n-566} (v_{iA^*} - v_{iA}) + b \sum_{i=1}^{3n-566} (v_{iB} - v_{iB^*}) \right] h/2kT \right\}$$

Si la molécula bajo estudio contiene solamente un átomo del elemento para el cual se considera el intercambio isotópico, entonces los números de simetría de las dos moléculas isotópicas son los mismos y σ_A / σ_{A^*} es la unidad. Si la molécula contiene más de un átomo del elemento considerado pero ocupan posiciones indistinguibles (bajo rotación) en la molécula y todos son intercambiados en la reacción de intercambio isotópico considerada, la razón de los números de simetría es nuevamente la unidad. Cuando no ocurre ninguno de los casos planteados anteriormente, la razón de los números de simetría no es la unidad y el valor exacto debe ser determinado para cada caso particular.

Para el cálculo de K_P en intercambio isotópico se puede simplificar bastante por la regla del producto de Teller-Ridlich⁽¹²⁾, con la cual se puede evitar el cálculo específico de los momentos de inercia, la cual dice que si dos moléculas A y A* difieren solamente por sustitución isotópica, para una molécula lineal se tiene la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{m_P}{m_1} \right)^{3/2} \frac{I_P}{I_1} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{m_{iP}}{m_{i1}} \right)^{3/2} \prod_{j=1}^{3n-5} \frac{v_{jP}}{v_{j1}} \quad (\text{II.46})$$

y la siguiente relación para cuando la molécula no es lineal:

$$\left(\frac{m_p}{m_1}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{A.P} I_{B.P} I_{C.P}}{I_{A.1} I_{B.1} I_{C.1}}\right)^{1/2} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{m_{i.P}}{m_{i.1}}\right)^{3/2} \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{v_{j.P}}{v_{j.1}} \quad (\text{II.47})$$

En las ecuaciones (II.46) y (II.47) m_p y m_1 denotan las masas totales de las moléculas, m_i la masa del i -ésimo átomo, v_j la frecuencia fundamental de vibración j -ésima, y las "I" denotan los momentos de inercia.

Utilizando la regla de Teller-Ridlich, la constante de intercambio isotópico se simplifica y queda como:

$$K_p = \left\{ \frac{\prod_{i=1}^n \left(\frac{m_{i.A^*}}{m_{i.A}}\right)^{3/2} \frac{\sigma_A}{\sigma_{A^*}} \prod_{j=1}^{3n-566} \frac{v_{j.A^*}}{v_{j.A}} \frac{1 - \text{Exp}[-hv_{j.A}/kT]}{1 - \text{Exp}[-hv_{j.A^*}/kT]}}{\prod_{i=1}^n \left(\frac{m_{i.B^*}}{m_{i.B}}\right)^{3/2} \frac{\sigma_B}{\sigma_{B^*}} \prod_{j=1}^{3n-566} \frac{v_{j.B^*}}{v_{j.B}} \frac{1 - \text{Exp}[-hv_{j.B}/kT]}{1 - \text{Exp}[-hv_{j.B^*}/kT]}} \right\} \left\{ \text{Exp}[-\Delta\epsilon_0/kT] \right\} \quad (\text{II.48})$$

donde

$$\text{Exp}[-\Delta\epsilon_0/kT] = \text{Exp} \left\{ - \left[a \sum_{i=1}^{3n-566} (v_{i.A^*} - v_{i.A}) + b \sum_{i=1}^{3n-566} (v_{i.B} - v_{i.B^*}) \right] h/kT \right\}$$

La ecuación (II.48) es la expresión de la K_p para reacciones de intercambio isotópico.

A continuación se considera como reacción de intercambio isotópico -- un ejemplo específico, considérese la reacción en equilibrio.



Para el equilibrio anterior, la función de partición vibracional a -- temperatura ambiente es la unidad ⁽¹²⁾ por lo tanto la K_p del equilibrio queda --

únicamente en función de los números de simetría, de las frecuencias fundamentales de vibración y de la relación de masas, entonces se tiene:

$$K_p = \left\{ \frac{\sigma_{CH_4} \sigma_{DBr}}{\sigma_{CH_3D} \sigma_{HBr}} \frac{\nu_{HBr}}{\nu_{DBr}} \prod_{j=1}^9 \frac{\nu_{jCH_3D}}{\nu_{jCH_4}} \right\}$$

$$\left\{ \frac{\prod_{i=1}^n \left(\frac{m_i A^*}{m_i A} \right)^{3/2}}{\prod_{i=1}^n \left(\frac{m_i B^*}{m_i B} \right)^{3/2}} \right\} \left\{ \text{Exp} - \Delta \epsilon_0 / kT \right\}$$

donde

$$m A^* = CH_3D$$

$$m A = CH_4$$

$$m B^* = DBr$$

$$m B = HBr$$

TABLE II-1

FRECUENCIAS FUNDAMENTALES DE VIBRACION (12)

FRECUENCIA (cm^{-1})	DEGENERACION	FRECUENCIA (cm^{-1})	DEGENERACION
CH_4		CH_3D	
2917	1	2200	1
1534	2	2945	1
3019	3	1310	1
1306	3	1471	2
		3021	2
		1155	2

FRECUENCIA (cm^{-1})	DEGENERACION	FRECUENCIA (cm^{-1})	DEGENERACION
	HBr		DBr
2650	1	1880	1

Para los números de simetría σ de las moléculas en cuestión, tenemos lo siguiente:

$$\sigma_{\text{HBr}} = 1$$

$$\sigma_{\text{DBr}} = 1$$

$$\text{CH}_3\text{D} = 3$$

$$\text{CH}_4 = 12$$

El número de simetría σ para una molécula se refiere como se dijo anteriormente, al número de orientaciones indistinguibles que puede tener la molécula bajo un eje de rotación.

De lo anterior tenemos que:

$$\prod_{i=1}^n \left(\frac{m_{\text{CH3D}}}{m_{\text{CH4}}} \right)^{3/2} \left(\frac{m_{\text{DBr}}}{m_{\text{HDr}}} \right)^{3/2} = 1$$

la K_p del equilibrio queda como

$$K_p = \frac{\sigma_{\text{CH4}} \sigma_{\text{DBr}}}{\sigma_{\text{CH3D}} \sigma_{\text{HDr}}} \frac{V_{\text{HBr}}}{V_{\text{DBr}}} \prod_{j=1}^9 \frac{V_j^{\text{CH3D}}}{V_j^{\text{CH4}}} \text{Exp } 317 / T$$

sustituyendo los datos de la Tabla II-1 en la ecuación de K_p tenemos que:

$$K_p = 2.99 \text{ Exp } 317/T$$

a temperatura ambiente (298K) tenemos que K_p vale:

$$K_p = 8.65$$

Se observa que para reacciones de intercambio isotópico, la K_p , queda únicamente en función de sus números de simetría y de las diferencias en energía de punto cero. A diferencia de lo que sucede en una reacción química donde la K_p queda afectada por las contribuciones a la función de partición de los niveles energéticos y las constantes moleculares de reactivos y productos esto se debe a que la naturaleza química es bien diferente en estos últimos.

II.3. FORMULACION DELTA

Para la mayoría de las ciencias aplicadas que utilizan los efectos isotópicos en sus estudios (Geoquímica, Geohidrología, etc.), no les es de mucha utilidad el saber los valores exactos de la concentración de los isótopos, ni de las razones isotópicas reales. Por otra parte, las medidas de estas concentraciones o razones isotópicas instrumentalmente no son muy fáciles de medir debido a que la diferencia en variación isotópica entre una fase y otra, o entre un compuesto y otro, es muy pequeña. Es por esto que para la medida de tales efectos de fraccionamiento isotópico se utiliza la diferencia de razones isotópicas entre dos muestras distintas; una de ellas utilizada como referencia a la cual se le llama estandar y otra como muestra. Este tipo de relación es mucho más fácil de medir instrumentalmente que el de cantidades o concentraciones absolutas.

Por lo anterior, el objetivo de este inciso es el de presentar cuales son las unidades utilizadas para medir variaciones o abundancias isotópicas relativas. Además, cual es el estandar internacional utilizado contra el cual se efectúan dichas medidas.

Definición formal del valor δ de una muestra con respecto a un estandar (7, 15).

$$\delta_{x-s} = \left[\frac{R_x - R_s}{R_s} \right] 10^3$$

(II.49)

donde R_x es la razón isotópica en la muestra.

$$R_x = \frac{\text{isótopo pesado}}{\text{isótopo ligero}}$$

R_s = es la razón para los mismos isótopos en una muestra definida como estándar.

$$R_s = \frac{\text{isótopo pesado}}{\text{isótopo ligero}}$$

Entonces, el valor δ es la diferencia en razón isotópica entre una muestra y un patrón, expresado en partes por millar. Para valores $\delta > 0$, la muestra se encuentra enriquecida en el isótopo pesado con respecto al patrón. Si $\delta < 0$, la muestra se encuentra empobrecida en el isótopo pesado con respecto al patrón.

Cuando se sabe cual es la sustancia patrón la delta se suele escribir como: $\delta_{x-s} = \delta_x$.

Trabajando deltas de diferentes isótopos en una muestra, para evitar confusiones se agrega el isótopo pesado, como índice, es decir: δ_{O-18} , δ_{C-13} , δ_D , etc.

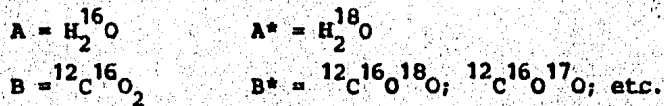
Constantes se equilibrio y el factor de fraccionamiento en reacciones de intercambio isotópico.

Los equilibrio en reacciones de intercambio isotópico en una sola fase se caracterizan en forma general por:

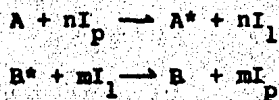


donde $\left\{ \begin{array}{l} A^* , A \text{ son la misma especie química.} \\ B^* , B \text{ son la misma especie química.} \end{array} \right.$

Definiendo a los isótopos en el intercambio por I_1 e I_p isótopo ligero y pesado respectivamente, y A y B como las especies químicas que contienen a I_1 , y a A^* y B^* como las especies químicas que contienen a I_p . Se aclara que, A y B son especies químicamente diferentes, es decir, los elementos que contiene A son diferentes a los que contiene B excepto en 1, el de la sustitución isotópica, un ejemplo de las feses o sustancias anteriores puede ser:

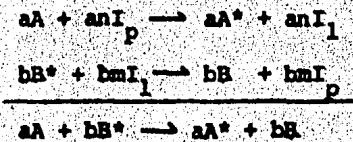


Las semireacciones de intercambio de la ecuación (II.50) son:



Escójanse a y b enteros con la siguiente propiedad $an = bm$

entonces se suman las anteriores semireacciones



La constante de equilibrio de la reacción (II.50) se expresa de la siguiente forma:

$$K_c = \frac{[A^*]^a [B]^b}{[A]^a [B^*]^b} = \frac{[A^*/A]^a}{[B^*/B]^b} \quad (\text{II.51})$$

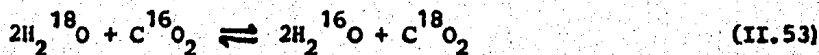
Ahora veamos cual es el factor de fraccionamiento o enriquecimiento isotópico.

El factor de fraccionamiento isotópico entre dos fases o sustancias A y B se encuentra definido por (7, 15):

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (\text{II.52})$$

donde R_A y R_B son las razones isotópicas (I_p/I_1) 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 (II.53).

$$K_c = \frac{[\text{H}_2^{16}\text{O}]^2 [\text{C}^{18}\text{O}_2]}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]^2 [\text{C}^{16}\text{O}_2]} = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]/[\text{C}^{16}\text{O}_2]}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]^2/[\text{H}_2^{16}\text{O}]^2} \quad (\text{II.54})$$

Reportándose en literatura al factor de fraccionamiento de la reacción como ^(6,7) α ,

$$\alpha = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]^{1/2}/[\text{C}^{16}\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad (\text{II.55})$$

relacionando (II.54) con (II.55) se obtiene:

$$K_c^{1/2} = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]^{1/2}/[\text{C}^{16}\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}]}$$

por lo tanto

$$\alpha = K_c^{1/2}$$

Para la reacción (II.53) también se debe tomar en cuenta el siguiente equilibrio:



cuya constante de equilibrio es ⁽⁵⁾

$$K'_C = \frac{[C^{18}O^{16}O]^2}{[C^{16}O_2][C^{18}O_2]} = 4$$

Para un sistema donde imperan estos dos equilibrios (II.53) y (II.56), α queda expresada de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\left[\frac{(O-18)}{(O-16)} \right]_{CO_2} \frac{2(C^{18}O_2) + (C^{16}O^{18}O)}{2(C^{16}O_2) + (C^{16}O^{18}O)}}{\left[\frac{(O-18)}{(O-16)} \right]_{H_2O} \frac{(H_2^{18}O)}{(H_2^{16}O)}} \quad (II.57)$$

de K'_C se despeja $C^{16}O^{18}$ y sustituyendo en (II.57) tenemos:

$$\alpha = \frac{(C^{18}O_2)^{1/2} \left[\frac{(C^{18}O_2)^{1/2} + (C^{16}O_2)^{1/2} K_C'^{1/2}}{(C^{16}O_2)^{1/2} + (C^{18}O_2)^{1/2} K_C'^{1/2}} \right]}{\frac{(H_2^{18}O)}{(H_2^{16}O)}}$$

si $K'_C = 4$ por lo tanto

$$K_C'^{1/2} = 1$$

y α queda como

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

Los valores de α son normalmente cercanos a la unidad, y tienen valores típicos de la forma $\alpha = 1.00x^{(15)}$. Como estos valores de α son muy pequeños, por facilidad y para discutir fraccionamiento isotópico, se utiliza el valor llamado - fraccionamiento por mil = $10^3 \ln \alpha = x^{(15)}$.

