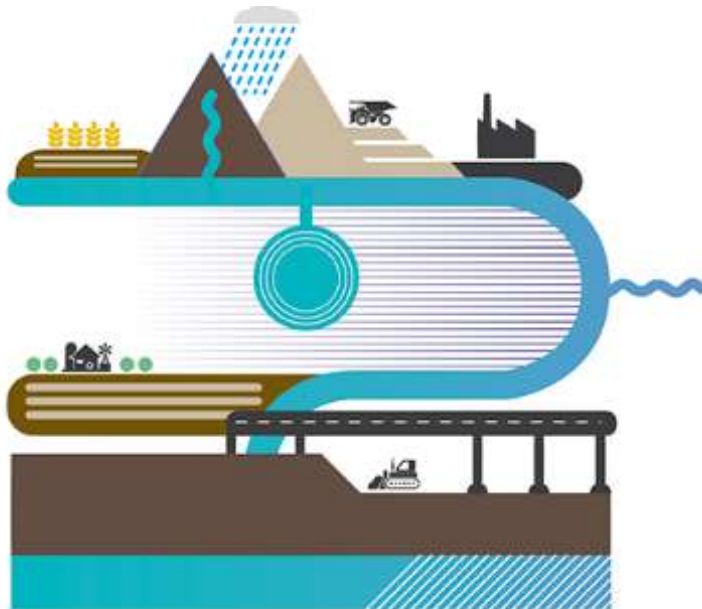




ISÓTOPOS ESTABLES Y MINERALOGIA

MAiMA es un grupo de investigación de la Universidad de Barcelona que aplica **la última tecnología en análisis de isótopos estables, mineralogía y geoquímica**, para ofrecer soluciones a medida a problemas de contaminación ambiental, autenticación de productos agroalimentarios y estudios de durabilidad mineral en obra civil.



20
Años

20 Años de experiencia reconocida en mineralogía y geoquímica isotópica



Más de 25 proyectos nacionales
6 proyectos europeos y más de 200 artículos científicos



Innovación y calidad
Tenemos un fuerte compromiso con la innovación participando en más de 50 proyectos de I+D+i



Base teórica de Geoquímica Isotópica

Albert Soler Gil
Director del grupo de Mineralogía
Aplicada y Medioambiente

Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient (MAiMA)
Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada
Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona
<http://www.ub.edu/minegeo>
albertsolergil@ub.edu

Para documentarse más, visitar en curso “on line” en nuestra web
del grupo de Mineralogía Aplicada i Geoquímica de Fluidos”

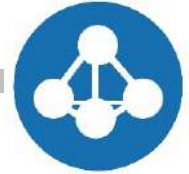
<http://www.ub.edu/minegeo/>



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

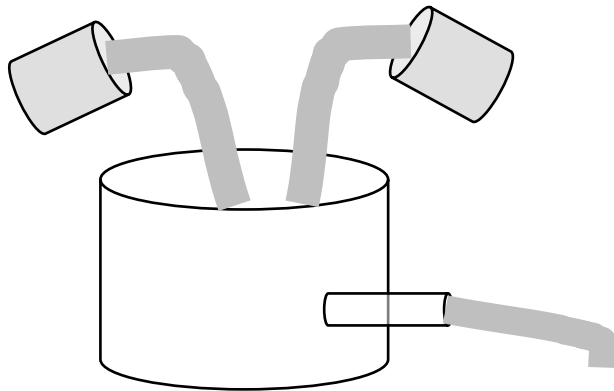
B:KC Barcelona
Knowledge
Campus
Campus d'Excel·lència Internacional





La composición isotópica puede variar debido a distintos procesos:

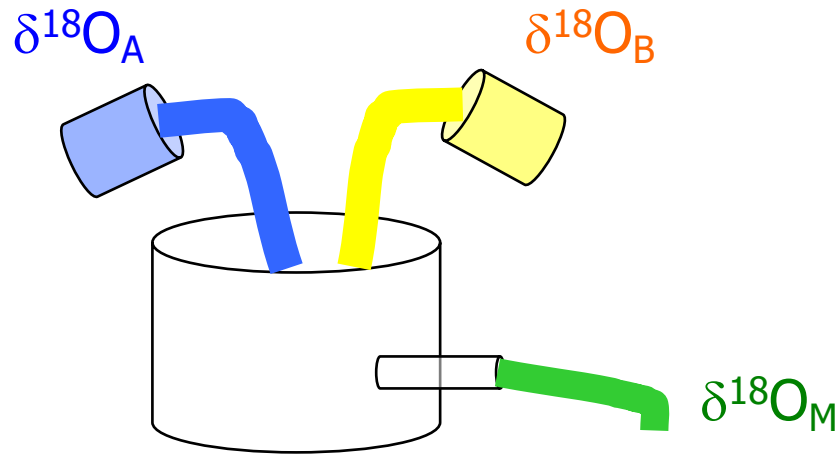
1.- Mezcla entre compuestos con diferente composición isotópica.



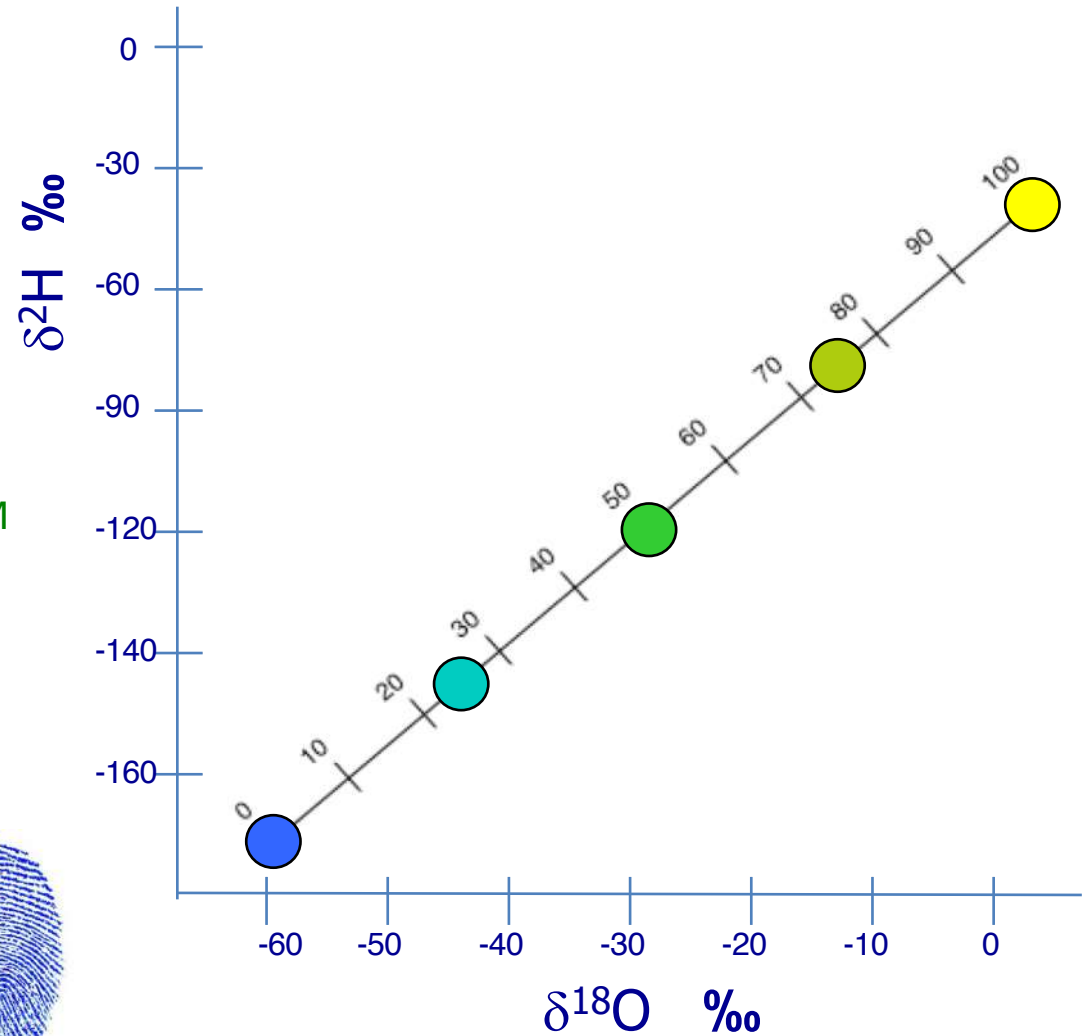


La composición isotópica puede variar debido a distintos procesos:

1.- Mezcla entre compuestos con diferente composición isotópica.



$$\delta^{18}\text{O}_M = \delta^{18}\text{O}_A \cdot X_A + \delta^{18}\text{O}_B \cdot X_B$$



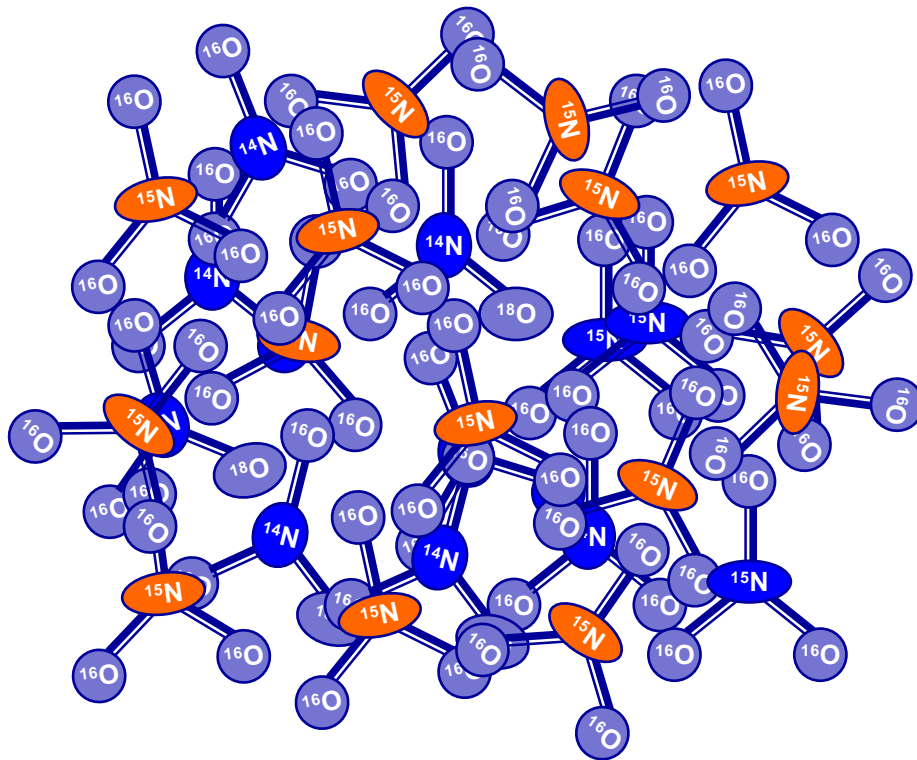
FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO



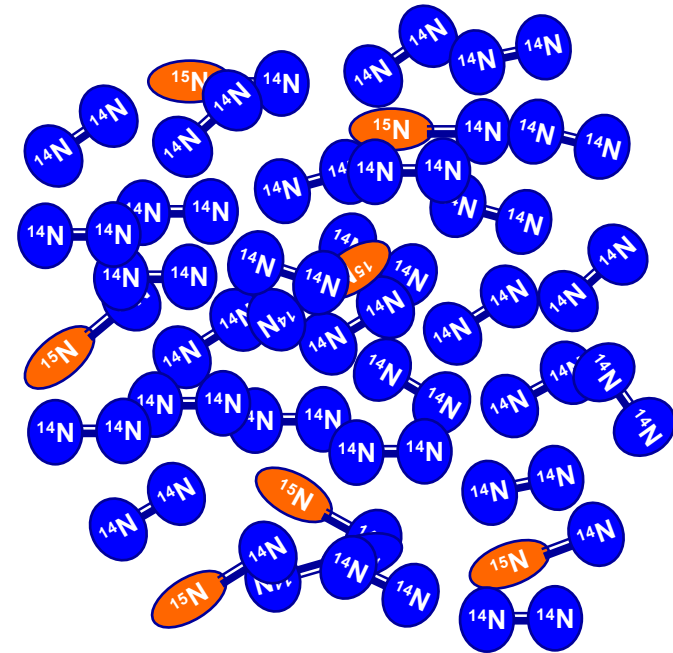
La composición isotópica puede variar debido a:

Reparto de los diferentes isótopos en distintos compuestos a lo largo de procesos **químicos** → **Fraccionamiento isotópico** (α , Δ , ϵ)

Ej. Reacción de desnitrificación:

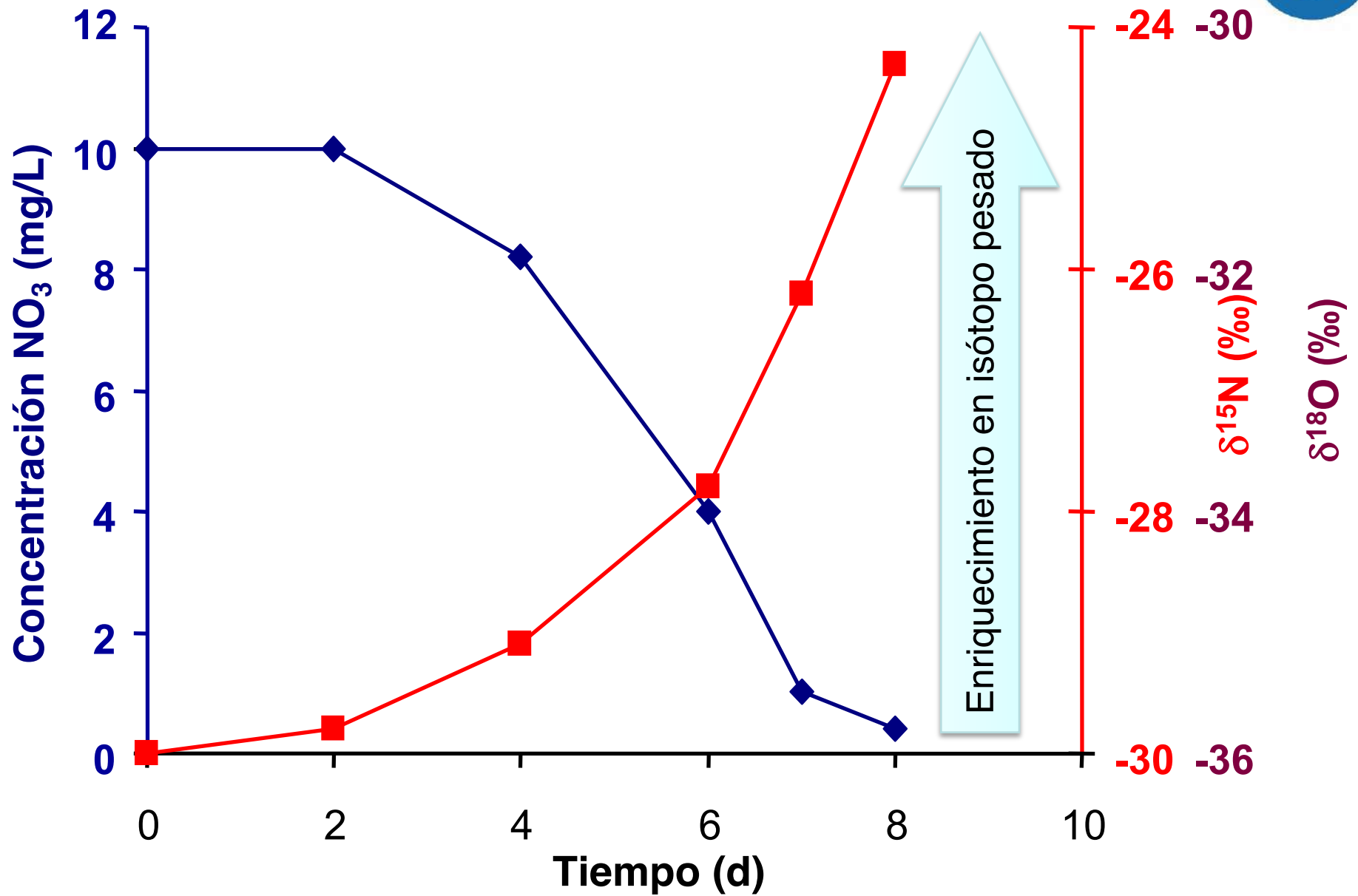


REACCIÓN



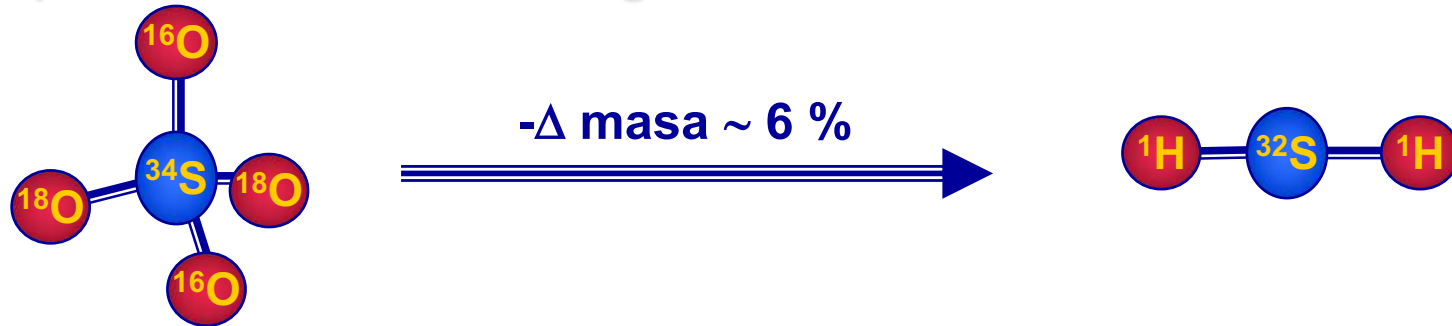
$$\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ per mil} \rightarrow + 4 \text{ ‰}$$

$$\delta^{15}\text{N} = - 4 \text{ ‰}$$





Isótopos de elementos ligeros



$C_j^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} \neq C_i^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} \rightarrow \text{FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO}$

Fraccionamiento isotópico



$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{SO}_4}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{H}_2\text{S}}} \\ \Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} \simeq \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \\ \varepsilon^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}} = 1000 \ln \alpha \end{array} \right.$$

Isótopos de elementos pesados



Fraccionamiento negligible



$$\begin{array}{l} \alpha = 1 \\ \Delta = 0 \\ \varepsilon = 0 \end{array}$$



Isòtopos de la molècula del aigua

Albert Soler Gil
Director del grupo de Mineralogía
Aplicada y Medioambiente

Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient (MAiMA)
Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada
Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona
<http://www.ub.edu/minegeo>
albertsolergil@ub.edu



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus
Campus d'Excel·lència Internacional

