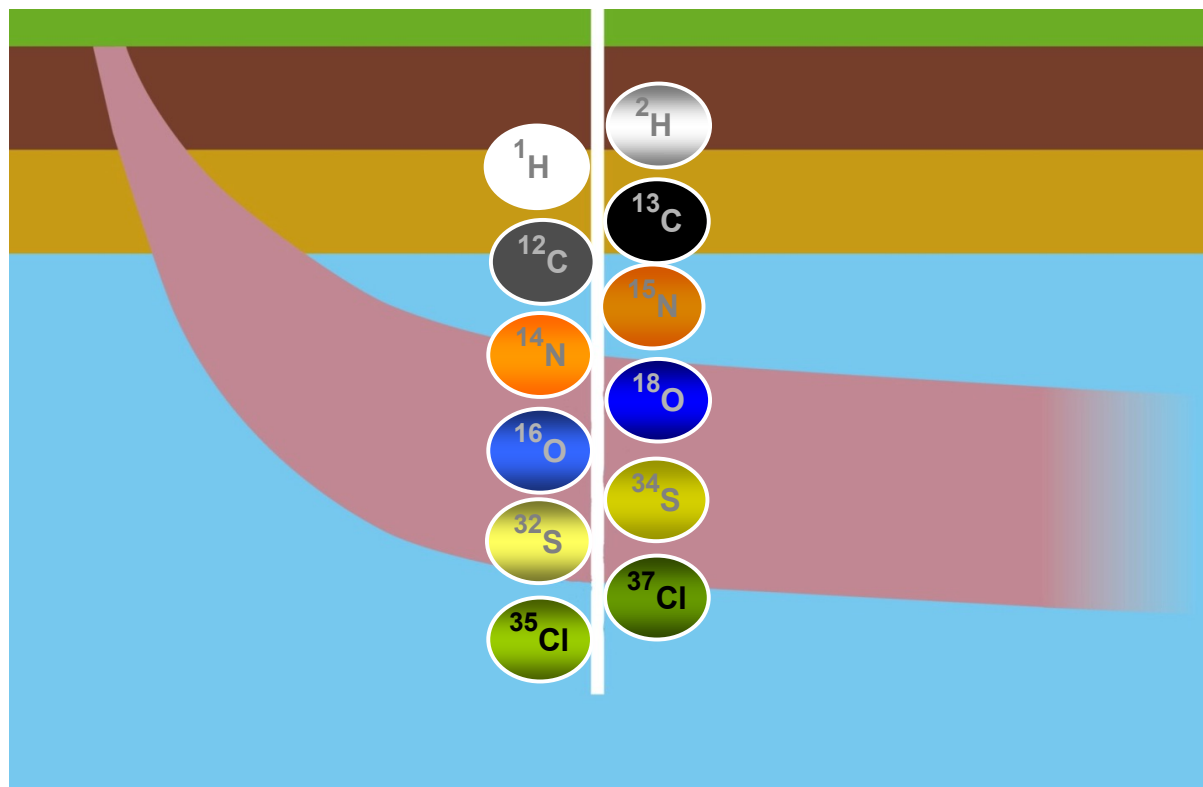


FCH

FCh
FUNDACIÓN CHILE



Isótopos estables como herramienta en forensica ambiental

Dr. Cristobal Girardi Lavin

Gerencia Sustentabilidad

Fecha: 07/04/2016

¿Que son los isótopos estables?

Número de neutrones

p	1	2	3	4	5	6	7	8
	H	He	Li	Be	B	C	N	O
n	Numero de protones							
0	¹ H							
1	² H	³ He						
2	³ H	⁴ He	⁵ Li	⁶ Be		⁸ C		
3		⁵ He	⁶ Li	⁷ Be	⁸ B	⁹ C		
4		⁶ He	⁷ Li	⁸ Be	⁹ B	¹⁰ C	¹¹ N	
5			⁸ Li	⁹ Be	¹⁰ B	¹¹ C	¹² N	¹³ O
6		⁸ He	⁹ Li	¹⁰ Be	¹¹ B	¹² C	¹³ N	¹⁴ O
7				¹¹ Be	¹² B	¹³ C	¹⁴ N	¹⁵ O
8			¹¹ Li	¹² Be	¹³ B	¹⁴ C	¹⁵ N	¹⁶ O
9					¹⁴ B	¹⁵ C	¹⁶ N	¹⁷ O
10				¹⁴ Be	¹⁵ B	¹⁶ C	¹⁷ N	¹⁸ O
11						¹⁷ C	¹⁸ N	¹⁹ O
12					¹⁷ B	¹⁸ C	¹⁹ N	²⁰ O
13						¹⁹ C	²⁰ N	²¹ O
14							²¹ N	²² O
15								²³ O
16								²⁴ O

... mismo número de protones, distinto número de neutrones

Ejemplo:



.. 6 protones + 6 neutrones
= masa 12 (98.89 %)



.. 6 protones + 7 neutrones
= masa 13 (1.11 %)

■ Isótopos estables

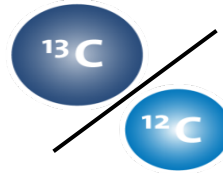
■ Isótopo radioactivo



Relación Isotópica R


... razón entre isótopos pesados y livianos de un elemento

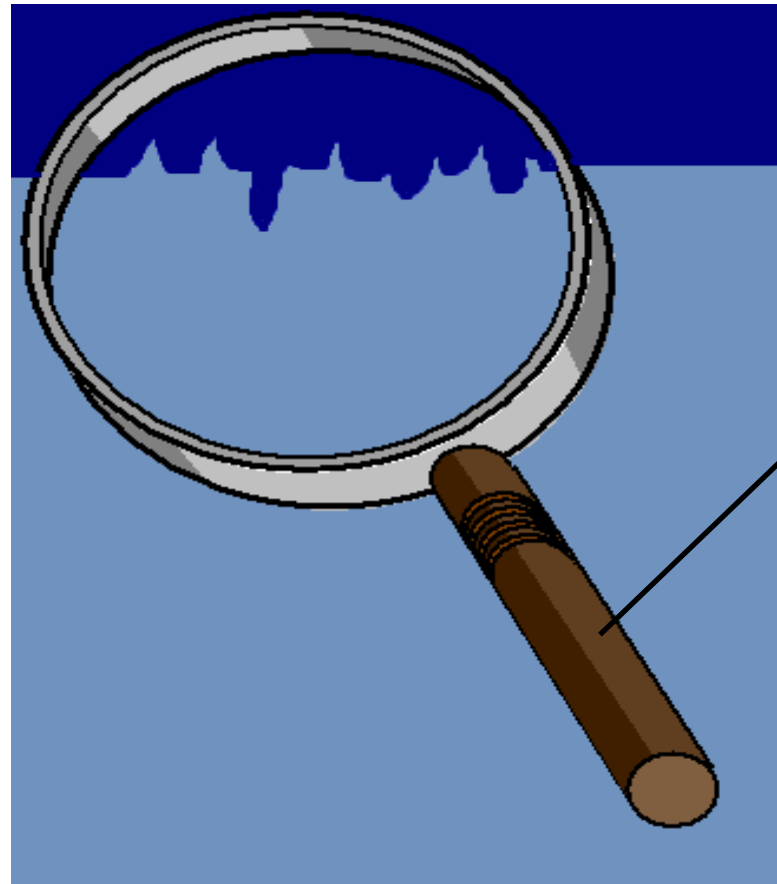
Ejemplos: $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} =$



$$= 0.0112372 \pm 0.0000056$$

 = masa 13 (1.11 %)

 = masa 12 (98.89 %)



Isotope ratio –
mass spectrometry
(IRMS)

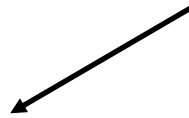


Delta (d)-Desviación isotópica (‰)

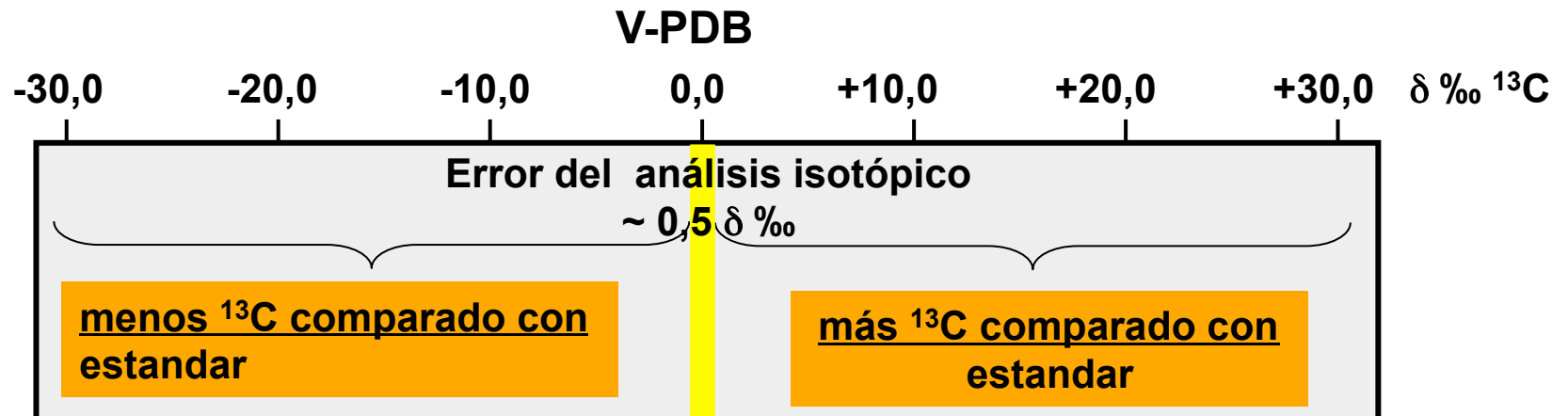
Unificación internacional /definición para citar razones isotópicas en isotopos ligeros

$$\delta^{13}\text{C} \left[\text{‰} \right] = \left(\frac{\text{Muestra}}{\text{Standard}} - 1 \right) \times 1000$$

$\delta\text{‰}$ = Diferencia entre muestra y un estandar internacional dado en partes por mil



V-PDB...Carbonate of the Peedee-Belminite-Formation in South Carolina, $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{ ‰}$



Composición isotópica



La composición isotópica, de manera similar a una huella dactilar, permite diferenciar entre compuestos de distinto origen y por tanto permite identificar su origen



Los datos isotópicos, de no ser utilizados en conjunto con caracterización del sitio (información geoquímica, hidrogeológica, etc) pueden llevar a conclusiones erradas



Fraccionamiento isotópico (‰)

La composición isotópica de un determinado compuesto puede variar debido a la ocurrencia de distintos procesos:

- Mezcla entre compuestos con diferente composición isotópica
- Repartición de los diferentes isótopos en distintos compuestos a lo largo de procesos químicos o físicos



Fraccionamiento isotópico

Moléculas con isótopos más livianos tienden a reaccionar antes que moléculas con isótopos más pesados



El medio se enriquece en aquellos isótopos más pesados



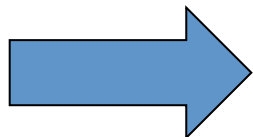
Evaporación, condensación, degradación (abiótica y biológica)



¿Por qué el análisis de isótopos es importante para las ciencias ambientales?

