

## FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO: EFECTO DE LA COMPOSICION QUIMICA

E. Caballero\*

### RESUMEN

El fraccionamiento isotópico de los elementos puede estar afectado por distintos factores, tales como: Presión, Estructura Cristalina, Temperatura y Composición química.

Este trabajo de revisión pretende estudiar la influencia en la composición isotópica de cada uno de estos factores, y en especial, la de la composición química, tanto desde un punto de vista teórico como experimental.

**Palabras clave:** *isótopos estables, fraccionamiento isotópico.*

### ABSTRACT

The isotopic fractionation of elements can be affected by several factors such as: Pressure, Crystal structure, Temperature and Chemical Composition.

In this review the influence on the isotopic composition of each of these factors, specially that of chemical composition, is studied from a theoretical and experimental point of view.

**Key words:** *stable isotopes, isotopic fractionation.*

### Introducción

La composición isotópica de los elementos de un compuesto es variable debido al fraccionamiento de sus isótopos en distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la naturaleza. En líneas generales, el fraccionamiento es debido a ligeras variaciones en las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los isótopos y es proporcional a la diferencia de sus masas.

Estos fraccionamientos se pueden dar en los procesos en que haya:

- Reacciones de equilibrio entre diferentes moléculas que contengan a dicho isótopo.
- Reacciones unidireccionales en que la velocidad de reacción dependa de la composición isotópica de reactivos y productos.
- Procesos físicos tales como evaporación y condensación, adsorción y desorción, y difusión de iones o moléculas debido a gradientes de concentración o temperatura en los cuales la diferencia de masas esté en juego.

El mecanismo de cambio de estos isótopos puede realizarse de dos maneras, bien por un proceso de

difusión de los iones a través de la red sin que se produzca alteración de los iones estructurales; o bien por un proceso de disolución o fusión de la estructura con posterior recristalización.

Hay que tener en cuenta, en cualquier caso, que el cambio no es entre las sustancias de un sistema químico, sino entre los isótopos de diferentes sustancias químicas, diferentes fases o entre moléculas individuales.

El factor de fraccionamiento,  $\alpha$ , es el que define los fraccionamientos isotópicos que ocurren en tales procesos.

Sea la reacción:  $MA_1 + NB_2 \leftrightarrow MA_2 + NB_1$ , en donde los subíndices 1 y 2 se refieren al isótopo ligero y pesado de los elementos A y B.

$\alpha$  se expresa como el cociente de las razones isotópicas de las dos especies:

$$\alpha = \frac{(A_2/A_1)_{MA}}{(B_2/B_1)_{NB}}$$

Si calculamos la constante de equilibrio de esta reacción:

$$K = \frac{[MA_2][NB_1]}{[MA_1][NB_2]}$$

se puede comprobar fácilmente que  $\alpha = K$ .

\* Estación Experimental del Zaidín (C.S.I.C.). Prof. Albareda, 1. 18008 Granada.

Sin embargo, la relación entre  $K$  y  $\alpha$  es más compleja de lo que en principio parece, puesto que hay que tener en cuenta que las moléculas pueden intercambiar más de un isótopo y habrá que calcular la correspondencia entre  $\alpha$  y  $K$  para cada equilibrio determinado.

En general, se considera que  $\alpha = K^{1/n}$ , en donde  $n$  es el número de isótopos intercambiados en la reacción. Pero esta relación no es cierta en los intercambios relativos a los átomos de hidrógeno ni para moléculas en que los átomos isotópicos no ocupen posiciones equivalentes como es el caso de las moléculas asimétricas.

El cálculo de este factor de fraccionamiento puede hacerse bien mediante experimentos de cambio en el laboratorio, o bien, mediante la aplicación de criterios de termodinámica estadística. Este cálculo teórico será desarrollado más adelante.

El fraccionamiento isotópico es una consecuencia del hecho de que ciertas propiedades termodinámicas de las moléculas dependen de la masa de los átomos de los que están compuestas. Moléculas conteniendo diferentes isótopos de un elemento en posiciones equivalentes, tendrán diferente energía, puesto que ésta es función de la frecuencia vibracional y ésta a su vez de la masa.

Sin embargo, es importante tener en cuenta no sólo la diferencia de masas en sí, sino especialmente la diferencia de masas relativa, puesto que por ejemplo, no es lo mismo el aumento de masa del deuterio respecto al hidrógeno que es del 100%, que la del  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  que es del 8%, aún cuando en ambos casos la diferencia de masas es de 1.

Por esto, Bigeleisen (1965) definió lo que él llamó «efecto isotópico». Este parámetro viene expresado por:

$$\log(\text{efecto isotópico}) = \frac{\Delta m}{m_1 \times m_2} \times \text{Cte de fuerza}$$

en donde  $\Delta m$  es la diferencia de masas entre los isótopos de masa  $m_1$  y  $m_2$ , y la constante de fuerza, definida por la expresión  $K = 4 \pi^2 \nu^2 \mu$  expresada la fuerza que debe desarrollar un isótopo para retornar a su posición de equilibrio cuando es desplazado de ella.

En la figura 1 en la que se muestran los máximos efectos isotópicos para algunos elementos del sistema periódico, se puede ver que, si se tiene en cuenta sólo la razón de las masas, lógicamente el mayor efecto isotópico debe corresponder a los elementos que teniendo una diferencia de masa relativamente grande, sean poco pesados, este es el caso del H-T y D-H, mientras que el menor efecto corresponderá a los elementos más pesados como es el caso del Yodo cuyos isótopos tienen de masa 127 y 131, sin embargo, hay que tener también en cuenta la constante de

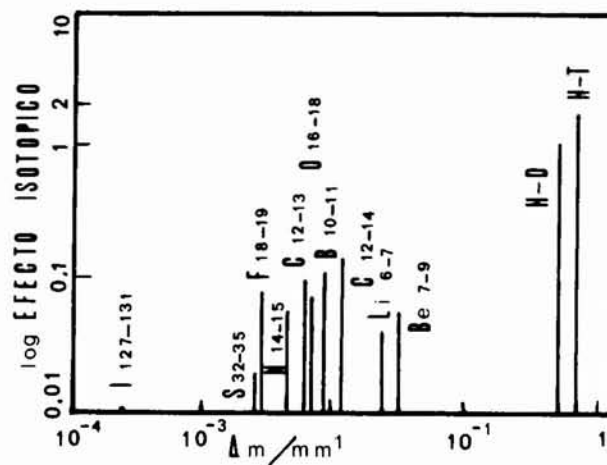


Fig. 1.—Representación del efecto isotópico en función de la razón de masas (Bigeleisen, 1965).

fuerza,  $K$ . Su influencia se aprecia claramente entre los elementos con similar masa puesto que tendrá mayor efecto isotópico, esto es mayor fraccionamiento, cuanto mayor sea su constante de fuerza, es decir los que tengan mayor energía vibracional, y serán aquellos que den un enlace más fuerte al unirse con el isótopo pesado, caso del oxígeno que presenta mayor masa que el carbono y su efecto isotópico es también mayor. Es curioso observar que elementos como B ó F presentan efectos isotópicos similares o incluso mayores a los de  $^{12}\text{C}$   $^{13}\text{C}$  u  $^{16}\text{O}$   $^{18}\text{O}$  cuyas propiedades isotópicas son las más estudiadas. Sería muy interesante conocer las características isotópicas de estos elementos puesto que aportarían importantes datos sobre la geoquímica de las sustancias de las que forman parte.

#### Aspectos experimentales de los distintos factores que influyen en el fraccionamiento isotópico

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, todo factor que altere a la energía de la molécula, o bien su masa, afectará al fraccionamiento isotópico.

Estos factores influyentes en el grado y magnitud del fraccionamiento isotópico son:

- Presión.
- Estructura cristalina.
- Temperatura.
- Composición química.

La influencia de la *presión* se puede considerar despreciable ya que ésta a lo que afecta es al volumen molar, que no presenta cambios apreciables tras una sustitución isotópica.

Sin embargo, Garlick *et al.* (1971) sugieren efectos de presión para explicar la inusual composición isotópica de algunas eclogitas de un grupo de rocas ultramáficas.

En la fig. 2 aparece representada la composición isotópica de estas muestras, que oscila de 2 a 8‰ y se compara con los valores normales de  $\delta^{18}\text{O}$  de este tipo de muestras, 5 a 6‰.

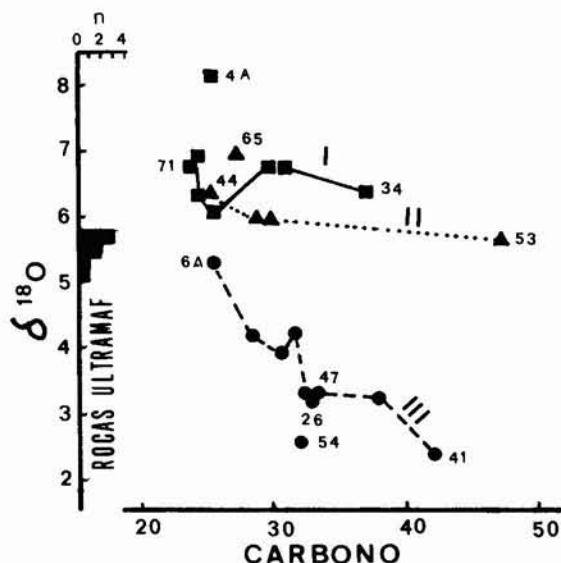


Fig. 2.—Variación de la composición isotópica en eclogitas de un grupo de rocas ultramáficas (Garlick *et al.*, 1971).  $n = n^\circ$  de muestras.

