

7 ABUNDANCIA NATURAL DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL C, EL O Y EL H

En este capítulo se presentan las concentraciones naturales de los isótopos estables del hidrógeno, el carbono y el oxígeno, prestando particular atención a aquellos compuestos que son relevantes en el ciclo hidrológico. Para cada uno de los isótopos por separado se estudian los efectos del fraccionamiento natural, las definiciones internacionalmente aceptadas, los estándares y materiales de referencia, y las variaciones de las abundancias naturales.

Para que el lector adquiera una cierta sensibilidad de los valores de las abundancias isotópicas tal y como ocurren en la naturaleza, en la Fig.7.1 se muestran algunas de las relaciones isotópicas y fraccionamientos que se dan en sistemas en equilibrio seleccionados. En los apartados posteriores dan los datos de todos los isótopos en cuestión.

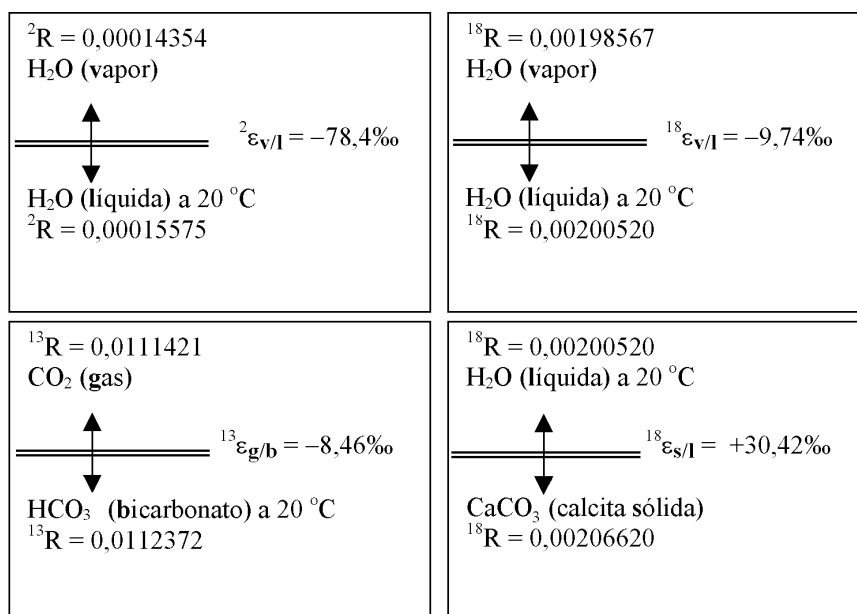


Fig.7.1 Ejemplos de las relaciones isotópicas de componentes en equilibrio isotópico y los respectivos fraccionamientos isotópicos, tal y como se definieron en el Apt. 3.3. Un ejemplo es el cálculo del $^{13}\varepsilon_{g/b}$ como $^{13}\alpha_{g/b} - 1$ con $^{13}\alpha_{g/b} = 0,0111421/0,0112372 = 0,99154$

7.1 ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO

Tabla 7.1 Isótopos estables y radioactivos del **carbono**: datos experimentales de la abundancia natural, propiedades, técnicas analíticas y estándares. Para más detalle véanse los Apts. 7.1 y 8.1, y los Capítulos 10 y 11.

EM = Espectrometría de Masas (MS = Mass Spectrometry),

CPG = Medida con Contador Proporcional de Gas (PGC = Proportional Gas Counting),

ECL = Espectrometría de Centelleo Líquido (LSS = Liquid Scintillation Spectrometry),

EMA = Espectrometría de Masa con Acelerador (AMS = Accelerator Mass Spectrometry)

Nota: En adelante se usarán los siglas de empleo más común.

	¹² C	¹³ C	¹⁴ C
estabilidad	estable	estable	radioactivo
abundancia natural	0,989	0,011	< 10 ⁻¹²
actividad específica natural			< 0,25 Bq g ⁻¹ C ⁻¹
tipo de desintegración / hijo			β ⁻ / ¹⁴ N
periodo (T_{1/2})			5730 a
Constante de desintegración (λ)			1,21×10 ⁻⁴ /a = 1/8267 a ⁻¹
energía β máxima			156 keV
rango de abundancia en el ciclo hidrológico		30‰	0 a 10 ⁻¹²
simbolizado como		¹³ δ ó δ ¹³ C	¹⁴ A, ¹⁴ a, ¹⁴ δ, o ¹⁴ Δ
unidades		‰	dpm/gC, Bq/gC, %, ó ‰
instrumento		MS	CPG, LSS, AMS
medio analítico		CO ₂	CO ₂ , C ₂ H ₂ , CH ₄ , C ₆ H ₆ , grafito
desviación estándar usual		0,03‰	Del 1‰ al 1% en niveles naturales
estándar internacional		VPDB	Ácido oxálico: Ox1, Ox2
valor absoluto		0,0112372	13,56 dpm g ⁻¹ C ⁻¹

7.1.1 ABUNDANCIA NATURAL

El elemento químico carbono tiene dos isótopos estables, el ¹²C y el ¹³C. Su abundancia es del 98,9% y 1,1%; por tanto el cociente ¹³C/¹²C será 0,011 (Nier, 1950). Como resultado de varios procesos fraccionamiento, tanto cinéticos como de equilibrio, la relación isotópica experimenta una variación natural de casi el 100%.

La Fig.7.2 presenta una revisión general de las abundancias naturales de varios componentes. Los valo-

res menores del ¹³C son el metano bacteriológico (gas de las marismas); los valores mayores son para la fracción de bicarbonato del agua subterránea bajo condiciones especiales. En el sistema del ácido carbónico se observan normalmente variaciones superiores al 30‰. Se producen variaciones mayores en los sistemas en los que tiene lugar la oxidación del carbono o reacciones de reducción, tales como los sistemas del CO₂ (carbonato) – CH₄ (metano) o el CO₂ – (CH₂O)_x (carbohidratos).

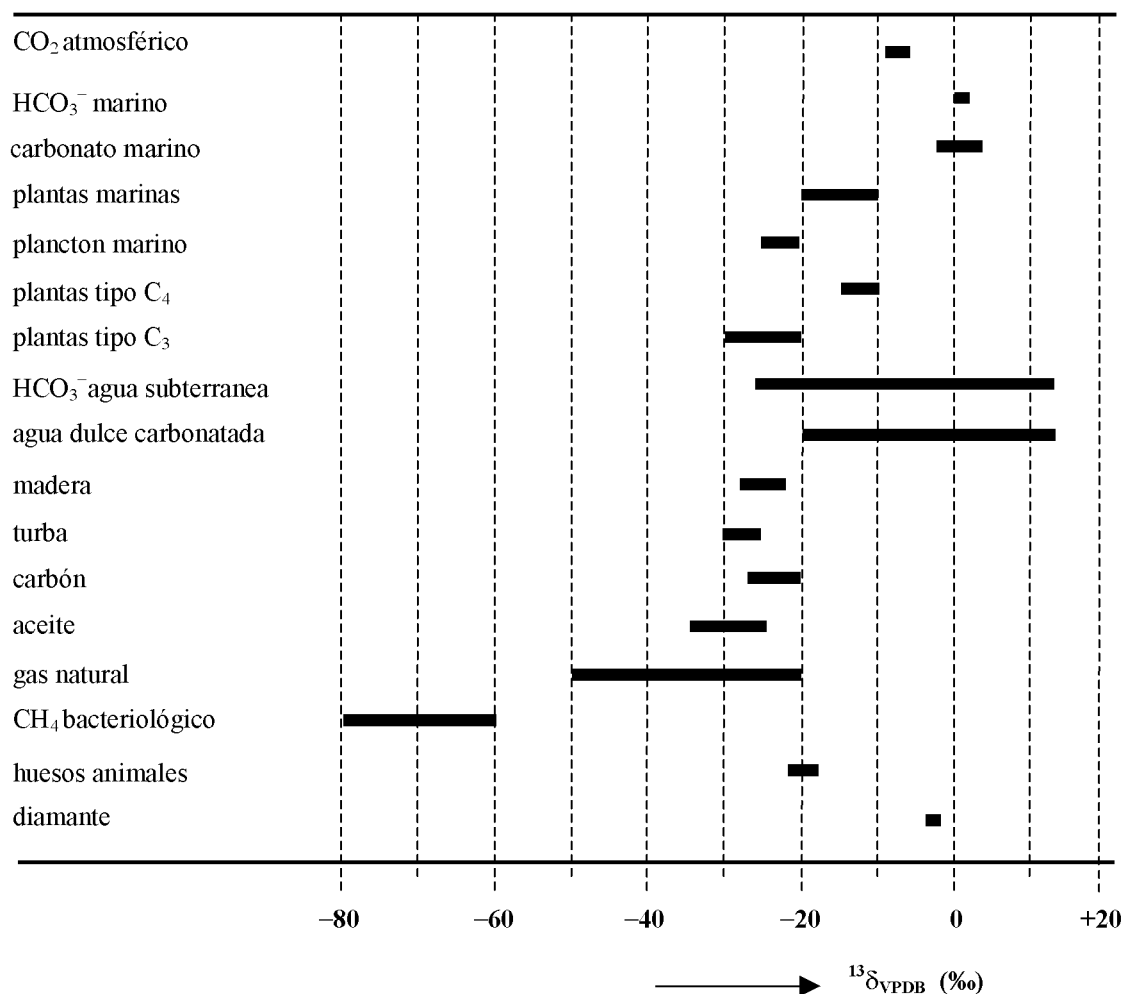


Fig.7.2 Visión general de las variaciones del $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en compuestos naturales. Los rangos de los materiales que se muestran son meramente indicativos.

7.1.2 FRACCIONAMIENTOS DE LOS ISÓTOPOS DEL CARBONO

Posteriormente se demuestra que la presencia del *carbono inorgánico disuelto*, CID en el agua del mar, en el agua subterránea y en el agua superficial ofrece la posibilidad de estudiar procesos de intercambio gas-agua y de medir las velocidades de transporte de agua en los océanos y en el subsuelo. En conexión con el estudio de este fenómeno, los isótopos estables y radioactivos del carbono, y en ocasiones también la química del agua, aportan una importante contribución.

Los efectos isotópicos de equilibrio del carbono en la naturaleza se dan especialmente entre las fases $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$. Los valores de los fraccionamientos que intervienen sólo dependen de la temperatura y se obtienen a partir de experimentos de

laboratorio. En la Fig.7.3 y en la Tabla 7.2A se presenta los resultados.

Uno de los fraccionamientos cinéticos de especial interés es el que tiene lugar durante la asimilación del dióxido de carbono, o sea en el CO_2 absorbido por las plantas. Un fraccionamiento relativamente grande (o mayor en valor absoluto) de unos -18% es comparable con el efecto observado durante la absorción de CO_2 por una solución alcalina. Una estimación cuantitativa demuestra que el efecto isotópico que tiene lugar durante la difusión del CO_2 en el aire no puede explicar el fraccionamiento (Apt.3.5). El resultado que se obtiene para $^{13}\alpha$ es 0,9956, así que la difusión puede explicar el $-4,4\%$ del fraccionamiento de asimilación total a favor del ^{12}C . Por lo tanto, se debe buscar el restante $-13,6\%$ en la superficie de la fase líquida y en el proceso bioquímico posterior.

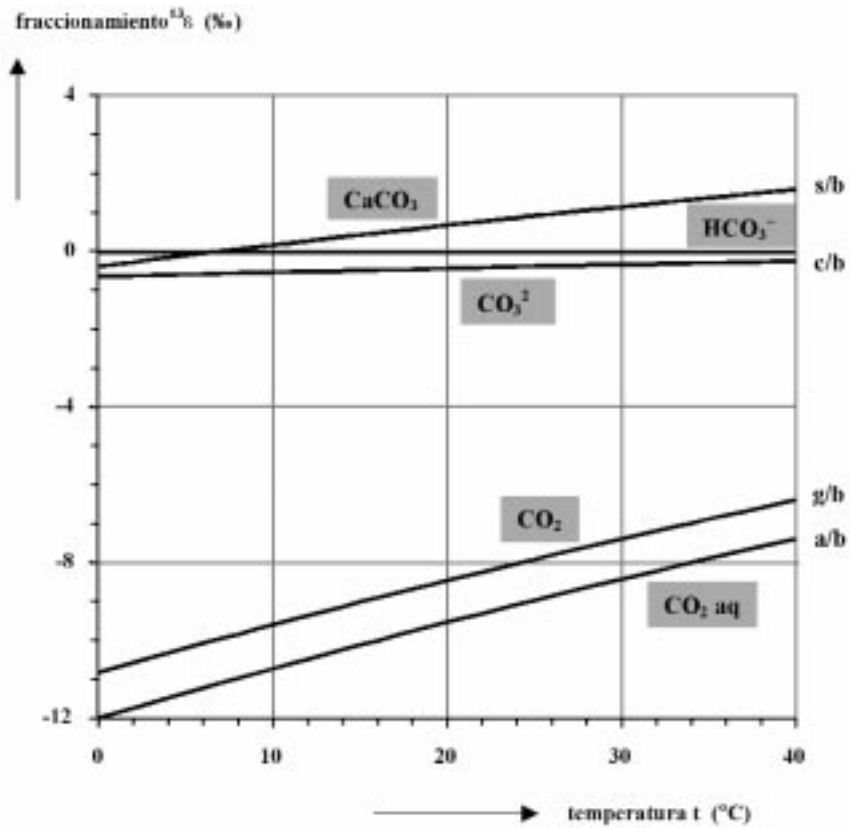


Fig.7.3 Fraccionamiento isotópico en equilibrio en función de la temperatura para los isótopos del carbono: CO₂ gaseoso (g), CO₂ disuelto (a), iones de carbonato disueltos (c), y el carbonato disuelto (s) respecto al HCO₃⁻ disuelto (b). Los datos experimentales y las ecuaciones se encuentran en la Tabla 7.2A.