Identificación de fuentes de contaminación:

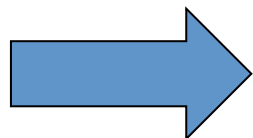
- Determinación del origen de los contaminantes en el ambiente
- Utilización como trazadores de procesos



Aplicación en Forensica



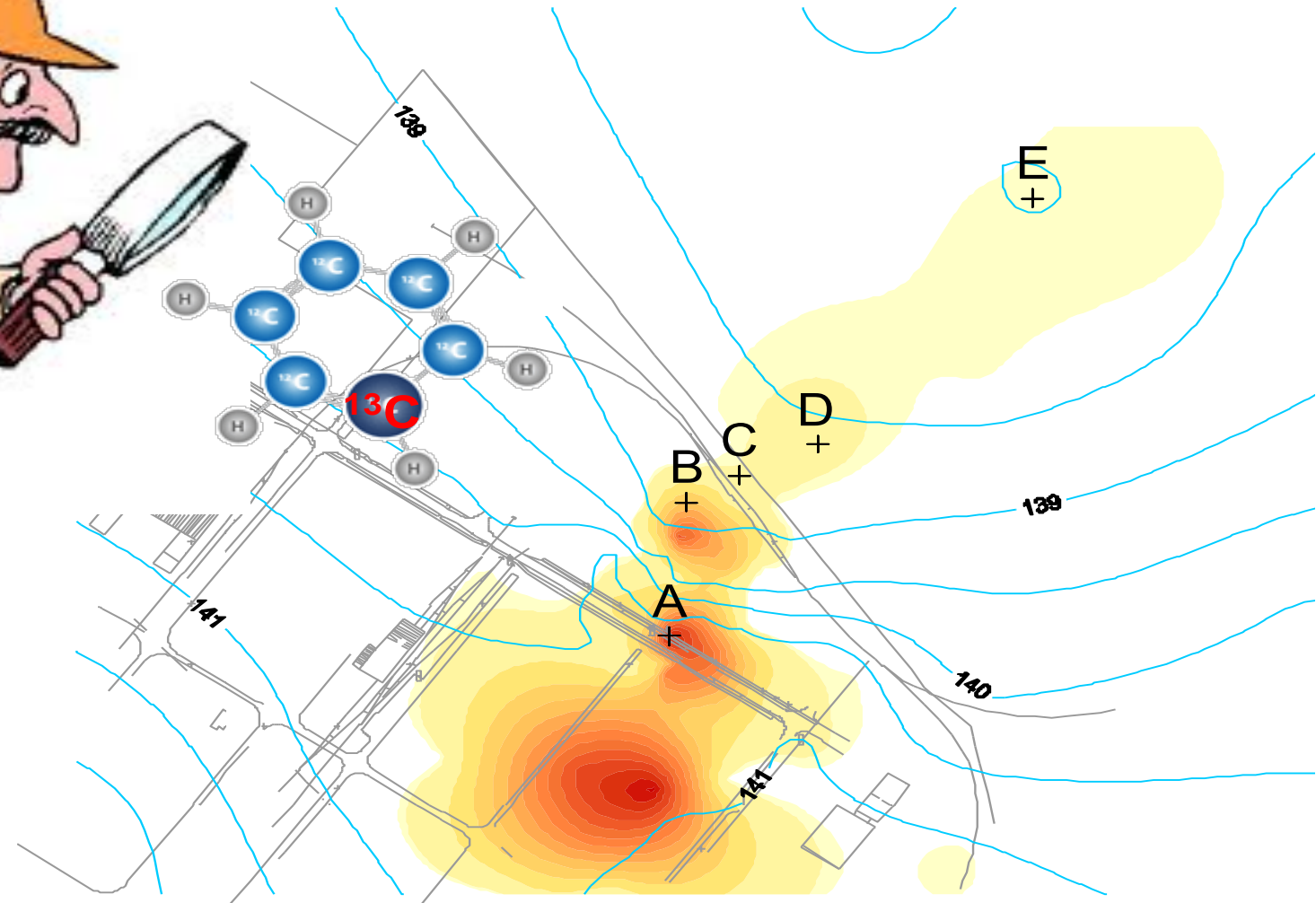
Evaluación de procesos de degradación en el ambiente



Evaluación del destino de los contaminantes



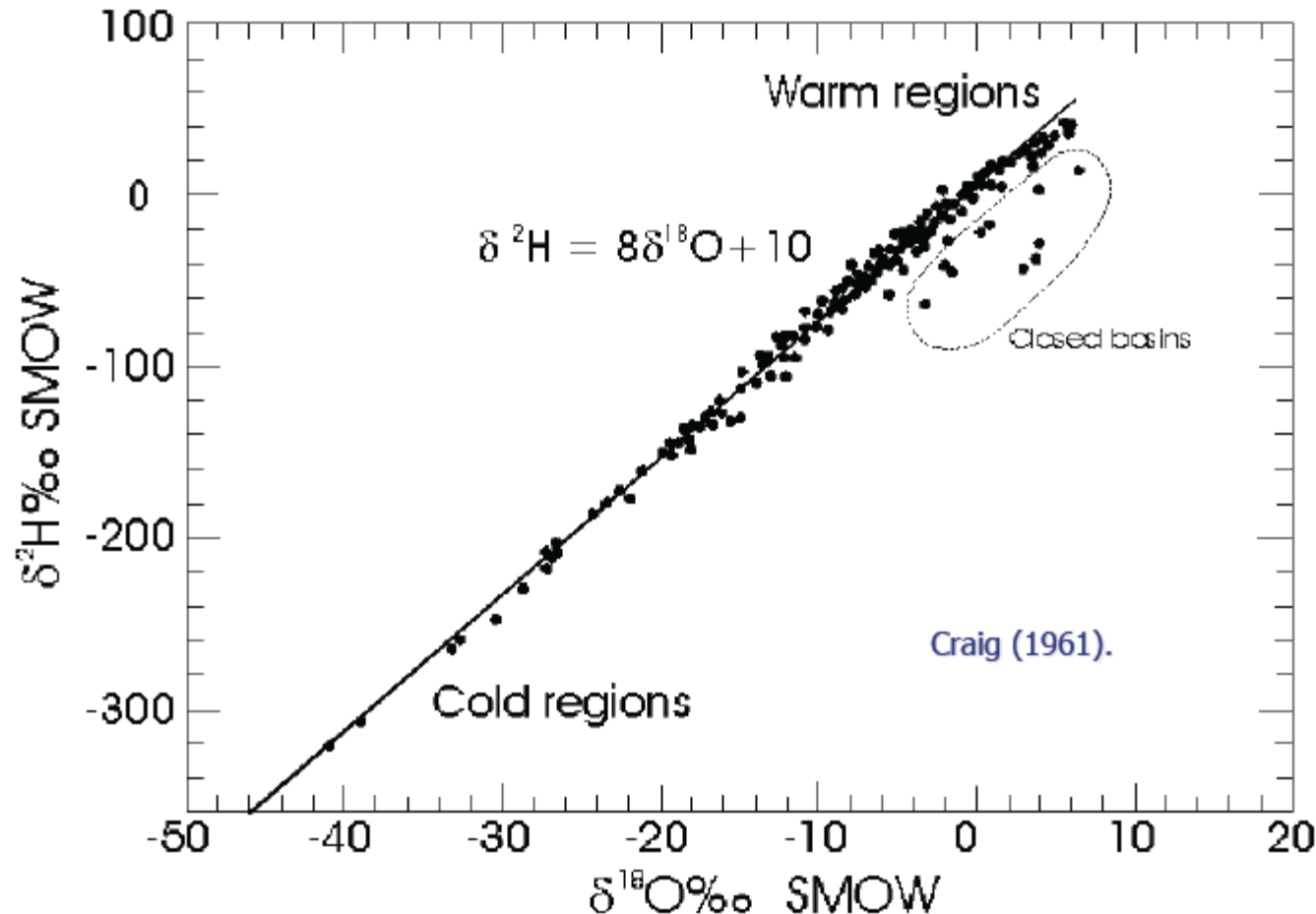
Identificación de fuente de contaminación mediante análisis de isótopos



