



## FRACCIONAMIENTO Y CONCENTRACIÓN DE DEUTERIO ( $\delta^2\text{H}$ ) Y OXÍGENO-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) EN DIFERENTES FUENTES DE AGUA QUE APORTAN A LA CUENCA DEL RÍO ZHURUCAY.

### RESUMEN

El análisis hidrológico de cuencas de páramo Andino actualmente se encuentra estancado debido a la limitada existencia de información sobre su comportamiento hidrológico. Para mejorar esta situación y proveer una línea base para futuros estudios hidrológicos, se realizó un análisis del fraccionamiento isotópico de deuterio y oxígeno-18 en muestras de agua recolectadas quincenalmente, entre mayo del 2011 y febrero del 2012 en la cuenca del río Zhurucay ( $13.92\text{km}^2$ ), ubicada al sur del Ecuador, entre los 3200m y 3800m s.n.m. Los puntos de monitoreo incluyen estaciones de lluvia, caudal, agua en el suelo, y ojos de agua. Los resultados revelan una amplia variación temporal del fraccionamiento de deuterio y oxígeno-18 relacionados a la variación de la intensidad y la estacionalidad de la precipitación. La pendiente de la Línea de Agua Meteorica Local en la cuenca ( $s=8.04$ ) refleja que el fraccionamiento isotópico se realiza en equilibrio, y su valor de exceso de deuterio ( $d=16.04\text{‰}$ ) sugiere un enriquecimiento en la abundancia isotópica como resultado de la reevaporación de lluvias localizadas en la zona de estudio y/o la presencia de lluvias provenientes de otras fuentes como el océano Pacífico predominantemente. La señal isotópica de la precipitación refleja la existencia de efectos relacionados al fraccionamiento como la altitud, cantidad, continentalidad y estacionalidad. Los resultados muestran que los Histosoles son las principales fuentes de regulación de la escorrentía en la cuenca, tanto en épocas secas como durante eventos de lluvia.

**Palabras clave:** Páramo Andino, Ecuador, procesos hidrológicos, fraccionamiento isotópico, isótopos estables, deuterio, oxígeno-18



## ABSTRACT

The hydrologic analysis of Andean páramo catchments is currently hampered by limited information about their hydrologic behavior. To better this situation and to provide a baseline for future hydrologic studies, an isotope fractionation analysis of deuterium and oxygen-18 was conducted on water samples collected between May, 2011 and February, 2012, within the Zhurucay River catchment (13.92km<sup>2</sup>), located in the Ecuadorian austral region, between 3200m and 3800m a.s.l. The monitoring points encompassed rainfall and runoff stations, and, soil and spring water sampling points. Results reveal a wide temporal variation in the fractionation of deuterium and oxygen-18 related to the variation in intensity and seasonality of precipitation. The slope of the Local Meteoric Water Line in the catchment ( $s=8.04$ ) reflects that the isotopic fractionation process takes place under equilibrium conditions, and its deuterium excess value ( $d=16.04\text{‰}$ ) suggests that the enrichment in isotopic abundance results from localized reevaporated rainfalls and/or rainfalls from other sources such as the Pacific Ocean predominantly. The isotopic signature of precipitation reflects the existence of fractionation effects such as altitude, amount, continental, and seasonal effects. The results also showed that the Histosols are the main sources of streamflow regulation in the basin in both, dry seasons and during rain events.

**Keywords:** Andean páramo, Ecuador, hydrologic processes, isotope fractionation, stable isotopes, deuterium, oxygen-18



ÍNDICE

**RESUMEN ..... 1**

**ABSTRACT..... 2**

**AGRADECIMIENTOS ..... 12**

**DEDICATORIAS..... 13**

**CAPÍTULO 1. INTRODUCCION ..... 14**

**1.1 Planteamiento del Problema ..... 14**

**1.2 Justificación ..... 16**

**1.3 Objetivos..... 19**

**CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO ..... 20**

**2.1 Procesos Hidrológicos ..... 20**

        2.1.1 Generalidades ..... 20

        2.1.2 El Ciclo Hidrológico..... 21

        2.1.3 Precipitación ..... 23

        2.1.4 Escorrentía ..... 25

        2.1.5 Infiltración ..... 26

        2.1.6 Evaporación y Evapotranspiración ..... 28

**2.2 Introducción a los Isótopos ..... 30**

        2.2.1 Generalidades ..... 30

        2.2.2 Estructura Atómica y Tabla Periódica de Elementos ..... 32

        2.2.3 Estructura del núcleo atómico ..... 34

        2.2.4 Definición..... 35

        2.2.5 Isótopos Estables ..... 36

        2.2.6 Isótopos Radioactivos..... 37

**2.3 Fraccionamiento Isotópico..... 38**

        2.3.1 Definición..... 38

        2.3.2 Relación Isotópica y Concentración..... 40

        2.3.3 Tipos de Fraccionamiento ..... 42

            2.3.3.1 Fraccionamiento Isotópico Cinético..... 43

            2.3.3.2 Fraccionamiento Isotópico de Equilibrio ..... 45

            2.3.3.3 Fraccionamiento Isotópico Fuera de Equilibrio..... 46

            2.3.3.4 Fraccionamiento Isotópico por Difusión..... 47

        2.3.4 Uso de valores  $\delta$  y estándares isotópicos ..... 48

        2.3.5 Concentración del trazador y monto del trazador ..... 51

        2.3.6 Procesos de fraccionamiento isotópico ..... 52

            2.3.6.1 Mezcla de reservorios del mismo componente ..... 52

            2.3.6.2 Mezcla de reservorios con diferentes componentes ..... 54



|                    |  |            |
|--------------------|--|------------|
| <b>2.4</b>         | <b>Abundancia natural de isótopos estables de O y H</b> .....                                | <b>56</b>  |
| 2.4.1              | Isótopos estables del Oxígeno.....   | 56         |
| 2.4.1.1            | Abundancia natural .....   | 56         |
| 2.4.1.2            | Fraccionamiento isotópico del oxígeno .....  | 58         |
| 2.4.1.3            | Variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ y sus estándares .....                                 | 59         |
| 2.4.2              | Isótopos estables de Hidrógeno .....   | 61         |
| 2.4.2.1            | Abundancia natural .....   | 61         |
| 2.4.2.2            | Fraccionamiento isotópico del hidrógeno .....  | 62         |
| 2.4.2.3            | Variaciones del $^2\text{H}$ y sus estándares .....  | 63         |
| 2.4.3              | Relación entre las variaciones de $\delta^{2\text{H}}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en agua ..... | 63         |
| <b>2.5</b>         | <b>Isótopos en precipitación</b> .....   | <b>66</b>  |
| 2.5.1              | Fraccionamiento natural de isótopos en precipitación .....                                   | 67         |
| 2.5.2              | Efectos de los isótopos estables observados en la precipitación .....                        | 68         |
| 2.5.2.1            | Efecto continental.....  | 68         |
| 2.5.2.2            | Efecto altitudinal .....   | 69         |
| 2.5.2.3            | Efecto latitudinal .....   | 70         |
| 2.5.2.4            | Efecto de cantidad.....  | 71         |
| 2.5.2.5            | Efecto estacional .....  | 73         |
| 2.5.2.6            | Efecto de temperatura .....  | 73         |
| 2.5.3              | Variación interanual .....   | 74         |
| 2.5.4              | Variación temporal.....  | 76         |
| <b>2.6</b>         | <b>Isótopos en agua superficial</b> .....  | <b>77</b>  |
| 2.6.1              | Variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en agua superficial.....           | 77         |
| 2.6.1.1            | $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en ríos grandes .....                             | 80         |
| 2.6.1.2            | $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en ríos y corrientes pequeñas .....               | 82         |
| <b>2.7</b>         | <b>Isótopos en agua del suelo</b> .....  | <b>84</b>  |
| 2.7.1              | Física del suelo.....  | 84         |
| 2.7.2              | Isótopos en suelos saturados y no saturados.....   | 85         |
| 2.7.3              | Efecto de la evaporación en el agua del suelo. ....  | 88         |
| <b>CAPÍTULO 3.</b> | <b>METODOLOGÍA</b> .....   | <b>90</b>  |
| <b>3.1</b>         | <b>Área de Estudio</b> .....   | <b>90</b>  |
| 3.1.1              | Ubicación.....   | 90         |
| 3.1.2              | Clima .....  | 92         |
| 3.1.3              | Vegetación.....  | 93         |
| 3.1.4              | Geología .....   | 96         |
| 3.1.5              | Suelos.....  | 97         |
| 3.1.6              | Hidrología básica .....  | 98         |
| <b>3.2</b>         | <b>Materiales y Métodos</b> .....  | <b>100</b> |
| 3.2.1              | Sitios de Muestreo: Mapa y Descripción.....  | 100        |
| 3.2.2              | Materiales y Equipos .....   | 103        |
| 3.2.3              | Muestreo.....  | 104        |



|  |  |            |
|--|--|------------|
| 3.2.4  | Métodos de laboratorio .....   | 105        |
| 3.2.5  | Metodología para cada objetivo.....  | 107        |
| 3.2.5.1  | Caracterización de los isótopos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación, y su comportamiento en el tiempo y a diferentes altitudes.....   | 107        |
| 3.2.5.2  | Fraccionamiento de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el agua del suelo y en los ojos de agua. ....   | 107        |
| 3.2.5.3  | Fraccionamiento de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el caudal de cada una de las diferentes microcuencas.....   | 108        |
| 3.2.5.4  | Relación de los isótopos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ entre la precipitación, el caudal y el agua contenida en el suelo en diferentes periodos de intensidad (sequía y crecidas). ....   | 108        |
| 3.2.5.5  | Relaciones existentes entre las concentraciones de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación en la cuenca y las obtenidas mediante el Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC). ....                             | 109        |
| <b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS .....</b>                    |  | <b>110</b> |
| 4.1  | <b>Caracterización de los isótopos <math>\delta^2\text{H}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math> en la precipitación, y su comportamiento en el tiempo y a diferentes altitudes. ....</b>   | <b>111</b> |
| 4.2  | <b>Fraccionamiento de <math>\delta^2\text{H}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math> en el agua del suelo y los ojos de agua. ....</b>   | <b>115</b> |
| 4.2.1  | Análisis del agua del suelo .....  | 115        |
| 4.2.2  | Análisis de los ojos de agua. ....   | 120        |
| 4.3  | <b>Fraccionamiento de <math>\delta^2\text{H}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math> en el caudal de cada una de las diferentes microcuencas de estudio.....</b>   | <b>120</b> |
| 4.4  | <b>Relación de los isótopos <math>\delta^2\text{H}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math> entre la precipitación, el caudal y el agua contenida en el suelo en diferentes periodos de intensidad (sequía y crecidas).....</b>                     | <b>123</b> |
| 4.4.1  | Análisis durante un evento de lluvia .....   | 125        |
| 4.4.2  | Análisis durante épocas secas .....  | 129        |
| 4.5  | <b>Relaciones existentes entre las concentraciones de <math>\delta^2\text{H}</math> y <math>\delta^{18}\text{O}</math> en la precipitación en la cuenca y las obtenidas mediante el Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC).....</b> | <b>135</b> |
| <b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b> |  | <b>138</b> |
| 5.1  | <b>Conclusiones.....</b>   | <b>138</b> |
| 5.2  | <b>Recomendaciones.....</b>  | <b>140</b> |



|   |            |
|---|------------|
| <b>CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>                             | <b>142</b> |
| <b>ANEXOS.....</b>  | <b>146</b> |
| <b>ANEXO 1: FIGURAS DE <math>\delta^{18}\text{O}</math> .....</b> | <b>146</b> |
| <b>ANEXO 2: FIGURAS DE <math>\delta^2\text{H}</math>.....</b>     | <b>151</b> |



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Yo, Patricio Xavier Lazo Jara, reconozco y acepto el derecho de la Universidad de Cuenca, en base al Art. 5 literal c) de su Reglamento de Propiedad Intelectual, de publicar este trabajo por cualquier medio conocido o por conocer, al ser este requisito para la obtención de mi título de Ingeniero Civil. El uso que la Universidad de Cuenca hiciere de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autor.

A handwritten signature in blue ink, reading 'Patricio Lazo', enclosed in a blue oval shape.

Patricio Xavier Lazo Jara  
0104443966



**UNIVERSIDAD DE CUENCA**

Patricio Xavier Lazo Jara, certifica que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Patricio Lazo', enclosed in a blue oval shape.

Patricio Xavier Lazo Jara

0104443966



Yo, Giovanni Mauricio Mosquera Rojas, reconozco y acepto el derecho de la Universidad de Cuenca, en base al Art. 5 literal c) de su Reglamento de Propiedad Intelectual, de publicar este trabajo por cualquier medio conocido o por conocer, al ser este requisito para la obtención de mi título de Ingeniero Civil. El uso que la Universidad de Cuenca hiciere de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autor.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'G. Mosquera'.

Giovanni Mauricio Mosquera Rojas

0104450911



Giovanny Mauricio Mosquera Rojas, certifica que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor/a.

A handwritten signature in purple ink, appearing to read 'G. Mosquera'.

Giovanny Mauricio Mosquera Rojas

0104450911



**UNIVERSIDAD DE CUENCA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE CIVIL**

**FRACCIONAMIENTO Y CONCENTRACIÓN DE DEUTERIO ( $\delta^2\text{H}$ ) Y  
OXÍGENO-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) EN DIFERENTES FUENTES DE AGUA QUE APORTAN  
A LA CUENCA DEL RÍO ZHURUCAY.**

*Tesis previa a la obtención del  
título de Ingeniero Civil*

**AUTORES:**

Patricio Xavier Lazo Jara  
Giovanny Mauricio Mosquera Rojas

**DIRECTOR:**

Ing. Patricio Crespo S. PhD

CUENCA - ECUADOR

**2012**



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a nuestras familias por todo el apoyo durante nuestra preparación académica. A los proyectos “ESTUDIO BIO-HIDROLOGICO DE UN ECOSISTEMA DE PARAMO ANDINO” financiado por la Dirección de Investigación de la Universidad de Cuenca (DIUC) y PIC-11-715 “IMPACTO DEL CAMBIO DE USO DE LA TIERRA EN LA HIDROGEOQUIMICA DE CUENCAS ANDINAS” financiado por la Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología (SENESCYT) y la Corporación Eléctrica del Ecuador (CELEC EP). Al personal del Grupo de Ciencias de la Tierra y el Ambiente (CTA) por el apoyo técnico y logístico, y, de manera especial a Irene Cárdenas por la colaboración en el análisis de las muestras en laboratorio y a Diego Mejía por la ayuda con la información hidrometeorológica. Además al Proyecto Quimsacocha (IAMGOLD) y su personal por la colaboración brindada en el trabajo de campo, y, de manera especial al jefe de campamento Vicente Jaramillo. Finalmente, un agradecimiento especial a nuestro director de tesis Patricio Crespo Sánchez por el soporte académico, la motivación y la confianza que nos brindó a lo largo del desarrollo de la investigación.



## DEDICATORIAS

*A mis padres R. y G., mis hermanas D.A. y R.A., y la vida que dio luz a nuestras vidas V.M.R.*

Giova

*A mis padres y hermanos, por su constante apoyo, cariño y enseñanzas, para Andrea y Xavier por dar un nuevo sentido a mi vida.*

Pachi



## CAPÍTULO 1. INTRODUCCION

### 1.1 Planteamiento del Problema

El análisis y manejo de los recursos hídricos han adquirido gran importancia a lo largo del tiempo debido a las necesidades que presentan las poblaciones, principalmente porque el agua es una fuente vital que permite el desarrollo de todos los seres vivos. En este sentido, el agua proveniente de los páramos ha venido siendo usada para múltiples propósitos como son el consumo humano, industrial, riego, agricultura y ganadería, generación energética, minería, recreación entre otros. Estas necesidades han provocado una gran presión antropogénica que ha puesto en peligro los ecosistemas de páramo. Es así, que mejorar el conocimiento sobre la dinámica de éstos ecosistemas ayudará a mejorar la gestión y conservación de los mismos. En este sentido, la conservación de las cuencas, manteniendo un caudal que permita el natural funcionamiento de los ecosistemas existentes (caudal ecológico), control de la calidad del agua, control de procesos erosivos, determinación de las fuentes que aportan a la generación de escorrentía dentro de la cuenca, son la base para un manejo sustentable de los recursos naturales (Buytaert et al., 2006; Mena y Hofstede, 2006).

Existen pocos estudios sobre los procesos hidrológicos propios de éstos ecosistemas (Días-Granados et al., 2005), y aunque en los últimos años, se han realizado esfuerzos significativos para mejorar el conocimiento sobre los mismos, aún hace falta mucha investigación (Buytaert et al., 2006). Al respecto, Buytaert et al. (2004) mencionan: “Los datos meteorológicos e hidrológicos del páramo son extremadamente escasos. Mientras las propiedades hidrofísicas del suelo están bastante bien comprendidas, existe una discrepancia entre dichas propiedades y el comportamiento hidrológico del páramo a escala de cuenca.”, lo que genera un contraste con la importancia socioeconómica que tiene el páramo como fuente primaria de agua. En este sentido, cabe mencionar que los procesos que gobiernan la generación de escorrentía no han sido estudiados a detalle, principalmente debido a la falta de



financiamiento, lo que además ha generado un estancamiento en la investigación y en gran medida ha conllevado a la falta de implementación de métodos y técnicas innovadoras que se usan a nivel mundial para éste propósito desde hace algunas décadas.

En consecuencia, es cada vez más importante recopilar información para mejorar la comprensión del ciclo del agua y de los sistemas hidrológicos presentes (Mook, 2006). Por tal motivo, buscar la aplicación de alternativas que permitan caracterizar de mejor manera los procesos hidrológicos que gobiernan la generación de escorrentía es un reto para los futuros años. En tal sentido Kendall y McDonnell (1998) concluyen que: “de todos los métodos usados para modelar procesos hidrológicos en pequeñas cuencas en los últimos 20 años, los trazadores – y en particular los isotópicos – han contribuido a un nuevo y mejor entendimiento de la edad, origen y ruta del movimiento del agua”. Para ello dichos autores proponen usar técnicas basadas en isótopos estables, los mismos que son fáciles de medir y requieren un periodo corto de muestreo para llegar a conclusiones importantes sobre los mecanismos de generación de escorrentía.

En tal sentido, en ésta investigación se usaron isótopos estables para caracterizar las diferentes fuentes de agua que contribuyen a la generación de escorrentía, los isótopos usados fueron el Deuterio ( $^2\text{H}$ ) y el Oxígeno-18 ( $^{18}\text{O}$ ), cuya concentración varía dependiendo del tipo de fraccionamiento (cambios) dentro de la cuenca, dicha concentración es la base para la cuantificación del aporte de cada fuente de agua del paisaje.

Actualmente en el país, ésta técnica y su aplicación no ha sido desarrollada a profundidad, prueba de esto existen pocos estudios, entre los cuales citamos:

- Goller et al. (2005). Tracing water paths through small catchments under a tropical montane rain forest in south Ecuador by an oxygen isotope approach. *Journal of Hydrology* 308, 67–80



- Wagner (2002). Fractionation of oxygen and hydrogen isotopes in waters of microcatchments in a tropical mountain rain forest of Southern Ecuador. Diplomarbeit (Teil I).
- Crespo et al. (2011a). Preliminary evaluation of the runoff processes in a remote montane cloud forest basin using Mixing Model Analysis and Mean Transit Time. Hydrol. Process.

Cabe recalcar que todas estas investigaciones, han sido realizadas en zonas de bosques tropicales de los Andes, no así en zonas alto-andinas de páramo, como es la cuenca alta del Río Zhurucay, perteneciente a la zona de los páramos de Quimsacocha. En este sentido surgen preguntas tales como: ¿Será esta técnica efectivamente aplicable para zonas de páramo? y, de ser así: ¿Podrán los isótopos estables cuantificar el aporte de las diferentes fuentes de agua que contribuyen a la generación de esorrentía de las cuencas de páramo?

Consecuentemente, el objetivo de la investigación fue: Determinar la dinámica del fraccionamiento y la ruta que sigue el agua a través de la cuenca de páramo aplicando la técnica de trazadores para lo cual se usarán los isótopos Deuterio ( $\delta^2\text{H}$ ) y Oxígeno-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ).

## **1.2 Justificación**

La esorrentía generada en las cuencas de páramo juega un papel muy importante dentro de la región andina, ya que de los ríos que nacen en éstos ecosistemas, depende gran parte del desarrollo de la actividades de los asentamientos humanos que están situados aguas debajo de las mismas, y se caracterizan principalmente por el rol que cumplen en el proceso de regulación y almacenamiento de agua dentro de éstos ecosistemas. Los ecosistemas andinos, en especial el páramo y los bosques, son reconocidos por los múltiples servicios que prestan, los cuales van desde aspectos culturales, escénicos y recreacionales, hasta otros como la purificación del aire y reciclado



de nutrientes. Sin embargo, uno de los servicios más importantes que prestan a la sociedad es la provisión de agua de excelente calidad y de una manera bastante regular a lo largo del año.

Es por ello y para ello, que se requiere mejorar el conocimiento de los procesos hidrológicos en las zonas altas de páramo, como son por ejemplo la determinación de la cantidad de agua que aporta cada una de las fuentes que generan la escorrentía en una cuenca. Esto debido principalmente, a que todos los servicios ambientales que proveen éstos ecosistemas dependen en gran medida del movimiento del agua dentro de la cuenca, y como ésta interactúa con el ambiente circundante (Crespo et al., 2011b).

Esta investigación busca mediante el análisis del fraccionamiento de los isótopos dentro de la cuenca; determinar el origen y la ruta del agua, basándose en las ventajas que ofrece la técnica de trazadores isotópicos para el estudio de cuencas hidrográficas, y la gran variedad de resultados y aplicaciones de los mismos. En este sentido Yurtsever (2000) menciona: “El uso de isótopos de origen natural (isótopos ambientales) o antrópico (isótopos artificiales) han resultado ser muy importantes en la búsqueda de recursos de agua, en la explotación del agua y en la gestión del agua. La aplicación de estos isótopos en una gran variedad de problemas hidrológicos se basa en el concepto general de los trazadores”.

Al respecto, Environmental Isotope Hydrology (1973) destaca: “La hidrología a base de isótopos ambientales constituye un campo de investigación relativamente nuevo, fundado en las variaciones observadas del contenido isotópico de las aguas naturales. El hombre no puede modificarlas, pero sí observarlas e interpretarlas para obtener valiosa información de alcance regional acerca del origen, la renovación y el tiempo de tránsito del agua en el sistema considerado, información que, con frecuencia, no es posible obtener por otros métodos”, lo que nos demuestra que a pesar que estas técnicas son de los años sesentas, no han sido usadas en nuestro país lo cual ha frenado la



generación de conocimiento relativo a los procesos hidrológicos. Lo dicho anteriormente justifica la aplicación del método, ya que los resultados podrían explicar muchas preguntas que aun no se pueden contestar respecto al movimiento del agua en la cuenca.

Así también, el mismo boletín destaca que: “Los isótopos del hidrógeno y del oxígeno constituyen trazadores geoquímicos ideales de las aguas, pues sus concentraciones no suelen alterarse por interacción con las materias de los acuíferos”, lo que es de gran importancia dado que las variaciones de las concentraciones de los trazadores no se producen a partir de la interacción con otros compuestos, por lo que las variaciones producidas serán solamente generadas debido al paso del agua por los diferentes horizontes del suelo, con lo que se puede determinar la ruta que sigue el agua a través de la cuenca.

Según Brad Wilcox (2011), miembro del Inter-American Institute for Global Change Research: “El análisis biogeoquímico de isótopos que ocurren naturalmente y de otros constituyentes permiten a los hidrólogos una determinación rápida de las rutas y del tiempo de viaje del agua en el paisaje. Estas mediciones químicas, junto con las hidrométricas tradicionales, son medios poderosos para desarrollar la comprensión de los procesos hidrológicos del paisaje”.

Adicionalmente, la investigación mediante métodos isotópicos en el sector de los recursos de agua facilita la obtención de parámetros de diversa naturaleza como:

- Parámetros físicos relacionados con el flujo, la dinámica del transporte y la estructura del sistema hidrológico
- Procesos con trazadores, delineación de los procesos implicados en la circulación del agua y en el transporte de masa de los constituyentes disueltos
- Identificación de los orígenes (génesis) del agua
- Determinación de la escala de tiempos de los sucesos hidrológicos.



Es por eso que éste método se ha convertido en una herramienta eficaz, digna de ser tomada en cuenta al momento de realizar el análisis de los procesos hidrológicos de una cuenca, como señalan los autores previamente citados.

En resumen, la ejecución de este trabajo de investigación se justifica debido a que no se han realizado estudios con técnicas isotópicas en las zonas de páramo de nuestro país que permitan un mejor entendimiento de los procesos hidrológicos y en este caso particular de la identificación del movimiento del agua a través de la cuenca, impulsando así a una mejor gestión y conservación de los recursos hídricos que tienen primordial importancia en el desarrollo socioeconómico de la región.

### 1.3 Objetivos

- OBJETIVO GENERAL

Determinar el fraccionamiento y concentración de los isótopos Deuterio ( $\delta^2\text{H}$ ) y Oxígeno-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) en diferentes fuentes de agua que aportan a la cuenca del río Zhurucay.

- OBJETIVOS ESPECIFICOS:

1. Caracterizar los isótopos  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación, y su comportamiento en el tiempo y a diferentes altitudes.
2. Analizar el fraccionamiento de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el suelo y los ojos de agua.
3. Determinar el fraccionamiento de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el caudal de cada una de las diferentes microcuencas de estudio.
4. Caracterizar la relación de los isótopos  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  entre la precipitación, el caudal y el agua contenida en el suelo en diferentes periodos de intensidad (sequía y crecidas).
5. Determinar las relaciones existentes entre las concentraciones de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación en la cuenca y las obtenidas mediante el Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC, por sus siglas en inglés).



## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Procesos Hidrológicos

Este capítulo tiene como finalidad brindar una visión general de los procesos hidrológicos más importantes a escala de cuencas pequeñas, áreas donde los isótopos ambientales han asistido al estudio de éstos procesos. Se consideran como cuencas pequeñas, las que tengan dimensiones desde  $10^{-2}$  hasta  $10^2$   $\text{km}^2$ , tomando en cuenta que las separaciones isotópicas han sido realizadas en cuencas menores a  $10^2$   $\text{km}^2$  (Buttle, 1994). También se considera que las cuencas pequeñas poseen pendientes de ladera muy pronunciadas, en ausencia o presencia minoritaria de zonas planas de inundación, ingresos de agua subterránea a nivel local o de sistemas de flujo intermedio y clima regional relativamente uniforme.

#### 2.1.1 Generalidades

Los procesos hidrológicos son todos los procesos que se desarrollan y forman parte del ciclo hidrológico del agua y afectan la distribución de la misma alrededor del planeta. En este contexto, las cuencas forman unidades básicas que permiten el estudio e investigación de éstos procesos, es así que componentes fundamentales del ciclo hidrológico como la precipitación, la escorrentía y la evapotranspiración son y han sido documentados del estudio del balance de agua de pequeñas cuencas. La importancia de realizar observaciones y recolección de información en pequeñas cuencas, de dichos procesos en el tiempo, está en que las mismas permiten el desarrollo de modelos hidrológicos, pero sobretodo en que facilitan el entendimiento de cómo se genera el flujo de escorrentía y como éste proceso se relaciona con la génesis de la calidad del agua (Peters, 1994).



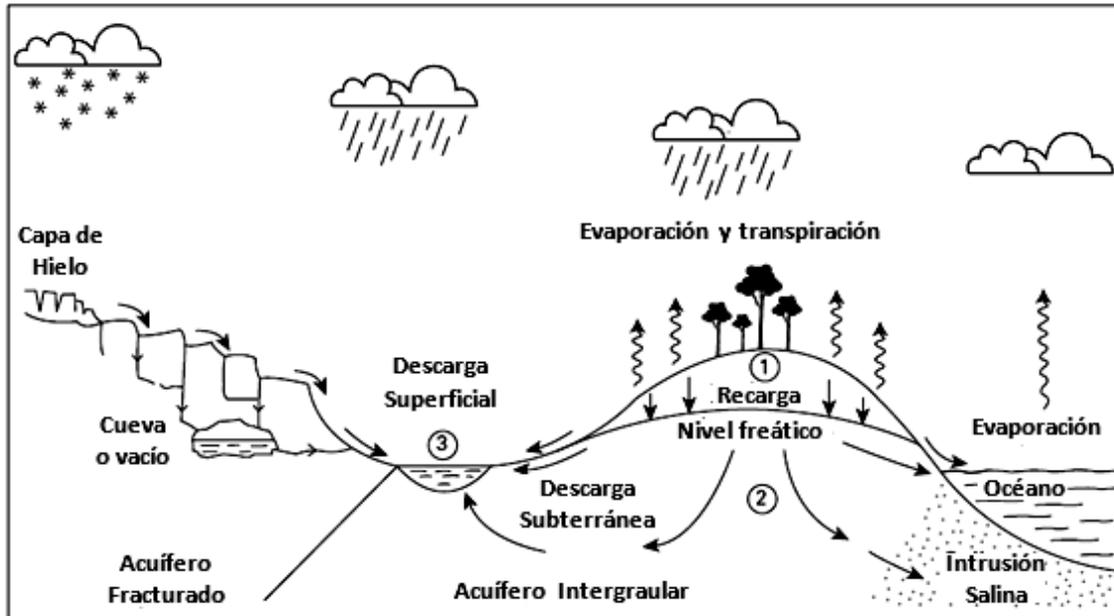
### 2.1.2 El Ciclo Hidrológico

El ciclo hidrológico del agua se puede definir como: El proceso que describe la distribución y el movimiento del agua alrededor del planeta. Es un proceso continuo de movimiento o transferencia (en lo que se basa el concepto de ciclo) en el cual, las partículas de agua son sometidas a varios cambios de estado (líquido, sólido y gaseoso) tanto como a movimientos entre diferentes puntos del planeta, por lo cual las mismas se evaporan de los océanos y vuelven a formar parte de ellos una vez que han pasado por las etapas de evaporación, condensación, precipitación y escorrentía (superficial y/o subterránea).