$10^3 \ln \alpha$ y el valor Δ

El fraccionamiento por mil, $10^3 \ln \alpha$, es de gran importancia en reacciones de intercambio isotópico, esta importancia la adquiere porque nos indica que tan fraccionada se encuentra una sustancia con respecto a otra sustancia o una fase con respecto a otra fase. Esta cantidad se encuentra bastante aproximada por el valor Δ de la siguiente manera ⁽¹⁵⁾:

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \approx X$$

Para la reacción (II.50) se puede obtener la siguiente relación:

$$\delta_A - \delta_B = (\delta_B + 10^3) (K_C^{1/b} - 1)$$

entonces la constante de equilibrio para la reacción (II.50) es:

$$K_C = \frac{(A^*)^a / (A)^a}{(B^*)^b / (B)^b}$$

que se puede expresar de la siguiente manera:

$$K_C = \frac{\left[\frac{(I_P)/(I_1)}{(I_P)/(I_1)} \right]_A^a}{\left[\frac{(I_P)/(I_1)}{(I_P)/(I_1)} \right]_B^b} = \frac{R_A^a}{R_B^b}$$

para este caso particular se tiene que:

$$\left. \begin{array}{l} (A^*)_n = (I_P) \\ (A)_n = (I_1) \end{array} \right\} A$$

$$\left. \begin{array}{l} (B^*)_n = (I_P) \\ (B)_n = (I_1) \end{array} \right\} B$$

si $a=b$ tenemos que:

$$K_C^{1/b} = \frac{R_A}{R_B}$$

Partiendo de la diferencia en deltas tenemos:

$$\delta_A - \delta_B = \left[\frac{R_A - R_S}{R_S} \right] 10^3 - \left[\frac{R_B - R_S}{R_S} \right] 10^3$$

$$\delta_A - \delta_B = \left[\frac{R_A - R_B}{R_S} \right] 10^3 \quad (\text{II.58})$$

pero

$$K_C^{1/b} = \frac{R_A}{R_B}$$

despejando R_A , sustituyendo en (II.58) y reorganizando terminos se tiene:

$$\delta_A - \delta_B = \left[\frac{R_B}{R_S} - 1 \right] \left[K_C^{1/b} - 1 \right] 10^3 + \left[K_C^{1/b} - 1 \right] 10^3$$

y si

$$\delta_B = \left[\frac{R_B}{R_S} - 1 \right] 10^3$$

finalmente se tiene la ecuación a la cual se quería llegar:

$$\delta_A - \delta_B = \left[\delta_B + 10^3 \right] \left[K_C^{1/b} - 1 \right]$$

Factor de fraccionamiento a partir de δ medidas experimentalmente.

El factor de fraccionamiento α no tiene utilidad por sí solo, es necesario expresarlo en cantidades susceptibles de medir en el laboratorio, es decir, en deltas. Se tiene la ecuación (II.52)

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

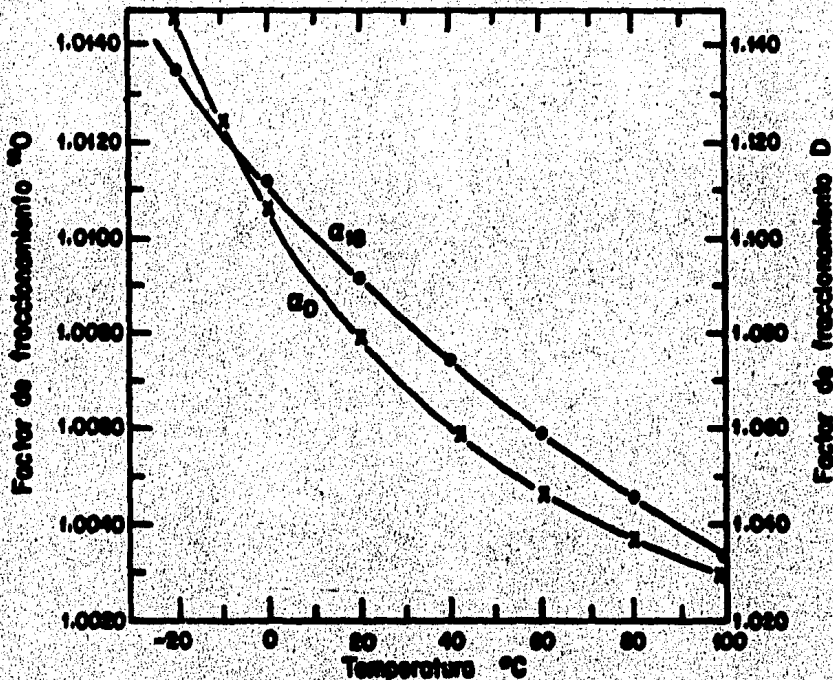
y apartir de (II.49) tenemos:

$$\delta_A = \left[\frac{R_A}{R_S} - 1 \right] 10^3 \quad \text{y} \quad \delta_B = \left[\frac{R_B}{R_S} - 1 \right] 10^3$$

despejando R_A y R_B y sustituyendo en (II.52) se tiene

$$\alpha_{A-B} = \frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3}$$

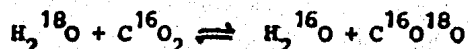
Como se observa en la Fig.II.3, el factor de fraccionamiento α es fuertemente dependiente de la temperatura (6,15), para el sistema agua líquida y su fase vapor, α tiene valores mayores a -20°C que a 100°C .



Factor de fraccionamiento α como una función de la temperatura para la evaporación de agua []

FIG. II.3

De la fórmula (II.57) y conociendo el factor de fraccionamiento para un sistema A-B, en equilibrio, y conocida la δ de cualquiera de estos sistemas A ó B es posible calcular la otra δ . Ejemplo, para el equilibrio



si se conoce α del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y se mide en el espectrómetro de masa la $\delta^{18}\text{O}$ del CO_2 es posible calcular $\delta^{18}\text{O}$ para el H_2O .

Relación entre δ_{1-s} y δ_{2-s} para obtener δ_{1-2} .

En algunas ocasiones se tienen los valores experimentales de dos diferentes muestras contra el mismo estandar, es decir δ_{1-s} y δ_{2-s} y se quiere obtener la relación δ_{1-2} de la muestra uno con respecto a la muestra dos, pero se carece de una de ellas, y únicamente se conoce el valor de la muestra contra el estandar. De la segunda muestra dado que sí se cuenta con ella, es posible efectuar la medida en el espectrómetro de masas, el valor δ , el problema es posible resolverlo de la siguiente forma:

Se sabe que

$$\delta_{1-2} = \left[\frac{R_1 - R_2}{R_2} \right] 10^3 \quad (\text{II.59})$$

y se conocen las relaciones

$$\delta_{1-s} = \left[\frac{R_1}{R_s} - 1 \right] 10^3 \quad (\text{II.60})$$

$$\delta_{2-s} = \left[\frac{R_2}{R_s} - 1 \right] 10^3 \quad (\text{II.61})$$

despejando R_1 y R_2 de las ecuaciones (II.60) y (II.61) y sustituyendolas en (II.59) se obtiene;

$$\delta_{1-2} = \left[\frac{\delta_{1-s} - \delta_{2-s}}{\delta_{2-s} + 10^3} \right] 10^3 \quad (\text{II.62})$$

nótese que para $\delta_{2-s} = 0$ es buena aproximación

$$\delta_{1-2} = \delta_{1-s} - \delta_{2-s}$$

Con la formulación anterior es posible calcular el valor de una muestra con respecto a diferentes estandares.

Veamos, como interconvertir los valores de las deltas medidas de una muestra con respecto a un estandar, a las correspondientes deltas con respecto a otro estandar, y así, en principio, tener la libertad de usar cualquier sustancia como estandar. En el laboratorio es común utilizar un solo estandar (estandar de trabajo) ya que es muy difícil tener suficiente cantidad de un estandar internacional para poder utilizarlo como estandar de trabajo.

Entonces sean:

- 1) $\delta_{1-s} = \delta_{M-E.I}$ delta de la muestra con respecto al estandar internacional.
- 2) $\delta_{2-s} = \delta_{E.T-E.I}$ delta del estandar de trabajo con respecto al estandar internacional.
- 3) $\delta_{1-2} = \delta_{M-E.T}$ delta de la muestra con respecto al estandar de trabajo.

Las deltas de los incisos 2 y 3, se pueden medir en el laboratorio. Utilizando la fórmula (II.62), y despejando $\delta_{M-E.I}$, que es lo que se quiere conocer, se tiene:

$$\delta_{M-E.I} = \frac{\delta_{M-E.T}}{10^3} \left[\delta_{E.T-E.I} + 10^3 \right] + \delta_{E.T-E.I}$$

Para el cálculo de la δ del inciso 3, se prepara el estandar de trabajo, se recomienda agua destilada, y se mide la relación con respecto al estandar internacional (E.I.). Como se cuenta con muy poca cantidad de E.I., solo es posible hacer esta medida $\delta_{E.T.-E.I.}$. Cada vez que sea necesaria la recalibración, debido a lo anterior se debe preparar un gran volumen de E.T. para el trabajo de varios años.

A continuación veamos los diferentes tipos de estandares internacionales con los que se puede contar (16,17).

A menudo la intercomparación de resultados obtenidos en diferentes laboratorios no es muy confiable; es por esto que para poder comparar las medidas de δ_D y δ_{O-18} en aguas naturales, fué necesaria la elaboración y distribución de dos estandares internacionales contra los cuales fuera posible comparar los resultados obtenidos, estos fueron distribuidos por el Organismo Internacional de Energía Atómica (I.A.E.A.) desde 1966. Los dos estandares son V-SNOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) y SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) (16,17).

V-SNOW (12); Este estandar se preparó con mezclas de agua destilada de los océanos y se le adicionó pequeñas cantidades de otras aguas para obtener una composición isotópica lo mas cercano posible a un estandar ya existente, conocido como SNOW. El control del análisis isotópico fué hecho por Craig (16), del cual se obtuvieron los siguientes resultados: La relación absoluta de D/H fué $(155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ y para $^{18}O/^{16}O$ fué $(2005.20 \pm 0.45) \times 10^{-6}$. La relación $^{18}O/^{16}O$ son iguales en el V-SNOW y en el SNOW, pero la relación D/H es ligeramente menor en V-SNOW por 0.2%.

La preparación del V-SMOW, se debió a que prácticamente ya no existía el SMOW, y ése se requería para poder continuar con las comparaciones interlaboratorios.

Al estandar V-SMOW se le asigna un valor $\delta^{18}\text{O} = 0$, esto se debe a que prácticamente toda el agua que existe en el planeta se encuentra en el mar, además para todo fin práctico el ciclo hidrológico natural del agua, el principio y el fin es el mar.

SLAP: Este estandar se encuentra referido al SMOW, siendo su $\delta\text{D} = -429.2$ y $\delta^{18}\text{O} = -5.5$ (17).

Existen otros dos estandares internacionales llamados el NBS-1 y NBS-1A que también fueron distribuidos entre los laboratorios del mundo, estos, fueron preparados por el National Bureau of Standards, Washington, D.C., U.S.A. cuyas deltas promedio para O-18 son: $\delta_{\text{NBS-1}} = -7.86; \sigma = 0.13$ y $\delta_{\text{NBS-1A}} = -24.29; \sigma = 0.23$ ambos con dos σ .

Todos los estandares internacionales están referidos contra SMOW, esto es, la δ está calculada utilizando a SMOW como estandar. Así, todos los laboratorios que trabajan con isótopos estables sus resultados deben estar referidos a estandares internacionales.

III

CARACTERISTICAS GENERALES DEL FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO EN
 AMBIENTES NATURALES, ^{18}O .

III.1) El Ciclo Hidrológico.

En este inciso se muestran las principales características debidas al marcaje isotópico que presenta el agua en las principales partes del ciclo hidrológico.

Desde su inicio y hasta el final de los procesos de circulación natural del agua en el ciclo hidrológico, sus moléculas sustituidas isotópicamente distribuidas durante los cambios de fase que presenta. El resultado de estos procesos es el fraccionamiento isotópico que produce durante la evaporación y condensación; siendo esto la mayor causa de la variación en la concentración de los isótopos estables en aguas. Durante la condensación y evaporación, la velocidad de transporte (de una fase a otra) difiere para cada una de las especies isotópicas ^(5,6,7) y el grado de separación de estos depende de varios parámetros como son: la composición isotópica inicial, las condiciones termodinámicas durante el cambio de fase y la velocidad de reacción. Siendo el parámetro más importante la temperatura a la que ocurre el cambio de fase.

Como una consecuencia de los factores arriba mencionados, son de importancia práctica los efectos isotópicos que ocasionan. Los cuales se pueden resumir como sigue:

- a). Efecto de la temperatura o trazado por latitud. Se encuentra una fuerte relación entre temperatura media anual y el valor $\delta^{18}\text{O}$ y δD en el agua

meteórica, dicha relación se observa al analizar los datos de temperatura media anual (Tm.a) contra $\delta^{18}\text{O}$, tomados para distintas estaciones en todo el mundo. Para el O-18 la siguiente ecuación muestra la correlación:^(7,30)

$$\delta^{18}\text{O} = 0.695 \text{ Tm.a} - 13.6$$

La correlación anterior se observa claramente en la figura III.1, donde se muestran $\delta^{18}\text{O}$ promedio contra Tm.a; observándose valores más negativos para $\delta^{18}\text{O}$ conforme se acerca a los polos, esto nos indica que el agua de lluvia se encuentra empobrecida en O-18. Estos valores reflejan las temperaturas de condensación del agua en la región.

- b). Efecto Continental. A medida que se toman muestras de agua de lluvia de la costa hacia el centro de los continentes, para una misma latitud, se observa un descenso de los valores en $\delta^{18}\text{O}$ como se ilustra en la figura III-2. Este descenso en la $\delta^{18}\text{O}$ se encuentra representado por la destilación Rayleigh, la cual se vió al principio del capítulo II.
- c). Variaciones Estacionales. Como se observa en la figura III-3, la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ en el agua de lluvia en los meses de invierno es menor que en verano. La variación estacional es más pronunciada en estaciones continentales donde los cambios de temperatura son comparativamente más grande que en estaciones costeras o isleñas.

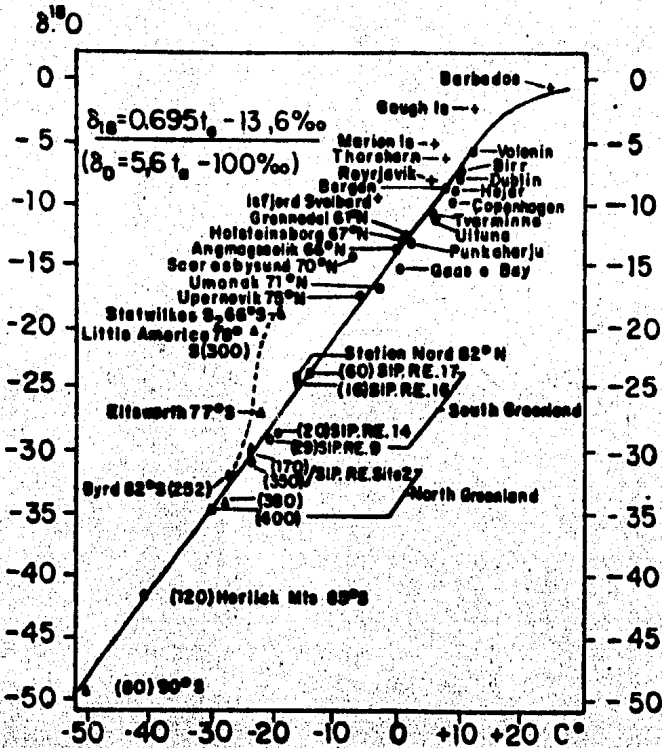


FIG. GRAFICA DE PROMEDIO DE VALORES ANUALES $\delta^{18}\text{O}$ VS TEMPERATURA MEDIA ANUAL PARA ESTACIONES COSTERAS Y POLARES (DANSGAARD 1964)

FIG. III-1

- d). Efecto de altitud. El efecto de altitud se refiere a la variación en la composición isotópica de precipitación con la altura para una región dada. La precipitación de agua para grandes alturas es más pobre en isótopos pesados comparada con la precipitación en áreas de baja altitud, esto se puede observar en la figura III-4.