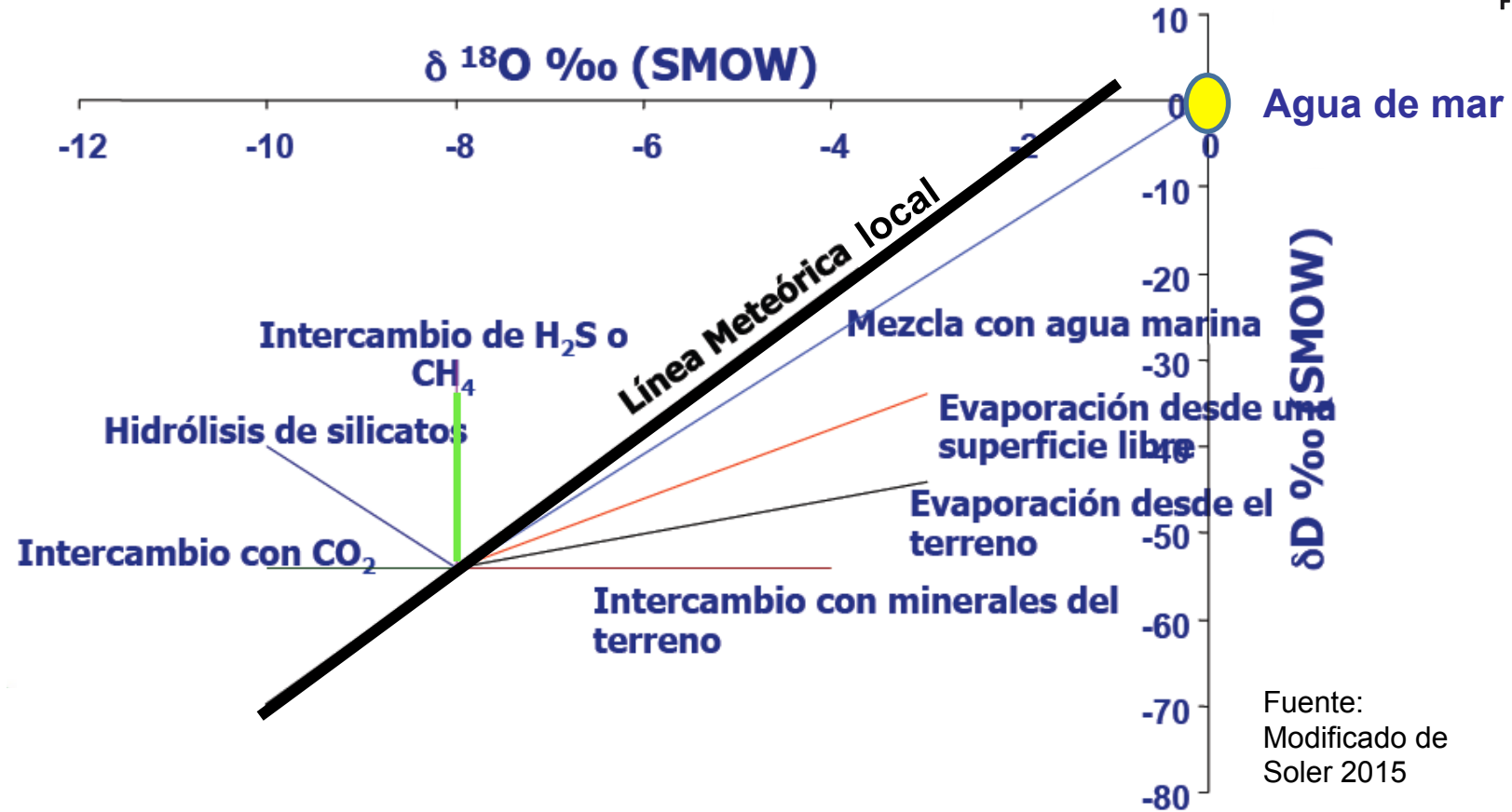
Isótopos estables (^2H y ^{18}O) en la molécula de agua

Composición isotópica de agua lluvia a nivel mundial cae sobre línea de agua meteórica global (GMWL)

Linea Meteorica Mundial (Global Meteoric Water Line)

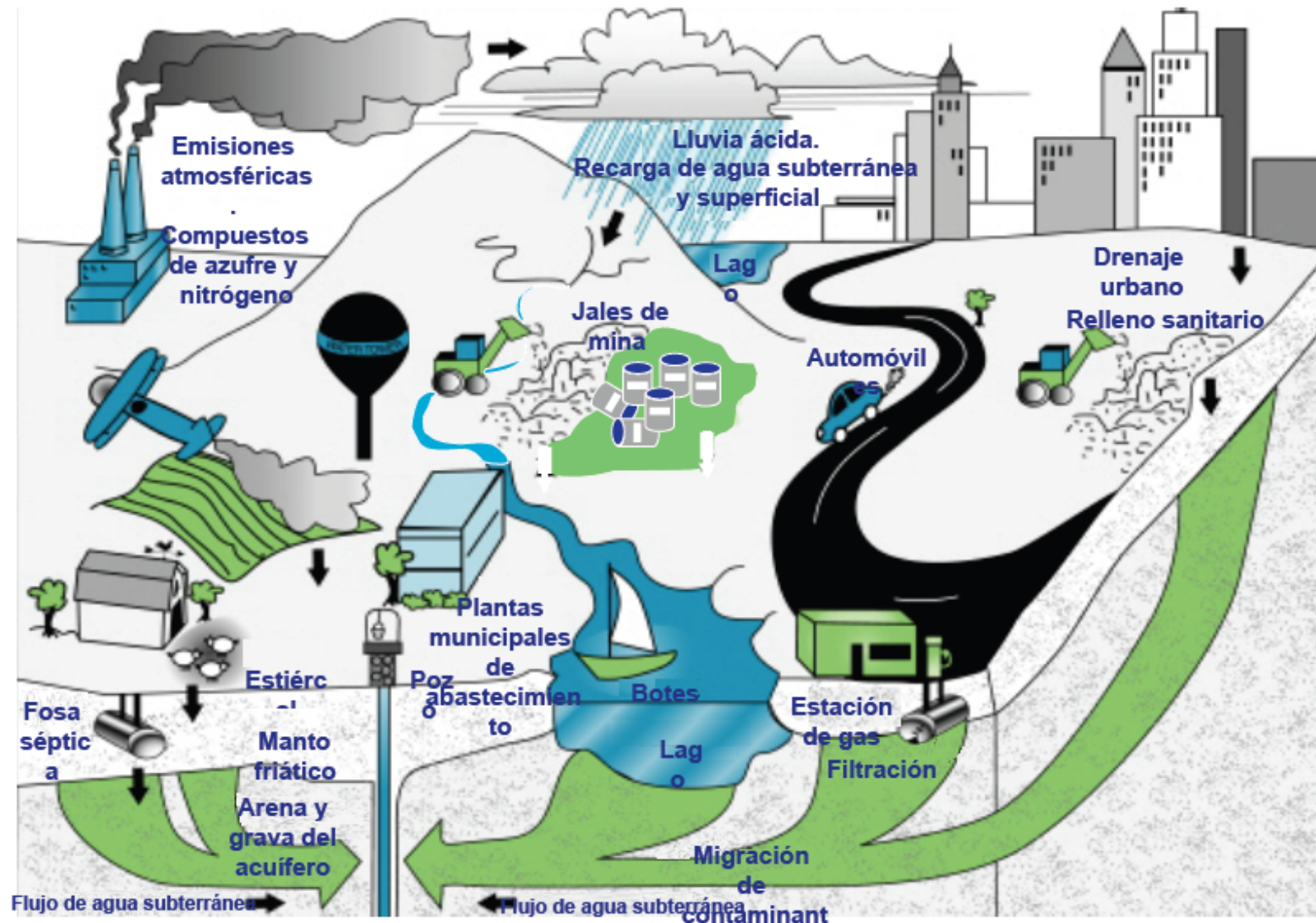


Procesos que modifican composición isotópica del agua



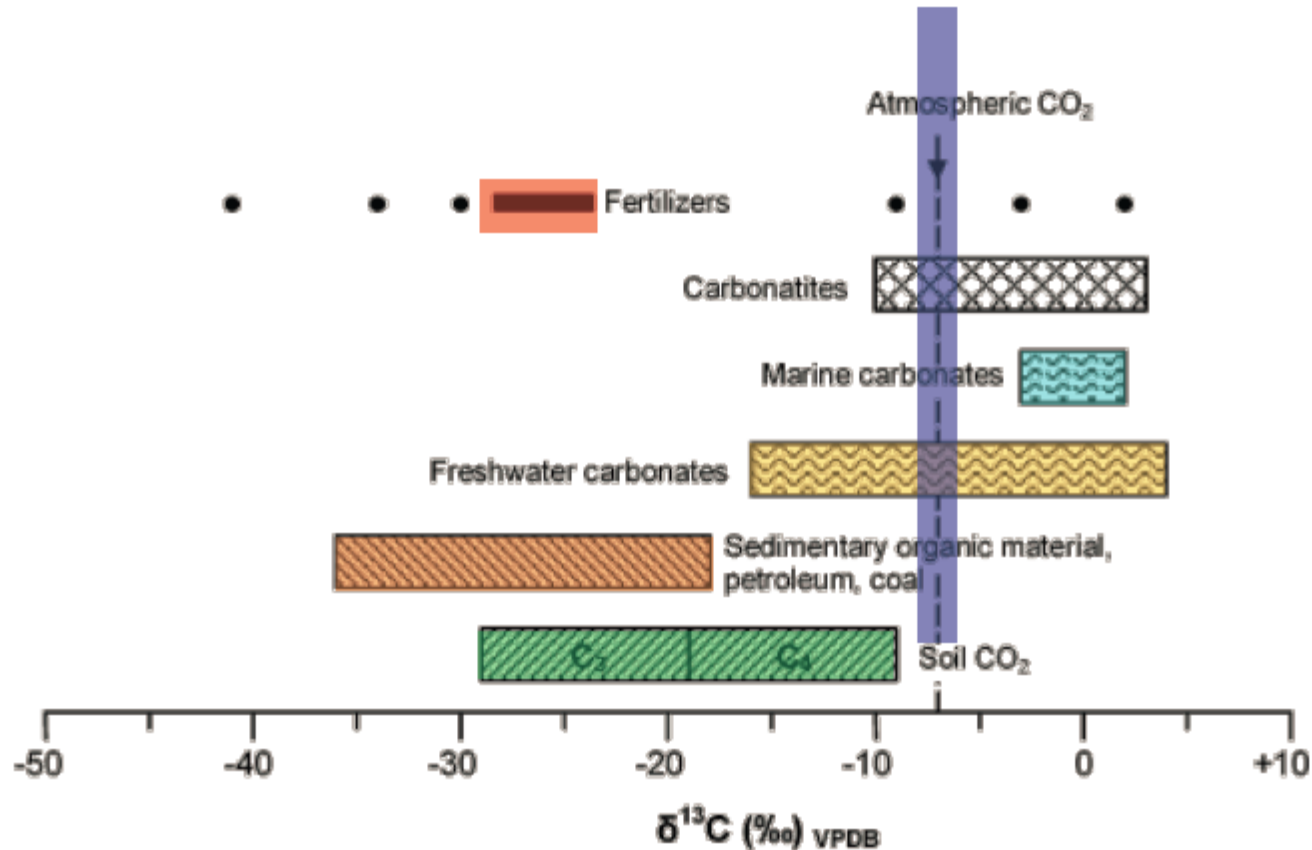
- Se pueden determinar los porcentajes de mezclas de aguas de distinto origen
- Desplazamiento hacia valores más enriquecidos de D (intercambio de H del H_2O con el de CH_4 proveniente de vertedero)

En muchos casos la composición isotópica del agua es suficiente para determinar el origen de contaminantes y para cuantificar su proporción relativa en las aguas superficiales o subterráneas