Otro aspecto importante dentro del ciclo hidrológico es que el balance de la cantidad de agua en la Tierra es constante, y que los patrones de clima y estados de tiempo (influenciados principalmente por la radiación solar) tienen una gran influencia en la generación de los procesos que forman parte del mismo. Adicionalmente, la acción de la fuerza de gravedad también es un factor influyente en la generación de los procesos del ciclo hidrológico.

El ciclo hidrológico o del agua no tiene principio ni fin (proceso de transformación constante) como se muestra en el esquema de la Figura 1. El agua de la superficie del océano se evapora hacia la atmósfera. Este vapor se condensa por varios procesos y cae a la tierra como precipitación. Una parte de esta precipitación cae sobre el océano y otra sobre la superficie terrestre. Una porción de la que cae en la tierra es retenida temporalmente en depresiones superficiales, vegetación y otros objetos (intercepción) y retorna a la atmósfera por evaporación y transpiración. La fracción restante, moviéndose por intrincadas superficies hacia ríos, lagos y el mar, está igualmente sujeta a la evaporación y transpiración durante todo su trayecto y, además, puede infiltrarse en el terreno. El agua infiltrada puede percolar hasta zonas más profundas o ser almacenada como agua subterránea, que a su vez más tarde puede fluir como manantiales o incorporarse a los ríos, lagos o el mar. De esta manera, el ciclo hidrológico sufre varios complicados procesos de evaporación,

precipitación, intercepción, transpiración, infiltración, percolación, almacenamiento y escorrentía (Nánia, 2003).



**Figura 1. Esquema del ciclo global de agua. La evaporación del agua del mar conlleva a la formación de nubes con presencia de precipitación a medida que la temperatura disminuye. La humedad eventualmente retorna a los océanos principalmente por la escorrentía superficial o la descarga subsuperficial, aunque puede retrasarse por el efecto de reciclado de la evaporación de los lagos y la transpiración de la vegetación. En la figura también se muestran los tres "reservorios terrestres" de agua de importancia: 1 – Suelo y la zona de humedad no saturada, 2 – Agua subterránea, 3 – Agua superficial (Fuente: Darling et al., 2005)**

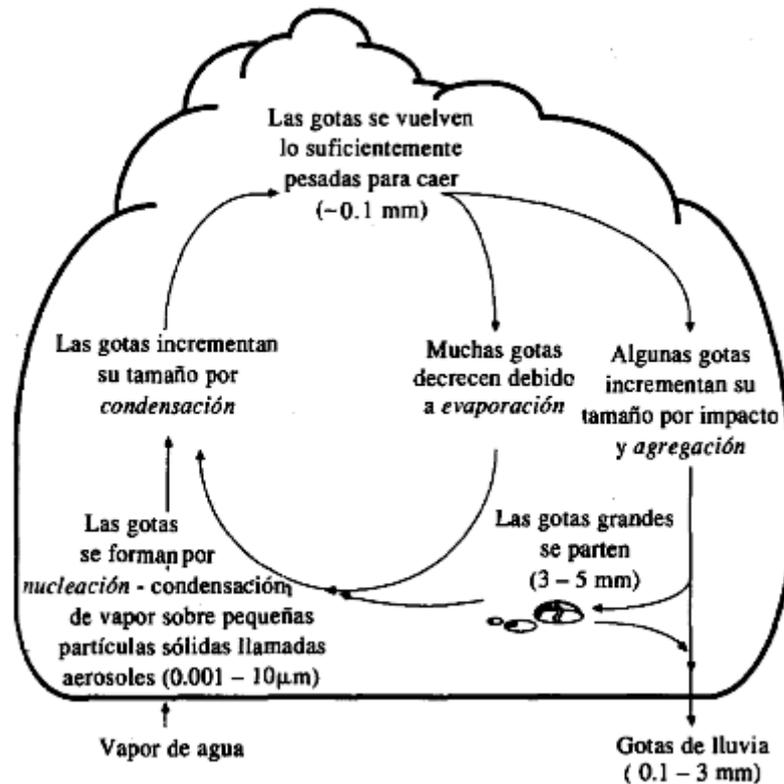
Esta es una descripción simplificada del ciclo hidrológico, teniendo en cuenta que a escala global la cantidad de agua que forma parte de cada uno de los procesos del ciclo es relativamente constante, por lo que se requiere trabajar en términos de un área limitada como la de una cuenca, en la cual las cantidades de agua que forman parte de cada fase del ciclo varían ampliamente, éstas variaciones son el objeto de estudio de la hidrología. En las siguientes secciones de éste capítulo se describirán los procesos hidrológicos más influyentes concernientes al campo del análisis isotópico.



### 2.1.3 Precipitación

La precipitación es cualquier forma de partícula acuosa (hidrometeoro) que cae de la atmósfera hacia la superficie terrestre; ésta puede incluir lluvia, nieve, granizo y nevisca. La precipitación se genera cuando una masa de aire húmedo se eleva en la atmósfera, de forma que se enfría y una parte de su humedad se condensa. La elevación de esta masa de aire se puede producir por diferentes mecanismos como el choque de una masa de aire caliente contra una de aire frío (elevación frontal), la elevación de de una masa de aire para sobrepasar una montaña (elevación orográfica) o la elevación producida por el calentamiento del aire (sobre todo en verano) que hace que se cree una corriente de convección que arrastra a toda la masa de aire húmedo hacia arriba (elevación convectiva).

Una vez el aire se ha elevado y enfriado, el agua se condensa pasando al estado líquido (Figura 2), si la temperatura se encuentra por debajo de la del punto de congelamiento, se forman cristales de hielo en lugar de agua. Para que se genere el proceso de condensación se requiere de un núcleo de condensación alrededor del cual las moléculas se pueden adherir o juntar. Estos núcleos de condensación pueden ser partículas de polvo que flotan en el aire, sobretodo partículas que contengan iones ya que estos atraen efectivamente a las moléculas de agua. En la atmósfera entre los iones presentes se incluyen partículas de sal provenientes de la evaporación del agua de mar y compuestos de sulfuro y de nitrógeno provenientes de la combustión, estas partículas tienen tamaños de diámetro muy pequeños que generalmente varían entre 0.001 y 10 $\mu$ m y son conocidas como *aerosoles* (Nánia, 2003).



**Figura 2. Esquema del proceso de formación de las gotas de lluvia (Fuente: Chow et al., 1994).**

De esta manera, se forman pequeñas gotitas que aumentan su tamaño por condensación, y a medida que entran en contacto con otras contiguas por el movimiento del aire, van formando moléculas lo suficientemente grandes para que por su peso (acción de la gravedad) sean capaces de vencer las fuerzas de fricción y comiencen a caer hacia la superficie. Las gotas al ir cayendo pueden aumentar su tamaño al impactar otras gotas en su camino, sin embargo también pueden disminuir su tamaño por evaporación hasta convertirse nuevamente en aerosoles y ser transportadas hacia arriba por acción de la turbulencia. Este ciclo de condensación, caída, evaporación y elevación puede ocurrir en un promedio aproximado de 10 veces antes de que la gota alcance un tamaño suficiente (crítico) para poder caer a través de la base de la nube.

Con respecto a las partículas que se encuentran congeladas, la presión de vapor de saturación es menor sobre el hielo que sobre el agua, de manera que



si las partículas de hielo se mezclan con gotas de agua, las partículas de hielo crecerán por evaporación de las gotas de agua y condensación sobre los cristales de hielo. Por colisión y coalescencia, los cristales de hielo se agrupan y caen como copos de nieve. Sin embargo, los cristales de hielo pueden hacerse tan grandes que pueden llegar a la superficie como granizo.

2.1.4 Escorrentía

El escurrimiento es la fracción de la precipitación que llega a formar parte de las corrientes fluviales superficiales, permanentes o temporales, y que desembocan en ríos. Es decir es el recorrido que realiza el agua en la superficie terrestre que no ha sido afectado por la mano del hombre (obras artificiales). Y como muestra la Figura 3 se subdivide en superficial, subsuperficial y subterráneo dependiendo de la parte de la superficie terrestre donde éste se genera.

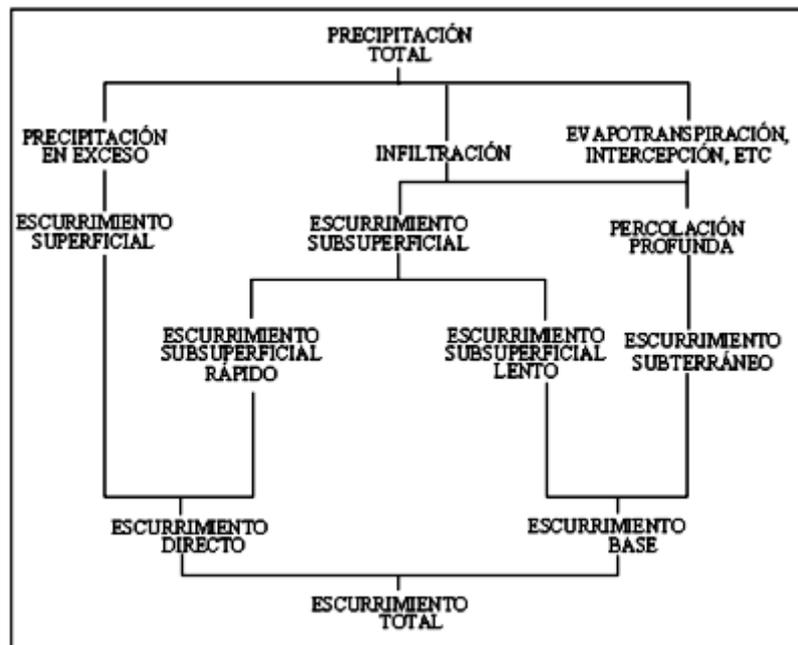
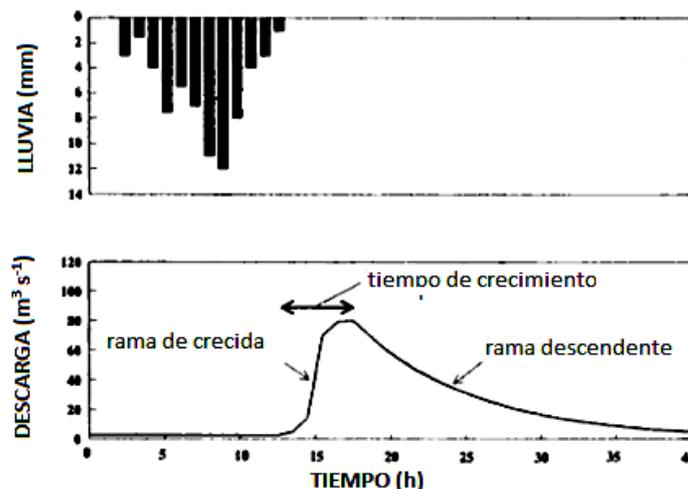


Figura 3. Diagrama que explica el escurrimiento (Fuente: Chow, 1964)

La escorrentía superficial se puede definir como el flujo de agua que recorre la superficie del terreno por acción de la gravedad y que proviene de las precipitaciones y/o la fundición de nieve o glaciares una vez descontada la

evapotranspiración y la infiltración en el suelo, como parte del ciclo hidrológico. Esta formación de escorrentía superficial se produce una vez que todos los vacíos contenidos en el suelo se encuentran saturados de agua. La escorrentía superficial tiene una relación directa con las características topografías, climáticas, geológicas y la vegetación de la zona de la cuenca, tanto como con las intervenciones que han sido realizadas en la misma por la mano del hombre.

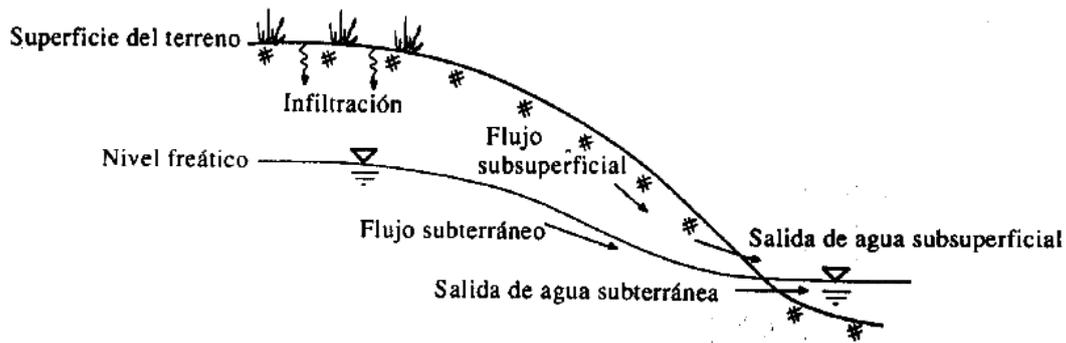
En otras zonas donde no hay nieve, la escorrentía se genera principalmente por la precipitación, aunque no toda la precipitación genera escorrentía, ya que la capacidad de infiltración y almacenamiento de los suelos puede absorber lluvias leves, así, existen áreas de la superficie terrestre en donde se necesitan grandes cantidades de precipitación en conjunto con bajos potenciales de evaporación para que la generación de escorrentía superficial se produzca. En la Figura 4 se presenta un hidrograma hipotético producido por una lluvia medida en una estación de aforo.



**Figura 4. Hidrograma idealizado generado por una lluvia (Fuente: Kendall y McDonnell, 1998)**

### 2.1.5 Infiltración

Los procesos hidrológicos que se desarrollan bajo la superficie terrestre son la infiltración, el flujo subsuperficial y el flujo subterráneo como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5. Zonas del agua subsuperficial y procesos que se desarrollan en ellas. (Fuente: Chow et al. 1994)**

La infiltración es el proceso mediante el cual el agua que se encuentra en la superficie del terreno ingresa al suelo y pasa a formar parte de la humedad del mismo, y está gobernada por dos fuerzas, la de gravedad y la de capilaridad. El movimiento de la precipitación dentro del suelo consiste de una serie de procesos: a) Entrada de agua a través de la interface atmósfera-suelo, b) Llenado del reservorio, c) Transmisión del agua a través del perfil de suelo; d) Drenaje profundo; y e) Recarga del sistema subyacente subterráneo (Kendall y McDonnell, 1998). El análisis del proceso de infiltración es de relevante importancia para determinar la relación entre la precipitación y la escorrentía dentro del ciclo hidrológico.

El flujo subsuperficial es el que se produce como flujo no saturado a través de un medio poroso que tiene sus huecos ocupados con aire en el suelo (sobre el nivel freático). El flujo subterráneo es el que se produce como flujo saturado, es decir los huecos que existen en el suelo o roca están completamente llenos de agua, y el agua en este medio experimenta una presión mayor a la atmosférica, excepto en su límite superior (superficie de nivel freático) donde la presión experimentada es la atmosférica.

Por encima del nivel freático, las fuerzas capilares pueden saturar el medio poroso en un espesor no muy grande de suelo llamado *franja capilar*, y por encima de esta capa, el medio poroso suele estar no saturado excepto inmediatamente después de una lluvia, cuando se producen condiciones de



saturación de manera temporal. El flujo subsuperficial y el subterráneo, pueden eventualmente aflorar hacia la superficie bajo determinadas condiciones transformándose en escorrentía, bien como un manantial o directamente fluir a un río.

Debido a la anisotropía existente entre los materiales que constituyen los diferentes estratos que forman los horizontes del suelo, a la gran variedad espacial de los mismos incluso en áreas pequeñas y a que sus propiedades están en función de su contenido de humedad, la infiltración es un proceso muy difícil de evaluar y solo puede ser descrito aproximadamente mediante ecuaciones matemáticas.

### 2.1.6 Evaporación y Evapotranspiración

La evaporación es "el proceso físico por el cual un líquido o sólido se transfiere al estado gaseoso" (American Meteorological Society, 2011), mientras la transpiración es la evaporación del agua que ha pasado a través de organismos vivos tales como las plantas, es decir, solo se genera en presencia de actividad fotosintética. La evaporación directa del suelo y la transpiración ocurren simultáneamente en la naturaleza, y es difícil distinguir la cantidad de vapor de agua producido por cada uno de estos procesos (Rosenberg et al., 1983). La evapotranspiración es el proceso de transferencia total de agua a la atmósfera desde superficies vegetadas. Y aunque la evaporación y la evapotranspiración se tratan por separado, algunos de los conceptos y modelos relacionados a la evaporación también se aplican para la evapotranspiración.

La evaporación de una superficie requiere que tres condiciones se cumplan:

- Presencia de gradiente entre la presión de vapor en la superficie ( $e_o$ ) y la presión de vapor atmosférica ( $e$ ). La evaporación ocurre cuando  $e_o > e$  y la condensación cuando  $e_o < e$ .



- Suministro de energía a la superficie, que incremente la temperatura del agua y provea el calor latente de vaporización, energía que es provista de la radiación solar.
- La presencia de un mecanismo para remover el aire saturado de la superficie, es decir la habilidad de transportar el vapor fuera de la superficie de evaporación.

La evapotranspiración es la combinación de la evaporación de agua que se produce en las superficies del suelo y la vegetación y la transpiración de las plantas. La evapotranspiración regula la temperatura de las plantas, incrementa su capacidad de tomar nutrientes del suelo y ayuda a conservar su rigidez.

La tasa a la que el agua es tomada por las plantas está en función de la disponibilidad de agua y la tasa de transpiración en la parte alta de la planta y se genera a través de las estomas (aberturas en las hojas de las plantas). Los principales factores que gobiernan la evapotranspiración son los siguientes:

- El contenido de agua en el suelo, es decir la disponibilidad de agua, que mientras sea adecuada permitirá la máxima tasa de evapotranspiración posible dependiendo solamente de la energía disponible.
- El tipo de las plantas, que incluye características como la resistencia de las estomas, el peso de la planta, al índice de área de las hojas y la morfología de la planta.
- Las condiciones meteorológicas, como la radiación solar neta, el viento, la humedad, la temperatura y la advección (transporte de un fluido) del calor sensible.

La medición de la evapotranspiración puede efectuarse directamente mediante una variedad de lisímetros de drenaje y pesaje; aunque frecuentemente se la calcula por medio de aproximaciones del balance de agua, que requiere de la medición de todos los elementos del mismo y supone la evapotranspiración como su residuo. Desafortunadamente, los errores asociados con las



cantidades medidas se propagan a los de la evapotranspiración, produciendo una incertidumbre relativamente grande en el valor calculado.

## 2.2 Introducción a los Isótopos

De todos los métodos utilizados para el estudio hidrológico de pequeñas cuencas, el uso de trazadores, y entre éstos especialmente los de isótopos, se ha convertido en la herramienta más productiva para obtener información que permita un entendimiento más completo de los procesos hidrológicos. Esto debido a que ellos integran variaciones a pequeña escala para dar una indicación efectiva de los procesos a escala de cuenca (Buttle, 1994). Sin embargo, en la interpretación de los trazadores se debe tener en cuenta que éstos han sido asociados a suposiciones considerando su interacción en un determinado medio, y que debido a ello, algunas de éstas suposiciones válidas para un ambiente pueden no ser aplicables en otros ambientes. De todas formas, los trazadores son una potente herramienta para estudios hidrológicos (Mook, 2006).

### 2.2.1 Generalidades

Los *isótopos ambientales* son los isótopos naturales y artificiales cuya amplia distribución en la hidrósfera puede contribuir a la solución de problemas hidrogeoquímicos, y entre algunos de sus usos más característicos se encuentran:

- La identificación de los mecanismos responsables de la generación de escorrentía.
- La comprobación de los modelos del trazado de rutas de flujo (flowpaths) y del balance hídrico (water budget) desarrollados usando datos hidrométricos.
- La caracterización de las rutas de flujo que el agua sigue desde que el agua de precipitación llega a la superficie terrestre hasta su descarga en una corriente.



- La determinación de las reacciones de descomposición que transportan solutos a lo largo de las rutas del flujo.
- La identificación de fuentes de solutos en sistemas contaminados.
- La evaluación del ciclo biológico de nutrientes dentro de un ecosistema

De esta forma, los *isótopos ambientales* pueden ser usados como trazadores de agua y solutos en las cuencas debido a las siguientes razones:

- Las aguas que se descargan en diferentes periodos y en diferentes lugares, o que siguen diferentes rutas de flujo son generalmente isotópicamente distintas, es decir, tienen diferentes señales (fingerprints) hidrológicas.
- A diferencia de los trazadores químicos, los trazadores isotópicos no son susceptibles a reaccionar con los materiales de las cuencas. Especialmente los de oxígeno e hidrógeno en el agua.
- Los solutos de procedencia atmosférica en la cuenca, comúnmente son isotópicamente diferentes a los que se derivan de fuentes geológicas o hidrológicas dentro de la misma.
- Tanto los ciclos biológicos de los solutos como las reacciones agua/roca pueden cambiar con frecuencia la relación isotópica de los solutos en direcciones previsibles o reconocibles; interacciones que con frecuencia pueden reconstruirse por medio de las composiciones isotópicas.
- Si se encuentra agua con composición isotópica distintiva (por ejemplo, lluvia con una composición isotópica inusual) a lo largo de una ruta de flujo, esto proporciona información de prueba de una conexión hidrológica, a pesar de cualquier medición o modelo hidráulico que indique lo contrario.

En el campo hidrológico, los isótopos estables del oxígeno e hidrógeno han sido ampliamente usados en la determinación del balance hídrico y los procesos de generación de escorrentía.



Antes de empezar la revisión de los fundamentos de la geoquímica isotópica nos gustaría referirnos a una nota de precaución muy apropiada, que se encuentra citada en el libro "Isotope Traces in Catchment Hydrology de los editores Carol Kendall and Jeffrey J. McDonnell" (1992), la cual menciona:

“Warning! Stable isotope data may cause severe and contagious stomach upset if taken alone. To prevent upsetting reviewers’ stomachs and your own, take stable isotope data with a healthy dose of other hydrologic, geologic, and geochemical information. Then, you will find stable isotope data very beneficial.” (Marvin O. Fretwell, comunicación personal, 1983), lo que quiere decir: “¡Advertencia! Los datos de isótopos estables podrían causar graves y contagiosos problemas digestivos si se toman solos. Para prevenir el malestar estomacal de los revisores y el propio, tome los datos de isótopos estables con una saludable dosis de otra información hidrológica, geológica y geoquímica. Entonces, usted encontrará los datos de isótopos estables muy beneficiosos.”

### 2.2.2 Estructura Atómica y Tabla Periódica de Elementos

Los átomos están formados de un núcleo rodeado por electrones. En comparación con el diámetro de un átomo, que es del orden de  $10^{-8}$  cm, el tamaño del núcleo es extremadamente pequeño ( $\approx 10^{-12}$  cm). Las principales partículas que forman parte de la densa concentración del núcleo son los neutrones y los protones, que tienen aproximadamente la misma masa. Los neutrones no tienen carga eléctrica, mientras que protones están cargados positivamente.

El *número atómico*, es decir el número de protones ( $Z$ ), es igual al número de electrones que rodean el núcleo. Los electrones tienen una masa de aproximadamente 1/1800 veces la masa del protón y poseen una carga eléctrica igual pero negativa, así, el átomo completo, tiene una carga neutra. A los átomos que les faltan uno o más electrones se les conoce como iones positivos, y a los átomos cuyo número de electrones excede el número atómico se les llama iones negativos.



A los protones y los neutrones, que constituyen la estructura principal del núcleo, se los conoce como *nucleones*. La suma del número de protones (Z) y neutrones (N) en el núcleo es el *número de masa A (número másico)*:

$$A = Z + N$$

**Ecuación 1**

Un *núclido* o *nucleído*, es una especie atómica caracterizada por una constitución específica de su núcleo, es decir que posee un valor específico para su número de neutrones (N) y protones (Z), lo que para un determinado elemento X se denota:



Dado que las propiedades químicas de un elemento (X) se determinan inicialmente mediante el número de electrones, el número atómico Z caracteriza dicho elemento. Por consiguiente, solamente escribiendo  ${}^AX$  queda definido el nucleído. La nube de electrones que circula alrededor del núcleo está bien estructurada y consta de una serie de capas, cada uno de las cuales está conformada de un número máximo de electrones. Las propiedades químicas de un átomo se determinan mediante el número de electrones que se encuentran en la capa más externa que esté incompleta. Gracias a esta estructura todos los átomos se pueden organizar en una *Tabla Periódica de Elementos* (Figura 6).

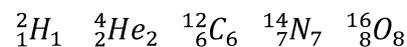
|                     |                     |                    |                    |                    |                    |                    |                        |
|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| ${}_1\text{H}$<br>  |                     |                    |                    |                    |                    |                    | ${}_2\text{He}$<br>    |
| ${}_3\text{Li}$<br> | ${}_4\text{Be}$<br> | ${}_5\text{B}$<br> | ${}_6\text{C}$<br> | ${}_7\text{N}$<br> | ${}_8\text{O}$<br> | ${}_9\text{F}$<br> | ${}_{10}\text{Ne}$<br> |
| ${}_{11}\text{Na}$  | ${}_{12}\text{Mg}$  | ${}_{13}\text{Al}$ | ${}_{14}\text{Si}$ | ${}_{15}\text{P}$  | ${}_{16}\text{S}$  | ${}_{17}\text{Cl}$ | ${}_{18}\text{Ar}$     |

**Figura 6. Parte de la Tabla Periódica de Elementos. Consta de los elementos ligeros y muestra también la configuración de electrones de dichos átomos. (Fuente: Mook, 2006)**



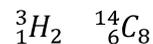
### 2.2.3 Estructura del núcleo atómico

El núcleo atómico se mantiene unido mediante enormes fuerzas de muy corto alcance entre los nucleones (protones y neutrones). Debido a la existencia de fuerzas eléctricas repulsivas (de Coulomb) entre los protones, se requiere la presencia de neutrones para estabilizar el núcleo. En los núcleos más abundantes de los *elementos ligeros*, el número de protones y neutrones es el mismo. Algunos núcleos tales como:

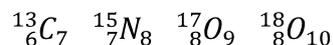


son estables, como lo es también el protón ( ${}^1_1\text{H}$  = hidrógeno). En los elementos pesados, el número de neutrones excede considerablemente el número de protones así por ejemplo el  ${}^{238}\text{U}$  contiene sólo 92 protones (Mook, 2006).

El exceso de protones o neutrones en el núcleo atómico genera inestabilidades, algunos ejemplos de dichos núcleos inestables o radioactivos son:



En los elementos ligeros, un leve exceso de neutrones no resulta necesariamente en una inestabilidad del núcleo, así por ejemplo, los siguientes elementos son estables:



De todas formas debido a que la posibilidad de formación de éstos núcleos asimétricos ( $Z \neq N$ ) durante la nucleosíntesis ("creación" de los elementos) es menor, resulta una menor concentración natural de dichos núcleos. La generación natural de isótopos estables y radioactivos de los elementos ligeros se muestra en la Figura 7 (Parte del Cuadro de los núcleos). Debe tenerse en



cuenta que en la parte donde los valores de A son mayores, los valores de Z y N ya no son tan iguales (por ejemplo: <sup>238</sup>U con Z=92 y N=146) (Mook, 2006).

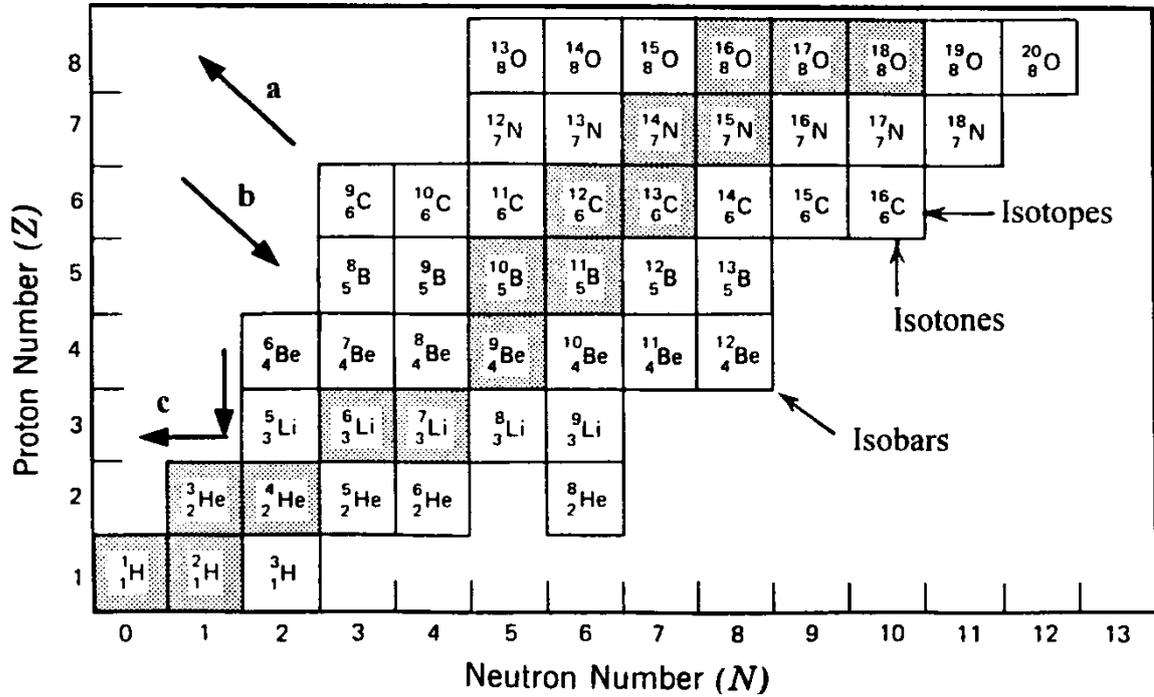


Figura 7. Parte del Cuadro de los Elementos. Cada cuadro representa un nucleído específico. Los cuadros sombreados son átomos estables y los no sombreados son nucleídos inestables o radioactivos. Los isótopos de un elemento (igual Z) están en filas horizontales, los isóbaros (igual A) a lo largo de las líneas diagonales y los isotonos (igual N) en las columnas verticales. (Fuente: Kendall y McDonnell, 1998)

### 2.2.4 Definición

Los isótopos del griego: (ἴσος, isos = mismo; τόπος, tópos = lugar) son átomos de un mismo elemento que poseen el mismo número de protones (Z), pero diferente número de neutrones (N) en su núcleo atómico, por lo que cada uno posee diferente número de masa (A); por ejemplo, todos los isótopos del oxígeno tienen 8 protones; aunque un átomo de oxígeno con una masa de 18 (denotado como <sup>18</sup>O) tiene dos neutrones más que el oxígeno con masa 16 (<sup>16</sup>O). Generalmente los isótopos son pronunciados primero por el nombre del elemento como en "oxígeno 18" en vez de "18 oxígeno". La mayoría de los elementos químicos poseen más de un isótopo, solamente 21 elementos como el sodio poseen un solo isótopo natural.



