

## ISÓTOPOS DE LA MOLÉCULA DEL AGUA

Soler, A.; Otero, N.; Rosell, M.; Carrey, R.; Domènech, C.  
Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids  
Dep. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona

En la naturaleza se conocen 3 isótopos del Hidrógeno, dos estables y uno radioactivo:

$^1\text{H}$  o H: 99,98 % del hidrógeno total; estable

$^2\text{H}$  o D (Deuterio): 0,016 %; estable

$^3\text{H}$  o T (Tritio):  $5 \cdot 10^{-6}$  %; radioactivo

De los diferentes isótopos de oxígeno, solo los son de interés en hidrogeología:

$^{16}\text{O}$ : constituye el 99,76 % de todo el oxígeno

$^{17}\text{O}$ : el 0,04 %

$^{18}\text{O}$ : el 0,20 %

Aunque el  $^{17}\text{O}$  es el menos abundante de los tres, es tan poco abundante que se mide con más incertidumbre que el  $^{16}\text{O}$ . Por esta razón generalmente se usa la relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , que ofrece un mayor contraste y una mayor facilidad de medición. Existen otros cuatro isótopos del oxígeno:  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{19}\text{O}$  y  $^{20}\text{O}$ , todos ellos radioactivos, pero sin interés debido a su corto periodo de semidesintegración (del orden de segundos).

El estándar internacional para la medida de las relaciones  $^2\text{H} / ^1\text{H}$  y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  es un agua de mar que se denomina SMOW (Viena - Estándar Mean Ocean Water). Después de las últimas calibraciones del estándar, el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) recomienda usar como estándar las últimas calibraciones, llamadas VSMOW. Obviamente la desviación isotópica de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  del estándar respecto a él mismo es igual a cero. Esta nueva recalibración no afecta en absoluto a las medidas previas, siendo más una recomendación formal.

La combinación de los diferentes isótopos existentes de hidrógeno y de oxígeno permite formar hasta 18 moléculas de agua diferentes. De ellas, las más usuales desde un punto de vista probabilístico son:  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  y  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

Las propiedades de los diferentes isótopos de un mismo elemento son muy similares, pero las pequeñas diferencias de movilidad iónica, tensión de vapor, difusividad, etc, hacen que el agua natural tenga ligeras diferencias de composición isotópica según su origen en el ciclo hidrológico. Así, el agua de mar es más pesada o enriquecida en  $\text{HD}^{16}\text{O}$  y  $\text{HD}^{18}\text{O}$  que el agua dulce, mientras que el vapor de agua de mar es más ligero o enriquecido en  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  respecto al agua de mar de la que es originario. El vapor de agua de lago o embalse es más pesado o enriquecido en  $\text{HD}^{16}\text{O}$  y  $\text{HD}^{18}\text{O}$  que el agua de la que procede. Es decir, existe un fraccionamiento isotópico al pasar de un estado a otro, lo cual resulta útil para estudiar procesos ocurridos en el ciclo hidrológico.

El agua de lluvia constituye una de las principales fuentes de las aguas subterráneas y del agua de la zona de poro de la Zona No Saturada (ZNS). La

variación espacial y temporal del contenido isotópico de la lluvia puede usarse para estudiar tanto la zona de la recarga en los acuíferos, como la época en que tiene lugar ésta.

Las organizaciones internacionales OIEA (Organización Internacional de Energía Atómica) y la OMM (Organización Meteorológica Mundial) muestrean y analizan aguas de lluvia en varios lugares del mundo. Estos datos están disponibles en las respectivas webs de estos organismos. [https://www.wmo.int/pages/index\\_es.html](https://www.wmo.int/pages/index_es.html)

La composición del agua de lluvia está influenciada por diversos factores:

- Efecto de temperatura: la temperatura es el primer parámetro de control de la composición isotópica del agua de lluvia. Ésta depende de la temperatura a la cual se evaporó el agua de mar y, aún más, de la temperatura a la cual condensó la lluvia o la nieve. Es un efecto íntimamente ligado al fraccionamiento isotópico ( ver Tema 1, [http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema1\\_Link3\\_Fraccionamiento.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema1_Link3_Fraccionamiento.pdf)).