Tabla 7.2A Fraccionamiento isotópico del carbono en el sistema de equilibrio CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CaCO₃; ¹³ε_{y/x} representa el fraccionamiento del compuesto y respecto al compuesto x. Se pueden calcular valores para temperaturas intermedias mediante interpolación lineal (véase también la Fig.7.3). T = t (°C) + 273,15 K

g = CO₂ gaseoso , a = CO₂ disuelto , b = HCO₃⁻ disuelto , c = iones de CO₃²⁻ disuelto, s = calcita sólida.

t (°C)	¹³ ε _{g/b} ¹ (‰)	¹³ ε _{a/g} ² (‰)	¹³ ε _{a/b} ³ (‰)	¹³ ε _{c/b} ⁴ (‰)	¹³ ε _{s/b} ⁵ (‰)	¹³ ε _{s/g} ⁶ (‰)
0	-10,83	-1,18	-12,00	-0,65	-0,39	+10,55
5	-10,20	-1,16	-11,35	-0,60	-0,11	+10,19
10	-9,60	-1,13	-10,72	-0,54	+0,15	+9,85
15	-9,02	-1,11	-10,12	-0,49	+0,41	+9,52
20	-8,46	-1,09	-9,54	-0,44	+0,66	+9,20
25	-7,92	-1,06	-8,97	-0,39	+0,91	+8,86
30	-7,39	-1,04	-8,42	-0,34	+1,14	+8,60
35	-6,88	-1,02	-7,90	-0,29	+1,37	+8,31
40	-6,39	-1,00	-7,39	-0,25	+1,59	+8,03

1) Mook et al., 1974 ¹³ε_{g/b} = - 9483/T + 23,89‰ **(7.1)**

2) Vogel et al., 1970 ¹³ε_{a/g} = - 373/T + 0,19‰ **(7.2)**

3) De 1) y 2) ¹³ε_{a/b} = - 9866/T + 24,12‰ **(7.3)**

4) Thode et al., 1965 y 1) ¹³ε_{c/b} = - 867/T + 2,52‰ **(7.4)**

5) Evaluación a partir de los datos originales de Rubinson & Clayton, 1969; y Emrich et al., 1970 ¹³ε_{s/b} = - 4232/T + 15,10‰ **(7.5)**

6) De 1) y 5) ¹³ε_{s/g} = + 5380/T - 9,15‰ **(7.6)**

Otro proceso cinético que se produce en el suelo es la descomposición bacteriológica de materia orgánica para formar metano (CH₄). Aquí los mayores fraccionamientos son de alrededor del -55‰. En este proceso el CO₂ se produce simultáneamente con un fraccionamiento del +25‰, proporcionando un valor ¹³δ del 0‰.

Uno de los problemas principales es el fraccionamiento cinético durante la captura y liberación del CO₂ por el agua del mar. Este fraccionamiento se incluye en los modelos del cálculo global del ¹³C.

En primer lugar se ha de enfatizar que la diferencia en la composición isotópica entre, por ejemplo, el CO₂ gaseoso y el contenido de carbono inorgánico disuelto del agua no se puede tratar mediante el *fraccionamiento isotópico entre el CO₂ y el CID (DIC)*.

El fraccionamiento isotópico es el fenómeno en el que, debido a un proceso de intercambio isotópico, se produce una variación en la composición isotópica de dos compuestos, si bien el carbono oceánico está formado por 3 fracciones, es decir, el CO₂ disuelto (el H₂CO₃ casi no está presente), el HCO₃⁻ disuelto, y el CO₃²⁻ disuelto. Todas estas fracciones se encuentran fraccionadas isotópicamente entre ellas. El valor ¹³R del CID es:

$$^{13}R_{CID} = \frac{[CO_2ac]^{13}R_{CO_2ac} + [HCO_3^-]^{13}R_{HCO_3^-} + [CO_3^{2-}]^{13}R_{CO_3^{2-}}}{[CO_2ac] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}$$

y en términos de fraccionamientos relativos:

$$^{13}R_{CID} = \frac{a \cdot ^{13}\alpha_{a/b} + b + c \cdot ^{13}\alpha_{c/b}}{C_T} \cdot ^{13}R_b \tag{7.7}$$

o en términos de los valores de δ:

$$^{13}\delta_{CID} = \frac{a \cdot ^{13}\alpha_{a/b} + b + c \cdot ^{13}\alpha_{c/b}}{C_T} \cdot ^{13}\delta_b + \frac{a \cdot ^{13}\epsilon_{a/b} + c \cdot ^{13}\epsilon_{c/b}}{C_T} \tag{7.8}$$

Los corchetes indican las concentraciones respectivas, las cuales también se denotan una a (ácido), b (bicarbonato), y c (iones carbonato); por tanto a + b + c = C_T; ac = acuoso. Los valores de α se presentan en la Tabla 7.2. En el Capítulo 9 se tratan cuantitativamente las fracciones químicas.

Inicialmente se han supuesto valores ¹³ε_k para la captación del CO₂ por el agua del mar del -15‰, basados en resultados empíricos de la absorción del CO₂ por una solución alcalina (Baertschi, 1952). Sin embargo, Siegenthaler y Münnich (1981) demostraron que este efecto no es aplicable a la acción disolvente del agua del mar. Estos autores, y otros como Inoue y Sugimura (1985), y Wanninkhof (1985), realizaron cálculos que demuestran que el fraccionamiento cinético durante la captación de CO₂ es del orden de

$$^{13}\epsilon_k (\text{aire} \Rightarrow \text{mar}) = ^{13}\epsilon_k (\text{CO}_2 \text{ atm. a CO}_2 \text{ capturado}) = -2,0 \pm 0,2\text{‰}$$

Este valor ha sido confirmado por una serie de experimentos que llevaron a cabo los últimos autores mencionados (-2,4 ± 0,8‰). (Se recuerda al lector que estos valores de ¹³ε_k al igual que los que se dan más adelante hacen referencia al fraccionamiento cinético y no son los de la Tabla 7.2).

Siegenthaler y Münnich (1981) publicaron unos valores del fraccionamiento cinético durante la liberación del CO₂ por parte de los océanos que se han corre-

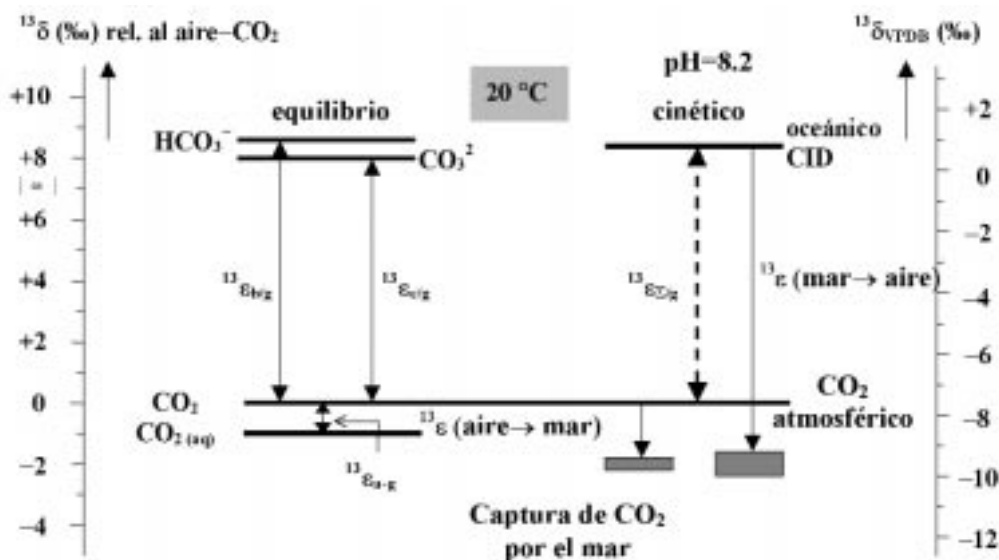


Fig.7.4 Fraccionamiento del equilibrio isotópico entre el CO₂(gas)-CO₂(ac) disuelto-bicarbonato (HCO₃⁻) disuelto-carbonato (CO₃²⁻) disuelto (Mook, 1986). La escala de la derecha indica los valores naturales aproximados del ¹³δ respecto a VPDB. El eje izquierdo representa los fraccionamientos cinéticos durante la captura y la liberación de CO₂ atmosférico y oceánico, respectivamente. CID (DIC) es el contenido de carbono inorgánico disuelto total (C_T).

gir (Mook, 1986). Si se aplican los fraccionamientos más recientes de que se dispone para una situación de equilibrio, los de la Tabla 7.2, entonces el fraccionamiento de equilibrio ($^{13}\alpha_{a/CID}$) para el CO_2 disuelto respecto al carbono disuelto total a 20 °C es de 0,99055. Este factor de fraccionamiento se puede determinar también a partir de la composición química del agua del mar, el cual se suma a la dependencia global de la temperatura.

A 20 °C las concentraciones relativas respectivas en el agua del mar con un pH = 8,20 son: $CO_2(ac)/C_T = 0,006$, $HCO_3^-/C_T = 0,893$ y $CO_3^{2-}/C_T = 0,102$, donde C_T es la concentración de carbono inorgánico total. Mediante la incorporación de la reacción $CO_2 + OH^-$ (0,9995), el valor resultante de $^{13}\delta$ es $-10,1$ ó $-10,6\%$, dependiendo de si se incluye o no la hidratación del CO_2 en H_2O .

De acuerdo con Inoue y Sugimura (1985) el valor obtenido es -10% . Así se puede concluir que el fraccionamiento en el que se libera CO_2 con respecto al CID será:

$$^{13}\epsilon_k (\text{mar} \Rightarrow \text{aire}) = ^{13}\epsilon_k (\text{CID rel. al } CO_2 \text{ liberado}) = -10,3 \pm 0,3\%$$

La Figura 7.4 es un resumen gráfico de los fraccionamientos cinéticos de equilibrio relativos al CO_2 gaseoso (escala del eje izquierdo) y los valores reales de $^{13}\delta$ basados en $^{13}\delta$ (el CO_2 atmosférico) = $-7,0\%$ (escala derecha). Como es obvio, las composiciones isotópicas del CO_2 liberado y capturado por el océano son iguales. Esta es la condición que se debe de cumplir en el equilibrio isotópico entre el océano y la atmósfera estacionaria.

7.1.3 PRESENTACIÓN DE LAS VARIACIONES DEL ^{13}C Y LOS VALORES ESTÁNDAR DEL ^{13}C

Como se ha descrito en el Apt.4.1, las composiciones isotópicas que se expresan mediante los valores de $^{13}\delta$ están relacionados con aquellos materiales que poseen una referencia específica. En un acuerdo internacional se propuso utilizar el PDB como el material de referencia (estándar) del carbono primario. El PDB (Pee Dee Belemnite) es el carbonato procedente de un cierto belemnites (marino) que se encontró en la formación Cretácica norteamericana Pee Dee. Este material fue la muestra estándar original que se utilizó inicialmente en Chicago y en el CalTech, pero hace mucho que se agotó. Por este motivo, la Oficina Nacional de Estándares de los Estados Unidos (USNBS, United States National Bureau of Standards) distribuyó otra roca caliza (marina) cuyo $^{13}\delta$ se estableció de forma precisa en relación con el PDB. Craig (1957) analizó este primer estándar, la roca caliza Solenhofen NBS20, y se definió como:

$$^{13}\delta_{NBS20 / PDB} = -1,06\%$$

De esta manera se estableció la escala del PDB. Parece ser que el NBS20 ya no es fiable, probablemente debido a almacenamiento inadecuado. Por eso ha sido reemplazado por otra caliza, NBS19. Un determinado número de laboratorios han comparado este valor con el anterior estándar.

En 1983 un grupo de la OIEA (IAEA) (Gonfiantini, 1984), basándose en esta comparación, adoptó este nuevo estándar para definir la nueva escala VPDB (Viena PDB) según:

$$^{13}\delta_{NBS19 / VPDB} = +1,95\% \quad (7.9)$$

El cociente absoluto $^{13}C/^{12}C$ de PDB se estimó en 0,0112372 (Craig, 1957), mientras que Zhang and Li (1987) calcularon un valor ligeramente diferente 0,011183 ($\pm 0,1\%$). Se ha hecho la distinción entre el PDB y el VPDB por razones formales, aunque la diferencia es despreciable ($< 0,01\%$).

En lo sucesivo todos los valores de $^{13}\delta$ se reseñan respecto al VPDB, siempre y cuando no se diga lo contrario.

En el Capítulo 11 se ofrece más información acerca de los procesos de medida y cálculo. En la Tabla 11.2 se presenta un estudio sobre otras muestras de referencia.

7.1.4 ESTUDIO DE LAS VARIACIONES NATURALES DEL ^{13}C

En otras secciones se discutirán con más detalle ciertos aspectos de las variaciones naturales del $^{13}\delta$. En esta sección se presenta un estudio general, principalmente en relación con el ciclo hidrológico (Fig. 7.5).

7.1.4.1 CO_2 ATMOSFÉRICO

El CO_2 atmosférico, que está menos empobrecido, tenía inicialmente unos valores de $^{13}\delta$ cercanos al -7% . Desde el siglo XIX este valor ha sufrido cambios relativamente grandes. En general se observan valores altos en el aire que hay sobre los océanos, lejos de la influencia continental. Estos valores altos se dan en combinación con concentraciones mínimas de CO_2 . En el aire continental se encuentran valores de $^{13}\delta$ mucho más negativos y se deben a que el CO_2 de la biosfera y el de origen antrópico se mezclan ($^{13}\delta \approx -25\%$), en parte por la descomposición de los vegetales, y parte por la combustión del combustible fósil (Keeling, 1958; Mook et al., 1983).