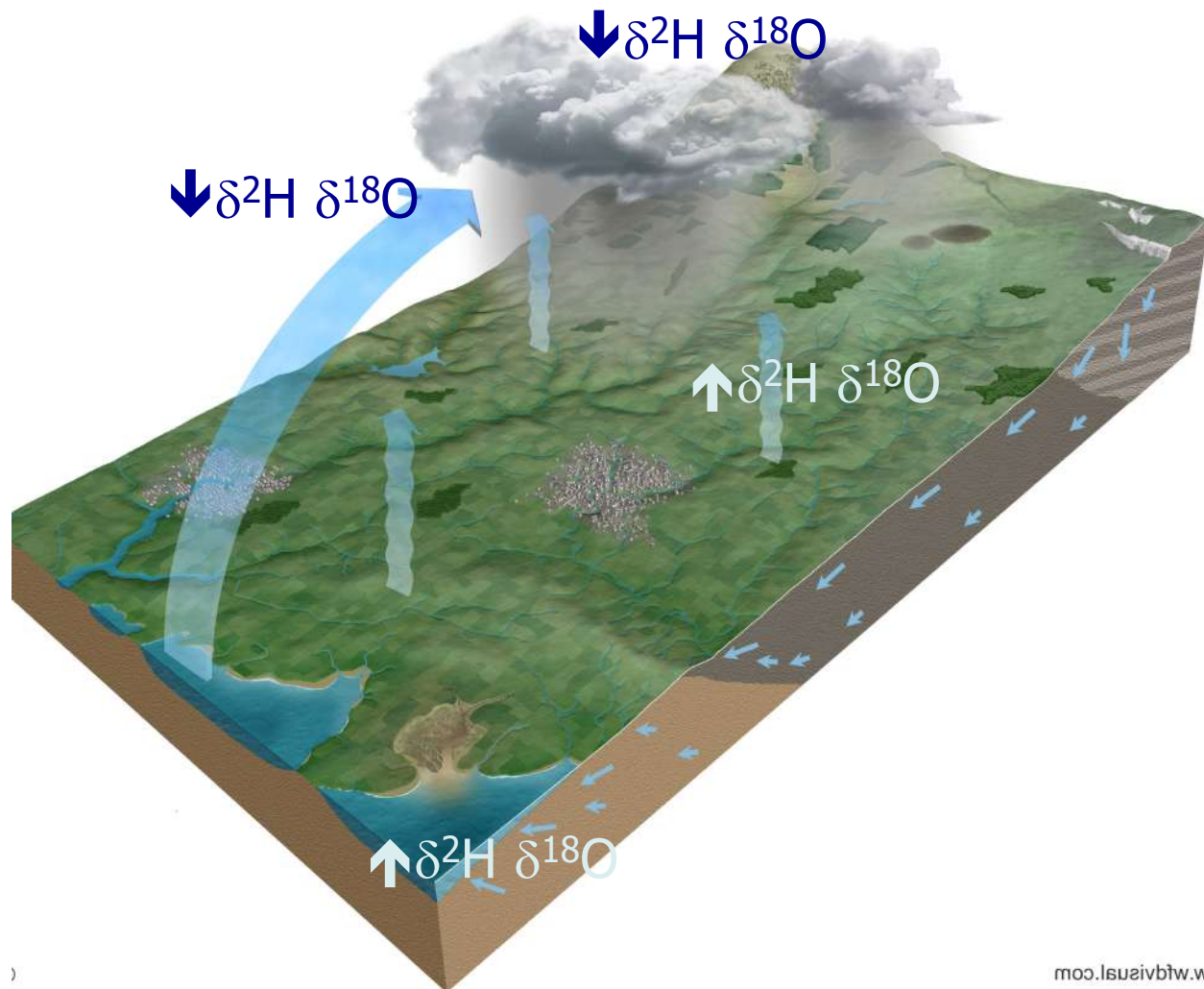
LE
LEAGUE OF EUROPEAN RESEARCH UNIVERSITIES
RU

ISÓTOPOS DEL AGUA: FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO



La composición isotópica puede variar debido a:

2.- Reparto de los diferentes isótopos a lo largo de procesos **físicos**



↓
Fraccionamiento isotópico.

$$\alpha_{D_{H_2O_{liq} - H_2O_v}} = \frac{(D/H)_{H_2O_{liq}}}{(D/H)_{H_2O_v}}$$

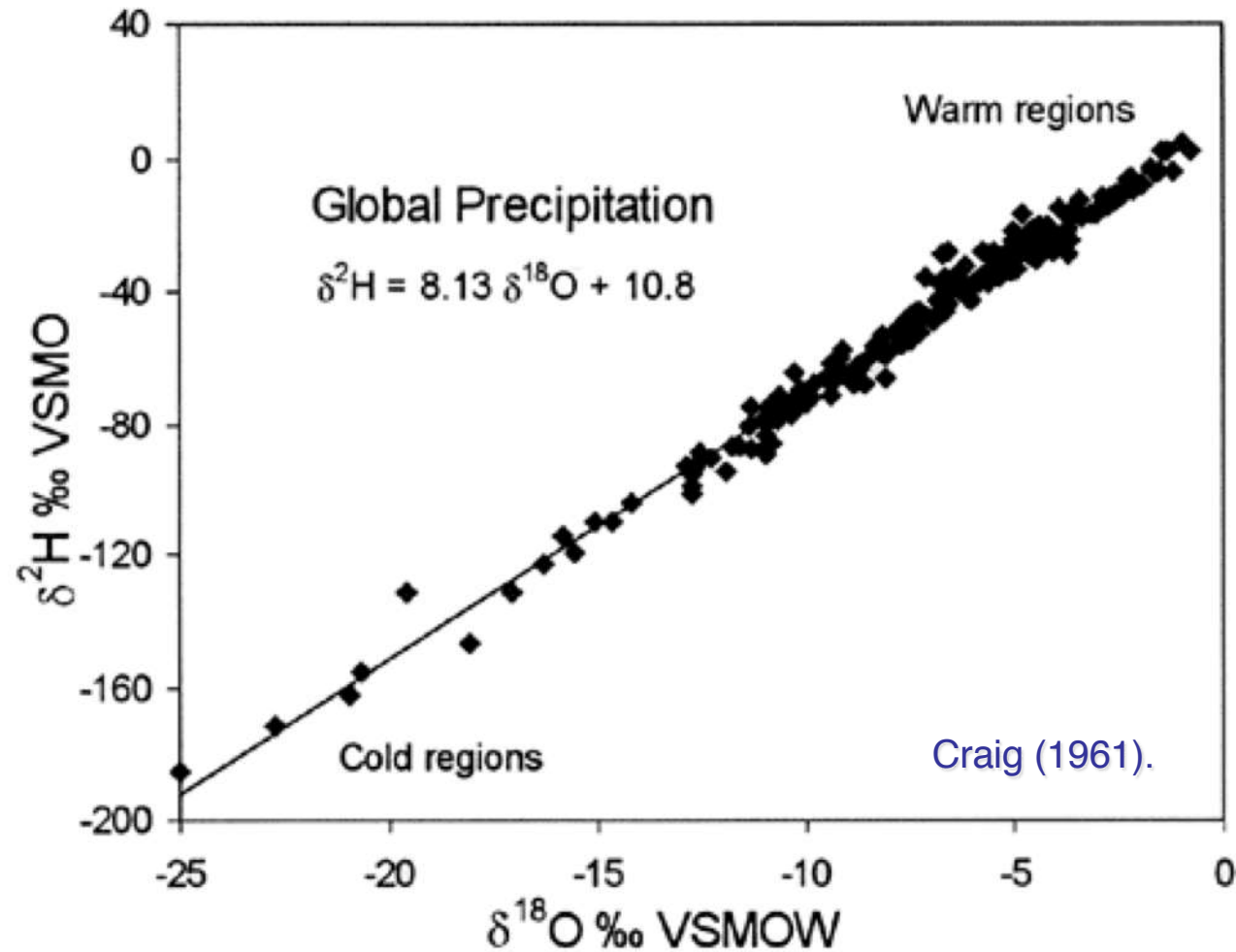
$$\alpha_{^{18}O_{H_2O_{liq} - H_2O_v}} = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{H_2O_{liq}}}{(^{18}O/^{16}O)_{H_2O_v}}$$

mos.lsuizivbtw.www

El fraccionamiento afecta de manera covariante a los dos isótopos de la molécula del agua: H y O



Considerando la complejidad del ciclo hidrológico es sorprendente que la composición del agua de lluvia sea previsible → fraccionamiento covariante.



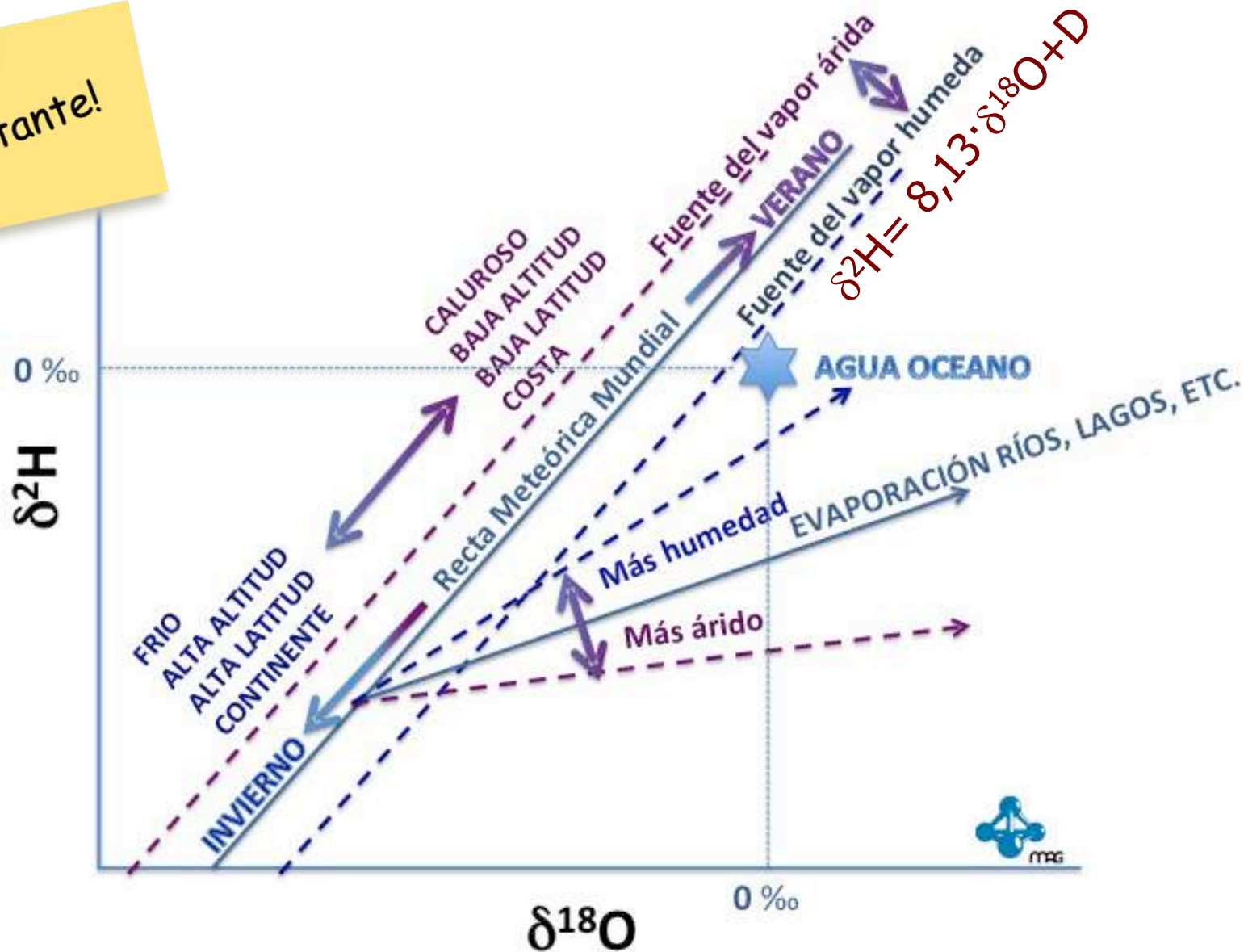
Factores controlan la composición isotópica de la lluvia.

ISÓTOPOS DEL AGUA



La composición isotópica del agua refleja su origen y procesos sufridos

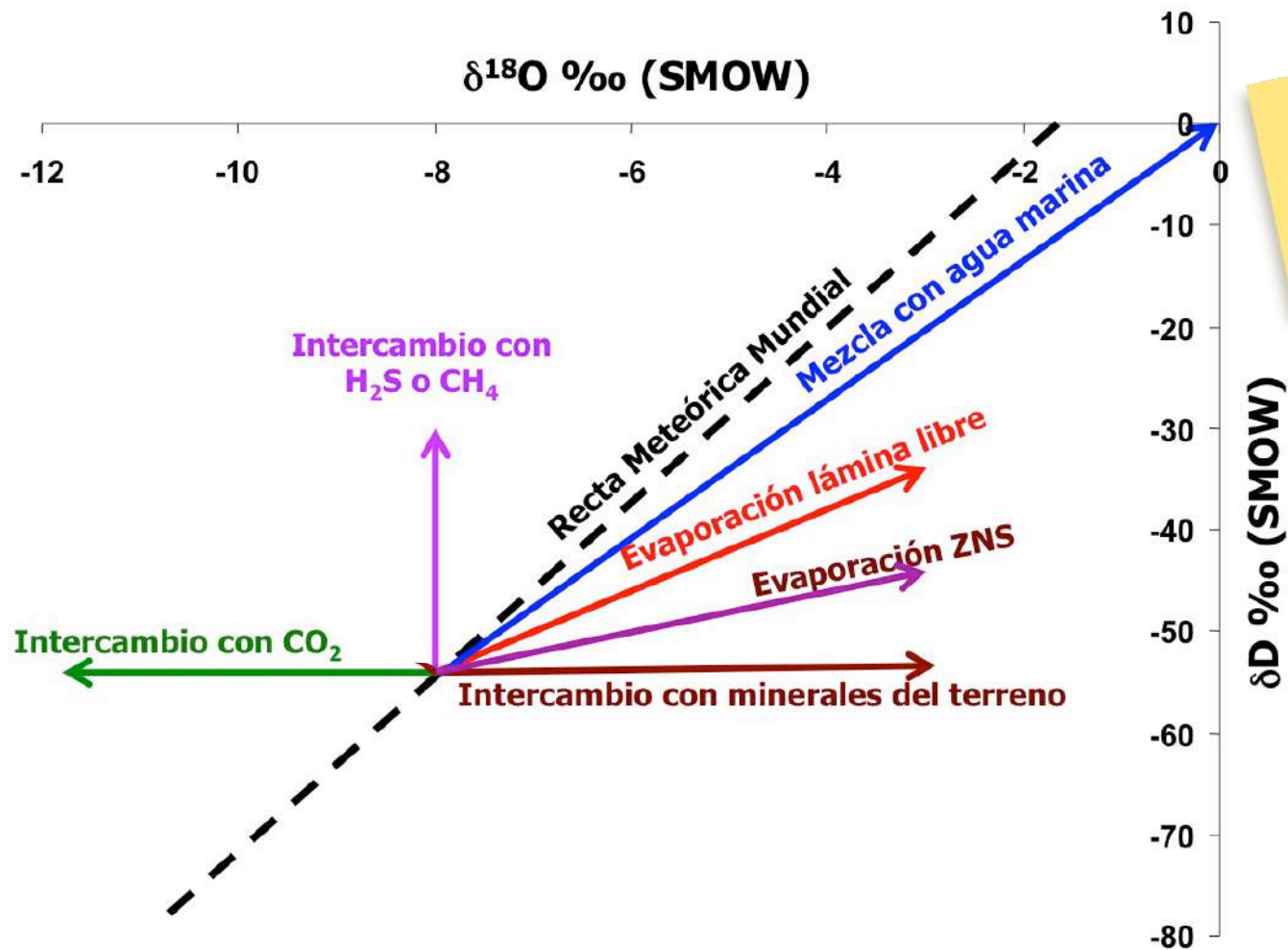
Importante!





Procesos que modifican la composición isotópica del agua

La relación entre D y ^{18}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 meteórica. Según la posición de los nuevos puntos en relación con la recta meteorológica local puede conocerse cual ha sido el proceso modificador.



Importante!



Isótopos de los solutos del agua

Albert Soler Gil
**Director del grupo de Mineralogía
Aplicada y Medioambiente**

Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient (MAiMA)
Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada
Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona
<http://www.ub.edu/minegeo>



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus
Campus d'Excel·lència Internacional

LE
LEAGUE OF EUROPEAN RESEARCH UNIVERSITIES
RU



Aplicación

Los isótopos de los solutos inorgánicos y orgánicos son una potente herramienta en la determinación de:

origen de los solutos (nutrientes, carbono y contaminantes).
determinación del origen natural o antrópico.
determinación del origen de la polución.



las reacciones biogeoquímicas y los procesos sufridos:
sulfato reducción bacteriana.
desnitrificación o nitrificación.
degradación de compuestos orgánicos.
etc.



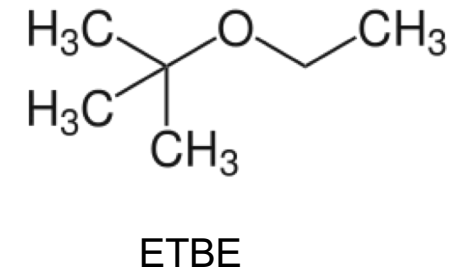
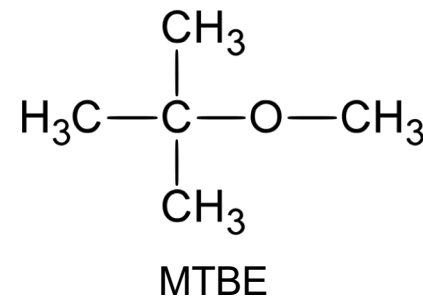
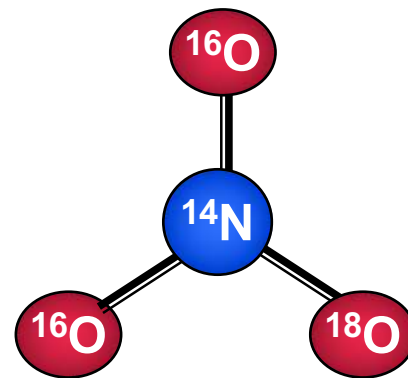
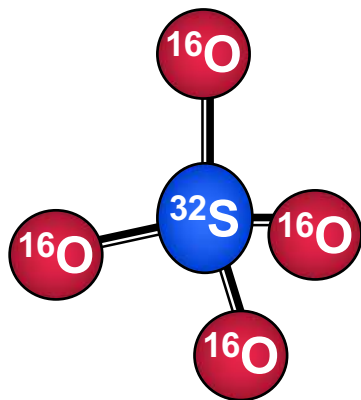


Se trata de moléculas bi-tri-isotópicas.