En nuestro planeta, las composiciones isotópicas cambian debido a procesos de desintegración radioactiva (un núcleo se transforma espontáneamente en otro), interacciones con radiación cósmica (rayos cósmicos), fraccionamientos dependientes de la masa que acompañan a reacciones inorgánicas y biológicas, y el desarrollo de actividades antropogénicas como el procesamiento de combustibles nucleares, accidentes en reactores y las pruebas de armamento nuclear.

La ocurrencia natural de nucleídos define una senda en el cuadro de los mismos, que corresponden a la de mayor estabilidad generada de la relación neutrón/protón ( $N/Z$ ). Para los nucleídos de baja masa atómica, la mayor estabilidad se genera cuando el número de neutrones y protones es aproximadamente igual ( $N = Z$ ) y se los denomina isótopos estables (los que se encuentran sombreados en la Figura 7. De todas formas, a medida que la masa atómica se incrementa, la razón neutrón/protón aumenta hasta  $N/Z = 1.5$ . La desintegración radioactiva ocurre cuando cambios en  $N$  y  $Z$  de un nucleído inestable provocan la transformación de un átomo de un nucleído al de otro más estable, estos nucleídos radiactivos toman el nombre de nucleídos inestables (los no sombreados en la Figura 7.

### 2.2.5 Isótopos Estables

Los isótopos estables son nucleídos que no forman parte de ningún proceso de desintegración nuclear para formar otros isótopos en escalas geológicas de tiempo, pero en sí mismos, podrían provenir del decaimiento de otros isótopos radioactivos y entre ellos se incluyen los isótopos de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, carbono y azufre, los cuales se encuentran ampliamente distribuidos por la litosfera, hidrosfera, biosfera y atmósfera en forma de diferentes moléculas (incluyendo sus isótopos), constituyendo unos excelentes trazadores naturales de algunos procesos geológicos, hidrológicos y ambientales que ocurren en la naturaleza.



Los isótopos estables poseen diferencias de masa lo suficientemente amplias como para generar ligeras diferencias en las propiedades físicas y químicas de las moléculas que los contienen; por ejemplo, para la presión de vapor de una molécula de agua que contiene los isótopos pesados de oxígeno e hidrógeno ( $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$ ), que es ligeramente inferior a la de aquella que contiene los ligeros ( $^{16}\text{O}$  y  $^1\text{H}$ ), al evaporarse, las moléculas que pasarán primero a vapor serán aquellas más "ligeras" ( $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ ).

Otras características importantes que poseen los isótopos estables son: i) tener diferencias de masas relativamente grandes, ii) participar en todos los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en la superficie terrestre, la hidrosfera y la atmósfera, iii) tener mayores abundancias de isótopos más ligeros que las de los pesados y iv) ser susceptibles de sufrir el proceso de fraccionamiento de masas.

#### 2.2.6 Isótopos Radioactivos

Los isótopos radiactivos o inestables, son los que poseen nucleídos que espontáneamente se desintegran en el tiempo para formar otros isótopos, produciéndose durante este proceso la emisión de partículas (*alfa* o *beta*) o de radiaciones *gamma*.

Los átomos producidos por desintegración radioactiva de otros nucleídos son conocidos como radiogénicos. Unos pocos nucleídos se producen por el bombardeo de rayos cósmicos a nucleídos estables y se los denomina cosmogénicos. Algunos nucleídos se pueden crear por la adición de neutrones producidos por la desintegración alfa de otros nucleídos (Activación nuclear); así como, alternativamente la adhesión de un neutrón podría desplazar un protón del núcleo, creando un nucleído de la misma masa atómica pero con un número atómico menor, los nucleídos producidos por estos dos tipos de procesos se conocen como litogénicos. Si el producto es radiactivo, éste se desintegrará para formar un isótopo de otro elemento, proceso que continuará hasta que se genere un nucleído estable (Mook, 2006).



## 2.3 Fraccionamiento Isotópico

Los varios isótopos que posee cada uno de los elementos, poseen entre sí pequeñas diferencias en sus propiedades físicas y químicas como consecuencia de su diferencia de masa atómica, diferencias que bajo circunstancias apropiadas, se pueden manifestar como efectos de *fraccionamiento isotópico* dependientes de la masa por sí mismos. Por otro lado, interacciones de carácter nuclear desembocan en efectos que no dependen de la masa, dado que dependen más de la estructura molecular, que de las diferencias de masa en sí mismas. Por ejemplo, en el primer caso, las propiedades de las moléculas de  $^{17}\text{O}$  serán intermedias entre las de  $^{16}\text{O}$  y las de  $^{18}\text{O}$ ; lo que no necesariamente se cumple en el caso de los efectos que no dependen de la masa. Esta característica es de gran importancia sobre todo para los elementos que tienen números de masa más bajos, ya que las diferencias de masa son lo suficientemente amplias para permitir la producción de algunas reacciones o procesos físicos, químicos y biológicos que generen el cambio o *fraccionamiento* de las proporciones relativas de los diferentes isótopos de un mismo elemento en varios compuestos. Como resultado de los procesos de fraccionamiento, con frecuencia el agua y los solutos desarrollan composiciones isotópicas únicas (relaciones de isótopos pesados a ligeros) que podrían ser indicativos de la fuente o el proceso que los formó.

Los procesos por los cuales ocurre el fraccionamiento isotópico pueden ser físicos, químicos o biológicos. Los procesos físicos tales como la difusión o la evaporación son importantes en ciertas situaciones, pero los fraccionamientos más importantes se deben a procesos químicos o biológicos. Los procesos químicos han sido estudiados con mucho detalle. Los procesos biológicos son muy complejos y todavía no se encuentran muy bien entendidos.

### 2.3.1 Definición

Se define como fraccionamiento isotópico al fenómeno que produce cambios o variaciones en la composición isotópica de un elemento, influyendo también en



su comportamiento químico tanto como en el físico. Estas variaciones en la composición isotópica se pueden generar a través de la transición de un compuesto de un estado físico a otro (agua líquida a vapor de agua) o un cambio de composición química (dióxido de carbono a carbón orgánico en las plantas); así como también se pueden manifestar como diferencias entre dos compuestos que se encuentran en equilibrio químico (bicarbonato disuelto y dióxido de carbono) o en equilibrio físico (agua líquida y vapor de agua).

Estas variaciones son susceptibles de medir a través de modernos equipos denominados espectrómetros de masa, que son capaces de determinar valores lo suficientemente precisos como para cuantificar las diferencias de masa de los núcleos atómicos que contienen a los diferentes isótopos de un mismo elemento en un determinado compuesto.

Las diferencias en las propiedades físicas y químicas de los componentes isotópicos (es decir, compuestos químicos formados por diferentes isótopos del mismo elemento) se deben a las diferencias en la masa de los núcleos atómicos. Las consecuencias de estas diferencias en la masa son dos:

- 1) Las moléculas de los isótopos más pesados tienen menor movilidad. La energía cinética de una molécula depende solamente de la temperatura:  $kT = \frac{1}{2} mv^2$  ( $k$  = constante de Boltzmann,  $T$  = temperatura absoluta,  $m$  = masa molecular,  $v$  = velocidad molecular media). Por lo tanto, las moléculas tienen la misma  $\frac{1}{2} mv^2$ , sin importar su contenido isotópico, lo que implica que moléculas de mayor masa  $m$  necesariamente tienen menor  $v$ , produciéndose algunas consecuencias prácticas:
  - a) Las moléculas más pesadas tienen menores velocidades de difusión.
  - b) La frecuencia de choque con otras moléculas (primera condición para que se origine una reacción química), es inferior para las moléculas más pesadas; una de las razones por las que generalmente las moléculas ligeras reaccionan más rápidamente.



2) En general, las moléculas más pesadas tienen *energías de enlace* (energía cinética necesaria para romper las fuerzas de atracción entre dos átomos en una molécula o dos moléculas en un compuesto) superiores, es decir, que las moléculas más pesadas son menos susceptibles a reaccionar. Como ejemplo, se puede mencionar el calor de evaporación:  ${}^1\text{H}_2{}^{18}\text{O}$  y  ${}^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$  tienen presiones de vapor menor que  ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ , por lo tanto se evaporan con mayor dificultad, lo que significa que la presión de vapor de agua para la especie isotópica más pesada es menor (*efecto isotópico normal*). Aunque en determinados casos se puede producir el *efecto isotópico inverso*, donde las partículas isotópicas pesadas tienen mayores presiones de evaporación.

### 2.3.2 Relación Isotópica y Concentración

Antes de definir la razón isotópica, es necesario introducir el concepto de la *abundancia isotópica natural* (abundancia natural), es decir, la fracción del número total de átomos de un isótopo particular con respecto al total (considerando todos sus isótopos), y se expresa como un porcentaje de todos los átomos que se encuentran de forma natural en el planeta; por ejemplo para el carbono, las abundancias naturales del  ${}^{12}\text{C}$  y  ${}^{13}\text{C}$  son respectivamente de 98,9% y 1,1%, lo que quiere decir que de cada 1000 átomos de C considerados, 989 poseen una masa de 12umas (unidades de masa atómica unificada) y 11 de ellos, poseen una masa atómica de 13umas. En la Tabla 1 se muestran las abundancias naturales de los isótopos estables de algunos elementos ligeros.

| Elemento  | Z | N  | A  | Abundancia % | Símbolo           |
|-----------|---|----|----|--------------|-------------------|
| Hidrógeno | 1 | 0  | 1  | 99.985       | ${}^1\text{H}$    |
|           | 1 | 1  | 2  | 0.0155       | ${}^2\text{H}$    |
| Carbono   | 6 | 6  | 12 | 98.892       | ${}^{12}\text{C}$ |
|           | 6 | 7  | 13 | 1.108        | ${}^{13}\text{C}$ |
| Nitrógeno | 7 | 7  | 14 | 99.635       | ${}^{14}\text{N}$ |
|           | 7 | 8  | 15 | 0.365        | ${}^{15}\text{N}$ |
| Oxígeno   | 8 | 8  | 16 | 99.759       | ${}^{16}\text{O}$ |
|           | 8 | 9  | 17 | 0.037        | ${}^{17}\text{O}$ |
|           | 8 | 10 | 18 | 0.204        | ${}^{18}\text{O}$ |



|        |    |    |    |      |                 |
|--------|----|----|----|------|-----------------|
| Azufre | 16 | 16 | 32 | 95   | <sup>32</sup> S |
|        | 16 | 17 | 33 | 0.75 | <sup>33</sup> S |
|        | 16 | 18 | 34 | 4.21 | <sup>34</sup> S |
|        | 16 | 20 | 36 | 0.02 | <sup>36</sup> S |

Tabla 1. Abundancias naturales de los isótopos estables de algunos elementos ligeros (Fuente: Mook, 2002)

Relación Isotópica

La razón isotópica se define como la relación entre la abundancia isotópica de un isótopo poco común (pesado) con respecto a la abundancia isotópica del isótopo más abundante (ligero) de un elemento en una determinada muestra, y se denota por el símbolo R, lo que se puede expresar de la siguiente manera:

$$R = \frac{\text{abundancia del isótopo poco común (pesado)}}{\text{abundancia del isótopo más abundante (ligero)}}$$

**Ecuación 2**

Para denotar la relación isotópica de un elemento determinado, se le coloca un superíndice antes del símbolo R, lo que denota el isótopo bajo consideración como se muestra a muestra en los siguientes ejemplos:

$$\begin{aligned}
^{13}R \text{ CO}_2 &= \frac{^{13}\text{CO}_2}{^{12}\text{CO}_2} & ^{18}R \text{ CO}_2 &= \frac{C^{18}O^{16}O}{C^{16}O_2} \\
^2R \text{ H}_2\text{O} &= \frac{^2\text{H} \text{ } ^1\text{HO}}{^1\text{H}_2\text{O}} & ^{18}R \text{ H}_2\text{O} &= \frac{\text{H}_2 \text{ } ^{18}\text{O}}{\text{H}_2 \text{ } ^{16}\text{O}}
\end{aligned}$$

Concentración Isotópica

Este término se define como la relación entre la abundancia del isótopo poco común (pesado) respecto a la abundancia de todos los isótopos del elemento presentes en la muestra, lo que se expresa como:

$$\frac{^{13}\text{CO}_2}{\text{CO}_2} = \frac{^{13}\text{CO}_2}{^{12}\text{CO}_2 + ^{13}\text{CO}_2} = \frac{^{13}R}{1 + ^{13}R}$$

**Ecuación 3**



Cuando la concentración del isótopo pesado es muy alta, ésta se suele proporcionar en % atómico, lo que se relaciona con la razón isotópica de la siguiente forma:

$$R = (\% \text{ atómico} / 100) / [1 - (\% \text{ atómico} / 100)]$$

**Ecuación 4**

2.3.3 Tipos de Fraccionamiento

Los procesos de fraccionamiento isotópico se definen matemáticamente mediante la comparación de dos compuestos en equilibrio químico ( $A \rightleftharpoons B$ ) o de compuestos antes y después de un proceso de transformación física o química ( $A \rightarrow B$ ), por lo que antes de empezar a revisar los diferentes tipos de fraccionamiento, se deben definir algunos términos como el *factor de fraccionamiento isotópico* ( $\alpha$ ), que se define como sigue:

$$\alpha_{A \rightarrow B} = \alpha_{B/A} = \frac{R_B}{R(A)} = \frac{R_B}{R_A}$$

**Ecuación 5**

lo que expresa la razón isotópica en el compuesto o fase B relativa al correspondiente valor de la misma en el compuesto o fase A.

Si se manejan cambios en la composición isotópica, por ejemplo cuando el C se oxida a  $CO_2$ , el fraccionamiento isotópico se refiere al "nuevo" valor de  $^{13}R(CO_2)$  respecto al "antiguo" del  $^{13}R(C)$ ; en otras palabras  $^{13}\alpha = ^{13}R(CO_2) / ^{13}R(C)$

Generalmente los efectos isotópicos son pequeños, es decir  $\alpha \approx 1$ , por lo que se introduce el término  $\epsilon$  (*fraccionamiento*) que es ampliamente usado en lugar del término  $\alpha$ , y se define como la desviación del factor  $\alpha$  de 1, lo que se expresa como sigue:



$$R_{B/A} = \alpha_{B/A} - 1 = \frac{R_B}{R(A)} - 1 \quad (x 10^3)$$

### Ecuación 6

$\epsilon$  expresa el enriquecimiento (si  $\epsilon > 0$ ) o el empobrecimiento ( $\epsilon < 0$ ) del isótopo pesado en B con respecto a A. Los símbolos  $\alpha_{B/A}$  y  $\epsilon_{B/A}$  son equivalentes a  $\alpha_A(B)$  y  $\epsilon_A(B)$ . En los procesos de una dirección ( $A \rightarrow B$ ),  $\epsilon$  es el cambio en la composición isotópica, es decir de la nueva composición con respecto a la antigua.

Dado que el valor de  $\epsilon$  es muy pequeño, generalmente se lo expresa en ‰ (por mil, o equivalente a  $10^{-3}$ ), por ejemplo un valor de  $\epsilon$  de 0.005 ó  $5/10^3$  se expresa como 5‰. Teniendo en cuenta que usar la expresión  $\epsilon/10^3$  en vez de solamente  $\epsilon$ , es matemáticamente incorrecto.

Finalmente, de la definición de  $\epsilon$ , se deriva simplemente que:

$$\epsilon_{B/A} = \frac{R_{B/A} - R_{A/B}}{1 + R_{A/B}} \approx R_{A/B}$$

La última aproximación teniendo en cuenta que en los procesos naturales los valores de  $\epsilon$  son pequeños (Mook, 2006).

#### 2.3.3.1 Fraccionamiento Isotópico Cinético

Es un proceso considerado irreversible relacionado a cambios físicos y químicos (Figura 8), es decir hay un transporte de masa en una sola dirección ( $A \rightarrow B$ ) como los procesos de combustión de la materia orgánica, la evaporación del agua con desprendimiento inmediato de vapor de agua y sin nuevo contacto con ella, la absorción y difusión de gases, la descomposición bacteriana de las plantas o la precipitación rápida de calcita. Estos efectos de fraccionamiento están principalmente relacionados con la energía de enlace de los compuestos originales y difieren según el proceso sea

de naturaleza física o química. Si son de naturaleza física, las moléculas isotópicas más ligeras tienen velocidades más altas y menores energías de enlace; en tanto que en procesos químicos las moléculas ligeras reaccionan más rápido con respecto a las pesadas. Rara vez, se produce el efecto opuesto (Fraccionamiento cinético inverso), lo que ocurre comúnmente en presencia de reacciones que contienen átomos de hidrógeno.

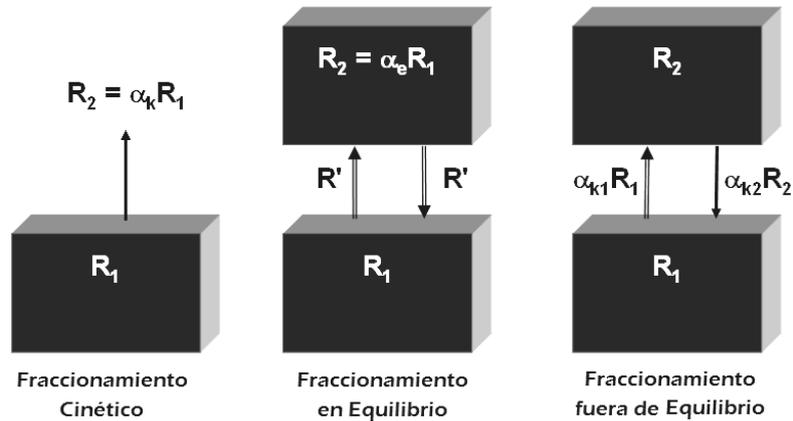


Figura 8. Tipos de fraccionamiento isotópico (Fuente: Mook, 2006)

Generalmente el factor de fraccionamiento isotópico cinético ( $\alpha_k$ ) se define como el cociente entre la relación isotópica nueva y la antigua (la nueva B relativa a la antigua A):

$$\alpha_{k(B/A)} = \frac{R_B}{R_A}$$

**Ecuación 7**

De acuerdo con esta definición  $\alpha_k < 1$  ( $\alpha_k$  negativo) siempre que el proceso provoque un empobrecimiento y  $\alpha_k > 1$  ( $\alpha_k$  positivo) en el caso de que origine un enriquecimiento en isótopos pesados. Los efectos isotópicos cinéticos son generalmente mayores que los de equilibrio. Esto se debe a que en principio un proceso de equilibrio consiste en dos procesos unidireccionales en sentido contrario. Por consiguiente el factor de fraccionamiento en el equilibrio es el cociente de dos factores de fraccionamiento cinéticos.

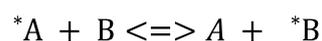


La determinación de los efectos isotópicos cinéticos, enfrenta una dificultad que deriva del hecho de que los procesos naturales generalmente no son puramente cinéticos o irreversibles, además, el fraccionamiento cinético es de difícil determinación en el laboratorio debido a que: i) la irreversibilidad completa no puede ser garantizada, como tampoco se puede cuantificar el grado de irreversibilidad; ii) el compuesto o fase en proceso de desaparición tendrá una composición heterogénea y frecuentemente difícil de medir, ya que el efecto isotópico ocurre en la superficie del compuesto. Por ejemplo, la capa superficial de una masa de agua en evaporación, puede enriquecerse en  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  si la mezcla dentro de la masa de agua no es lo suficientemente rápida como para mantenerse homogénea a lo largo de toda su masa. También se puede mencionar que el agua que contiene la hoja de una planta está más enriquecida de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  que el resto de la planta. En resumen, las predicciones teóricas sobre el grado de fraccionamiento cinético solo pueden ser de carácter cualitativo.

#### 2.3.3.2 Fraccionamiento Isotópico de Equilibrio

Este es esencialmente, el efecto isotópico envuelto en una reacción de equilibrio reversible (termodinámica), donde toda la masa isotópica transformada es igual en ambas direcciones Figura 8. Por ejemplo el equilibrio entre los cambios de estado del agua de líquida a gaseosa en un volumen cerrado.

Se puede describir el efecto isotópico termodinámico o de equilibrio entre moléculas (con un elemento en común) o entre fases que coexisten en equilibrio mediante una reacción de intercambio como la siguiente:



#### Ecuación 8

donde el asterisco denota la presencia del isótopo de menor abundancia (pesado). El factor de fraccionamiento de equilibrio ( $\alpha_e$ ) entre fases o



componentes A y B es la constante de equilibrio para la reacción de intercambio de la Ecuación 9:

$$K = \frac{A}{^*A} \frac{[^*B]}{[B]} = \frac{^*B / B}{^*A / [A]} = \frac{R_B}{R_A} = (B/A)$$

**Ecuación 9**

Si se dispone de suficiente información acerca de las energías de enlace de los átomos o moléculas, se pueden calcular tanto el efecto de fraccionamiento cinético como el de equilibrio. De todas formas, en la práctica, muy frecuentemente estos datos no se conocen con detalle. Por otro lado el fraccionamiento de equilibrio se puede determinar mediante experimentos de laboratorio, y en muchos casos se han obtenido concordancias muy razonables entre los datos obtenidos experimentalmente y los cálculos termodinámicos.

En resumen se puede decir que en los procesos de equilibrio, no se puede preestablecer con certeza cuál fase o compuesto se enriquece o empobrece en el isótopo pesado. De todas formas, la fase densa (líquida en relación al vapor) o el compuesto que contiene la mayor masa molecular ( $\text{CaCO}_3$  contra  $\text{CO}_2$ ), generalmente contiene la abundancia más alta del isótopo pesado (Mook, 2006).

2.3.3.3 Fraccionamiento Isotópico Fuera de Equilibrio

Frecuentemente en la naturaleza, los procesos no son puramente de tipo cinético o de equilibrio, lo que produce procesos de éste tipo Figura 8. Un ejemplo es la evaporación de agua del océano o de cuerpos de agua fresca superficial, en los cuales la evaporación no es un proceso de una sola vía (dado que el agua se condensa), pero tampoco es un proceso de equilibrio.

En otro contexto, con relación a la temperatura dentro de los procesos de fraccionamiento isotópicos, se ha determinado que a altas temperaturas las diferencias en las energías de enlace de las moléculas isotópicas se vuelven



más pequeñas, resultando así mismo en la disminución de los efectos isotópicos hasta llegar al punto de la desaparición de los mismos.

En conclusión, como regla general se denota que el fraccionamiento disminuye al aumentar la temperatura, es decir a temperaturas muy altas, las diferencias isotópicas entre compuestos desaparecen. Tanto los efectos de fraccionamiento cinético como los de equilibrio, disminuirían exponencialmente al aumentar la temperatura (Mook, 2006).

#### 2.3.3.4 Fraccionamiento Isotópico por Difusión

El fraccionamiento isotópico puede ocurrir debido a diferentes movilidades de las moléculas isotópicas. En la naturaleza un ejemplo es la difusión del CO<sub>2</sub> o del H<sub>2</sub>O en el aire.

De acuerdo con la ley de Fick, el flujo neto de gas (F) a través de una unidad de área es:

$$F = -D \frac{dC}{dx}$$

#### Ecuación 10

donde  $dC/dx$  es la gradiente de concentración en la dirección de difusión y  $D$  es la constante de difusión. Esta última es proporcional a la temperatura y a  $m^{-1/2}$ , donde  $m$  es la masa molecular. Si el proceso de difusión implicado demanda el movimiento de un gas  $A$  a través de un gas  $B$ , entonces,  $m$  debe de ser substituida por la masa reducida:

$$= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

#### Ecuación 11

Las ecuaciones anteriores se cumplen tanto para el isótopo más abundante como para el isótopo menos abundante. El fraccionamiento obtenido se expresa entonces como la razón de los coeficientes de difusión de ambas



especies isotópicas. Además, las masas moleculares se pueden sustituir por los pesos moleculares M en el numerador y en el denominador:

$$\alpha = \frac{{}^*D}{D} = \frac{{}^*M_A + M_B}{M_A + M_B} \frac{M_A \times M_B}{{}^*M_A \times M_B}$$

**Ecuación 12**

Así, por ejemplo para la difusión del vapor de agua en el aire, el factor de fraccionamiento resultante para el oxígeno es ( $M_B$  del aire se considerada igual a 29,  $M_A = 18$  y  ${}^*M_A = 20$ ):

$${}^{18}\alpha = \frac{20 + 29}{20 \times 29} \frac{18 + 29}{18 \times 29}^{1/2} = 0.969$$

Mediante la difusión a través del aire, el vapor de agua se verá disminuido en 31 ‰ en  ${}^{18}\text{O}$ , es decir  ${}^{18}\epsilon = -31$  ‰ (Mook, 2006).

**2.3.4 Uso de valores  $\delta$  y estándares isotópicos**

Algunas relaciones isotópicas como las citadas a continuación no se describen como relaciones absolutas:

$${}^2\text{R} = \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} \quad {}^{13}\text{R} = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \quad {}^{18}\text{R} = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}$$

**Ecuación 13**

Y las razones principales son:

- 1) Los tipos de espectrómetros de masa adecuados para medir pequeñas variaciones naturales de abundancias isotópicas con gran sensibilidad, no son adecuados para obtener relaciones absolutas de confianza.



- 2) La necesidad de realizar comparaciones a escala internacional requiere el uso de materiales de referencia estandarizados, con respecto a los cuales se puedan evaluar las muestras.
- 3) El uso de las relaciones isotópicas conllevaría expresar los resultados mediante números que abarquen de 5 a 7 cifras, lo cual resultaría poco práctico y difícil de recordar.
- 4) Las relaciones absolutas son de menos relevancia que los cambios que ocurren en las relaciones durante ciertos procesos como la transición entre fases o moléculas.

Por lo tanto, la abundancia isotópica generalmente es reportada como una desviación de la relación isotópica de la muestra A con respecto a la de la muestra de referencia o estándar r.

$$\delta_{A r} = \frac{R_A}{R_r} - 1 \quad (x 10^3)$$

**Ecuación 14**

Así, para los isotopos mencionados, los respectivos valores de  $\delta$  se expresan como:

$${}^2\delta = \frac{({}^2\text{H} \quad {}^1\text{H})_A}{({}^2\text{H} \quad {}^1\text{H})_r} - 1 \quad {}^{13}\delta = \frac{({}^{13}\text{H} \quad {}^{12}\text{H})_A}{({}^{13}\text{H} \quad {}^{12}\text{H})_r} - 1 \quad {}^{18}\delta = \frac{({}^{18}\text{H} \quad {}^{16}\text{H})_A}{({}^{18}\text{H} \quad {}^{16}\text{H})_r} - 1$$

donde los símbolos más frecuentemente usados son  ${}^2\delta\text{H}$  o  ${}^2\delta\text{D}$ ,  ${}^{13}\delta\text{C}$  y  ${}^{18}\delta\text{O}$ , respectivamente. Comúnmente se escribe el número másico que representa al isótopo menos abundante (pesado) mediante un superíndice delante de  $\delta$ , como con los símbolos R.

Debido a que los valores de  $\delta$  son muy pequeños, al igual que los valores de  $\epsilon$ , generalmente se los expresa en términos de unidades por mil (‰), teniendo en cuenta las mismas precauciones que cuando se usan los valores de  $\epsilon$  (Sección 2.3.3).



En estas muestras, al igual que en los elementos de referencia, los valores negativos de  $\delta$  indican menores abundancias del isótopo pesado y los valores positivos de  $\delta$  indican abundancias mayores.

Comparando el valor de  $\delta$  (Ecuación 14) con el de  $\epsilon$  (Ecuación 6), la única diferencia es que mientras  $\epsilon$  se define como la relación isotópica de un compuesto  $B$  con respecto a la de otro  $A$ ,  $\delta$  se define como la relación isotópica de un compuesto  $A$  con respecto a un estándar o material de referencia  $r$ . Los valores de  $\delta$  proporcionados por los laboratorios isotópicos se pueden transformar fácilmente en valores de  $R$  (reescribiendo la Ecuación 14):

$$R = R_r(1 + \delta)$$

**Ecuación 15**

Donde los valores de  $R_r$  son las relaciones isotópicas de las sustancias de referencia internacional que se definirán más adelante tanto para el hidrógeno como para el oxígeno. Con respecto a la relación entre la *relación* y la *concentración isotópica*, la concentración isotópica,  $C$ , se puede ahora transformar en  $\delta$  insertando la Ecuación 4:

$$\delta = \frac{R}{R_r} - 1 = \frac{1}{R_r} \frac{C}{1 - C} - 1$$

**Ecuación 16**

Como ejemplo: el carbono natural contiene cerca de 1% de átomos de  $^{13}\text{C}$ ; por lo tanto, el carbono que contenga una absurda elevada concentración de 99% de átomos de  $^{13}\text{C}$ , poseerá un valor de  $\delta$  (en referencia de PDB- $\text{CO}_2$ :  $R_r = 0,0112372$ ) de  $8809 \times 10^3 \text{‰}$ .



### 2.3.5 Concentración del trazador y monto del trazador

Como se ha mencionado previamente, los isótopos naturales pueden ser usados como trazadores para seguir los elementos del ciclo del agua en su curso natural. Un ejemplo, son las abundancias de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en precipitación, que se pueden aplicar para desenredar los componentes presentes en la escorrentía hidrográfica. Esta aplicación también permite calcular la cantidad de trazador de las diferentes componentes de la cuenca local o regional.