- Efecto de altitudinal: en el lado de barlovento de las montañas (no a sotavento) los contenidos de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  (D) en lluvia disminuyen (aguas más ligeras) al aumentar la altitud. Esto se debe a una combinación de factores, fundamentalmente dos: 1) aguas arriba la lluvia procede de masas de vapor progresivamente empobrecidas isotópicamente por la pérdida de isótopos pesados en las lluvias precedentes ([http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema1\\_Link3B\\_Fraccionamiento\\_cinetico.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema1_Link3B_Fraccionamiento_cinetico.pdf)) y 2) aguas arriba la temperatura es más baja y por tanto el fraccionamiento de la condensación de vapor es mayor. Este efecto es de gran utilidad para localizar la ubicación de las zonas de recarga. En ciertos casos ha puesto de manifiesto que la recarga local es poco o nada relevante respecto a la recarga en las zonas altas más lejanas, o viceversa. En otros ha ayudado a identificar y discriminar las zonas de recarga de acuíferos multicapa, o de líneas de flujo individuales en acuíferos de gran espesor. En algunas zonas el gradiente isotópico de las lluvias de verano es distinto al de las lluvias de invierno (en general debido a la distinta procedencia de los frentes nubosos que ocasionan las lluvias de ambas estaciones), y ésto ha podido ser utilizado para trazar la recarga de verano y de invierno en distintas zonas del acuífero o distintos acuíferos. Un ejemplo de ello se observa en el estudio de Lambán y Custodio (1999).

(<https://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/2863/1/62article2.pdf>)

- Efecto de latitudinal: los contenidos de  $^2\text{H}$  (D) y  $^{18}\text{O}$  en lluvia disminuyen al aumentar la latitud. Se trata de un efecto aparente pues en realidad se debe a la temperatura a la cual se generan las masas de vapor y de lluvia o nieve a escala del planeta, combinado con una escasa mezcla de las masas de aire (y las nubes) que se mueven a distinta latitud (Fig 2.1).

### Weighted Jan. $\delta^{18}\text{O}$

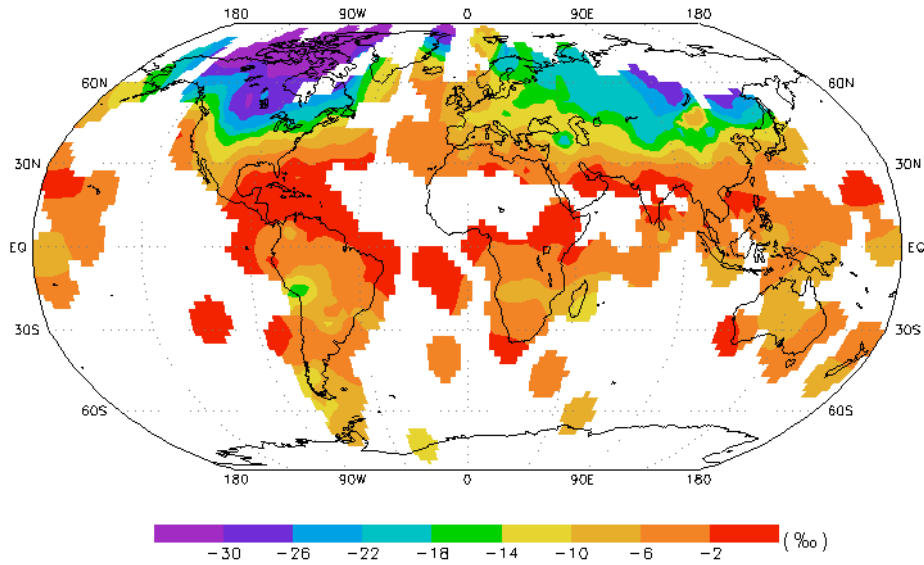


Fig 2.1.- Efecto de latitud en las aguas de lluvia.

<http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/userupdate/Waterloo/global/slide06.gif>

- Efecto continentalidad: los contenidos de  $^2\text{H}$  (D) y  $^{18}\text{O}$  en lluvia disminuyen tierra adentro desde la costa. Se debe fundamentalmente a la historia previa de las masas de vapor, que son progresivamente más ligeras tierra adentro por pérdida de humedad y de isótopos pesados debido al desgaste cinético de la nube (Fig. 2.2). El efecto continental aparece con frecuencia enmascarado por los efectos de temperatura/estacional y altitud.