³²S 31.97207 95.02%	³³S 32.97145 0.75%	³⁴S 33.96786 4.21%	³⁶S 35.96708 0.02%
---	--	--	--

¹⁶O 15.9949 99.76%	¹⁷O 16.9991 0.04%	¹⁸O 17.9991 0.20%
--	---	---

¹⁴N 14.00307 99.63%	¹⁵N 15.0001 0.37%
---	---



Dos trazadores en la misma molécula

$\delta^{15}\text{N}_{(\text{Aire})}$

$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$

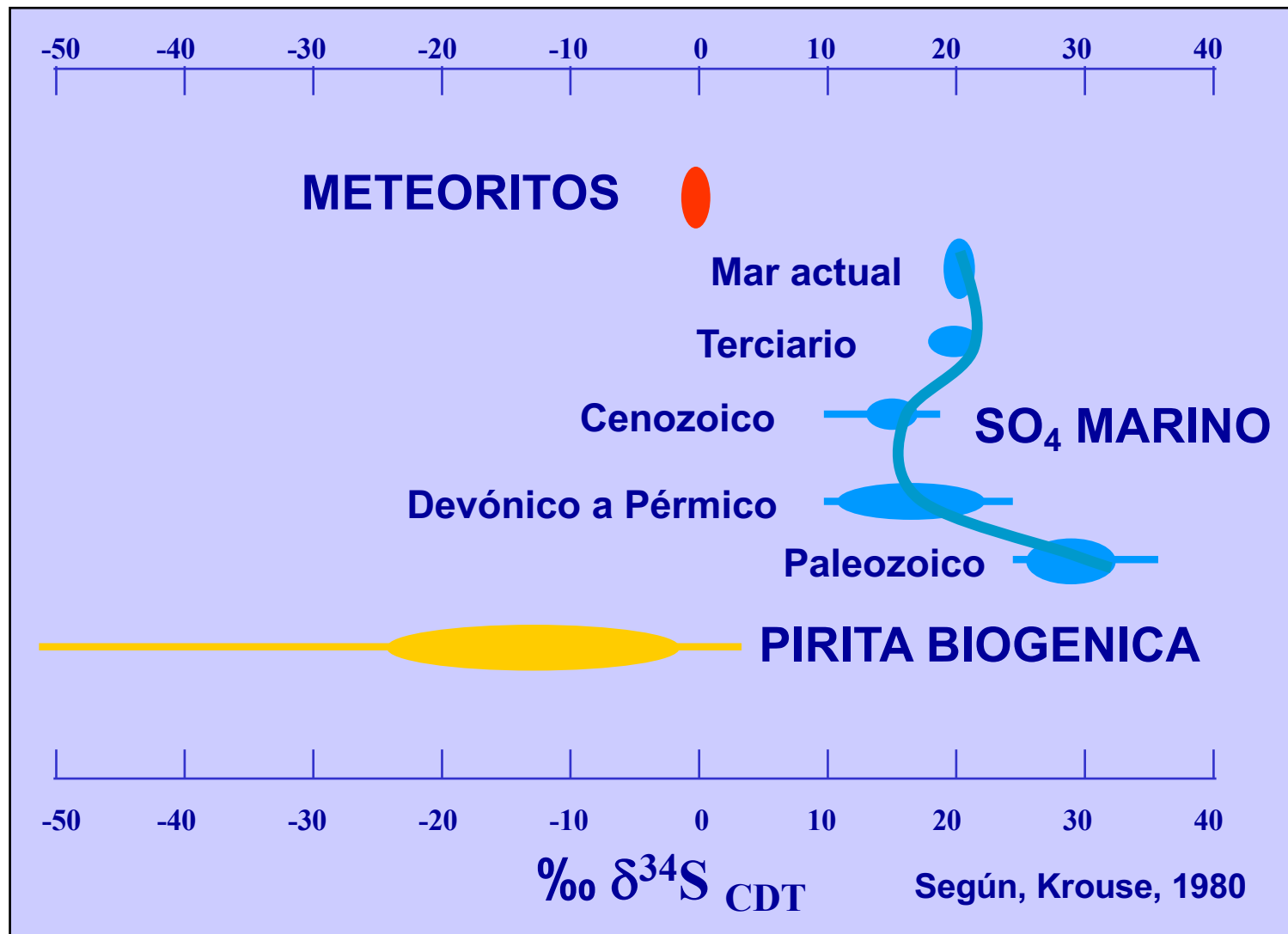
$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)

$\delta^2\text{H}_{(\text{SMOW})}$

$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)



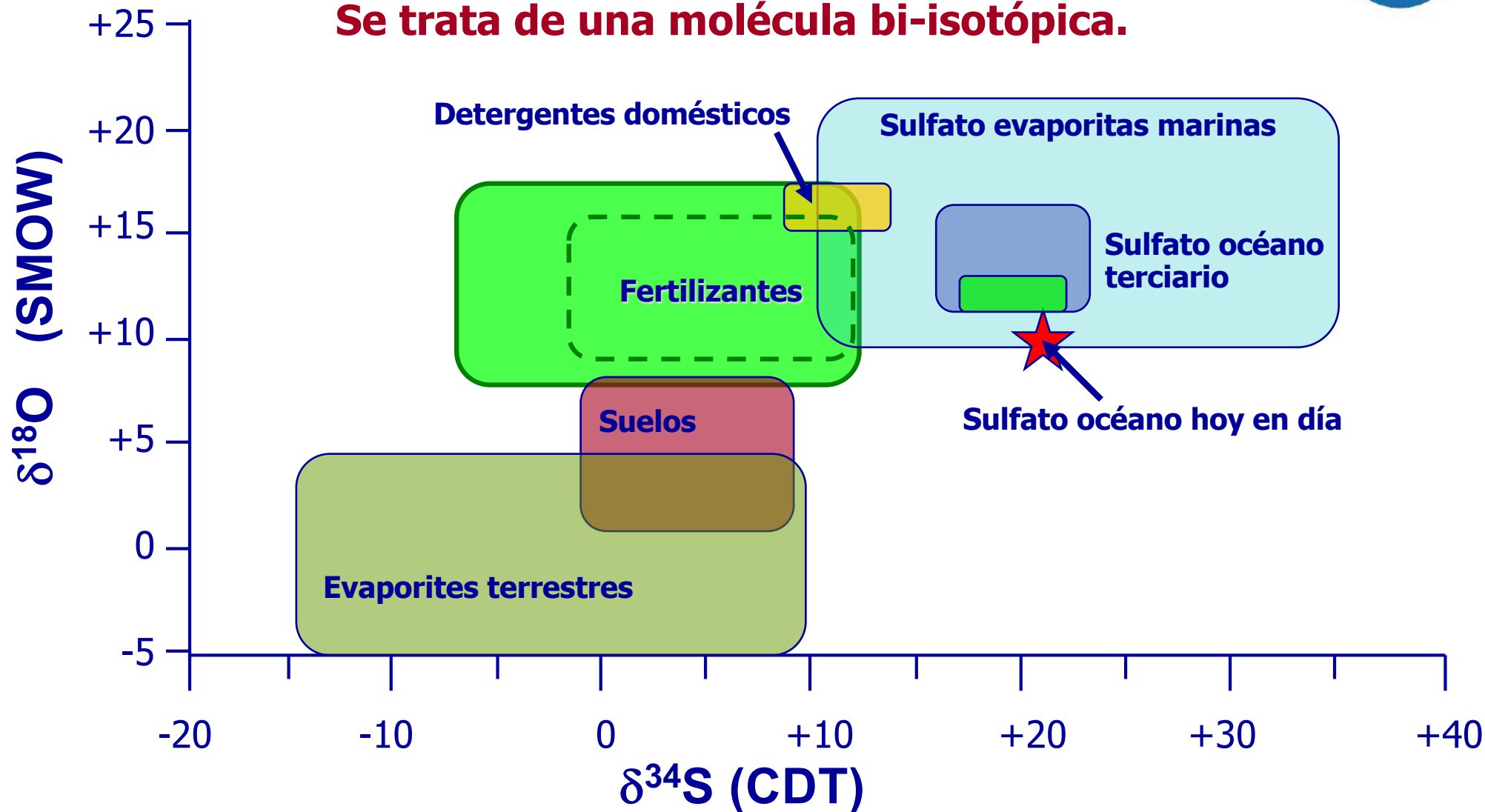
Composición isotópica S natural



Sulfuros empobrecidos en ^{34}S y sulfatos enriquecidos en ^{34}S

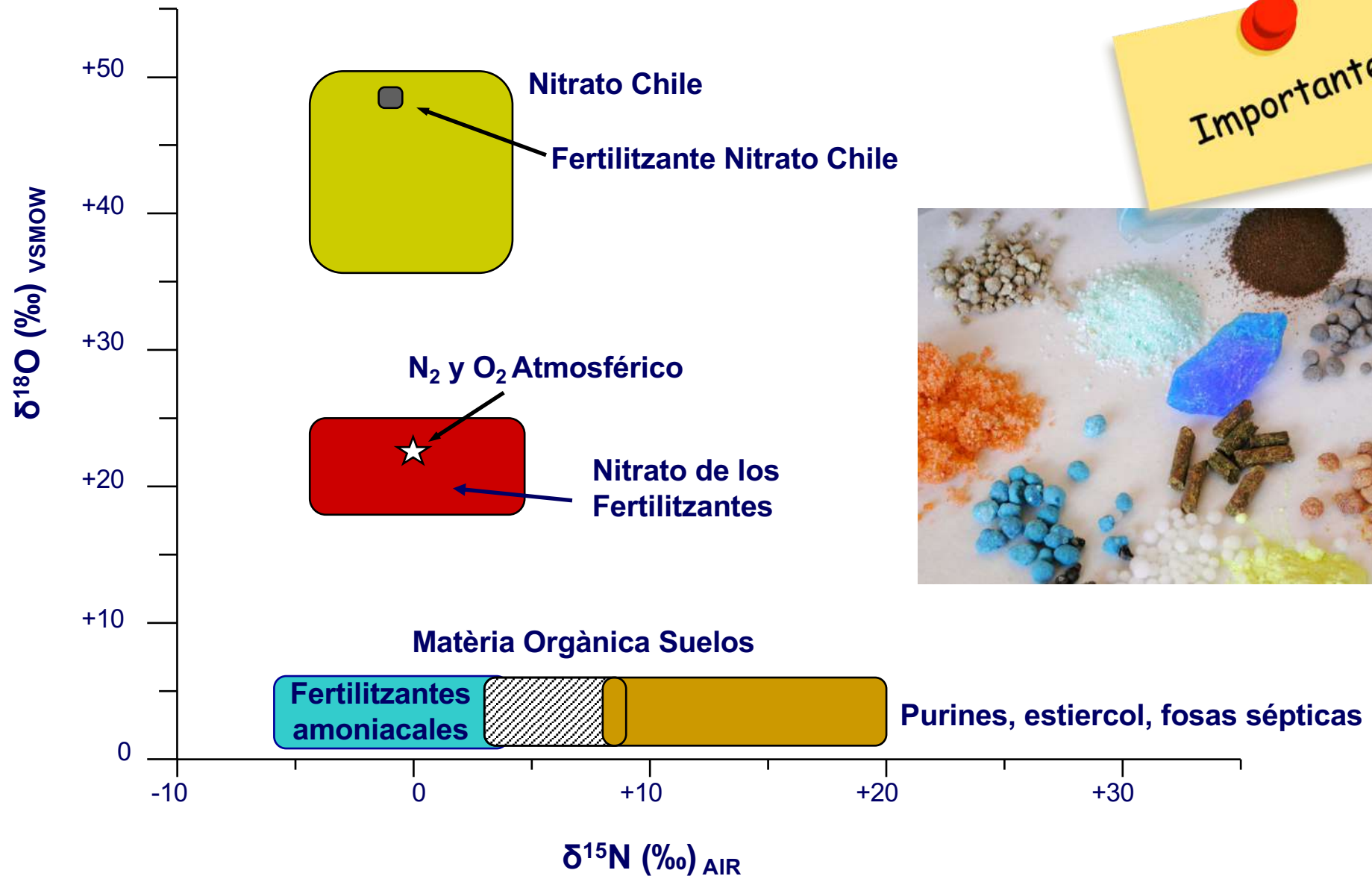


Se trata de una molécula bi-isotópica.



Variaciones en la $\delta^{34}\text{S}$ y la $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos.

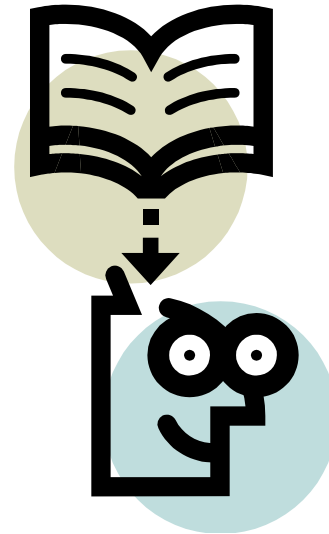
ISÓTOPOS DE SOLUTOS: NITRATOS



Importante!



Variaciones en la $\delta^{15}\text{N}$ de los compuestos de nitrógeno en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos. Según Vitoria et al., 2004a.



Como afectan los procesos de precipitación, disolución, oxidación y reducción?



Como afectan los procesos de precipitación?

Solo en reacciones incompletas

Es función de la temperatura.

$$1000 \ln \alpha = D \frac{(10^6)}{T^2} + E \frac{(10^3)}{T} + F$$

Deines, P., Langmuir D. and Harmon, R.S. (1974).. Geochim. Cosmochim. Acta 38, pp. 1147-1164.

Equacion: calcita \rightleftharpoons CO₂; T = 0-100 °C

D: 1.90; E: 0.000; F: -3.600

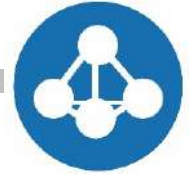


AlphaDelta

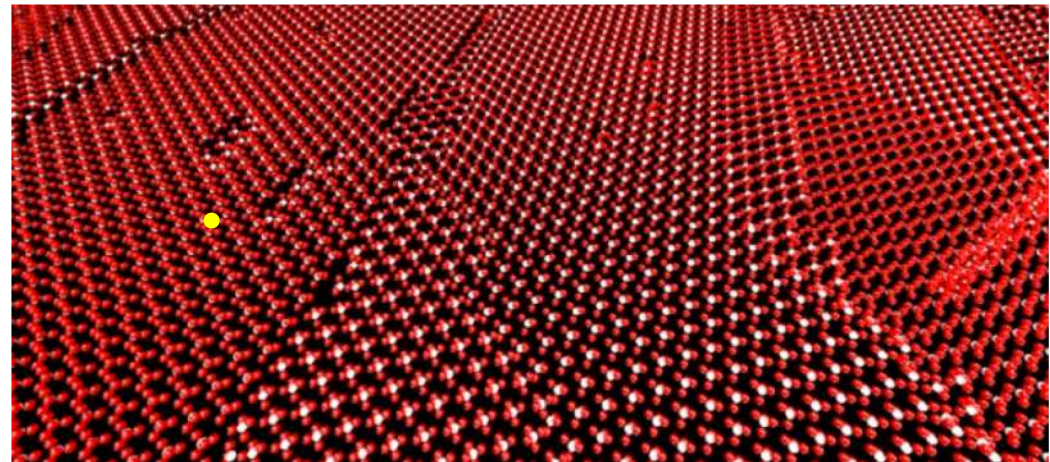
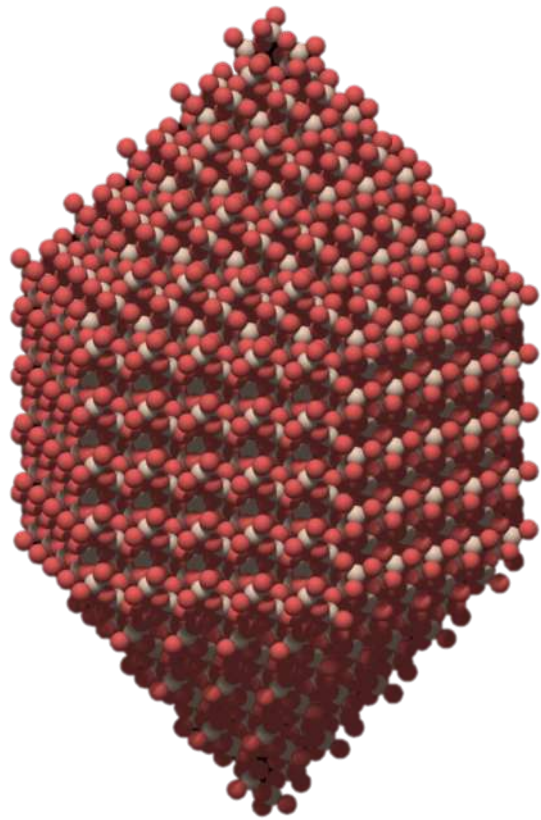
$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{cc-co}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{co}_2} = +8,2 \text{ ‰}$$

$$\text{Si la } \delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} = 2\text{‰} \rightarrow \delta^{13}\text{C}_{\text{co}_2} = -6,2 \text{ ‰}$$

<http://www2.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/alphadelta/isotope4alpha.cgi>

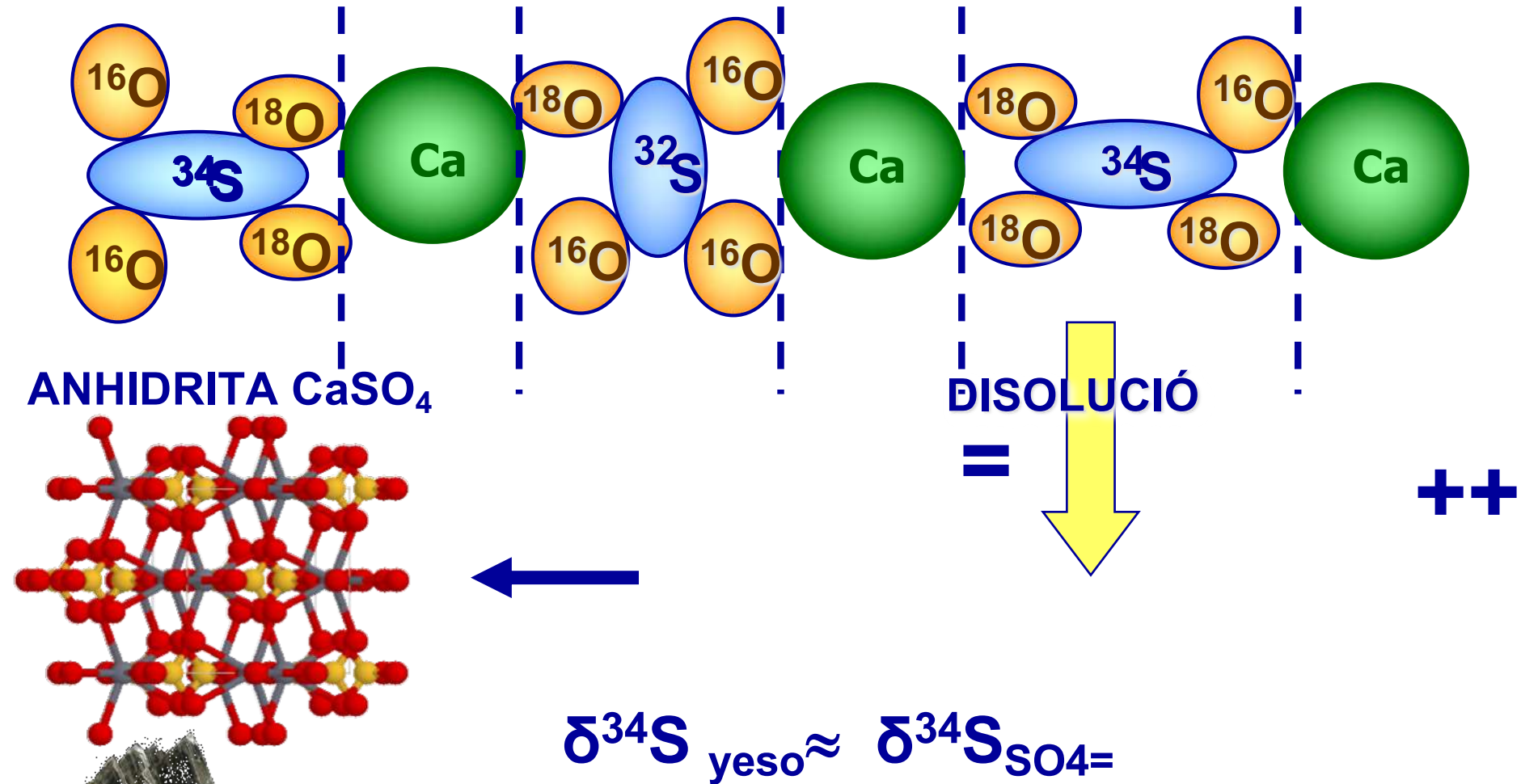


Como afectan los procesos de disolución?