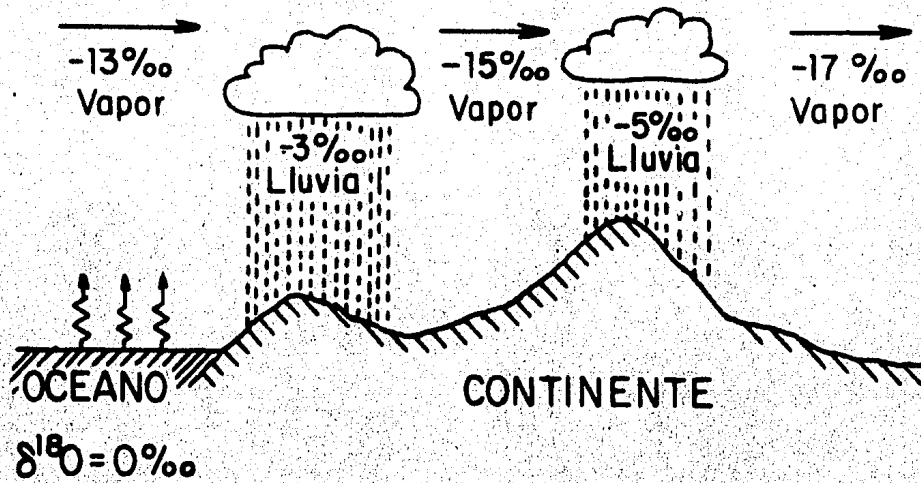


FIG.III-2. Fraccionamiento Isotópico del O-18 en el ciclo atmosférico del agua⁽⁵⁾

- e). Efecto de evaporación. Se refiere al cambio en la composición isotópica de la precipitación durante la lluvia. Este efecto es más pronunciado en lluvias de poca intensidad.
- f). Efecto de Cantidad. Este se encuentra relacionado con el efecto del inciso anterior, y se refiere generalmente a la relación observada entre la cantidad de precipitación y su composición isotópica, dicha relación se expresa de la siguiente manera:⁽³⁰⁾

$$\delta^{18}\text{O} = (-0.015 \pm 0.002) P - (0.47 \pm 0.42)$$

$$r = 0.874$$

$$\sigma = 0.783$$

donde P es el promedio de la precipitación mensual. La ecuación anterior queda expresada en la figura III.5

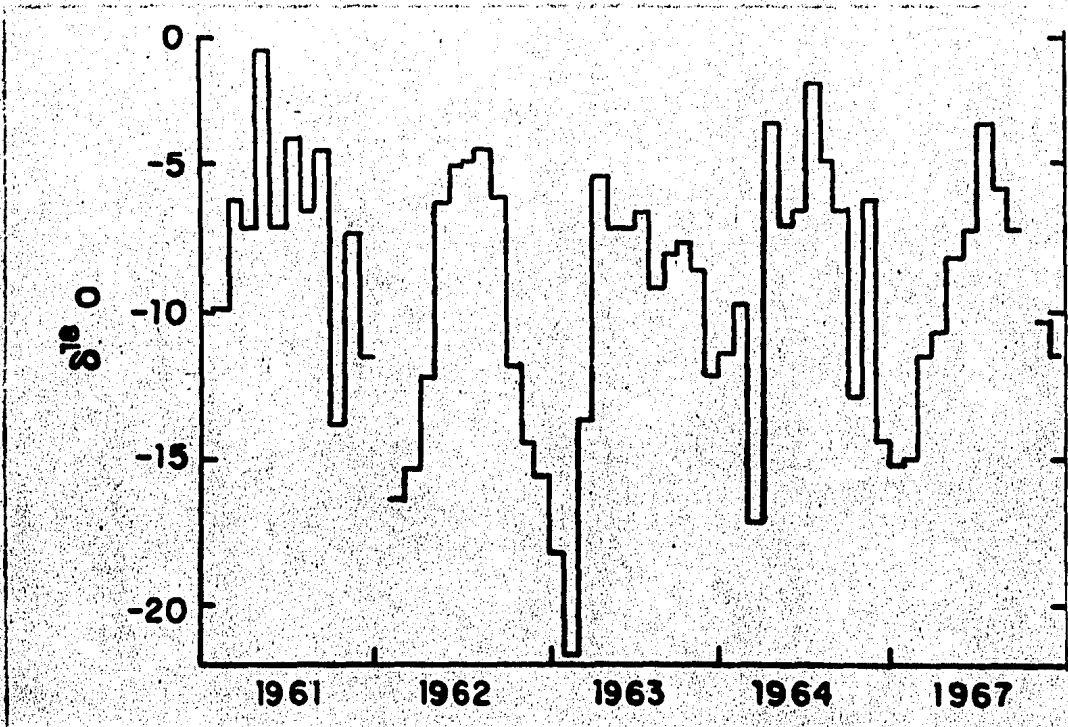


FIG. III-3. Variación estacional de la composición isotópica de precipitación en Viena. (3b)

Aunque en conjunto los efectos para el fraccionamiento isotópico en la precipitación son complejos, la mayoría de las variaciones espaciales y temporales observadas en la composición isotópica del agua de lluvia se pueden relacionar a algunos de los efectos arriba mencionados.

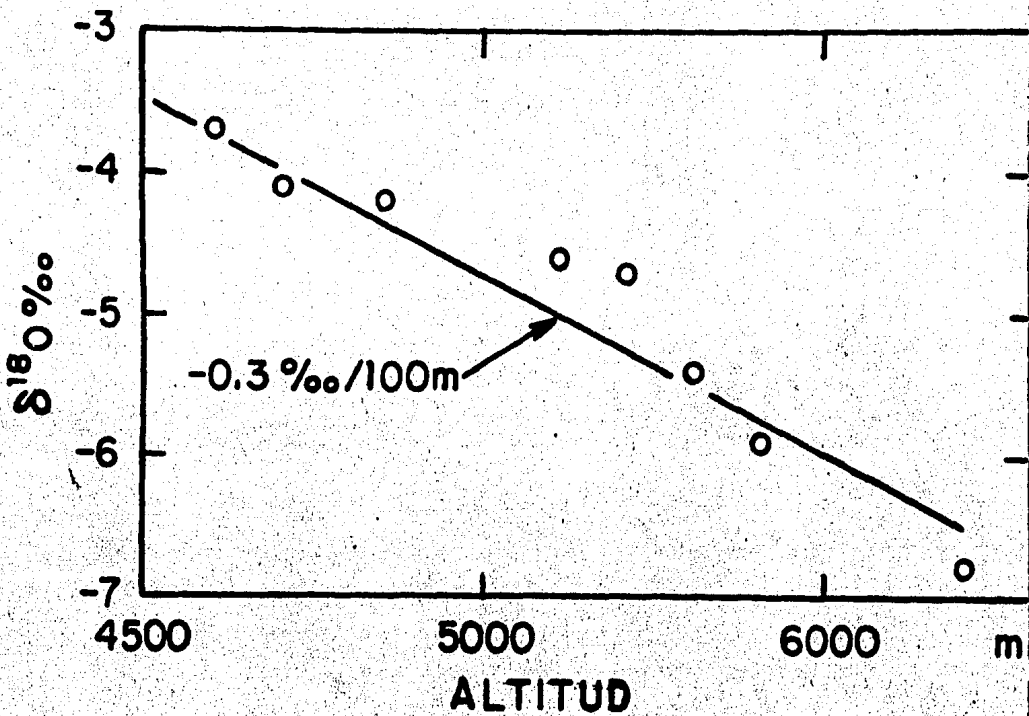
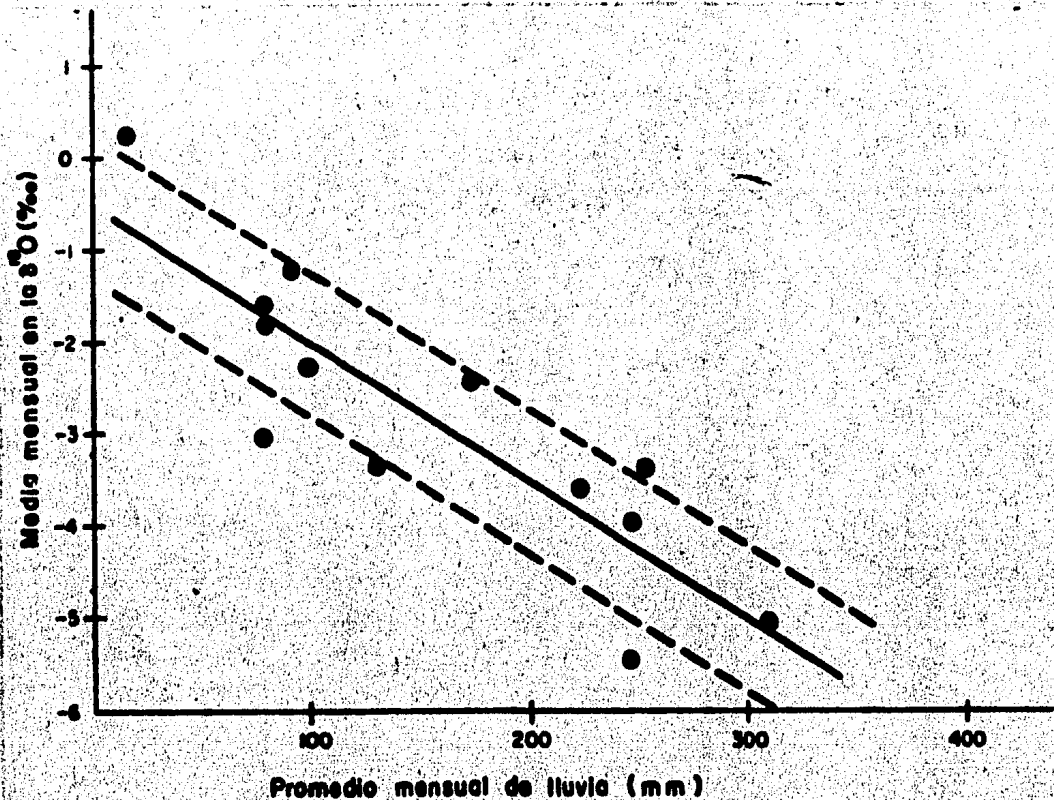


FIG. III-4. Efecto de altitud en la composición isotópica de la precipitación⁽³⁰⁾

Ade más, es importante hacer notar que estas relaciones mostradas pueden verse seriamente afectadas por los climas locales o la topografía del terreno. Un análisis de regresión lineal múltiple entre la composición isotópica media en la precipitación de las estaciones en la red mundial del Organismo Internacional de Energía Atómica - Organización Meteorológica Mundial (IAEA-WMO), y sus correspondientes latitudes, cantidad de precipitación de lluvia y temperaturas, mostró^(7.26) que las variaciones isotópicas pueden ser descritas principalmente a través de variaciones en la temperatura (el coeficiente parcial de correlación 0.815) y los otros parámetros no aumentan

significativamente dicha correlación.



Relación entre $\delta^{18}\text{O}$ medio mensual de la precipitación y el promedio mensual de lluvia para estaciones isotérmicas en la zona ecuatorial.

FIG. III-5 Con un 76% de variación de los valores medios (30).

III.2) Curva Meteorológica.

La relación entre la variación del contenido en ^{18}O y D en la precipitación es de interés general para el estudio de la evolución de la

composición en isótopos estables durante el ciclo hidrológico, para diferentes procesos como son condensación y evaporación y para aplicaciones prácticas en hidrología de estos isótopos.

Con base en el interés de dichos isótopos, el IAEA-WMO, establecieron una red de estaciones en todo el mundo para determinar el contenido de ^{18}O y D en el agua de lluvia. Las cuales se encuentran clasificadas como: "estaciones isleñas", "estaciones costeras" y "estaciones continentales", esta clasificación es arbitraria y está hecha en base a su localización geográfica. (7,30)

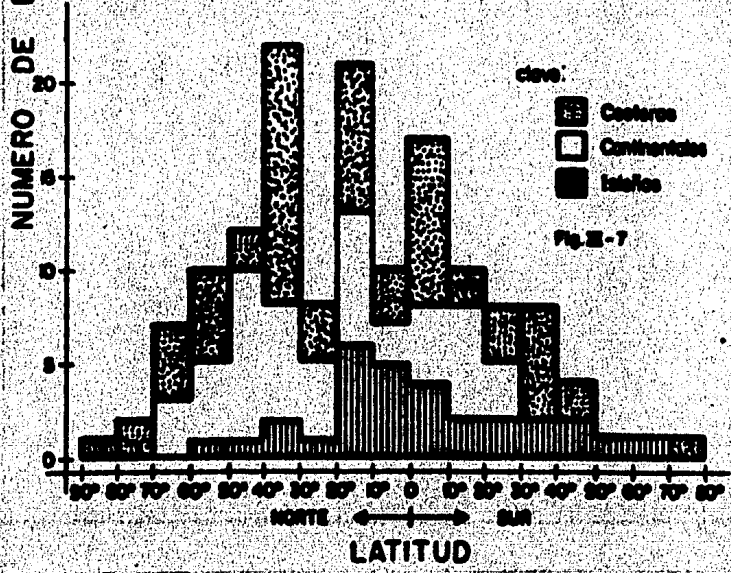
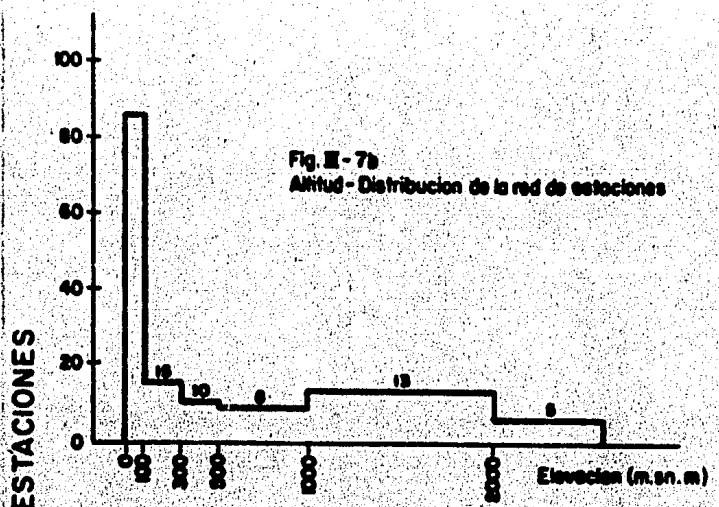
La distribución de las estaciones con respecto a su localización se muestra en la Tabla # III-1a. y fig. III-7,

TABLA III-1a.