7.1.4.2 AGUA SALADA Y CARBONATO MARINO

El CO_2 atmosférico parece encontrarse casi en equilibrio isotópico con el bicarbonato oceánico disuelto. Los valores de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ en los océanos se encuentran entre +1 y el +1,5‰, de acuerdo con el fraccionamiento en equilibrio $\epsilon_{g/b}$ a temperaturas entre 15 y 20 °C (Tabla 7.2). De acuerdo con el fraccionamiento $\epsilon_{s/b}$ se esperaría que la calcita que precipita lentamente en equilibrio con el bicarbonato oceánico tenga valores de $^{13}\delta$ entre +2,0 y +2,5‰. De hecho éste es el rango normal que tienen los carbonatos marinos recientes. Mook y Vogel (1968) observaron este equilibrio isotópico entre las conchas marinas y las que se forman a partir de aguas salobres y el bicarbonato disuelto en el agua.

7.1.4.3 CO_2 PROCEDENTE DE LA VEGETACIÓN Y DEL SUELO

El carbono de las plantas tiene un contenido de ^{13}C inferior que el CO_2 atmosférico del cual se formó. El fraccionamiento que ocurre durante la captura del CO_2 y la fotosíntesis dependen del tipo de planta y de las condiciones climáticas y ecológicas. Los tipos dominantes de fotosíntesis dan lugar a grados de fraccionamiento muy diferentes (Lerman, 1972; Throughton, 1972). Ciertos granos y pastos desérticos (caña de azúcar, trigo) son fundamentalmente los que representan el camino fotosintético Hatch-Slack (C_4), el cual proporciona valores de $^{13}\delta$ de -10 a -15‰. En climas templados la mayoría de las plan-

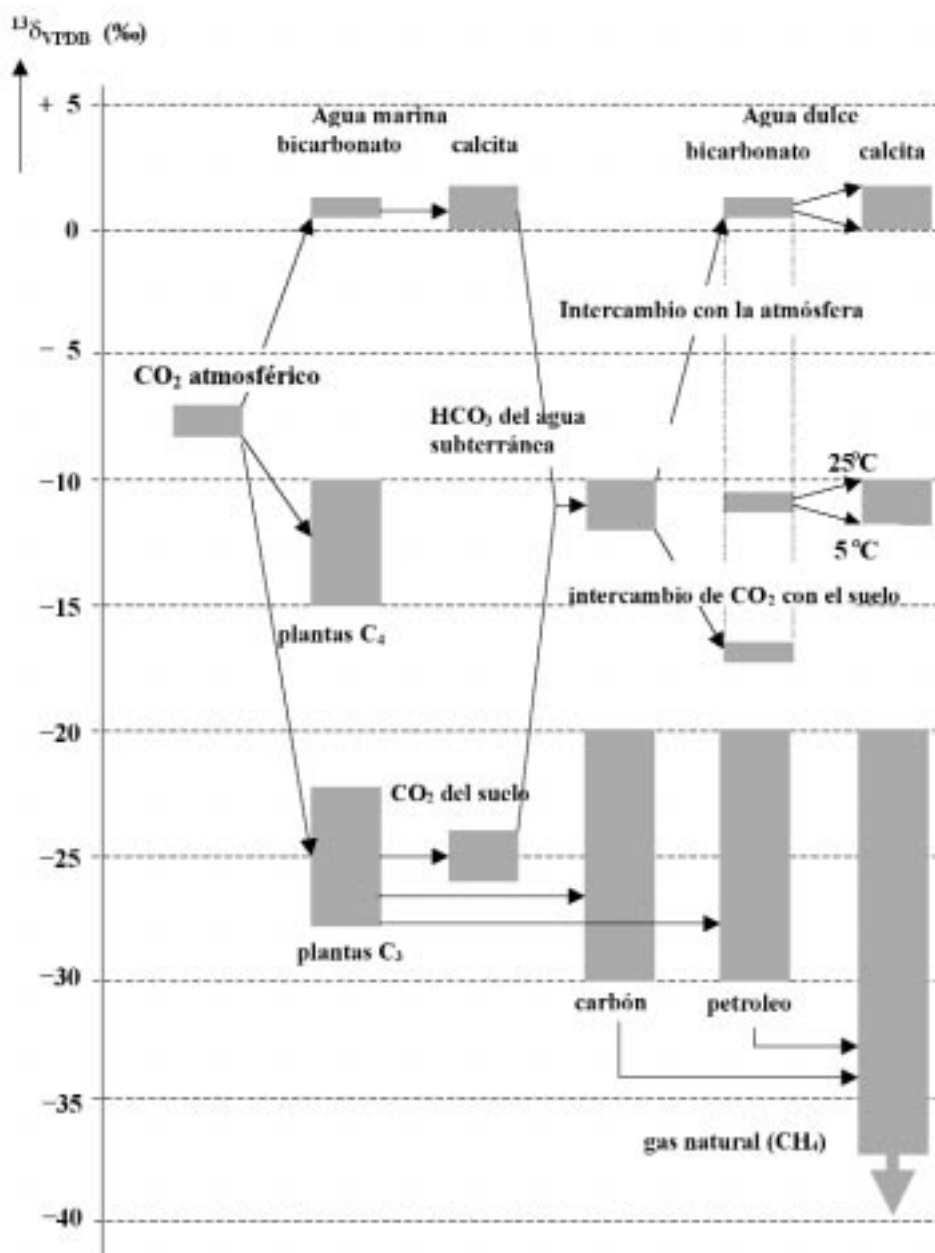


Fig.7.5 Esquema de las variaciones de $^{13}\delta$ en la naturaleza, especialmente de aquellos compuestos de interés en el ciclo hidrológico.

tas utilizan el mecanismo Calvin (C₃), el cual produce valores de ¹³δ en el rango -26 ± 3‰. El Metabolismo Ácido de las Crasuláceas (CAM) es un tercer tipo de metabolismo que produce valores de ¹³δ principalmente alrededor de -17‰ (Deines, 1980).

El contenido de CO₂ de la atmósfera del suelo puede ser ordenes de magnitud mayor que el contenido en la atmósfera libre. El CO₂ adicional se forma en el terreno por la descomposición de las plantas y por la respiración de sus raíces. De esta manera los valores de ¹³δ que se obtienen en climas templados, donde dominan las plantas tipo Calvin, se centran alrededor del -25‰.

7.1.4.4 COMBUSTIBLE FÓSIL

Los procesos biogeoquímicos implicados en la degradación de la flora terrestre y marina para proporcionar carbón, petróleo y gas natural son complicados. Por eso los rangos de los valores de ¹³δ de estos combustibles fósiles son grandes, y abarcan una gran cantidad de valores negativos, en especial el metano biogénico (Fig.7.5). Se estima que la media global de CO₂ que se origina en la combustión de estos combustibles es del orden del -27‰.

7.1.4.5 EL CICLO GLOBAL DEL CARBONO

El carbono de la biosfera tiene una influencia directa sobre los valores de ¹³δ del CO₂ atmosférico. La gran captación de CO₂ por la biosfera durante el verano y la liberación del CO₂ durante el invierno provoca una variación estacional, tanto en la concentración de CO₂ atmosférico como en los valores de ¹³δ. La mezcla sencilla de CO₂ a partir de estos dos componentes, el CO₂ atmosférico (atm) y el CO₂ de la biosfera (bio) se describe con la ecuación (véase las Ecs.4.13 y 4.15):

$$(^{13}\delta_{atm} + \Delta^{13}\delta)(C_{atm} + \Delta C_{bio}) = ^{13}\delta_{atm} C_{atm} + ^{13}\delta_{bio} \Delta C_{bio} \tag{7.10}$$

donde C representa la concentración de CO₂, ΔC es la parte adicional del CO₂ de la biosfera, y Δ¹³δ son las variaciones del valor de δ.

Numéricamente se llega a una variación (estacional) periódica de

$$\frac{\Delta^{13}\delta}{\Delta C_{bio}} = \frac{^{13}\delta_{bio} - ^{13}\delta_{atm}}{C_{atm} + \Delta C_{bio}} = \frac{-25 + 7,85}{353} \approx -0,05\text{‰ por ppm de CO}_2 \tag{7.11}$$

Superpuesto a este fenómeno se encuentra el incremento gradual de la concentración del O₂ y la disminución de su ¹³δ asociado, como consecuencia de

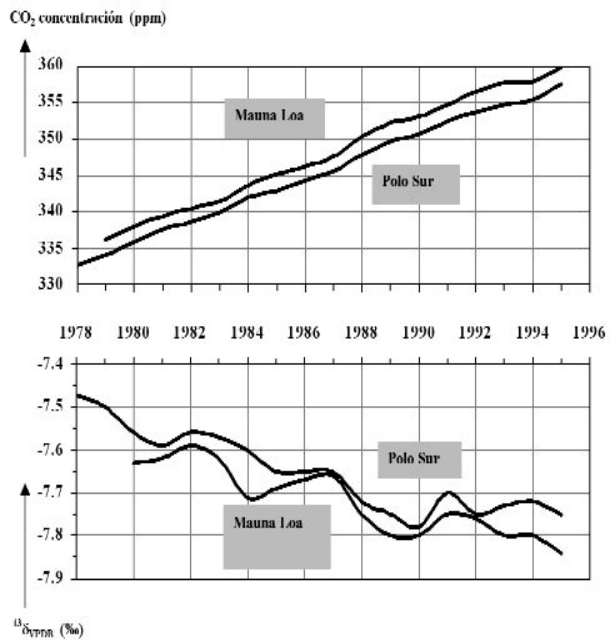


Fig.7.6 Tendencias de la concentración y de los valores de ¹³δ del CO₂ atmosférico en muestras de aire recogidas por C.D. Keeling en la cumbre del volcán del Mauna Loa, en las islas de Hawai, y en el Polo Sur. Se han eliminado las variaciones estacionales de los datos originales (Roeloffzen et al., 1991). Los datos se han tomado el 1 de enero de cada año.

la emisión de CO₂ del quemado combustibles fósiles. En la Fig.7.6 se muestran las tendencias, que se pueden aproximar mediante:

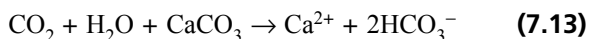
$$\Delta^{13}\delta / \Delta CO_2 = -0,015 \text{‰ ppm}^{-1} \text{ o } \Delta^{13}\delta = -0,025\text{‰ año}^{-1} \tag{7.12}$$

con una concentración de CO₂ de 353 ppm vol. y un ¹³δ = -7,85‰ en el hemisferio Norte, correspondiente a la fecha 01/01/1990.

El pequeño valor de ‰ ppm⁻¹ de la Ec.7.12 en comparación con la Ec.7.11 demuestra que la tendencia a largo plazo no se debe al simple aporte y mezcla de CO₂ en la atmósfera. El gran reservorio oceánico de CID compensa el efecto de mezcla puramente atmosférica mediante intercambio isotópico.

7.1.4.6 AGUA SUBTERRÁNEA Y AGUA DE LOS RÍOS

El contenido de CO₂ en el terreno es un parámetro importante a la hora de establecer el contenido de carbono inorgánico disuelto en el agua subterránea. Después de la disolución de este CO₂, el agua de lluvia que se infiltra es capaz de disolver los carbonatos del terreno:



(Fig.7.7). Como generalmente la roca caliza (carbonatos) es de origen marino (¹³δ ≈ +1‰), este proce-

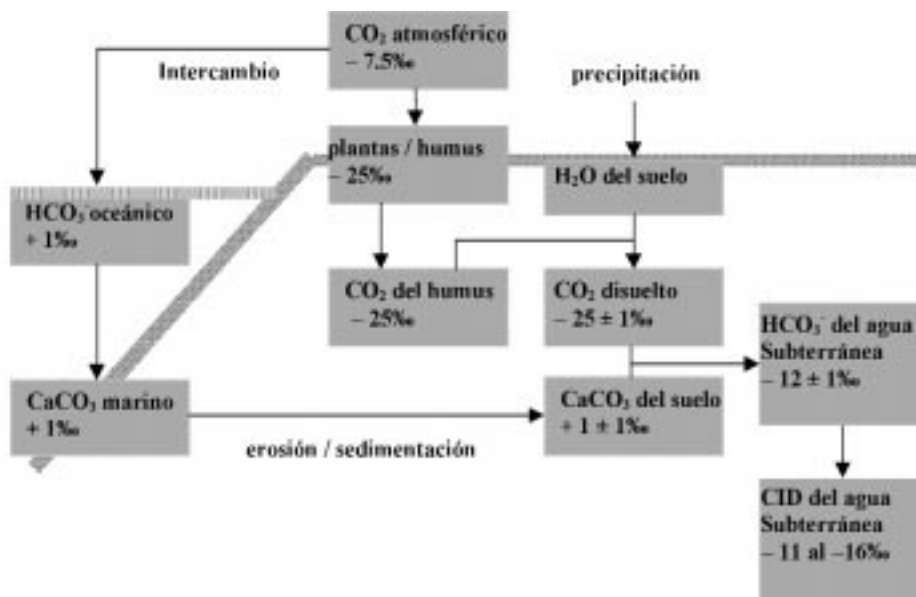


Fig. 7.7 Esquema de la formación de carbono inorgánico disuelto en el agua subterránea a partir del carbonato y el CO₂ del suelo. Este es el principal proceso responsable del contenido de carbonatos en el agua subterránea y de los posteriores componentes del ciclo del agua. En general, el bicarbonato disuelto es, en mucho, el componente más abundante. Para mayor claridad se han mantenido los valores de ‰ que se refieren a los ¹³δ respectivos. El CID es el contenido de carbono inorgánico disuelto en el agua, por ejemplo, HCO₃⁻, CO₂(ac) y CO₃²⁻.

so proporciona valores de ¹³δ del bicarbonato disuelto de entre -11 y -12‰ (en climas templados).