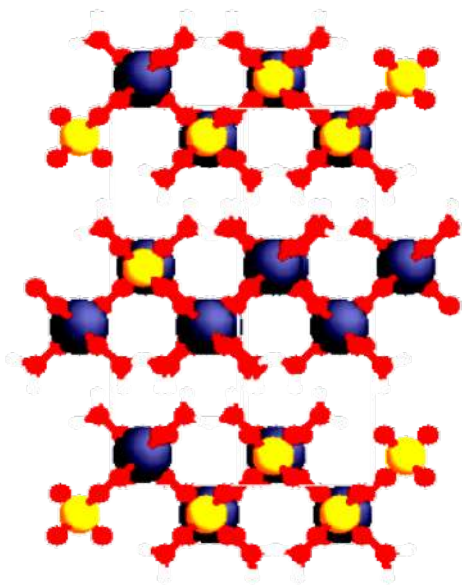
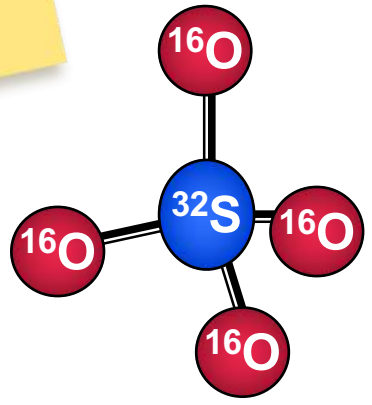


Procesos: **Disolución**

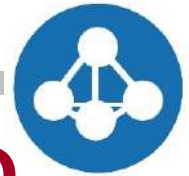


**No selectivo → FRACCIONAMIENTO ≈ 1
 δ trazador de origen**

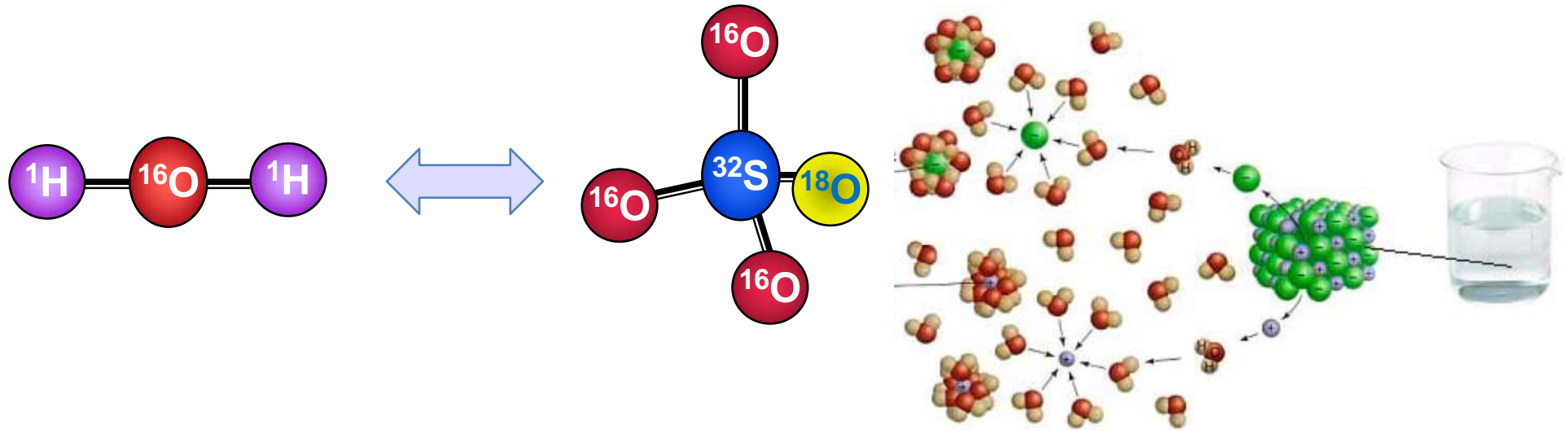




En el proceso de disolución de un mineral o compuesto, de forma similar a una huella dactilar, los isótopos de la molécula del soluto permiten conocer el origen y por lo tanto permiten identificar la fuente del mismo.



Procesos: Equilibrio oxígeno del soluto y H₂O



~~< 200 °C~~ → **CINÉTICA** → **NO EQUILIBRIO**

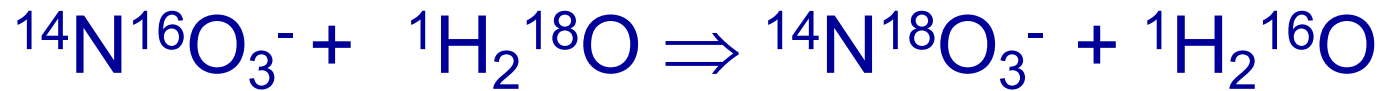
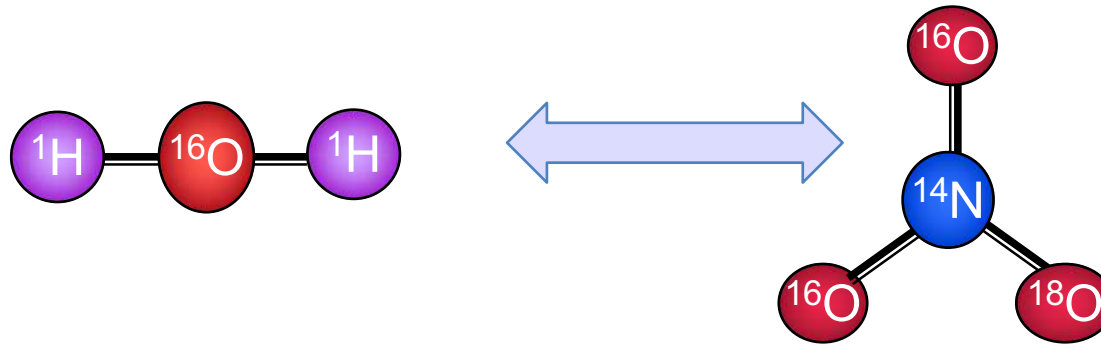
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{yeso}} \approx \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{=}} \quad (\text{Lloyd, 1967})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^{=}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{agua}} \neq \Delta^{18}\text{O}_{\text{yeso-agua}}$$

$\delta^{18}\text{O}$ trazador origen



ISÓTOPOS DE SOLUTOS DISOLUCIÓN



< ~~100~~ °C \Rightarrow CINÉTICA \Rightarrow NO EQUILIBRIO

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{fertilizante}} \approx \delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$$

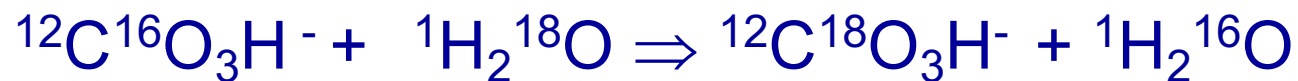
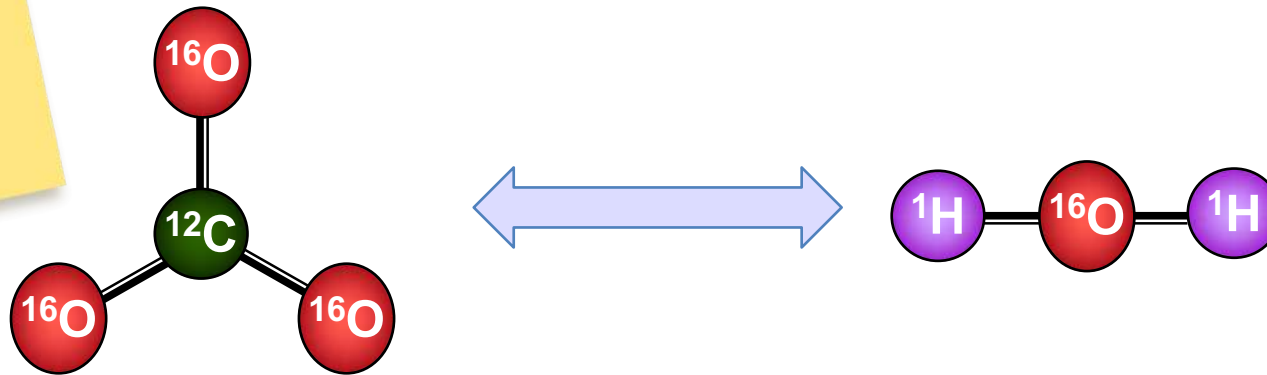
(Lloyd, 1967)

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-} - \delta^{18}\text{O}_{\text{agua}} \neq \Delta^{18}\text{O}_{\text{fertilizante-agua}}$$

$\delta^{18}\text{O}$ trazador origen



Procesos: Equilibrio entre oxígeno del soluto y H₂O



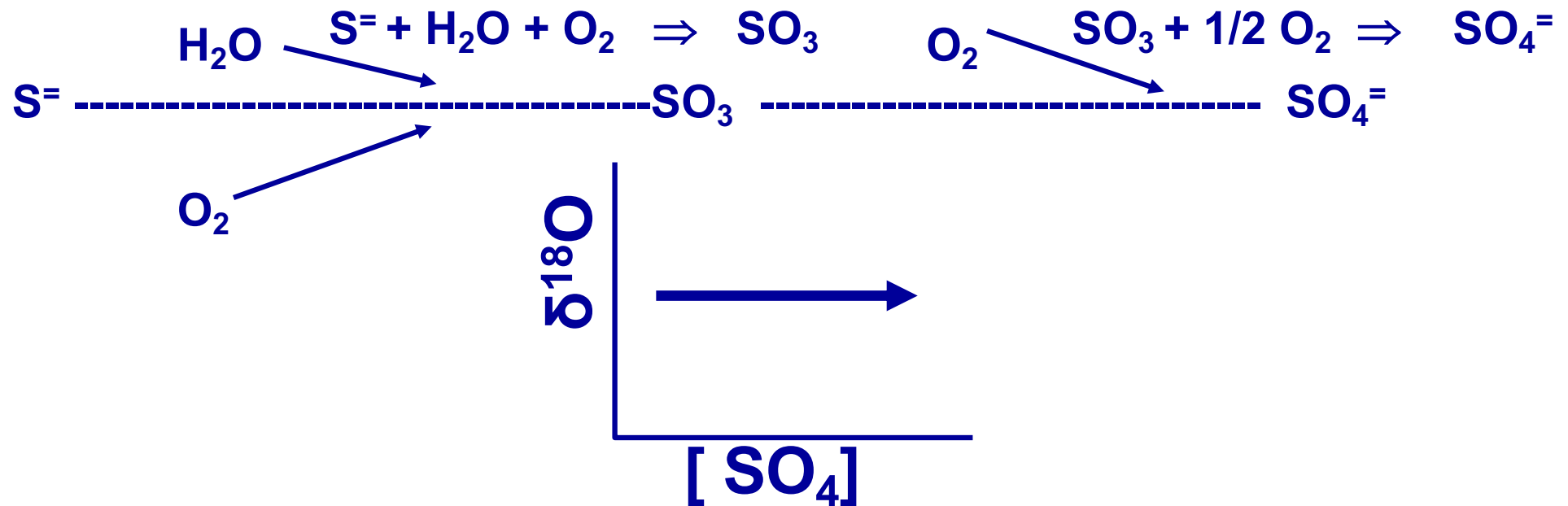
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3\text{H}^-} - \delta^{18}\text{O}_{\text{agua}} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3\text{H}^- \text{-agua}}$$

$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ **NO** trazador origen



Procesos: Oxidación sulfuros ^{34}S

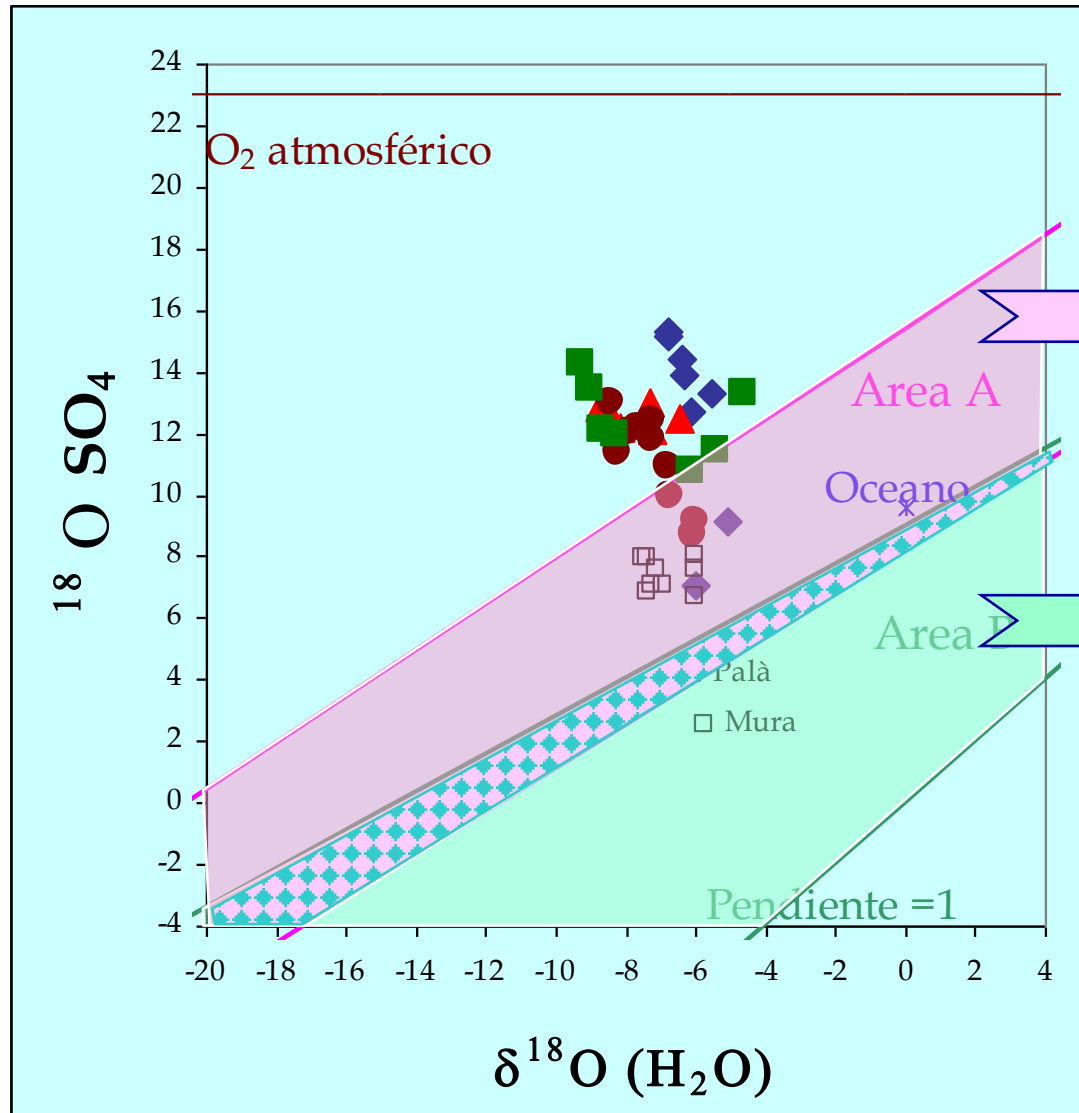
La reacción tiene lugar con la incorporación de oxígeno (Lloyd, 1968)



$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^=} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{agua-sulfato}}$$



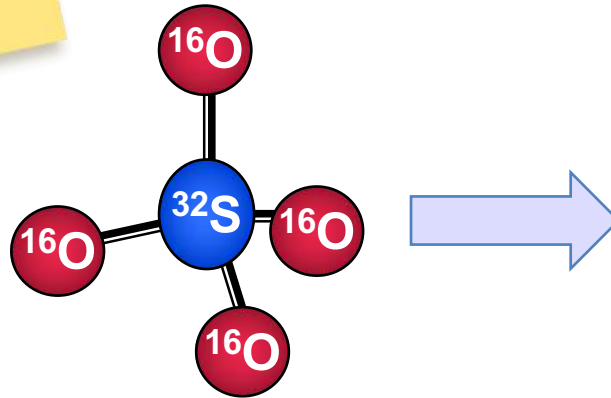
Procesos: Oxidación sulfuros ^{34}S



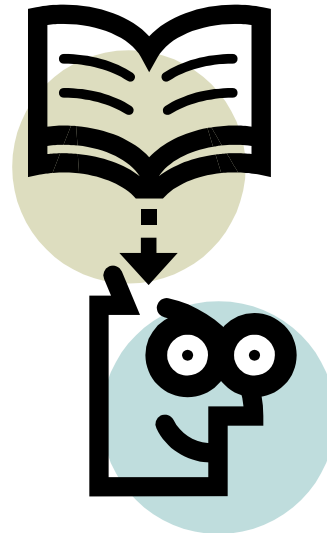
Campo A:
SO₄ primarios o por Oxidación de SO₃ en la atmósfera