Fuente: Soler, A
2015

Abundancia ^{13}C en distintas sustancias

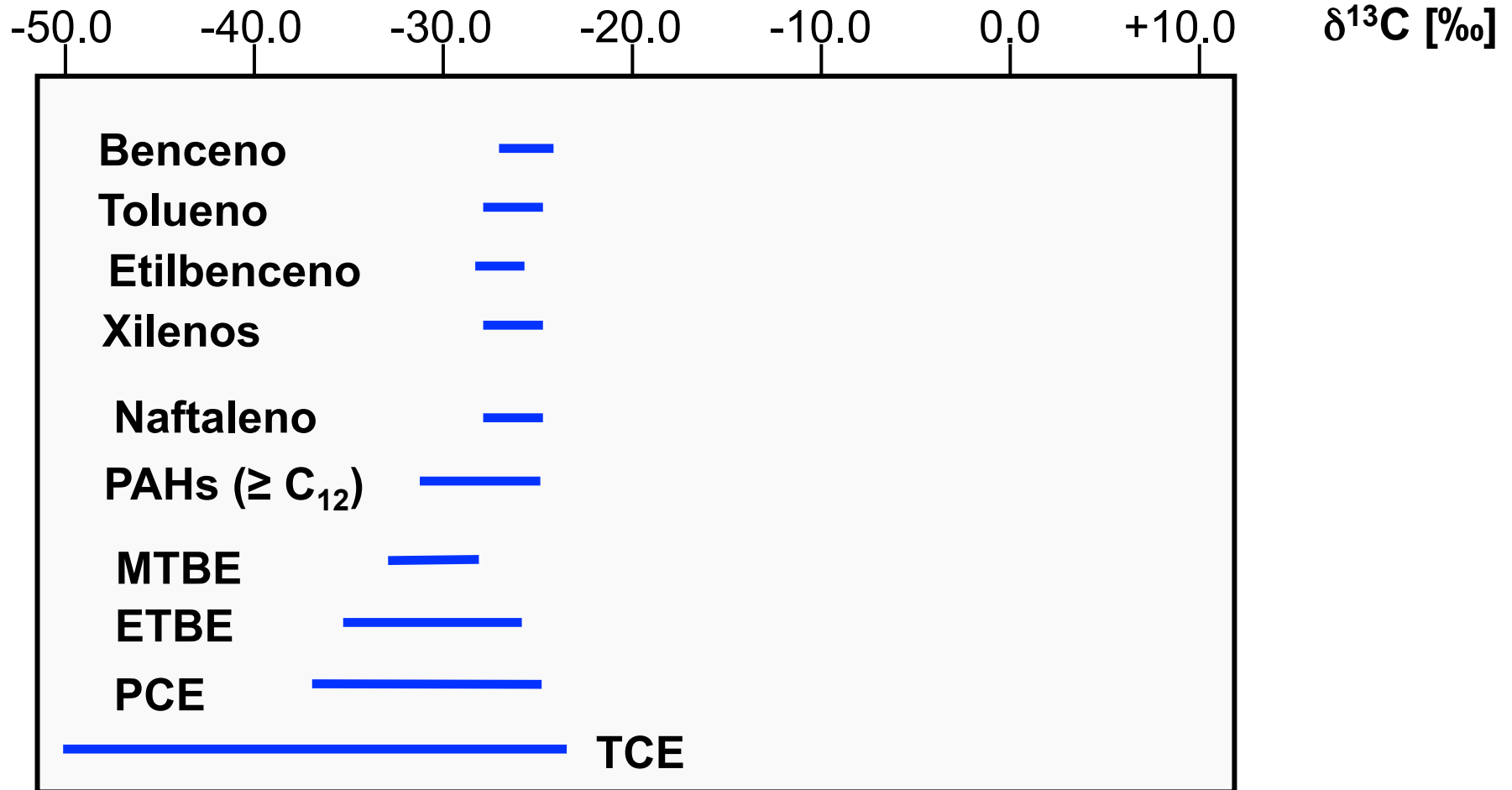


Variaciones en la $\delta^{13}\text{C}$ de los compuestos de carbono en diferentes materiales naturales y compuestos antropocénicos. Según Vitoria et al., 2004a.

La composición isotópica del C orgánico de compuestos disueltos en agua permite discriminar entre distintas fuentes de contaminación

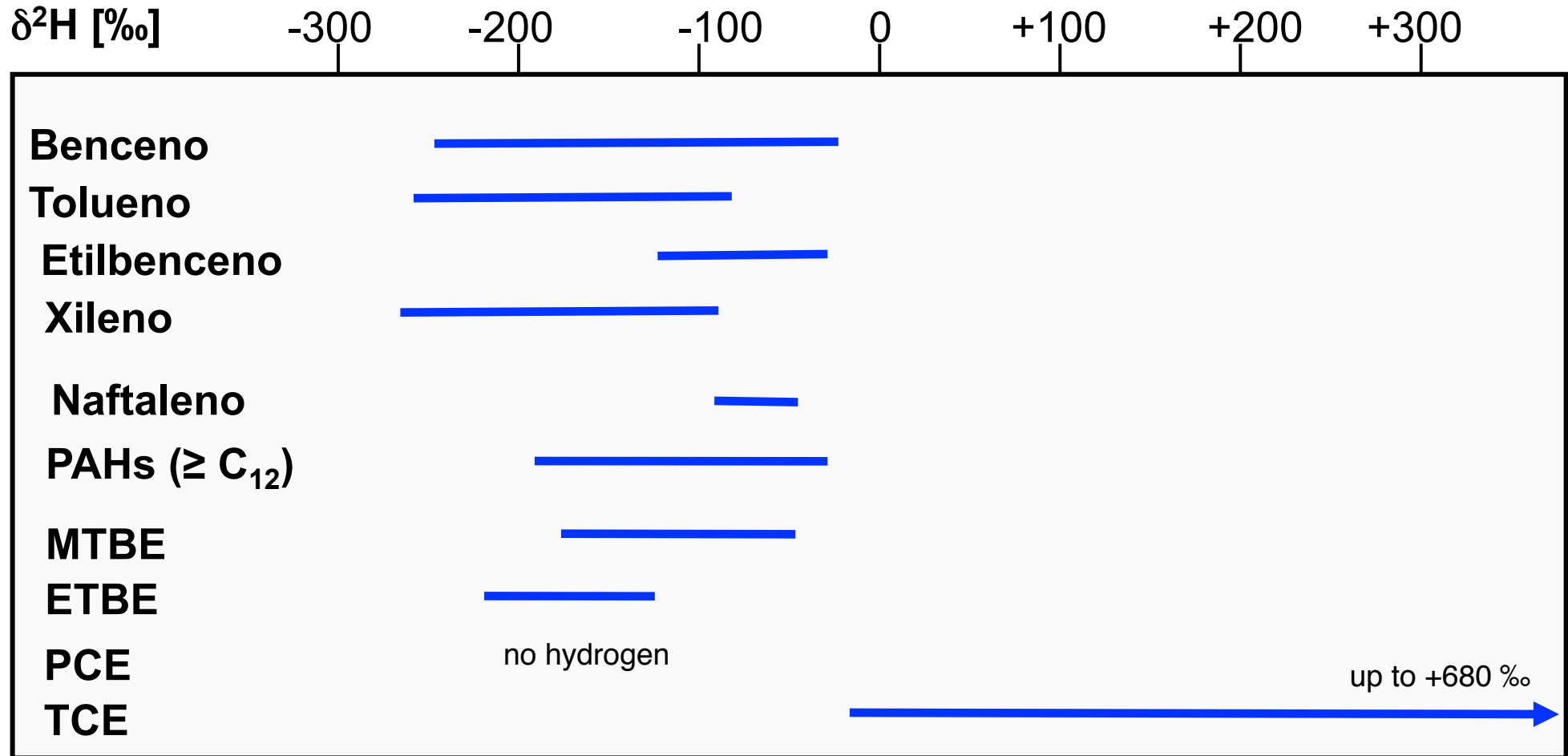
➡ CH_4 vertederos presenta $\delta^{13}\text{C} = -60/-80$ ‰ y CH_4 gas natural -20 a -50 ‰

Firmas típicas de ^{13}C en fuentes de compuestos orgánicos



➔ Uso potencial en identificación de fuentes contaminantes debido a variaciones en firmas de isótopos de C

Firmas típicas de H² en fuentes de compuestos orgánicos

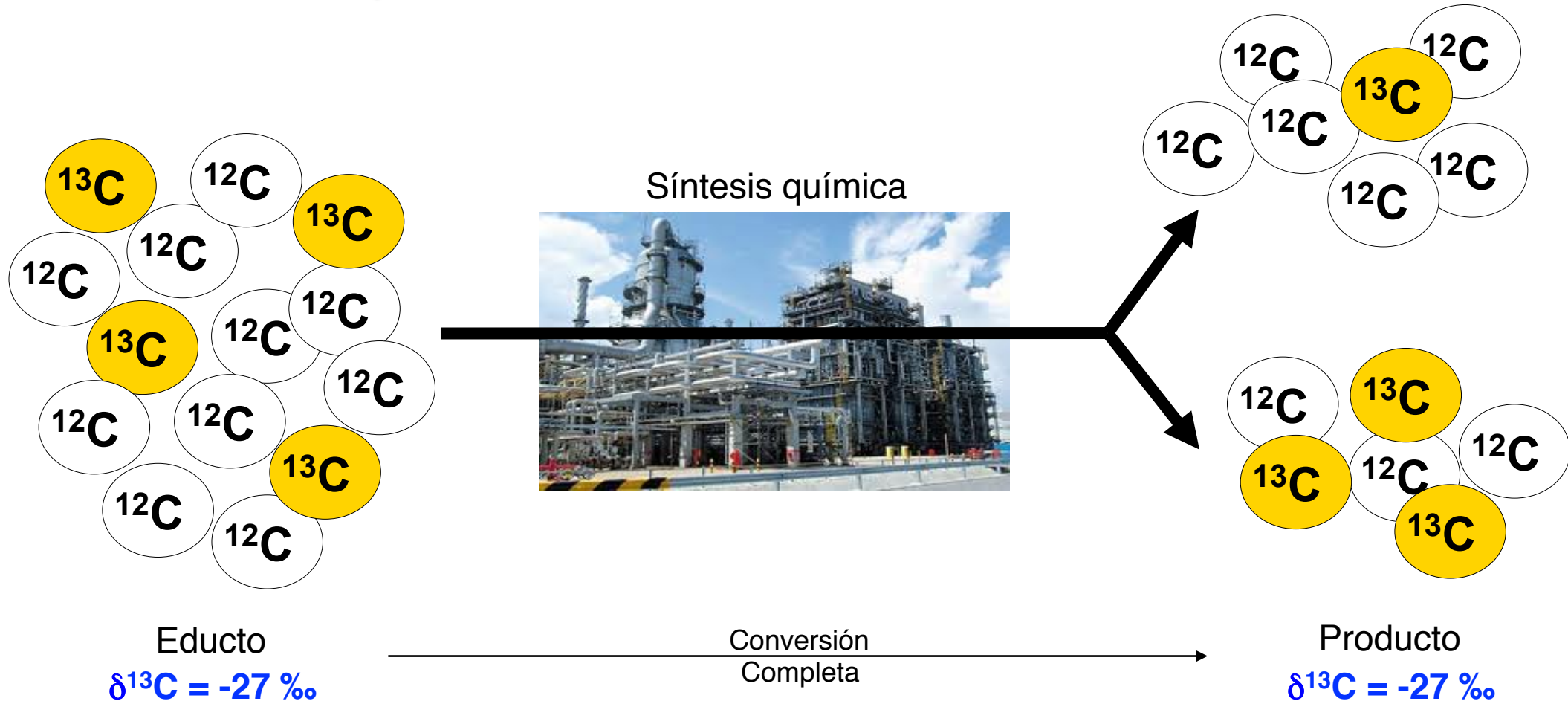


Uso potencial en identificación de fuentes contaminantes debido a variaciones en firmas de isótopos de H