	N° de estaciones en Hemisferio Norte	N° de estaciones en Hemisferio Sur	TOTAL
Estaciones Isleñas	16	14	30
Estaciones Costeras	42	24	66
Estaciones Continetales	35	13	48
TOTAL	93	51	144

De las estaciones isleñas, la mayoría se encuentra entre (20°N-20°S), donde la temperatura media mensual para las estaciones se encuentra entre 23°C - 28°C, y el promedio mensual de lluvia es entre 100 - 300mm. La mayoría de las estaciones costeras se localizan entre 40°N - 10°S y las

estaciones continentales se encuentran más bien distribuidas entre 70°N - 30°S. La variación de la temperatura y lluvia promedio es muy grande. La distribución de las estaciones con respecto a la altitud se muestra en la figura III-7b. La mayoría de las estaciones se localiza entre 0-100 metros sobre el nivel del mar y un 20% se localizan arriba de 500m.



Establecidas las estaciones, el análisis para determinar la $\delta^{18}\text{O}$ y δD en dicha agua fué durante un periodo grande de tiempo, aprox. de 40 meses. Hechos los análisis encontraron una relación entre la $\delta^{18}\text{O}$ y D para la precipitación la cual se muestra en la figura III-7c, cuya relación es del siguiente tipo:

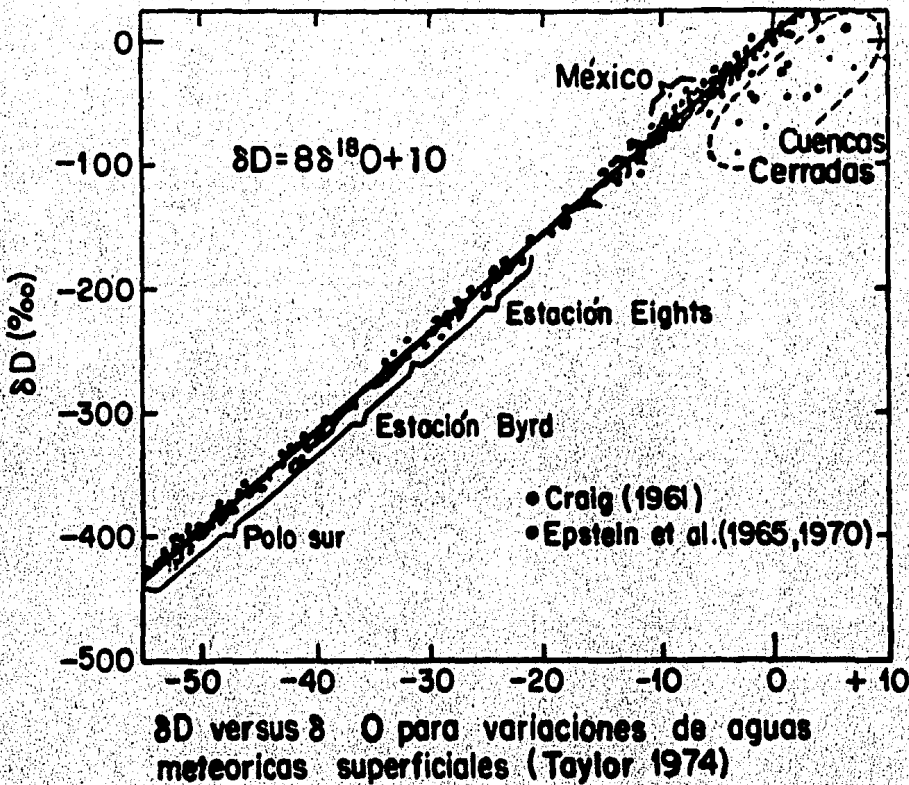


FIG. III-7c

$$\delta D = (8.13 \pm 0.07) \delta^{18}O + (9.22 \pm 0.64)$$

con $r = 0.997$ y $\sigma = \pm 3.43$)

donde "r" es el coeficiente de correlación

La cual es similar a la propuesta por Graig⁽²⁹⁾ como:

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

Ahora, no siempre la relación $\delta^{18}O - \delta D$ para la precipitación en una región dada sigue la ecuación antes mencionada, ya que el agua de esta región se puede ver afectada por procesos de evaporación y su situación geográfica; tal es el caso cuando algún agua se encuentra a procesos de fuerte evaporación, la pendiente de la relación $\delta^{18}O - \delta D$ es menor de 8, como se observa en la relación general, por lo tanto el valor de la pendiente es un parametro básico para detectar efectos de evaporación.

III.3) Características Isotópicas del Agua Subterránea y Superficial

III.3.1) Agua Subterránea

De acuerdo a las características isotópicas del agua meteórica vistas anteriormente, el contenido isotópico promedio en el agua de lluvia de una región varía en función de sus características geográficas, esto es, altitud, latitud, distancia a la costa, temperatura media anual, etc. En principio, es posible determinar el origen geográfico de las aguas subterráneas de alguna región bajo estudio⁽⁷⁾, si se supone que el contenido isotópico no varía en el agua de lluvia infiltrada, ni de la que sufre escurriencia subterránea.

De una forma ideal y para una correcta interpretación de los datos de isótopos estables en aguas subterráneas, se puede proceder de acuerdo con los siguientes lineamientos:

Se construye un mapa regional con las concentraciones isotópicas del agua de lluvia que puede infiltrarse, mostrando el contenido isotópico promedio por cantidad de lluvia en cada lugar. En los casos u ocasiones en los cuales las diferentes lluvias en la región su contribución a la recarga no sea igual se emplea un procedimiento diferente de promedio por la cantidad, seleccionado de acuerdo a la influencia de la estación, intensidad de lluvia, etc.

Posteriormente la composición isotópica determinada en los diferentes acuíferos de la región, se compara con el mapa de contenido isotópico de la precipitación, previamente elaborado. Si el contenido isotópico entre la precipitación y el agua subterránea es igual, esto se puede considerar como una fuerte evidencia de una recarga local directa hacia el acuífero; de lo contrario estos resultados incongruentes pueden deberse a varios de los siguientes mecanismos:

a) Desplazamiento geográfico de las masas de agua por escorrentía subterránea o superficial, produciendo variaciones espaciales en el contenido isotópico. ^(7,26)

b) Recarga de embalses de agua superficial parcialmente evaporada (presas, ríos etc.), ya que a medida que estas aguas se evaporan se enriquecen isotópicamente y altera la δ_D y la $\delta^{18}O$ para estas aguas ⁽⁷⁾.

c) Variaciones en el tiempo de la composición isotópica de la precipitación. Esto ocurre cuando la recarga aconteció en periodos pa-

sados con diferente clima y por lo tanto con un contenido isotópico en la precipitación diferente al actual. (7,26)

d) Mezclado con cuerpos de agua de origen no meteórico, como pueden ser salmueras, agua de mar o aguas juveniles.

e) Fraccionamiento isotópico debido a movimiento diferencial del agua a través del terreno, como sucede en los procesos de ultra filtración⁽⁷⁾ a través de membranas de arcilla, en los cuales 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.

f) Interacciones con las formaciones geológicas las cuales conducen a intercambio o fraccionamiento isotópico entre los átomos que forman el agua y las especies químicas que forman el terreno^(5,6,7,8).

Un ejemplo de la interacción agua-roca lo constituyen las aguas termales, como se observa en la figura III.8; la interacción agua-roca (intercambio geotérmico con temperatura mayor a 100°C) provoca un enriquecimiento de 0-18 en el agua, aumentando el valor $\delta^{18}\text{O}$ en el agua y manteniendo la δ_{D} constante.

Es importante mencionar que para una adecuada interpretación de los resultados es necesario el mapa del contenido isotópico en el agua meteórica para la región bajo estudio, ya que pueden existir incertidumbres debidas a que, en principio, se desconoce el intervalo de la composición isotópica característica del agua que se infiltra, en un lugar determinado, ocasionado por las variaciones del contenido isotópico en las aguas meteóricas. Las lluvias individuales muestran una amplia dispersión en su contenido isotópico^(7,29,30), siendo los valores más divergentes aquellos de poca preci-

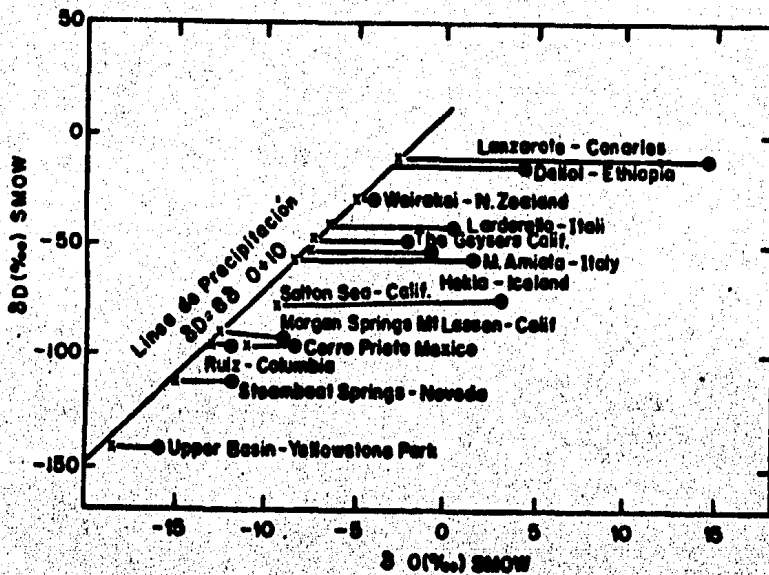


Fig. III-8 composición isotópica del agua y su vapor de algunos de los mayores sistemas geotermiales⁽⁷⁾

pitación, que se encuentran comunmente enriquecidas en el isótopo más pesado. Ahora, dada la gran facilidad con que el agua de estas lloviznas son interceptadas por plantas o evaporadas del suelo, se puede suponer que deben tener poco peso en la composición media mensual, siendo común que se excluya a dichas lloviznas. Con esto se obtiene una dispersión de los datos, notablemente menor y con un valor medio desplazado sensiblemente a contenidos isotópicos menores (7,29). Es conveniente notar que en lluvias fuertes se encuentran grandes diferencias⁽⁷⁾ en el contenido isotópico debido a las condiciones geofísicas singulares que las originan, por tal motivo el restringir demasiado el promedio, puede resultar contraproducente. Ahora esta dispersión en los datos se reduce considerablemente al tomar promedios anuales (7,29,30).

III.3.2) Agua Superficial

La variación del contenido isotópico promedio del agua superficial es mayor que para el agua subterránea ^(7,28), esto se debe a que esta se encuentra influenciada por una mayor cantidad de factores a los cuales no se encuentra expuesta el agua subterránea. Para pequeñas cuencas, la variación isotópica se encuentra afectada básicamente por las condiciones climáticas que prevalecen en esa zona geográfica, no así para grandes extensiones de agua ^(7,27).

Para tener una idea del contenido isotópico de las aguas superficiales de una determinada región, es necesario conocer los principales factores a los cuales se encuentra expuesta, siendo estos: tiempo de residencia, variación estacional, evaporación, mezcla con otra agua superficial, precipitación, etc.

Para los ríos, el tiempo de residencia del agua es muy corto ⁽²⁴⁾ (ver tabla III-1), lo que ocasiona que varíe constantemente su composición isotópica. En pequeños ríos, las variaciones en "O-18" y "D" se ven fuertemente afectadas por la variación estacional de la región, como se observa en la figura III-9. En primavera, cuando hay poca lluvia y fuerte evaporación se observa un aumento en la $\delta^{18}\text{O}$ del agua del río, en época de lluvias y poca evaporación, se observa una disminución en la $\delta^{18}\text{O}$.

Para regiones donde la variación estacional es muy pequeña, el cambio en la concentración de O-18 es poca, como es el caso de los médanos alpinos y nórdicos, donde en época de invierno la $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras colectadas es de -11.4‰, comparado con el valor medio de -12.21‰ para

las muestras de verano (7,30).

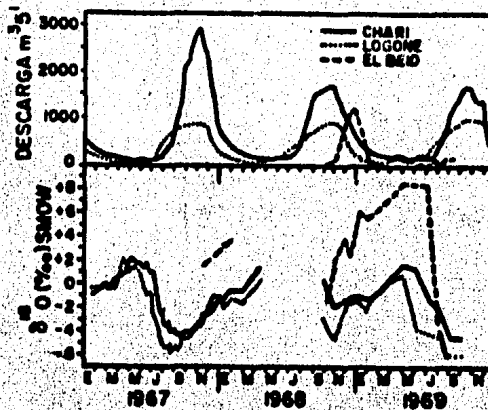


Fig. III-9. Se observe la variación $\delta^{18}\text{O}$ y la descarga de agua para los ríos CHARI, LOGONE Y EL BEID (7)

Otro factor que también afecta la composición isotópica del río es la recarga de agua a partir de acuíferos, los cuales pueden provenir de otra región geográfica diferente a esta.

También, algunos grandes ríos de regiones alpinas y nórdicas, muestran variación estacional en su composición isotópica (7,30), como se observa en la figura III-10, donde en los meses de verano se tiene una disminución en el contenido de $\text{O}-18$, reflejando la $\delta^{18}\text{O}$ de la nieve que en esta época del año se funde.

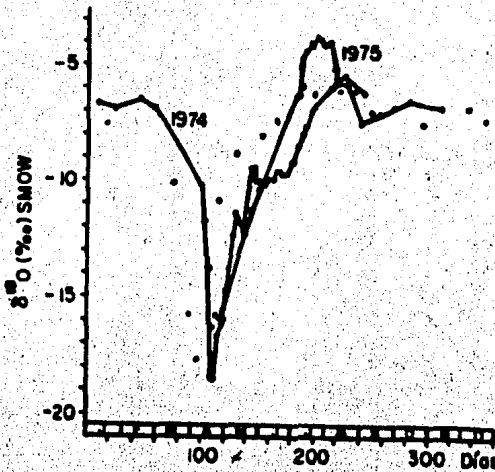


Fig. III-10. Variación en el contenido de O-18 en el Río Rojo (Manitoba, Canada) ocasionado por la fusión de la nieve (7)

Dos ríos cuyo caudal y longitud es muy grande, muestran poco cambio en la concentración de O-18 con la variación estacional. En este tipo de ríos y en la mayor parte de su caudal, su agua se mezcla con la de sus afluentes y en ocasiones llegan a formar lagos en forma natural o artificial (represas) lo cual modifica, también, su contenido isotópico vía evaporación (7,30).

La variación isotópica presentada por los lagos, básicamente, se encuentra influida por (7,30); la zona geográfica donde se localiza, la relación entrada y salida de agua y su régimen de evaporación y precipitación. Para lagos y otros cuerpos de agua superficial que en su mayor parte pierden agua por evaporación, se caracterizan por un enriquecimiento de las especies isotópicas pesadas. El enriquecimiento en "D" y "O-18" es diferente al presentado por la línea de agua meteórica (7,30).

	(1) Área (km ² x 10 ⁶)	(2) Volumen (km ³ x 10 ⁶)	(3) Altura equivalente (m)	(4) % del agua total	(5) Tiempo de resistencia medio
Océanos	342 000	1 350 000	2700	97,6	3000 años
Tierras emergidas					
Ríos (volumen instantáneo)	—	1,7	0,001	0,0001	15-20 días
Lagos de agua dulce	825	125	0,25	0,009	10 años
Lagos 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 a años
Casquete de hielo y glaciares	17 000	26 000	50	1,9	miles de años
Agua subterránea	131 000	7000	14	0,5	décenas a 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	1 384 000	2750	100	—

TABLA.III-1.- Distribución Mundial del Agua ⁽²⁴⁾.