Como ejemplo se tomará la concentración de  $^{18}\text{O}$  en el agua:

$$H_2^{18}\text{O} = \frac{\text{cantidad de } H_2^{18}\text{O}}{\text{cantidad total de agua}} = \frac{H_2^{18}\text{O}}{H_2^{16}\text{O} + H_2^{18}\text{O}} = \frac{{}^{18}\text{R}(H_2\text{O})}{1 + {}^{18}\text{R}(H_2\text{O})} \\ \approx {}^{18}\text{R}(H_2\text{O})$$

**Ecuación 17**

Y en términos de notación  $\delta$ :

$$H_2^{18}\text{O} = {}^{18}\text{R}_r({}^{18}\text{R}(H_2\text{O})/{}^{18}\text{R}_r) = {}^{18}\text{R}_r(1 + \delta^{18}\text{O})$$

**Ecuación 18**

Aunque, de todas formas el isótopo menos abundante como tal, no sirve directamente como trazador. Esto se entiende si consideramos el caso del análisis de la escorrentía hidrográfica. Si durante una tormenta, la lluvia cayera con un valor de  $\delta^{18}\text{O}$  igual a la del flujo base (agua del suelo), no se presentaría cambio isotópico en la escorrentía, y así tampoco se podría reconocer la precipitación de la escorrentía. Es decir, no habría trazador identificable. La precipitación solo podría ser trazada, si ésta se puede distinguir isotópicamente del flujo base. Por lo tanto, la concentración del trazador tiene que ser definida como la desviación de la concentración del isótopo en menor cantidad con relación a la del nivel base, en este caso el valor de  $\delta^{18}\text{O}$  del flujo base (promedio de agua del suelo).



La concentración del trazador se define entonces como:

$$H_2^{18}O - H_2^{18}O_{base} = {}^{18}R_r ({}^{18} - {}^{18}_{base})$$

**Ecuación 19**

Aquí, se ha incluido el  ${}^{18}R_r$  como el valor de  ${}^{18}R$  de la referencia internacional.

Si se requiere realizar una comparación del monto de agua y del monto de precipitación, se requiere introducir el concepto de *cantidad del trazador*, que se define como:

$${}^{18}R_r ({}^{18} - {}^{18}_{base}) W = {}^{18}R_r \Delta^{18} W$$

donde W denota la cantidad de agua. Una comparación específica de la cantidad de escorrentía (Q) y de la cantidad de precipitación (P), se reduce a calcular la relación:

$$\frac{i(\Delta^{18}_Q Q)}{j(\Delta^{18}_P P)}$$

Para un cierto número de periodos de tiempo *i* y *j*, (donde *i* puede ser igual a *j*, dependiendo la consulta).

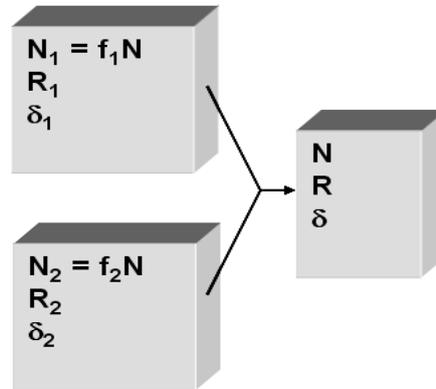
**2.3.6 Procesos de fraccionamiento isotópico**

Previamente han sido definidas las abundancias y razones isotópicas de varios compuestos; así como el fraccionamiento isotópico durante algunos procesos físicos y químicos individuales. En esta sección, se revisará el cálculo de los cambios isotópicos de algunos procesos naturales más complejos.

**2.3.6.1 Mezcla de reservorios del mismo componente**

Si se mezclan dos o más cantidades de un determinado compuesto con diferentes valores de  $\delta$  (por ejemplo, el CO<sub>2</sub> del aire de dos orígenes diferentes,

como el marino y el de la biosfera), el valor  $\delta$  de la mezcla se calcula a partir de una ecuación de balance de masas (Figura 9).



**Figura 9. Mezcla de dos cantidades de un mismo compuesto con diferentes composiciones isotópicas (Fuente: Mook, 2006)**

$N_1$  moléculas de un determinado compuesto con una razón isotópica  $R_1$ , contienen  $N_1/(1+R_1)$  moléculas del isótopo más abundante, y  $R_1N_1/(1+R_1)$  moléculas de la especie isotópica menos abundante. Si esta cantidad se mezcla con otra cantidad  $N_2$  (con composición isotópica  $R_2$ ), la relación isotópica de la mezcla se obtiene mediante un simple balance de masas:

$$\frac{RN}{1+R} = \frac{R_1N_1}{1+R_1} + \frac{R_2N_2}{1+R_2} \quad \text{o} \quad RN \approx R_1N_1 + R_2N_2$$

**Ecuación 20**

donde  $N = N_1 + N_2$ . Esta aproximación es válida para  $R \approx R_1 \approx R_2$

Para abundancias isotópicas naturales dentro de un rango de  $\delta$  de 100‰, los valores de  $R$  se pueden aproximar (a menos de  $\pm 0.03\text{‰}$ ) mediante la ecuación  $R_r(1 + \delta)$  resultando:

$$1 + \delta N = 1 + \delta_1 N_1 + (1 + \delta_2)N_2$$

y con  $N = N_1 + N_2$

$$N\delta = \delta_1 N_1 + \delta_2 N_2$$

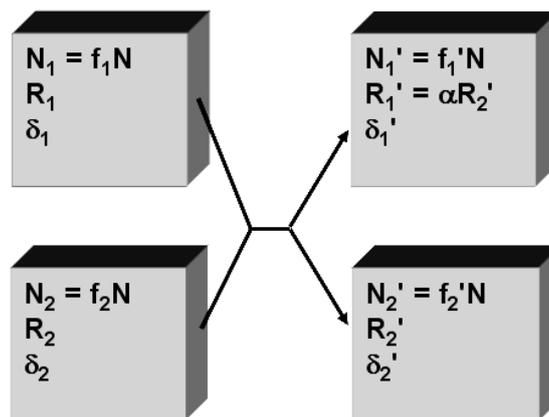
**Ecuación 21**

Si se denotan las contribuciones de fraccionamiento de la mezcla por  $f_1 (=N_1/N)$  y  $f_2 (=N_2/N)$ , donde  $f_1 + f_2 = 1$ , el valor  $\delta$  de la mezcla es:

$$\delta = f_1 \delta_1 + f_2 \delta_2$$

2.3.6.2 Mezcla de reservorios con diferentes componentes

Si el proceso de mezcla incluye componentes químicamente diferentes, aunque reactivos, de cantidades  $N_1$  y  $N_2$ , con diferentes composiciones isotópicas  $R_1$  y  $R_2$ , el resultado final se caracteriza por el fraccionamiento entre los componentes. Durante la reacción se producirá frecuentemente un desplazamiento químico entre los dos componentes. Las cantidades se transforman en  $N_1'$  y  $N_2'$ , con composiciones isotópicas  $R_1'$  y  $R_2'$ , donde los últimos valores difieren de los valores originales en un factor de fraccionamiento  $\alpha$ . Un ejemplo es la mezcla de agua dulce y agua salada con diferente pH.



**Figura 10. Mezcla y reacción de dos componentes diferentes o dos fases del mismo componente con diferentes composiciones isotópicas, sometidos a un intercambio isotópico y que finalmente darán lugar a un factor de fraccionamiento  $\alpha$  (Fuente: Mook, 2006).**



El balance de masas para el isótopo menos abundante se muestra en la Figura 10 y se puede escribir:

$$\frac{R_1 N_1}{1 + R_1} + \frac{R_2 N_2}{1 + R_2} = \frac{R_1 N_1}{1 + R_1} + \frac{R_2 N_2}{1 + R_2}$$

o bien

$$R_1 N_1 + R_2 N_2 = \alpha (R_1 N_1 + R_2 N_2)$$

donde  $N_1' + N_2' = N_1 + N_2$ , y se aplica la misma aproximación que en la Ecuación 20, en el rango de valores de  $\delta$  de todas las muestras naturales. Lo que resulta en:

$$R_2 = \frac{R_1 N_1 + R_2 N_2}{\alpha N_1 + N_2} \quad y \quad R_1 = \alpha R_2$$

o bien

$$\delta_2 = \frac{f_1 \delta_1 + f_2 \delta_2 - f_1 \varepsilon}{1 + f_1 \varepsilon} \quad y \quad \delta_1 \approx \delta_2 + \varepsilon$$

con  $f_1 = N_1 / (N_1 + N_2)$ , etc.

Estas ecuaciones se utilizan para determinar indirectamente el  $^{18}\delta$  de una muestra de agua, por ejemplo midiendo el  $^{18}\delta$  del  $CO_2$  en equilibrio con el agua, en lugar de medir el agua por sí misma.



2.4 Abundancia natural de isótopos estables de O y H

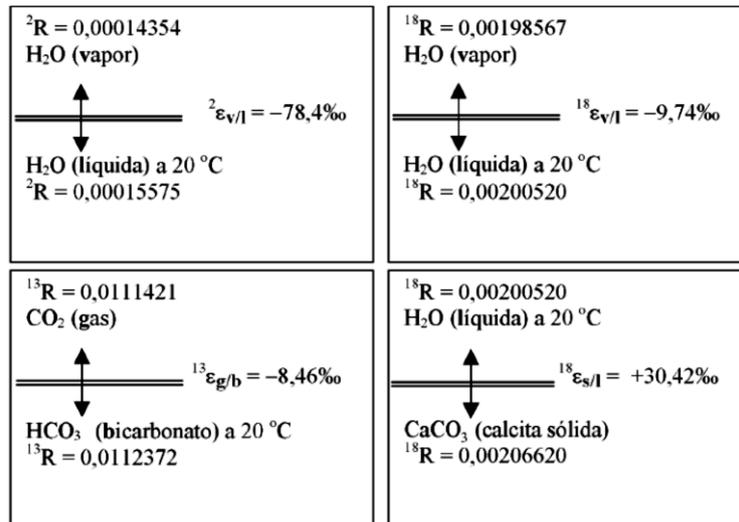


Figura 11. Ejemplos de las razones isotópicas de componentes en equilibrio isotópico y los respectivos fraccionamientos. (Fuente: Mook, 2002)

Este capítulo trata la concentración de los isótopos estables del oxígeno y del hidrógeno, sobretodo de los compuestos más relevantes dentro del ciclo hidrológico. Para cada isótopo, se revisarán los efectos del fraccionamiento natural, las definiciones internacionalmente aceptadas, los estándares y materiales de referencia y la variación de las abundancias naturales. En la Figura 11 se presentan valores de las abundancias isotópicas naturales, en las cuales se observan razones y fraccionamientos isotópicos en sistemas en equilibrio.

2.4.1 Isótopos estables del Oxígeno

2.4.1.1 Abundancia natural

El elemento químico oxígeno tiene tres isótopos estables,  $^{16}O$ ,  $^{17}O$  y  $^{18}O$ , con abundancias naturales de 99.76, 0.035 y 0.2% (Mook, 2002). Las concentraciones del  $^{17}O$  proveen poca información del ciclo hidrológico, en relación a lo que se puede obtener de las variaciones del isótopo más abundante  $^{18}O$ , que adicionalmente son susceptibles de medir con mayor precisión. Por lo que el análisis se centrará en la relación  $^{18}O/^{16}O$  ( $\approx 0.0020$ ).

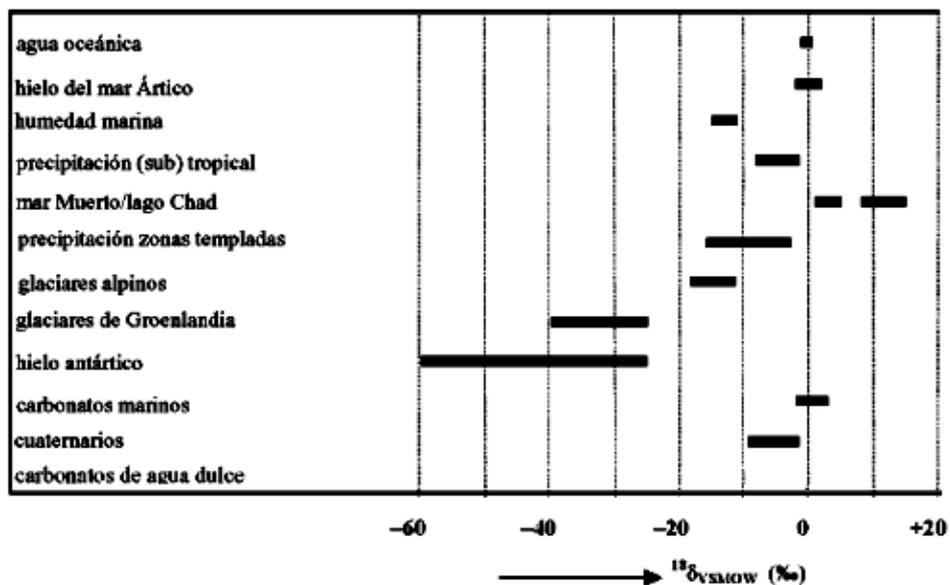


En la Tabla 2, se muestran algunos datos analíticos y técnicos en relación a los isótopos estables del oxígeno.

|                               | <sup>16</sup> O | <sup>17</sup> O                    | <sup>18</sup> O                    |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Estabilidad</b>            | estable         | Estable                            | estable                            |
| <b>Abundancia Natural</b>     | 0.9976          | 0.0038                             | 0.00205                            |
| <b>Representación</b>         |                 | <sup>17</sup> δ o <sup>17</sup> δO | <sup>18</sup> δ o <sup>18</sup> δO |
| <b>Unidades</b>               |                 | ‰                                  | ‰                                  |
| <b>Instrumento</b>            |                 | EM                                 | EM                                 |
| <b>Modo Analítico</b>         |                 | O <sub>2</sub>                     | CO <sub>2</sub> o O <sub>2</sub>   |
| <b>Estándar internacional</b> |                 |                                    | VSMOW para el agua                 |

**Tabla 2. Isótopos estables del oxígeno: datos experimentales de la abundancia natural, propiedades, técnicas analíticas y estándares. (EM= espectrómetro de masas) (Fuente: Mook, 2002)**

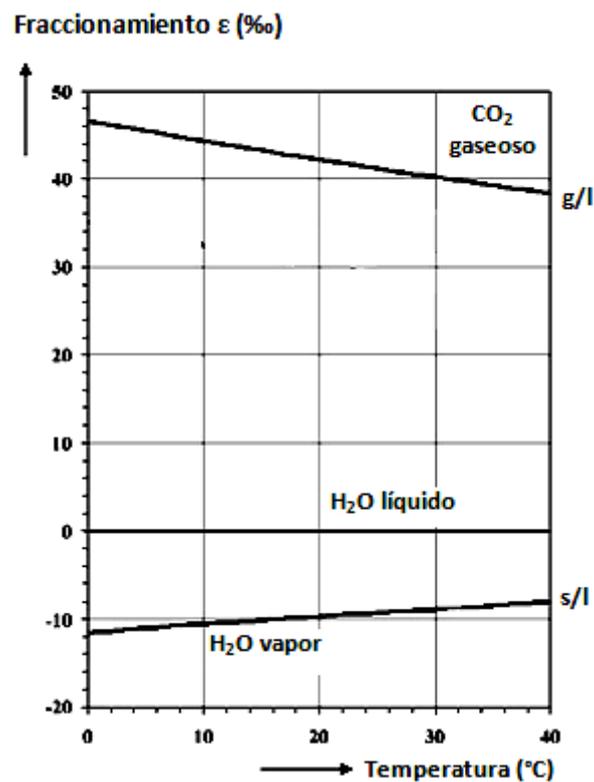
Los valores de <sup>18</sup>δ muestran variaciones naturales dentro de un rango de casi 100‰ (Figura 12). Frecuentemente, el δ<sup>18</sup>O se encuentra enriquecido en ambientes lacustres (salinos), los cuales están sujetos a un fuerte grado de evaporación, mientras que en precipitaciones en elevadas altitudes y climas fríos, especialmente en la Antártida, el contenido de δ<sup>18</sup>O es inferior. Normalmente, en el ciclo hidrológico en zonas de clima templado existe una variabilidad de <sup>18</sup>δ que no excede el 30‰.



**Figura 12. Visión general de las variaciones de <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O en componentes naturales. Se muestran los rangos más significativos para la mayoría de los materiales (Fuente: Mook, 2002)**

### 2.4.1.2 Fraccionamiento isotópico del oxígeno

Los efectos isotópicos que se tratan en ésta sección son los que forman el sistema H<sub>2</sub>O (vapor) - H<sub>2</sub>O (líquido). Los valores del fraccionamiento en equilibrio han sido determinados experimentalmente en el laboratorio. La Figura 11 muestra algunas relaciones isotópicas reales. La Figura 13 y la Tabla 3 presentan un resumen de los efectos isotópicos dependientes de la temperatura.



**Figura 13. Fraccionamientos en equilibrio en función de la temperatura para isótopos de oxígeno en el vapor de agua (v) y el CO<sub>2</sub> gaseoso (g) con respecto al agua líquida (l). (Fuente: Mook, 2002)**

Durante la evaporación del agua oceánica se observan efectos cinéticos, dado que el vapor oceánico es isotópicamente más ligero que el que se obtendría por fraccionamiento de equilibrio únicamente. El efecto isotópico natural para el oxígeno ( $\approx -12\text{‰}$ ) es inferior al que resultaría del fraccionamiento por difusión; medidas de laboratorio han proporcionado valores de  $^{18}\epsilon_d = -27,2 \pm 0,5\text{‰}$ . Estos valores experimentales son inferiores a los que se obtienen a partir de la



Ecuación 15 (-31,3‰); lo que podría explicarse por las moléculas de agua que forman agrupamientos de mayor masa en la fase de vapor. Además, la evaporación del agua oceánica incluye rocío marino (espuma del mar) de la cual las gotas de agua se evaporan completamente sin que se produzca fraccionamiento, reduciéndose así el efecto isotópico natural.

**Tabla 3. Fraccionamiento isotópico del oxígeno en el sistema de equilibrio del agua líquida (l) y vapor de agua (v); el  $^{18}\epsilon_{v/l}$  representa el fraccionamiento del componente y relativo al componente x, y es aproximadamente igual a  $\delta y - \delta x$ . Mediante interpolación lineal se pueden calcular los valores para temperaturas intermedias (Figura 13).  $T = t (^{\circ}\text{C}) + 273,15$  K. Dónde: l = H2O líquida, v = H2O vapor (Fuente: Mook, 2002)**

| t<br>°C | $^{18}\epsilon_{v/l}$<br>(‰) |
|---------|------------------------------|
| 0       | -11.55                       |
| 5       | -11.07                       |
| 10      | -10.60                       |
| 15      | -10.15                       |
| 20      | -9.71                        |
| 25      | -9.29                        |
| 30      | -8.89                        |
| 35      | -8.49                        |
| 40      | -8.11                        |

$$\ln^{18}a_{v/l} = -1137/T^2 + 0.4156/T + 0.0020667$$

**Ecuación 25**

$$^{18}\epsilon_{v/l} = -7356/T + 15.38$$

**Ecuación 26**

### 2.4.1.3 Variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ y sus estándares

Inicialmente se comparó el  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  de una muestra de agua arbitraria (indirectamente, por medio de una muestra de referencia local de laboratorio)



con media del agua oceánica, la cual en realidad nunca existió. Epstein y Mayeda (1953) hicieron promedios de las medidas de muestras de agua de los océanos y las refirieron a muestras de referencia que verdaderamente existían, NBS1, proporcionadas por la oficina Nacional de Estándares de los Estados Unidos (US National Bureau of Standards, NBS). De esta manera, Craig (1961) definió indirectamente el estándar isotópico del agua, SMOW (Standard Mean Ocean Water), como:

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

El Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA (International Atomic Energy Agency, IAEA), Sección de Hidrología Isotópica, en Viena, Austria, y la Oficina Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (US National Institute of Standards and Technology, NIST) han proporcionado para su distribución grandes volúmenes de agua oceánica con una media estándar bien definida para que se utilicen como materiales de referencia, tanto del  $\delta^{18}\text{O}$  como del  $\delta^2\text{H}$ .

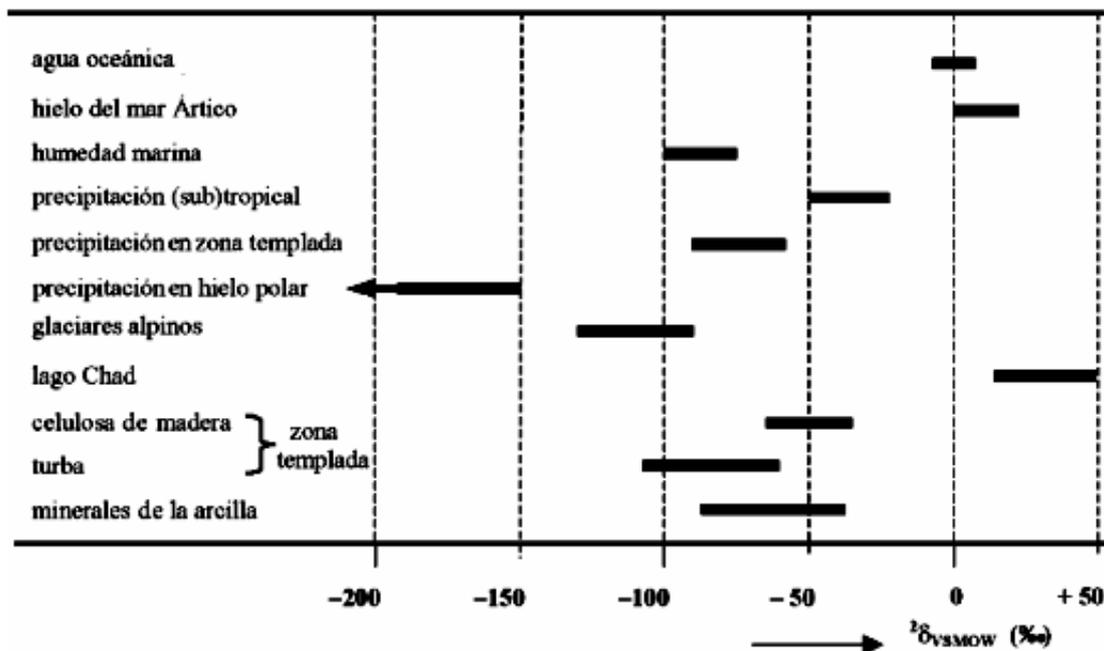
En la actualidad existe disponible un material de referencia que se utiliza como estándar para presentar los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  para las muestras de agua (VSMOW), el cual se definirá a continuación. Esto dado que las medidas isotópicas del agua no se realizan en el mismo material original, sino que se obtienen de las reacciones del  $\text{CO}_2$  gaseoso que derivan de la muestra o han reaccionado con la misma.

Así, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de agua se miden en función del VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), que reemplaza al SMOW, fijando el punto cero de la escala de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ . Por lo que el análisis de laboratorio de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  en agua se realiza equilibrando una muestra de agua con  $\text{CO}_2$  de composición isotópica conocida a  $25^\circ\text{C}$ , seguido de un análisis de espectrometría de masas del  $\text{CO}_2$  equilibrado. Generalmente este equilibrio se efectúa en un gran número de muestras de agua, las cuales constan de las muestras desconocidas y del estándar o de una o más muestras de referencia.

### 2.4.2 Isótopos estables de Hidrógeno

#### 2.4.2.1 Abundancia natural

El hidrógeno tiene dos isótopos estables, el  $^1\text{H}$  y el  $^2\text{H}$  (D o Deuterio), con abundancias de 99.985% y 0.015%, respectivamente y una relación isotópica  $^2\text{H}/^1\text{H} \approx 0.00015$ , ésta relación con una variación natural de 250‰, más alta que la de la variación del  $\delta^{18}\text{O}$ , debido a la diferencia de masa entre los isótopos relativamente más grande, como se puede observar en la Figura 14.



**Figura 14. Visión general de las variaciones del  $^2\text{H}/^1\text{H}$  en componentes naturales. Los rangos son representativos para la mayoría de los materiales que se muestran. (Fuente: Mook, 2002)**

Como para el  $^{18}\text{O}$ , altas concentraciones de  $^2\text{H}$  se observan en áreas altamente sometidas al proceso de evaporación, mientras se encuentran bajos contenidos de  $^2\text{H}$  en zonas de hielo polar. Además existen variaciones de alrededor del 250‰ en los componentes del ciclo hidrológico.



2.4.2.2 Fraccionamiento isotópico del hidrógeno

El fraccionamiento más importante de este elemento es el que se produce entre las fases del agua líquida y de vapor. Bajo condiciones de equilibrio el vapor de agua es isotópicamente más ligero (contiene menos <sup>2</sup>H) que el agua en estado líquido según las cantidades mostradas en la Tabla 4. La Figura 11 presenta algunas relaciones isotópicas en sistemas en equilibrio y sus respectivos valores de ε. En la Tabla 5 se muestran algunos datos sobre la abundancia y aspectos analíticos de la relación <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H.

| t<br>°C | <sup>2</sup> ε <sub>v/l</sub><br>(‰) | <sup>18</sup> ε <sub>v/l</sub><br>(‰) | <sup>2</sup> ε <sub>v/l</sub> / <sup>18</sup> ε <sub>v/l</sub><br>(‰) |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|
| 0       | -101.0                               | -11.55                                | 8.7   |
| 5       | -94.8                                | -11.07                                | 8.5   |
| 10      | -89.0                                | -10.60                                | 8.4   |
| 15      | -83.5                                | -10.15                                | 8.2   |
| 20      | -78.4                                | -9.71                                 | 8.1   |
| 25      | -73.5                                | -9.29                                 | 7.9   |
| 30      | -68.9                                | -8.89                                 | 7.7   |
| 35      | -64.6                                | -8.49                                 | 7.6   |
| 40      | -60.6                                | -8.11                                 | 7.4   |

**Tabla 4. Fraccionamiento isotópico del hidrógeno en el sistema de equilibrio del agua líquida (l) y vapor de agua (v); ε<sub>y/x</sub> representa el fraccionamiento del compuesto y relativo al compuesto x, que es aproximadamente igual que 2δ<sub>(y)</sub> - 2δ<sub>(x)</sub>. Los valores para temperaturas intermedias se pueden obtener por interpolación lineal; T(°K) = t(°C) + 273.15 (Fuente: Mook, 2002)**

$$\ln ^2a = -24844/T^2 + 76.248/T + 0.052612$$

**Ecuación 27**

$$^{18}\epsilon_{v/l} = -85626/T + 213.4$$

**Ecuación 28**



|  | <sup>1</sup> H | <sup>2</sup> H                                     |
|--|----------------|--|
| <b>Estabilidad</b>                                 | estable        | estable  |
| <b>Abundancia Natural</b>                          | 0.99985        | 0.00015  |
| <b>Rango de abundancia en el ciclo hidrológico</b> |                | 250‰   |
| <b>Representación</b>                              |                | <sup>2</sup> δ o <sup>2</sup> δH o <sup>2</sup> δD |
| <b>Unidades</b>                                    |                | ‰  |
| <b>Instrumento</b>                                 |                | EM   |
| <b>Modo Analítico</b>                              |                | H <sub>2</sub>                                     |
| <b>Estándar internacional</b>                      |                | VSMOW para el agua                                 |
| <b>Valor absoluto</b>                              |                | <sup>2</sup> H/ <sup>1</sup> δH = 0.00015575       |

**Tabla 5. Isótopos estables del hidrógeno: datos empíricos de la abundancia natural, propiedades técnicas, analíticas y estándares. (EM = Espectrómetro de masas) (Fuente: Mook, 2002)**

#### 2.4.2.3 Variaciones del <sup>2</sup>H y sus estándares

Como ya se menciona previamente, el VSMOW (Vienna Standard Mean Water) es el estándar para la relación <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H como lo es para la relación <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, y no se ha determinado una diferencia significativa entre el estándar original SMOW y el VSMOV.

La determinación del <sup>2</sup>H en muestras que contienen hidrógeno, se determina convirtiéndolas completamente a hidrógeno gaseoso, por lo tanto, los problemas fundamentales de fraccionamiento isotópico que existen durante la preparación de las muestras para el δ<sup>18</sup>O, no ocurren (no se necesita equilibrar con otro compuesto).

#### 2.4.3 Relación entre las variaciones de δ<sup>2</sup>H y δ<sup>18</sup>O en agua

Como se puede observar en los mapas de la Figura 16, es obvio que los contenidos de δ<sup>2</sup>H y δ<sup>18</sup>O en la precipitación se encuentran muy estrechamente relacionados. Esta relación estrecha entre el δ<sup>2</sup>H y el δ<sup>18</sup>O se presenta



también a escalas regionales y globales. Las mediciones de los contenidos de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  (Craig, 1961) de agua dulce alrededor del mundo, demostraron que la mejor línea de tendencia de los datos recolectados es:

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

**Ecuación 29**

Esta relación mostrada en la Figura 15, se conoce como la *Línea Meteórica Mundial de Agua* (GMWL, Global Meteoric Water Line), y está caracterizada por una pendiente de 8 y una cierta intersección (10) con el eje  $\delta^2\text{H}$  (el valor de  $\delta^2\text{H}$  cuando  $\delta^{18}\text{O}=0$ ). La relación de estos factores para temperaturas en el rango de 0 a 40°C se presenta en la Tabla 4.

La relación global  $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$  se encuentra bien entendida, y ha sido demostrado que la intercepción de la GMWL se encuentra principalmente controlada por el proceso de evaporación en áreas de fuentes primarias de humedad atmosférica (océanos subtropicales); mientras que, la pendiente se encuentra determinada en primera instancia por la relación del enriquecimiento en equilibrio isotópico de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , respectivamente (Dansgaard 1964; Merlivat y Jouzel 1979; Darling et al., 2005).