Las muestras de los grupos I y II corresponden a las eclogitas primeramente cristalizadas, observándose que presentan valores de  $\delta^{18}\text{O}$  superiores y similares a los valores normales y a los de las muestras cristalizadas en una etapa posterior. Sin embargo, la última etapa del proceso de cristalización fraccionada tiene lugar a presiones muy elevadas por lo que estos autores sugieren que en estas condiciones el efecto de presión puede ser la causa de variación en el  $^{18}\text{O}$ , aunque se acepta, como norma general la no influencia de la presión en el fraccionamiento isotópico.

La *estructura cristalina* de un mineral puede influir en sus propiedades isotópicas, aunque su importancia en este sentido es secundaria frente a la que puedan tener la temperatura y la composición química.

La importancia de este factor se basa en que el isótopo más pesado tiende a concentrarse en las estructuras más ordenadas o más compactas.

Uno de los mayores efectos isotópicos asociados a este parámetro se observa en el sistema del carbono. Bottinga (1969) (fig. 3), calculó el factor de fraccionamiento entre diamante y grafito a partir de los fraccionamientos  $\text{CO}_2$ -diamante y  $\text{CO}_2$ -grafito, encontrando que en todo el margen de temperaturas estudiado,  $\alpha$  es siempre  $>0$ , por lo tanto, si  $\delta_A - \delta_B > 0$  será  $\delta_A >$  que  $\delta_B$ , es decir, en este caso  $\delta$ -diamante

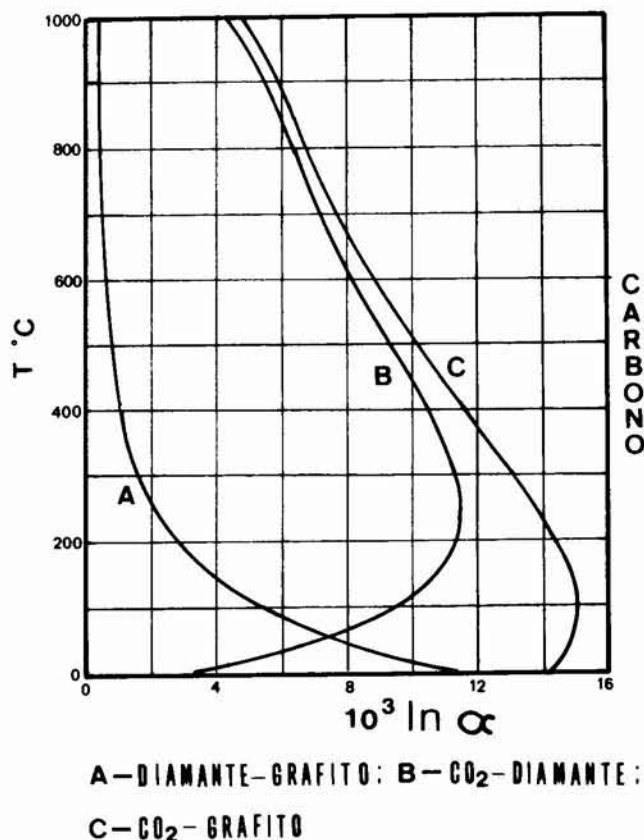
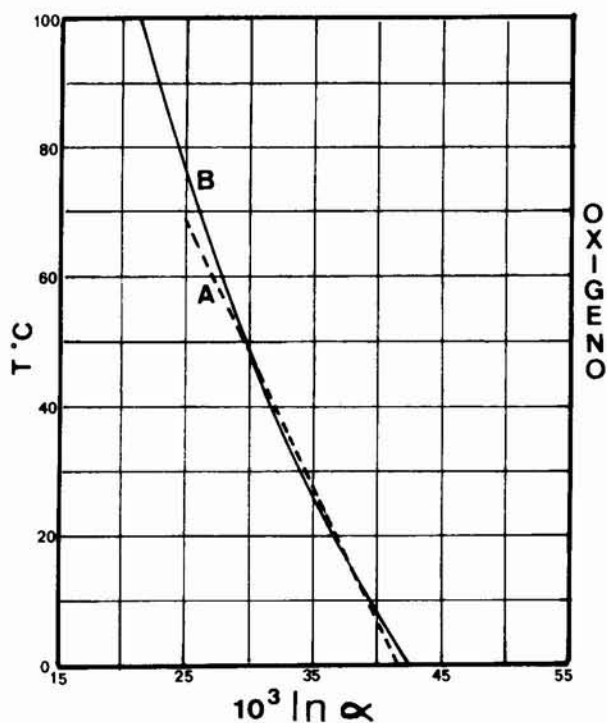


Fig. 3.—Fraccionamiento isotópico del  $^{13}\text{C}$  en función de la temperatura (Bottinga, 1969).

es mayor que  $\delta$ -grafito en todo el intervalo. Determinando los fraccionamientos frente a la temperatura que aparece en esta gráfica, se encuentran unos valores de 11,5‰ a 0° y 0,4‰ a 1.000°C, lo que muestra como el isótopo más pesado tiende a concentrarse en la estructura más ordenada. También están de acuerdo con esta teoría Rubinson y Clayton (1969) y Tarutani *et al.* (1969) que calcularon el fraccionamiento del  $^{18}\text{O}$  y  $^{13}\text{C}$  entre aragonito y calcita a 25°C encontrando unos valores de 0,6‰ y 1,8‰, respectivamente.

Sin embargo, distintos trabajos muestran que este factor no es importante en las propiedades isotópicas del oxígeno cuando se trabaja a bajas temperaturas. Así, Mopper y Garlick (1971) y Savin (1967) muestran que el ópalo biogénico procedente de radiolarios y el cuarzo autigénico formado a bajas temperaturas tienen valores de  $\delta^{18}\text{O}$  muy similares, entre 36-38‰. También las curvas de fraccionamiento para diatomeas-agua, estudiadas por Labeyrie (1974) y cuarzo-agua de Clayton *et al.* (1972), coinciden a baja temperatura como se puede observar en la figura 4.

El estudio de la influencia de la *temperatura* en los procesos de fraccionamiento isotópico es importante puesto que afecta a la energía vibracional



ESCALA DE PALEOTEMPERATURA  
SILICE - AGUA

Fig. 4.—A = Labeyrie (1974); B = Clayton *et al.* (1972).

del mineral y este es el factor determinante de sus características isotópicas.

En líneas generales, y considerando el caso aproximado de que  $\alpha=K$ , se puede decir que el fraccionamiento isotópico es inversamente proporcional a la temperatura, del tal manera que, a bajas temperaturas  $\ln K \approx \frac{1}{T}$  y a elevadas temperaturas  $\ln K \approx \frac{1}{T^2}$ . Así (fig. 5) si la  $T \rightarrow \infty$ ,  $K \rightarrow 1$ , en estas condiciones el fraccionamiento isotópico tiende a desaparecer o lo que es lo mismo, todos los componentes del sistema presentan las mismas razones isotópicas. Mientras que si  $T \rightarrow 0$ ,  $K \rightarrow \infty$ , en este caso la separación entre los isótopos será completa. Realmente estos dos casos son hipotéticos, puesto que siempre se darán situaciones intermedias.

Por otra parte, el estudio de la relación entre la temperatura y el fraccionamiento isotópico es de gran interés geoquímico puesto que en ella está basada la geotermometría isotópica de tal manera que cuando dos fases están en equilibrio isotópico a una temperatura determinada se puede expresar que  $1.000 \ln \alpha = A [(10^6 T^{-2})] + B$ , siendo A y B constantes. Esta expresión es válida sólo a un intervalo de temperatura determinado y puede dar lugar a graves errores si se usa extrapolando datos.

En la tabla 1 aparece una lista de minerales calibrados experimentalmente en orden decreciente a su tendencia a concentrar  $^{18}\text{O}$ , así como su ecuación

Tabla 1.—Ecuaciones geotermométricas.

Mineral	A	B	Rango de temperatura
Cuarzo-albita	0,50	0	400-800
Cuarzo-anortita	1,59	0	400-800
Cuarzo-diópsido	2,08	0	400-800
Cuarzo-magnetita	6,11	0	400-800
Cuarzo-calcita	0,50	0	500-700
Cuarzo-moscovita	2,20	-0,60	> 500
Cuarzo-plagioclasa	(0,79 + 0,90 $\beta$ )	-(0,43 - 0,30 $\beta$ )	400-500
Cuarzo-plagioclasa	(0,46 + 0,55 $\beta$ )	+(0,02 - 0,85 $\beta$ )	500-800
Albita-anortita	1,09	0	400-800
Albita-diópsido	1,58	0	400-800
Albita-calcita	0,00	0	500-700
Anortita-diópsido	0,49	0	400-800
Plagioclasa-anfibol	(2,178 - 1,04 $\beta$ )	-0,30	500
Plagioclasa-ilmenita	(4,32 - 1,04 $\beta$ )	0	500
Plagioclasa-magnetita	(4,60 - 1,04 $\beta$ )	0	500
Plagioclasa-granate	(1,19 - 1,04 $\beta$ )	-0,60	500
Plagioclasa-olivino	(2,90 - 1,04 $\beta$ )	0	500
Plagioclasa-piroxeno	(1,70 - 1,04 $\beta$ )	0	500
Diópsido-magnetita	4,03	0	400-800
Piroxeno-olivino	1,24	0	500
Jadeita-magnetita	5,02	0	400-800

Datos tomados de Bowen (1988).

$\beta$  = % de anortita.