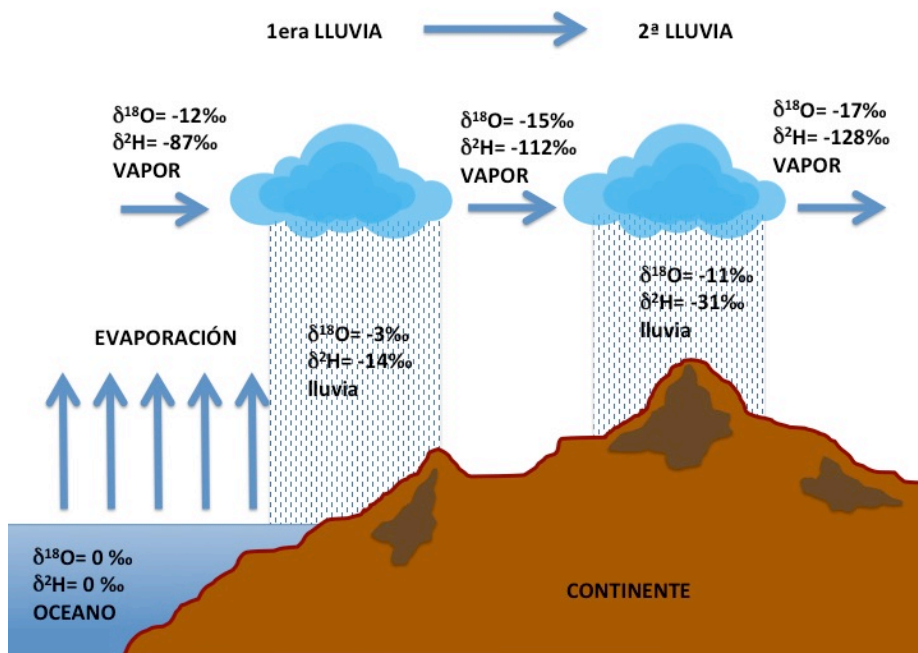


Fig. 2.2. Efecto de continentalidad en la composición en  $^2\text{H}$  y  $^{18}\text{O}$  de la lluvia.

– Efecto de cantidad: las lluvias más abundantes son más ligeras. Esto se debe a que la lluvia se va haciendo más ligera conforme va condensando la humedad residual del aire, previamente empobrecida en isótopos pesados durante los episodios anteriores de lluvia. Además, la evaporación de las propias gotas de lluvia hace más pesada la lluvia de episodios pequeños que la de episodios grandes, pues si el ambiente está muy seco la evaporación es mayor que cuando está más húmedo.

– Variación estacional: la lluvia de invierno es más ligera que la de verano (hasta un 10 ‰ de diferencia). Se debe también a la temperatura de evaporación y de condensación: a menor temperatura de evaporación más ligeras son las nubes (mayor es el fraccionamiento) y también más abundantes son las lluvias. A estas dos causas se suma la mayor evaporación de las gotas de lluvia en verano por la menor humedad ambiente y mayor temperatura.

A pesar de que como hemos visto son diversos los factores que controlan la composición del agua de lluvia, en realidad todos ellos están controlados por dos, ([http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema1\\_Link3B\\_Fraccionamiento\\_cinetico.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema1_Link3B_Fraccionamiento_cinetico.pdf)) la temperatura y el desgaste cinético. Estas variaciones de oxígeno y deuterio del agua, serán covariantes, ya que ambos isótopos están asociados a la misma molécula, y por tanto todas las aguas de lluvia proyectaran sobre una recta (Fig. 2.3). Craig (1961) a partir de muestrear de agua de lluvia de todo el mundo, puso de manifiesto que la dispersión de la mayor parte de los valores no era muy grande y que se ubicaban a lo largo de una recta de función:

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

A esta recta se le llama Recta Meteorica Mundial (RMM). La lluvia de cada lugar concreto sigue una ecuación similar a la RMM:

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + d$$

en la que el término independiente d, es conocido como exceso de Deuterio, tiene un valor característico de la humedad y temperatura ambiente del lugar donde se han formado las nubes que generan la lluvia local. Algunos valores de d, son:

d Norteamérica: +6 ‰

d Mediterráneo occidental: +13 a +15 ‰

d Mediterráneo oriental:  $\cong$ +22 ‰

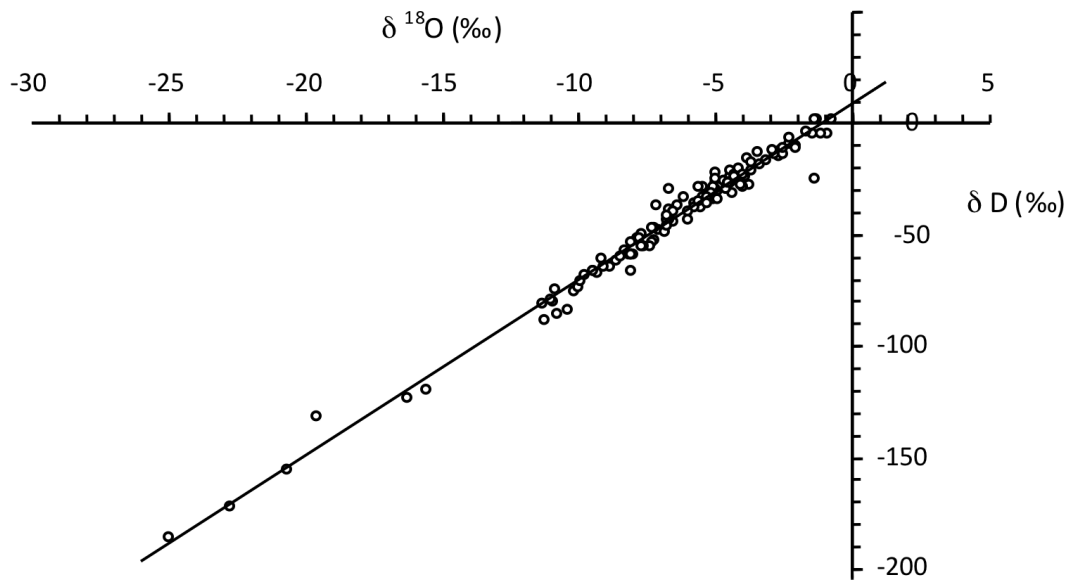


Figura 2.3. Relación entre  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  (D) en el agua de lluvia.

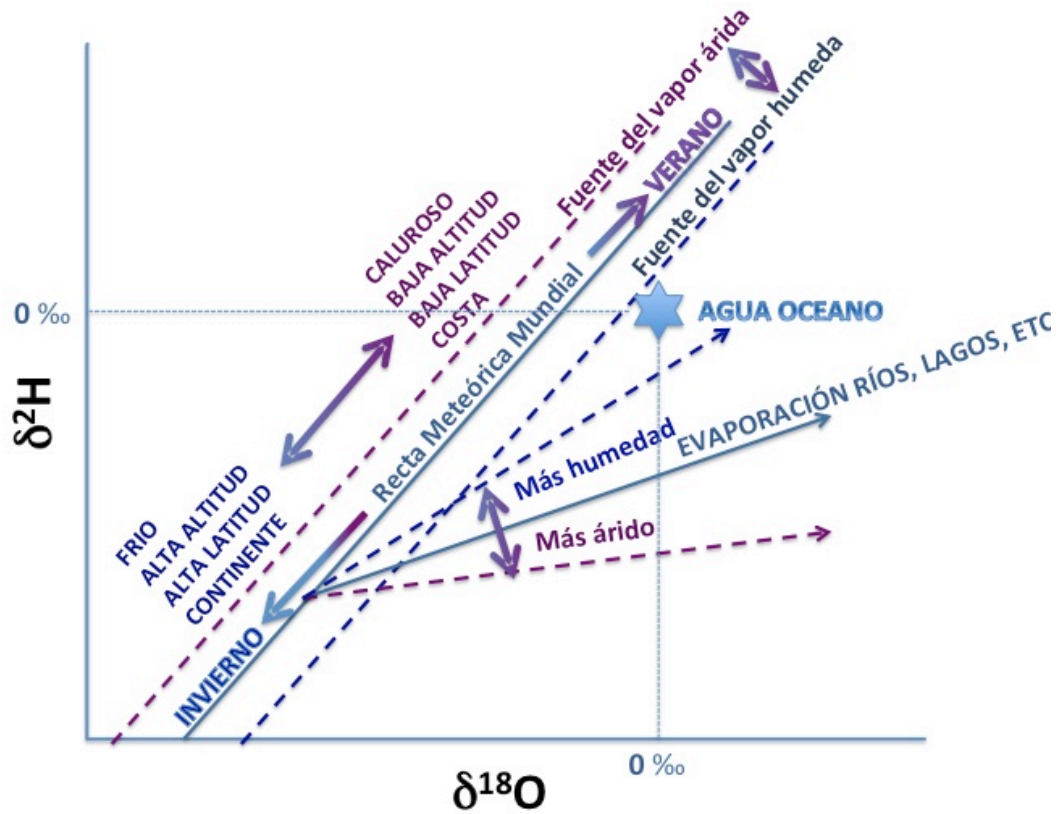


Fig. 2.4. Resumen de cómo los procesos hidrológicos afectan a la composición isotópica del agua.