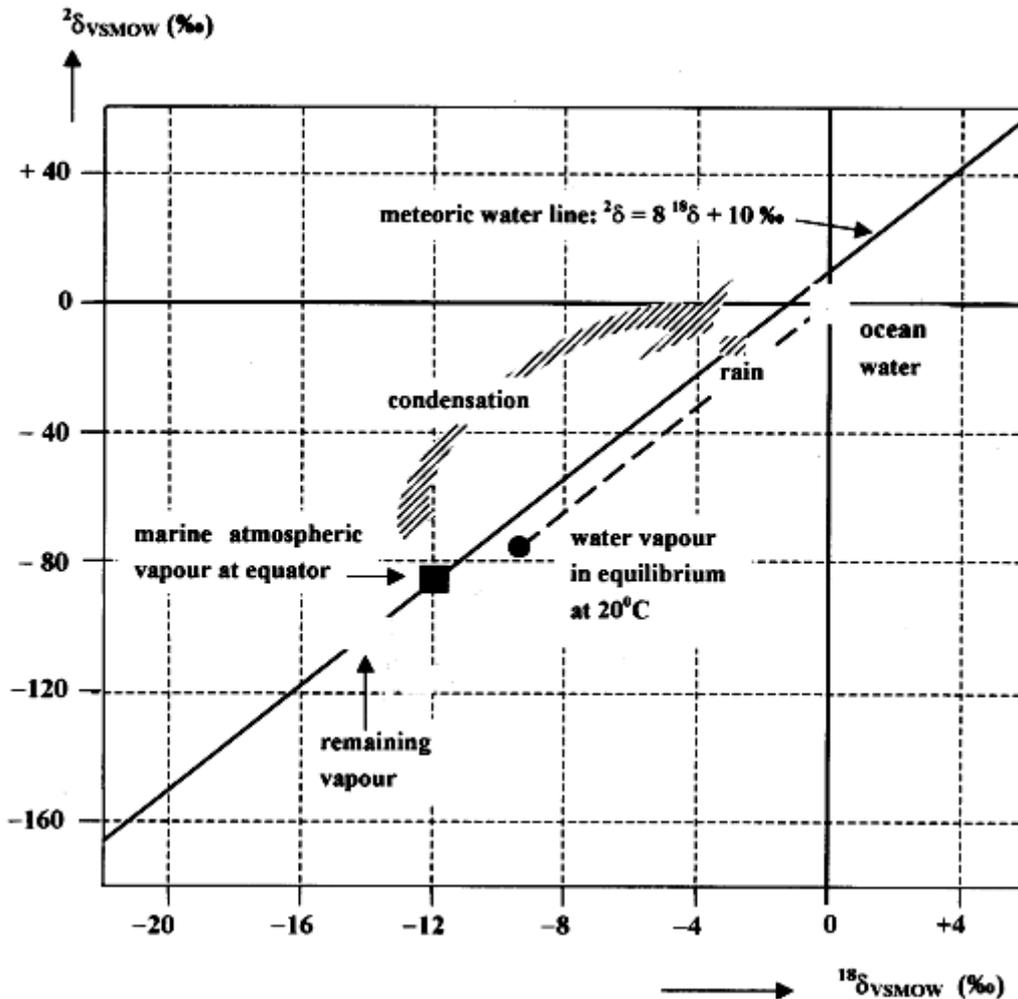


Figura 15. Relación entre las variaciones naturales de  $^{18}\delta$  y  $^2\delta$  del agua oceánica, el vapor atmosférico y la precipitación. El círculo negro representa el valor hipotético del vapor de agua en equilibrio isotópico con el agua del mar, el cuadrado negro la composición isotópica observada en el vapor oceánico ecuatorial, originado mediante el fraccionamiento fuera del equilibrio (más realista). El vapor marino se condensa gradualmente para dar lugar a la precipitación (flecha rayada) mediante un fraccionamiento positivo, haciendo que el vapor se vaya empobreciendo progresivamente en  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  (flecha gris). (Fuente: Mook, 2002)

Desviaciones significativas han sido observadas de la relación global (Rozanski et al. 1993), y se basan en las variaciones estacionales en algunas regiones, principalmente generadas por el aumento parcial de la evaporación de las gotas de lluvia debajo de la base de la nube durante meses de verano, y/o variaciones estacionales en las fuentes de vapor de agua. Estos efectos son



los responsables de generar *Líneas Meteóricas Locales de Agua* (LMWLs, Local Meteoric Water Lines) con pendientes menores a 8 que se generan usando datos isotópicos mensuales. Las LMWLs pueden también alterarse substancialmente de la GMWL en casos donde el régimen de circulación atmosférica de un área dada varía estacionalmente, agregando humedad a la precipitación local de dos o más fuentes que pueden diferir tanto en los valores de  $\delta^2\text{H}$  como en los de  $\delta^{18}\text{O}$ . La relación general de la línea meteórica del agua (MWL) es:

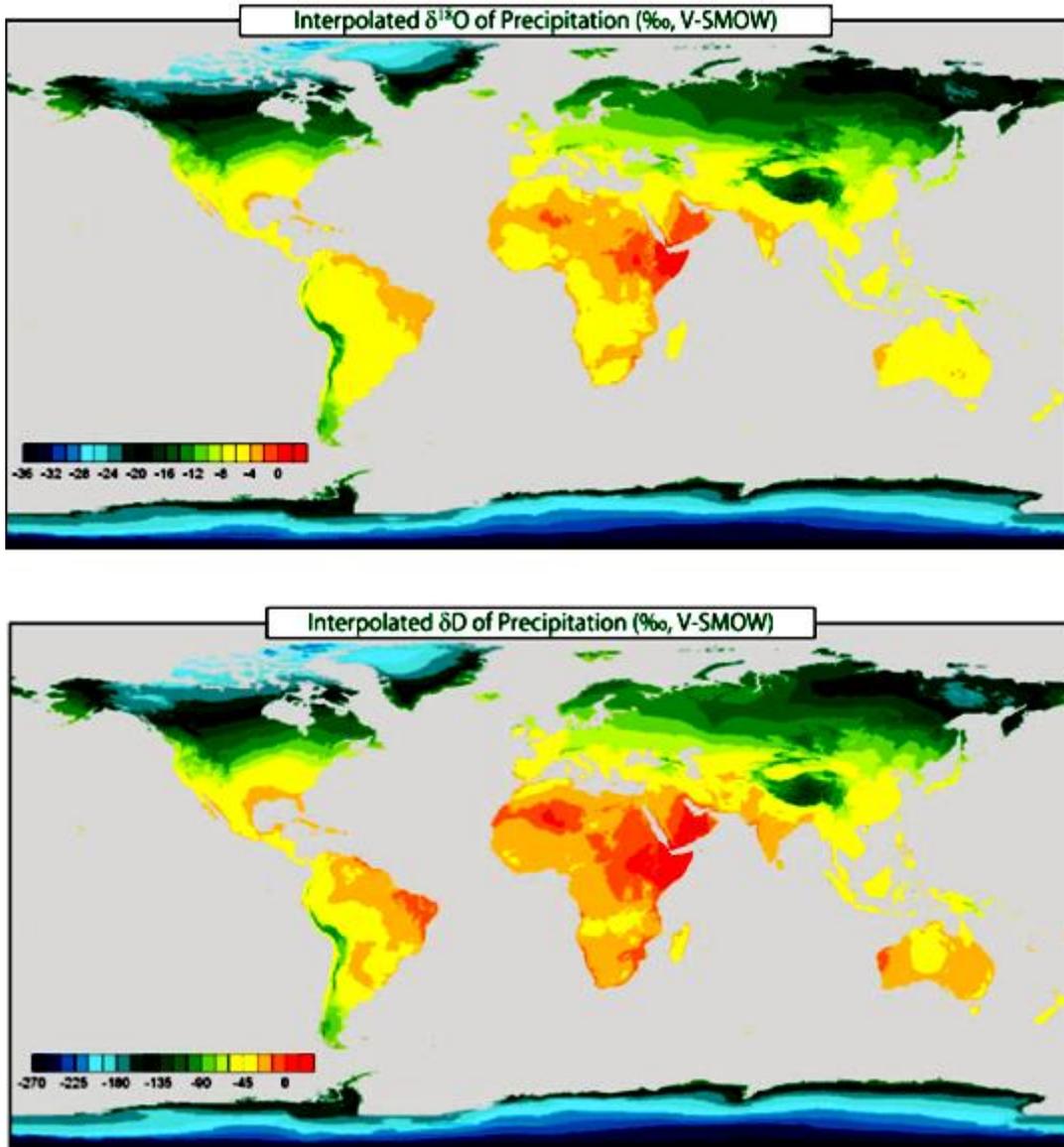
$$\delta^2 = s \delta^{18} + d$$

**Ecuación 30**

donde, la pendiente  $s = 8$ , se explica como la relación entre los fraccionamientos de equilibrio de hidrógeno y oxígeno para el proceso de condensación de la lluvia (Tabla 4);  $d$  se refiere al exceso de deuterio, la intercepción con el eje  $\delta^2\text{H}$ . Pendientes de las LMWLs con valores de  $s$  mayores a 8 se encuentran en zonas donde las masas de aire responsables de valores  $\delta$  relativamente enriquecidos en la lluvia se caracterizan por altos valores de  $d$ ; y las lluvias isotópicamente empobrecidas se encuentran debajo de la GMWL (IAEA 1992; Darling et al., 2005).

## 2.5 Isótopos en precipitación

En este capítulo se tratará la distribución de isótopos naturales estables del oxígeno e hidrógeno ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ) en la precipitación, que se utilizan para el seguimiento del agua en sus diferentes etapas de migración sobre y dentro del suelo.



**Figura 16. Mapas globales de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de la precipitación en los continentes, construidos utilizando la base de datos de la Red Global de Isótopos en Precipitación (GNIP, Global Network of Isotopes in Precipitation), así como otros datos disponibles y graficada usando técnicas de interpolación multivariadas. (Fuente: Darling et al., 2005)**

### 2.5.1 Fraccionamiento natural de isótopos en precipitación

La composición isotópica de las gotas de lluvia en las nubes está inicialmente determinada por un proceso de fraccionamiento de equilibrio. Por lo tanto, hay dos factores principales que controlan la composición isotópica estable de la



precipitación en un lugar determinado: la composición isotópica del vapor de condensación inicial y la temperatura. La composición del vapor de condensación es el resultado de la historia meteórica de la masa de aire original siendo las más importantes las pérdidas por precipitación y las adiciones por evapotranspiración. La temperatura y el estado físico de condensación (líquido contra sólido) determinan el fraccionamiento durante la generación de este proceso.

### 2.5.2 Efectos de los isótopos estables observados en la precipitación

Como ya se mencionó, dos efectos principales controlan la composición isotópica de la precipitación en un determinado lugar: la temperatura (que controla el factor de fraccionamiento,  $\alpha$ ), y la proporción del vapor de agua original que todavía permanece en la masa de aire que se precipita. Variaciones geográficas y temporales se observan en la composición isotópica estable del agua meteórica y son resultado de estos dos factores.

El patrón de distribución global del contenido de isótopos estables en precipitación fue revisado (Dansgaard, 1964) durante los primeros años de operación de la red IAEA/WMO. En ésta evaluación, la distribución espacial del contenido de isótopos pesados fue relacionada con parámetros ambientales tales como: altitud, latitud, cantidad de precipitación, temperatura del aire y grado de continentalidad. Todos estos factores reflejan el grado de desprendimiento isotópico de la masa de aire, y en cierto grado, la historia del vapor de agua desde la fuente hasta el sitio de precipitación (Yurtsever y Araguas, 1993)

#### 2.5.2.1 Efecto continental

El efecto de continentalidad representa la remoción progresiva de humedad de la masa de aire original que se mueve desde los océanos hacia las zonas continentales. La extracción preferencial de los isótopos pesados producida durante las primeras etapas de precipitación conlleva a una reducción

progresiva en la precipitación que se mueve "tierra adentro" o a lo largo de regiones montañosas, en contraste a la de las zonas costeras (Figura 17). Es decir, este efecto es el resultado de la condensación del vapor inicial disminuido a causa de la pérdida continua del isótopo más pesado por la generación de precipitación.



**Figura 17. Composición isotópica del hidrógeno estable en agua meteórica en el oeste de los Estados Unidos. El efecto continental, observado "tierra adentro" es causado por la pérdida de isótopos más pesados que dejan el vapor, y la subsecuente precipitación isotópicamente más liviana. (Fuente: Kendall y McDonnell, 1998)**

#### 2.5.2.2 Efecto altitudinal

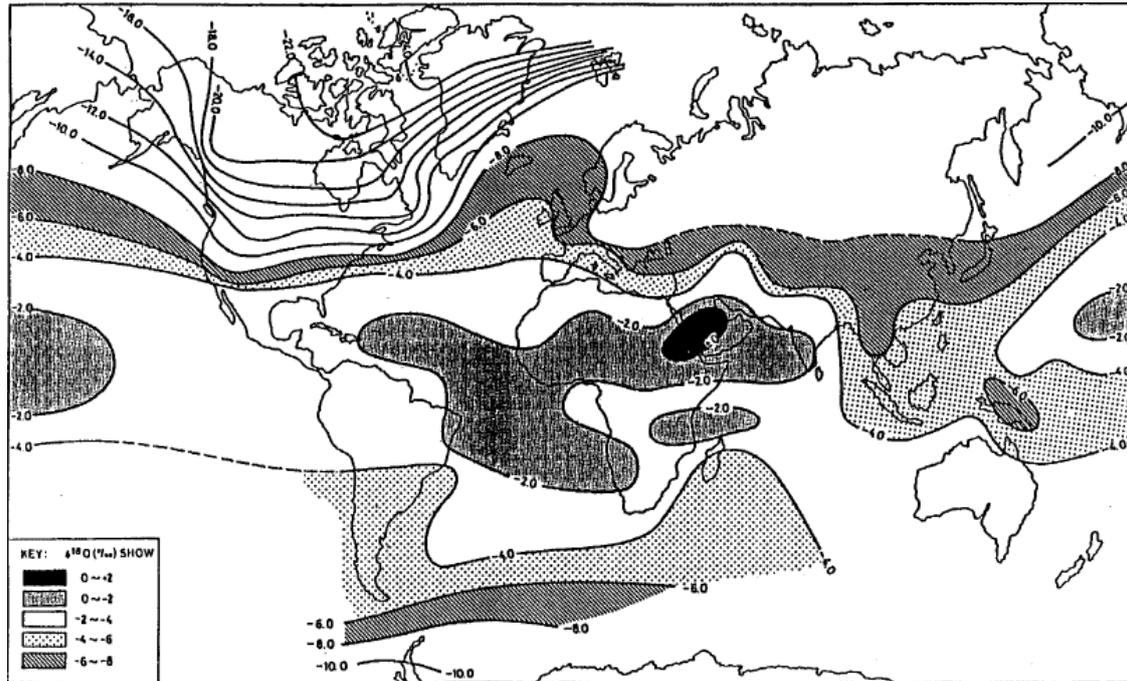
La disminución de temperatura al incrementarse la elevación en regiones montañosas generalmente produce el aumento de la condensación y, por lo tanto, una reducción progresiva del isótopo pesado en la precipitación con la altitud, lo que se conoce como "efecto altitudinal" (Darling et al., 2005), análogo al efecto de continentalidad, lo que se relaciona con el incremento de lluvias a elevaciones mayores a causa del continuo enfriamiento de las masas



de aire. La disminución isotópica progresiva de la lluvia se ve potenciado por un incremento en el fraccionamiento entre el vapor y el líquido a temperaturas más bajas. El efecto altitudinal se produce tanto por la evolución del vapor condensado primario como por la temperatura de condensación. Las gradientes isotópicas verticales de la precipitación varían entre  $-0.15$  y  $0.5\text{‰}$  por cada 100m para el  $\delta^{18}\text{O}$  y  $-1$  a  $-4\text{‰}$  por cada 100m para el  $\delta^2\text{H}$  (e.g., Holdsworth et al. (1991)). Tal efecto se observa claramente en la Figura 16, a lo largo de los Andes en Sudamérica y en el plató Tibetano (Darling et al., 2005).

### 2.5.2.3 Efecto latitudinal

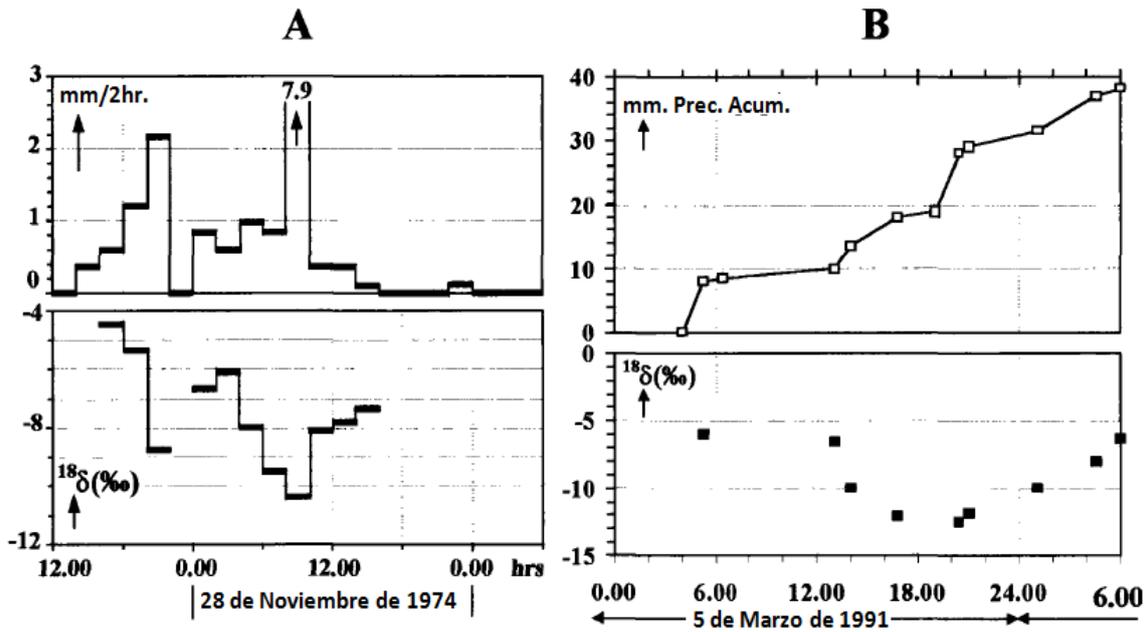
La distribución latitudinal se puede interpretar asumiendo que los océanos tropicales y subtropicales constituyen la principal fuente de vapor de agua y que la reducción gradual del contenido de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación de los trópicos hacia latitudes medias y altas (Figura 18) resulta de la remoción progresiva de agua de las masas de aire húmedo que se transportan de las áreas tropicales hacia los polos, relacionado con el aumento progresivo de precipitación a medida que disminuye la temperatura. En conclusión, este efecto determina que a mayores latitudes, la composición isotópica del agua meteórica se reduce. Valores típicos de  $^{18}\delta$  en las áreas costeras de la Antártica se encuentran alrededor de  $-15$  a  $-20\text{‰}$  y cerca del polo sur llegan hasta  $-50\text{‰}$  (Ciais et al. 1995). Valores muy empobrecidos de  $^{18}\delta$  de entre  $-20$  y  $-26\text{‰}$  también se encuentran en la parte norte de Canadá y el este de Siberia (IAEA 2002; Kurita et al. 2004). Los valores más altos encontrados de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  se observan al este del trópico de África y en la península Arábiga (Figura 16 y sombreado negro en Figura 18).



**Figura 18. Distribución del valor anual medio de  $\delta^{18}\text{O}$  en precipitación. Se observa que la precipitación es más ligera a mayores latitudes, basado en los datos de la red IAEA (De Yurtsever y Gat 1981; Fuente: Gat, 1996)**

#### 2.5.2.4 Efecto de cantidad

El efecto de cantidad se manifiesta claramente en áreas donde la temperatura no muestra una clara estacionalidad durante el año. En islas tropicales, donde las variaciones estacionales de temperatura no justifican las variaciones isotópicas, las variaciones observadas están controladas por la cantidad de precipitación, lo que revela el grado de producción de lluvia de la masa de aire original. Dansgaard (1964) observó la relación entre la cantidad de precipitación y el  $\delta^{18}\text{O}$ . Por ejemplo, las intensas lluvias tropicales al paso por la Zona de Convergencia Intertropical (ITCZ), caracterizadas por nubes muy elevadas y fuertes aguaceros, pueden resultar en valores extremadamente empobrecidos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , el primero por tanto como 15‰. Efectos similares aunque de menor magnitud han sido observados en precipitaciones generadas por tormentas eléctricas. En el noroeste de Europa durante tormentas convectivas se encontraron cambios en  $\delta^{18}\text{O}$  de 7‰ dentro de periodos de una hora. En la Figura 19 se pueden observar algunos ejemplos.



**Figura 19. Secuencia de tiempo de la composición isotópica de la precipitación durante eventos; ejemplos para dos casos: a) intensidad de lluvia en mm/2 horas (Mook et. al, 1974) b) lluvia acumulada en periodos variables. (Fuente: Mook, 2002).**

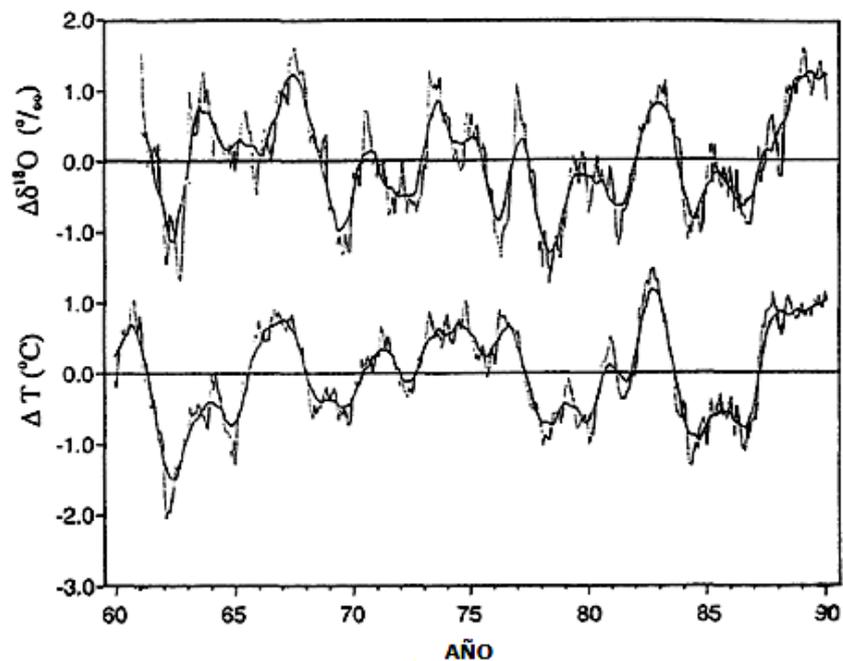
En algunos casos (aislados) el efecto de cantidad no es consistente y parece depender críticamente de las condiciones meteorológicas al momento de la precipitación. En el Mediterráneo este, algunos de los eventos de lluvia más largos resultan de masas de aire cuyo origen difiere del de la precipitación por el invierno y que muestran valores isotópicos enriquecidos comparados con el resto de la precipitación.

Por otro lado cantidades pequeñas de precipitación como regla son enriquecidas en el isótopo pesado a lo largo de líneas de evaporación, especialmente en las regiones más áridas, esto como resultado de la evaporación de las gotas de lluvia antes de llegar al suelo. En conclusión, antes de realizar generalizaciones sobre el efecto de cantidad, se deben realizar análisis locales del mismo para cada caso.



### 2.5.2.5 Efecto estacional

La variabilidad estacional de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  observada en estaciones de clima templado y en altas latitudes (valores disminuidos en invierno y enriquecidos en verano) reflejan las variaciones en las temperaturas de condensación, y de alguna manera diferencias en los movimientos de las masas de aire y fuentes de vapor. La variación temporal observada en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de precipitación y su correspondiente temperatura del aire para una estación en Viena, Austria se observan en la Figura 20 como ejemplo.



**Figura 20. Variación temporal suavizada de los datos mensuales de  $\delta^{18}\text{O}$  en precipitación y temperatura en una estación en Viena, Austria. (Fuente: Yurtsever y Araguas, 1993)**

### 2.5.2.6 Efecto de temperatura

Como ya se mencionó previamente, Dansgaard (1964) reportó una buena correlación a nivel mundial entre los valores medios de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en precipitación y temperatura para estaciones costeras y polares con una variación promedio por grado centígrado de 5.6‰ y 0.7‰, respectivamente. Otros autores (Yurtsever y Gat, 1981) han reportado buena correlación entre la



temperatura del suelo y la composición isotópica estable de la precipitación. La correlación observada entre la temperatura superficial y la composición isotópica llama la atención debido a que una correlación con la altitud de formación sería de esperarse. De hecho, la composición de isótopos estables de muestras de precipitación recogidas por Smith et al. (1979) en el este de California, indican que la altitud de formación de la precipitación en la parte baja de las zonas desérticas está alrededor de 2000m sobre la superficie mientras la precipitación en las montañas de Sierra Nevada fueron formadas entre los 1000 y 1500 metros desde la superficie.

### 2.5.3 *Variación interanual*

El promedio anual de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  varía año a año. En climas templados los valores generalmente no varían en más de 1‰, y una gran parte de la dispersión es causada por variaciones en el promedio anual de temperatura. Las Figura 21 y Figura 22 presentan variaciones anuales para algunas estaciones, mostrando una cierta dispersión de las mediciones de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en precipitaciones anuales. Para climas semiáridos, con una distribución de lluvia menos regular en el tiempo, se producen variaciones más amplias. En esos casos solo sistemas hidrológicos que acumulan los ingresos de precipitación durante algunos años pueden ser relacionados con el ingreso medio de lluvia durante esos años.

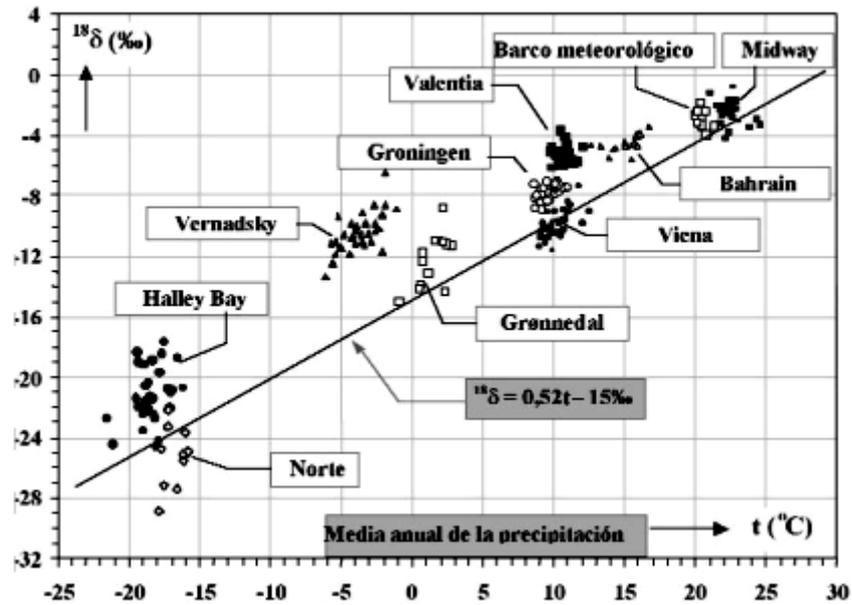


Figura 21. Valores de las medias ponderadas anuales de  $\delta^{18}\text{O}$  en precipitación en función de la temperatura media del aire superficial. Se puede observar las variaciones anuales (datos de la red GNIP). (Fuente: Mook, 2002)

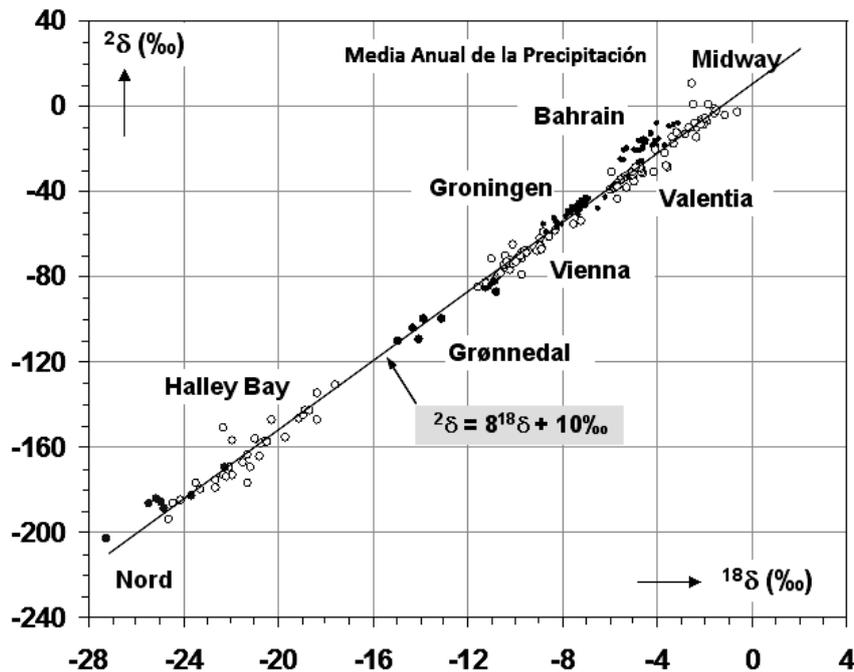
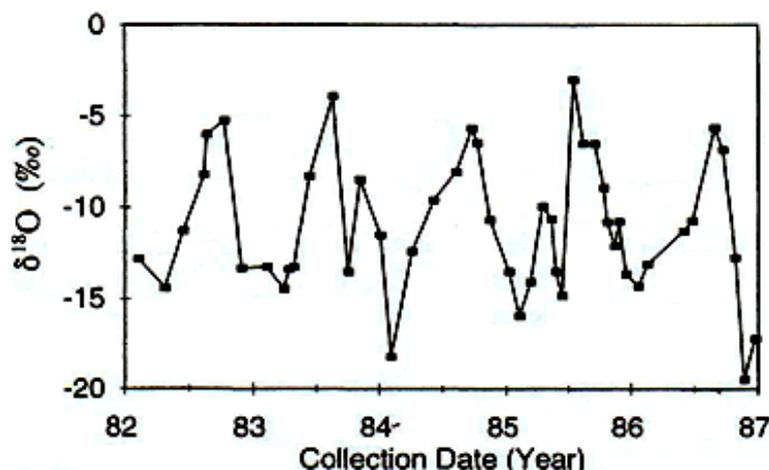


Figura 22. Dispersión de los valores ponderados anuales de la relación ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) de la precipitación (datos de la red de GNIP) (Fuente: Mook, 2002)

#### 2.5.4 Variación temporal

Se han observado amplias diferencias en la composición de isótopos estables de precipitación tanto referidas a una tormenta individual como entre tormentas. También se han observado grandes diferencias a una escala estacional y en menor grado a una escala anual. Por lo tanto, los datos isotópicos estables de muestras de lluvia de corta duración no reflejan la composición isotópica de la precipitación media.