El HCO₃⁻ que se forma en el terreno se intercambia, en primer lugar con el usual exceso de CO₂ gaseoso presente, que conlleva a unos valores **finales** de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-) = ^{13}\delta(\text{CO}_2 \text{ terreno}) + ^{13}\epsilon_{b/g} \approx -25\text{‰} + 9\text{‰} = -16\text{‰}$ (Fig.7.5). En consecuencia, tanto en el agua edáfica como en el agua dulce superficial de ríos y lagos se observan valores de ¹³δ(HCO₃⁻) que están fuera del rango de -11 a -12‰. En las aguas superficiales, como la de los lagos, el enriquecimiento en ¹³C del carbono inorgánico disuelto puede deberse al intercambio isotópico con el CO₂ atmosférico (¹³δ ≈ -7,5‰), proporcionando valores **últimos** de $^{13}\delta + ^{13}\epsilon_{b/g} = -7,5\text{‰} + 9\text{‰} = +1,5\text{‰}$, que son idénticos a los oceánicos. Por consiguiente, los minerales carbonatados de las aguas dulces pueden tener valores "marinos" de ¹³δ. En estos casos el carácter marino del carbonato se determina mediante el ¹⁸δ (Sec.7.3).

Las aguas naturales, además de contener HCO₃⁻, tienen concentraciones variables de CO₂, lo que proporciona valores de ¹³δ del DIC menores que la fracción del bicarbonato: en el agua subterránea (Vogel y Ehhalt, 1963), y en las aguas de los arroyos y ríos que se derivan de las aguas subterráneas (Fig.7.8), los valores de ¹³δ(DIC) se encuentran generalmente en el rango de -12 a -15‰.

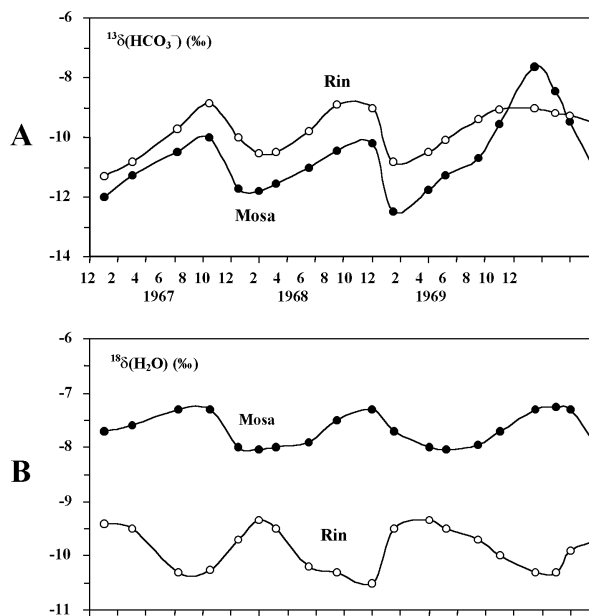


Fig.7.8 Medidas de la composición isotópica del agua en los ríos Rin y Mosa (Meuse), del noroeste europeo (Mook, 1970):

- A.** Valores de ¹³δ de la fracción de bicarbonato disuelto; muestra valores normales durante invierno y valores relativamente grandes en el verano, probablemente debido al intercambio isotópico del bicarbonato de las aguas superficiales con el CO₂ atmosférico.
- B.** Valores de ¹⁸δ, donde el río Mosa presenta el valor medio y las variaciones estacionales del ¹⁸δ de la precipitación: valores elevados en verano, bajos durante el invierno; a principios de primavera y verano el Rin recibe agua de deshielo de los Alpes suizos con valores relativamente bajos de ¹⁸δ como consecuencia de que las precipitaciones tienen lugar a grandes altitudes.

Tabla 7.3 Isótopos estables del oxígeno: datos experimentales de la abundancia natural, propiedades, técnicas analíticas y estándares. En el Apt.7.2, y en los Capítulos 10 y 11 se da más información.

EM=espectrometría de masas

	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
estabilidad	estable	estable	estable
abundancia natural	0,9976	0,00038	0,00205
rango de abundancia en el ciclo hidrológico		15μ	30μ
representación		¹⁷ δ o δ ¹⁷ O	¹⁸ δ o δ ¹⁸ O
unidades		‰	‰
instrumento		EM	EM
modo analítico		O ₂	CO ₂ o O ₂
desviación estándar usual			0,05μ
estándar internacional		.	VSMOW para el agua VPDB para carbonato etc
valores absolutos			VSMOW: 0,0020052 VPDB: 0,0020672

7.2 ISÓTOPOS ESTABLES DEL OXÍGENO

7.2.1 ABUNDANCIA NATURAL

El elemento químico oxígeno posee tres isótopos estables, ¹⁶O, ¹⁷O y ¹⁸O, con abundancias de 99,76; 0,035 y 0,2%, respectivamente (Nier, 1950). Las observaciones de las concentraciones del ¹⁷O aportan poca información sobre el ciclo hidrológico, en comparación con la que aporta el isótopo más abundante. Además las variaciones del ¹⁸O se miden de forma más precisa (Apt.3.7). Es decir, se considera el cociente del ¹⁸O/¹⁶O (≈ 0,0020).

Los valores de ¹⁸δ muestran variaciones dentro de un rango de casi el 100‰ (Fig.7.9). A menudo el ¹⁸O posee una mayor concentración en los lagos (salinos), los cuales están sujetos a un fuerte grado de evaporación, mientras que las precipitaciones que tienen lugar en las altitudes altas y en climas fríos, especialmente en la Antártida, el contenido de ¹⁸O es inferior. Normalmente, en el ciclo hidrológico de los climas templados se detecta un rango de ¹⁸δ que no excede el 30‰.

7.2.2 FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL OXÍGENO

Los efectos isotópicos, que se discuten posteriormente, son los que se dan en el sistema H₂O (vapor) – H₂O (líquido) – CaCO₃. Los valores del fraccionamiento en equilibrio se han determinado mediante experimentos de laboratorio. La Fig.7.1 muestra algunas relaciones isotópicas reales. La Fig.7.10 y la

Tabla 7.4 presentan una investigación de la dependencia de los efectos isotópicos de equilibrio con la temperatura.

Los fraccionamientos de equilibrio que se calculan en el laboratorio también se encuentran en la naturaleza. La observación más impactante es que las conchas de muchos moluscos parecen haberse formado en equilibrio isotópico con el agua del mar. Epstein et al. (1953) (véase Friedman y O'Neil, 1977) presentó la *escala de paleotemperaturas* a partir de la Ec.7.18. Esta relación se deduce de las medidas de ¹⁸O del carbonato sedimentado a partir de los animales marinos provistos de concha a temperaturas y composiciones isotópicas conocidas del agua. Cuando se vió que el mayor efecto de paleotemperatura oceánica es el cambio de ¹⁸δ del agua salada, se dejó de utilizar la interpretación original de la dependencia de α_{s/l} con la temperatura para tratar estos datos, y como consecuencia la formación de carbonato en este agua, mediante la consideración del deshielo de enormes casquetes de hielo en los polos durante o después de las Eras glaciares.

Durante la evaporación del agua oceánica se observan efectos cinéticos, como consecuencia de que el vapor oceánico es isotópicamente más ligero del que se obtendría de únicamente por fraccionamiento de equilibrio. El efecto isotópico natural para el oxígeno (≈ -12‰) es inferior al que resultaría del fraccionamiento por difusión. Las medidas de laboratorio proporcionan valores de ¹⁸ε_d = -27,3 ± 0,7‰ (Merlivat, 1978) y ¹⁸ε_d = -27,2 ± 0,5‰ (sin publicar). De nuevo estos valores experimentales son inferiores a los que se obtienen a partir de la Ec.(3.35) (-31,3‰); posi-

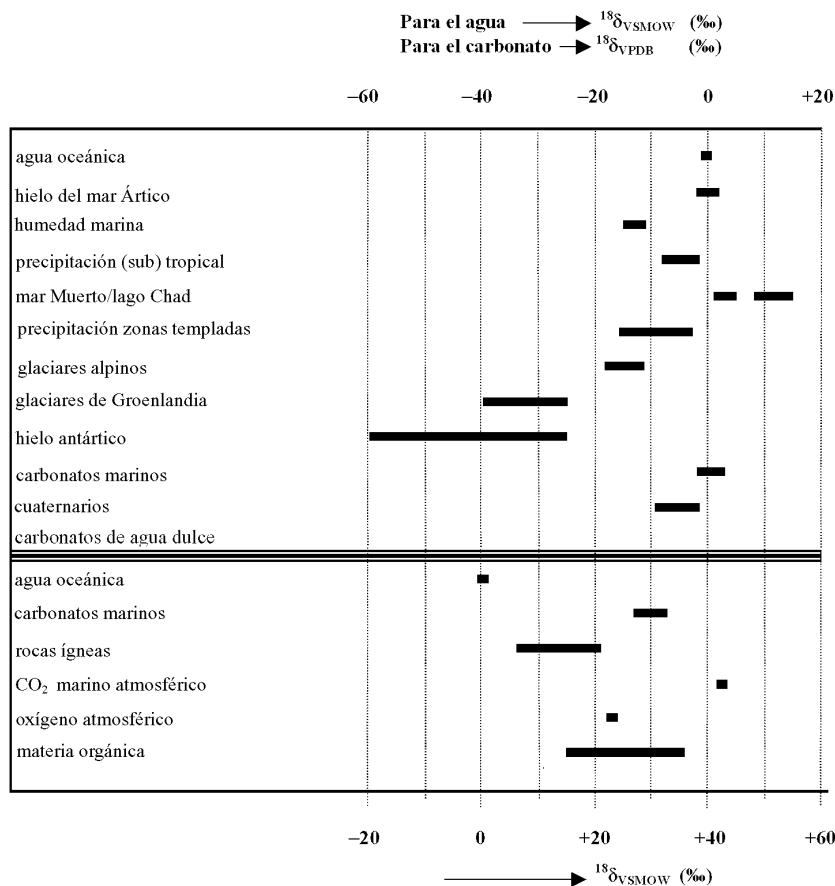


Fig.7.9 Visión general de las variaciones de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en los componentes naturales. Se muestran los rangos más significativos para la mayoría de los materiales. En el Apt.7.2.3 y la Fig.7.11 se muestra la relación entre las escalas del VPDB y del VSMOW.

blemente se deba a que las moléculas de agua en la fase vapor forman enjambres de mayor masa.

Además, la evaporación del agua oceánica incluye un proceso de expansión marina por el cual la gotas de agua se evaporan completamente sin que se produzca fraccionamiento, reduciéndose así el efecto isotópico natural.

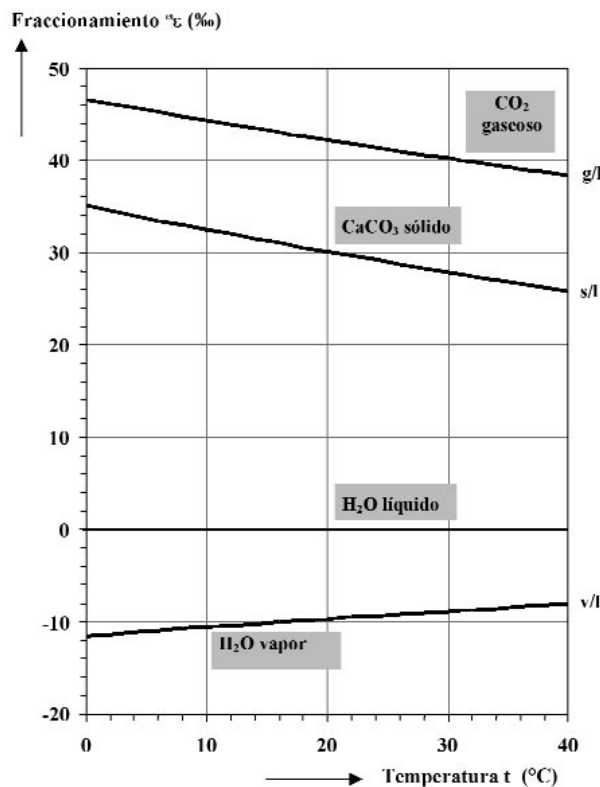


Fig.7.10 Fraccionamientos en equilibrio en función de la temperatura de los isótopos del oxígeno del vapor de agua (v), CO_2 gaseoso (g), y la calcita sólida (s) respecto al agua líquida (l).

Tabla 7.4 Fraccionamiento isotópico del oxígeno del sistema en equilibrio CO₂-H₂O-CaCO₃; el $^{18}\epsilon_{y/x}$ representa el fraccionamiento del componente y relativo al componente x, y es aproximadamente igual a $\delta_y - \delta_x$. Mediante interpolación lineal se pueden calcular los valores para temperaturas intermedias (Fig.7.9). T = t (°C) + 273,15 K

l = H₂O líquida, v = H₂O vapor, h = hielo, g = CO₂ gaseoso, s = CaCO₃ sólido, lg = CO₂ (g) en equilibrio isotópico con el H₂O (l) a 25°C, sg = CO₂ (g) del CaCO₃ (s) a partir de H₃PO₄ al 95% a 25°C.

t °C	$^{18}\epsilon_{v/l}$ (‰)	$^{18}\epsilon_{s/l}$ (‰)	$^{18}\epsilon_{g/l}$ (‰)	$^{18}\epsilon_{g/lg}$ (‰)	$^{18}\epsilon_{sg/lg}$ (‰)
0	-11,55	+ 34,68	+ 46,56	+ 5,19	+ 3,98
5	-11,07	+ 33,39	+ 45,40	+ 4,08	+ 2,72
10	-10,60	+ 32,14	+ 44,28	+ 3,01	+ 1,51
15	-10,15	+ 30,94	+ 43,20	+ 1,97	+ 0,34
20	- 9,71	+ 29,77	+ 42,16	+ 0,97	- 0,79
25	- 9,29	+ 28,65	+ 41,15	0	- 1,88
30	- 8,89	+ 27,56	+ 40,18	- 0,93	- 2,93
35	- 8,49	+ 26,51	+ 39,24	- 1,84	- 3,96
40	- 8,11	+ 25,49	+ 38,33	- 2,71	- 4,94

1) Majoube, 1971 $\ln^{18}\alpha_{v/l} = -1137/T^2 + 0,4156/T + 0,0020667$ **(7.14a)**

ajuste 1/T $^{18}\epsilon_{v/l} = -7\ 356/T + 15,38‰$ **(7.14b)**

Horita y Wesolowski (1994) proporcionan valores a mayores temperaturas.