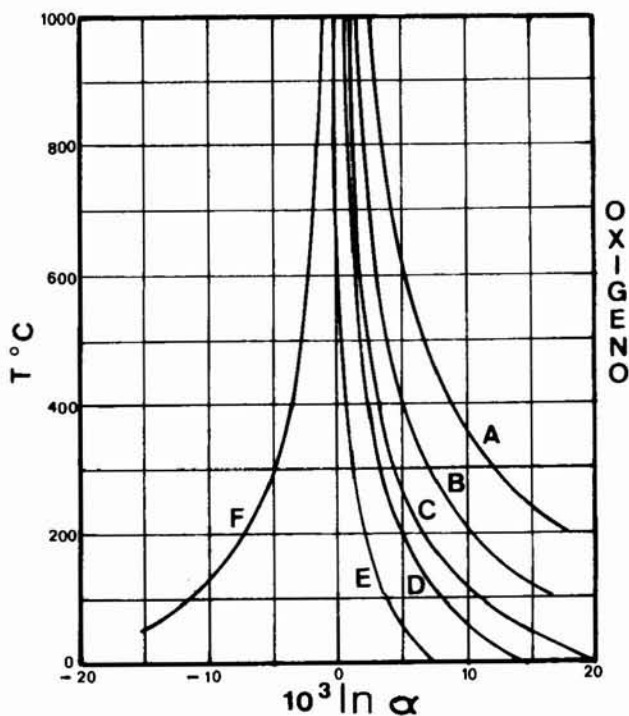


Fig. 5.—Fraccionamiento isotópico frente a temperatura de feldspatos con: Magnetita (A), Olivino (B), Anfíbol (C), Piroxeno (D), Moscovita (E) y Cuarzo (F).

geotermométrica y el intervalo de temperaturas para el que es válida. El símbolo  $\beta$  que aparece en las ecuaciones que contienen plagioclasa representa la cantidad de anortita de la plagioclasa e indica la influencia de la composición química en la composición isotópica.

Estas relaciones geotermométricas pueden aplicarse a diversos casos. Por una parte se ha podido determinar: a) La temperatura de cristalización de rocas volcánicas a partir del fraccionamiento isotópico del oxígeno entre plagioclasa y magnetita u otros pares de minerales. b) La temperatura de soluciones hidrotermales a partir del estudio de la composición isotópica de los minerales formados en equilibrio con ellas. c) La temperatura de formación de gases en fluidos geotermométricos a partir del fraccionamiento entre  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ , etc.

Por otra parte, se han podido elaborar escalas de paleotemperaturas a partir de la variación de la composición isotópica del oxígeno con la temperatura en carbonatos de restos fósiles (Urey, 1947), fosfatos (Longinelli y Nutti, 1973) y en sílice (Labeyrie, 1974). También han podido obtenerse datos paleoclimáticos estacionales y anuales de los últimos 10.000 años a partir del estudio de la variación isotópica del oxígeno e hidrógeno en el hielo (Glaciología), del C y O en los anillos de los árboles (Dendroclimatología)

y del C y O en los restos orgánicos de las varvas glaciares.

Sin embargo, no siempre hay una relación unidireccional entre fraccionamiento y temperatura, puesto que un hecho observado experimentalmente es el que se da en sistemas en que a un cierto intervalo de temperatura el fraccionamiento, entre las dos especies participantes en el intercambio, se invierte. Un ejemplo, lo tenemos en la figura 6 (Becker, 1971) en donde se puede observar como al aumentar la temperatura disminuye el fraccionamiento isotópico entre magnetita- $\text{H}_2\text{O}$ . Pero al llegar a 200°C, aproximadamente, este fraccionamiento disminuye al aumentar la temperatura. Se dice que se ha producido un cruce o «cros-over» a la temperatura de 200°C en este caso.

A igualdad de los factores anteriores el factor más influyente, no muy tenido en cuenta hasta ahora, en la composición isotópica de una sustancia es la *composición química*.

Las propiedades isotópicas de una sustancia dependen fundamentalmente de la naturaleza de sus enlaces químicos. En general, los enlaces entre iones con un alto potencial iónico y baja masa atómica están asociados con frecuencias vibracionales altas y tienen tendencia a incorporar preferencialmente el isótopo

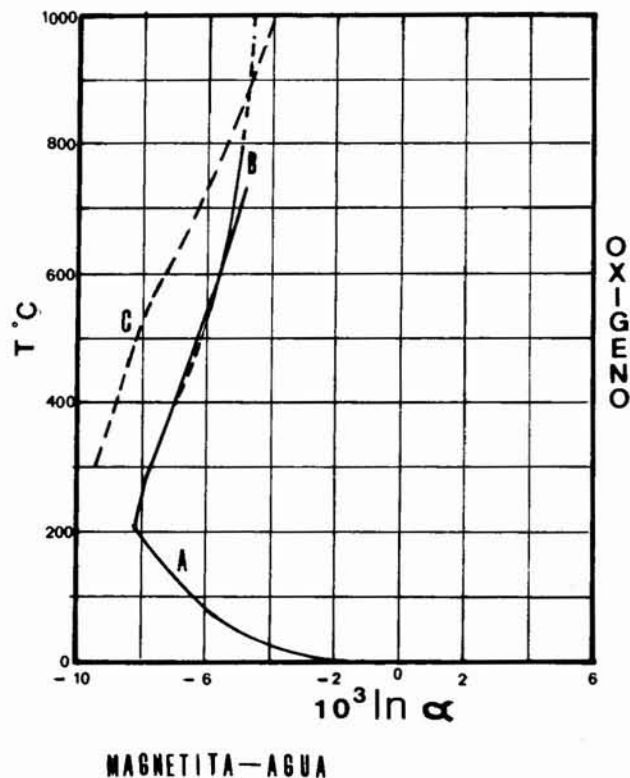


Fig. 6.—Fraccionamiento magnetita-agua. A = Becker (1971); B = Bottinga y Javoy (1973); C = Bertenrath, Friedrichsen y Hellner (1972).

pesado en orden a disminuir la energía libre del sistema.

Por ejemplo, el enlace del oxígeno con el  $\text{Si}^{4+}$ , de masa atómica 28 y relación  $q/r=9,76$ , será siempre más fuerte que con el  $\text{Fe}^{2+}$  de masa 56 y relación  $q/r=2.63$ . Por tanto, en equilibrios naturales el cuarzo es siempre el mineral más enriquecido en  $^{18}\text{O}$  mientras que la magnetita es la más deficiente en este isótopo.

En la fig. 5, en la que se representa el factor de fraccionamiento entre feldespato y una serie de minerales en función de la temperatura, se puede observar como, para una temperatura determinada, el cuarzo es, efectivamente, el más enriquecido en el equilibrio feldespato-cuarzo, mientras que la magnetita es la más empobrecida.

Taylor y O'Neil (1977), midieron el factor de fraccionamiento del oxígeno en granates a  $600^\circ\text{C}$  encontrando entre grosularita y andradita un valor relativamente grande,  $1,7\text{‰}$  y demostraron que la magnitud de este efecto isotópico se debe a la sustitución del aluminio por hierro en los enlaces con el oxígeno. Ambos cationes, hierro y aluminio tienen el mismo estado de oxidación, +3, pero muy diferente masa atómica.

Este efecto de la diferencia de masa atómica también se pone de manifiesto en la distribución del  $^{34}\text{S}$  en los sulfuros (Stanton y Rafter, 1966; Sakai, 1968), así la blenda (SZn) concentrará más  $^{34}\text{S}$  que la galena (SPb) puesto que la masa del Zn es de 65,4 frente a 207,1 del plomo (fig. 7).

En la tabla 2 en la que se muestran las razones isotópicas para óxidos de uranio, uraninitas y pechblenda, realizadas por Hoekstra y Katz (1956), podemos ver como al ser el uranio un elemento muy pesado está en general muy empobrecido en  $^{18}\text{O}$ . Al comparar las uraninitas con las pechblendas, estos autores han considerado pechblendas a las precipitadas a partir de soluciones acuosas y uraninitas a los óxidos de uranio de origen pegmatítico, las primeras tienen aún menor contenido en  $^{18}\text{O}$  que las segundas; esto se debe a que, en primer lugar, las uraninitas se forman a mayores temperaturas que las pechblendas, por lo que el fraccionamiento será menor, y además se forman asociadas a altos porcentajes de cuarzo y silicatos, lo que favorece su empobrecimiento. También es curioso observar como a mayor cantidad de oxígeno en el óxido disminuye la cantidad del isótopo pesado de este elemento.

Los estudios más detallados, en este sentido, se han realizado sobre los carbonatos, debido a que en relación con otro tipo de materiales los carbonatos tienden a concentrar el  $^{18}\text{O}$  debido al pequeño tamaño y al gran potencial iónico del ión  $\text{C}^{+4}$ . Por otra parte, la naturaleza del ión divalente unido al anión  $\text{CO}_3^{-2}$  juega sólo un papel secundario aunque no por eso poco importante en las características isotópicas de los carbonatos. Así, para una serie de tem-

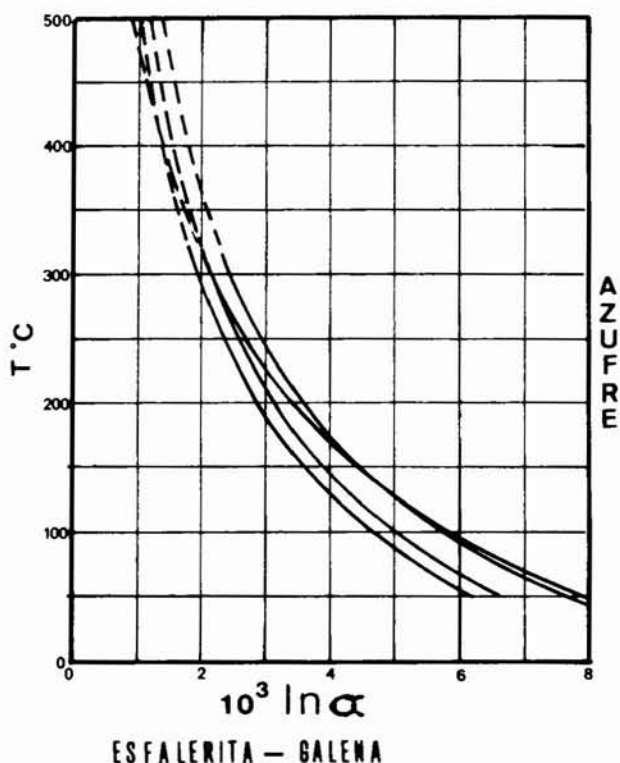


Fig. 7.—Fraccionamiento esfalerita-galena. A = Kiyosu (1973). B = Kajiwara y Krouse (1971); C = Czamanske y Rye (1974); D = Groctenboer y Schwarcz (1969).