**Figura 23. La composición isotópica estable del oxígeno en precipitación recolectada periódicamente durante 5 años en 14 lugares en el sur de Nevada. La amplia diferencia en la composición isotópica estable del oxígeno entre la precipitación en invierno y verano, representa la variación estacional en el origen y la trayectoria de las tormentas, y la temperatura de condensación. Cada punto representa la precipitación acumulada desde el muestreo previo. (Fuente: Mook, 2006)**

Algunas diferencias han sido observadas de este efecto. Smith et al (1979) observó contenidos de deuterio en precipitación altamente variables en Sierra Nevada, alta California. Diferencias entre muestras secuenciales con un rango de hasta 114‰ en  $\delta^2\text{H}$  fueron medidas en una estación durante una tormenta, mientras el valor promedio de  $\delta^2\text{H}$  para tormentas individuales de 13 estaciones varió hasta 37‰. Siegenthaler y Oeschger (1980) reportaron variaciones de sobre 10‰ en  $\delta^{18}\text{O}$  entre las precipitaciones de invierno y verano en los Alpes suizos. La composición isotópica estable de la



precipitación de invierno y verano varía comúnmente por 13‰ y como máximo difiere en 15‰ en  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 23).

Esta gran variación de las composiciones isotópicas estables de la precipitación se relaciona con diferencias en (i) su origen, (ii) los caminos de flujo atmosférico de las tormentas y (iii) variaciones en las temperaturas.

## 2.6 Isótopos en agua superficial

Los isótopos estables del oxígeno y del hidrógeno para análisis en agua superficial se pueden utilizar tanto en pequeñas cuencas como en grandes ríos, y básicamente existen dos diferentes tipos de aplicaciones para los isótopos naturales en la hidrología de aguas superficiales (Mook, 2006):

1. Las variaciones naturales en  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  pueden ser consideradas como trazadores tanto en agua superficial como para estudios en las relaciones agua-suelo. La interacción del agua superficial con el agua subterránea juega un rol fundamental en esta aplicación.
2. En la superficie, tanto los procesos físicos y geoquímicos como la evaporación y los intercambios entre fases, pueden alterar la composición isotópica del agua. Para el estudio de estos procesos, el  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  son especialmente convenientes.

Cambios estacionales en el gradiente hidráulico pueden implicar que el agua subterránea cerca del río presente grandes cambios en su composición isotópica debido a ingresos en esa dirección del flujo (Darling et al., 2005).

### 2.6.1 Variaciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en agua superficial

Tanto el  $\delta^{18}\text{O}$  como el  $\delta^2\text{H}$  en los ríos reflejan como las cantidades relativas de precipitación y agua subterránea varían con el tiempo, y como las



composiciones isotópicas de las mismas fuentes cambian con respecto a éste. Se ha podido constatar que las variaciones estacionales se producen en mayor cantidad en ríos y arroyos cuya mayor fuente de aporte es la precipitación, a diferencia de aquellos en los que el mayor aporte es por parte del agua subterránea. (Lambs, 2004; Mook, 2006).

Una vez caracterizados estos isótopos se puede obtener información importante como señala Mook (2006); “las contribuciones desde diferentes fuentes superficiales y subsuperficiales, cada una con su relación isotópica característica, determinan la composición isotópica del agua de los ríos. En aquellos lugares en los que es posible describir la composición isotópica de estas fuentes, se deben realizar análisis isotópicos del agua del río ya que éstos proporcionan información sobre el origen y la cantidad de las diferentes contribuciones”, sin embargo, cuando los tributarios tienen orígenes similares se vuelve muy difícil diferenciar el agua de cada una de las fuentes desde el punto de vista isotópico (Lambs, 2004). En este sentido, los resultados que se pueden obtener mediante el isótopo  $\delta^{18}\text{O}$  son los mismos que con el  $\delta^2\text{H}$ .

Se sabe que la composición isotópica estable del oxígeno y del hidrógeno en la mayoría de los ríos del mundo se aproxima a la Línea Meteórica Mundial (Mook, 2006), lo que demuestra que la evaporación en la mayoría de los ríos no es un factor influyente en la concentración isotópica, a excepción de zonas áridas donde la evaporación se convierte en un factor determinante influenciado principalmente por la temperatura y la humedad relativa (Gibson et al., 2005; Mook, 2006; Lyon et al., 2009), produciendo cambios significativos en las concentraciones isotópicas, de forma que “La evaporación de las aguas superficiales enriquecen las concentraciones pesadas del hidrógeno y oxígeno del agua remanente produciendo desviaciones sistemáticas de la Línea Meteórica Mundial de Agua (GMWL)” (Wassenaar et. al., 2011),

Esto se puede ver reflejado en varios estudios realizados en todo el mundo, cuyos resultados se han resumido en la siguiente figura:

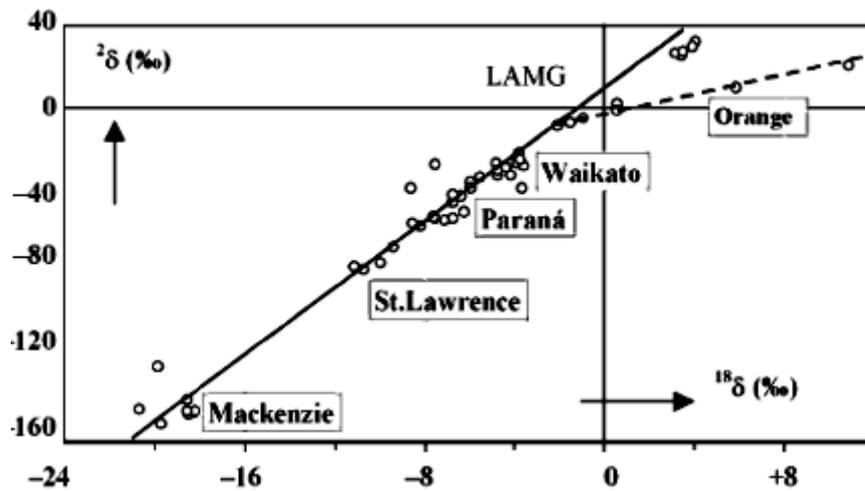


Figura 24. Relación entre  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  para un conjunto de muestras de unos pocos ríos donde la evaporación es insignificante, en contraposición a lo que sucede en el río Orange, Sudáfrica (valores a lo largo de la línea discontinua) (Mook, 2002).

Los isótopos estables  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  que aparecen de forma natural en las moléculas de agua son de gran utilidad para realizar estudios hidrológicos en ríos y cuencas fluviales, en la Tabla 6 se presentan algunas de las principales características de los mismos, que incluyen sus principales campos de aplicación.

| Isótopo         | Relación isotópica de interés | Abundancia natural media | Aplicación  |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------|---|
| $^2\text{H}$    | $^2\text{H}/^1\text{H}$       | $1.55 \times 10^{-4}$    | Balance de agua y dinámica de las cuencas fluviales, embalses estuarios; relación agua superficial-agua subterránea |
| $^{18}\text{O}$ | $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ | $2.04 \times 10^{-3}$    |   |

Tabla 6. Abundancia natural de los isótopos estables de O y H que se usan en los estudios de los ríos (Mook, 2002)



### 2.6.1.1 $^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en ríos grandes

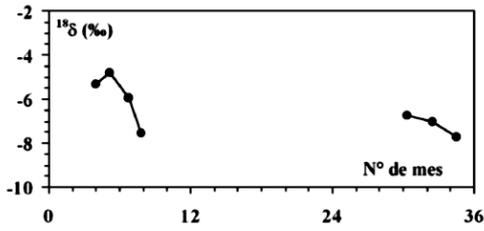
Se puede decir con toda seguridad que la composición isotópica del agua de un río tiene una relación directa con la de la precipitación en sistemas de drenaje pequeños, en los cuales se ha observado que el  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de escorrentía es igual al de la precipitación local o regional (Mook, 2006). De todas formas, en ríos grandes se ha observado que puede o no haber una diferencia significativa entre estos dos valores, en la Figura 25 se presenta algunos ejemplos.

Es necesario aclarar que los efectos de la evaporación en ríos grandes son difíciles de distinguir de los efectos estacionales, particularmente cuando aguas arriba existe un gran número de tributarios (Darling et al., 2005). Así, generalmente, los incrementos en  $\delta^{18}\text{O}$  durante el verano que se muestran en la Figura 25 no son causados por la evaporación, el origen de éstas variaciones son por lo tanto atribuidas a las variaciones estacionales de la precipitación (Mook, 2006). Además, se ha comprobado que a medida que el tamaño de la cuenca aumenta, la composición isotópica de los ríos sufre un aumento por las subsecuentes alteraciones en las composiciones de la precipitación por la recarga selectiva y la escorrentía, la mezcla con agua subterránea de mayor edad y con agua de lluvias recientes, y por la evaporación (Kendall y Coplen, 2001).

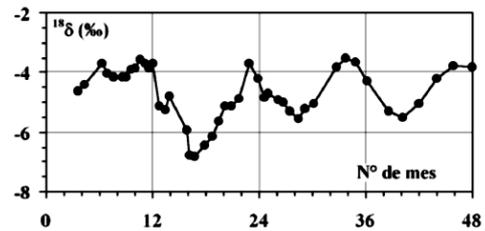
Las cabeceras de muchos ríos y arroyos reflejan la composición isotópica de la precipitación local, pero aguas abajo del río, la importancia cuantitativa de todos los orígenes del agua en la cuenca fluvial es lo que controla los contenidos isotópicos del agua (Mook, 2002); aunque cabe destacar que la respuesta isotópica muchas veces es compleja, reflejando así la influencia acumulada de los procesos hidrológicos desde la precipitación hasta la descarga e incluyendo la influencia del agua subterránea, lagos, evaporación, y mezcla de tributarios (Gibson et al., 2005).



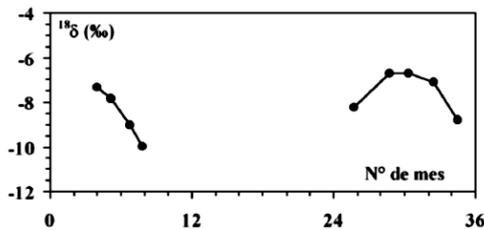
Padma (Ganges) en Kazirhat, Bangladesh  
1981 – 1983



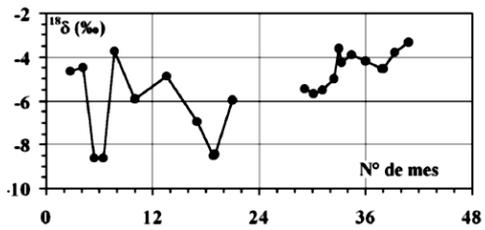
Paraná en Santa Fé, Argentina 1981 – 1984



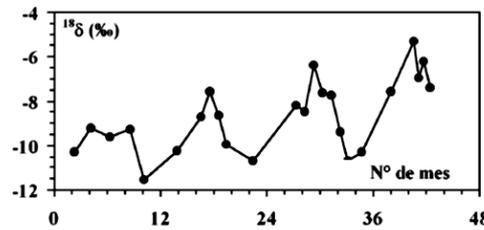
Jamuna (Brahmaputra) en Nagarbari, Bangladesh  
1981 – 1983



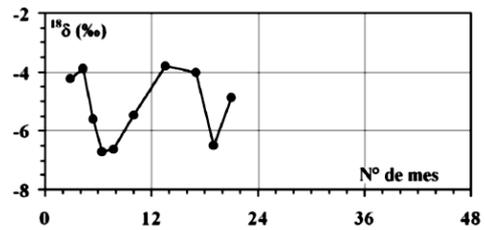
Orinoco en Soledad, Venezuela 1981 – 1984



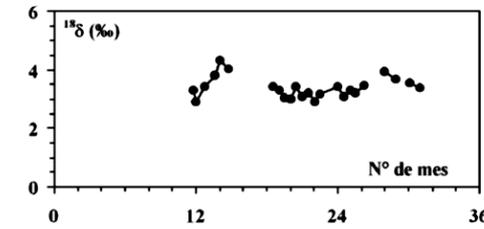
Indo en Kotri Barrage, Pakistán 1981 – 1984



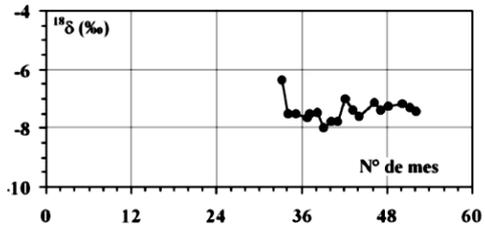
Caroni en el Parque Cachamay, Venezuela 1981 – 1982



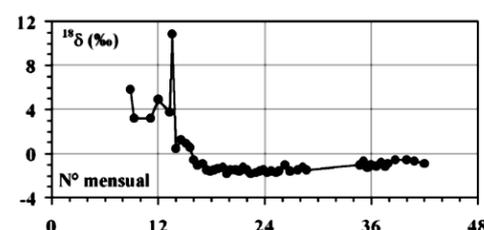
Río Nilo en Assiut, Egipto 1981 – 1983



Tíber 35 km aguas arriba de la desembocadura,  
Italia 1983 – 1985



Río Orange, Sudáfrica 1981 – 1983



St. Lawrence cerca de Quebec, Canada  
1981 – 1985

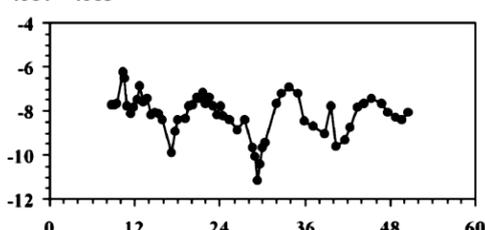
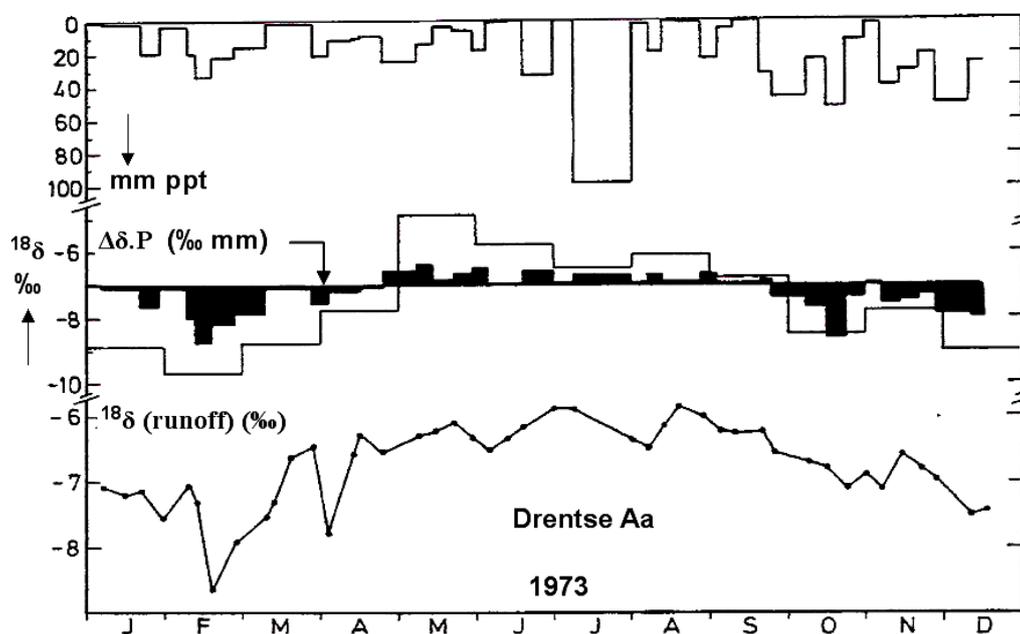


Figura 25. Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de algunos de los ríos más grandes del mundo. Parte de los datos se ha obtenido en cooperación con participantes en el Proyecto SCOPE/UNEP sobre el Transporte de Carbono y Minerales en los Ríos Mayores del Mundo (Mook, 2002).

2.6.1.2  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en ríos y corrientes pequeñas

Los ríos pequeños responden de una manera más rápida a los cambios de  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación que los ríos grandes, debido a que el componente de descarga de la escorrentía superficial es más directo y pronunciado. Esto es evidente debido a la disminución en la concentración de varios compuestos químicos durante períodos de gran precipitación (Mook, 2006). Esto se puede observar en la Figura 26, en donde se muestra el efecto cuantitativo para un pequeño río (Drentse Aa, Holanda).



**Figura 26. Comparación cualitativa de las variaciones de  $\delta^{18}\text{O}$  entre la escorrentía y la precipitación en un río pequeño (Drentse Aa, Holanda), por correlación con la “cantidad de trazador  $\delta^{18}\text{O}$ ” precipitado, (área negra) calculado a partir de la intensidad de precipitación (en mm por meses) y  $\delta^{18}\text{O}$  de la lluvia mensual. (Mook, 2006)**

Las contribuciones de la escorrentía superficial sobre la escorrentía total de cuencas fluviales pequeñas se pueden determinar mediante lo que se denomina separación de componentes del hidrograma, para que se pueda utilizar con eficacia la hidroquímica y los datos isotópicos. A menudo se trata de la separación de dos componentes a partir del hidrograma total del río en la escorrentía superficial y subsuperficial (subterránea) que se producen durante



las tormentas individuales. Si las concentraciones del soluto (compuesto químico conservativo o isótopo) son significativamente diferentes durante una tormenta aislada en comparación con la escorrentía precedente, se puede estimar las proporciones de mezcla de los dos componentes durante la precipitación a partir de ecuaciones de continuidad hidráulica y sencillos balances de masa. (Mook, 2002).

Para evaluar el hidrograma de caudales se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$Q_t = Q_s + Q_o$$

**Ecuación 31**

y

$$\delta_t Q_t = \delta_s Q_s + \delta_o Q_o$$

**Ecuación 32**

donde  $Q_t$  representa la escorrentía total,  $Q_s$  la componente de la escorrentía superficial y  $Q_o$  la del flujo base; y  $\delta_t$  deriva de los valores isotópicos individuales ( $\delta_i$ ) y de escorrentía ( $Q_i$ ) medidos durante los eventos a partir de la relación:

$$\delta_t = \frac{\delta_i Q_i}{Q_i}$$

**Ecuación 33**

La composición isotópica de la componente de la escorrentía superficial es  $\delta_s$  (que está representada por la composición isotópica de la precipitación) y uno de los flujos bases es  $\delta_o$  (que está representado por el valor de la escorrentía justo antes de la precipitación).

A partir de las ecuaciones Ecuación 31 y Ecuación 32 se deriva la proporción relativa de la escorrentía superficial  $Q_s/Q_t$ :



$$Q_s \quad Q_t = \frac{\delta_t - \delta_0}{\delta_s - \delta_0}$$

**Ecuación 34**

**2.7 Isótopos en agua del suelo**

Las variaciones en las composiciones de oxígeno-18 y deuterio en el agua del suelo se deben principalmente a cambios en las composiciones isotópicas de la lluvia y los procesos de evaporación. Algunas aplicaciones en relación con perfiles isotópicos que se desarrollan en la zona no saturada del suelo son determinar i) los mecanismos de recarga de flujos, ii) la evaporación de sistemas subterráneos en regiones áridas y iii) las zonas de los perfiles del suelos desde las cuales las plantas se abastecen de agua (Allison, 1998).

*2.7.1 Física del suelo*

En zonas de clima templado, la humedad del suelo se encuentra en estado de saturación en invierno, no así en verano, lo que conduce al concepto de "déficit de humedad del suelo" (SMD, Soil Moisture Deficit). En zonas donde existe un SMD, la lluvia puede ser absorbida desde la superficie del suelo, pero no tiene la capacidad de moverse hacia abajo debido a la presión de poros, y por lo tanto, es susceptible de ser removida por los procesos de evaporación o transpiración. En relación al concepto de SMD se encuentra ligado el de "plano de flujo cero" (ZFP, Zero Flux Plane), la división entre el agua que drena hacia abajo y el agua en estado líquido o de vapor que sale hacia arriba. Es decir, cuando el SMD se encuentra totalmente lleno, el ZFP se encuentra a nivel de la superficie del suelo, a diferencia de épocas de verano en donde el ZFP puede encontrarse algunos metros debajo de la misma (Darling et al., 2005).

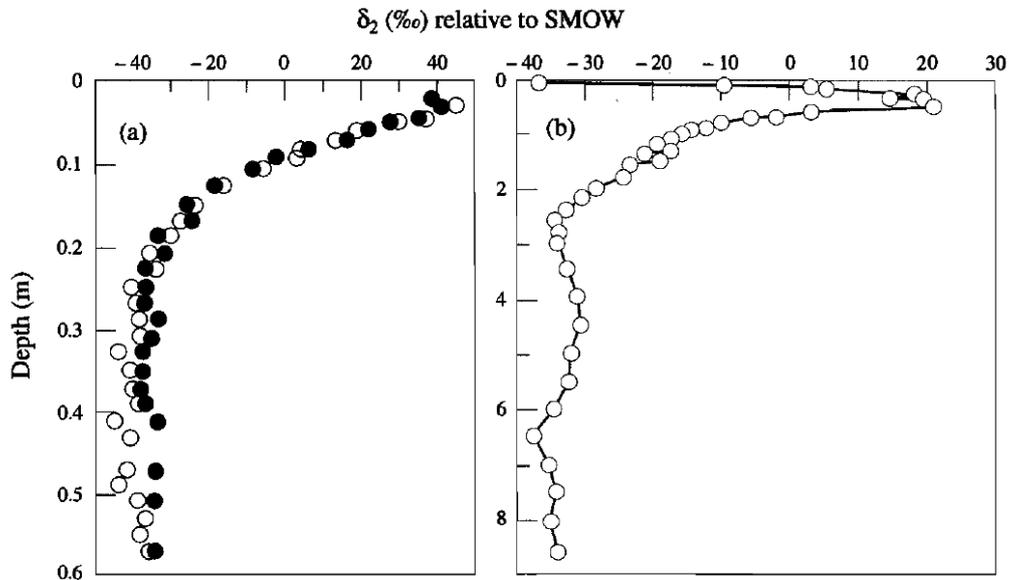
La humedad en las capas de suelo sobre el ZFP es más propensa a sufrir efectos isotópicos relacionados con la evaporación. En condiciones de clima templado puede ser difícil usar relaciones de isótopos estables para distinguir el enriquecimiento por evaporación del almacenamiento transitorio de eventos



de lluvia individuales en las capas de suelo más superficiales, aunque donde los datos isotópicos de oxígeno e hidrógeno están disponibles, la posición de los mismos en un gráfico de valores  $\delta$  puede determinar una solución. También es importante tener en cuenta que diferentes métodos de recolección de agua de suelo en la zona no saturada pueden estar tomando "relativamente más y menos componentes móviles del agua del suelo que pueden tener diferentes orígenes o trayectorias" (Landon et al. 1999).

### 2.7.2 Isótopos en suelos saturados y no saturados.

A fines de la década de los sesenta, se empezó a revisar (Zimmermann et al., 1967) el comportamiento de los isótopos en materiales porosos, demostrando que cuando las arenas saturadas están sujetas a evaporación, la composición isotópica del agua decrece exponencialmente en deuterio y oxígeno-18 desde un máximo en la superficie. En suelos no saturados, el vapor de agua se pierde desde una región conocida como el frente de evaporación (análoga al ZFP), que se encuentra bien definido en suelos con texturas ligeras o porosas, pero más difuso en suelos con un mayor contenido de arcilla, bien evaporándose bajo condiciones estacionarias con el ZFP a profundidad, o bien bajo condiciones no estacionarias. Debajo del frente de evaporación, el agua y el movimiento de isótopos se realiza principalmente en estado líquido, mientras que encima de éste, domina el transporte por evaporación. Por tal razón, el perfil isotópico encima del frente de evaporación, al menos bajo condiciones isotermales, parece ser muy similar en forma pero no a detalle al observado en suelos saturados. En la Figura 27 se puede observar los perfiles típicos para el agua evaporándose bajo condiciones estacionarias en el laboratorio y un perfil de una zona de duna árida.



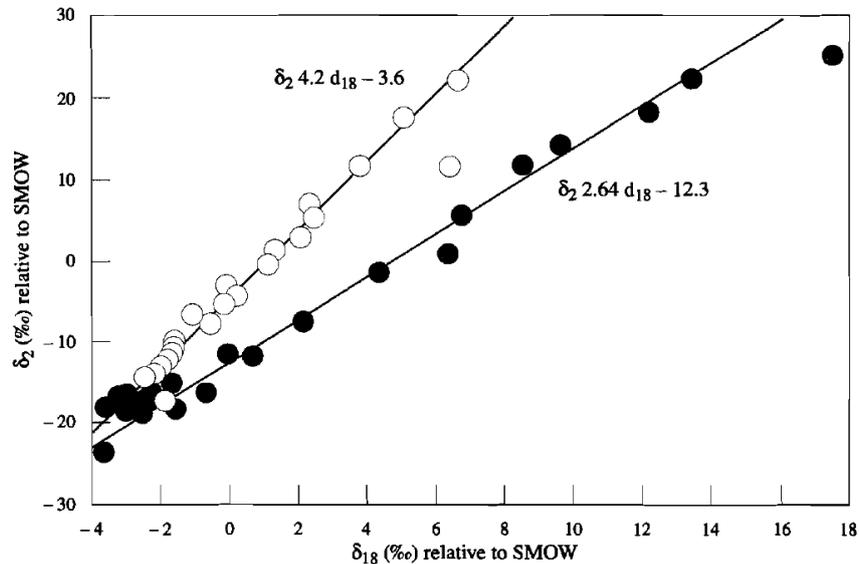
**Figura 27. Perfiles de deuterio para suelos no saturados sometidos a evaporación; a) bajo condiciones estacionarias en el laboratorio (de Allison et al., 1983), (b) de una zona de duna árida (de Barnes y Allison, 1982). Fuente: (Allison, 1998).**

Una de las diferencias más significativas entre la evaporación desde una superficie saturada (agua libre o suelo saturado) y una superficie donde la evaporación proviene de una capa a profundidad en el suelo, es la pendiente de la relación deuterio/oxígeno-18. Cuando se produce el proceso de vaporización aparecen dos tipos de fraccionamiento que enriquecen la zona de evaporación, que son:

- El efecto de equilibrio debido a pequeñas diferencias en el potencial químico entre especies isotópicas. Efecto que para el  $\text{HD}^{16}\text{O}$  es alrededor de ocho veces el del  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .
- El efecto cinético debido a diferentes tasas de difusión de la especie isotópica en el estado de vapor. En este caso, ambas especies isotópicas se comportan en una forma similar (Merlivat, 1978).

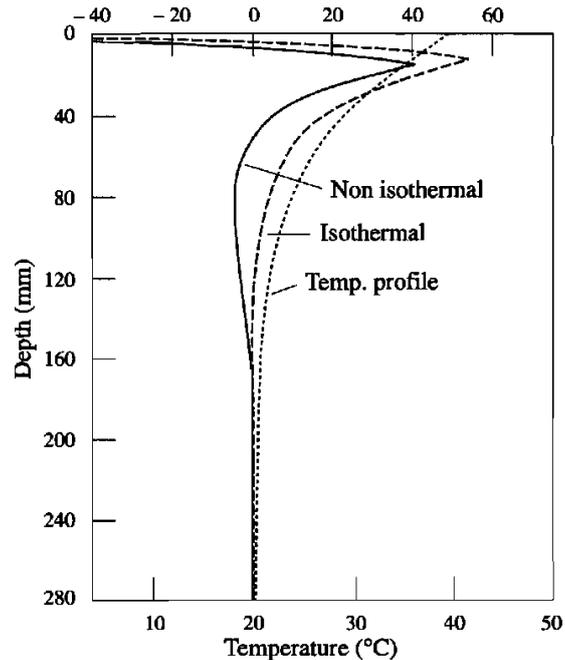
A medida que el ZFP se mueve más dentro del perfil del suelo, aumenta la importancia del efecto cinético por el desarrollo de una capa superficial seca donde el transporte difusivo del vapor de agua domina, generando una

reducción en la pendiente de la relación deuterio/oxígeno-18(Allison et al. 1983a) como se puede observar en la Figura 28.



**Figura 28. Relación oxígeno-18/deuterio para columnas de laboratorio sometidas a condiciones de evaporación estacionarias. La regresión superior es bajo condiciones de saturación y la de la parte inferior para condiciones no saturadas (de Barnes y Allison, 1988). Fuente: (Allison, 1998).**

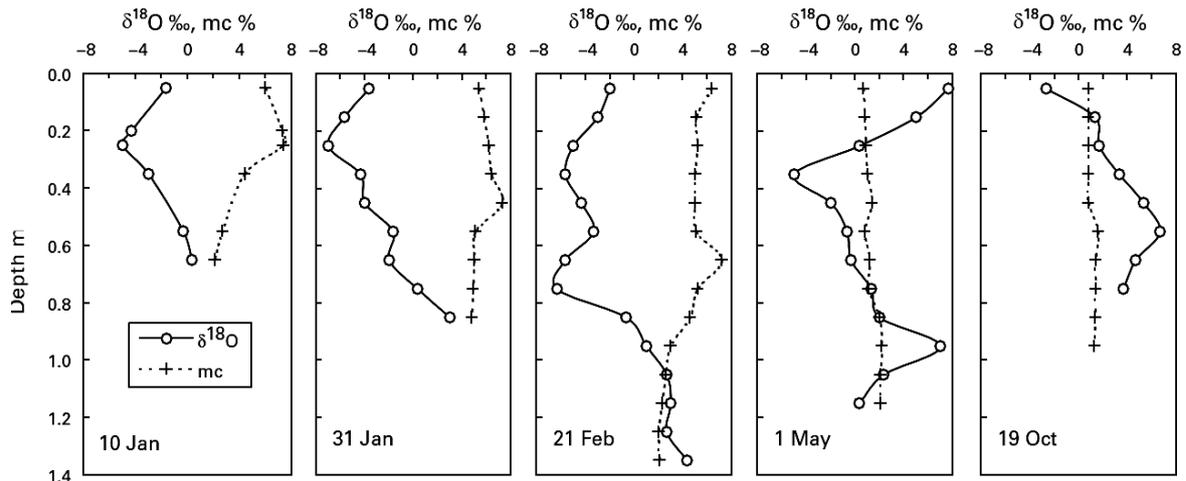
Dado que la evaporación en suelos de campo siempre ocurre bajo condiciones no isotérmicas, es importante evaluar el impacto de los perfiles de temperatura en los perfiles isotópicos. Utilizando lo que se asumió eran gradientes de temperatura apropiados, Barnes y Allison (1984) demostraron que el efecto de la temperatura en los perfiles isotópicos era razonablemente pequeño, pero de todas formas podría explicar un “mínimo secundario” en el perfil que se observa con frecuencia en situaciones de campo. Los perfiles teóricos se muestran en la Figura 29.