El fraccionamiento entre el agua vapor y el agua líquida es independiente de la concentración de NaCl de la solución, en contraposición con lo que pasa con otras sales (Friedman y O'Neil, 1977)

2) A partir de 3), 5) y Friedman y O'Neil, 1971

$^{18}\epsilon_{s/l} = 19\ 668/T - 37,32‰$ **(7.15)**

3) Brenninkmeijer et al., 1983 $^{18}\epsilon_{g/l} = 17\ 604/T - 17,89‰$ **(7.16)**

4) A partir de 3), donde lg se obtiene de l aplicando el valor de $^{18}\epsilon_{g/l}$ a 25°C (un estudio de la OIEA demostró que era +41,2‰) $^{18}\epsilon_{g/lg} = 16\ 909/T - 56,71‰$ **(7.17)**

Este fraccionamiento es independiente del contenido de sal de la solución

5) Epstein et al., 1953, 1976 $t(^{\circ}\text{C}) = 16,5 - 4,3(^{18}\delta_s - ^{18}\delta_w) + 0,14(^{18}\delta_s - ^{18}\delta_w)^2$ **(7.18)**

donde $^{18}\delta$ representa el CO₂ preparado a partir del carbonato sólido con H₃PO₄ al 95% a 25°C y $^{18}\delta_w$ representa el CO₂ en equilibrio isotópico con el agua a 25°C, ambos relativos a VPDB-CO₂

sg se obtiene a partir de s mediante la aplicación del fraccionamiento para la producción de CO₂ a 25°C

$^{18}\epsilon_{sg/s} = + 10,25‰$
 $^{18}\epsilon_{sg/lg} = 19\ 082/T - 65,88‰$ **(7.19)**

Majoube (1971) $^{18}\epsilon_{h/l} = + 3,5‰$ (0°C); $^{18}\epsilon_{h/v} = + 15,2‰$ (0°C); $^{18}\epsilon_{h/v} = + 16,6‰$ (-10°C)

7.2.3 VARIACIONES DEL ¹⁸O Y DE LOS ESTÁNDARES DEL ¹⁸O

Inicialmente se comparó el ¹⁸O/¹⁶O de una muestra de agua arbitraria (indirectamente, por medio de una muestra de referencia local de laboratorio) con media del agua oceánica. Este *agua oceánica media estándar* en realidad nunca existió. Epstein and Mayeda (1953) hicieron promedios de las medidas de muestras de agua de los océanos y las refirieron a muestras de referencia que verdaderamente existí-

an, NBS1, proporcionadas por la oficina Nacional de Estándares de los Estados Unidos (US National Bureau of Standards, NBS). De esta manera, Craig (1961a) definió indirectamente el estándar isotópico del agua, SMOW, como:

$^{18}\delta_{\text{NBS1} / \text{SMOW}} = -7,94‰$

El Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA (International Atomic Energy Agency, IAEA), Sección de Hidrología Isotópica, en Viena, Austria, y

la oficina Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (US National Institute of Standards and Technology, NIST, el anterior NBS) han proporcionado para su distribución grandes volúmenes de agua oceánica con una media estándar bien contrastada para que se utilicen como materiales de referencia, tanto del ^{18}O como del ^2H . En una reunión de 1976 de la OIEA se decidió que este material estándar, VSMOW, preparado por H.Craig iguala, en la medida de lo posible los valores de $^{18}\delta$ y $^2\delta$ del anterior SMOW, y reemplazase al SMOW original para establecer el punto cero de la escala de $^{18}\delta$. Todas las muestras de agua se han de referir a este estándar.

A partir de una comparación llevada a cabo entre un gran número de laboratorios se demostró que la diferencia entre el anterior SMOW y el VSMOW actual era mínima (OIEA, 1978), probablemente:

$$^{18}\delta_{\text{SMOW} / \text{VSMOW}} = +0,05\text{‰} \quad (7.20)$$

En la actualidad, cuando se quiere presentar los valores de $^{18}\delta$ se utilizan dos materiales estándar, uno para las muestras de agua y otro para los carbonatos. Esto se debe a que ni las medidas isotópicas del agua ni las realizadas con los carbonatos se refieren al mismo material original, sino que se producen en las reacciones del CO_2 gaseoso cuando reacciona con la muestra o se derivan de ella.

Los análisis de laboratorio del $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de las aguas se realizan a partir del equilibrio de una muestra de agua con CO_2 de composición isotópica conocida a 25°C (Sec.10.2.1), seguido de un análisis de espectrometría de masas del CO_2 en equilibrio (Sec.11.1). Por lo general este equilibrio se realiza en un gran número de muestras de agua, las cuales constan de las muestras desconocidas (x) y del estándar o de una o más muestras de referencia. Hasta que se discuta la corrección que se tiene en cuenta en el Apt.11.2.3.4, es irrelevante si las muestras de agua se relacionan entre ellas o lo son las muestras de CO_2 se obtienen después del equilibrio, siempre y cuando la muestra y el estándar sean tratados en las mismas condiciones:

$$^{18}\delta_{x / \text{VSMOW}} = ^{18}\delta_{xg / \text{VSMOWg}} \quad (7.21)$$

donde g se refiere al CO_2 analizado en el equilibrio.

El cociente absoluto de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del VSMOW se expresa como $(2005,2 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$ (Baertschi, 1976). La OIEA y el NIST proporcionan muestras de referencia y muestras comparadas entre ellas. En la Tabla 11.2 se muestra un análisis de los datos experimentales. Algunos laboratorios prefieren fijar su escala del VSMOW a partir de dos puntos extremos para reducir los pequeños errores analíticos (Apt.11.2.3.5). Con este procedimiento, la muestra

$^{18}\delta$ se localiza en una escala lineal de δ entre el VSMOW (0‰) y el estándar de las precipitaciones ligeras antárticas (Standard Light Antarctic Precipitation, SLAP), cuyo valor definido es

$$^{18}\delta_{\text{SLAP} / \text{VSMOW}} = -55,5\text{‰} \quad (7.22)$$

los valores de $^{18}\delta$ de los carbonatos se expresan con referencia a la misma PDB de la calcita que se usa para el ^{13}C (Apt.7.1.3). El origen de la escala PDB se fijó por medio de la muestra referencia NBS20 (caliza de Solenhofen), definido como (Craig, 1957):

$$^{18}\delta_{\text{NBS20} / \text{PDB}} = -4,14\text{‰}$$

Originalmente el cociente absoluto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del PDB- CO_2 se estimó en 0,0020790 (Craig, 1957).

Sin embargo, este valor no concuerda con el cociente de Baertschi para el VSMOW ni con la medida precisa de la diferencia entre los dos estándares (Fig.7.10). En la actualidad se considera que un valor más real sería 0,0020672 (Tabla 11.1).

Recientemente, las muestras del NBS20 no siempre muestran el valor anteriormente expuesto. El valor de $^{18}\delta$ se ha desviado cerca $-4,4\text{‰}$ debido, probablemente, al intercambio con el vapor atmosférico causado por un almacenamiento inadecuado. Por este motivo, la OIEA ha incorporado un nuevo conjunto de materiales carbonatados de referencia donde el NBS19 reemplaza al NBS20. Entonces, la escala de VPDB (Viena PDB) se define mediante el NBS19:

$$^{18}\delta_{\text{NBS19} / \text{VPDB}} = -2,20\text{‰} \quad (7.23)$$

En el análisis de $^{18}\delta$ no se considera el carbonato de forma independiente, sino que se recurre al CO_2 preparado de acuerdo con el procedimiento estándar. Este procedimiento implica hacer un tratamiento en el vacío con ácido ortofosfórico al 95% (o al 100%) a 25°C . Si se analizan y se corrigen de manera similar las muestras y los materiales de referencia,

$$^{18}\delta_{x / \text{VPDB}} = ^{18}\delta_{xg / \text{VPDBg}} \quad (7.24)$$

donde g representa el CO_2 preparado y analizado, de tal manera que no se necesita conocer ni el fraccionamiento entre el carbonato y el CO_2 que se prepara a partir de éste (Tabla 7.4), ni la temperatura de reacción.

La relación entre las escalas del VPDB, VPDB- CO_2 (VPBDg), VSMOW y VSMOW- CO_2 (VSMOWg) se derivan de las ecuaciones que se presentan en la Tabla 7.4, de acuerdo con la Ec.7.24:

$$^{18}\delta_{x / \text{VSMOW}} = 1,03086 ^{18}\delta_{x / \text{VPDB}} + 30,86\text{‰} \quad (7.25)$$

$$^{18}\delta_{x/VSMOW} = 1,04143 \ ^{18}\delta_{x/VPDBg} + 41,43\text{‰} \quad (7.26)$$

$$^{18}\delta_{x/VSMOWg} = 1,00027 \ ^{18}\delta_{x/VPDBg} + 0,27\text{‰} \quad (7.27)$$

En la Fig.7.11 se muestran las relaciones anteriores. Éstas son de especial interés en los estudios isotópicos de los silicatos, óxidos, carbonatos, y materia orgánica, y sus correlaciones con el agua.

Las ecuaciones de conversión se expresan por lo general como:

$$^{18}\delta_{inferior} = \alpha_i \ ^{18}\delta_{superior} + \epsilon_i \quad (7.28)$$

donde $\alpha_i = \Delta$, D , ó α , e "inferior" y "superior" hacen referencia a los niveles en el esquema.

En lo sucesivo, a menos que se diga lo contrario, se expresaran todos los valores de $^{18}\delta$ de los carbonatos de forma relativa respecto al VPDB, los valores $^{18}\delta$ del CO_2 (atmosférico) gaseoso relativos al VPDB- CO_2 , y todos los valores $^{18}\delta$ del agua relativos al VSMOW.

Para información más detallada acerca de los procesos de medida y de cálculo véase el Capítulo 11.

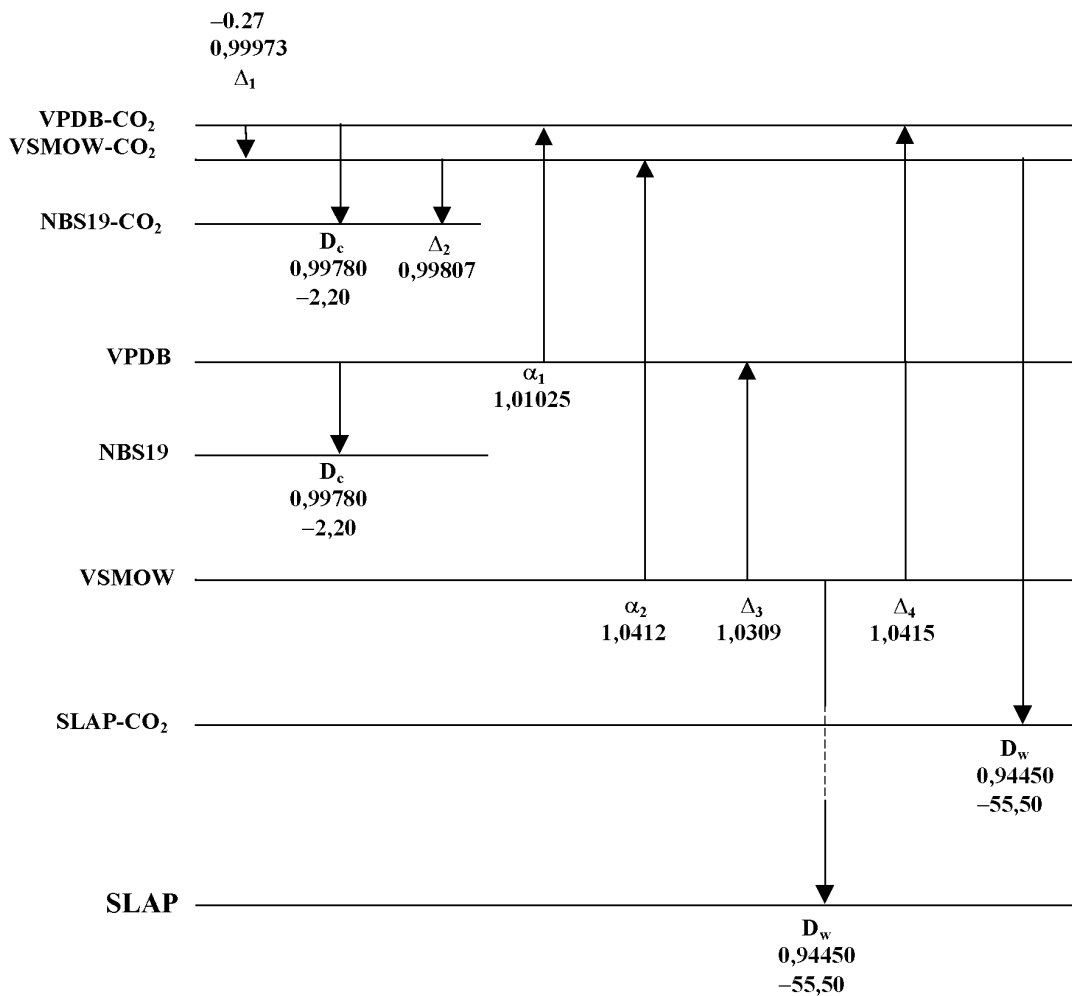


Fig.7.11 Relaciones entre el ^{18}O de referencia y las muestras de intercomparación respecto al VPDB y el VSMOW (IAEA, 1986). VPDB- CO_2 representa el CO_2 preparado a partir de hipotéticos VPDB mediante el tratamiento con H_3PO_4 (95%) a 25°C , de VSMOW- CO_2 a CO_2 en equilibrio con el VSMOW a 25°C . La escala vertical es indicativa y no es totalmente proporcional a los valores reales.