Campo B:
SO₄ formados por Oxidación de sulfuros

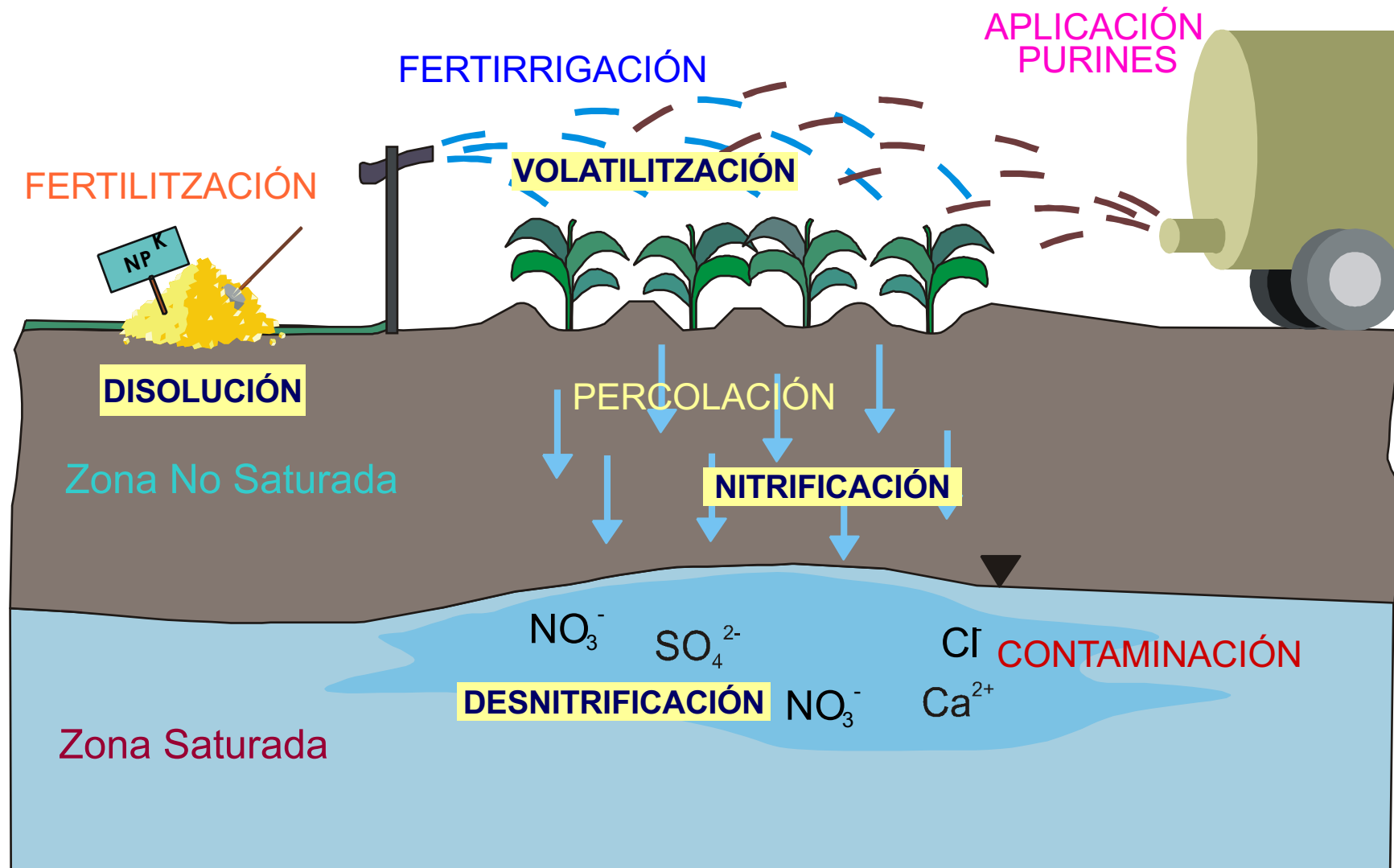
Van Stempvoort & Krouse, 1994



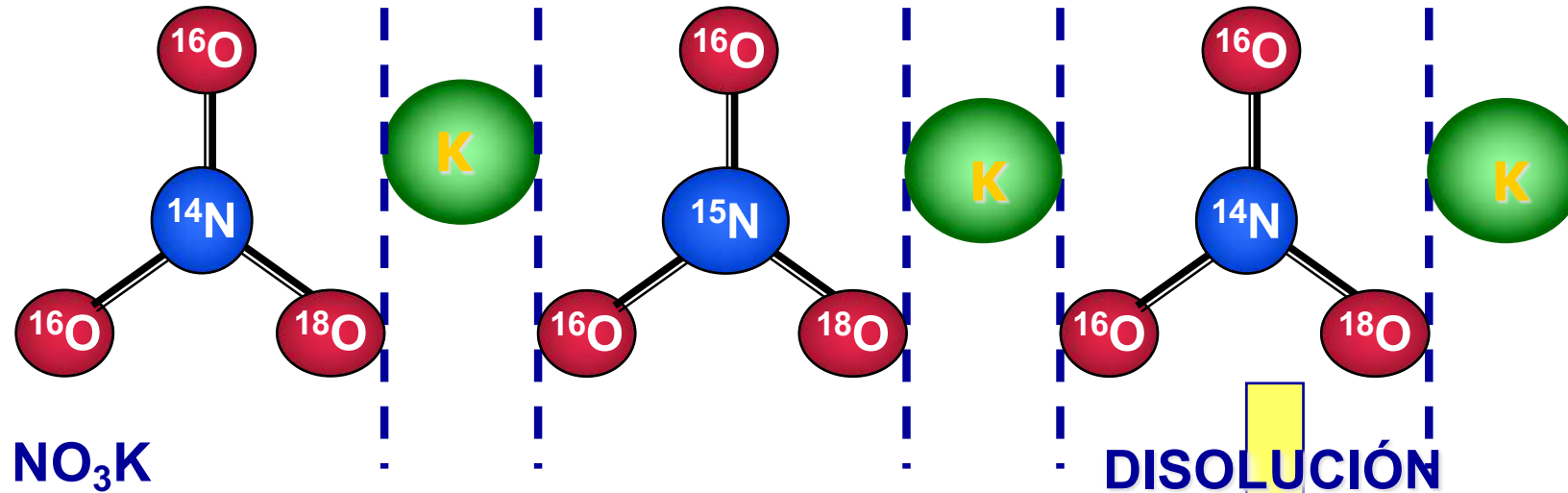
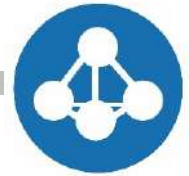
Los solutos que corresponden a grupos aniónicos, y su oxígeno no se equilibra a baja temperatura la composición isotópica del oxígeno del soluto y el de los agua, permitiendo discriminar entre los formados por oxidación , de los procedentes de la disolución directa.



El ciclo del N desde un punto de vista isotópico.



Estos procesos comportan **FRACTIONAMIENTO ISOTÓPICO**



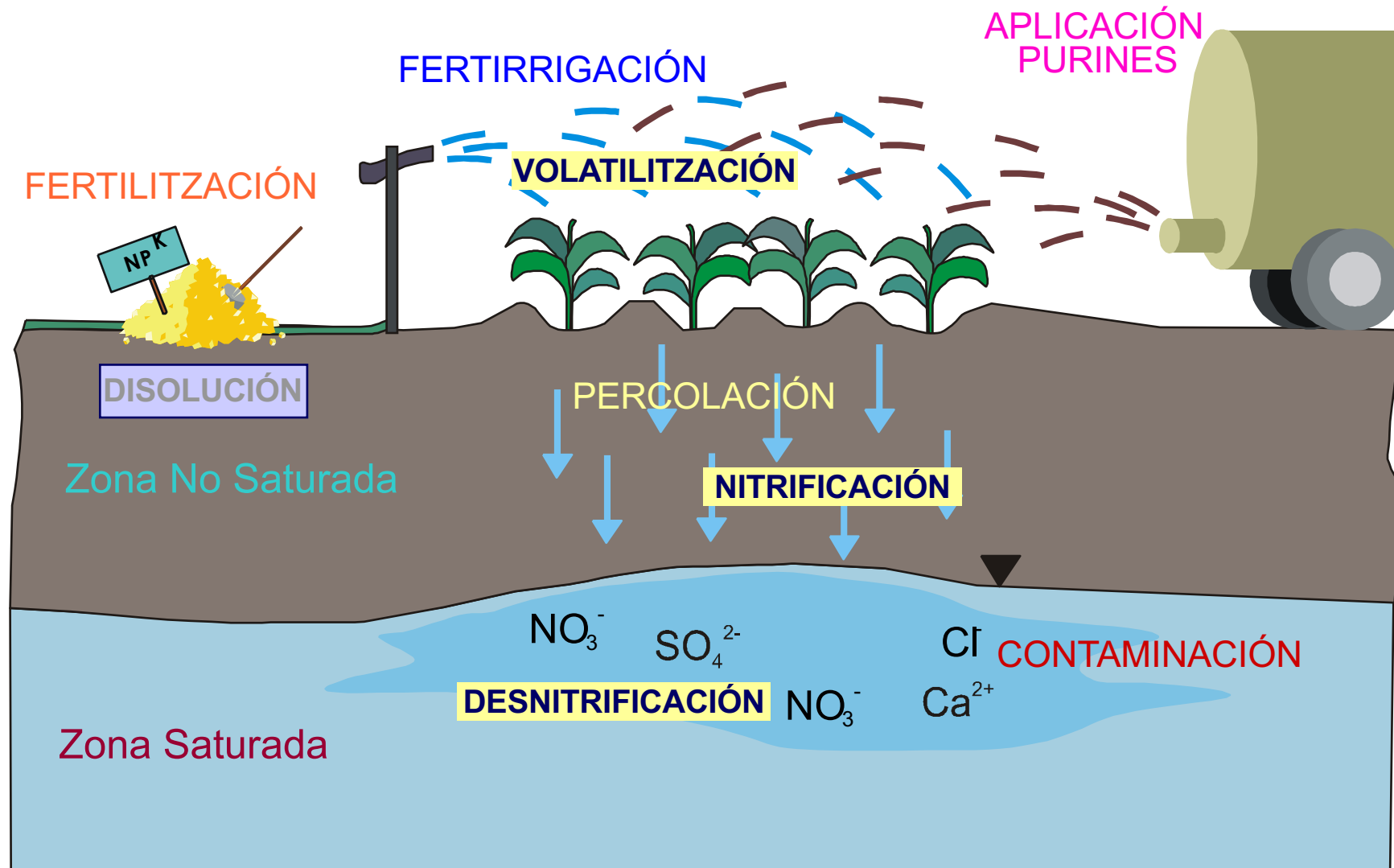
$$\delta^{15}\text{N}_{\text{fertilizante}} \approx \delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{fertilizante}} \approx \delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$$

Importante!

No selectiva → FRACCIONAMIENTO ≈ 1
 $\delta^{15}\text{N}$ trazador origen

ISÓTOPOS DE SOLUTOS: CICLO DEL N → VOLATILIZACIÓN

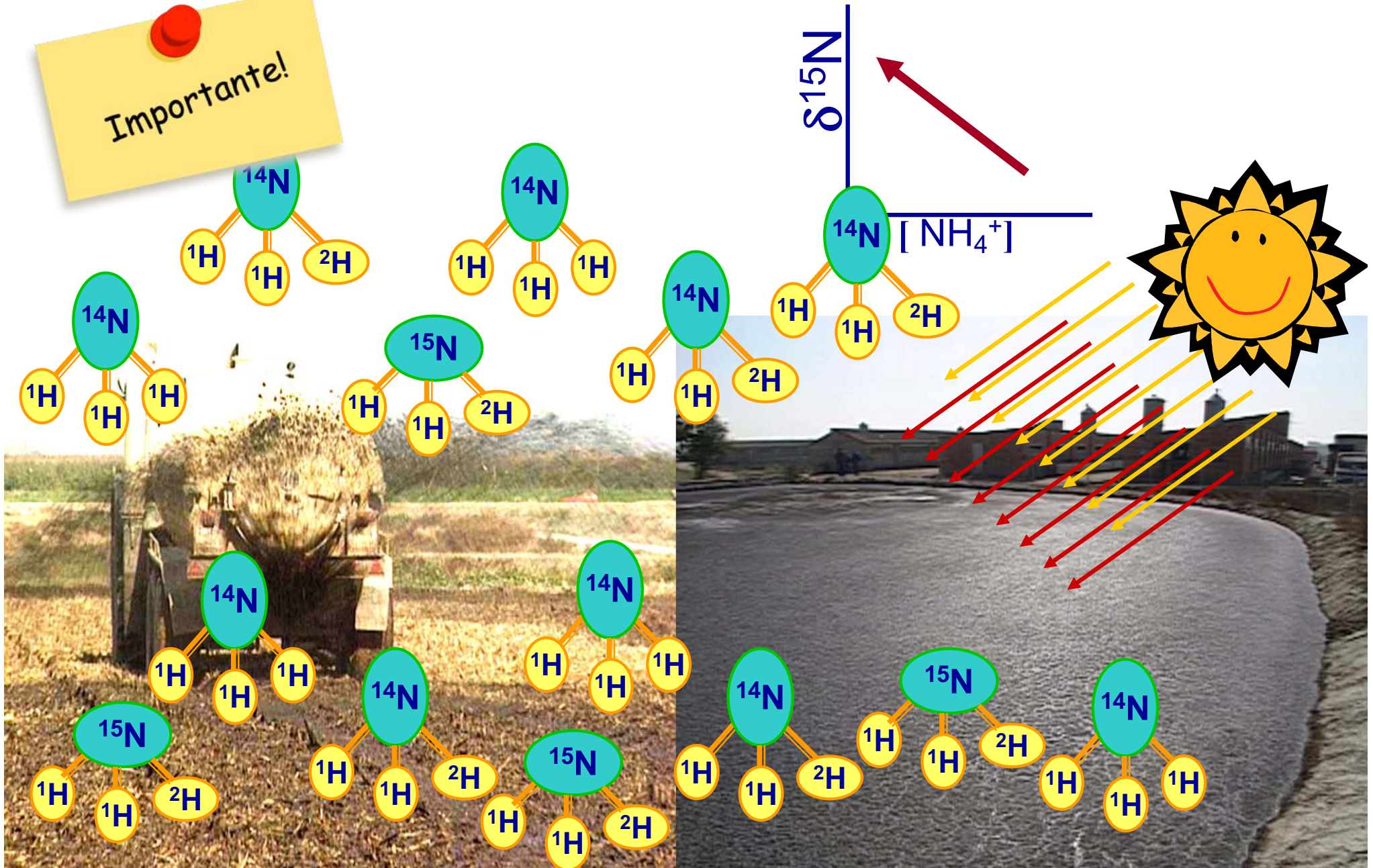


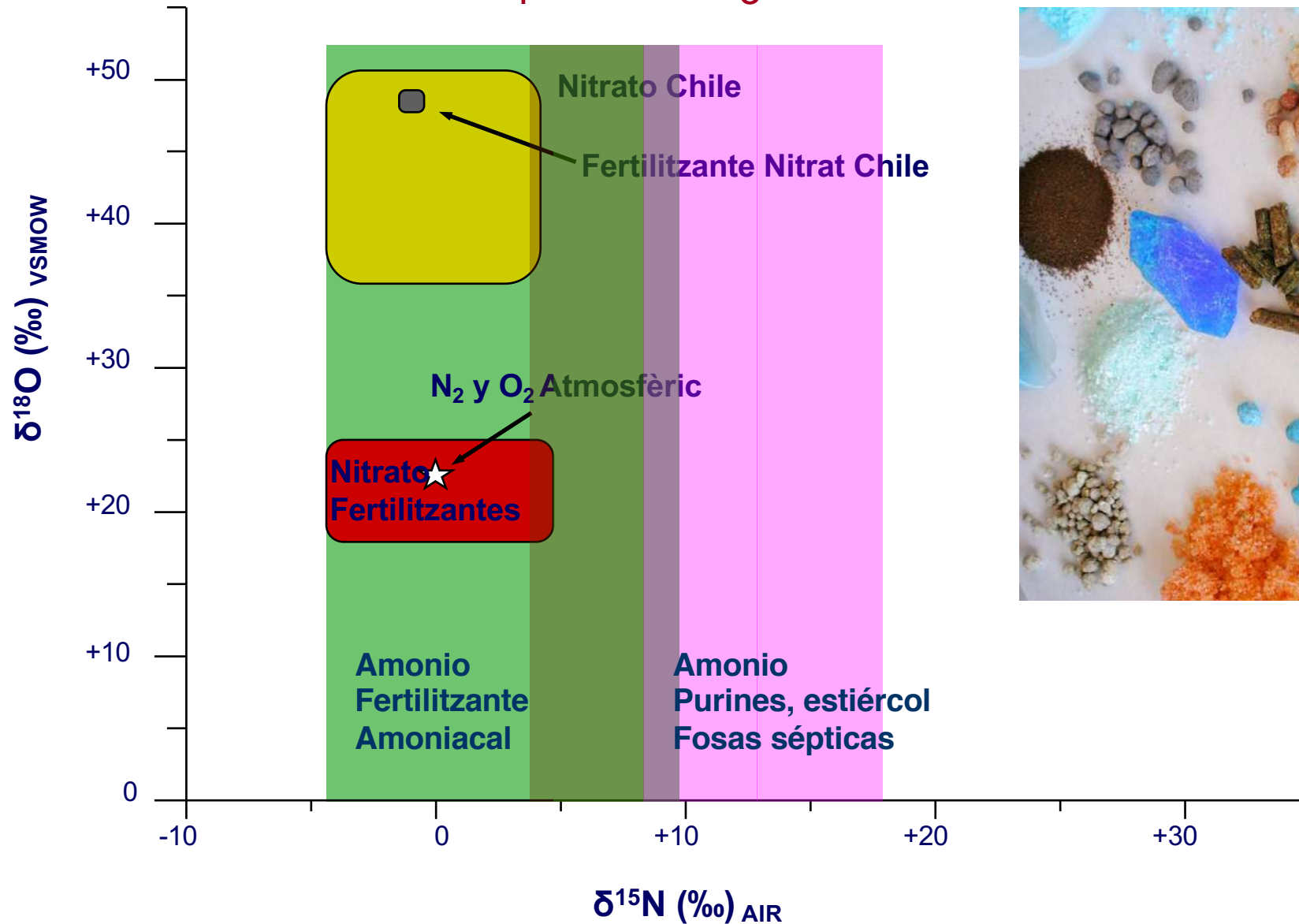
Estos procesos comportan **FRACTIONAMIENTO ISOTÓPICO**

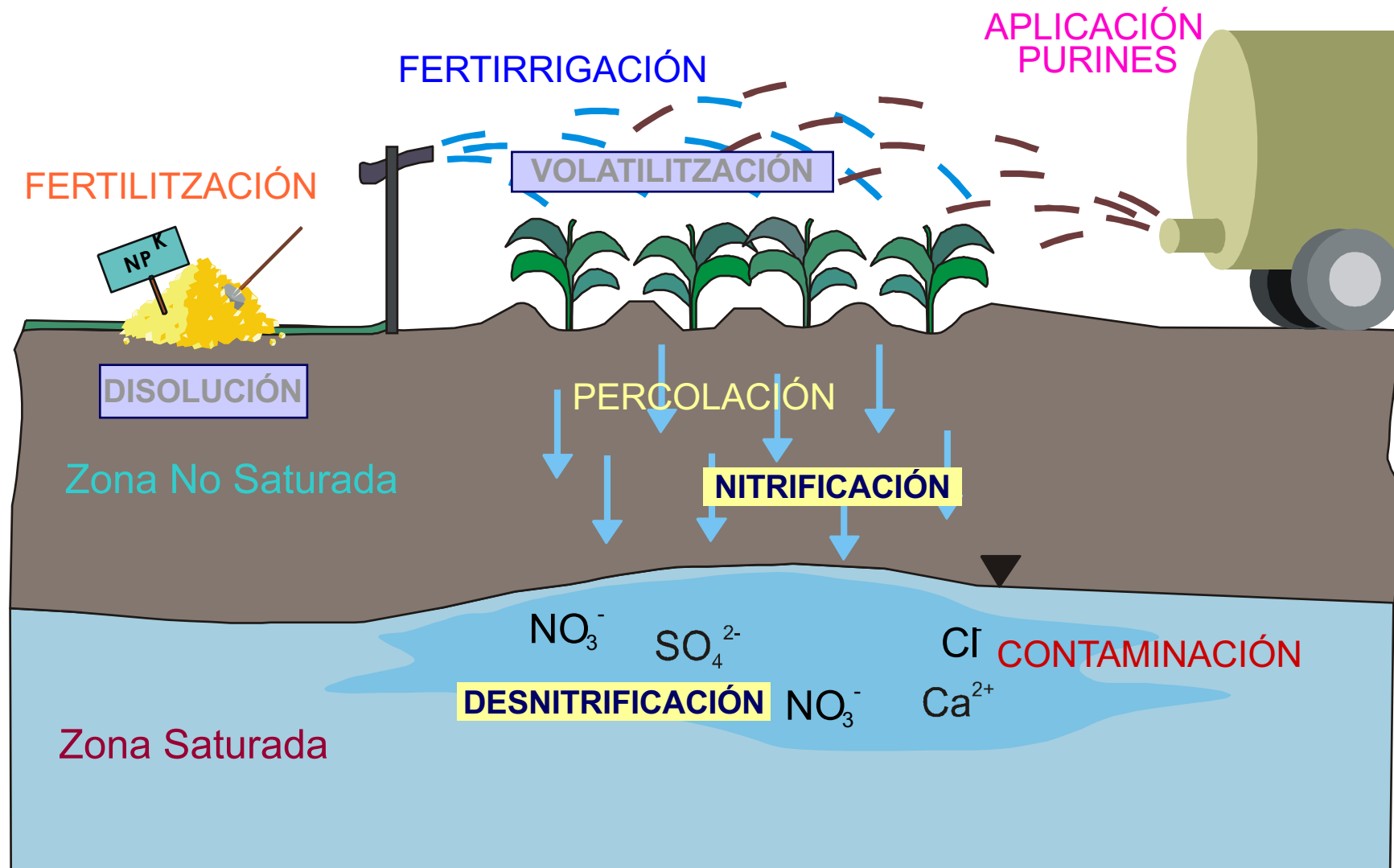
ISÓTOPOS DE SOLUTOS: CICLO DEL N → VOLATILIZACIÓN



Importante!