Tabla 2.—Razones isotópicas en pechblendas (procedentes de colorado plateau) y uraninitas.

Muestra	Razón U/O	$\delta^{18}\text{O}$
1	2,46	-14,3
2	2,39	-14,6
3	2,52	-8,5
4	2,72	-11,6
<b>Yacimientos en venas</b>		
5	2,84	-9,2
6	2,76	-9,3
7	2,97	-3,4
8	2,26	-10,9
<b>Pechblendas sintéticas</b>		
9	2,33	-11,1
10	2,24	-11,9
<b>Depósitos pagmatíticos</b>		
11	2,39	-20,3
12	2,41	-16,0
13	2,56	-15,9
14	2,59	-15,3
15	2,66	-16,7
16	2,58	-17,1

Datos tomados de Hoekstra y Katz (1956).

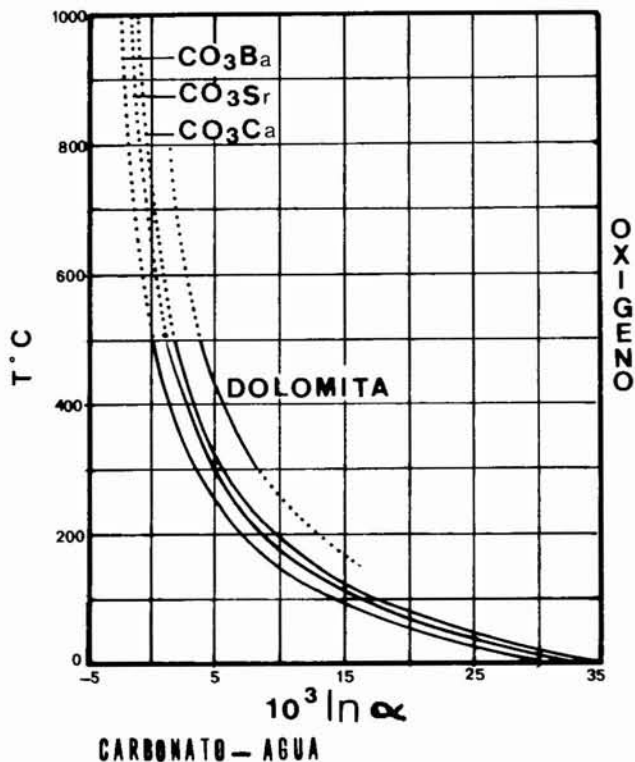


Fig. 8.—A=Clayton y Mayeda (1969); B=Northrop y Clayton (1966).

peraturas estudiadas, se ha establecido una secuencia de carbonatos en función de su tendencia a acumular <sup>18</sup>O. En la figura 8, en la que se representa el factor de fraccionamiento para CO<sub>3</sub>Ca, CO<sub>3</sub>Sr, CO<sub>3</sub>Ba y dolomita en función de la temperatura, se puede ver que para una temperatura determinada el factor de fraccionamiento (α) es mayor en el Ca seguido del Sr y, por último, del Ba, por lo que el CO<sub>3</sub>Ca estará más enriquecido en <sup>18</sup>O que el Sr y que el Ba. En la tabla 3 en la que se dan las masas y radios de estos cationes, así como los factores de fraccionamiento de sus carbonatos con el agua a 25 y 240°C, se observa que la masa del Ca<sup>2+</sup> es menor que la del Sr<sup>2+</sup> y ésta es menor que la del Ba<sup>2+</sup> y en efecto sus factores de fraccionamiento disminuyen en el mismo sentido. También los radios atómicos parecen estar correlacionados pero su influencia es mínima comparada con la masa.

Taylor y Epstein (1962), así como Kuroda *et al.* (1976), muestran en análisis de muestras naturales como el contenido en hierro, en posición octaédrica, afecta a las propiedades isotópicas de micas y otros minerales hidratados. En el figura 9, tomada del trabajo de Kuroda antes mencionado, sobre el estudio de las razones de D/H en cloritas, se ve claramente como el δ D ‰ disminuye con el aumento de la fracción molar de Fe en la capa octaédrica, aunque

Tabla 3.—Fraccionamiento isotópico (δ<sup>18</sup>O‰) entre MCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Muestra	Δ <sup>18</sup> C (25°C)	Δ <sup>18</sup> C (240°C)	Radio (M <sup>2+</sup> )	Masa (M <sup>2+</sup> )
Mg	32,1	—	0,72	24,3
Ca (aragonito)	28,7	—	1,16	40,1
Ca (calcita)	26,0	7,2	1,00	40,1
Mn	—	6,6	0,83	54,9
Sr	26,6	6,2	1,16	67,6
Cd	26,1	6,0	0,95	112,4
Ba	24,3	4,7	1,36	137,4
Pb	—	4,5	1,18	207,2

Δ<sup>18</sup>C = 10<sup>3</sup> ln α (MCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O).

Datos tomados de O'Neil *et al.* (1969) excepto para hidro-magnesita (O'Neil y Barnes, 1971) y aragonito (Tarutani *et al.*, 1969).

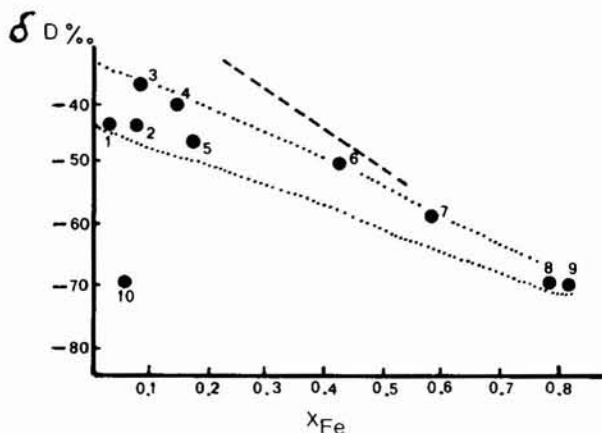


Fig. 9.—Variación de la composición isotópica de <sup>2</sup>H en función de la fracción molar de Fe en la capa octaédrica (Kuroda *et al.*, 1976).

la pendiente comparada con la obtenida por Suzuoki y Epstein (1976) para micas y anfíboles, es algo menor.

Estos últimos autores encontraron que la composición química de las posiciones octaédricas era el factor controlador de la composición isotópica de hidrógeno. En la figura 10 se muestra la relación entre las fracciones molares de los cationes octaédricos y el factor de fraccionamiento a 650°C. Se puede ver, como al aumentar la fracción molar del aluminio aumenta el fraccionamiento isotópico, o sea el contenido en deuterio en el mineral, mientras que manteniendo la concentración de este catión constante, en cualquiera de estas curvas se puede ver que el fraccionamiento disminuye al aumentar el hierro octaédrico. De acuerdo con esto establecieron la relación entre el contenido isotópico de hidrógeno, la composición química y la temperatura según la expresión:

$$(\Delta D) (\text{mineral-agua}) = -22,4 (10^6 T^{-2}) + (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe})$$

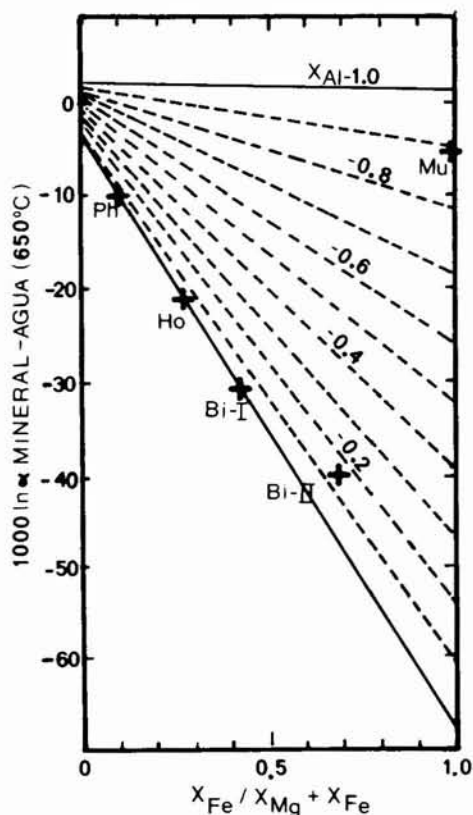


Fig. 10.—Fraccionamiento isotópico de distintos minerales con agua a 650°C, en función de las fracciones molares de los cationes octaédricos (Suzuoki y Epstein, 1976).

en donde, X son las fracciones molares de los cationes hexacoordinados.

Otro caso en el que se podría estudiar el efecto de la composición química es en los minerales del grupo de la epidotazoisita, en cuya estructura hay grupos OH<sup>-</sup> y sustituciones de aluminio por hierro.

A diferencia de las micas y anfíboles, en la epidota y zoisita hay enlaces de hidrógeno, similares a los existentes, por ejemplo, en el grupo de los hidróxidos de aluminio (Boehmita-Diásporo).

Graham *et al.* (1980), han estudiado el fraccionamiento isotópico de hidrógeno en todos estos minerales, encontrando que siguen la serie (fig. 11):

epidota > clinozoisita > zoisita > boehmita > diásporo

La razón de este comportamiento parece estribar en la geometría de los puentes de hidrógeno. Hay que distinguir dos aspectos:

- Linealidad y distancia entre oxígenos del puente de hidrógeno.
- Distancia O-H y entorno catiónico del oxígeno.