Δ_1 : Diferencia entre el VPDB- CO_2 y SMOW- CO_2 ($-0,22\text{‰}$) (Craig y Gordon, 1965; Mook, 1968) más la diferencia entre el SMOW(CO_2) y VSMOW(CO_2) ($-0,05\text{‰}$) (Ec.7.20)

D_c : valor definido del NBS19 relativo al VPDB (Ec.7.24)

$\Delta_2 = D_c - \Delta_1$

α_1 : de acuerdo con Friedman y O'Neil (1977)

α_2 : promedio de 3 métodos independientes aplicados por 4 laboratorios diferentes

Δ_3 : a partir de α_2 , α_1 , y Δ_1 ; 1,03086 es el número exacto que citan Friedman y O'Neil (1977), de acuerdo con $\alpha_2 = 1,04115$ (Brenninkmeijer et al., 1983)

Δ_4 : de Δ_3 y α_1

7.2.4 VARIACIONES NATURALES DEL ^{18}O

En otros capítulos se discutirán las variaciones de $^{18}\delta$ en el ciclo hidrológico. Aquí sólo se presenta un estudio general (Fig.7.12).

7.2.4.1 AGUA SALADA

Los océanos constituyen el mayor reservorio de agua. El contenido de ^{18}O en la capa superficial es bastante uniforme, variando entre el +0,5 y el -0,5‰ (Epstein & Mayeda, 1953). Sólo se observan variaciones importantes en las regiones tropicales y en los polos. En las regiones tropicales se detectan valores más positivos causados por la intensa evaporación: el $^{18}\delta$ del agua en el mar Mediterráneo es del orden de +2‰ ($^{2}\delta = +10\text{‰}$). En las regiones polares los valores son más negativos como resultado del agua de deshielo que se origina a partir del hielo y la nieve, que es isotópicamente más ligera.

Si el agua de los océanos se evaporase bajo condiciones de equilibrio, el vapor resultante podría estar empobrecido entre un 8 y un 10‰ en ^{18}O , dependiendo de la temperatura. No obstante, el vapor oceánico parece poseer un valor $^{18}\delta$ medio de -12 a -13‰, que parece deberse, sólo parcialmente, al fraccionamiento cinético. La humedad relativa del aire y la temperatura de evaporación influye en la importancia de fraccionamiento que ocurre fuera del equilibrio (véase la Sección 2 sobre la Precipitación).

7.2.4.2 PRECIPITACIÓN

La transformación del vapor de agua atmosférico en precipitación depende de muchos factores climáticos y locales, ya que las variaciones del $^{18}\delta$ de la precipitación de todo el globo son muy importantes. Como regla general se tiene que cuanto más se aleje la lluvia de la fuente principal de vapor de las regiones ecuatoriales, más negativo se vuelve $^{18}\delta$. En el Ártico y en la Antártida, el $^{18}\delta$ del hielo puede alcanzar

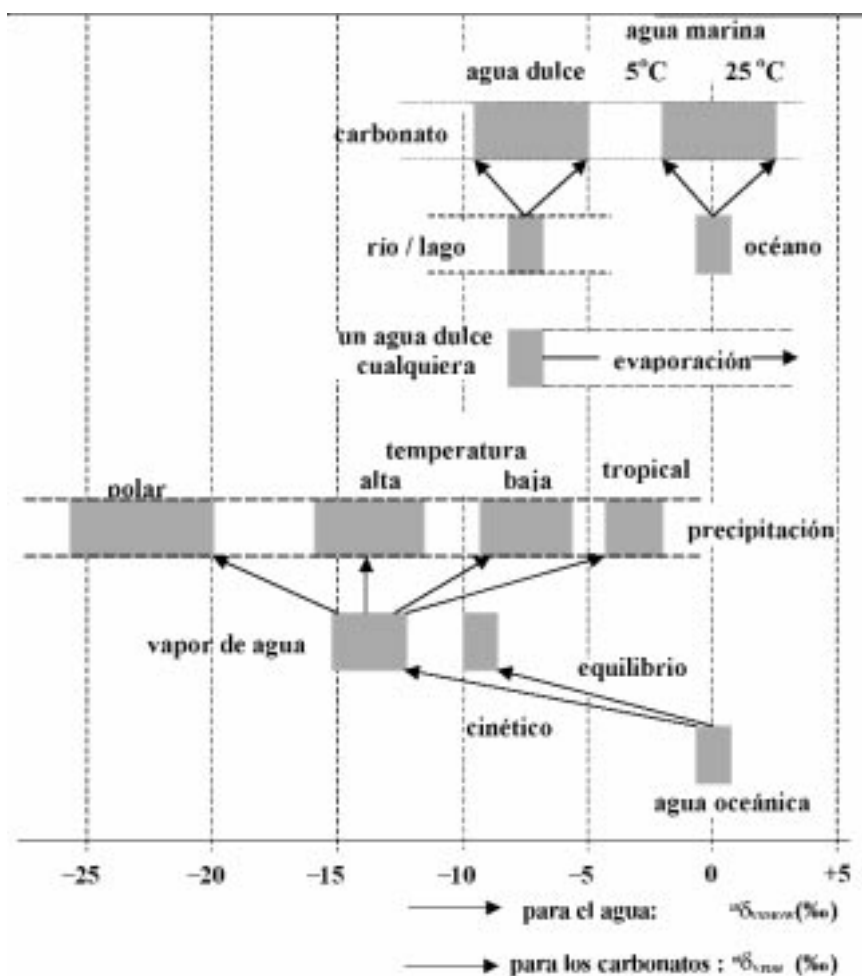


Fig.7.12 Esquema de las variaciones de $^{18}\delta$ en la naturaleza, que son especialmente relevantes en el ciclo hidrológico. El vapor marino se empobrece gradualmente en ^{18}O durante el transporte hacia latitudes altas (Fig.7.13). La evaporación de agua superficial puede hacer que el agua se enriquezca en ^{18}O . Finalmente, la formación de carbonato sólido provoca una desviación en $^{18}\delta$ que depende de la temperatura (véase la Fig.7.5).

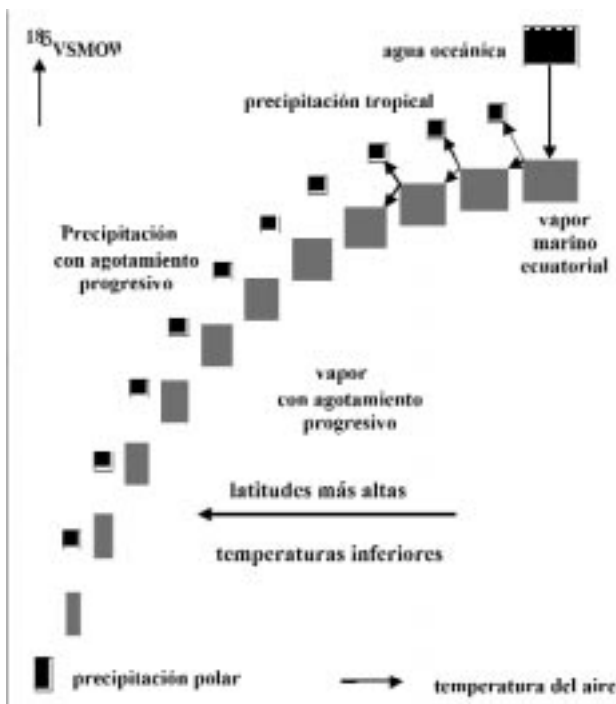
valores de hasta -50‰. En la Fig.7.13 se muestra este modelo de agotamiento gradual del ¹⁸O.

El apartado 2 se discute en detalle algunos de los efectos que causan variaciones regionales y temporales en el ¹⁸δ de la precipitación.

Entre todos los efectos se distinguen:

- 1) **el efecto latitudinal**, con valores de ¹⁸δ inferiores a medida que aumenta la latitud
- 2) **el efecto continental**, con valores de ¹⁸δ más negativos para las precipitaciones que tengan lugar más al interior del continente
- 3) **el efecto altitud**, con valores de ¹⁸δ para la precipitación inferiores a medida que aumenta la altitud
- 4) **el efecto estacional**, (en regiones con clima templado), con valores de ¹⁸δ más negativos durante el invierno
- 5) **el efecto intensidad**, con valores de ¹⁸δ más negativos durante las tormentas intensas

Fig.7.13 Representación del empobrecimiento gradual de



¹⁸O por parte del vapor de agua atmosférico y la precipitación por condensación a medida que el vapor y el proceso de precipitación se alejan de la fuente principal de vapor: el cinturón marino tropical. A temperaturas inferiores el fraccionamiento isotópico entre el vapor de agua y el agua líquida es mayor, los cuales se van contrarrestando a medida que se va empobreciendo isotópicamente a través del proceso Rayleigh (véanse las Fig.7.7 y 7.12).

7.2.4.3 AGUA SUPERFICIAL

En la Fig.7.8 se muestran algunos datos empíricos sobre las variaciones de ¹⁸δ en el agua de los ríos. La variación estacional con valores relativamente altos en verano es característica de las precipitaciones de las regiones templadas. La base de ambas curvas representa los valores medios de ¹⁸δ de la precipitación y del agua subterránea en las áreas de recarga, como por ejemplo al noroeste de Europa (Mosa) y Suiza/Sur de Alemania (Rin), este último con un enorme transporte en primavera de agua de deshielo relativamente ligera en términos isotópicos.

La evaporación, especialmente en regiones tropicales y semiáridas, provoca el enriquecimiento en ¹⁸O de las aguas superficiales. Por tanto se obtienen valores de ¹⁸δ entre el +3 y el +4‰ para el caso del río Nilo o valores tan altos como el +20‰ en el caso de algunos lagos (Apt.4.4.5 y 7.5).

7.2.5 VARIACIONES CLIMÁTICAS

Como ya se ha dicho anteriormente, la precipitación lenta del carbonato cálcico es un proceso durante el cual el carbonato y el agua están en equilibrio isotópico. Por tanto, el contenido de ¹⁸O del carbonato básicamente se determina a partir del contenido que posee el agua. Como ya se mostró en la Fig.7.10, el segundo factor determinante es la temperatura. Por consiguiente, se puede deducir la temperatura a partir de los ¹⁸δ de las muestras de carbonato presentes en el interior de los sedimentos marinos, siempre que el ¹⁸δ del agua no sea una incógnita (≈ 0‰). Originariamente se creyó que estas eran las bases de la paleotermometría del ¹⁸O de las conchas marinas fósiles (Epstein et al., 1953).

En la actualidad se presupone un ¹⁸δ variable para el agua superficial de los océanos durante las transiciones glacial / interglacial (Emiliani, 1971; Olausson, 1981), debido a cantidades variables de hielo acumulado con ¹⁸δ bajos, como el caso de los casquetes polares. Se puede deducir un orden de magnitud realista de esta variación simplemente aplicando un balance de masas. Por ejemplo, el volumen de hielo que se estableció en el casquete polar del norte durante la última Era glacial, estimado en 5·10⁵ km³ (= V_{hielo}), tenía con un valor medio de ¹⁸δ del -20 ‰; éste cambia el valor de ¹⁸δ (en el presente = 0 ‰) de los 10⁷ km³ de agua oceánica (=V_{oceánica}) en un +1 ‰. El balance de masas del que se habla es:

$$V_{\text{océano actual}} \times {}^{18}\delta_{\text{agua salada actual}} = V_{\text{océano Era glacial}} \times {}^{18}\delta_{\text{agua salada Era glacial}} + V_{\text{casquetes polares}} \times {}^{18}\delta_{\text{hielo}} \tag{7.29}$$

Otra de las aplicaciones espectaculares de las variaciones isotópicas de la naturaleza es la deducción de los cambios climáticos en el pasado a partir de las relaciones $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ o $^2\text{H}/^1\text{H}$ del interior del hielo de los polos. Si el proceso de empobrecimiento isotópico gradual de la precipitación se estudia en detalle en función de la latitud y por tanto de la temperatura del aire, se puede derivar una relación que exprese la dependencia con la temperatura (Apartado 2):

$$d^{18}\delta / dt \approx +0,7\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (7.30)$$

(Dansgaard, 1964; Van der Straaten y Mook, 1983). Con esta relación es posible transformar las variaciones isotópicas en variaciones climáticas a lo largo de periodos geológicos. Se han llevado a cabo medidas en el interior del hielo de Groenlandia y de la Antártida, las cuales muestran la intermitencia de periodos con $^{18}\delta$ bajos (y también $^2\delta$ bajos) y $^{18}\delta$ altos (y también $^2\delta$ altos), que implican periodos respectivamente fríos y cálidos (Ec.7.30).