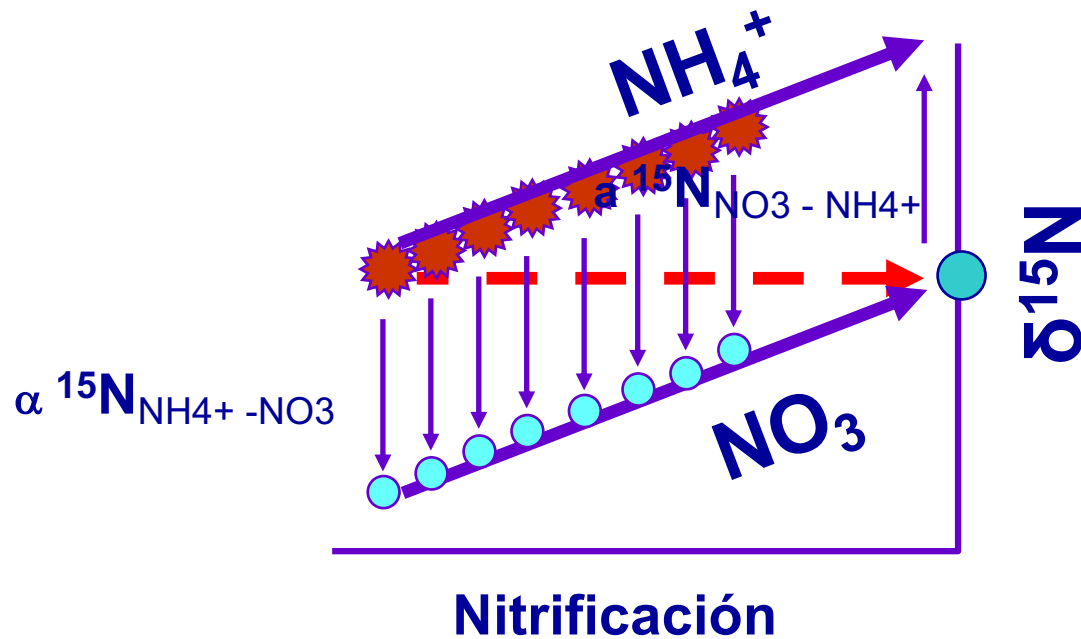
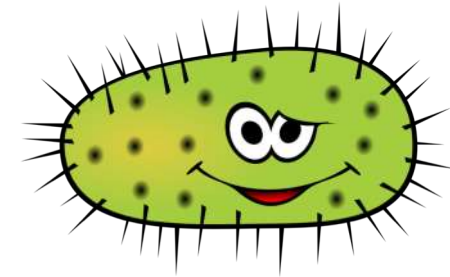




Estos procesos comportan **FRACTIONAMIENTO ISOTÓPICO**



- Nitrificación: (zona aerobia ⇒ oxidación del amonio)



En ciclo cerrado $\delta^{15}\text{NO}_3 \text{ final} = \delta^{15}\text{NH}_4^+ \text{ inicial}$



- Nitrificación: (zona aerobia ⇒ oxidación del amonio)



⇒ aumenta la $\delta^{15}\text{N}$ del amonio residual y los nitratos son más ligeros

- $\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{NO}_3^-$ ⇒ donde generalmente se cumple que:

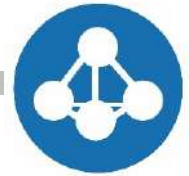
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = 2/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \quad +23,5 \text{ ‰}$$

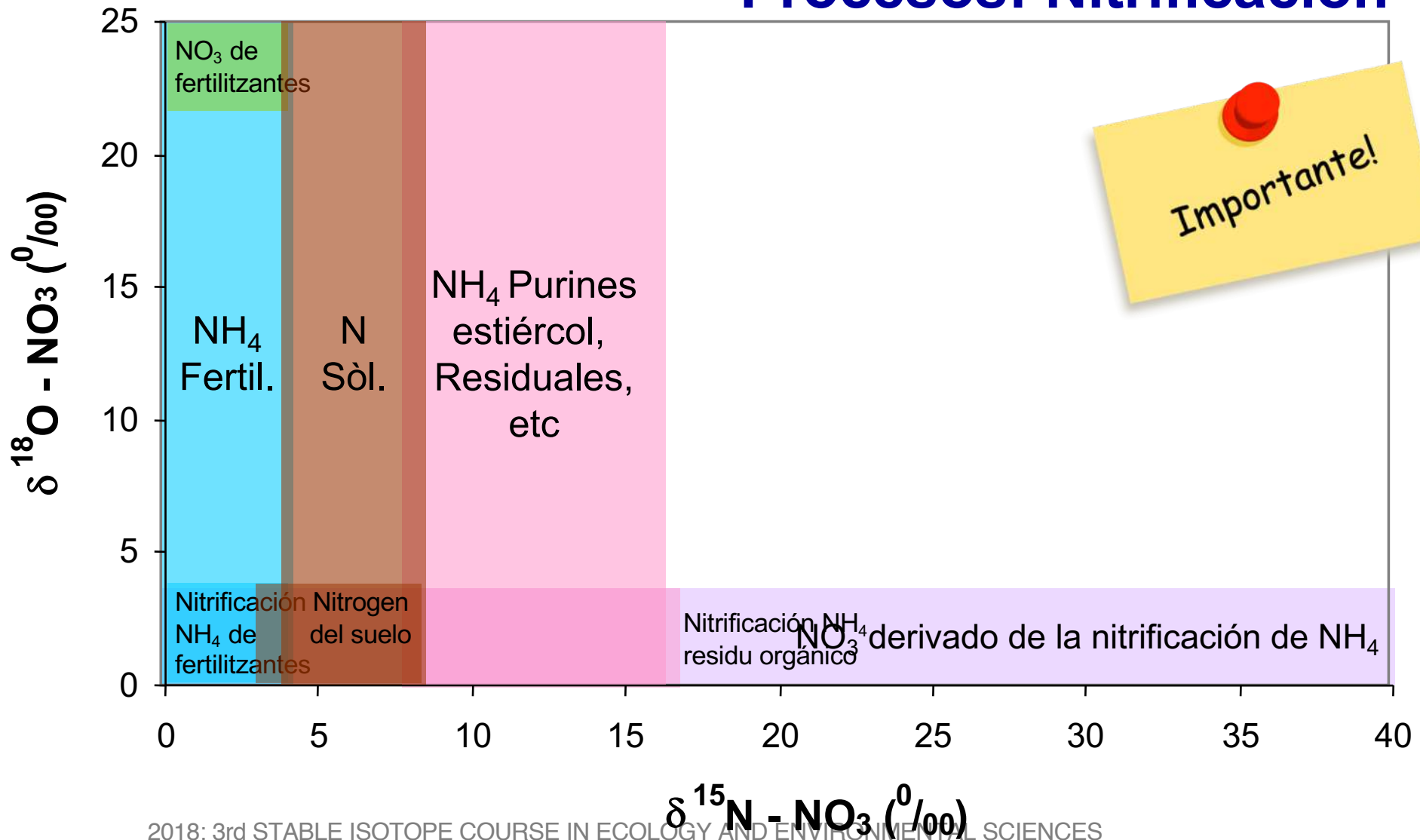
Diferente composición si se trata de NO_3 original de fertilizantes sintéticos, de si se trata de nitrato formado por nitrificación.

Fertilizante NO_3 en equilibrio Oxígeno agua

Amoniacal desequilibrio oxígeno agua

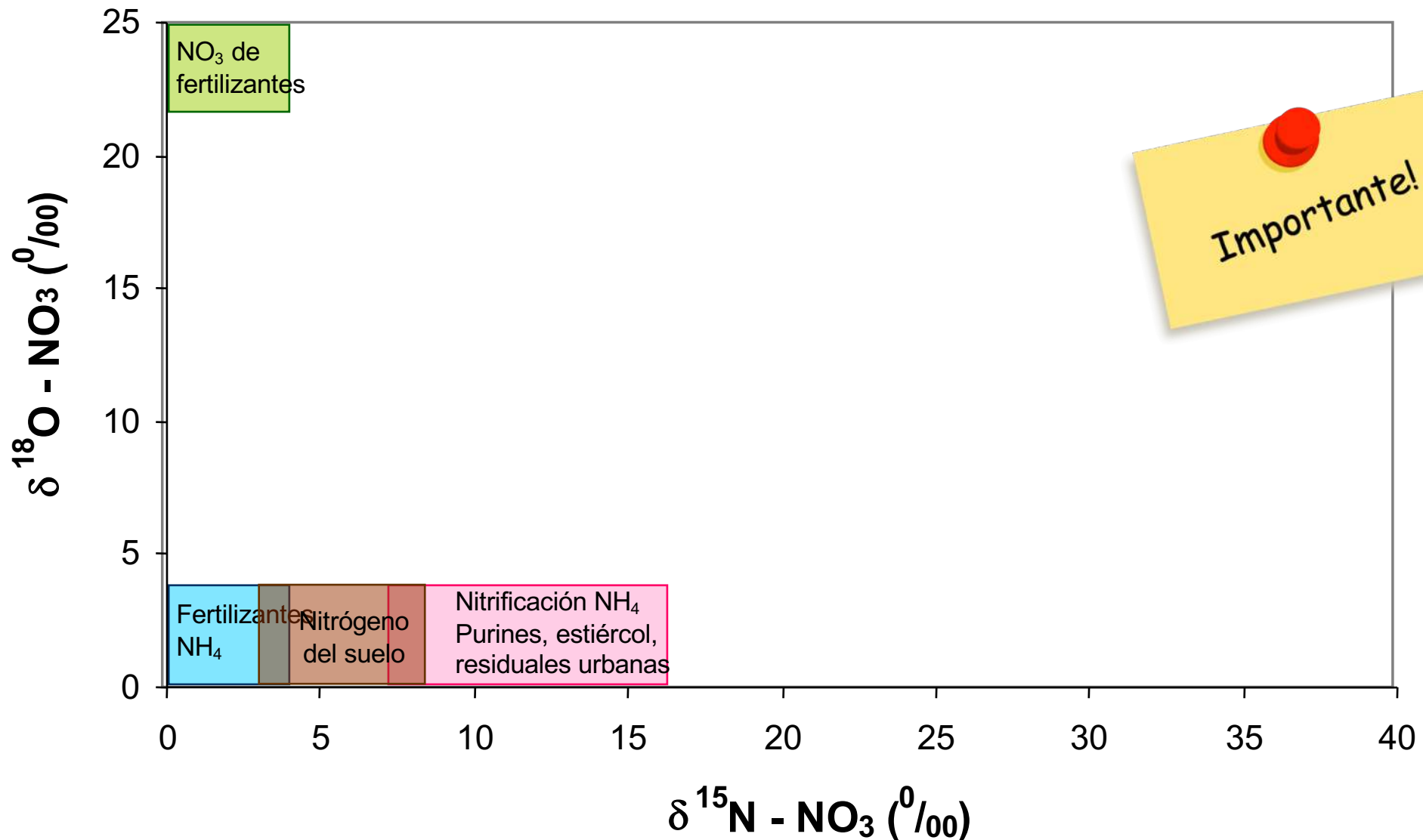


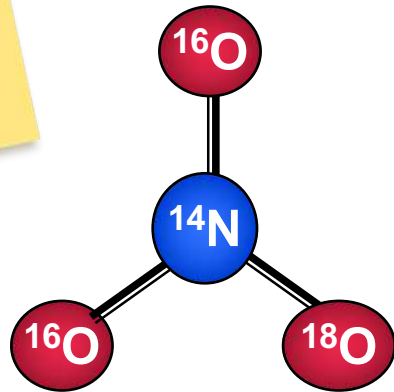
Procesos: Nitrificación



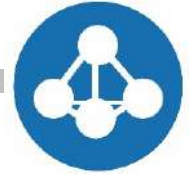


NO SE PUEDE DISCRIMINAR ENTRE
RESIDUOS GANADEROS Y AGUAS RESIDUALES

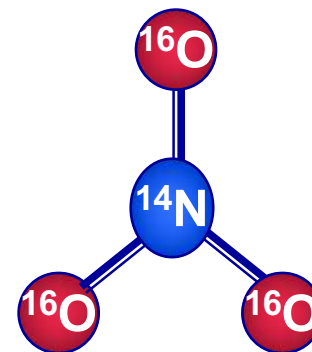
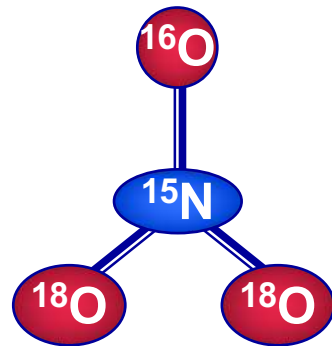




En el proceso de disolución de un nitrato, de forma similar a una huella dactilar, los isótopos de la molécula del nitrato permiten diferenciar entre diferentes orígenes y por tanto permiten identificar la fuente del nitrato.

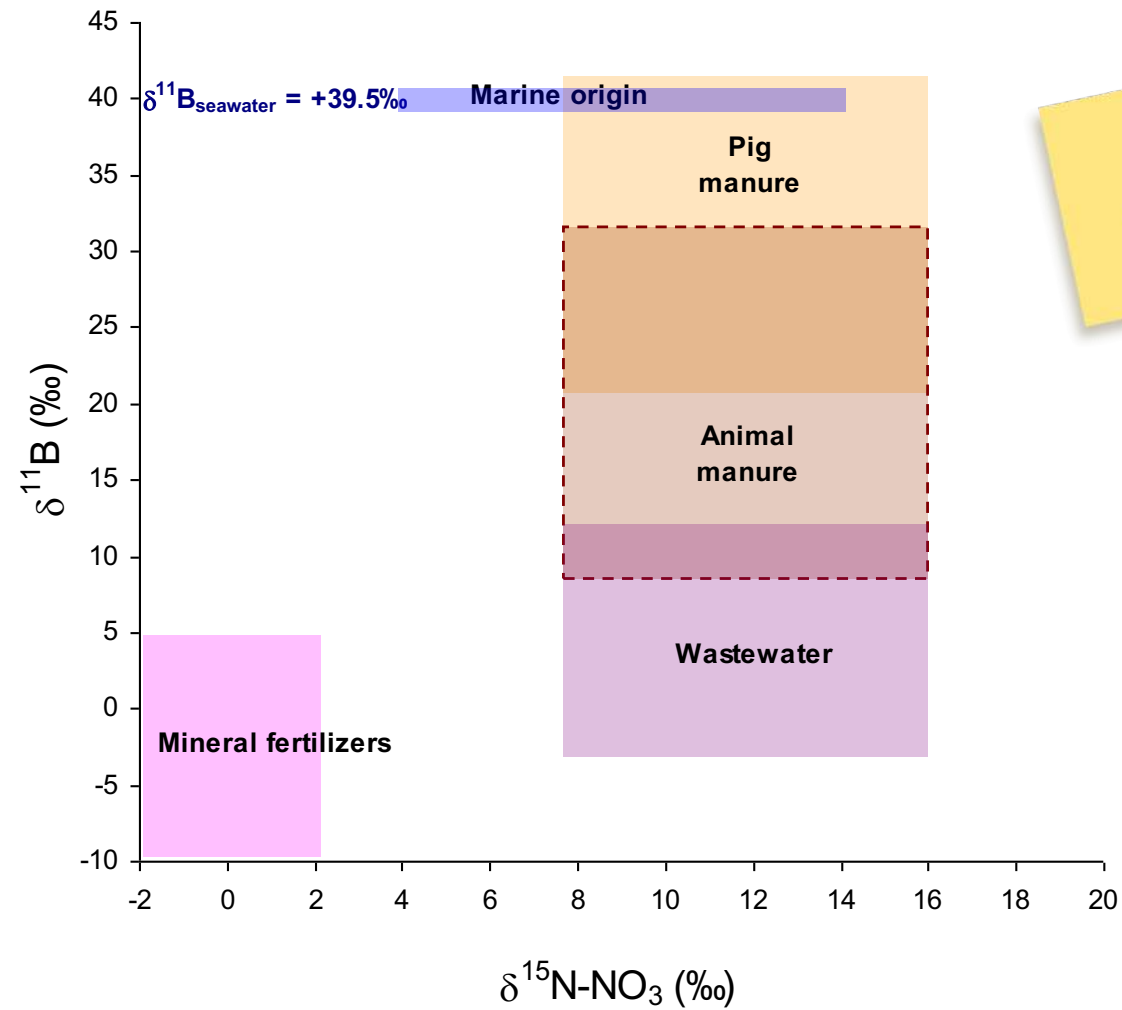


NO OBSTANTE !!!!!



La composición isotópica del nitrato no permite discriminar entre fuentes de contaminación ganaderas y redes de saneamiento o pozos negros !!!!!!!