En la boehmita el puente de hidrógeno es completamente lineal y la distancia O-O es de 2,70 Å, mientras que en el diásporo, el puente de hidrógeno

no es lineal y la distancia O-O es más corta. De acuerdo con ello en el caso del diásporo, el intercambio isotópico del hidrógeno será más difícil al estar retenido más enérgicamente por los dos oxígenos más cercanos.

Para la zoisita-epidota, la interacción es algo más complicada. En ambos casos, el puente de hidrógeno no es completamente lineal y el hidrógeno está más desplazado hacia el O(10) que hacia el O(4), es por tanto, un puente de hidrógeno típicamente asimétrico. Por otra parte, las distancias O-O son mayores en epidota que en zoisita, lo que debe traducirse en una mayor facilidad de intercambio isotópico de hidrógeno de aquella (epidota). Finalmente, se ha podido demostrar que el Fe octaédrico ocupa esencialmente en ambos minerales la posición M(3), mientras que el Al se encuentra en las posiciones M(2), cercanas al O(10). Al estar el hidrógeno, más cercano al O(10), que al O(4) la influencia del Fe de la posición M(3) es prácticamente despreciable.

Por consiguiente, en minerales con puentes de hidrógeno, el factor que más influye en el intercambio isotópico del H es la geometría de dicho puente, más que las variaciones de composición de los cationes octaédricos.

### Aspectos teóricos del fraccionamiento isotópico

Como se dijo al principio, el factor de fraccionamiento puede ser determinado mediante cálculos teóricos basados en la termodinámica estadística, por lo que mediante estos cálculos se pueden establecer las bases teóricas que pueden explicar estas relaciones entre composición química y factor de fraccionamiento y de esta manera, además, se podrán explicar y comprobar las secuencias de minerales establecidas en función de su tendencia a enriquecerse en <sup>18</sup>O.

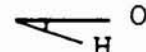
La energía de una molécula es función de la distancia entre sus átomos según se muestra en la figura 12. De tal manera que si están muy alejados se moverán independientemente uno del otro, conforme se van acercando va apareciendo una fuerza que será atractiva hasta que la distancia sea la de equilibrio, que corresponde al diámetro de la molécula, en este punto la energía es la mínima que puede alcanzar la molécula. Si los átomos siguieran aproximándose, aparecerían fuerzas repulsivas que provocarían un aumento de energía, o a todo lo más se producirían solapamientos en los orbitales moleculares dando lugar a enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ .

Puesto que los niveles de energía están cuantizados, el nivel más bajo no se encuentra en la línea de la curva sino que tiene una energía residual o energía en el punto cero, de valor:  $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h \nu$  en donde h es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia a la que



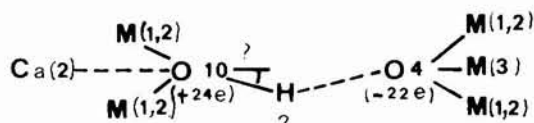
	A	B	C
Zoisita (PS3)	?	?	2.76
Clinozoisita (PS9)	?	?	2.89
Epidota (PS29)	?	?	2.95
Bohemita	1.35	0	2.70
Diasporo	0.99	12.1	2.65

A = Longitud del enlace O-H (A)

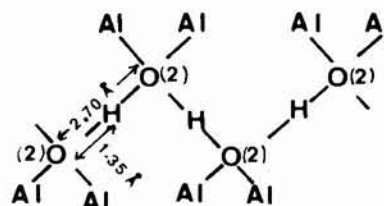
B = Angulo del enlace 

C = Distancia através del enlace O-O (Dato de R-X)

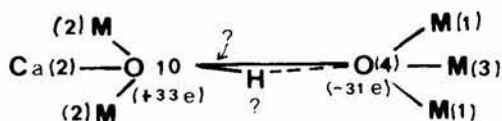
### Zoisita



### Bohemita



### Clinozoisita y Epidota



### Diasporo

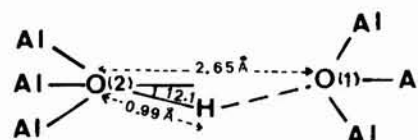


Fig. 11.—Estructura de los enlaces en los minerales de los grupos de epidota y zoisita (Graham *et al.*, 1980).

vibra un átomo respecto a otro. Esta frecuencia vibracional es inversamente proporcional a la masa de los átomos ya que responde a la de un oscilador armónico en que  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , y es directamente

proporcional a la fuerza del enlace entre los átomos representados por la constante de fuerza K. Según esto la energía en el punto cero de dos isótopos de una molécula será distinta puesto que las frecuencias vibracionales son distintas. La molécula del isótopo

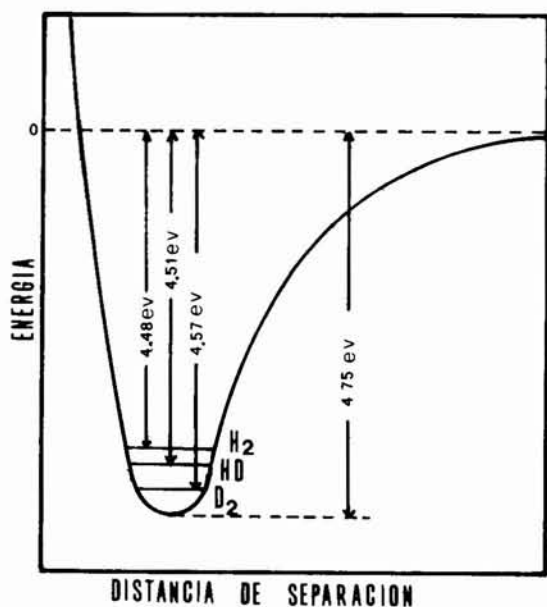


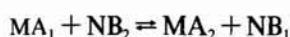
Fig. 12.—Diagrama esquemático mostrando la relación entre la energía en el punto cero y la masa molecular para hidrógeno ( $H_2$ ), deuterio ( $D_2$ ) y HD. La energía en el punto cero del  $H_2$  es mayor que para HD y la de éste mayor que para  $D_2$ .

pesado tendrá menor energía en el punto cero que la molécula del isótopo ligero. Por esto, los enlaces formados con isótopos ligeros son más débiles y en consecuencia estos isótopos serán más reactivos que los isótopos pesados que darán enlaces más fuertes.

Este razonamiento explica por qué en los fraccionamientos isotópicos que ocurren en procesos irreversibles, es decir en los controlados por la cinética de la reacción, siempre los productos finales se enriquecen en el isótopo ligero respecto a los reactivos de partida. Así, por ejemplo, el  $SH_2$  producido en la reducción bacteriana de  $SO_4Ca$  está enriquecido en  $^{32}S$  respecto al  $^{34}S$ . El carbono de moléculas orgánicas producido en la fotosíntesis, es más rico en  $^{12}C$  que en  $^{13}C$ ; y otro ejemplo es el enriquecimiento en  $^{16}O$  respecto al  $^{18}O$  en  $CO_2$  respecto al agua en la oxidación bacteriana de materia orgánica.

Pero en sistemas en los que el fraccionamiento se realiza mediante un equilibrio químico, la energía de una molécula está ligada al fraccionamiento isotópico mediante la constante de equilibrio.

Sea la reacción:



Como se vio al principio el factor de fraccionamiento es función de la constante de equilibrio  $\alpha = f(K)$  y en toda reacción de equilibrio se debe cumplir que  $\Delta G = 0$ , es decir, la energía libre de los reactivos debe ser igual a la de los productos.

Se sabe que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Por lo que la constante de equilibrio  $K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$ .

El siguiente paso es el cálculo de la energía libre para las especies isotópicas:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Puesto que en las reacciones de cambio isotópico no se produce cambio de volumen, la variación de entalpía se puede considerar igual a la variación de energía interna, entonces:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S$$

También se sabe por mecánica estadística que la entropía vale:

$$S = \frac{E}{T} + R \ln q$$

en donde  $q$  = función de partición.

Tomando incrementos:

$$\Delta S T = \Delta E + RT \ln \left( \frac{q_{NB_1} \cdot q_{MA_2}}{q_{NB_2} \cdot q_{MA_1}} \right)$$

y sustituyendo tenemos:

$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{q_{NB_1} \cdot q_{MA_2}}{q_{NB_2} \cdot q_{MA_1}} \right)_T$$

por lo que la constante de equilibrio será:

$$K = \left( \frac{q_{NB_1} \cdot q_{MA_2}}{q_{NB_2} \cdot q_{MA_1}} \right)_T$$

el subíndice  $T$  indica que esta relación es cierta a una temperatura determinada puesto que las funciones de partición varían con la temperatura.

La energía libre de una molécula se puede desglosar en tres términos que dependen de las energías de traslación, rotación y vibración moleculares y esta dependencia es una consecuencia de las funciones de partición puesto que  $q = q_{tr} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}$ .

Por tanto, para determinar  $K$  hay que calcular cada uno de los fraccionamientos debidos a la componente traslacional, rotacional y vibracional de la molécula, ya que:  $K = K_{tr} \cdot K_{rot} \cdot K_{vib}$ .

A continuación se calcula por separado la contribución al fraccionamiento debido a cada uno de estos componentes.

La función de partición para la traslación viene dada por la expresión:

$$q_t = \left( \frac{2 \pi m K T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

en donde  $m$  = masa;  $K$  = Cte de Boltzman;  $h$  = Cte de Planck;  $V$  = volumen molecular.