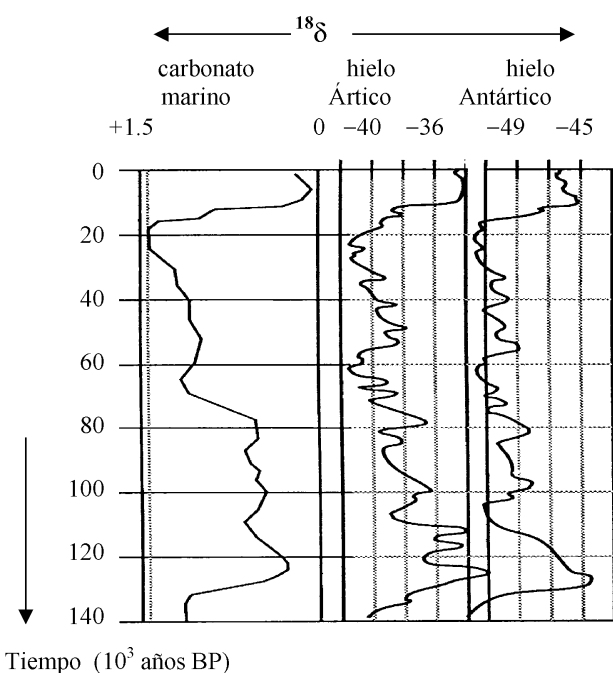


Fig.7.14 Palaeotemperaturas registradas de la fracción de CaCO_3 de los caparzones de foraminíferos presentes en los sedimentos del fondo marino (izquierda), en el hielo glaciar del Norte de Groenlandia (en Summit), en el interior del hielo glaciar del Antártico (en Vostok), respectivamente de izquierda a derecha, expresadas en función de las variaciones de $^{18}\delta$ con el tiempo (figura modificada a partir de la de Lorius y Oeschger, 1994). En cada registro, la parte izquierda representa las temperaturas bajas; por ejemplo, cada curva muestra a los 20 000 años AD el máximo glaciar más reciente. Los 10 000 años superiores contiene el actual periodo cálido interglaciar, el del Holoceno.

7.3 RELACIÓN ENTRE LAS VARIACIONES DEL ^{13}C Y DEL ^{18}O EN EL H_2O , EL HCO_3^- , Y EL CO_3^{2-}

Si se tienen en cuenta el $^{18}\delta$ del agua y el $^{13}\delta$ del bicarbonato disuelto, se pueden presentar de manera elegante las diferencias y las relaciones entre los diversos sistemas naturales agua-carbonato. La Fig.7.15 es una representación esquemática de tres muestras de agua con composiciones isotópicas reales, para cada una de ellas se da el rango de dependencia con la temperatura de la calcita que precipita bajo condiciones de equilibrio. Esta figura es en esencia una combinación de los gráficos de las Figs.7.5 y 7.12.

Desde un punto de vista isotópico, los 4 tipos más comunes de agua son:

- 1) *Agua oceánica*, actualmente con valores de $^{18}\delta$ alrededor del 0‰ (por definición); el rango del carbonato es el de los actuales carbonatos marinos. El $^{18}\delta$ del agua de los océanos varió en el pasado a causa de la intermitencia de periodos glaciares e interglaciares. También han aumentado los valores de $^{18}\delta$ de la roca caliza de origen marino en el curso del tiempo geológico, mientras que los valores de $^{13}\delta$ han permanecido invariantes (Veizer & Hoefs, 1976).
- 2) *Agua subterránea y fluvial*, con un valor de $^{18}\delta$ elegido arbitrariamente. Generalmente el $^{13}\delta$ del bicarbonato del agua dulce está en el intervalo de -11 a -12‰. Las composiciones isotópicas de los carbonatos del agua dulce que se obtienen a partir de este agua podrían derivarse del conocimiento de los fraccionamientos en el equilibrio (Tablas 6.2 y 6.4), de forma similar a la indicada para el carbonato marino.
- 3) *Agua superficial estancada o agua de los lagos* que puede estar sometida a procesos que alteren su composición isotópica. Siempre que el agua posea un tiempo suficiente de residencia en la cuenca, el intercambio isotópico conllevará al equilibrio isotópico entre el contenido de ^{13}C del reservorio y el CO_2 atmosférico. En este caso el $^{13}\delta$ se iguala al valor de los océanos. Como ya se indicó para los valores marinos, el $^{13}\delta$ y el $^{18}\delta$ de los carbonatos está relacionado, respectivamente, con el HCO_3^- y el H_2O . El contenido de ^{18}O del agua, especialmente en climas templados, pasa a adoptar valores menos negativos e incluso positivos como consecuencia de la evaporación.
- 4) *Agua de estuario* que posee valores intermedios de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ o de $^{13}\delta(\text{DIC})$ y $^{18}\delta(\text{H}_2\text{O})$, dependiendo del grado de mezcla del agua del río y del mar. Este último se comporta de forma conservativa, esto es, se determina simplemente con la relación de mezcla; el $^{13}\delta(\text{CID})$ también depende

de los valores de CID de los componentes de la mezcla. Por este motivo, la línea de mezcla, por lo general, no es recta. La relación con el $^{13}\delta$ de la fracción del bicarbonato es incluso más com-

plicada, al igual que la variación de la disociación en equilibrio con el pH (aunque el pH no se comporte totalmente de forma conservativa) (Apt.9.5.4).

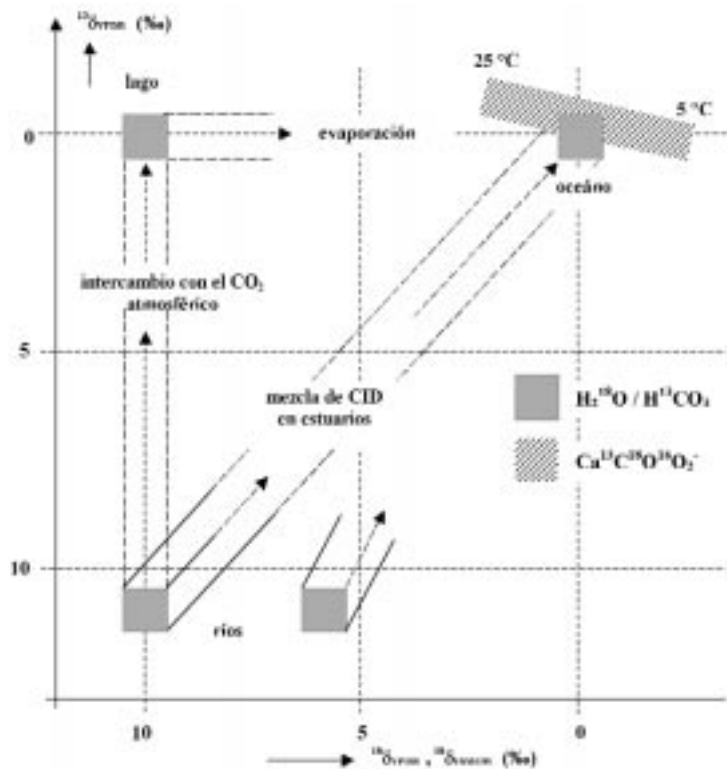


Fig.7.15 Relación entre las variaciones naturales del $^{13}\delta$ (HCO_3^- y CaCO_3) y del $^{18}\delta$ (H_2O y CaCO_3). La gráfica es en esencia una combinación de las Figs.7.5 y 7.12. La mezcla en los estuarios ofrece una línea recta entre los valores de $^{13}\delta_{\text{CID}}$ del río y del mar sólo si el C_T de los componentes es igual. Como habitualmente este caso no se produce, la relación entre los dos miembros describe una línea ligeramente curva. Además, el $^{13}\delta$ (HCO_3^-) de los estuarios no se encuentra sujeto a una mezcla conservativa, ya que el proceso de mezcla reorganiza las fracciones de carbonatos (Apt.9.5.4). Dependiendo de los tiempos de residencia del agua en superficie, la evaporación y el intercambio isotópico aumentan los valores de δ de la composición isotópica.

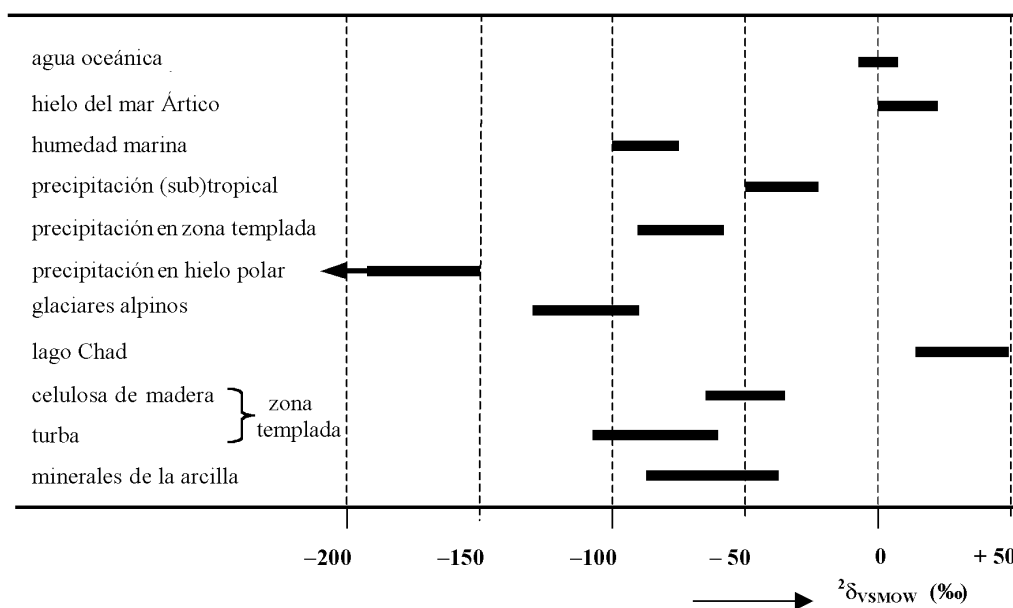


Fig.7.16 Visión general de las variaciones del $^2\text{H}/^1\text{H}$ en componentes naturales. Para la mayoría de los materiales que se muestran los rangos son representativos.

7.4 ISÓTOPOS ESTABLES DEL HIDRÓGENO

7.4.1 ABUNDANCIA NATURAL

El elemento químico del hidrógeno consta de dos isótopos estables, el ^1H y el ^2H (D o deuterio), con unas abundancias del 99,985 y el 0,015% y una relación isotópica $^2\text{H}/^1\text{H} \approx 0,00015$ (Urey et al., 1932). Esta relación isotópica presenta una variación natural del 250‰, mayor que las variaciones del $^{13}\delta$ y del $^{18}\delta$, debido a las diferencias de masas relativamente grandes existentes entre los isótopos (Fig.7.16).

Al igual que con el ^{18}O , también se observan concentraciones elevadas para el ^2H en aguas superficiales con una evaporación intensa, mientras que el hielo de los polos tiene unos contenidos de ^2H muy bajos. Las variaciones del 250‰ están presentes en la parte del ciclo hidrológico que se discute en este apartado.

7.4.2 FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO DEL HIDRÓGENO

El fraccionamiento isotópico más importante es el que tiene lugar entre las fases líquida y de vapor del agua. Bajo condiciones de equilibrio el vapor de agua es isotópicamente más ligero (contiene menos ^2H) que el agua líquida. Estas cantidades se dan en la Tabla 7.6. La Fig.7.3 muestra, por un lado, algunas relaciones isotópicas actuales de sistemas en equilibrio y por otro lado, muestra los valores de $^2\delta$ ajustados. El fraccionamiento por difusión del H_2O en el aire ($^2\delta_d$) varía entre $-22,9 \pm 1,7\%$ (Merlivat, 1978) y $-20,4 \pm 1,4\%$ (no publicado), lo cual supone una variación ligeramente superior a la que se calculó a partir de la Ec.3.34 ($-16,3\%$) (véase el Apt. 7.3.2).

Tabla 7.5 Los isótopos estables y radioactivos del **hidrógeno**: datos empíricos de la abundancia natural, las propiedades, las técnicas analíticas y los estándares. Para más información ver el Apt.7.4 y 8.3, y los Capítulos 10 y 11.

EM = Espectrometría de Masas (MS = Mass Spectrometry),

CPG = Contador Proporcional de Gas (PGC = Proportional Gas Counting),

ECL = Espectrometría de Centelleo Líquido (LSS = Liquid Scintillation Spectrometry),

EMA = Espectrometría de Masa con Acelerador (AMS = Accelerator Mass Spectrometry)

	^1H	^2H	^3H
abundancia natural	0,99985	0,00015	$< 10^{-17}$
estabilidad	estable	estable	radioactivo
actividad específica natural			$< 1,2 \text{ Bq/L agua}$
decaimiento / descendiente			$\beta^- / ^3\text{He}$
vida media ($T_{1/2}$)			$12,320 \pm 0,022 \text{ a}$
factor de decaimiento (λ)			$5,576 \cdot 10^{-2}/\text{a} = 1/18,33 \text{ a}^{-1}$
energía β máxima			18 keV
rango de abundancia en el ciclo hidrológico		250 ‰	0 a 10^{-16}
registrado como		$^2\delta$ o $\delta^2\text{H}$ o δD	^3A
unidades		‰	UT, Bq/L H_2O
instrumento		MS	CPG, ECL
medio analítico		H_2	H_2O , C_2H_6 , C_6H_6
desviación estándar usual		0,5 ‰	$\geq 1\%$ niveles altos
estándar internacional		VSMOW	NBS-SRM 4361
valor absoluto		$^2\text{H}/^1\text{H} = 0,00015575$	$^3\text{H}/^1\text{H} = 6600 \text{ UT} =$ $= 0,780 \text{ Bq/g H}_2\text{O}$ 01-01-1988

7.4.3 LAS VARIACIONES DEL ²H Y SUS ESTÁNDARES

VSMOW es el estándar de los cocientes ²H/¹H y ¹⁸O/¹⁶O. Los valores del cociente absoluto ²H/¹H del VSMOW y de la Precipitación Ligera Estándar del Antártico (Standard Light Antarctic Precipitation, SLAP) publicados por Hagemann et al. (1970) son $(155,76 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$ y $(89,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$, respectivamente, los publicados por De Wit et al. (1980) han sido $(155,75 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$ y $(89,12 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$ y por Tse et al. (1980), $(155,60 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$ y $(88,88 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$.