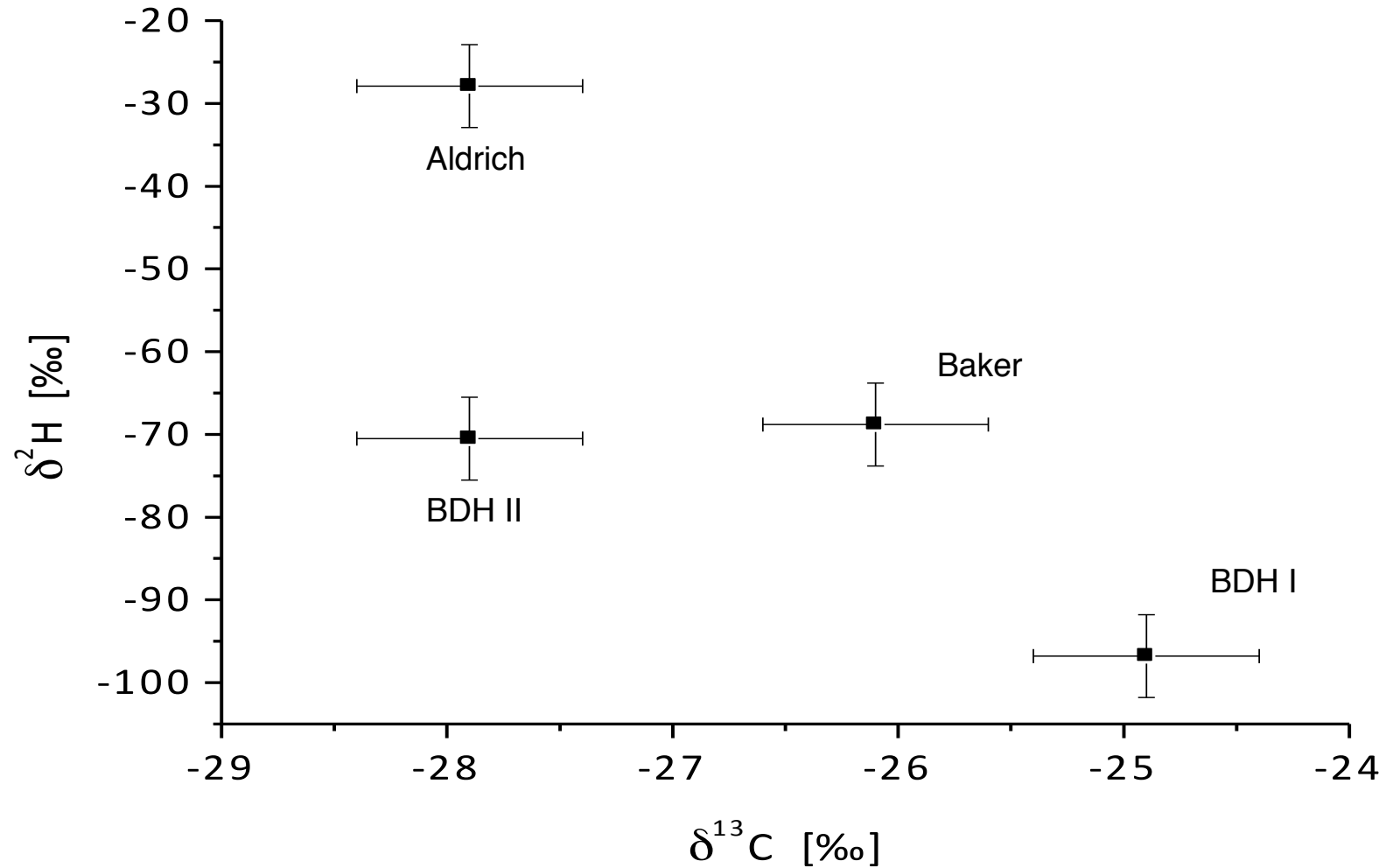


Razones que explican variaciones en la firmas isotópicas de las fuentes

➔ Efectos isotópicos durante la síntesis



Firmas isotópicas de ^{13}C y ^2H en bencenos de distintos productores

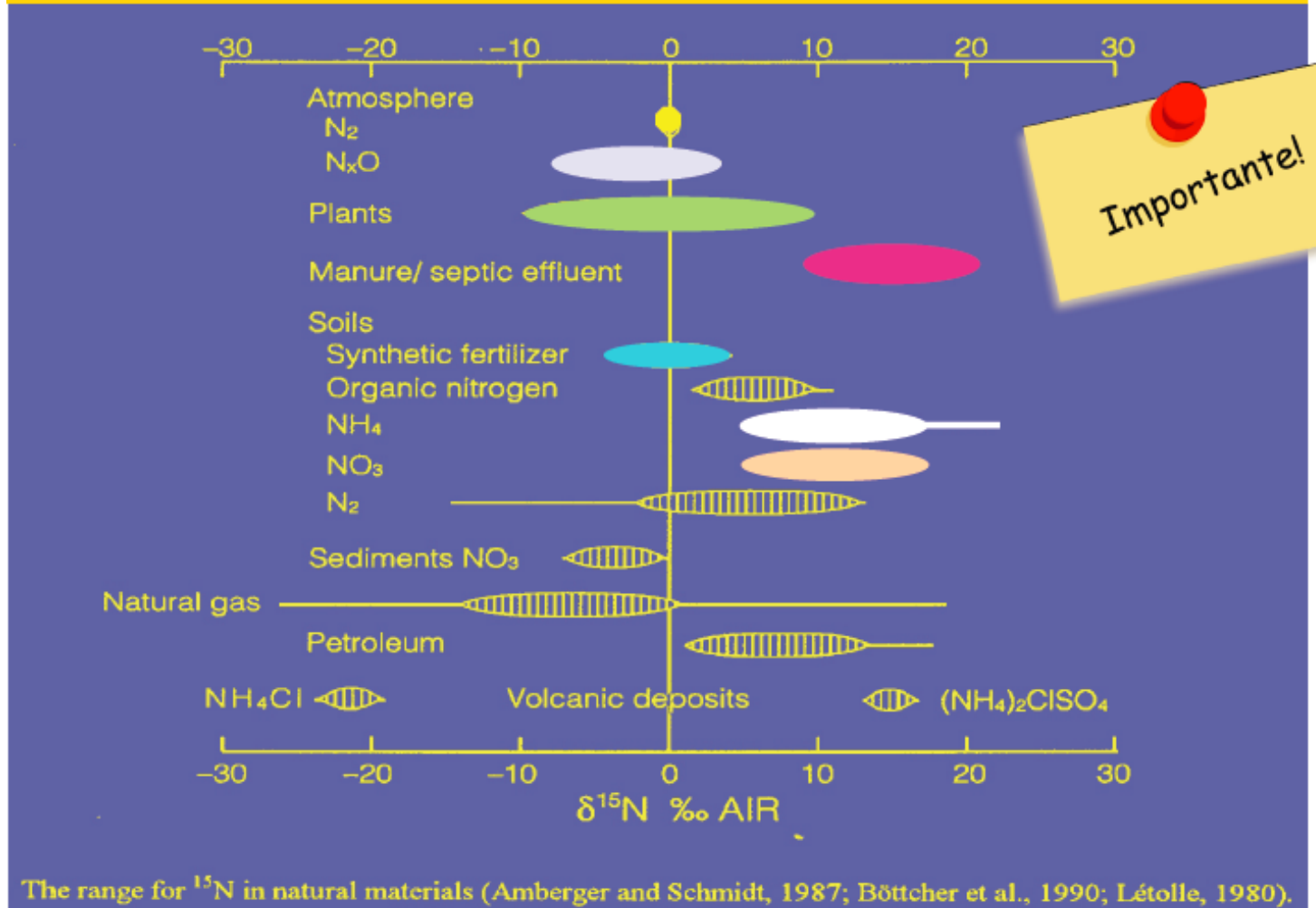


Análisis de Isotopos de ^{15}N y $^{18}\text{O}-\text{NO}_3$

Determinación de origen de contaminación:

- Fertilizantes nitrogenados amoniacales, etc, utilizados en agricultura
- Ganadería
- Industria
- Agua residuales urbanas