Todos los valores son constantes para las dos especies isotópicas excepto la masa, por tanto:

$$\left( \frac{q_{MA_2}}{q_{MA_1}} \right)_t = \left( \frac{m_{MA_2}}{m_{MA_1}} \right)^{3/2} \left( \frac{q_{NB_1}}{q_{NB_2}} \right)_t = \left( \frac{m_{NB_1}}{m_{NB_2}} \right)^{3/2}_t$$

$$K_t = \left( \frac{q_{MA_2} \cdot q_{NB_1}}{q_{MA_1} \cdot q_{NB_2}} \right)^{3/2} = \left( \frac{m_{MA_2} \cdot m_{NB_1}}{m_{MA_1} \cdot m_{NB_2}} \right)^{3/2}$$

En consecuencia:

Si  $K > 1$ . Se enriquecerán los productos de la reacción en el isótopo pesado.

Si  $K < 1$ . Se enriquecerán los reactivos de la reacción en el isótopo pesado.

Podemos observar que esta energía traslacional es independiente de la temperatura.

Para la rotación la función de participación es:

$$q_r = \frac{8 \pi^2 \mu r^2 K T}{h^2}$$

siendo  $\mu =$  masa reducida  $= \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$  y  $r =$  radio molecular. Al igual que en el caso anterior, sólo la masa varía para cada isótopo o elemento.

$$\left( \frac{q_{MA_2}}{q_{MA_1}} \right)_r = \left( \frac{\mu_{MA_2}}{\mu_{MA_1}} \right)_r ; \left( \frac{q_{NB_1}}{q_{NB_2}} \right)_r = \left( \frac{\mu_{NB_1}}{\mu_{NB_2}} \right)_r$$

$$K_r = \left( \frac{\mu_{MA_2} \cdot \mu_{NB_1}}{\mu_{MA_1} \cdot \mu_{NB_2}} \right)_r$$

En la contribución rotacional influye la simetría de la molécula de tal manera que si la molécula es simétrica tiene la mitad de modos rotacionales que la asimétrica.

También en este caso:

Si  $K > 1$  se enriquecen los productos en el isótopo pesado.

Si  $K < 1$  se empobrecen los productos en el isótopo pesado y de nuevo es independiente de la temperatura.

La función de participación vibracional viene dada por la expresión:

$$q_{vib} = \frac{\exp(-h\nu/2KT)}{1 - \exp(-h\nu/KT)}$$

A temperatura ambiente  $\exp(-h\nu/KT) \ll 1$ , por lo que se puede aproximar que:

$$q_{vib} \approx \exp(-h\nu/2KT)$$

por tanto:

$$\frac{q_{MA_2}}{q_{MA_1}} = \exp\left(-\frac{h}{2KT}(\nu_{MA_2} - \nu_{MA_1})\right)$$

$$\frac{q_{NB_1}}{q_{NB_2}} = \exp\left(-\frac{h}{2KT}(\nu_{NB_1} - \nu_{NB_2})\right)$$

por lo que:

$$K_v = \exp\left(+\frac{h}{2KT}((\nu_{MA_1} - \nu_{MA_2}) - (\nu_{NB_1} - \nu_{NB_2}))\right)$$

puesto que los fraccionamientos son muy pequeños, es decir, el valor del corchete, podemos aproximar a:

$$K_v \approx 1 + \frac{h}{2KT}((\nu_{MA_1} - \nu_{MA_2}) - (\nu_{NB_1} - \nu_{NB_2}))$$

para un oscilador armónico:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad K = \text{cte}$$

la constante de fuerza es prácticamente la misma para dos especies isotópicas distintas, por tanto:

$$\nu_{MA_2} = \nu_{MA_1} \sqrt{\frac{\mu_{MA_1}}{\mu_{MA_2}}} ; \nu_{NB_2} = \nu_{NB_1} \sqrt{\frac{\mu_{NB_1}}{\mu_{NB_2}}}$$

de donde:

$$K_v = 1 + \frac{h}{2KT} \left( \nu_{MA_1} \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{MA_1}}{\mu_{MA_2}}}\right) - \nu_{MA_1} \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{NB_1}}{\mu_{NB_2}}}\right) \right)$$

como vemos la contribución vibracional sí es dependiente de la temperatura.

Una vez conocidas las  $K_{tr}$ ,  $K_{rot}$  y  $K_{vib}$ , el factor fraccionamiento total será:

$$\alpha = f(K) = f(K_{tr} \cdot K_{rot} \cdot K_{vib})$$

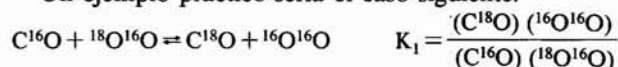
y al igual que en cada caso particular si:

$\alpha > 1$  habrá enriquecimiento de los productos de la reacción en el isótopo pesado.

$\alpha < 1$  habrá empobrecimiento.

Cuando las reacciones de intercambio isotópico se realizan entre fases gaseosas, hay que tener en cuenta para el cálculo de  $\alpha$  estas tres componentes.

Un ejemplo práctico sería el caso siguiente:



el factor de fraccionamiento será:

$$\alpha = \frac{({}^{18}O/{}^{16}O)_{co}}{({}^{18}O/{}^{16}O)_{o_2}} = \frac{(C^{18}O)/(C^{16}O)}{(2({}^{18}O^{18}O) + ({}^{18}O^{16}O))/(2({}^{16}O^{16}O) + ({}^{16}O^{18}O))}$$

operando y sustituyendo:

$$\alpha = 2K_1 \frac{2({}^{16}O^{16}O) + ({}^{16}O^{18}O)}{2({}^{16}O^{16}O) + 4/K_2({}^{16}O^{18}O)}$$

puesto que  $K_2$  se puede demostrar que es igual a 4, queda en este caso:

$$\alpha = 2K_1 \quad \alpha = 2K_{1t} \cdot 2K_{1r} \cdot 2K_{1v}$$

Se calcula cada una de las constantes de equilibrio parciales.

La debida a la componente traslacional que se puede expresar como:

$$K_{lr} = \left( \frac{q_c^{18O} \cdot q_{16O}^{16O}}{q_c^{16O} \cdot q_{18O}^{16O}} \right)^{3/2} = \left( \frac{m_c^{18O} \cdot m_{16O}^{16O}}{m_c^{16O} \cdot m_{18O}^{16O}} \right)^{3/2} =$$

$$= \left( \frac{30 \times 32}{28 \times 34} \right)^{3/2} = 1,0126$$

De acuerdo con esto el CO se enriquecerá en un 12,6‰ respecto al O<sub>2</sub>.

La componente rotacional viene dada por:

$$K_{lr} = \frac{1}{2} \left( \frac{q_c^{18O} \cdot q_{16O}^{16O}}{q_c^{16O} \cdot q_{18O}^{16O}} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu_c^{18O} \cdot \mu_{16O}^{16O}}{\mu_c^{16O} \cdot \mu_{18O}^{16O}} \right)$$

puesto que por ejemplo:

$$\mu_c^{18O} = \frac{12 \times 18}{12 + 18} = 21$$

se obtiene:

$$K_{lr} = \frac{1}{2} \left( \frac{21 \times 17}{20 \times 18} \right) = \frac{1}{2} (0,9916)$$

el factor 1/2, como se ha dicho anteriormente, es debido a la simetría de la molécula, puesto que tiene la mitad de modos rotacionales que las asimétricas.

Según el valor obtenido en este caso, al ser menor de 1 es el oxígeno el más enriquecido en <sup>18</sup>O, de tal manera que lo será en un 8,4‰.

Si ahora se tienen en cuenta los efectos traslacionales y vibracionales que son opuestos:

$$K_{lr} \cdot K_{lv} = \frac{1}{2} (0,9916) (1,0126) = \frac{1}{2} (1,0041)$$

seguirá siendo más rico en <sup>18</sup>O el CO que el O<sub>2</sub> en un 4,1‰.

A continuación se calcula la contribución de la componente vibracional, como se ha visto, viene dada por la expresión:

$$K_{lv} \approx 1 + \frac{h}{2KT} \left( \nu_{c^{16O}} \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{c^{16O}}}{\mu_{c^{18O}}}} \right) - \nu_{16O^{16O}} \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{16O^{16O}}}{\mu_{18O^{16O}}}} \right) \right)$$

por lo que:

$$K_{lv} \approx 1 + \frac{h}{2KT} \left( \nu_{c^{16O}} \left( 1 - \sqrt{\frac{20}{21}} \right) - \nu_{16O^{16O}} \left( 1 - \sqrt{\frac{17}{18}} \right) \right)$$

medidas de laboratorio dan:

$$\nu_{c^{16O}} = 6,50 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} ; \quad \nu_{16O^{16O}} = 4,74 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

por otra parte:

$$\frac{h}{2K} = 2,4 \times 10^{-11} \text{ } ^\circ\text{K} \cdot \text{s}$$

por tanto:

$$K_{lv} = 1 + \frac{2,4 \times 10^{-11}}{T} (15,66 - 13,35) \times 10^{11} = 1 + \frac{5,544}{T}$$

Como ya se dijo es dependiente de la temperatura. Y considerando que se trabaja a temperatura ambiente: 25°C ó 300°K.

$$K_{lv} = 1 + \frac{5,544}{300} = 1,0185$$

En este caso hay un enriquecimiento del 18,5‰ en el CO respecto al O<sub>2</sub>.

Por tanto, el factor de fraccionamiento total será:

$$\alpha = 2K_1 = (2) \left( \frac{1}{2} \right) (1,0126) (0,9916) (1,01848) = 1,0226$$

En el equilibrio habría un enriquecimiento del 22,6‰ en <sup>18</sup>O en el CO respecto al O<sub>2</sub>.

Sin embargo, la distribución isotópica entre fases sólidas está controlada exclusivamente por la frecuencia vibracional de los sólidos. Un ejemplo de este caso sería el cálculo del factor de fraccionamiento entre silicatos.