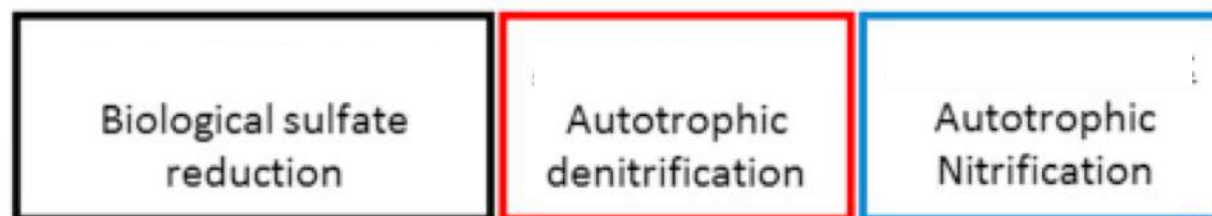
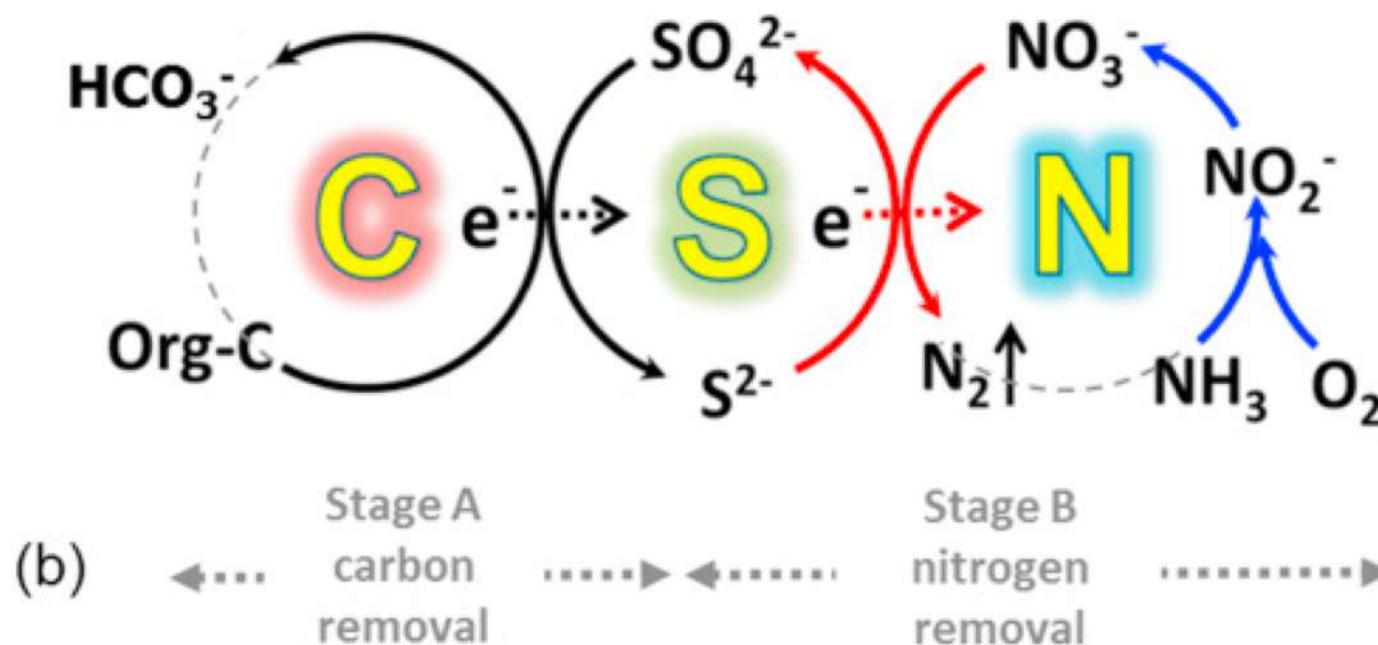
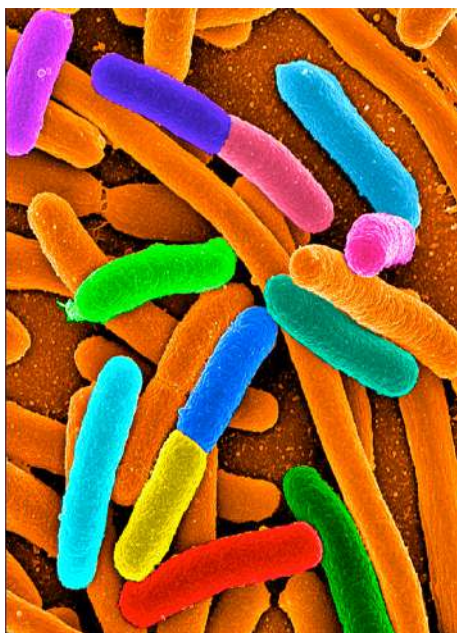
ISÓTOPOS DE SOLUTOS: BORO



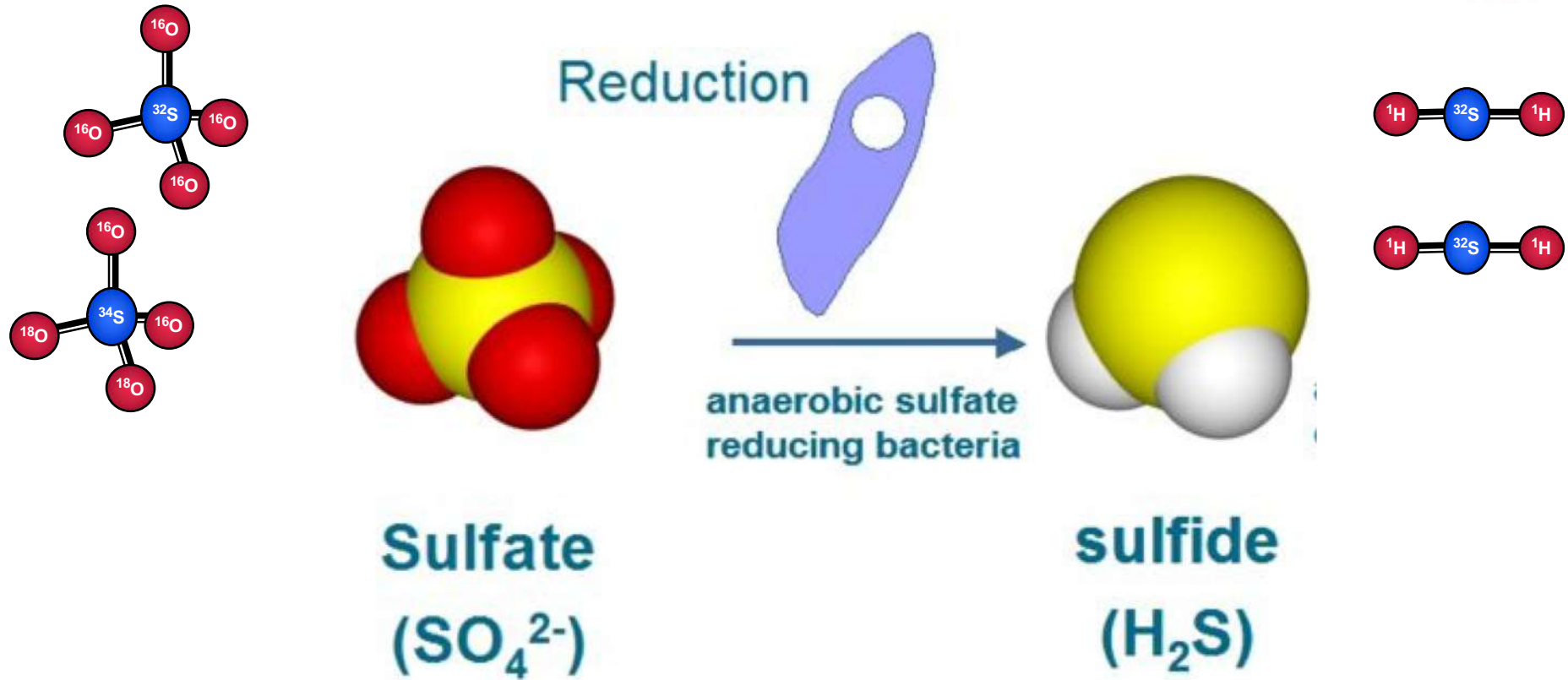
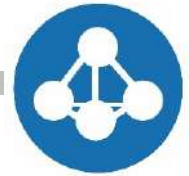
La composición isotópica del boro (^{11}B) junto con la del nitrato permite discriminar entre fuentes de contaminación ganaderas y redes de saneamiento o pozos negros !!!!!!!



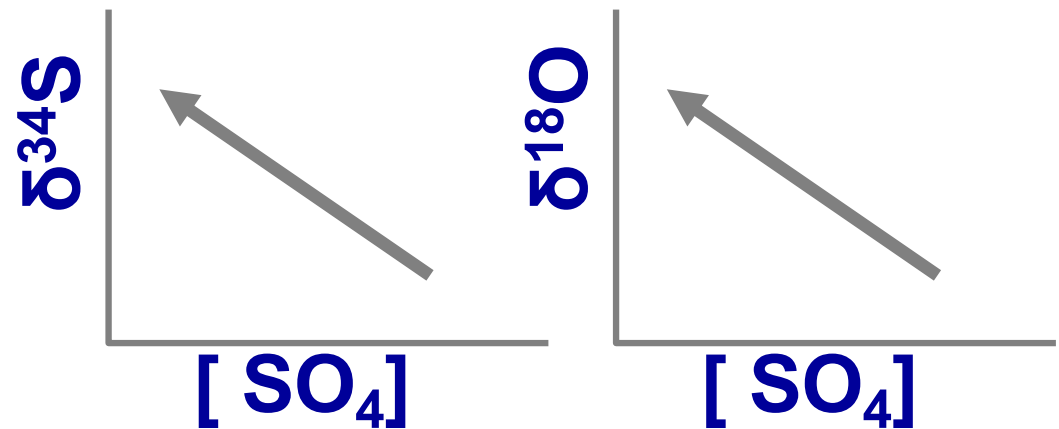
LOS PROCESOS REDOX DESDE UN PUNTO DE VISTA DE GEOQUÍMICA ISOTÓPICA



ISÓTOPOS DE SOLUTOS: SULFATOREDUCCIÓN



Distintos fraccionamiento según:
Abiológica
Biológica
organismos
Condiciones ambientales
Catalizadores

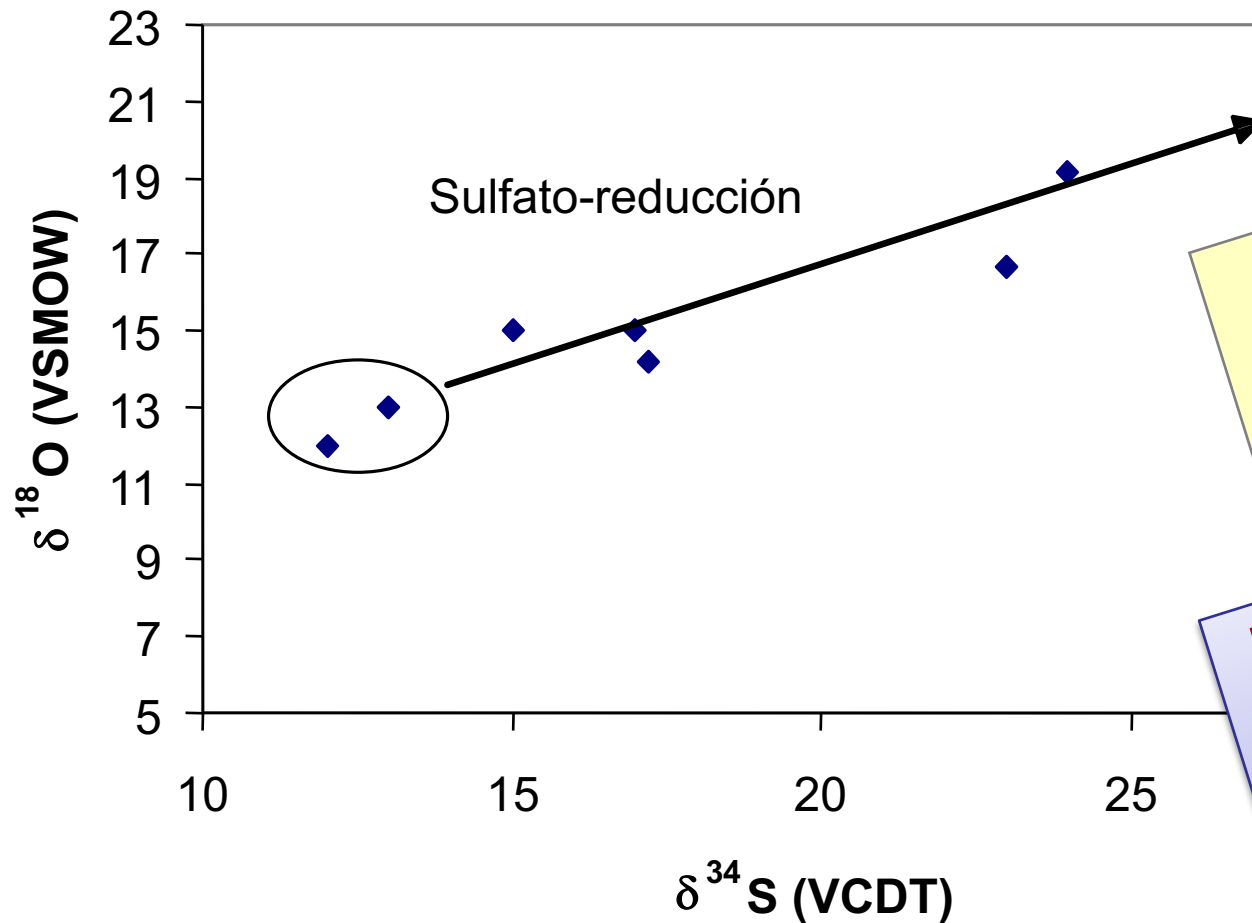


ISÓTOPOS DE SOLUTOS: SULFATOREDUCCIÓN



Este proceso esta controlado por 3 factores:

- La composición isotópica inicial del sulfato.
- El fraccionamiento isotópico.
- La destilación Rayleigh (cinético).



Importante!

ATENCIÓN SE PUEDE CONFUNDIR CON UN PROCESO DE MEZCLA. Necesario proyección $\delta^{34}\text{S}$ versus $\ln [\text{SO}_4]$ o $1/[\text{SO}_4]$

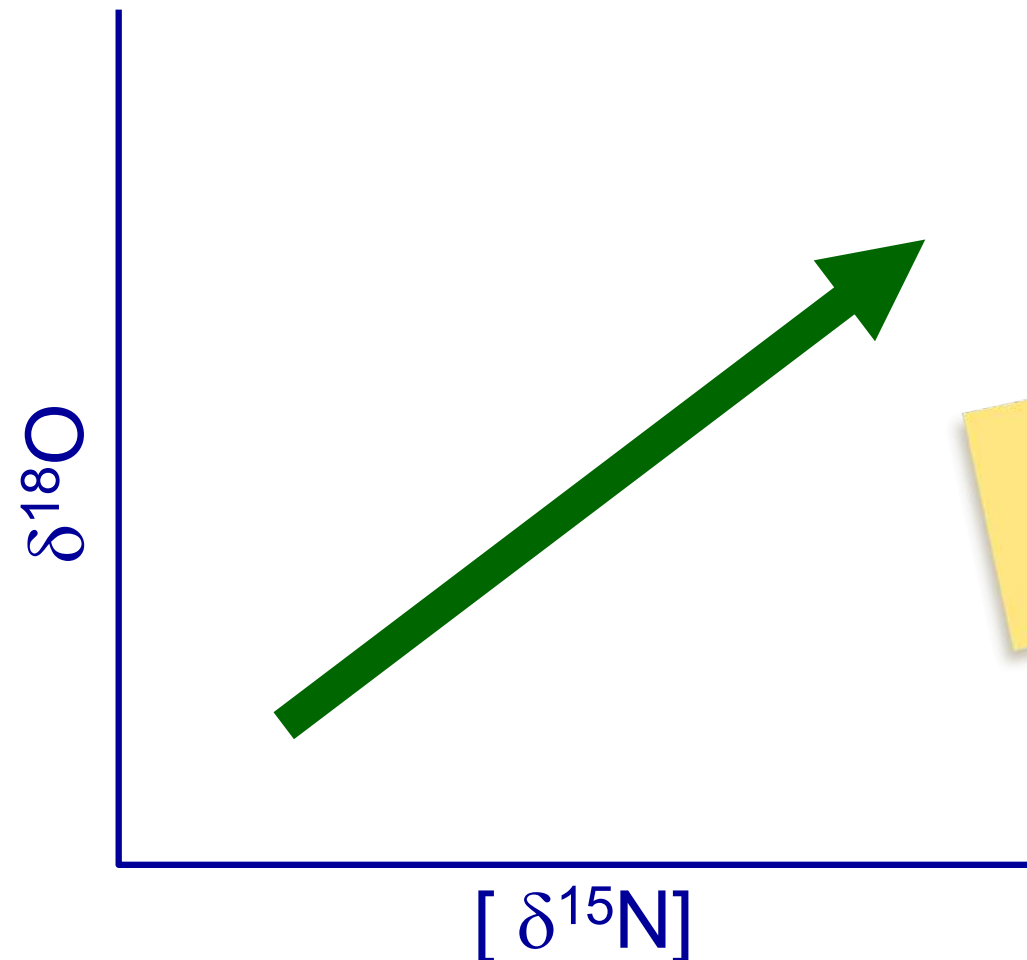
Importante medir el Eh en el muestreo → con celda de flujo para evitar reequilibrio con la atmosfera

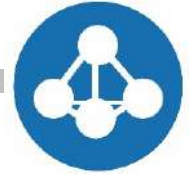
Evolución isotópica del sulfato disuelto en el agua durante un proceso de sulfato reducción. La reacción preferente del ^{32}S da lugar a un progresivo enriquecimiento del sulfato residual en ^{34}S .



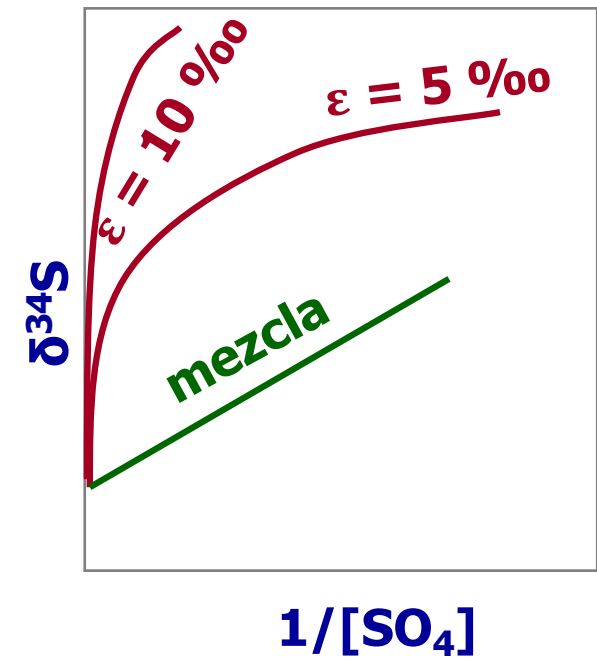
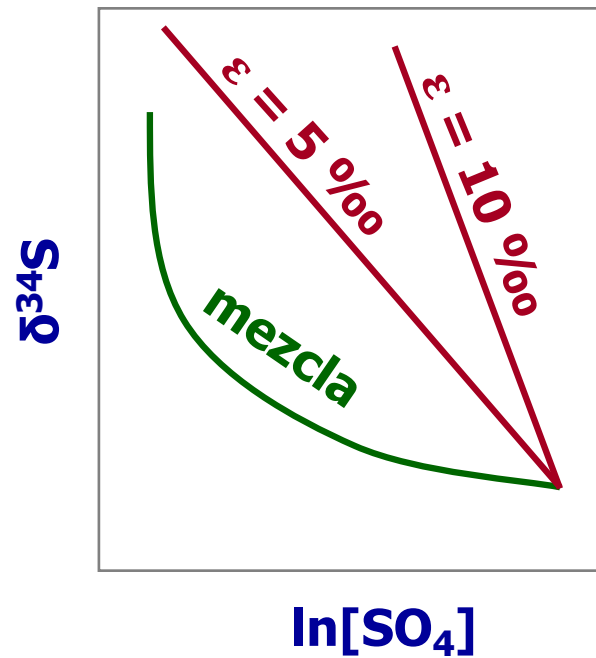
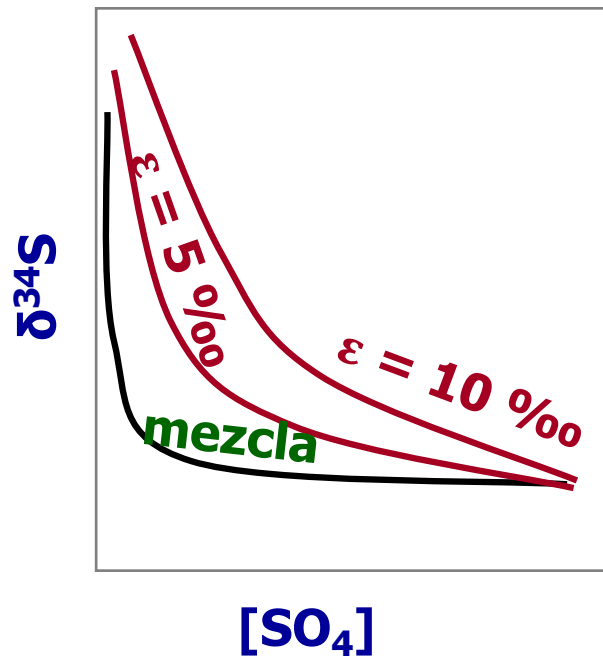
Fraccionamiento isotópico.