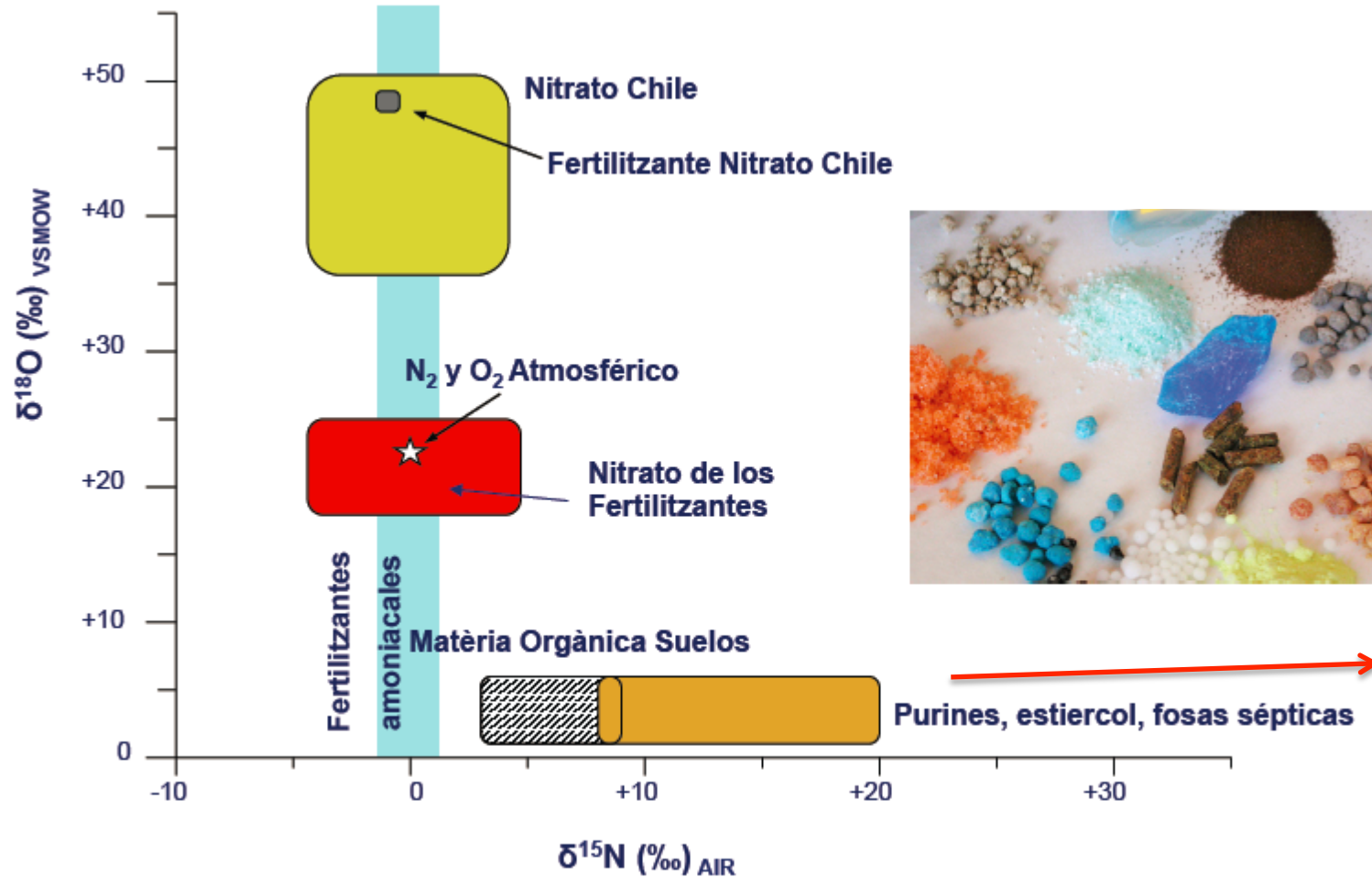
Discriminación entre fuentes de contaminación agrícola y ganadera



Fuente: Soler, A. 2015

Análisis de Isotopos de ^{15}N y $^{18}\text{O}-\text{NO}_3$

Procesos de disolución, volatilización, nitrificación (aumenta ^{15}N de NH_4 residual y NO_3 más ligeros) y desnitrificación (aumenta ^{15}N - NO_3 residual) pueden afectar composición isotópica

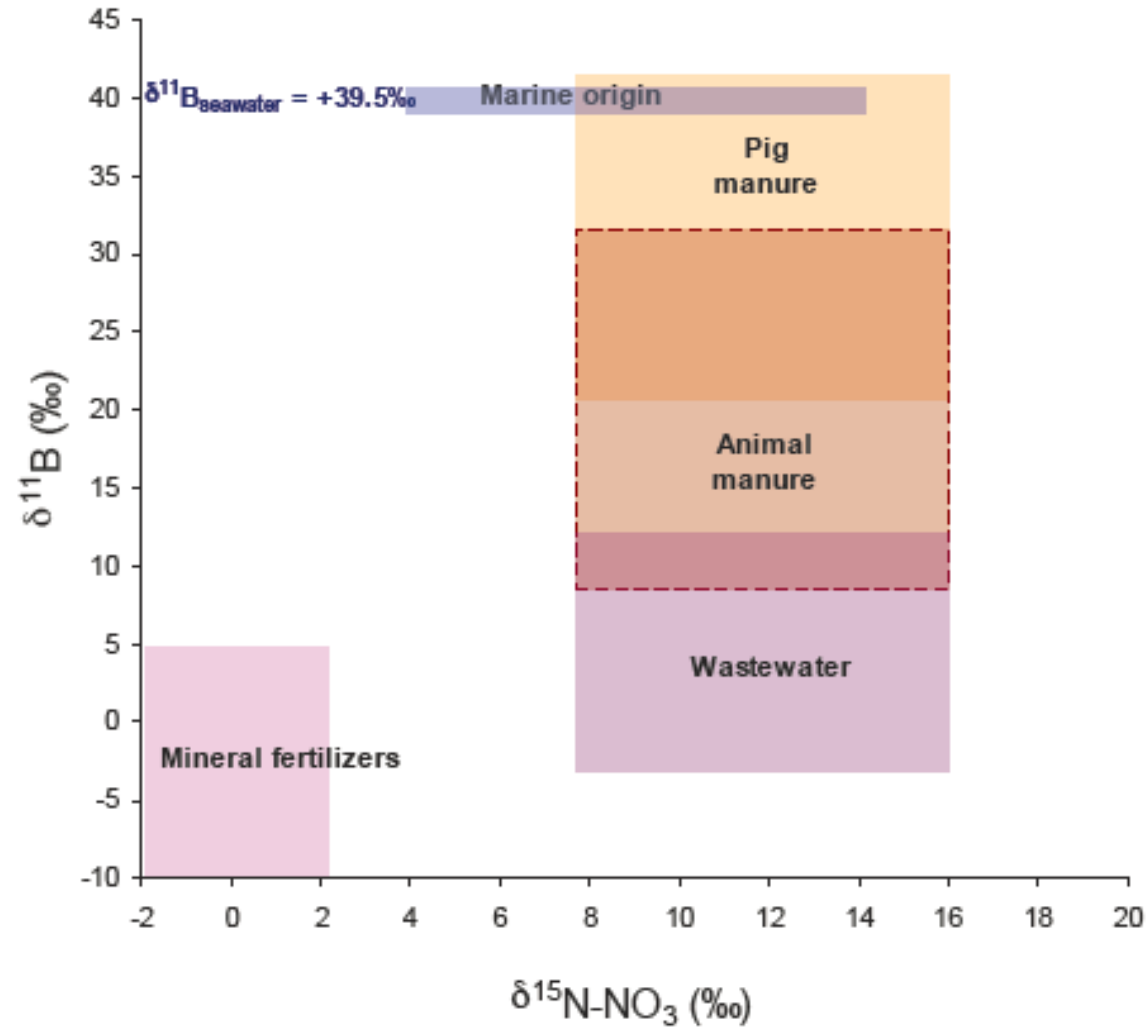


No se puede discriminar entre residuos ganaderos y aguas residuales

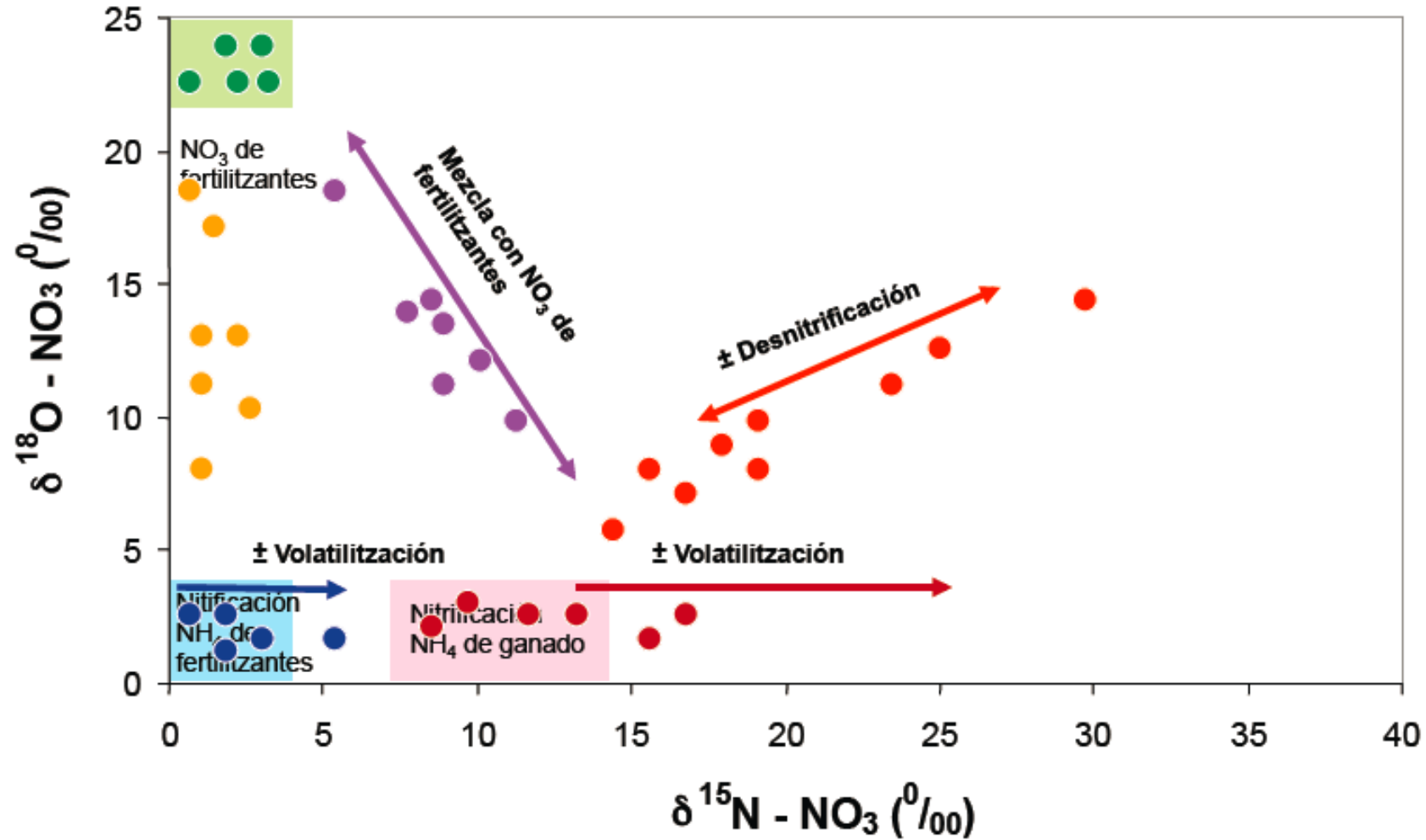
Variaciones en la $\delta^{15}\text{N}$ de los compuestos de nitrógeno en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos. Según Vitoria et al., 2004a.