Por consiguiente, el valor medio de ²δ del estándar secundario SLAP en la escala VSMOW (Apt.7.2.3) es $-428,2 \pm 0,1\%$. Basándose en estos datos los valores de ²δ definen como:

$${}^2\delta_{\text{SLAP/VSMOW}} = -428,0\% \quad (7.33)$$

Tabla 7.6 Fraccionamiento isotópico del hidrógeno en el sistema de equilibrio del agua líquida (l), el vapor de agua (v), y el hielo (h); $\epsilon_{y/x}$ representa el fraccionamiento del compuesto y relativo al compuesto x, que es aproximadamente igual que ${}^2\delta(y) - {}^2\delta(x)$. Los valores para temperaturas intermedias se pueden obtener por interpolación lineal; T (K) = t (°C) + 273,15

t °C	² ε _{v/l} (‰)	¹⁸ ε _{v/l} (‰)	² ε _{v/l} / ¹⁸ ε _{v/l} ²
0	-101,0	-11,55	8,7
5	-94,8	-11,07	8,5 ⁵
10	-89,0	-10,60	8,4
15	-83,5	-10,15	8,2 ⁵
20	-78,4	-9,71	8,1
25	-73,5	-9,29	7,9
30	-68,9	-8,89	7,7 ⁵
35	-64,6	-8,49	7,6
40	-60,6	-8,11	7,4

1) Majoube, 1971 $\ln^2\alpha = -24\ 844/T^2 + 76,248/T - 0,052612$ **(7.31a)**

ajuste 1/T ${}^2\epsilon_{v/l} = -85\ 626/T + 213,4\%$ **(7.31b)**

Horita y Wesolowski(1994) obtienen valores superiores

2) Majoube (1971) calcula los cocientes entre los fraccionamientos del ¹⁸O y ²H en la reacción de equilibrio entre el líquido-vapor.

Majoube, 1971 ${}^2\epsilon_{h/l} = +19,3\%$ (a 0°C) **(7.32)**

No se ha detectado una diferencia significativa entre

los ²δ del estándar original de SMOW y el VSMOW (OIEA, 1978).

La OIEA (IAEA) proporciona referencias y muestras de agua comparadas entre ellas (Tabla 11.3). Los contenidos de ²H de las muestras que contienen hidrógeno se determinan mediante su total conversión del hidrógeno a gas. Por lo tanto, no ocurrirán los problemas fundamentales que tenían lugar en el fraccionamiento isotópico durante la preparación de las muestras, como pasaba con el ¹⁸O; no obstante, el análisis es más arduo (Apt.10).

En lo sucesivo todos los valores de ²δ serán dados respecto al VSMOW.

En el Capítulo 10 se dan más detalles de los procesos de medida y de cálculo de las muestras isotópicas de referencia.

7.4.4 ESTUDIO DE LAS VARIACIONES NATURALES DEL ²H

Con todo lo que se ha expuesto resulta evidente que debe de existir algún tipo de correlación entre los efectos del fraccionamiento del ²H y del ¹⁸O. Por lo tanto, se espera encontrar una relación entre el ²δ y el ¹⁸δ de las aguas naturales. Se ha encontrado incluso, una fuerte correlación entre las variaciones de ²δ y ¹⁸δ de las precipitaciones, del hielo, y la mayoría de aguas subterráneas y aguas superficiales no evaporadas. Por este motivo, la descripción cualitativa del Apt.7.2.4 sobre el ¹⁸δ se puede aplicar igualmente para el ²δ. El apartado siguiente se centra e investiga esta relación.

7.5 RELACIÓN ENTRE LAS VARIACIONES DEL ²H Y EL ¹⁸O EN EL AGUA

Si se considera simplemente que la evaporación y la condensación en la naturaleza tienen lugar en equilibrio isotópico, la relación entre los valores de ²δ y de ¹⁸δ de las aguas naturales se determinará a partir de los fraccionamientos en el equilibrio ²ε_{v/l} y ¹⁸ε_{v/l}. En la Tabla 7.6 se presenta el cociente de estos factores para el rango de temperaturas 0 – 40°C.

Craig (1961b) y Dansgaard (1964) encontraron una relación entre los valores ²δ y ¹⁸δ de la precipitación para diferentes partes del mundo:

$${}^2\delta = 8\ {}^{18}\delta + 10\ \% \quad (7.34)$$

En la Fig.7.17 se presenta esta relación, conocida con el nombre de Línea de Agua Meteorológica Mundial,

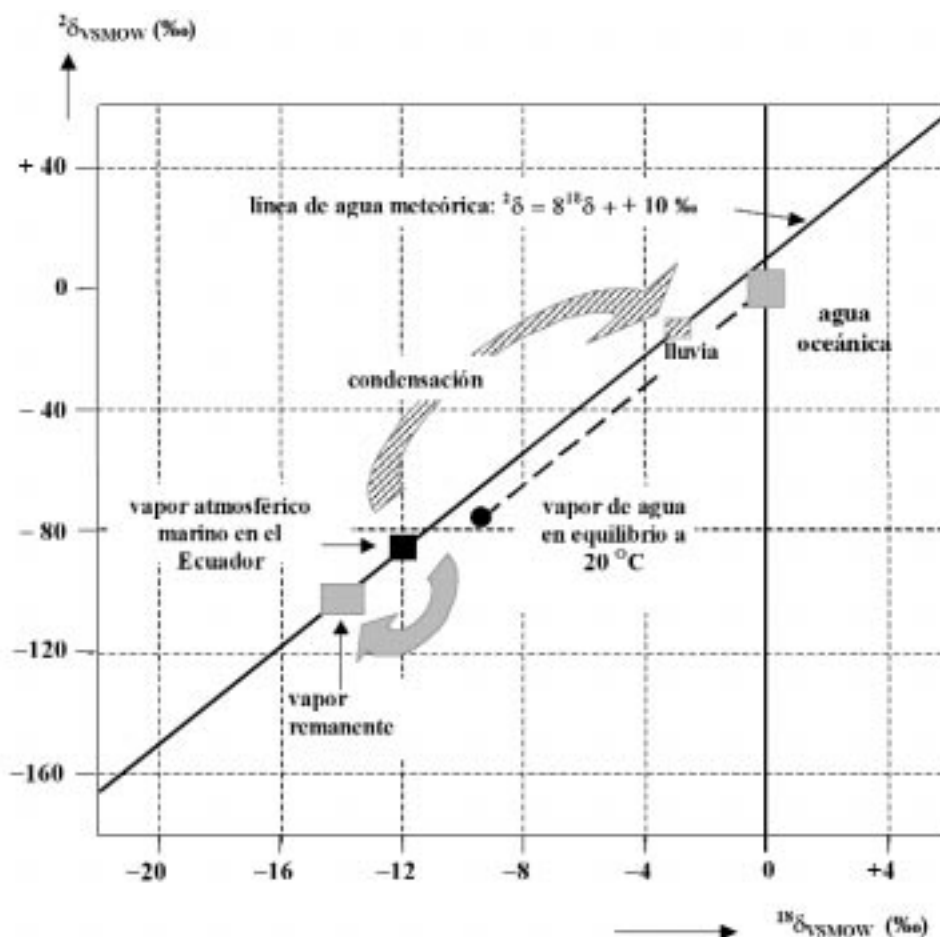


Fig.7.17 Relación entre las variaciones naturales de ${}^{18}\delta$ y ${}^2\delta$ del agua oceánica, el vapor atmosférico y la precipitación. El círculo negro representa el valor hipotético del vapor de agua en equilibrio isotópico con el agua del mar, el cuadrado negro la composición isotópica observada en el vapor oceánico del Ecuador, que se origina a partir del fraccionamiento más realista que se da fuera del equilibrio. El vapor marino se condensa gradualmente para dar lugar a la precipitación (flecha rayada) mediante un fraccionamiento positivo, haciendo que el vapor se vaya empobreciendo progresivamente del ${}^{18}\text{O}$ y el ${}^2\text{H}$ (flecha gris) (confróntese con la Fig.7.13).

LAMG (World Meteoric Water Line, WMWL) y se caracteriza por tener una *pendiente* de 8 e *interceptar* al eje del ${}^2\text{H}$ (= el valor de ${}^2\delta$ con un ${}^{18}\delta = 0\text{‰}$) con un cierto valor. La relación general de LAM (MWL) es:

$${}^2\delta = s \cdot {}^{18}\delta + d \quad (7.35)$$

donde la pendiente $s = 8$, lo cual se explica mediante el cociente entre los fraccionamientos isotópicos en el equilibrio del hidrógeno y del oxígeno para los procesos de lluvia de condensación (Tabla 7.6); d , conocido como *exceso de deuterio*, representa la intersección con el eje ${}^2\delta$. En algunas regiones de la Tierra, en determinados periodos del año y para ciertas tormentas, el valor de ${}^2\delta$ difiere en un 10 ‰ dependiendo de las condiciones de humedad y temperatura de la región de evaporación.

La composición isotópica del vapor de agua que hay sobre el agua del mar con ${}^2\delta = {}^{18}\delta = 0 \text{‰}$ vs VSMOW

es algo más ligera de la que se obtendría del equilibrio isotópico con el agua: la evaporación es un proceso que tiene lugar fuera del equilibrio (casi cinético).

Sin embargo, a partir de la observación progresiva de la composición del vapor, el vapor y la precipitación permanecen en equilibrio isotópico, ya que la formación de la precipitación ocurrirá probablemente a partir del vapor saturado (es decir, el vapor en equilibrio físico con el agua). En consecuencia, los valores de ${}^{18}\delta$ y ${}^2\delta$ se mueven a lo largo de la línea meteórica del agua (Ec.7.33).

En la Sección 3 (Aguas Superficiales) se discuten ciertas circunstancias que conllevan la desviación respecto del MWL común. Por ejemplo, en ocasiones se han llegado a observar grandes valores de d .

A parte de esto, también se producen desviaciones en la evaporación de las aguas superficiales, con

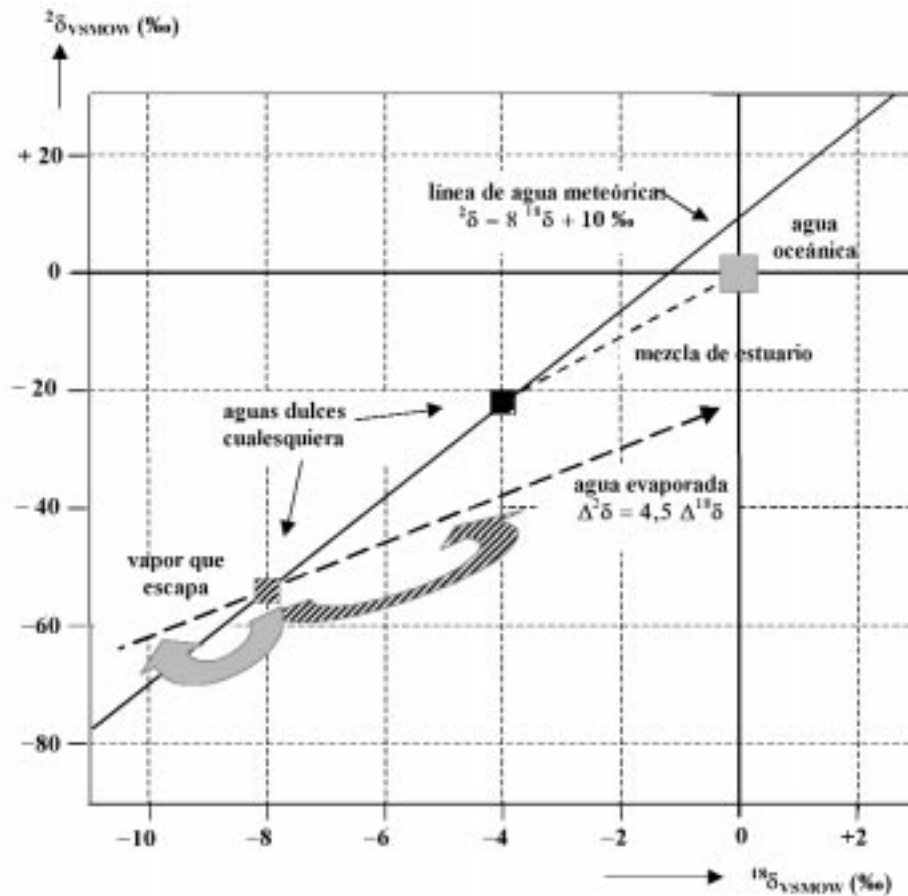


Fig.7.18 La relación entre el $^{18}\delta$ y el $^{28}\delta$ para la mezcla en los estuarios y para las aguas superficiales que se evaporan. Ya que la evaporación es un proceso que tiene lugar fuera del equilibrio, los fraccionamientos isotópicos implicados no están necesariamente relacionados mediante un factor 8, como el que se da en el proceso de la condensación en equilibrio, que son la base de la línea meteórica del agua (Fig.7.17). Al igual que en la figura anterior, las flechas indican la dirección de cambio de la composición isotópica del vapor que se escapa y del agua evaporada residual.

pendientes de 4 a 5 en lugar de 8. Si $^{28}\delta_0$ y $^{18}\delta_0$ denotan la composición isotópica original de un agua superficial arbitrario, los valores de δ después de la evaporación se relacionan mediante:

$$^{28}\delta - ^{28}\delta_0 \approx 4,5 (^{18}\delta - ^{18}\delta_0) \quad \text{o} \quad \Delta^{28}\delta \approx 4,5 \Delta^{18}\delta \quad (7.35)$$

(Fig.7.18). La liberación de vapor de agua en el aire con un valor de δ relativamente bajo provoca un aumento del δ del agua remanente (ilustrado mediante el modelo del Apt.4.4.5). Se hace tanto para $^{28}\delta$ como para $^{18}\delta$.