El conocer la composición isotópica de los lagos es de utilidad en el trazado de mapas para estimar la contribución de este a la recarga de agua subterránea. Esta es una importante aplicación práctica de las propiedades isotópicas, del agua superficial ^(7,28).

En combinación con otros parámetros geoquímicos, como son la temperatura, salinidad y elementos traza, un estudio de los isótopos estables de los lagos informa: la homogeneidad o estado de mezcla del agua del lago, casos de flujo directo del agua de un río sin que se mezcle con la del lago, y la ocurrencia del estancamiento de agua. Puede también usarse para identificarse la localización de puntos de afluencia; en algunos casos un estudio de la homogeneidad de la composición isotópica, podrá ser un prerequisite para más aplicaciones cuantitativas en estudios de balance de aguas ^(7,28).

La aplicación de los isótopos ambientales, para lagos que se pueden considerar uniformes en su composición isotópica, donde la mezcla interna de estos es relativamente rápida con respecto al tiempo de residencia del agua en el lago (ver tabla III-1), se aplica la siguiente ecuación en el balance del agua (7,28).

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta t} = \sum_i F_{en,i} - F_s - E + \rho$$

y conocida la composición isotópica se tiene:

$$\frac{\Delta(\delta_1 V_1)}{\Delta t} = \sum_i (\delta_{en} F_{an})_i - \delta_e F_s - \delta_c E + \delta_\rho \rho$$

donde V_1 es el volumen del lago, F es el flujo (entrada y salida) de las corrientes de agua, P es la precipitación directa en el lago y E la evaporación. El valor δ es el promedio sobre el periodo de observación (Δt) y sobre el área total del lago.

CAPITULO IV

IV. 1) Espectrómetro de Masas en el Análisis Isotópico.

La historia de la medición de isótopos se inicio con Thomson^(1,2) con los experimentos de campos cruzados, posteriormente Dempster⁽³¹⁾ logró medir por primera vez la abundancia relativa de isótopos del potasio.

Tiempo después se empezaron a detectar pequeñas diferencias en la abundancia natural de los isótopos del carbono⁽³²⁾, oxígeno⁽³²⁾ y del hidrógeno⁽³²⁾. Posteriormente A. O. Nier⁽³⁶⁾ desarrolló el primer espectrómetro de masas con sector magnético en el analizador para análisis rutinario de isótopos. Nier⁽⁹⁾ con este espectrómetro hizo estudios que fueron decisivos para varias ciencias aplicadas que utilizan en sus estudios isótopos estables de elementos ligeros como H₂, O₂, N₂, C y S.

Al principio estos espectrómetros de masas (e. m.) eran muy rudimentarios, pero con el transcurso del tiempo se fueron perfeccionando y aumentando su sensibilidad. En la actualidad estos aparatos tienen un grado de automatización muy alto; como es el caso del Finnigan Mat. 250, ver figura IV-1, equipo con que cuenta el laboratorio de isótopos ligeros del IFUNAM.

Los e. m. tienen variadas aplicaciones^(6,7,8), los químicos orgánicos los utilizan como herramienta para determinar pesos moleculares de compuestos orgánicos, así como sus posibles estructuras. Otro tipo de aplicación es; la datación de rocas⁽⁶⁾, determinación de edades geológicas, en hidrología isotópica, etc.

A continuación se describen las partes principales de que consta un E.M. para análisis isotópico; el aparato que se describe se muestra en la

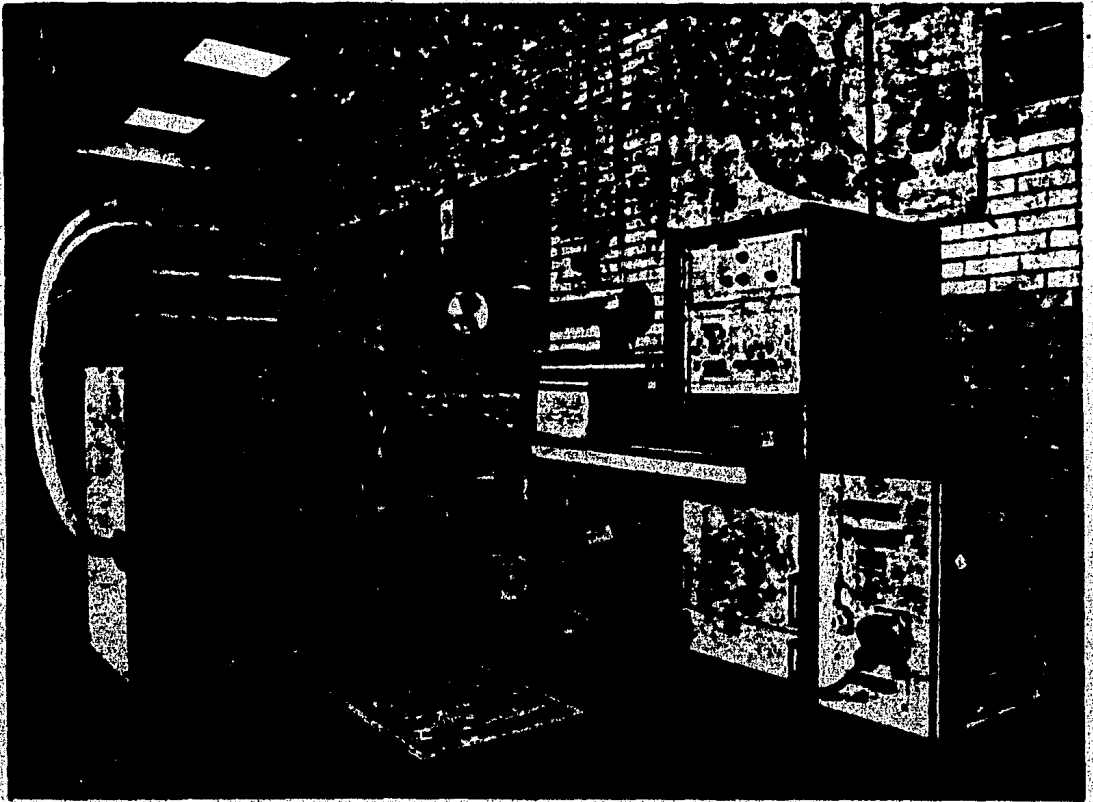


FIG. IV-1. Espectrómetro de Masas Finnigan Mat. 250.

figura IV-1, estas partes son:

- a) sistema de vacío, b) sistema de introducción de muestras,
- c) cámara de ionización, d) analizador magnético, e) y un sistema de detección de iones.

a) Sistema de Vacío

Para poder realizar con precisión las medidas de intensidad de los haces de iones y garantizar que éstos sean proporcionales al número de moléculas que existen en la muestra por analizar, es esencial producir un alto y ultra-alto vacíos 1×10^{-3} y 1×10^{-8} torr en el sistema de introducción de muestras y en el tubo de vuelo respectivamente.

Para evacuar el sistema de introducción se utiliza una bomba mecánica con velocidad de bombeo de $4 \text{ m}^3/\text{h}$, la cual proporciona el vacío requerido. Para evacuar y mantener el vacío en el tubo de vuelo se utiliza una bomba mecánica acoplada a una bomba turbomolecular de 110l/s.

En condiciones de operación, el sistema de entrada tiene una presión de aproximadamente 150 torr. y para el tubo de vuelo la presión requerida es de aproximadamente 2×10^{-7} torr.

El objeto que el espectrómetro opere a esa presión es la de reducir al máximo las posibles perturbaciones que afectan la medida del haz de iones, entre las que se pueden contar:

- Colisiones del haz con moléculas de gas cuando estas cruzan de la región de ionización a la región del colector.
- Eliminar moléculas de gas residual.
- Evitar variaciones de la presión en la región de ionización mediante un bombeo uniforme.

Para lograr el ultra-alto vacío se requiere que el material de construcción tenga una presión de vapor baja, no debe liberar cantidades excesivas de gases ocultos, debe ser lo suficientemente cerrado para evitar el paso del gas entre el interior y el exterior.

Todas las uniones de los tubos que forman el sistema de vacío son de oro de 24K. El vacío dentro del tubo del espectrómetro se mide con un medidor de iones.

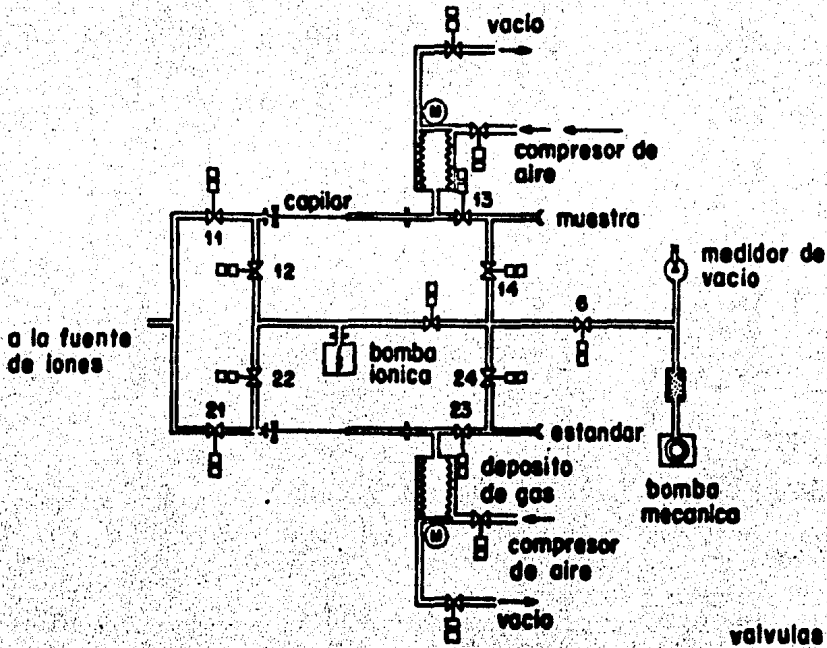
b) Sistema de Introducción de Muestras

La variación relativa en la composición isotópica de una muestra con respecto a otra muestra utilizada como estándar, se puede medir con alta precisión en un espectrómetro de masas que utiliza un sistema de doble entrada, el cual se describe a continuación:

El sistema de doble entrada, fig. IV-2, es diseñado para que no ocurra fraccionamiento isotópico de las muestras por analizar, durante su operación ⁽²⁰⁾. Este sistema tiene dos depósitos de gas, uno para la muestra y otro para el estándar; estos depósitos están conectados independientemente con la fuente de iones a través de un sistema de válvulas. Entre el sistema de entrada y la fuente de iones el flujo del gas es a través de dos tubos capilares, los cuales normalmente son de acero inoxidable y de un diámetro interno de aproximadamente 0.1mm. con una longitud de 50cm. cada tubo tiene un estrechamiento al final, esto evita que entre gas en exceso al E.M.

El sistema de válvulas que utiliza este E.M. es neumático con sello de oro, este sistema permite conectar un flujo de gas hacia la fuente de iones y otro a la bomba de desecho, además, evitan la contaminación de un gas con otro; esto unido a la eficiencia del sistema de vacío se elimina el efecto de memoria entre lecturas sucesivas.

Con el sistema de introducción descrito, el flujo de gas a la fuente de iones se ajusta automáticamente para el valor de señal requerido y se mantiene constante durante el tiempo de operación.



SISTEMA DE ENTRADA AL E.M. FINNIGAN MAT 250

FIG. IV-2

c) Fuente de Iones

El gas al cual se quiere determinar la relación isotópica se admite a la fuente de iones del E.M., vía tubos capilares, donde este se transforma en iones positivos por impacto electrónico, los electrones son emitidos por un filamento de tungsteno.

La reacción de ionización es la siguiente:

Ejem:



El haz de electrones emitido por el filamento es normal a la tra vectoria del gas, y su recorrido es de forma helicoidal. Esto se logra con la aplicación de un campo magnético exteno, el objeto de este campo es aumen tar la eficiencia de ionización de los electrones. La energía de ionización de los electrones, que es determinada por la diferencia de potencial entre el cátodo y la cámara de ionización, es de 100eV. la emisión se mantiene cons tante por un regulador de emisión BLE⁽²¹⁾.

Una vez que se forman los iones positivos, son extraídos de la cámara de ionización por unas placas extractoras de iones, inmediatamente es te haz es enfocado y colimado por un sistema de lentes. La figura IV-3 mues tra esquemáticamente el sistema de placas y lentes y los potenciales aplica- dos a cada uno. Los aparatos que utilizan este tipo de arreglo en su fuente y aceleración de iones se les conoce con el nombre de E.M. Tipo Dempster⁽³⁷⁾.

Así los iones formados adquieren, a la salida del sistema de pla cas, una energía cinética igual a

$$eV = \frac{mv^2}{2} \quad \text{IV-1}$$

Donde "m" es la masa del ion, "v" es la velocidad después de la aceleración, "V" es el voltaje de aceleración, "e" es la carga eléctrica del ion. En todos los casos de interés nuestro "e" igual a la carga del elec- trón.

d) Analizador Magnético

Todos los iones extraídos tienen la misma carga y son acelerados con la misma energía. Posteriormente los iones entran al analizador magnéti-