Análisis de Isotopos de ^{11}B

La utilización de la composición isotópica de ^{11}B con la de $^{15}\text{N-NO}_3$ permite hacer la diferenciación



Diferenciación entre procesos que afectan δ y las mezclas

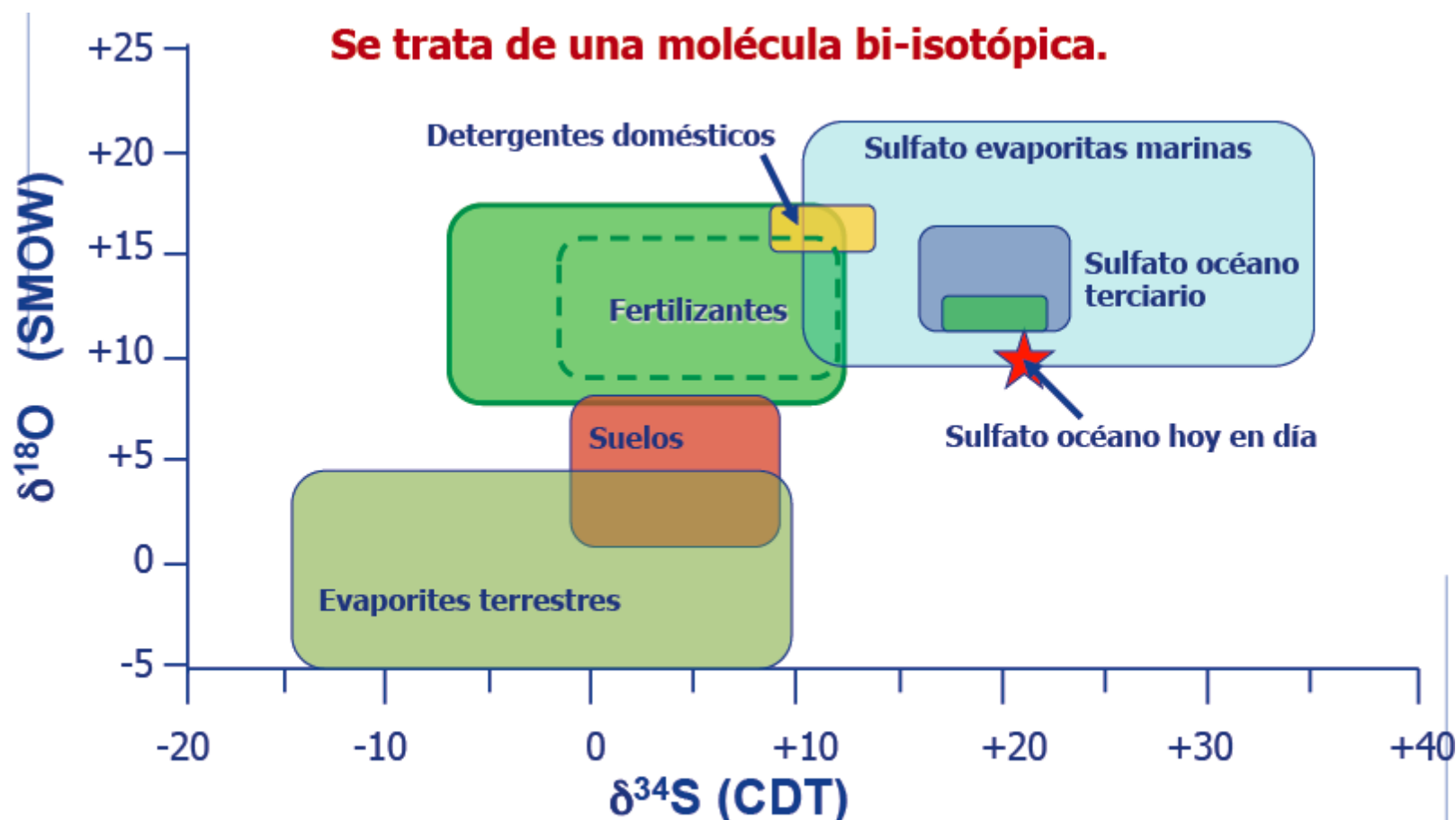


Fuente: Soler, A. 2015

Análisis de Isotopos de ^{34}S y $^{18}\text{O}-\text{SO}_4$

Determinación de origen de contaminación:

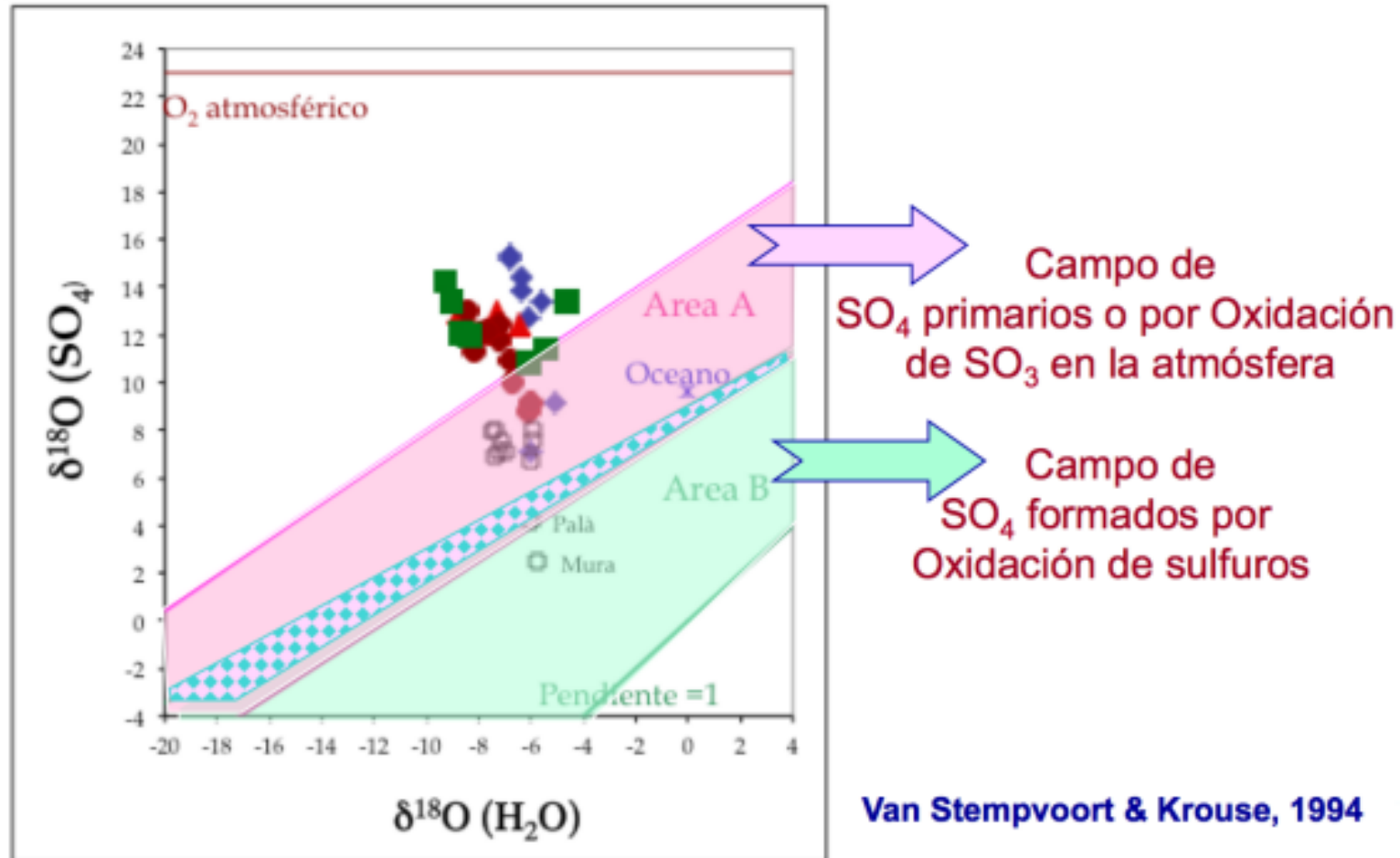
- Agricultura (fertilizantes)
- Aguas ácidas de mina
- Detergentes



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

Análisis de Isotopos de ^{34}S y $^{18}\text{O}-\text{SO}_4$

Sulfatos formados por oxidación de sulfuros (aguas ácidas)