Desgraciadamente los átomos en los sólidos vibran a muy distintas frecuencias dada la complejidad de sus estructuras, por lo que los factores de fraccionamiento no pueden ser fácilmente calculados. Sin embargo, una buena aproximación a este cálculo puede hacerse a partir de la capacidad calorífica del sólido, puesto que se puede considerar como una medida de su frecuencia vibracional media, de acuerdo con la termodinámica estadística.

Esta define una frecuencia vibracional como función de otro parámetro denominado  $\theta$  o temperatura característica, de tal manera que:  $\nu = \frac{K \theta}{h}$

Por otra parte,  $\theta$  está relacionado con las capacidades caloríficas por medio de las ecuaciones de Einstein y de Debye que aparecen en la figura 13. Puesto que estas capacidades caloríficas son conocidas en los sólidos, a partir de ellas se puede deducir la frecuencia vibracional característica de cada sólido. Y, por tanto, es posible calcular la función de partición vibracional.

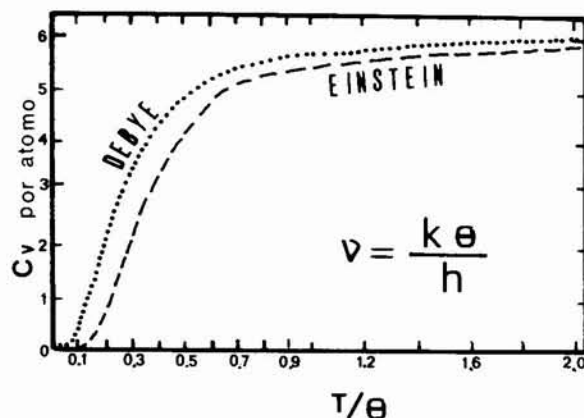


Fig. 13.—Variación de la capacidad calorífica por átomo en función de la temperatura, según las ecuaciones de Debye y de Einstein.



Tabla 4.—Capacidades caloríficas por átomo.

Compuesto	Capacidad calorífica (298°K, cal/°K mol)
Silvina (KCl) .....	6,10
Blenda (ZnS) .....	5,50
Fluorita (CaF <sub>2</sub> ) .....	5,34
Oxido de calcio (CaO) .....	5,12
α cuarzo (SiO <sub>2</sub> ) .....	3,54
Forsterita (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) .....	4,02
Periclasa (MgO) .....	4,52
Corindón (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	3,78
Carburo de silicio (SiC) .....	3,21
Diamante (C) .....	1,45

Datos tomados de Broecker y Oversby (1971).

En la tabla 4 en la que se muestran distintos compuestos y sus respectivas capacidades caloríficas se puede ver que, por ejemplo, la silvina, cuyos átomos están unidos por enlace iónico, presenta un valor de C<sub>v</sub> muy alto, por lo que su temperatura característica y, por tanto, su frecuencia vibracional serán bajos. Mientras que el diamante, con enlace

covalente fuerte, presenta muy baja capacidad calorífica, por lo que su  $\theta$  y  $\nu$  serán muy altas. Un caso intermedio se dará por ejemplo en el cuarzo con una capacidad calorífica media.

Por otra parte, los óxidos presentan a temperatura ambiente una propiedad particular, sus capacidades caloríficas son aditivas, por ejemplo, la capacidad calorífica de la silimanita (SiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) es igual a la suma de la del cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y el coridón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (tabla 5). Esto sugiere que a temperatura ambiente las temperaturas de vibración son más dependientes de la naturaleza de los enlaces catión-oxígeno que de la disposición atómica en el sólido. Sin embargo, a muy bajas temperaturas las capacidades no son aditivas, por lo que las vibraciones serán fuertemente dependientes de la estructura atómica particular.

La importancia de la aditividad de la C<sub>v</sub> es la siguiente, si se quiere conocer el factor de fraccionamiento entre sanidina (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) y enstatita (MgSiO<sub>3</sub>), el cálculo se haría a partir de las mezclas a y b:

- a)  $1K_2O + 1Al_2O_3 + 6SiO_2 = Si_6O_{16}Al_2K_2 = Si_3O_8AlK$ .  
 b)  $1MgO + 1SiO_2 = SiO_3Mg$ .

Suponiendo que la composición isotópica de la

Tabla 5.—Comparación de las capacidades caloríficas obtenidas por suma, con los valores experimentales (cal./°K mol.)

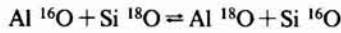
Temp. °K				Calculado observado
	Cuarzo + corindón	— Σ	Distena	
	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— Σ	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	
300	10,62 + 18,88	— 29,50	29,10	1,01
50	1,38 + 0,36	— 1,74	0,84	2,07
	Cristobalita + corindón	— Σ	Silimanita	
	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— Σ	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	
300	10,56 + 18,88	— 29,44	29,31	1,005
50	1,56 + 0,36	— 1,92	1,79	1,07
	Periclasa + corindón	— Σ	Espinela	
	MgO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— Σ	MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
300	9,03 + 18,88	— 27,91	27,71	1,006
50	0,22 + 0,36	— 0,58	0,88	0,66
	Periclasa + cuarzo	— Σ	Piroxeno	
	MgO + SiO <sub>2</sub>	— Σ	MgSiO <sub>3</sub>	
300	9,03 + 10,62	— 19,65	19,62	1,001
50	0,22 + 1,38	— 1,60	1,33	1,20
	Wolastonita + rutilo	— Σ	Esfena	
	CaSiO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	— Σ	CaTiSiO <sub>5</sub>	
300	20,38 + 13,16	— 33,54	33,21	1,01
50	2,70 + 1,41	— 3,71	3,57	1,04
	Anhidrita + hielo	— Σ	Yeso	
	CaSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	— Σ	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
300	23,82 + (2) (9,30)	— 42,42	44,46	0,955
50	3,86 + (2) (1,90)	— 7,66	7,60	1,01
	Periclasa + hielo	— Σ	Brucita	
	MgO + H <sub>2</sub> O	— Σ	Mg(OH) <sub>2</sub>	
300	9,03 + 9,30	— 18,33	18,43	0,994
50	0,22 + 1,90	— 2,12	1,18	1,80

Datos tomados de Broecker y Oversby (1971).

SiO<sub>2</sub> es la misma en ambos casos, si se conociesen los factores de fraccionamiento para SiO<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>—MgO, se podría conocer el factor de fraccionamiento total a partir de un cálculo sencillo.

Una aproximación a este cálculo del factor de fraccionamiento entre estos minerales ha sido realizado por Broecker y Oversby (1971), considerando cada pareja Metal-O como una molécula diatómica, en la que sólo se intercambia un átomo de oxígeno.

Así una reacción típica podría ser:



el factor de fraccionamiento sería:

$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{AlO}}}$$

y puesto que sólo hay energía debida a la vibración:

$$K_v = 1 - \frac{h}{2KT} \left( \nu_{\text{Si}^{16}\text{O}} \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{\text{Si}^{16}\text{O}}}{\mu_{\text{Si}^{18}\text{O}}}} \right) - \nu_{\text{Al}^{16}\text{O}} \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{\text{Al}^{16}\text{O}}}{\mu_{\text{Al}^{18}\text{O}}}} \right) \right)$$

en donde, por ejemplo:

$$\mu_{\text{Si}^{16}\text{O}} = \frac{m_{\text{Si}} \times m_{^{16}\text{O}}}{m_{\text{Si}} + m_{^{16}\text{O}}}$$

En esta expresión, las frecuencias de vibración se obtienen a partir de la capacidad calorífica, según la ecuación de Einstein, mencionada anteriormente.

Los demás términos de la expresión pueden obtenerse sin más que sustituir por sus valores correspondientes. El producto de  $\nu$  por  $\left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{16}}{\mu_{18}}} \right)$  debe ser una medida de la tendencia de cada óxido a concentrar <sup>18</sup>O. La diferencia de este producto para dos óxidos diferentes será una medida de fraccionamiento en el equilibrio.

En la tabla 6 se recogen estos parámetros para el cuarzo y nueve óxidos más. Usando el cuarzo como

referencia, ya que es el mineral con más alta frecuencia vibracional y como se dijo anteriormente el de mayor tendencia a enriquecerse en <sup>18</sup>O, en la última columna se recoge el enriquecimiento en el equilibrio de <sup>18</sup>O en cada uno de los óxidos frente al cuarzo, a temperatura ambiente. Se puede observar que los alcalinos representan casos extremos de empobrecimiento en <sup>18</sup>O, mientras que Al y Ti muestran los enriquecimientos mayores.

El siguiente paso es el cálculo de este factor de fraccionamiento o enriquecimiento, en óxidos combinados, es decir, en los minerales que se encuentran en la naturaleza.

Por ejemplo, la nefelina (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) = 2SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O.

$$\Delta_Q^{\text{Nef}} = \frac{4}{8} \Delta_Q^{\text{SiO}_2} + \frac{3}{8} \Delta_Q^{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{1}{8} \Delta_Q^{\text{Na}_2\text{O}} = -\frac{3}{8} (5) - \frac{1}{8} (33) = -6$$

En donde 8 es el número de oxígenos.

es decir, la nefelina estará empobrecida en <sup>18</sup>O un 6‰ respecto al cuarzo.

En la tabla 7, aparecen los valores calculados de esta manera por Broecker y Oversby (1971), para una serie de minerales. Se puede observar como, efectivamente, la composición química influye en el fraccionamiento isotópico, es decir, el enriquecimiento en un isótopo es función de la composición del mineral, así vemos como los minerales de hierro y ferromagnésicos aparecen más empobrecidos en <sup>18</sup>O que los aluminicos y vuelve a ser la magnetita el mineral más deficiente en este isótopo, tal y como se indicó al principio de este artículo.