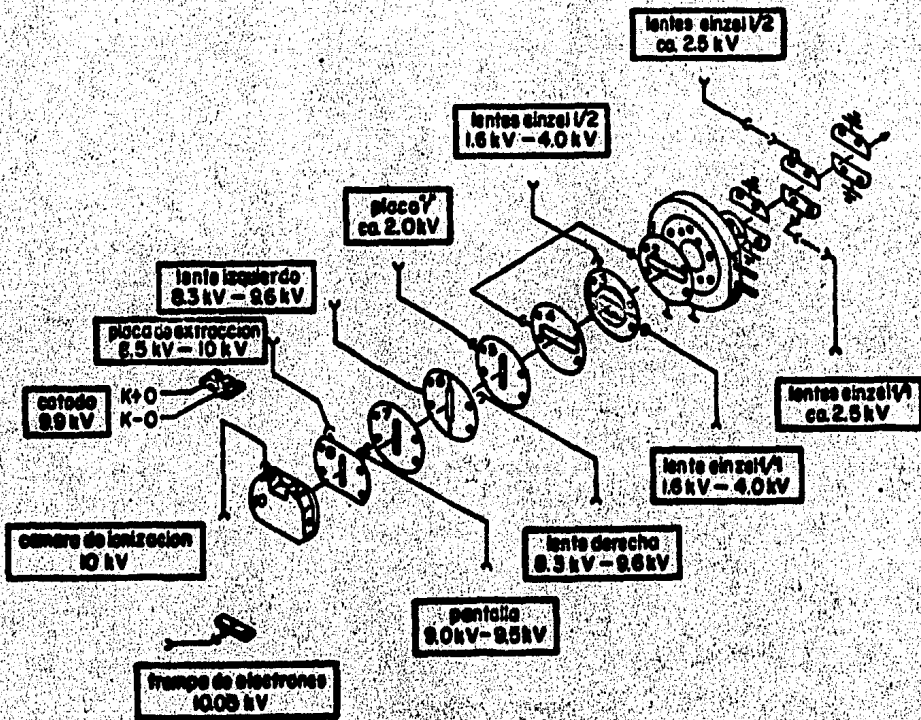
co de inducción "B", los iones experimentan una fuerza evB , que es normal a la dirección de la inducción y a la dirección de movimiento. El resultado es una órbita circular tal que la fuerza centrífuga es igual a la fuerza de deflección. Y si los iones describen una trayectoria circular de radio "r" tenemos que

$$evB = \frac{mv^2}{r}$$

IV-2

6

$$r = \frac{mv}{eB}$$



FUENTE DE IONES

POTENCIALES MEDIDOS RESPECTO A TIERRA GENERAL

FIGURA IV-3

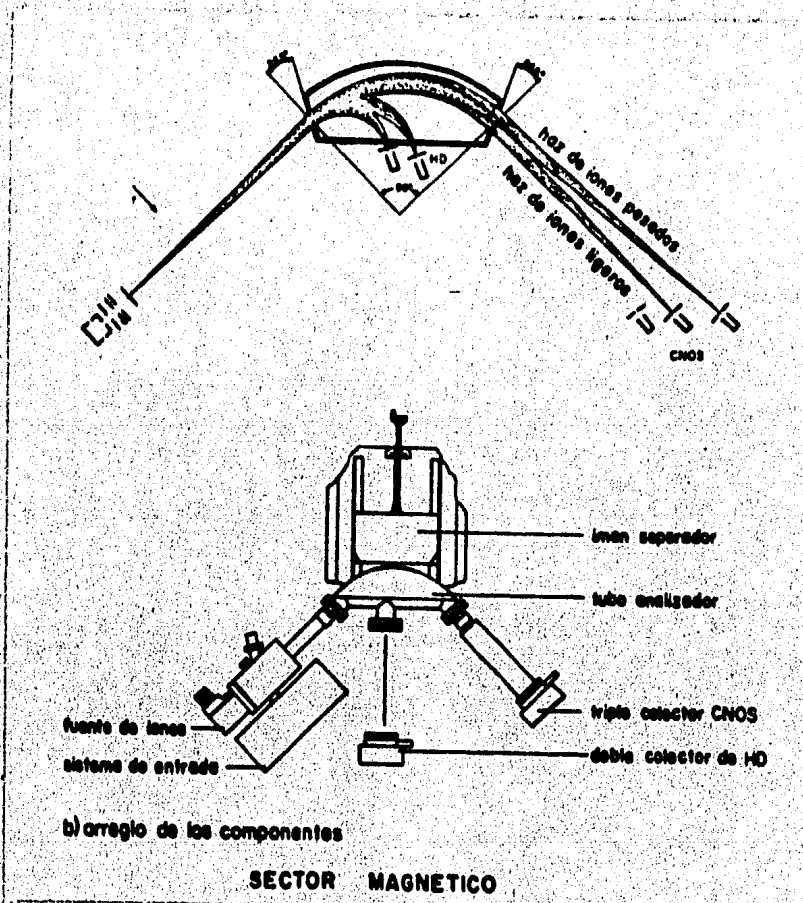


FIGURA IV-4

Eliminando v de las ecuaciones IV-1 y IV-2 se tiene

$$r = \left(\frac{2mV}{eB^2} \right)^{1/2}$$

De lo anterior es claro que los iones en el espectrómetro de masa tipo Demster son deflectados de acuerdo a su relación m/e . Así, los iones con diferente relación m/e salen del campo magnético con diferente trayectoria, por lo tanto su detección en los colectores es de forma separada. En la figura IV-4 se observa un analizador magnético tipo Nier⁽³⁷⁾, el cual es de 90° . La entrada del haz de iones a este sector no es normal como en los espectrómetros convencionales^(22,19), sino que forma un ángulo de 26.5° lo cual le confiere un poder de separación mayor y una mejor definición de dicho haz.

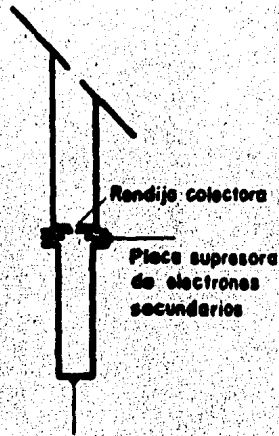
c) Sistema de Detección de Iones.

Los espectrómetros de masas diseñados para medidas de alta precisión para relaciones isotópicas son equipados hasta con 3 colectores de iones^(18,21). Este tipo de diseño ha sido realizado de unos años a la fecha, ya que los diseños anteriores eran de 2 colectores^(7,19).

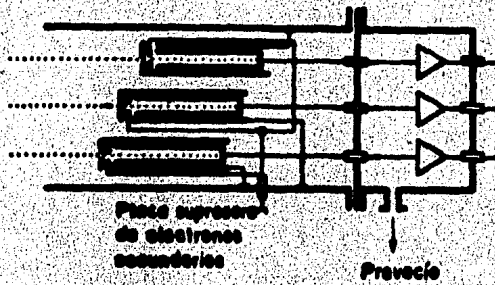
Una vez que el haz de iones es analizado y separado en función a su relación m/e , estos llegan al sistema de colectores donde son detectados, figura IV-5.

Al chocar los iones con las placas colectoras se producen electrones secundarios; debido a la producción de estos electrones, a la entrada de los colectores se colocan unas placas con un potencial negativo de unos cuantos volts, y se les llama supresores de electrones. Su función es evitar la salida de electrones del colector de iones, ya que dicho escape produce un aumento en la señal. También, se colocan otras placas en la parte más externa de los colectores, ya que algunos iones chocan con el tubo de vuelo produciendo, también, electrones, los cuales pueden entrar a los detectores y su-

primir parte de la señal producida por los iones, por lo tanto, su función es la de evitar la entrada de electrones.



FORMA DEL COLECTOR



ESQUEMA DE UN COLECTOR TRIPLE DE IONES

FIGURA IV-5

Debido al poder de separación del sistema analizador, la distancia entre cada colector es bastante grande ⁽²¹⁾ (por ejemplo 10mm. entre las masas $\langle 44 \rangle$ y $\langle 45 \rangle$ del CO_2). Esto hace posible que el diseño de los colectores de iones sea profundo evitando con ésto pérdida de señal, además, las placas supresoras de electrones aumentan su eficiencia.

Al chocar los iones con las placas colectoras se produce una señal la cual pasa a unos amplificadores y de ahí a un convertidor de señales, donde se convierte de voltaje en pulsos eléctricos. Estos pulsos son contados durante un tiempo de integración preseleccionado. Al final de cada intervalo la calculadora almacena los datos y después de un determinado número de lecturas, tanto para la muestra como para el patrón, la calculadora efectúa una serie de operaciones y nos proporciona el valor δ de máquina. En la fig. IV-6 se muestra un diagrama de este procedimiento.

El proceso anterior se repite para cada muestra que se desea analizar. Obtenidos los datos hay que realizar algunas correcciones de tipo instrumental y de abundancia isotópicas.

Al valor delta (δ m. de máquina) que se obtiene directamente del espectrómetro se le tiene que efectuar una serie de correcciones como son: pequeñas fugas por el cambio de válvulas, efecto de gas residual y contribución por cola ^(7,22), los cuales se describen a continuación.

Para las válvulas que intercambian muestra y patrón pueden tener una pequeña fuga, lo que significa que cuando está cerrada en dirección de la fuente de iones una pequeña porción del gas puede cruzar la válvula en dirección de la fuente de iones, en lugar de fluir directamente hacia la bomba de deshecho. La corrección que se debe aplicar es ^(7,22),

$$\delta = \frac{\delta'}{(1-x-y)}$$

donde δ' es la δ_m de máquina, δ es el valor correcto, "x" es la fracción de muestra que contribuye al patrón, "y" es la fracción de patrón que contribuye a la muestra.

El efecto por gas residual se debe a que el tubo de vuelo no se tiene un vacío perfecto por lo que este gas puede contribuir a una ligera desviación⁽³⁴⁾ en el valor de la δ .

La contribución por colas se debe a que algunos espectrómetros no presentan una buena resolución y como el haz de masa 44 es aproximadamente cien veces más intenso que los haces de masa 45 y 46, es posible que una pequeña parte del haz intenso contribuya ligeramente a las especies minoritarias, causando que el valor de δ medido sea más pequeño. Para corregir la delta se utiliza la siguiente ecuación⁽²²⁾.

$$\delta = \frac{\delta'}{1-x_t}$$

donde la δ' es el valor sin corrección y x_t la contribución calculada sobre el patrón.

Para el caso del espectrómetro de la figura IV-1, no es necesario efectuar corrección por cola ni por fugas en el cambio de válvulas, esto se debe al tipo de diseño. La corrección por gas residual se hace automáticamente antes de que inicie su operación⁽²¹⁾.

A los valores de δ^{45} y δ^{46} por los efectos antes mencionados, también, se les debe hacer corrección por abundancia isotópicas naturales

para obtener finalmente $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$, ya que la molécula de CO_2 está constituida por las siguientes especies isotópicas

masa	44	^{12}C	^{16}O	^{16}O						
masa	45	^{13}C	^{16}O	^{16}O ,	^{12}C	^{17}O	^{16}O			
masa	46	^{12}C	^{16}O	^{18}O ,	^{13}C	^{17}O	^{16}O ,	^{12}C	^{17}O	^{17}O

Como se observa existe contribución a la masa $\langle 45 \rangle$ y la masa $\langle 46 \rangle$ que determinan las $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ respectivamente. Esta contribución es proporcional a la abundancia natural de cada uno de los isótopos, en la tabla IV-1 se observa la relación de estas abundancias (22).

TABLA IV-1

RELACION DE ABUNDANCIA MOLECULAR O ISOTOPICA

		Abundancia Natural
R_{13}	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en cualquier compuesto	≈ 0.011
R_{17}	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ en cualquier compuesto	≈ 0.00038
R_{18}	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en cualquier compuesto	≈ 0.0021
R_{45}	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$	0.011
R_{45}	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$	0.00076
R_{46}	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$	0.0042
R_{46}	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$	$8.4 \cdot 10^{-6}$
R_{46}	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $\langle 45 \rangle / \langle 44 \rangle$	$1.4 \cdot 10^{-7}$

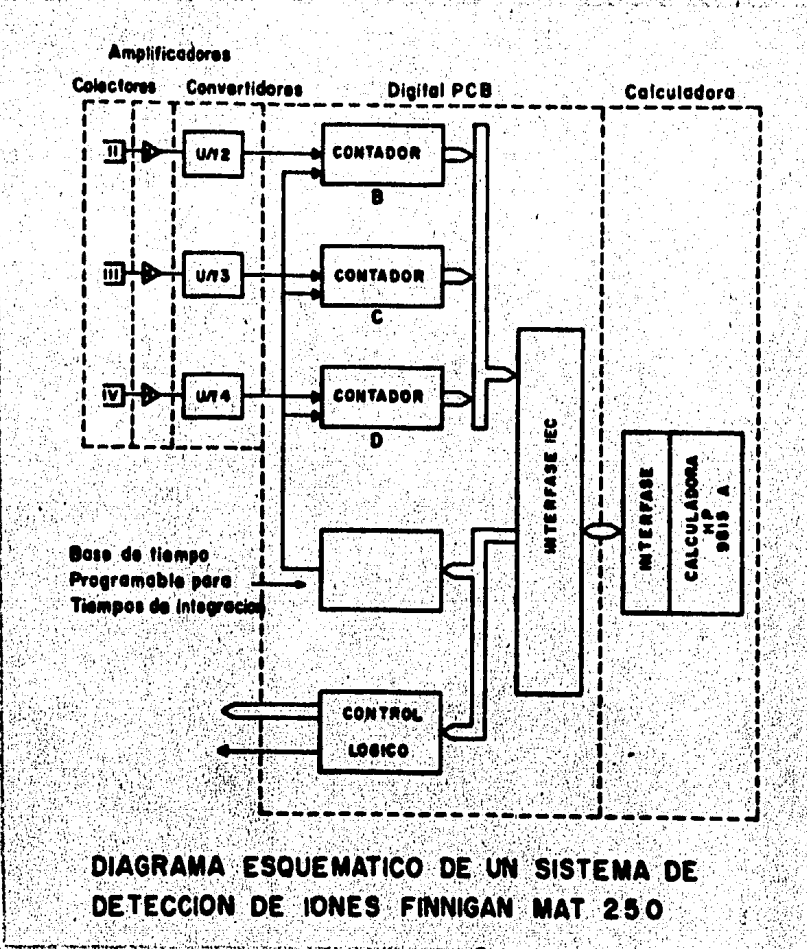


FIGURA IV-6

Las relaciones anteriores son aproximadas, además la medida de va riación para 0-17 es muy difícil (7,22), ya que se encuentra enmascarada por la variación de C-13.

Las correcciones específicas para análisis isotópico de CO_2 ; utilizando un espectrómetro de triple colector de iones, es la siguiente (7,22): para análisis de C-13

$$\delta_{13}^{\text{C}} = \left(1 + \frac{2R_{17}}{R_{13}} \right) \delta_{45} - \left(\frac{R_{17}}{R_{13}} \right) \delta_{46}$$

y para la corrección de O-18

$$\delta_{18}^{\text{O}} = \left(1 + \frac{R_{13}R_{17}}{2R_{18} + R_{13}R_{17}} \right) \delta_{46} - \left(\frac{2R_{13}R_{17}}{2R_{18} + R_{13}R_{17}} \right) \delta_{13}^{\text{C}}$$

simplificando las ecuaciones anteriores se obtiene finalmente

$$\delta_{13}^{\text{C}} = 1.0676645 - 0.0338646$$

$$\delta_{18}^{\text{O}} = 1.001046 - 0.0021613 \delta_{13}^{\text{C}}$$

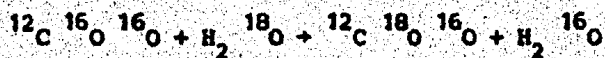
De lo anterior se concluye que, en nuestro caso, las únicas correcciones específicas para análisis isotópico de CO_2 son por abundancia natural de sus isótopos.

IV-2) Técnica de Preparación de las Muestras de Agua para análisis de Oxígeno-18.

El objetivo de esta técnica es obtener CO_2 enriquecido isotópicamente en O-18 por intercambio entre los O-16 del CO_2 con las O-18 del H_2O , para su posterior análisis en el espectrómetro de masas. Dicho análisis reflejará a través del factor de fraccionamiento (α) la composición isotópica

original del agua. Esta técnica se utiliza debido a la imposibilidad de obtener buenos resultados al introducir directamente las muestras de agua al espectrómetro. La técnica es la descrita por Epstein and Mayeda⁽³⁵⁾, ligeramente modificada.