Limitantes análisis de isotopos en Chile

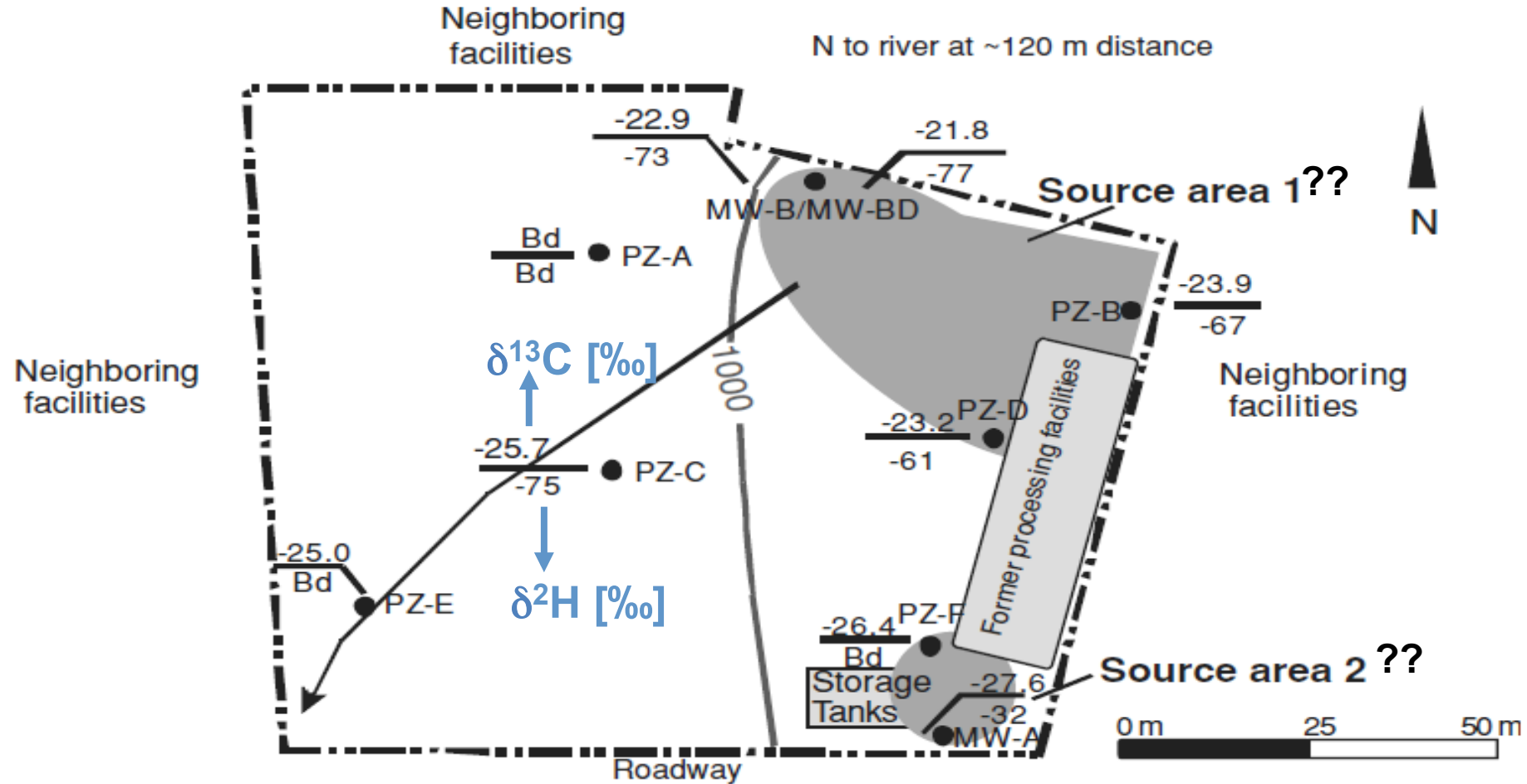
- Falta de laboratorios especializados en el análisis de isotopos estables de C, H, O, N, S, B, Sr, etc en distintas matrices ambientales (agua, suelo, sedimentos, C orgánico).
- Falta de experiencia en la adecuada toma de muestras.
- Falta de personal capacitado para realizar la interpretación de los resultados de los análisis.



FCH

FCh
FUNDACIÓN CHILE

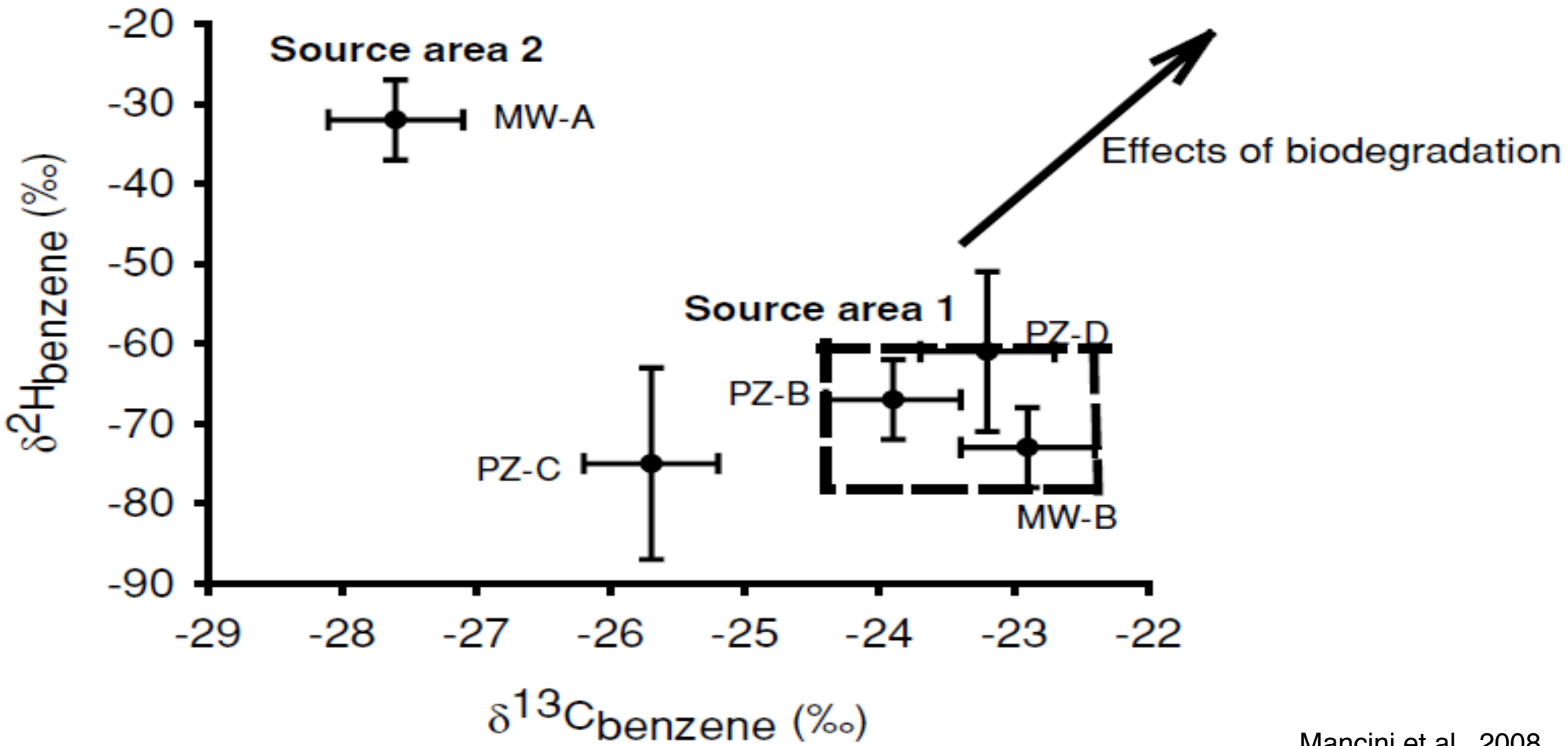
Sitio con dos fuentes potenciales de benceno en agua subterránea



LEGEND			
●	Monitoring wells/peizometers	—	Concentration contour (g/L)
— · · ·	Property boundary	→	Direction of groundwater flow

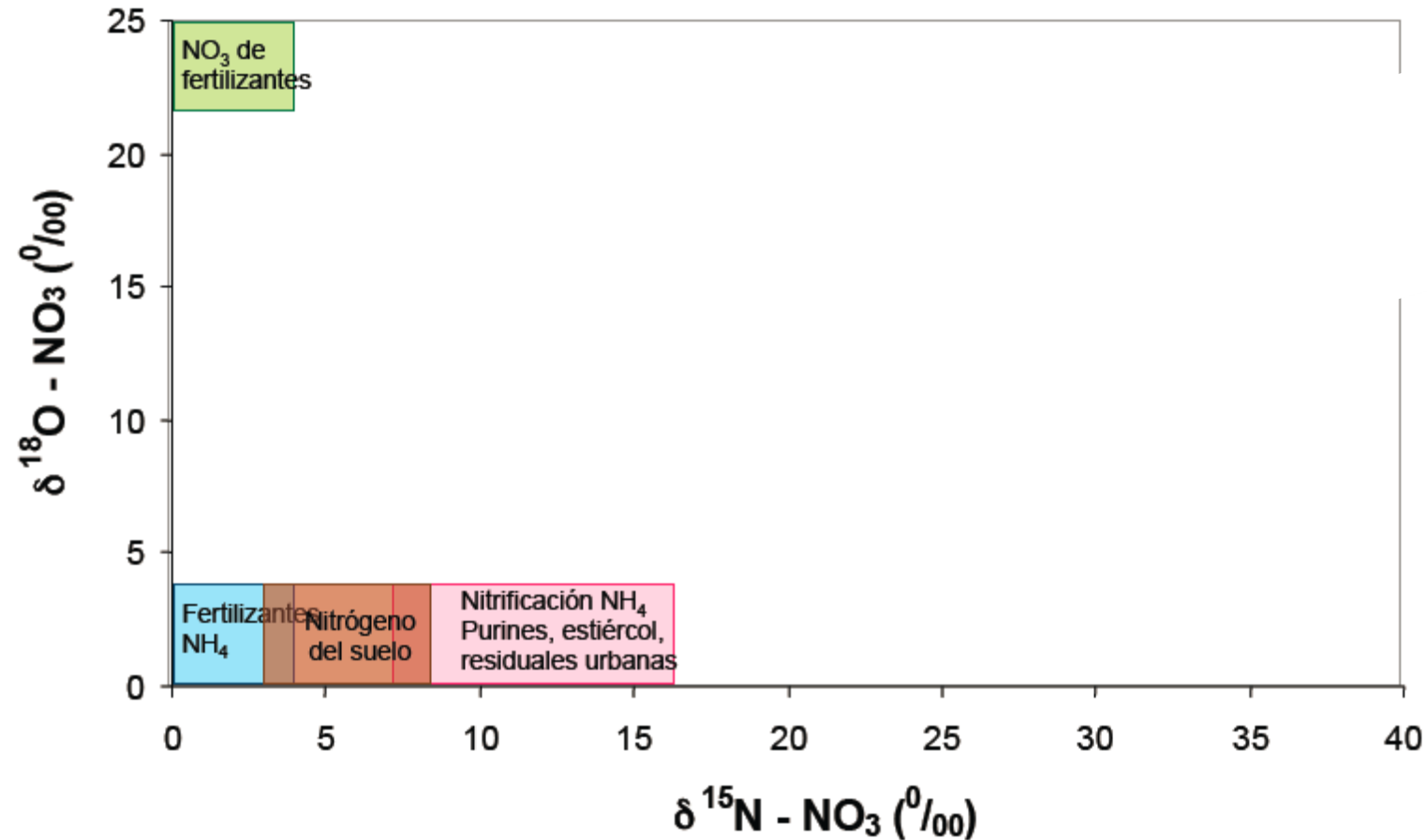
Mancini et al., 2008

Identificación de la fuente utilizando análisis isotópicos de ^{13}C y ^2H



Nitrificación $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$

Como no se puede discriminar entre residuos ganaderos y aguas residuales



Fuente: Soler, A. 2015