**Figura 29. Comparación de los estados teóricos estacionales isotérmico y no isotérmico de los perfiles de deuterio (de Barnes y Allison, 1984). Fuente: (Allison, 1998)**

### 2.7.3 Efecto de la evaporación en el agua del suelo.

En regiones áridas o semiáridas, la vegetación puede estar lo suficientemente esparcida resultando que la interceptación y la transpiración sean despreciables dentro del balance de agua. Sin embargo, la evaporación desde las capas superficiales del suelo emerge como un proceso importante en la modificación de la composición isotópica de la precipitación que se infiltra. Obviamente, como consecuencia de mayores temperaturas y climas más áridos, mayor evaporación, y por lo tanto generación de fraccionamiento. La profundidad a la que la humedad del suelo es significativamente afectada rara vez es mayor a 1 o 2 metros (Barnes y Allison, 1988), pero dentro de ese rango se puede producir un enriquecimiento extremo por evaporación. Estos enriquecimientos generalmente muestran algunos cambios estacionales como resultado del balance de humedad. La Figura 30 muestra un ejemplo de esto mediante perfiles de suelo secuenciales tomados en el desierto de Neveg en Israel (Sonntag et al. 1985).



**Figura 30. Secuencia de perfiles de suelo de  $\delta^{18}\text{O}$  y contenido de humedad del suelo (mc) tomados en el desierto de Neveg en Israel. Los perfiles en Enero y Febrero muestran infiltración de lluvia relativamente empobrecida moviéndose hacia abajo en el perfil. A inicios de verano, la evaporación conduce la humedad residual a un enriquecimiento isotópico. En otoño, la infiltración comienza de nuevo. Datos de Sonntag et al. (1985). (Fuente: Darling et al., 2005).**

Los perfiles en Enero y Febrero muestran infiltración de lluvia relativamente empobrecida moviéndose hacia abajo en el perfil, con el ZFP no muy lejos de la superficie. A inicios de verano, sin embargo, la sequía y el incremento de temperatura conllevan a que el ZFP se mueva hacia abajo, mientras sobre éste, la evaporación conduce la humedad residual a un enriquecimiento isotópico. En consecuencia, debe haber un amplio margen de incertidumbre sobre el ingreso isotópico neto en suelos que dependen de la humedad en zonas áridas. Esto se presenta también para suelos arcillosos como arenosos, sin importar su alto contenido de humedad (Darling et al., 2005).



## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Área de Estudio

La zona de estudio tiene una especial distinción dada la particularidad de que los páramos de Quimsacocha donde se ubica la cuenca del río Zhurucay, recibe la influencia de las dos corrientes de aire que ascienden desde océanos hasta la cordillera alto andina, ya que se localiza tanto en las cabeceras hidrográficas de las cuencas de los ríos Yanuncay y Tarqui, afluentes del río Paute que desemboca en el océano Pacífico; así como de la del río Rircay, afluente del río Jubones que desemboca en el océano Atlántico.

#### 3.1.1 Ubicación

La cuenca del río Zhurucay está ubicada al Suroeste de la República del Ecuador, en la parte central de la Provincia del Azuay, sobre las jurisdicciones cantonales de Girón y San Fernando, en las parroquias San Gerardo y Chumblín, y es tributaria a la cuenca del río Rircay que forma parte de la cuenca hidrográfica del río Jubones. La cuenca se sitúa a 85 km. al suroeste de la ciudad de Cuenca, entre las coordenadas UTM 694644m. - 698 164m. (X) y 9662482m. – 9660680m. (Y), con una superficie de 13.92 km<sup>2</sup> y un rango altitudinal entre los 3400 y 3900m s.n.m.

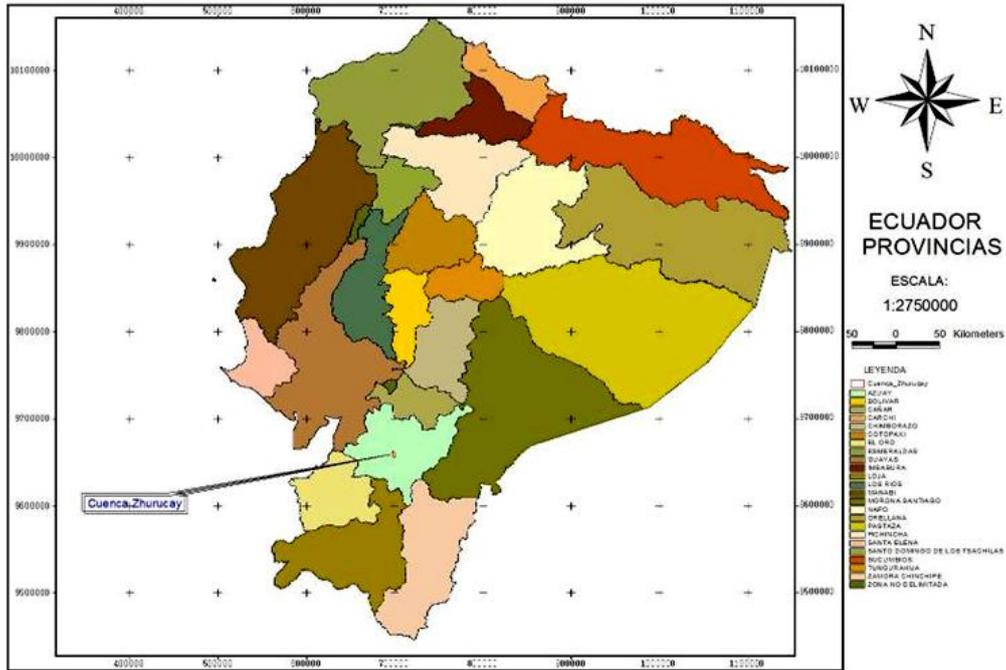


Figura 31. Ubicación de la Microcuenca Zhurucay en el contexto nacional (Fuente: Jaramillo, 2011)

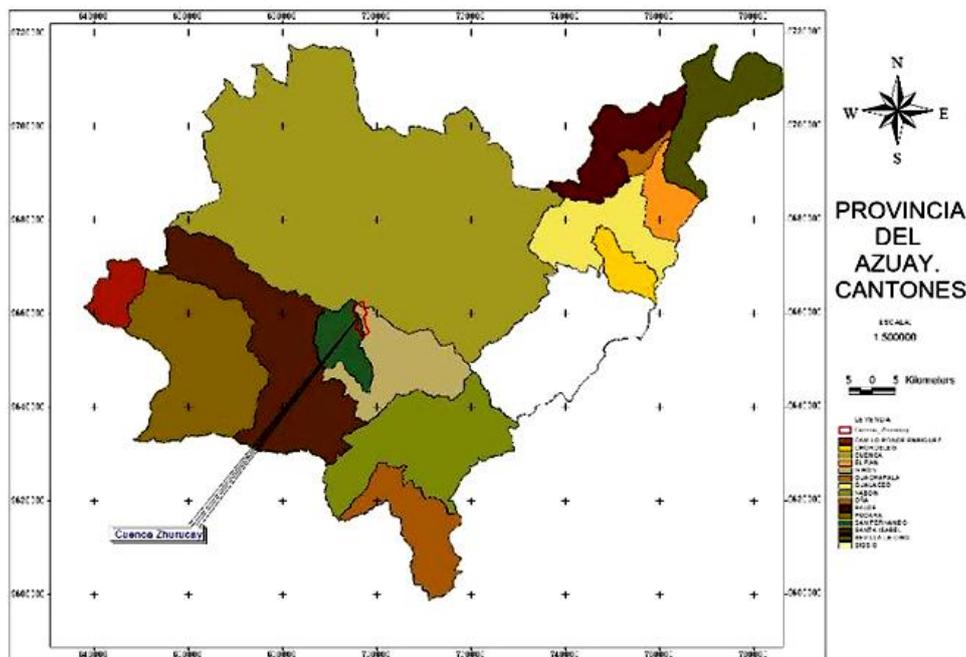


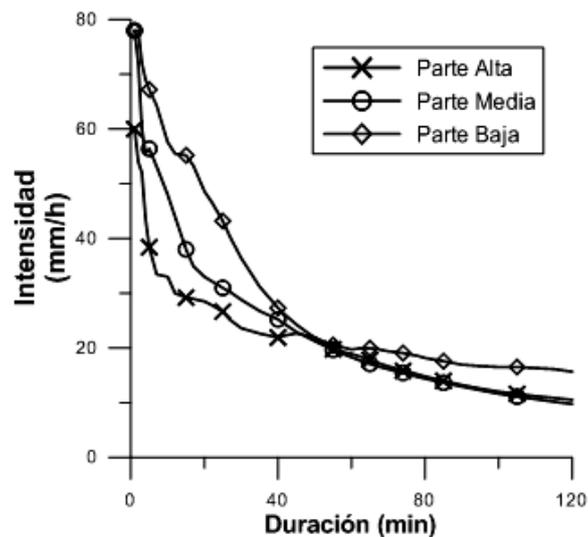
Figura 32. Ubicación de la Microcuenca Zhurucay a nivel Provincial (Fuente: Jaramillo, 2011)



3.1.2 Clima

El clima de los páramos de Quimsacocha se caracteriza por una temperatura media mensual de alrededor de 6°C. La humedad relativa promedio mensual es de 90%. La velocidad del viento promedio mensual en invierno (Entre Enero y Junio) es de aproximadamente 4 m/s, sin embargo, en verano (entre Julio y Diciembre) se presenta un incremento considerable de la velocidad del viento alcanzando valores de hasta 12m/s. La radiación solar alcanza valores superiores a 1400 W/m<sup>2</sup> en verano (Iñiguez et al. 2008).

La precipitación es moderada, variando desde los 700mm/año hasta los 3000mm/año. De todas formas, la lluvia es extremadamente variable en el espacio y el tiempo, en general la intensidad de las lluvias es baja (como lloviznas) pero de alta frecuencia como se puede observar en la curva intensidad-duración de la Figura 33 para la cuenca de estudio. El viento puede ser muy fuerte y altamente variable en dirección, debido a las pendientes fuertes y la topografía accidentada. Por debajo de los 4000 m de altitud, no son frecuentes las heladas y cuando estas se dan, están restringidas a unas pocas horas antes del amanecer. La temperatura media a 3500m está alrededor de 7°C (Buytaert, 2004).



**Figura 33. Curva de intensidad - duración de la cuenca experimental de Zhurucay (Azuay, Ecuador) para un período de 18 meses.**



### 3.1.3 Vegetación

En las zonas de páramo se alojan muchas especies de plantas; principalmente pajonales, rosetas, arbustos pequeños, musgos, que se han adaptado a las condiciones físico-químicas y climáticas tales como: la baja presión atmosférica, los efectos de secado del viento, la radiación ultravioleta intensa y las variaciones de temperatura entre el día y la noche.

En el subpáramo (3000 – 3500m s.n.m.) se encuentran arbustos entremezclados con pequeños árboles que se alternan con tierras de pastoreo. En los pajonales propios del páramo (3500 – 4100m s.n.m.) domina principalmente la existencia de tierras de pajonal y esporádicas especies arbustivas como *Polylepis* (quinua), vegetación que se desarrolla en sitios protegidos y en riberas de arroyos de agua. El páramo superior presenta una delgada franja con escasa vegetación entre los pajonales y las líneas de nieve.

Según el Informe preliminar de levantamiento de Línea Base Ambiental del Proyecto Quimsacocha desarrollado por la Facultad de Investigaciones de la Universidad del Azuay que incluye las partes media y alta de la cuenca del Río Zhuruca, en el área de estudio se distinguen las siguientes unidades de vegetación:

- Páramo herbáceo

Es la comunidad vegetal mejor representada dentro del área de estudio, su distribución alcanza toda la extensión de la misma. Fisonómicamente es homogénea, con predominancia de las plantas en “penachos”.



**Foto 1. Páramo herbáceo (Fuente: Jaramillo, 2011)**

- Páramo de almohadillas

La vegetación de esta comunidad, se encuentra en su mayor parte diseminada y entremezclada con el páramo herbáceo, pero también se encuentra presente, aunque en menor cantidad en áreas denominadas ciénagas o turberas que son lugares inundados, en donde el suelo presenta condiciones anaerobias, y se inhibe la descomposición del material vegetal. Este ecosistema de vegetación está muy dispersa en toda el área de pajonal, frecuentemente en pequeños valles y hondonadas.



**Foto 2. Páramo de almohadillas (Fuente: Jaramillo, 2011)**

- Bosque de Polylepis

Este hábitat de vegetación, se encuentra diseminado en ciertas áreas específicas de la parte alta de la cuenca del Río Zhurucay (sitios con pendientes moderadas y riberas de quebradas). El estrato arbóreo es bajo, entre 8 y 10m de altura, con árboles retorcidos y muy ramificados cuyos



troncos y ramas están cubiertos de musgos. Las funciones más importantes de estos fragmentos de bosque son las de captar y retener agua.



**Foto 3. Bosque de polylepis (Fuente: Jaramillo, 2011)**

- Herbazal Lacustre Montano

Esta formación vegetal, está restringida a las riberas de las lagunas y pantanos, posee una flora con alta especificidad.



**Foto 4. Herbazal lacustre montano (Fuente: Jaramillo, 2011)**

- Bosque Montano Alto

Esta comunidad vegetal se encuentra representada por varios remanentes boscosos rodeados por una matriz de páramo herbáceo y pastos para ganadería, y emplazados en terrenos rocosos con una pendiente de hasta 40°.





En la zona de estudio existe la presencia de tres formaciones: La formación Turi (brechas tobáceas primarias de composición andesítica) perteneciente al Mioceno Tardío, la formación Quimsacocha (lavas y tobas) de edad incierta aunque probablemente debe ser del Mioceno Tardío o más joven; y la formación Santa Isabel (lavas y brechas tobáceas andesíticas) atribuida al Mioceno Temprano.

La litología que se puede identificar en la cuenca alta del Zhurucay son los flujos de lava de la formación Quimsacocha que sobre-yacen a los volcano-sedimentos de la formación Turi, mientras que en la cuenca media y baja tenemos la formaciones Turi y Santa Isabel. Depósitos cuaternarios se ubican generalmente en las zonas de pendiente fuerte y escarpes.

### 3.1.5 Suelos

Los suelos de páramos generalmente son de origen volcánico y se caracterizan por ser húmedos y ácidos, con pH entre 3.9 y 5.4. El suelo paramo es rico en humus, de acidez considerable, enmohecido y de color pardo oscuro o negro; con un espesor que varía entre algunos centímetros y un metro (Suárez, 1989). En el páramo, la descomposición de la materia orgánica se lleva a cabo a tasas muy bajas, debido a las bajas temperaturas y a la alta humedad. La infiltración es generalmente alta debido a la presencia de suelos típicamente porosos relacionados con altos valores de conductividad hidráulica. La retención de agua es especialmente significativa, así, los suelos de páramo se caracterizan por tener altas porosidades y altas conductividades hidráulicas.

Aunque la geología y la topografía de los páramos son complejas, los suelos de páramo pueden ser considerados relativamente homogéneos. El tipo de suelo y sus propiedades están determinados primordialmente por dos factores: el clima y la existencia de una capa homogénea de cenizas de erupciones volcánicas del cuaternario (Buytaert et al., 2005). El clima frío y húmedo, combinado con la baja presión atmosférica favorece la acumulación de la materia orgánica en el



suelo. En consecuencia los suelos resultantes son oscuros y húmicos y tienen una estructura porosa y abierta (FAO, 2001; Quichimbo et al., 2011).

Generalmente los suelos son clasificados como Andosoles en la “World Reference Base for Soil Resources” (FAO/ISRIC/ISSS, 1998), o Andisoles en la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2003). En áreas más saturadas por agua o en zonas con menor influencia volcánica, se desarrollan Histosoles. (Buytaert, 2004). En zonas más empinadas o donde hay afloramientos de roca, son más los Regosoles (Dercon et al., 1998).

Como un resultado de la baja densidad aparente y de la estructura abierta y porosa, los suelos del páramo tienen una capacidad de retención de agua muy alta (80-90 % en saturación) (Buytaert, 2004; Iñiguez, 2003).

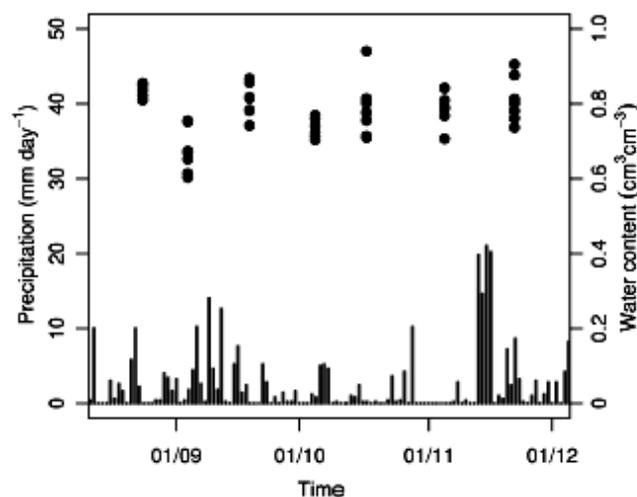
### 3.1.6 *Hidrología básica*

El clima de páramo en conjunto con las características del suelo y de su vegetación, son las principales características que influyen para que los hidrosistemas de páramo sean considerados reguladores naturales de escorrentía. Junto a una alta producción de agua, la capacidad de regulación de agua del páramo es casi legendaria entre agricultores y científicos (Hofstede, 1995; Medina y Mena, 2001). De hecho muchos ríos de páramo proveen un flujo base sostenido a través del año (Buytaert et al., 2004). Es poco probable que la regulación de agua sea en esencia influenciada por la vegetación predominante de pajonales y pequeños arbustos y se considera que el flujo base sostenido es atribuido principalmente al clima, la topografía y los suelos.

En Ecuador no se conocen estimaciones globales de la producción promedio de agua en el páramo, y los estudios también son escasos (Buytaert et al., 2004, Crespo et al., 2011b), analizando series de escorrentías en cuencas pequeñas. La alta producción de agua se debe primordialmente a la elevada



precipitación anual, que como ya se mencionó, en los páramos varía de moderada a alta, entre los 700mm/año y los 3000mm/año. Los eventos de lluvia en el páramo son típicamente de alta frecuencia y de baja intensidad (Figura 33), y la combinación entre vientos fuertes y una topografía accidentada puede resultar en una alta variabilidad espacial de la lluvia y amplios errores en el registro de la precipitación (Buytaert, 2004). De todas formas, se puede considerar que probablemente la entrada real de agua en el sistema hidrológico es significativamente más alta, ya que como resultado de la baja evapotranspiración, hay un gran excedente de agua, alimentando los ríos que descienden hacia las regiones costeras y a la cuenca Amazónica, y adicionalmente, la "precipitación horizontal" debido a la niebla y al rocío y la interceptación de la vegetación pueden añadir una cantidad desconocida de agua al sistema hidrológico, especialmente cuando hay parches de especies de arbustos como *Polylepis* presentes.



**Figura 35. Contenido de agua de los suelos de la microcuenca de Huagrauma sobre el tiempo (•), comparado con la precipitación (barras), (Buytaert, 2004).**

En la literatura, se da el mayor crédito de la alta regulación de agua a los suelos del páramo (Medina y Mena, 2001). La estructura del suelo muy ligera y porosa, combinada con su extraordinaria capacidad de almacenamiento de agua confirman la habilidad del suelo para una buena regulación de agua. En la



Figura 35, se puede observar como la humedad de un suelo de páramo no varía considerablemente en función de la variabilidad de la precipitación.

En conclusión, se ha encontrado que la escorrentía en las zonas de páramo está compuesta principalmente por flujo subsuperficial, en donde la infiltración en los suelos ocurre de manera vertical dependiendo mucho de la humedad existente en los mismos, mientras que durante precipitaciones con gran intensidad, la generación de escorrentía es debido al flujo lateral a través de los horizontes orgánicos de los suelos (Crespo et al, 2011b), sin producirse flujo hortoniano (Crespo et al, 2011b; Iñiguez et al, 2008).

### 3.2 Materiales y Métodos

#### 3.2.1 Sitios de Muestreo: Mapa y Descripción

- Descripción y Selección

En la Figura 36, se encuentran representados los puntos de muestreo tanto para lluvia (L) y escorrentía (V), como para cada tipo de suelo, Histosoles (H) y Andosoles (P). Los sitios de muestreo han sido escogidos dentro de la cuenca para recolectar el agua de precipitación, escorrentía, suelos y ojos de agua, con el fin de poder realizar una caracterización isotópica de deuterio ( $\delta^2\text{H}$ ) y oxígeno-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) de cada uno y subsecuentemente determinar la relación existente entre las concentraciones de cada uno de ellos.

Para la precipitación han sido escogidos tres puntos ubicados en las partes alta, media y baja de la cuenca como se muestra en la Figura 36, con la finalidad de realizar la caracterización isotópica de la lluvia a lo largo de toda la cuenca. Las muestras de escorrentía se recolectan en diez puntos que se encuentran ubicados en las partes media y alta de la cuenca cerca de cada uno de los vertederos existentes, los cuales controlan el escurrimiento superficial de cada una de las microcuencas (quebradas) que aportan a la formación de la cuenca, y en especial el determinado M9, que como se observa en la figura, es



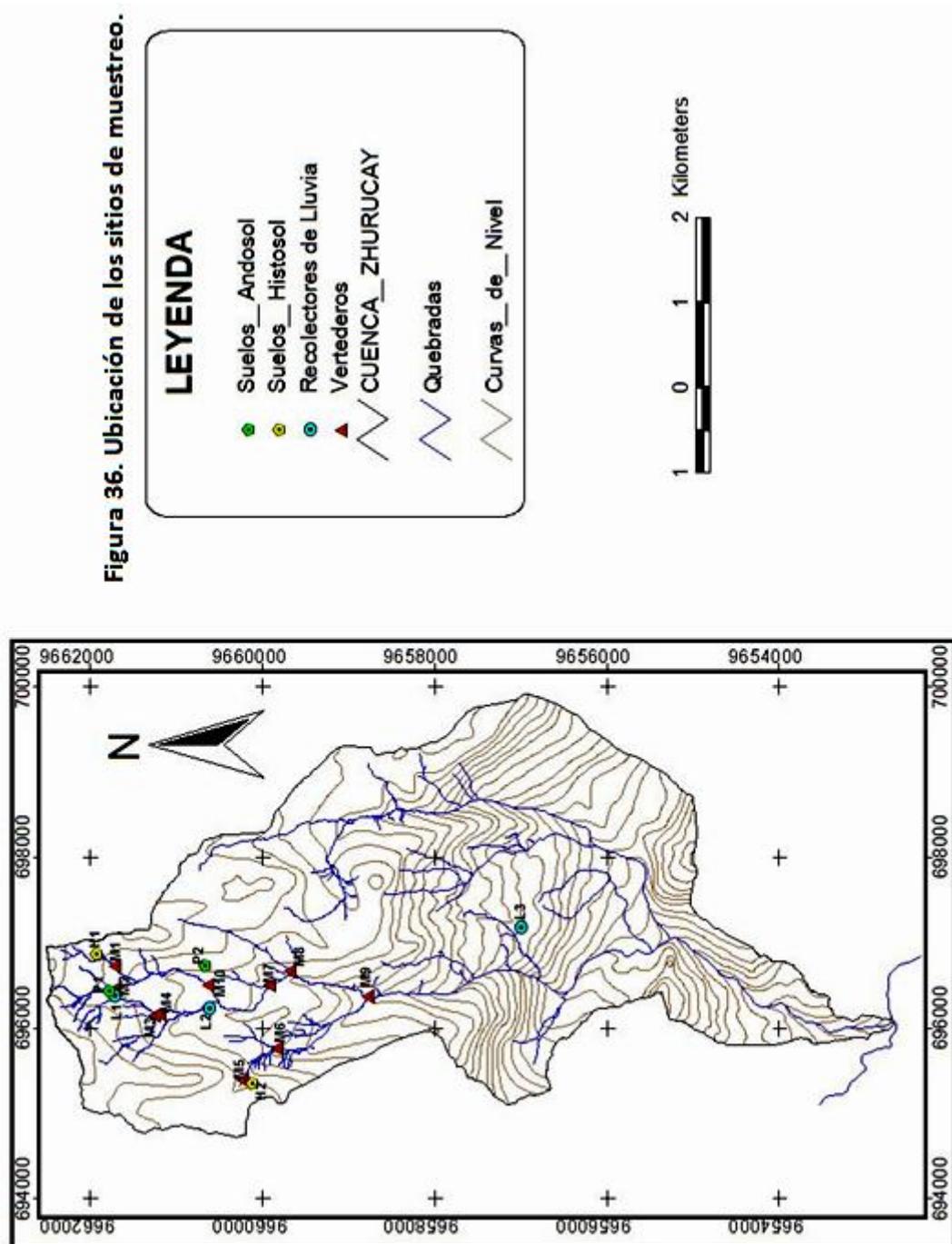
en el que confluyen todas las microcuencas. Dada la diversidad de tipos de suelos existentes en el área de estudio, para el muestreo de los mismos se han escogido cuatro puntos a lo largo de la extensión de la cuenca, dos en zona de humedal (Histosoles) y dos en zona de pajonal (Andosoles), teniendo en cuenta que en cada uno han sido instalados equipos para recolectar las muestras de agua tanto en el horizonte orgánico como en el horizonte mineral. Así también, se recolectan muestras de agua a través de grietas en roca, cuyos sitios de muestreo se ubican en los puntos de coordenadas UTM 696218E - 9653947N (Ojo de agua 1) y 696218E - 9653947N (Ojo de agua 2), y se encuentran a una altitud de 3282 y 2656m, respectivamente, con la finalidad de verificar si mediante la caracterización isotópica, se puede determinar si se originan de alguna de las fuentes de agua que aportan a la cuenca.

Las profundidades a las que se instalaron los platos de succión para la recolección de agua de los suelos son las siguientes:

| <b>Suelo</b> | <b>Nivel</b> | <b>Horizonte</b> | <b>Profundidad (cm)</b> |
|--------------|--------------|------------------|-------------------------|
| Andosol 1    | 1            | Orgánico         | 25                      |
|              | 2            |                  | 35                      |
|              | 3            | Mineral          | 65                      |
| Andosol 2    | 1            | Orgánico         | 25                      |
|              | 2            |                  | 35                      |
|              | 3            | Mineral          | 65                      |
| Histosol 1   | 1            | Orgánico         | 25                      |
|              | 2            |                  | 45                      |
|              | 3            | Mineral          | 75                      |
| Histosol 2   | 1            | Orgánico         | 20                      |
|              | 2            |                  | 40                      |
|              | 3            | Mineral          | 70                      |

**Tabla 7. Profundidades de platos de succión en cada punto de muestreo de suelos.**

- Mapa de ubicación





### 3.2.2 Materiales y Equipos

A continuación se describen los materiales y equipos necesarios para la toma de muestras en campo.

- Platos de Succión

Este equipo se utiliza para la toma de muestras de agua en el suelo, y está constituido por un recipiente plástico de forma cuadrada, una manguera plástica, cuerda de fibra de vidrio y una botella de vidrio. Su función es simular el comportamiento de las raíces de las plantas, transportando el agua del suelo absorbida por la cuerda hasta la botella de vidrio, en la cual se almacena el agua que posteriormente será recolectada.

- Recolectores de Agua de Precipitación

Este equipo se utiliza para recolectar las muestras de lluvia. Está compuesto por un envase plástico, un embudo, una malla de alambre y una pelota de plástico. El embudo se conecta a la tapa del recipiente, en el cual ingresa el agua precipitada y se almacena para su posterior recolección. La malla de alambre se coloca sobre el orificio del embudo y la pelota plástica en la parte superior del mismo para minimizar al máximo el ingreso de partículas sólidas al recipiente recolector. Adicionalmente, se recubre el recipiente con papel aluminio para evitar que el agua almacenada se evapore.

- Frascos de Muestreo de 2ml

Son frascos de vidrio ámbar en los cuales se almacenan las muestras de agua recolectadas en los diferentes puntos de monitoreo. Estos frascos poseen tapas plásticas especiales, que permiten que la máquina de análisis isotópico tome la muestra directamente del frasco.



### 3.2.3 Muestreo

A continuación se describen los procedimientos para la toma de muestras en cada uno de los sitios de monitoreo.

- Toma de muestras en el caudal y los ojos de agua

La toma de muestras en los caudales y los ojos de agua se la realizó directamente de los cauces, en zonas donde el agua se encontraba circulando regularmente, es decir, evitando tomar las mismas en zonas de estancamiento. Una vez escogida la zona de muestreo, se procedía a llenar los frascos recolectores con agua, y se los cerraba inmediatamente para evitar el fraccionamiento en la muestra al entrar en contacto con la atmósfera.

- Toma de muestras en agua del suelo

Las muestras de agua en los suelos fueron tomadas directamente de las botellas de vidrio que se encontraban conectadas a los platos de succión. Se tomaban las muestras en cada uno de los niveles de suelo en cada sitio de monitoreo, y se anotaba la cantidad de agua recolectada en las mismas. Luego de cada muestreo se procedía a vaciar y limpiar las botellas recolectoras.

- Toma de muestras de precipitación

Las muestras de precipitación se tomaban directamente de los recolectores de lluvia. Al igual que con las muestras de suelo, una vez tomada la muestra, se procedía a cuantificar el volumen de agua almacenada en el recolector. Finalmente, el recolector de agua era limpiado antes de volver a instalarlo.