Al comparar estos valores teóricos con los obtenidos experimentalmente para rocas ígneas, mediante la gráfica de la figura 14, se observa que en los minerales, separados de un basalto y una riolita, los valores obtenidos son bastante similares, observándose una

Tabla 6.—Fraccionamiento calculado para óxidos respecto al cuarzo.

Oxido	Cp/n cal./mol. atom.	$\nu \cdot 10^{13}$ S <sup>-1</sup>	$\mu^{16}\text{O}$	$\sqrt{\frac{\mu_{16}}{\mu_{18}}}$	$\frac{h\nu}{2kt} \left( 1 - \sqrt{\frac{\mu_{16}}{\mu_{18}}} \right)$	$\Delta_Q^{\text{óxido}}$ x 1000
SiO <sub>2</sub> .....	3,54	1,64	10,2	0,036	0,047	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,78	1,52	9,9	0,035	0,042	-5
TiO <sub>2</sub> .....	4,38	1,23	12,0	0,042	0,041	-6
MgO .....	4,52	1,18	9,6	0,034	0,032	-15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4,97	0,96	12,7	0,043	0,033	-14
CaO .....	5,12	0,89	11,4	0,040	0,029	-18
FeO .....	5,25	0,80	12,7	0,043	0,027	-20
Na <sub>2</sub> O .....	5,60	0,53	9,3	0,033	0,014	-33
K <sub>2</sub> O .....	5,70	0,42	11,4	0,040	0,013	-34

Datos tomados de Broecker y Oversby (1971), calculados a temperatura ambiente.

Tabla 7.—Fraccionamientos calculados respecto al cuarzo para distintos minerales.

Mineral	Oxidos componentes	$\Delta_Q^{min.}$
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	0,0
Silimanita	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,0
Distena	SiO <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,0
Albita	6SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O	-3,0
Ortoclasa	6SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> O	-3,1
Plagioclasa	(Albita + anortita)	-3,5
Anortita	4SiO <sub>2</sub> + 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2CaO	-4,1
Leucita	4SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> O	-4,1
Nefelina	2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O	-6,0
Piropo	3SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3MgO	-5,0
Grosularia	3SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3CaO	-5,2
Enstatita	SiO <sub>2</sub> + MgO	-5,0
Augita	2SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaO + MgO	-5,3
Forsterita	SiO <sub>2</sub> + 2MgO	-7,5
Fayalita	SiO <sub>2</sub> + 2FeO	-10,0
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	-6,0
Ilmenita	TiO <sub>2</sub> + FeO	-10,7
Hematites	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-14,0
Magnetita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	-15,5

Datos tomados de Broecker y Oversby, calculados a temperatura ambiente.

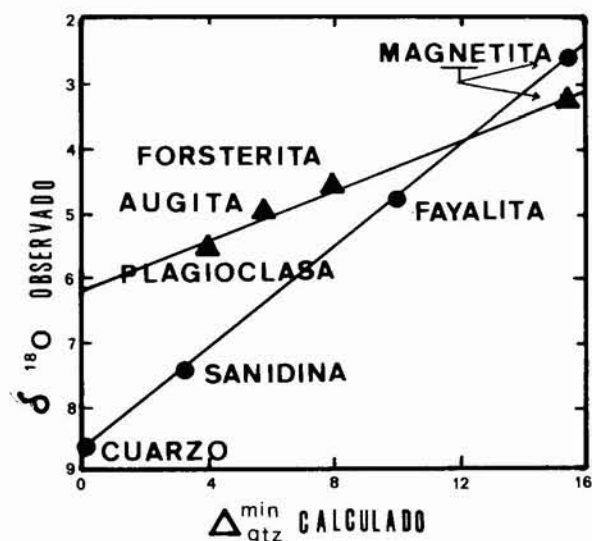


Fig. 14.—Relación entre la composición isotópica experimental y calculada.

diferencia de pendiente que es debida a las diferentes temperaturas de cristalización.

El hecho de que los puntos en cada roca se ajusten a una recta, indica, que a pesar de las simplificaciones del problema, el modelo de las capacidades caloríficas predice adecuadamente el grado de enriquecimiento en <sup>18</sup>O en distintos minerales.

Por último, cabría resaltar dos aspectos fundamentales:

En primer lugar la importancia del conocimiento de los fundamentos teóricos del fraccionamiento isotópico, puesto que aparte de conocer detalladamente el proceso de intercambio que tiene lugar, lo que facilita la comprensión del mismo, va a permitir saber, previamente a una determinación experimental, si un fraccionamiento isotópico entre dos sustancias o entre dos fases de una misma sustancia, va a ser posible, cual de ellas va a ser la enriquecida en el isótopo pesado y la magnitud del fraccionamiento.

El segundo aspecto a tener en cuenta es la importancia de la composición química en el fraccionamiento isotópico, puesto que como se ha podido comprobar todo el cálculo teórico realizado está basado en ella. Propiedades tales como masa, potencial iónico, energía de enlace o frecuencia vibracional son las que van a controlar el fraccionamiento isotópico.

La conclusión de todo lo expuesto debe ser una llamada de atención acerca de la geotermometría isotópica.

En aquellos minerales en que existen grandes márgenes de sustituciones isomorfas, debe disponerse de familias de curvas geotermométricas que sean también función de la composición química.

Existen, por ejemplo, para las plagioclasas pero no para las micas, tanto dictaédricas como trioctaédricas, para los piroxenos, los anfíboles, zeolitas, minerales de la arcilla, etc.

Es, por tanto, esencial que especialistas en síntesis mineral y en geoquímica isotópica junten sus esfuerzos para la elaboración de estos geotermómetros, para que con una alta precisión y exactitud sean una herramienta válida para el avance del conocimiento en el campo de las Ciencias de la Tierra.

AGRADECIMIENTOS

Desearia expresar mi más profundo agradecimiento al Profesor Dr. J. Linares González por la ayuda prestada en la elaboración de este trabajo.

Referencias

Becker, R. H. (1971). *Carbon and oxygen isotope ratios in ironformation and associates rocks from the Hamersley Range of Western Australia and their implications*: Ph. D. Thesis, Chicago Univ., 138 pp.  
 Bigeleisen, J. (1965). Chemistry of Isotopes. *Science*, 147, 463-471.  
 Bottinga, Y. (1969). Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Letters*, 5, 301-307.  
 Bowen, R. (1988). *Isotopes in the Earth Sciences*. Elsevier Applied Science. London and New York, 647 págs.  
 Broecker, W. S. and Oversby, V. N. (1971). *Chemical equilibria in the earth*. McGraw-Hill. New York, 318 págs.

- Clayton, R. N.; O'Neil, J. R. and Mayeda, T. K. (1972). Oxygen isotope fraction between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, 77, 3057-3067.
- Garlick, G. D.; McGregor, I. D. and Vogel, D. E. (1971). Oxygen isotope ratios in eclogites from kimberlites. *Science*, 172, 1025-1027.
- Graham, C. M.; Sheppard, M. F. and Heaton, T. H. E. (1980). Experimental hydrogen isotope studies. I. Systematics of hydrogen isotope fraction in the systems epidote zoisite-H<sub>2</sub>O and AlO(OH)-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 353-364.
- Hoekstra, H. and Katz, J. J. (1956). Isotope geology of some uranium minerals. *U. S. Geological Survey Prof. Paper*, 300, 543-547.
- Kuroda, J.; Suzuoki, T.; Matsuo, S. and Shirozu, H. (1976). A preliminary study of D/H Ratios of Chlorites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 57, 223-225.
- Labeyrie, L. (1974). New approach to surface seawater paleotemperatures using <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios in silica of diatom frustules. *Nature*, 248, 40-42.
- Longinelli, A. and Nuti, S. (1973). Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 373.
- Mopper, K. and Garlick, G. D. (1971). Oxygen isotope fractionation between biogenic silica and ocean water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 1185-1187.
- O'Neil, J. R. (1986). Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In: *Stable isotopes in high temperature geological process*. Reviews in Mineralogy, 16, 1-41.
- O'Neil, J. R. and Barnes, I. (1971). <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O compositions in some fresh-water carbonates associated with ultramafic rocks and serpentinites-Western United States. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 35: 7, 687-697.
- Rubinson, M. and Clayton, R. N. (1969). Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 997-1002.
- Sakai, H. (1968). Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochim. J.* 2, 29-49.
- Savin, S. M. (1967). *Oxygen and hydrogen isotope ratios in sedimentary rocks and minerals*. Ph. D. Dissertation. Calif. Inst. Tech., Pasadena, California, 220 pp.
- Staton, R. L. and Rafter, T. A. (1966). The isotope constitution of sulphur in stratiform lead-zinc sulphide ores. *Mineral. Deposita*, 1, 16.
- Suzuoki, T. and Epstein, S. (1976). Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1229-1240.
- Tarutani, T.; Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonates and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 987-996.
- Taylor, H. P. and Epstein, S. (1962). Relationship Between <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O Ratios in Coexisting Minerals of Igneous and Metamorphic Rocks. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73, 461-480.
- Taylor, B. E. and O'Neil, J. R. (1977). Stable isotope studies of metasomatic and associated metamorphic and igneous rocks. Osgood Mountains, Nevada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63, 1-49.
- Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 562-581.
- Vázquez, A.; Reyes, E.; Zamarreño, I. y Linares, J. (1988). La relación entre el magnesio de la calcita (LMC) y la señal isotópica de oxígeno. Un estudio empírico en el margen surbaleár. *Comunicaciones 2º Congreso Geológico de España*, 2, 89-92.
- Wedepohl, K. H. (1969-78). *Handbook of Geochemistry* (6 vols.). Springer-Verlag, Berlín.

Recibido el 16 de noviembre de 1989  
Aceptado el 21 de diciembre de 1989