- Masas de agua evaporadas

La evaporación a partir de cuerpos de agua superficiales es un proceso de no-equilibrio que enriquece el agua residual en isótopos pesados. La pendiente de la relación entre  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  pasa de 8 a valores entre 4 y 6, en función de la temperatura, la humedad- y la concentración salina. Al aumentar la salinidad disminuye la presión de vapor y las moléculas de agua pierden movilidad al quedar sujetas a la esfera de hidratación de los iones, dificultando el intercambio isotópico en el equilibrio agua-vapor. Puesto que la evaporación tiene lugar en condiciones de no equilibrio (atmósfera no saturada) y el efecto cinético relativo es mayor para el  $^{18}\text{O}$  que para el D, la evaporación desplaza la composición isotópica del agua residual a lo largo de una línea recta de pendiente menor de 8 (Fig. 2.4), en la mayor parte de los casos, esta pendiente se encuentra comprendida entre 4,5 y 5,5 dependiendo, principalmente de la humedad relativa de la atmósfera.

<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>

Así la composición isotópica de una determinada lluvia será función de la temperatura, el desgaste cinético de la nube y la humedad relativa durante la formación de la nube. Estos parámetros dependen a su vez de la latitud, altitud, estacionalidad, etc. (Fig. 2.4)

Para determinar la composición isotópica global de un año hídrico o para determinar la composición isotópica de la recarga de un acuífero libre se utiliza una suma ponderada, según la siguiente ecuación:

$$\overline{\delta^{18}\text{O}} = \frac{\sum \delta^{18}\text{O}_i P_i}{\sum P_i}$$

donde:

$\delta^{18}\text{O}$ : valor característico del agua de recarga local (ponderada por la precipitación).

$\delta^{18}\text{O}_i$ : valor característico de la lluvia del episodio "i".

$P_i$ : lluvia (mm) del episodio "i".

La relación entre  $^2\text{H}$  (D) y  $^{18}\text{O}$  puede verse modificada por diferentes procesos, de manera que los puntos representativos de la composición isotópica de algunas aguas están fuera de la recta meteorológica. Según la posición de los nuevos puntos en relación con la recta meteorológica local puede conocerse cual ha sido el proceso modificador (Fig. 2.5):

- Las mezclas de agua de lluvia con agua de mar originan una composición isotópica que se sitúa en la recta que une las dos aguas iniciales, es decir son puntos intermedios entre el valor medio de la lluvia local y el del agua de mar también local, que con frecuencia es algo más pesado que el estándar o SMOW (valores habituales son  $\delta^{18}\text{O} = 0$  a  $+2\%$ ,  $\delta\text{D} = 0$  a  $+5\%$ ). (Fig. 2.5)

- En el caso de aguas que antes de infiltrarse han sufrido evaporación desde una superficie libre resultan rectas de pendiente entre 6 y 4. Es decir, antes de infiltrarse, el agua se ha ido enriqueciendo en D y  $^{18}\text{O}$ . El agua subterránea procede de algún cuerpo superficial de agua tal como lago, río o embalse que se está infiltrando. (Fig. 2.5)