El método de determinación del O-18 en muestras de agua se realizan midiendo⁽⁷⁾, en el E.M., la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del CO_2 que ha estado en equilibrio con ésta. El método consiste en equilibrar una alícuota de agua por analizar (en nuestro caso 2ml.) con una cantidad conocida de CO_2 (5.82×10^{-4} moles) con el fin de lograr el intercambio isotópico antes mencionado de acuerdo a la siguiente reacción^(7,23)



Este método consta, esencialmente, de tres partes:

- a) Introducción de las alícuotas de agua y el CO_2 a los frascos de reacción.
- b) Equilibrio de la reacción, de intercambio isotópico, a temperatura constante de 25°C
- c) Extracción del CO_2 , enriquecido en O-18 de los frascos de reacción.

a) Se toman, con una pipeta volumétrica, 2 ml. de agua por analizar y se colocan en un frasco reaccionador, se debe tener cuidado de no humedecer el cuello del frasco ya que esto impide un buen sellado ocasionando con ello fugas al hacer vacío a este frasco. El frasco se une a la línea de preparación de muestras, figura V-1, por medio de una válvula de paso.

Las muestras de agua se congelan con una mezcla frigorífica de hielo seco-Etanol durante 10 minutos, transcurrido este tiempo y sin descon-

gelar las muestras, se procede a evacuar los gases no condensables para lo cual se abre la válvula que comunica al sistema de vacío, además, la válvula "1" y "2" de cada columna. Al recuperarse el vacío a 1×10^{-3} torr o mayor se cierran estas y se procede a descongelar las muestras. Estas se congelan nuevamente durante 10min. transcurrido este tiempo se efectúa nuevamente el procedimiento anterior. Se introduce CO_2 a la línea y con el manómetro se mide la presión de 14.5cm. de Hg; el volumen de gas que se introduce a cada frasco lo limitan las llaves "1" y "2" de cada columna.

Para pasar el CO_2 de las columnas a los frascos de reacción "A", estos se sumergen en un recipiente que contiene aire o N_2 líquido y se abren las llaves correspondientes de cada columna.

b) Los frascos de reacción conteniendo a las muestras de agua y al CO_2 se quitan de la línea de preparación y se introducen a un baño de agua a temperatura constante de 25°C . El tiempo mínimo de la reacción es de 7 horas si las muestras se agitan constantemente, si estas permanecen en reposo el tiempo requerido es de 24 horas o más ⁽⁷⁾.

c) Finalizada la reacción, los frascos se colocan nuevamente en la línea de preparación y se congelan con la mezcla frigorífica durante 10 minutos. Congelada el agua de las muestras, se procede a extraer el CO_2 enriquecido isotópicamente de los frascos reaccionadores, para lo cual el dedo frío "B" de las columnas se introduce en nitrógeno líquido y, se efectúa la transferencia del gas.

Para transferir el CO_2 del dedo frío "B" al "C", los primeros se sacan del N_2 líquido y se introducen rápidamente en la mezcla frigorífica,

los dedos fríos superiores se introducen en N_2 líquido para atrapar el CO_2 , una vez que todo el gas se encuentra en los dedos "C", se cierran las válvulas intermedias de cada columna y estos dedos también se introducen en la mezcla frigorífica. Los pasos anteriores son necesarios para quitar la posible humedad que tenga el CO_2 , ya que si éste se encuentra húmedo, nuestras lecturas en el E.M. se verán alteradas.

Terminado el secado del gas, este se transfiere a los frascos con tenedores, para la primera columna, se abre la llave "1" y el primer frasco contenedor se introduce en N_2 líquido, el proceso anterior se repite para cada columna. Con esto, el gas CO_2 se encuentra listo para hacer la lectura correspondiente en el espectrómetro de masas.

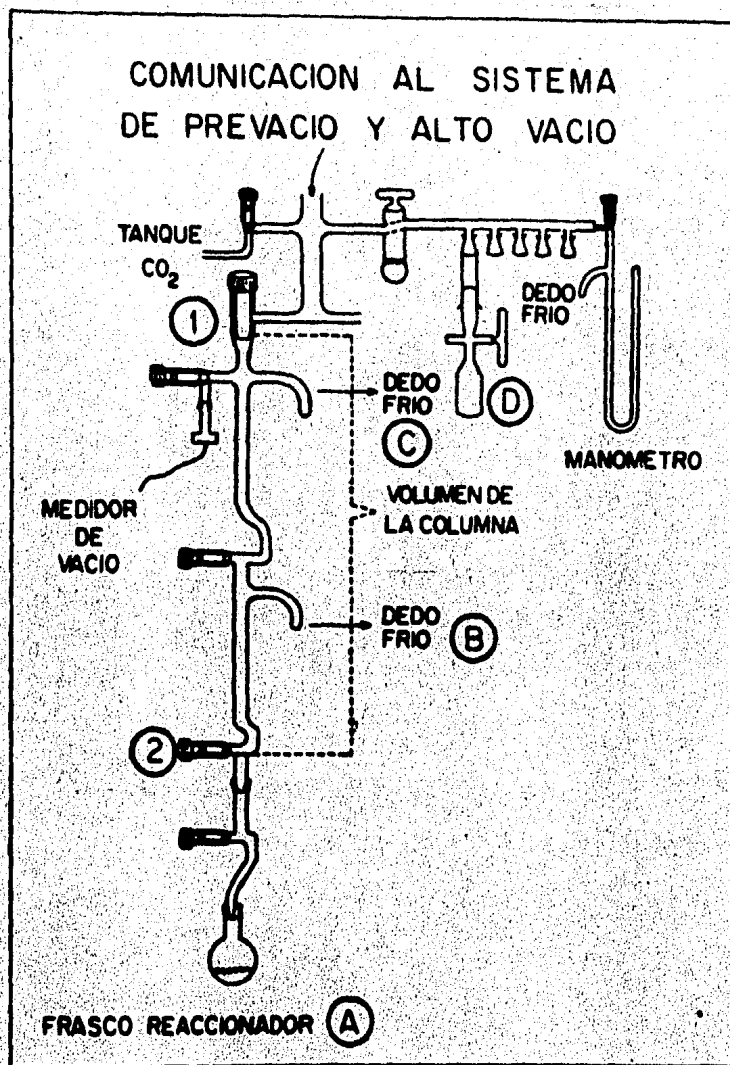
CAPITULO V

V.I) Diseño y Construcción de la línea vertical de preparación de las muestras de Agua para Análisis de Oxígeno-18.

Como se menciona al principio de este trabajo, el laboratorio de isótopos ligeros del Instituto de Física, de la UNAM contaba con una línea horizontal de preparación de las muestras de agua para análisis de O-18, que si bien proporcionaba buenos resultados su operación resultaba lenta y muy laborioso. La llegada del nuevo espectrómetro de masas Finnigan Mat. 250, con una gran capacidad para analizar muestras, por un lado, y con una gran cantidad de muestras por analizar, ocasionado por el proyecto "Determinación de la composición isotópica del agua de lluvia a nivel nacional" y otros proyectos. Hizo imperiosa la necesidad del diseño y construcción de una nueva línea de preparación de muestras, la cual una vez diseñada y construida reúne las siguientes características: su operación en comparación con la línea anterior, ver figura V-2 y V-3 es más simple. Con la línea antigua se preparaban un promedio de 15 muestras a la semana, con ésta se preparan entre 55 y 60 muestras semanales. Ocupa un menor espacio, es decir: las mismas columnas de la línea sirven como de introducción y extracción del CO_2 de los frascos reaccionadores, en comparación con la anterior que se encontraba dividida en dos secciones. Y lo más importante en esta o cualquier otra línea de preparación de muestras para análisis isotópico es que no produzca fraccionamiento.

A continuación y de una forma general se describe la línea vertical; ésta se encuentra formada por 5 columnas las cuales están colocadas de

de forma circular, figura V-1; cada columna es igual a las otras cuatro.



**Figura V-1. Línea Vertical de Preparación de Muestras de H₂O
Para Análisis Isotópico de Oxígeno-18.**

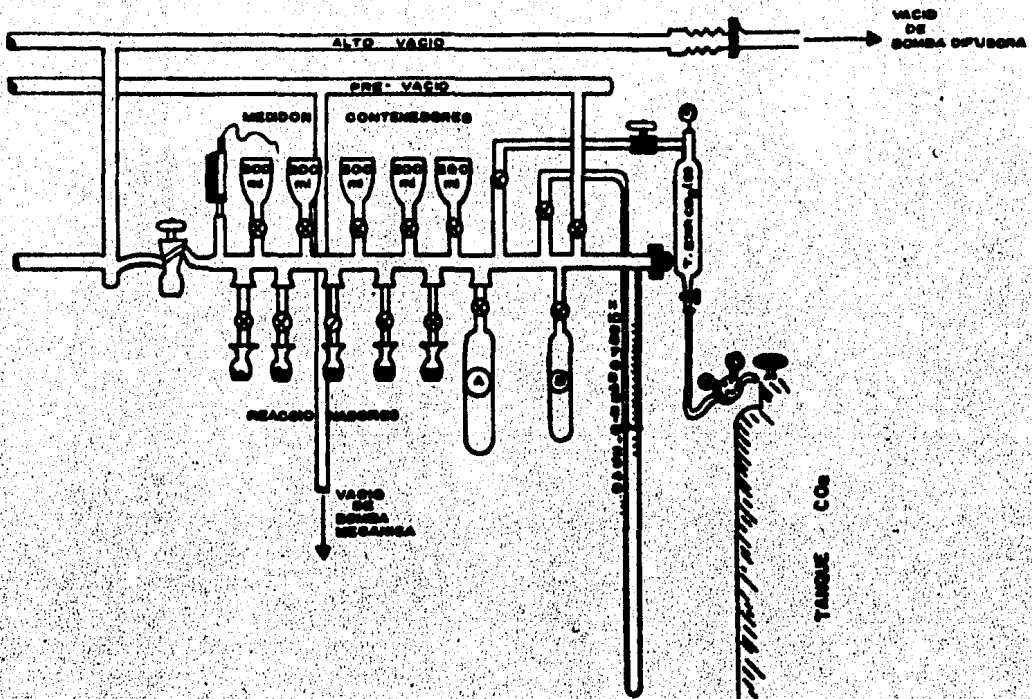


Figura V-2. Antigua línea de Preparación de muestras de Agua.

Las cinco columnas se encuentran unidas por su parte superior a un tubo central el cual está conectado por una llave de doble paso al sistema de prevacío y alto vacío producido por una difusora. El tubo central tiene dos conexiones laterales, una al depósito de CO_2 que se utiliza para la reacción de intercambio isotópico. En el otro lado, se encuentra la conexión

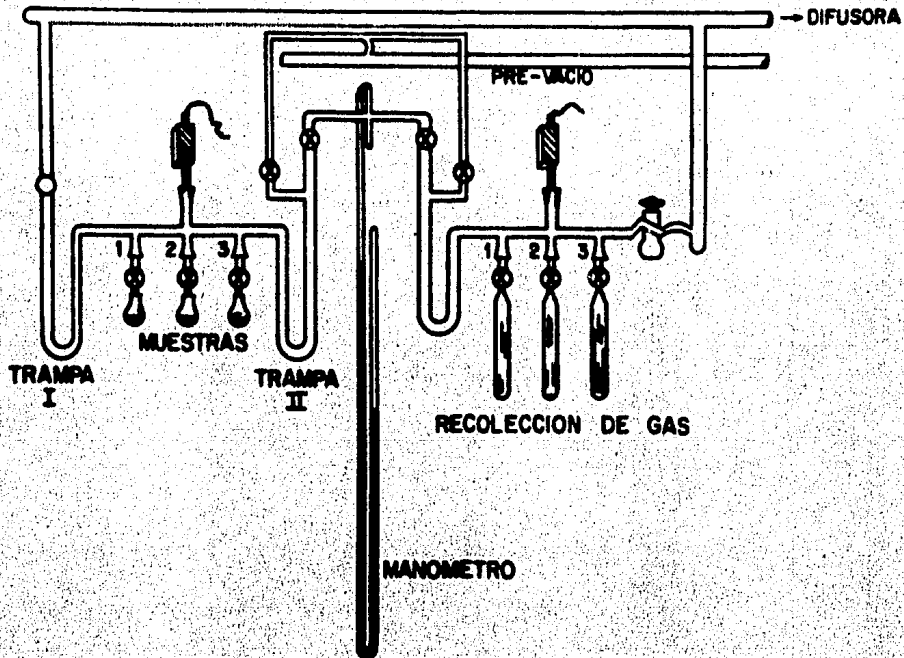


FIG.V-3. Antigua línea de extracción de CO_2

que comunica al sistema de recolección de gas CO_2 enriquecido en Oxígeno-18, también en este extremo se encuentra el manómetro con el cual se mide la presión del gas.

Cada columna consta de las siguientes partes (ver figura V-1): tiene llaves de paso, superior, media e inferior, un medidor de vacío y dos dedos fríos, y en su parte inferior tiene una junta. De la llave superior hasta la inferior, se utilizan para medir el volumen de gas CO_2 que se utiliza en la reacción de intercambio isotópico, la llave intermedia separa el dedo frío superior del inferior, la función de estos es quitar la humedad que pueda tener el gas, la junta inferior se utiliza para conectar el frasco reaccionador a la línea vía una llave de paso.

El vidrio utilizado en la construcción de la línea es Pyrex, este tipo de vidrio es resistente al alto vacío, ya que no desgasifica. Las válvulas de paso empleadas son de un material especial para alto vacío (kal "F") además no ocasionan fraccionamiento isotópico. Para las juntas así como para las llaves de paso se utiliza una grasa especial, cuya presión de vapor es 1×10^{-9} torr a temperatura ambiente⁽³⁹⁾, comercialmente se conoce con el nombre de Apiezon "N". Para la construcción de la línea es necesario que el tubo de vidrio se encuentre completamente limpio de su interior, pues de lo contrario si tiene algún contaminante, puede suceder que no se logre el vacío requerido, ya que este puede estar desgasificado y ocasionando contaminación a las muestras.

Construida e instalada la línea se procede a su revisión para la detección de posibles fugas, el procedimiento es el siguiente: se revisa individualmente cada columna, haciendo vacío; primero, la parte superior y por

teriormente la inferior, para lo cual se utiliza el medidor de vacío. Inicialmente se hace un vacío de $1 \cdot 10^{-2}$ torr, dejando abierta la llave para vacío durante media hora, posteriormente se cierra, si la presión aumenta existe una posible fuga, para detectar esta se utiliza una bobina tipo Tesla la cual ioniza el gas que entra por el agujero, y así sucesivamente, columna por columna, se verifica que estas no tengan fugas.

Posteriormente, se efectúa una prueba final utilizando el procedimiento, anterior, pero a un vacío de $1 \cdot 10^{-4}$ torr. Terminada la prueba de fugas, la línea debe permanecer siempre al vacío, con esto se evita la contaminación de la misma y se adquiere una mayor eficiencia, de lo contrario, cuando no está operando y se encuentra abierta a presión atmosférica existe peligro de contaminación.

V.2. Resultados Obtenidos.