Ej. Reacción de desnitrificación:

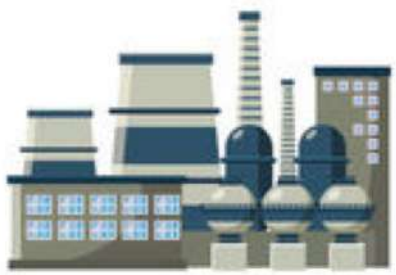




Diferencia entre sulfatoreducción y mezcla



ISÓTOPOS DE SOLUTOS: MEZCLAS



$\Phi = 1\text{m/s}$

$[\text{SO}_4^-] = 500\text{mg/L}$

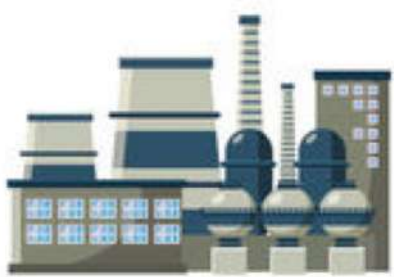


$\Phi = 1\text{m/s}$

$[\text{SO}_4^-] = 500\text{mg/L}$



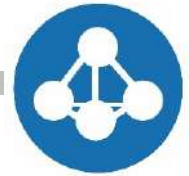
ISÓTOPOS DE SOLUTOS: MEZCLAS



$\Phi = 1\text{m/s}$
 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 4\text{‰}$
 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = 8\text{‰}$
 $[\text{SO}_4^-] = 500\text{mg/L}$

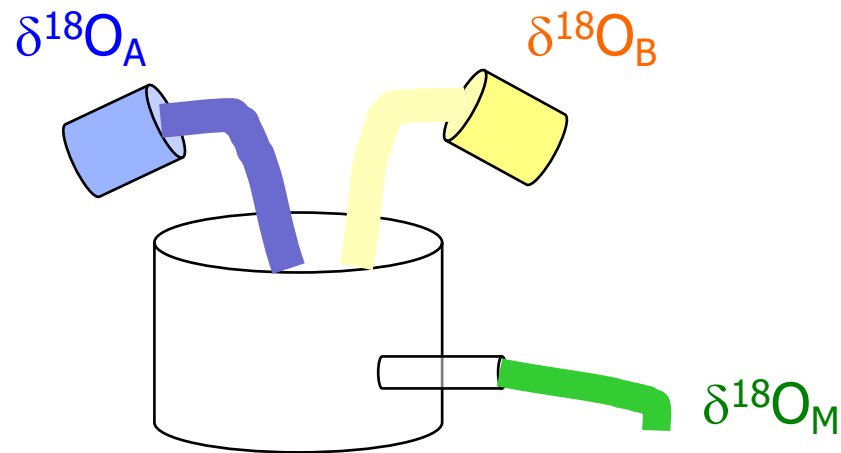
$\Phi = 1\text{m/s}$
 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = 9\text{‰}$
 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = 20\text{‰}$
 $[\text{SO}_4^-] = 500\text{mg/L}$



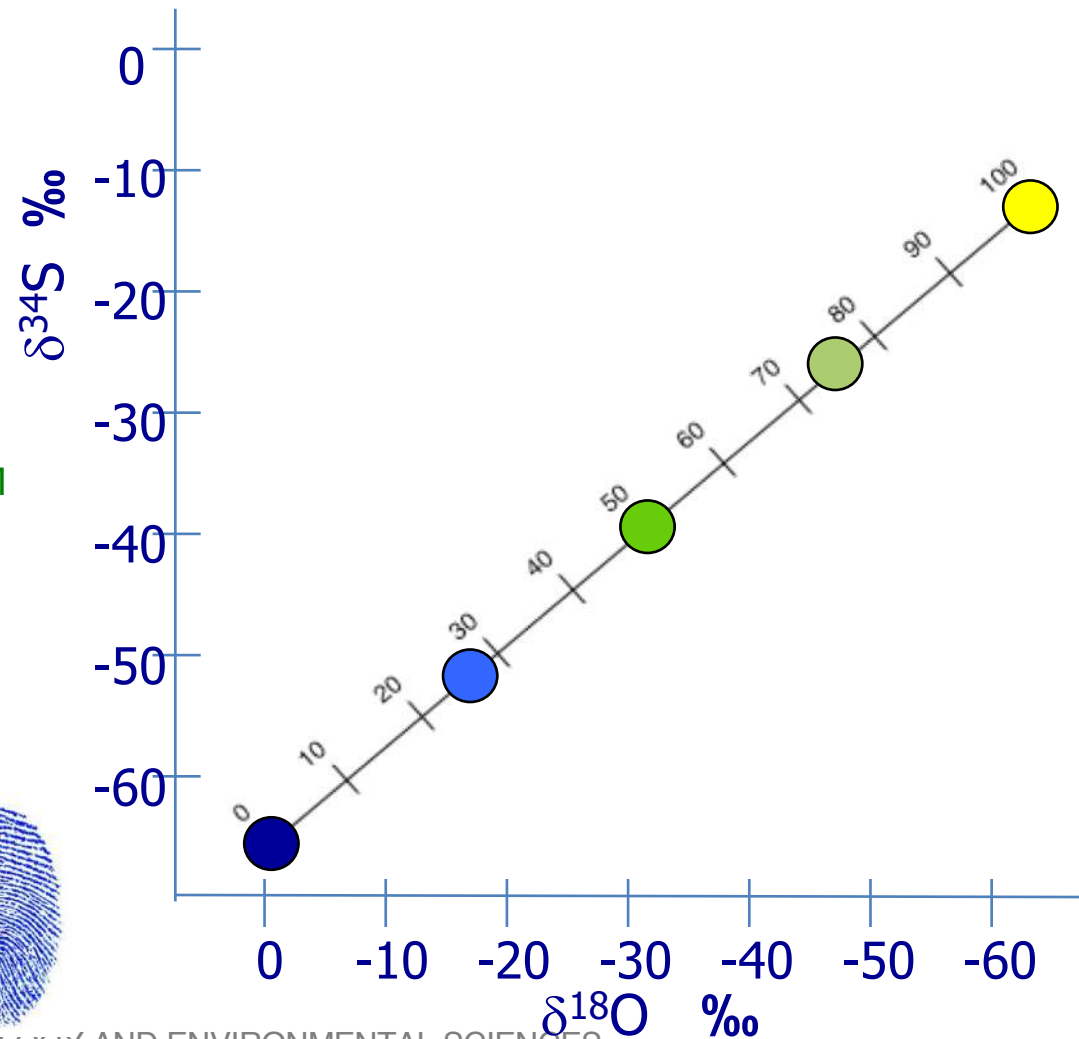


Si mezclamos aguas con diferentes concentraciones de solutos

1.- Mezcla entre aguas con diferente concentración de sulfato



$$\delta^{18}O_M = \delta^{18}O_A \cdot X_A + \delta^{18}O_B \cdot X_B$$





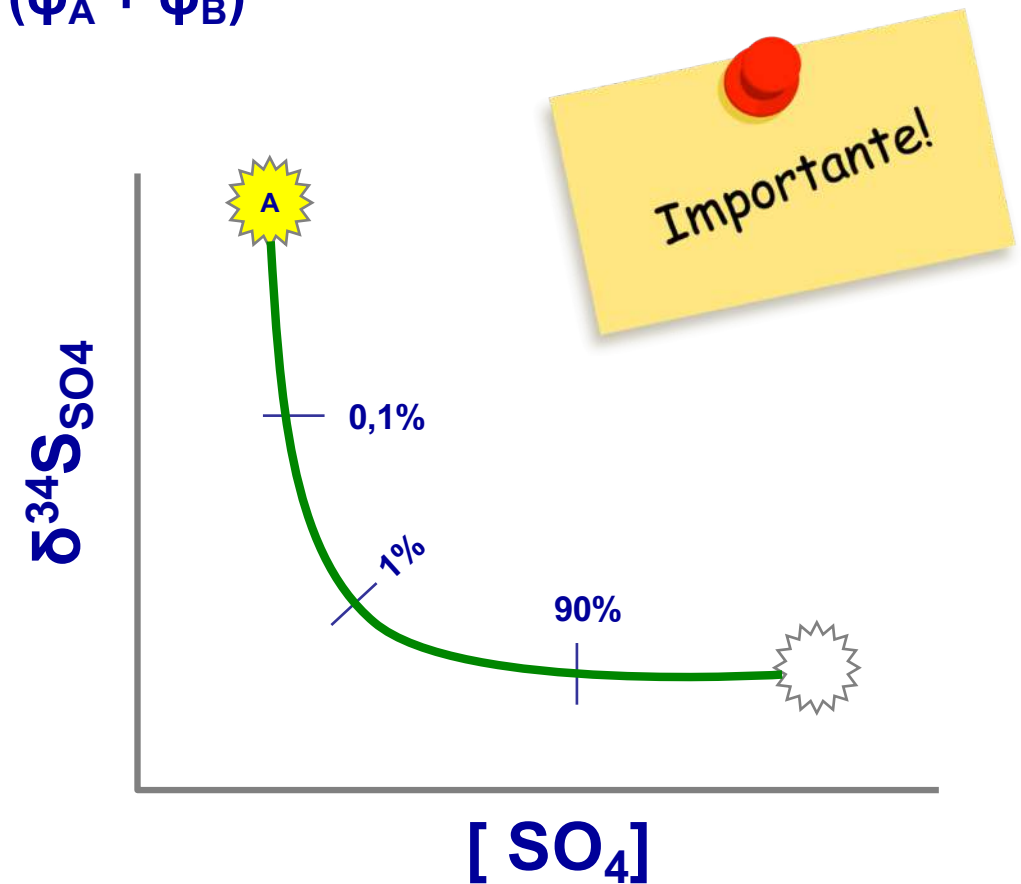
concentración mezcla → $X_M = X_A f + X_B(1-f)$

$$\delta^{34}\text{S}_M = \frac{(\delta^{34}\text{S}_A \cdot C_A \cdot \phi_A) + (\delta^{34}\text{S}_B \cdot C_B \cdot \phi_B)}{(C_A + C_B) \cdot (\phi_A + \phi_B)}$$

Agua A = 1 mg/L y $\delta^{34}\text{S}_A = +10\text{‰}$

Agua B = 100 mg/L y $\delta^{34}\text{S}_B = +1\text{‰}$

$$\delta^{34}\text{S}_M = \frac{10 \cdot 1 + 1 \cdot 100}{101} = +1,1$$



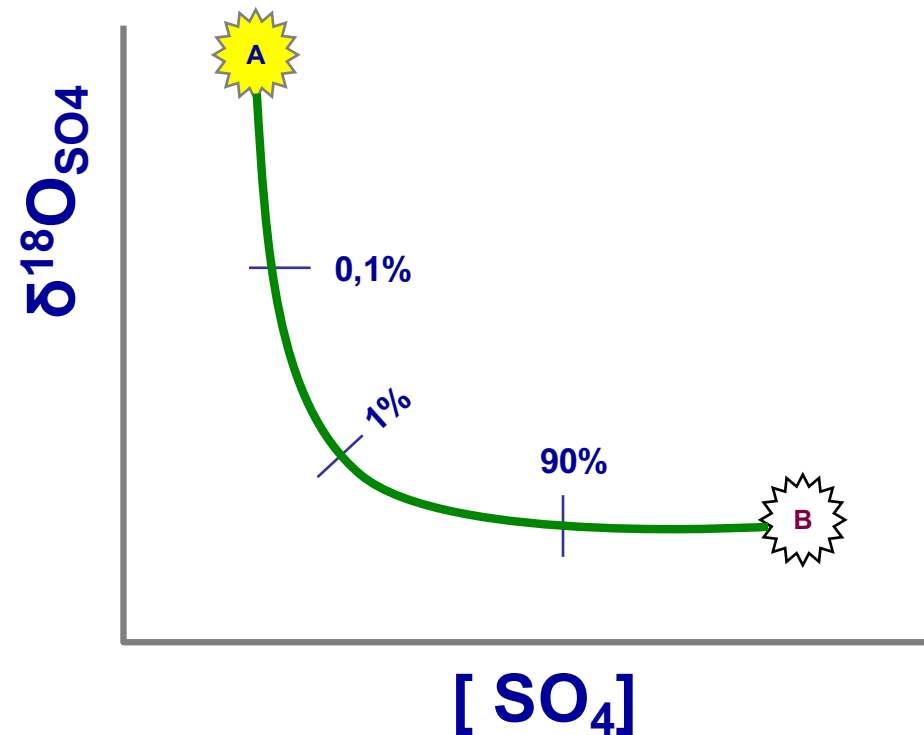


$$\delta^{18}\text{O}_M = \frac{(\delta^{18}\text{O}_A \cdot C_A \cdot \phi_A) + (\delta^{18}\text{O}_B \cdot C_B \cdot \phi_B)}{(C_A + C_B) \cdot (\phi_A + \phi_B)}$$

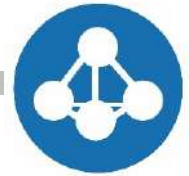
Agua A = 1 mg/L y $\delta^{18}\text{O}_A = +19\text{‰}$

Agua B = 100 mg/L y $\delta^{18}\text{O}_B = +9\text{‰}$

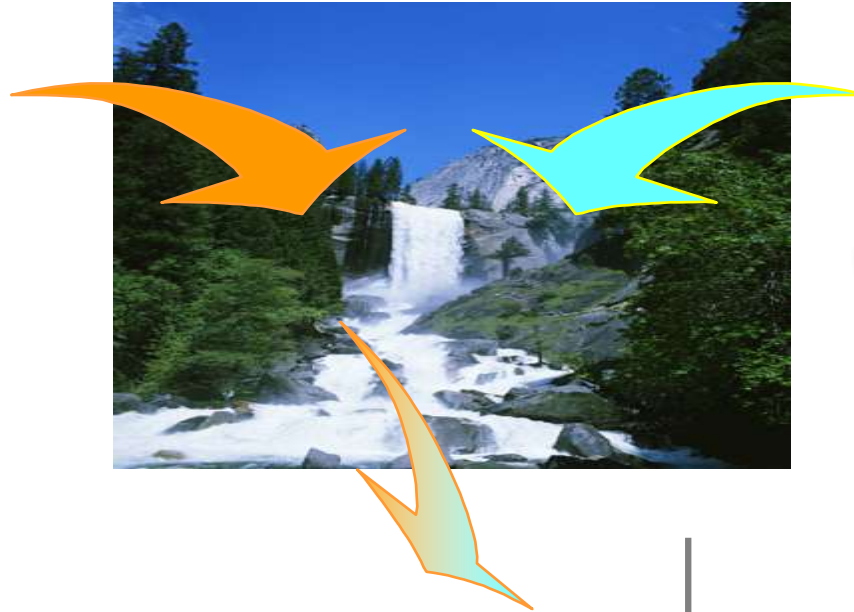
$$\delta^{18}\text{O}_M = \frac{+19 \cdot 1 + 9 \cdot 100}{101} = +9,1$$



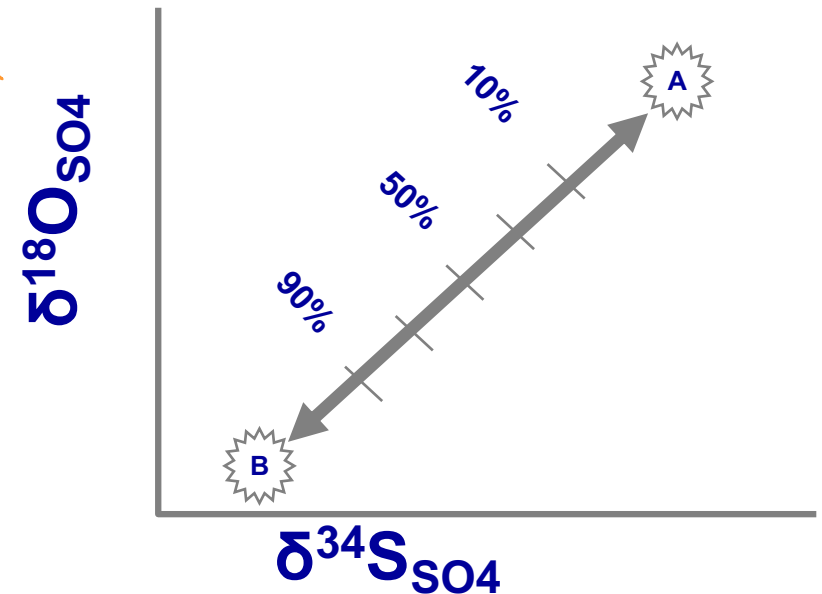
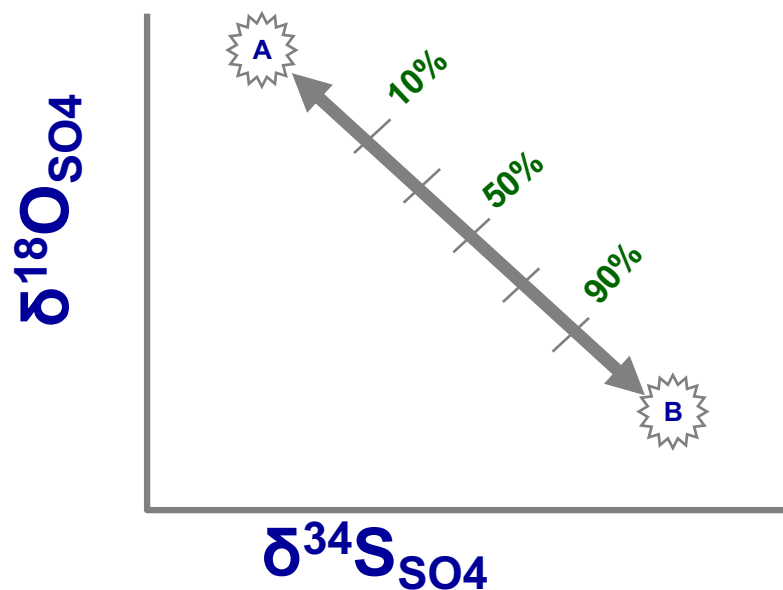
ISÓTOPOS DE SOLUTOS: MEZCLAS → BALANCE DE MASAS



$\delta^{34}\text{S}_{\text{antropogénico}}$



$\delta^{34}\text{S}_{\text{natural}}$



En este caso el modelo nos habla de % de sulfato, NO de agua

Aplicaciones medioambientales

Albert Soler Gil
**Director del grupo de Mineralogía
Aplicada y Medioambiente**

Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient (MAiMA)
Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada
Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona
<http://www.ub.edu/minegeo>



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus
Campus d'Excel·lència Internacional

LE
LEAGUE OF EUROPEAN RESEARCH UNIVERSITIES
RU



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Bosch i Gimpera
UNIVERSITAT DE BARCELONA



MAiMA