- Cuando la evaporación se produce desde el terreno (por evaporación directa durante la infiltración por la zona no saturada o por evaporación freática a través de la vegetación) la pendiente de la recta es menor de 4. (Fig. 2.5)
- Cuando se produce intercambio de oxígeno entre el agua subterránea y los minerales del terreno (minerales con mucho O en su red cristalina, como el yeso), el agua se va enriqueciendo progresivamente en  $^{18}\text{O}$  mientras que el  $^2\text{H}$  (D) no varía. Las aguas resultantes se disponen sobre una recta paralela al eje de abscisas y se desplazan en el sentido de los valores crecientes. Este proceso sólo tiene lugar a temperaturas relativamente altas aunque no necesariamente termales. (Fig. 2.5)
- Si existe  $\text{CO}_2$  magmático en el terreno se produce un intercambio isotópico con el agua que empobrece ésta en  $^{18}\text{O}$  mientras que el  $^2\text{H}$  (D) no varía. Las aguas modificadas se sitúan sobre una recta paralela al eje de abscisas y se desplazan en el sentido de los valores decrecientes. (Fig. 2.5)
- La hidrólisis de silicatos provoca intercambio con el agua tanto de  $^{18}\text{O}$  como de  $^2\text{H}$  (D), y las aguas resultantes se sitúan en una recta de pendiente negativa a la izquierda de la recta meteorológica. (Fig. 2.5)
- Si se produce intercambio con el hidrogeno del  $\text{H}_2\text{S}$  o del  $\text{CH}_4$  aumenta el contenido en  $^2\text{H}$  (D) del agua, y las aguas se ubican sobre rectas paralelas al eje de ordenadas. (Fig. 2.5)

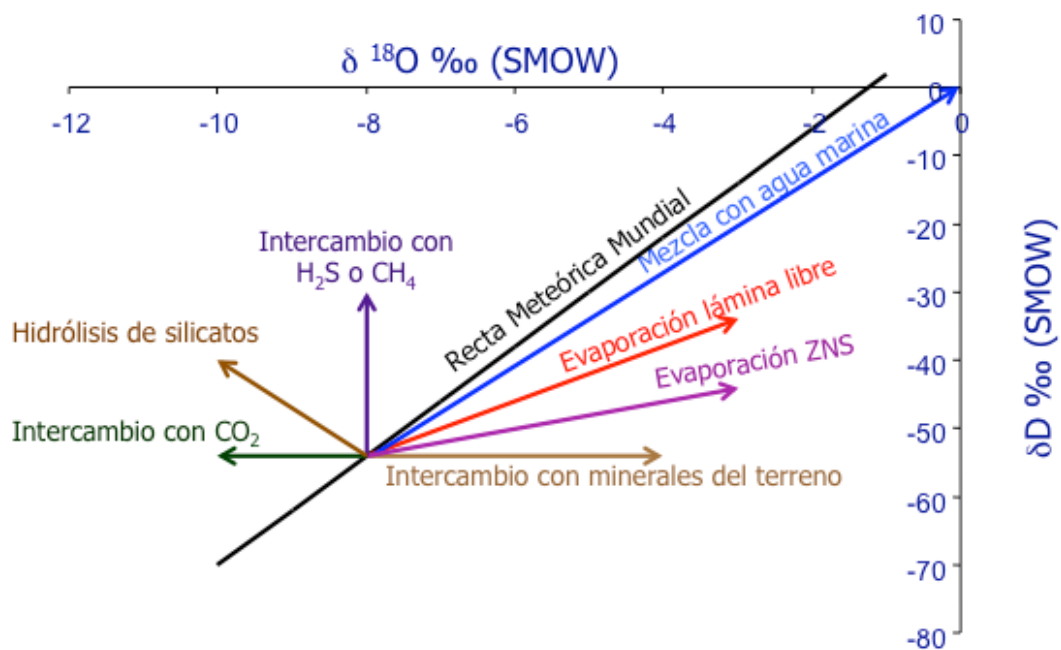


Fig. 2.5. Procesos que modifican la relación  $^2\text{H} - ^{18}\text{O}$  en el agua subterránea respecto a una determinada lluvia de recarga.

Para profundizar sobre la aplicación de los isótopos de la molécula del agua, consultar la información en la web de la OIEA:

[http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS\\_resources\\_publication\\_hydroCycle\\_es.html](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_publication_hydroCycle_es.html);

[http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/global\\_cycle/Environmental%20Isotopes%20in%20the%20Hydrological%20Cycle%20Vol%201.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/global_cycle/Environmental%20Isotopes%20in%20the%20Hydrological%20Cycle%20Vol%201.pdf)

y el artículo de Gonfiantini y Araguas. (1988).

<http://www.miliarium.com/Proyectos/Nitratos/isotopos/IsotoposAgua/IsotoposAgua.asp>

Ver citas bibliográficas en:

[http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/BIBLIOGRAFIA\\_Tema\\_2.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/BIBLIOGRAFIA_Tema_2.pdf)