Una vez construida la línea vertical de preparación de muestras y probado que no existiesen fugas, se procedió a determinar la precisión y exactitud del análisis isotópico con la línea vertical para poder evaluar la capacidad analítica para medir relaciones isotópicas de oxígeno en agua.

Las pruebas de precisión para el proceso analítico completo se hicieron de una forma secuencial, y constaron de las siguientes partes:

a) Determinación de la precisión intrínseca del espectrómetro. Para determinar la precisión intrínseca del espectrómetro se procedió de la siguiente manera:

Se llenaron 19 frascos con el mismo gas CO_2 y se determinó su composición isotópica; el CO_2 de uno de los frascos se utiliza como patrón.

En esta prueba como lo indica el fabricante del espectrómetro⁽²¹⁾, se esperaba obtener $\delta_{46} = -0.008$ con una desviación estandar relativa de $\sigma = 0.025$, eliminandose los valores cuya desviación es mayor de 2σ . Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla V-1 donde se observa una $\delta_{46} = 0.006$ con una $\sigma = 0.043$.

b) Determinación de la precisión de la técnica completa, es decir; preparación de muestras más las lecturas en el E.M. El objetivo de esta prueba fué determinar la precisión del proceso analítico completo, para lo cual se prepararon 19 muestras durante 3 días; estas se prepararon según la técnica descrita en el Capítulo IV, se utilizó la misma agua para preparar el patrón y las muestras.

Para este análisis y utilizando la técnica descrita se esperaba obtener los siguientes resultados⁽²³⁾, $\delta_{46} = 0.10$ con $\sigma = 0.10$, eliminandose los valores cuya desviación es mayor a 2σ .

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V-2 en la cual se observa $\delta_{46} = -0.035$ con $\sigma = 0.032$.

c) Determinación de la exactitud. La prueba consistió en determinar el valor delta de un patrón internacional (NBS-1A) contra otro patrón internacional (NBS-1), con los cuales contaba el laboratorio.

También estas muestras se prepararon como lo indica la técnica, para este análisis se esperaba obtener los siguientes resultados⁽¹⁶⁾, $\delta^{18}\text{O}$ NBS-1A-NBS-1 = -16.54 con $\sigma = 0.13$ eliminando valores mayores a 2σ . Los resultados que se obtuvieron se muestran en la tabla V-3 en la cual se observa $\delta^{18}\text{O} = -16.51$ con $\sigma = 0.025$.

d) Terminando las pruebas anteriores se procedió a efectuar la intercalibración de nuestro estandar de trabajo (E.T.) contra el estandar internacional SMOW, utilizando las muestras de los estandares NBS-1A y NBS-1, dado que se conocen las deltas de cada uno de ellos contra SMOW. Los resultados para la intercalibración se muestran en la tabla V-4. De estos resultados y utilizando la fórmula II.69 se obtienen los siguientes valores: para la tabla V-4 la columna $\delta^{18}\text{O}$ ET-SMOW = -11.68 con $\sigma = 0.037$ y para la columna 2 de V-4 $\delta^{18}\text{O}$ ET-SMOW = -11.65 con $\sigma = 0.033$.

Terminadas las pruebas de precisión, exactitud e intercalibración anteriores, la línea de preparación de muestras de agua queda lista para operar en forma rutinaria.

A continuación se muestran algunos resultados obtenidos durante la operación rutinaria de la línea, estos resultados pertenecen a muestras de agua de lluvia de una red de 18 estaciones instaladas a lo largo del país cuyo objetivo es obtener información sobre las características isotópicas de la precipitación en el país. Los resultados se muestran en la tabla V-5, en la cual se indican las características principales de cada estación, (***) en esta tabla la $\delta_p^{18}\text{O}$ se encuentra pesada por la precipitación (30) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta_p^{18}\text{O} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n P_i}$$

donde P_i y δ_i denotan la precipitación mensual y sus correspondientes valores $\delta^{18}\text{O}$.

TABLA V-1. RESULTADOS OBTENIDOS AL DETERMINAR LA PRECISION
INTRINSECA DEL ESPECTROMETRO.

MUESTRA Nº	^{18}O 0/100	MUESTRA Nº	^{18}O 0/100
1	-0.032	10	+0.037
2	-0.042	11	+0.028
3	-0.052	12	+0.055
4	-0.035	13	+0.006
5	-0.040	14	+0.041
6	+0.007	15	+0.110
7	-0.003	16	-0.053
8	+0.034	17	+0.029
9	+0.007	18	+0.013

$$\bar{x} = + 0.006$$

$$\sigma = 0.043$$

TABLA V-2. RESULTADOS OBTENIDOS AL DETERMINAR LA PRECISION
DE LA TECNICA COMPLETA.

MUESTRA Nº	^{18}O 0/100	MUESTRA Nº	^{18}O 0/100
1	-0.034	10	-0.030
2	-0.061	11	-0.060
3	-0.037	12	-0.035
4	-0.047	13	-0.050
5	-0.022	14	-0.020
6	-0.047	15	+0.043
7	-0.082	16	+0.005
8	+0.047	17	+0.032
9	-0.001	18	-0.035

$$\bar{x} = -0.024$$

$$\sigma = 0.036$$

TABLA V-3. RESULTADOS OBTENIDOS AL DETERMINAR LA EXACTITUD DE LA TECNICA COMPLETA.

Muestra $\delta^{18}\text{O}$ NBSIA-NBSI	
N ^o	%
1	-16.50
2	-16.48
3	-16.54
4	-16.50
\bar{M}	-16.51
σ	0.043

TABLA V-4. RESULTADOS OBTENIDOS AL EFECTUAR LA DEL ESTANDAR DE TRABAJO.

1a. Muestra $\delta^{18}\text{O}$ NBSIA-ET		MUESTRA $\delta^{18}\text{O}$ NBSI-E.T	
N ^o	%	N ^o	%
1	-12.70	1	3.85
2	-12.79	2	3.84
3	-12.78	3	3.80
4	-12.76	4	3.78
5	-12.78		
6	-12.76	\bar{M}	3.82
		σ	0.083
\bar{M}	-12.76		
σ	0.037		

TABLA V-5
RESUMEN DE LOS RESULTADOS

NÚMERO	ESTACION	NÚMERO DE MUESTRAS	LATITUD "°.'"	LONGITUD "°.'"	ALTURA (m)	TEMPERATURA MEDIA (°C)	$\delta^{18}O_p$	PRECIPITACION TOTAL (mm)
1	San Carlos B.C.M.	15	31.47.16	116.27.30	170	12.0	-7.0	645.2
2	Prasa. A. Rodríguez, con	11	29.04.38	110.55.08	225	21.8	-3.4	221.1
3	Peña del Aguila, Dgo.	13	24.12.20	104.39.25	1890	16.3	-5.8	225.4
4	Hovado de Toluca, Mex.	17	19.07.08	99.44.99	4120	3.0	-10.1	811.3
5	Paditas, Col.	13	19.15.37	103.48.45	520	22.9	-5.9	625.2
6	El Puerto de Cotija, Mich.	19	19.43.03	102.40.20	1640	14.4	-7.4	666.5
7	Jiménes, Chih.	15	27.07.48	104.54.58	1390	14.9	-3.4	225.4
8	San Fernando, Temp.	21	24.50.50	98.09.30	50	14.3	-3.9	414.3
9	Sechintlaanca, Oax.	10	17.43.40	97.22.00	2120	15.2	-9.7	171.1
10	Puente Colgado, Chis.	15	16.44.38	93.02.32	425	24.2	-7.2	677.4
11	Pueblo Nuevo, Tab.	18	17.52.10	92.52.10	10	24.0	-6.1	1740.4
12	Comasoyab, Camp.	14	10.50.07	90.26.05	30	26.0	-3.6	946.1
13	Los Pilares, S.L.P.	9	22.29.25	101.02.17	1730	16.1	-8.9	247.0
14	C.C.A. UNAM, D.F.	14	19.30.32	99.12.00	2400	17.4	-6.7	530
15	Fco. Ruada, Ver.	8	17.50.00	93.34.00	7	25.3	-6.0	536
16	El Rayon, Chih.	16	28.37.03	106.07.08	1450	12.0	-5.7	258.1
17	Prasa Coyote, Coah.	7	25.26.27	103.28.30	1130	20.7	-8.4	72.2
18	Mérida, Yuc. *	6	20.58.33	89.34.50	7	24.2	-4.1	276.7

*Sole se muestro medio año

*La precisión de los análisis es de 0.1‰.

CAPITULO VI

VI-1) Discusión de los Resultados

De las pruebas anteriores se puede comentar lo siguiente:

1) El espectrómetro de masas se encuentra en condiciones de operación, ya que la $\delta^{18}\text{O} = 0.006\%$, con $\sigma = 0.043$ se encuentra en el rango permitido $\delta^{18}\text{O} = 0.1\%$, $\sigma = 0.10$ para este tipo de análisis.

Sobre la línea de preparación de muestras:

2) Esta se encuentra en condiciones tanto para introducir CO_2 a los frascos reaccionadores así como para extraerlo seco y sin fraccionar.

Para la prueba de exactitud se encuentra un valor en la $\delta^{18}\text{O}$ NBS-1A - NBS-1 = -16.51 con $\sigma = 0.013$ la cual se puede comprar con el promedio de los datos reportados⁽¹⁶⁾ la cual es $\delta^{18}\text{O} = -16.54$ con $\sigma = 0.13$.

Los valores de intercalibración se obtienen utilizando el promedio de los datos de la tabla V.-4 bis, 1a. y 2a. columna. De la 1a. columna se obtiene $\delta^{18}\text{O}$ NBS-1A-ET = -12.76 con $\sigma = 0.040$ y para la 2a. columna $\delta^{18}\text{O}$ NBS-1-ET = 3.82 y $\sigma = 0.033$. Para que los datos anteriores queden referidos a SNOW, se utiliza la fórmula (II-69) obteniéndose los siguientes resultados; 1a. columna $\delta^{18}\text{O}$ SNOW-ET = 11.82% , $\sigma = 0.40$ y 2a. columna $\delta^{18}\text{O}$ SNOW-ET = 11.79% , $\sigma = 0.033$ para finalmente obtener el valor $\delta^{18}\text{O} = 11.80$ valor contra el cual se comparan las muestras que se analizan en el laboratorio.

VI-2) Conclusiones.

El desarrollo del presente trabajo arroja las siguientes conclusiones:

Con los resultados obtenidos al determinar la precisión y exactitud de la técnica completa, donde se incluye la línea de preparación de muestras, se observa que no existe fraccionamiento isotópico, por lo tanto la línea construida en lo particular y la técnica en lo general se encuentra en condiciones para efectuar trabajos rutinarios^(**).

B I B L I O G R A F I A

- 1) Brescia, F. et. al. Fundamentos de Química 3a. impresión C.E.C.S.A. 1971.
- 2) International Atomic Energy Agency. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology. Technical Reports Series N° 91. 1983.
- 3) Bigeleisen, J. SCIENCE 147 (3657) 1965.
- 4) Durazo, J. Reacciones de Intercambio Isotópico. Exc. Conc. Grales. 1978.
- 5) Hoefs, J. Stable Isotope Geochemistry, Springer-Verlag 1973.
- 6) Faure, G. principles of Isotope Geology, WILEY. 1977.
- 7) Gat, J.R. and Gonfiantini, R. Stable Isotope Hydrology, D. and ¹⁸O in the Water Cycle. Technical Reports Series N° 210. International Atomic Energy Agency Vienna 1981.
- 8) Broecker, W.S. and Oversby, V.M. Chemical Equilibria in the Earth McGraw-Hill 1971.
- 9) McClelland, B.J. Statistical Thermodynamics. Chapman and Hall & Science Paperbacks 1973.
- 10) Castellan, G.W. Fisicoquímica Addison-wesley Public. 1972.
- 11) Maron, H.S. y Prutton F.C. Fundamentos de Fisicoquímica. Editorial Limusa Decimatercera reimpresión. México 1982.
- 12) McQuarrie, D.A. Statistical Thermodynamics. Harper & Row 1973.
- 13) Fowler, R.H. and F.A. Guggenheim. Statistical Thermodynamics. Cambridge Press. (1952).
- 14)

- 15) Fleischer, M. Data of Geochemistry, Geological Survey Professional Paper 440 KK 1977
- 16) Graig, H. Standar for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen - 18 in Natural Waters. Science 133 (3467) 1961.
- 17) Gonfiantini, R. Standards for Stable Isotope Measurements in Natural Compounds. Nature 271 N^o 5645, 1978
- 18) Morales, P. et. al. Revista Mexicana de Física 19 1970
- 19) Nier et. al. Rev. Sci. Instrument 18 294 1947
- 20) McKinney. Improvements in Mass Spectrometers for Measurements of Small Differences in Isotope Abundance Ratio. Riview. Sc. Inst. 21 (1950)
- 21) Manual de Operación del E.M. Finnigan Mat 250
- 22) P. Morales Puente. Espectrómetro de Masas y Técnicas de Medición para Relaciones Isotópicas de O-18 y C-13. Tesis Maestría. Fac. Ciencias UNAM 1981
- 23) Epstein, S., and Mayeda, T. Geochim. Cosmochim. Acta 4 213, 1953
- 24) Custodio, E. y M.R. Llamas. Hidrología Subterránea Tomo I. 1^a. Edición. Editorial Omega. 1976.
- 25) Investigación y Ciencia, Edición en Español de Scientifico American Núm. 50. Nov. 1980
- 26) Lectures in Isotope Geology. Editado por R. JMger and J.C. Hunsiker. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1979

- 27) Plata, A. Isótopos en Hidrología. Sairos 8. Secc. II Editorial Alhambra. 1a. Edición 1972.
- 28) Technical Reports Series N° 91. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology. International Atomic Energy Agency. Vienna 1968.
- 29) Craig, H. Isotopic Variations in Meteoric Waters. 133, 1702 (1961).
- 30) Y. Yurtsever, Worldwide Survey of Stable Isotopes in Precipitation, Internal Report. IAEA, Vienna. (1975).
- 31) Dempster, A. Isótopos of Potassium. Proc. Am Phil. Soc. 23 232 (1922).
- 32) Nier, A. Variations in the Relative Abundance of the Carbon Isotopes. J. Chem. Soc. 61 697 (1939).
- 33) Spectra. A. Finnigan Mat. Publication. 9 N° 2-3 1983.
- 34) Mook, G.W. Geochemistry of Stable Carbon and Oxygen Isótopos of Natural Water in the Netherlands, tesis doctoral University of Groningers 1968.
- 35) Epstein S. and Mayeda T., Variation of O-18 Content of Waters from Natural Sources, Geochimica et Cosmochimica Acta V 4, 213-224 (1953).
- 36) A.O. Nier. A. mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements. Rev. Sci. Inst. 11, 212. (1940).
- 37) McDowell, C.A. Mass Spectrometry. McGraw-Hill 1963.
- 38) DANSGAARD, W. Stable Isotopes in Precipitation. Tellus XVI (1964), 4.
- 39) Edwards: Vacuum products. Catálogo.
- **1) Próxima Aparición en Rev. Méx. de Física.