- Toma de muestras durante el evento de lluvia

Durante el evento de lluvia se siguieron los mismos procedimientos previamente descritos para cada tipo de estación. Lo que varió fue la



frecuencia de la toma de muestras. Las muestras de caudal fueron recolectadas cada vez que se presentaba un incremento significativo del nivel del agua sobre los vertederos (aproximadamente cada 5 cm). Las muestras de precipitación se tomaron en periodos de entre 3 y 4 horas, dependiendo de la intensidad de la lluvia. Con respecto a las muestras de suelos y ojos de agua, las mismas fueron recolectadas una vez al día durante cada día que duró el evento.

### 3.2.4 Métodos de laboratorio

El correcto manejo de las muestras para su análisis en el laboratorio es de suma importancia para garantizar la calidad de los resultados. Para lo cual, se siguió la metodología que será descrita a continuación.

- Manejo de muestras:

Primero, las muestras fueron organizadas y separadas de acuerdo al tipo (caudal, precipitación, ojos de agua y suelos). Posteriormente, las muestras de suelos y ojos de agua se filtraron para que no contengan partículas sólidas que pudiesen dañar la máquina analizadora. Una vez clasificadas y filtradas las muestras, se procedió a su análisis, el cual se lo realizó utilizando el analizador isotópico “Picarro L1102-i Isotopic Liquid Water and Water Vapor Analyzer”. Para garantizar una buena calidad de los datos, se siguió la metodología establecida para el correcto funcionamiento de la máquina otorgada por organismos internacionales y por el fabricante de la misma (Picarro, 2009).

- Mantenimiento y Calibración de la Máquina:

Antes de cada muestreo se verificó que la máquina se encuentre en buen estado y que su funcionamiento sea correcto (cf. Picarro, 2009). Una vez comprobado esto, se procedía a revisar los estándares que se utilizan para calibrar la máquina, y asegurar que los valores medidos sean confiables. Información detallada sobre éste procedimiento se puede encontrar en el manual del usuario del analizador isotópico (Picarro, 2009).



Luego de verificar que las condiciones de funcionamiento de la máquina eran apropiadas, se procedía a seleccionar el método de análisis de la misma, ya que existen dos tipos: el método de alta precisión y el de alto rendimiento. Una vez realizado un análisis sobre las ventajas y limitaciones de cada método de análisis, escogimos el de alto rendimiento. Esto debido a que utilizando dicho método, era posible analizar el doble de muestras al día que con el de alta precisión, sin disminuir la calidad de los resultados.

- Funcionamiento de la máquina

La máquina funciona mediante espectroscopía laser, que consiste en vaporizar la muestra de agua que se inyecta en la máquina y posteriormente disparar un laser que se refleja en las paredes del vaporizador midiendo la intensidad con la que el mismo atraviesa el vapor. Mediante dicho procedimiento, fueron determinadas las concentraciones isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las muestras.

- Análisis de las muestras:

Una vez preparada la máquina, se colocaron los frascos con el agua recolectada junto con los estándares isotópicos en la bandeja para muestras del analizador, distribuyéndolos en base a las recomendaciones del fabricante (Picarro, 2009). Los valores obtenidos tanto para  $\delta^{18}\text{O}$  como para  $\delta^2\text{H}$ , fueron corregidos mediante parámetros obtenidos de ecuaciones en relación a los estándares utilizados para cada análisis.

Una vez realizada dicha corrección, se realizaba un control de calidad de los resultados, en el cual se revisaba la existencia de valores fuera de los rangos esperados en relación a los mencionados en la bibliografía. De modo que, todo valor inesperado conducía a un re-análisis de las muestras.



- Almacenamiento de las muestras:

Una vez analizadas las muestras, las mismas fueron almacenadas cubriendo las botellas con una delgada película de parafina, y colocándolas en un lugar fresco, seco y oscuro donde no se encuentren expuestas a la radiación solar, para evitar que se produzca fraccionamiento por evaporación.

### 3.2.5 Metodología para cada objetivo

#### 3.2.5.1 Caracterización de los isótopos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación, y su comportamiento en el tiempo y a diferentes altitudes.

Para la caracterización se utilizaron los resultados de los análisis de las muestras tomadas de los recolectores de lluvia ubicados en las partes alta, media y baja de la cuenca de estudio. Con éstos valores se realizaron gráficos de dispersión entre las señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  a diferentes altitudes, para determinar la existencia de relaciones entre las mismas. Por medio de dichos valores se obtuvo la línea meteórica del agua local de precipitación en la cuenca, graficando las concentraciones de  $\delta^{18}\text{O}$  contra las de  $\delta^2\text{H}$ . Además, se utilizaron los valores de las cantidades de precipitación acumulada mensual en la cuenca durante el periodo de monitoreo para compararlos con los de la señal isotópica de la muestras recolectadas y determinar si existía relación alguna entre los mismos.

#### 3.2.5.2 Fraccionamiento de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el agua del suelo y en los ojos de agua.

Para cumplir este objetivo se utilizaron los resultados del análisis de las muestras de los diferentes tipos de suelos en los horizontes orgánico y mineral, agrupándolos tanto por tipo de suelo como por niveles en relación a su profundidad. Posteriormente, mediante el análisis de gráficos de dispersión de las abundancias isotópicas de cada tipo y nivel de suelo, se procedió a determinar la existencia de relaciones entre las señales isotópicas de los



mismos. De la igual forma, se realizó un análisis de las muestras recolectadas en los ojos de agua, realizando gráficos de dispersión entre las señales isotópicas de los mismos.

### 3.2.5.3 Fraccionamiento de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el caudal de cada una de las diferentes microcuencas.

Para este objetivo se utilizaron los valores de concentración correspondientes a las muestras tomadas en las diferentes quebradas (microcuencas) que forman parte de la cuenca de estudio. Dichos valores fueron comparados entre sí mediante gráficos de dispersión de sus abundancias isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ ) para determinar posibles relaciones entre los mismos. De tal forma, las microcuencas que presentaron similares distribuciones isotópicas fueron subgrupadas para su posterior análisis. Adicionalmente, se compararon las señales isotópicas de las muestras con los valores de caudal presentes en las microcuencas al momento en que se tomaron las mismas. Esto con el fin de determinar si existía relación entre el caudal y la abundancia isotópica de las muestras.

### 3.2.5.4 Relación de los isótopos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ entre la precipitación, el caudal y el agua contenida en el suelo en diferentes periodos de intensidad (sequía y crecidas).

Para determinar relaciones existentes entre las abundancias isotópicas de la precipitación, caudal, agua del suelo y los ojos de agua, primero, se realizó una comparación entre las señales isotópicas de la precipitación y las de los suelos mediante gráficos de dispersión. Del mismo modo, se compararon las abundancias isotópicas de la precipitación con las de los caudales, y también con las señales obtenidas en las muestras de agua del suelo y los ojos de agua.

Adicionalmente, se realizó el análisis de las muestras tomadas tanto durante un evento de lluvia, (entre el 16 de mayo al 2 de junio del 2011) como de muestras



obtenidas en periodos secos (durante sequías y eventos de baja intensidad, entre el 8 de agosto y el 17 de noviembre del 2011).

3.2.5.5 Relaciones existentes entre las concentraciones de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación en la cuenca y las obtenidas mediante el Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC).

Para este objetivo, se ingresaron las coordenadas de los sitios donde fueron tomadas las muestras de lluvia en el Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación para obtener los valores de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación durante el periodo de monitoreo. Posteriormente, los mismos fueron comparados con las abundancias isotópicas de las muestras de lluvia recolectadas durante el mismo periodo. Finalmente, se realizaron gráficos de dispersión entre dichas señales isotópicas para determinar la precisión y la confiabilidad que tiene el calculador en la zona de estudio, a través del uso de coeficientes de correlación.



**CAPÍTULO 4. RESULTADOS**

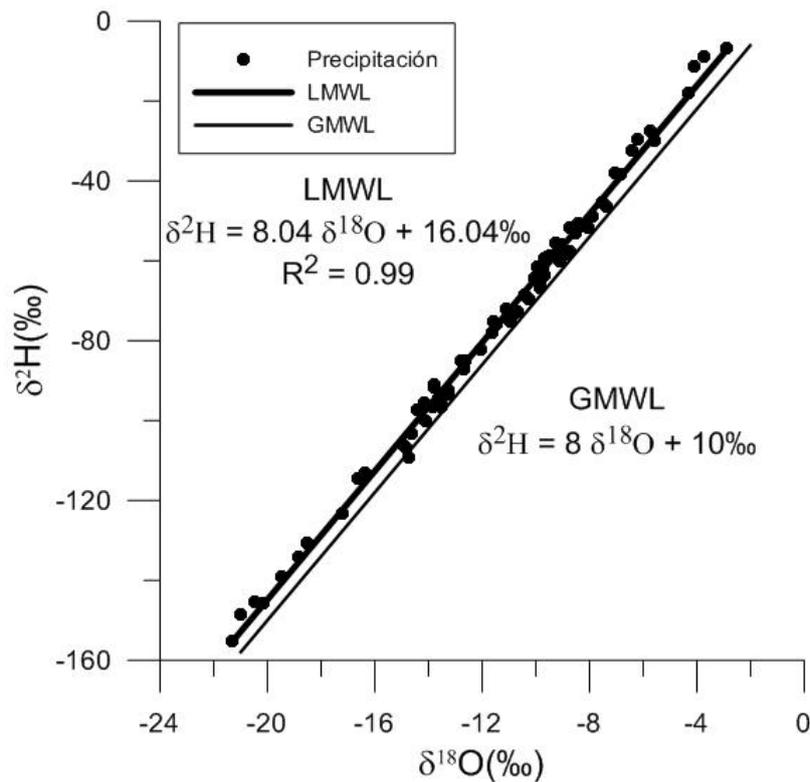
En este capítulo se presentan únicamente los gráficos de los resultados obtenidos a través del análisis de las señales isotópicas producidas por el fraccionamiento del  $\delta^{18}\text{O}$ . Esto debido a que los resultados obtenidos usando este isótopo producen similares tendencias a las generadas por el  $\delta^2\text{H}$ , como se puede observar en los gráficos del anexo 2. Resultados similares fueron encontrados en el estudio realizado por Goller et al. (2005) en una cuenca de bosque montano tropical al sur del Ecuador. De todas formas, en la Tabla 8 se presentan los valores máximos, mínimos y promedios de los resultados de las abundancias isotópicas tanto de  $\delta^{18}\text{O}$  como de  $\delta^2\text{H}$  (junto con sus desviaciones estándar) para todos los sitios monitoreados en la cuenca.

**Tabla 8. Valores máximos, mínimos, promedios y desviaciones estándar de las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en la cuenca del río Zhurucay**

| Estación de muestreo | $\delta^{18}\text{O}$ |       |       |                     | $\delta^2\text{H}$ |        |       |                     |
|----------------------|-----------------------|-------|-------|---------------------|--------------------|--------|-------|---------------------|
|                      | Max                   | Min   | Media | Desviación Estándar | Max                | Min    | Media | Desviación Estándar |
| M1                   | -9.8                  | -16.2 | -12.0 | 1.51                | -63.7              | -104.9 | -82.5 | 11.39               |
| M2                   | -9.6                  | -15.5 | -11.8 | 1.25                | -63.2              | -101.3 | -81.6 | 9.43                |
| M3                   | -10.1                 | -15.6 | -11.6 | 1.39                | -67.8              | -102.5 | -80.4 | 10.24               |
| M4                   | -9.9                  | -14.0 | -11.7 | 1.31                | -67.3              | -101.0 | -80.5 | 10.29               |
| M5                   | -7.3                  | -15.0 | -10.5 | 2.33                | -46.4              | -100.1 | -72.6 | 17.82               |
| M6                   | -8.8                  | -14.9 | -10.9 | 1.52                | -57.4              | -99.9  | -75.2 | 11.02               |
| M7                   | -9.7                  | -14.9 | -11.5 | 1.32                | -63.9              | -101.8 | -79.8 | 10.23               |
| M8                   | -9.8                  | -14.0 | -11.7 | 1.44                | -65.4              | -99.1  | -80.8 | 11.13               |
| M9                   | -9.1                  | -13.5 | -11.2 | 1.27                | -60.6              | -94.9  | -77.4 | 10.04               |
| M10                  | -10.2                 | -15.7 | -11.9 | 1.38                | -66.6              | -102.6 | -81.9 | 10.31               |
| Precipitación Alta   | -3.7                  | -21.0 | -12.1 | 4.60                | -9.0               | -148.5 | -79.8 | 37.49               |
| Precipitación Media  | -4.8                  | -21.3 | -11.8 | 3.66                | -16.9              | -155.2 | -78.1 | 29.11               |
| Precipitación. Baja  | -2.9                  | -17.2 | -9.7  | 3.50                | -7.0               | -123.4 | -63.9 | 29.22               |
| Andosol 1.1          | -6.8                  | -15.7 | -10.9 | 3.11                | -40.2              | -110.7 | -74.6 | 25.22               |
| Andosol 1.2          | -8.7                  | -13.6 | -11.1 | 1.58                | -55.4              | -96.2  | -75.5 | 13.01               |
| Andosol 1.3          | -9.0                  | -13.0 | -11.4 | 1.08                | -58.3              | -91.7  | -79.1 | 9.21                |
| Andosol 2.1          | -7.4                  | -15.5 | -11.2 | 2.82                | -45.7              | -112.4 | -76.6 | 22.91               |
| Andosol 2.2          | -8.4                  | -15.3 | -11.1 | 2.18                | -53.9              | -105.5 | -75.6 | 17.46               |
| Andosol 2.3          | -7.7                  | -15.3 | -11.0 | 2.31                | -46.6              | -108.3 | -75.2 | 18.62               |
| Histosol 1.1         | -10.0                 | -13.3 | -11.3 | 0.62                | -67.5              | -91.9  | -77.4 | 4.96                |
| Histosol 1.2         | -10.3                 | -13.0 | -11.2 | 0.54                | -68.7              | -89.1  | -77.2 | 3.78                |
| Histosol 1.3         | -10.5                 | -12.4 | -11.3 | 0.38                | -73.4              | -85.7  | -77.2 | 2.62                |

|               |       |       |       |      |       |        |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|------|-------|--------|-------|-------|
| Histosol 2.1  | -6.6  | -14.2 | -9.9  | 2.52 | -43.1 | -103.4 | -67.6 | 20.04 |
| Histosol 2.2  | -7.7  | -9.0  | -8.3  | 0.46 | -49.7 | -61.5  | -56.1 | 4.08  |
| Histosol 2.3  | -7.3  | -9.1  | -8.6  | 0.57 | -49.5 | -61.8  | -59.1 | 4.07  |
| Ojo de Agua 1 | -10.1 | -10.6 | -10.5 | 0.12 | -70.7 | -72.4  | -71.7 | 0.41  |
| Ojo de Agua 2 | -8.2  | -8.6  | -8.5  | 0.10 | -53.5 | -55.0  | -54.5 | 0.37  |

**4.1 Caracterización de los isótopos  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación, y su comportamiento en el tiempo y a diferentes altitudes.**

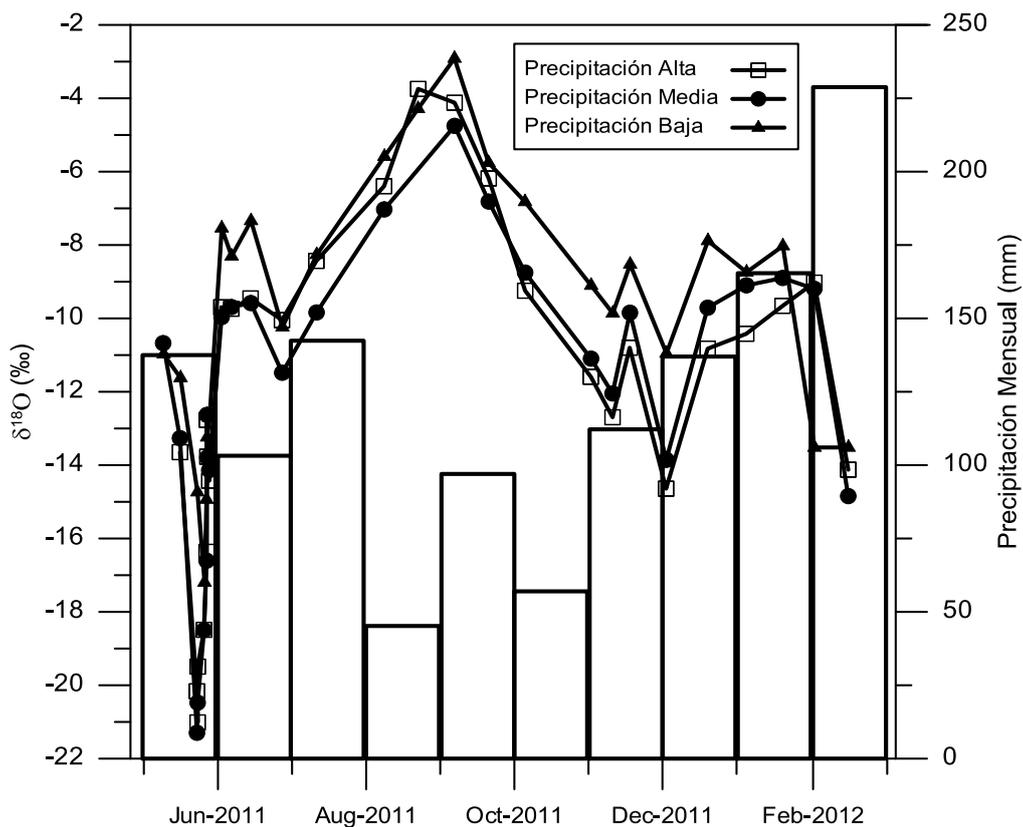


**Figura 37. Relación entre los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las muestras de precipitación obtenidas en la cuenca del río Zhurucay. Adicionalmente, se presenta la Línea de Agua Meteorica Local (LMWL) y la Línea de Agua Meteorica Global (GMWL).**

Al analizar la relación entre las abundancias isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las muestras de precipitación recolectadas en la cuenca de estudio, se obtuvo su LMWL ( $\delta^2\text{H} = 8.04 \delta^{18}\text{O} + 16.04\text{‰}$ , Figura 37). La pendiente de 8.04, cercana a la de la GMWL (8), refleja que el fraccionamiento generado por el proceso de evaporación es insignificante. Esto sugiere, que el fraccionamiento que se produce en la lluvia se realiza prácticamente en equilibrio. Este resultado, se

encuentra en línea con resultados obtenidos por otras investigaciones realizadas en el país, como la de Goller et al. (2005) en su estudio del fraccionamiento isotópico de  $\delta^{18}\text{O}$  al sur de Ecuador (entre Loja y Zamora).

Por otra parte, la LMWL exhibe un valor de exceso de deuterio de 16‰, enriquecido en relación al de la GMWL (10‰). Lo que posiblemente se debe a la existencia de lluvias localizadas enriquecidas al reevaporarse y/o la presencia de lluvias provenientes de otras fuentes de vapor de agua, como el océano Pacífico predominantemente. Esto concuerda con los resultados presentados en el trabajo de Roche et al. (1999), basado en el análisis de la composición isotópica de la precipitación entre los Andes y la Amazonía bolivianos. Dicho estudio menciona que los valores de exceso de deuterio determinados en estaciones de muestreo ubicadas a elevaciones mayores a 1000m s.n.m., son mayores a 15‰.



**Figura 38. Señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación en las partes alta (3779m s.n.m.), media (3700m s.n.m.) y baja (3297m s.n.m.) de la cuenca en relación a la cantidad de precipitación mensual en la misma.**



Con respecto al fraccionamiento isotópico del  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación, los valores varían entre -3.7% y -21.0% en la parte alta (3779m s.n.m.), -4.8% y -21.3% en la parte media (3700m s.n.m.) y -2.9% y -18.2% en la parte baja (3297m s.n.m.) de la cuenca. Los valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  para las partes alta, media y baja de la cuenca son de -12.1%, -11.8% y -9.7%, respectivamente. Estos valores reflejan un claro empobrecimiento en abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  al incrementarse la elevación del punto de muestro, lo que se denomina efecto altitudinal. Mediante el análisis de éstos resultados, se ha determinado que para la cuenca monitoreada ubicada entre los 3200m y 3800m s.n.m., la abundancia de isótopos decrece a una razón aproximada de 0.5‰ por cada 100m de incremento de altitud. Esto concuerda con el estudio de Rozanski y Araguas-Araguas (1995), sobre la variabilidad espacial y temporal de la precipitación en Sudamérica, basado en el análisis de la composición de isótopos estables ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ ) en la lluvia. En dicho estudio, se determinó una tendencia similar entre la relación del  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación y el incremento de altitud (aproximadamente 0.5‰/100m), en estaciones ubicadas sobre los 3000m s.n.m. Adicionalmente, el estudio menciona la existencia de una disminución gradual de  $\delta^{18}\text{O}$  en el agua de la precipitación, manantiales y ríos pequeños de los Andes, a medida que se incrementa la altitud. Al respecto, Vogel et al. (1975) determinaron la existencia del efecto de altitud en base al análisis de la abundancia de  $\delta^{18}\text{O}$  en aguas superficiales en los Andes de Argentina. En este estudio, se determinó un decremento aproximado de 0.2‰ en aguas superficiales, por cada 100m de incremento de altitud en estaciones ubicadas a elevaciones entre 2000m y 4000m s.n.m.

En relación a la señal isotópica de  $\delta^2\text{H}$  en la precipitación, sus valores promedios son de -79.8‰, -78.1‰ y -63.9‰ para las partes alta, media y baja, respectivamente. Esto genera una tendencia de decremento en la abundancia isotópica de la precipitación de alrededor de 3.4‰ por cada 100m de incremento en la elevación (efecto altitudinal). Lo que contrasta con el estudio isotópico de deuterio realizado en zonas de los Andes en Chile por Moser et al. (1973). Dicho estudio señala que por cada 100m de incremento en la altitud, se



generan decrementos de entre 1.5‰ y 2‰ en la señal isotópica de  $\delta^2\text{H}$ , en un transecto este-oeste desde Santiago (500m s.n.m.) hasta Infiernillo (4400m s.n.m.).

Adicionalmente, durante algunos periodos de monitoreo, se puede observar una tendencia de empobrecimiento en la abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación en diferentes partes de la cuenca, relacionada al ingreso localizado de altas cantidades de lluvia con bajas abundancias isotópicas al sistema hidrológico (efecto de cantidad). Este efecto se puede observar claramente en las señales isotópicas de las muestras de precipitación recolectadas entre finales de junio y mediados de septiembre de 2011 (Figura 38), en las cuales los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en la parte media de la cuenca se encuentran empobrecidos en relación a los de la parte alta de la misma. Lo que contrasta con el previamente mencionado efecto de altitud que se observa durante el resto del periodo de monitoreo en la cuenca. Esto concuerda con el estudio previo sobre la composición isotópica estable de la precipitación de Roche et al. (1999), a lo largo de dos transectos entre el altiplano boliviano y la cuenca del río Amazonas. En dicho estudio, se determinó la existencia de variaciones isotópicas relacionadas a la cantidad de precipitación (valores  $\delta$  más negativos en periodos lluviosos).

Así mismo, en la Figura 38 se observa una relación directa entre la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación y la estacionalidad de la misma en el área de estudio. Durante épocas secas (agosto a octubre de 2011) existe una tendencia al enriquecimiento en abundancia isotópica de la lluvia. En dichos periodos, se produjeron los valores más enriquecidos en abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación de -3.7‰, -4.8‰ y -2.9‰ para las partes alta, media y baja de la cuenca, respectivamente (Tabla 8). En contraste, durante periodos más húmedos (finales de mayo y diciembre de 2011, y mediados de febrero de 2012) existe una tendencia al empobrecimiento en la abundancia de isótopos en la precipitación en respuesta al incremento en la intensidad de la lluvia. De hecho, durante dichos periodos, se llegaron a producir los valores más



empobrecidos en la abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de -21.0‰ en la parte alta, -21.3‰ en la parte media y -17.2‰ en la parte baja de la cuenca. Resultados en línea con el estudio de García et al. (1998) obtenidos del análisis de registros a largo plazo de  $\delta^{18}\text{O}$  en la lluvia de la estación de Izobamba, Ecuador, ubicada a 3058m s.n.m. Dicho estudio, determinó la existencia de valores más empobrecidos en abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en la lluvia durante temporadas de alta precipitación (p.e. años de ocurrencia de El Niño). Tendencias similares fueron encontradas en el estudio de Roche et al. (1999) sobre la composición isotópica de la lluvia en zonas andinas y amazónicas bolivianas. Este estudio señala que la señal isotópica de la precipitación presenta variaciones estacionales con valores más empobrecidos producidos durante temporadas de lluvia.

#### **4.2 Fraccionamiento de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el agua del suelo y los ojos de agua.**

##### *4.2.1 Análisis del agua del suelo*

Antes de empezar con el análisis de las abundancias isotópicas en el agua recolectada del suelo, debemos mencionar algunas características sobre las condiciones del terreno donde se ubican las estaciones de muestreo. Dichas condiciones, influyen el comportamiento hidrológico del agua que circula a través del suelo en la cuenca de estudio.

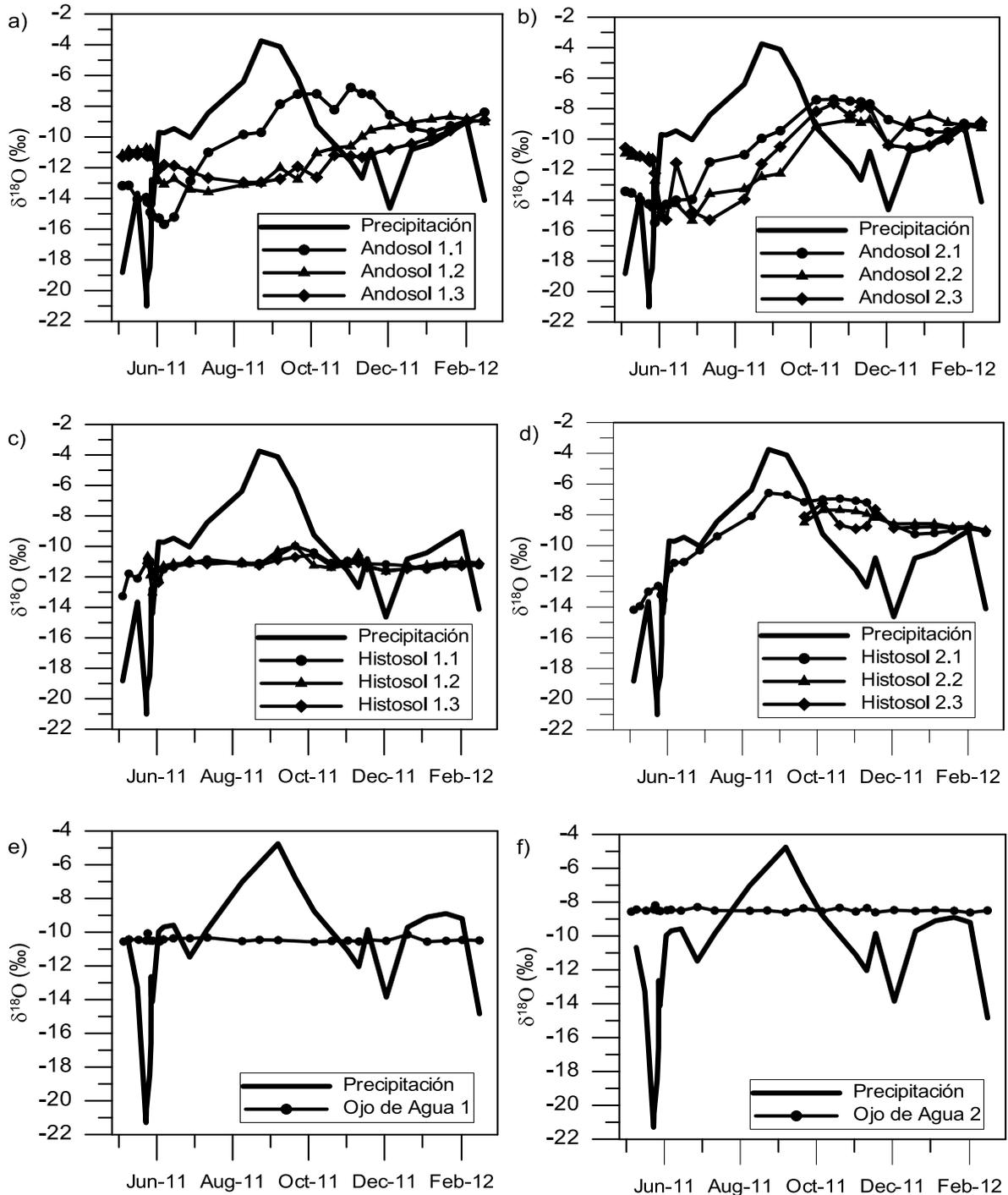
Primero, aunque ambas estaciones de muestreo en Andosoles se ubican en zonas de ladera, difieren en su posición sobre las mismas. El Andosol 1, se encuentra ubicado en la parte media de una ladera, mientras que, el Andosol 2 se ubica en la parte más alta de otra. Adicionalmente, se debe señalar que en ambos Andosoles se instalaron puntos de monitoreo de agua en tres niveles, dos en el horizonte orgánico (niveles 1 y 2, a 25cm y 35cm de profundidad, respectivamente), y uno en el horizonte mineral (nivel 3) a 65cm de profundidad.

En relación al análisis del agua que circula por los dos Histosoles monitoreados (Figura 36), debemos mencionar que éstos han sido clasificados en dos tipos



en la cuenca de estudio. El Histosol 1 ha sido clasificado como Histosol de ladera, mientras que el Histosol 2, como Histosol procedente de una zona plana de retención de agua (lagunas ciegas). En el Histosol 1, se instalaron platos de succión en tres niveles, los niveles 1 y 2 en el horizonte orgánico (a 25cm y 45 cm de profundidad, respectivamente) y el nivel 3 en el horizonte mineral (a 75 cm de profundidad). De igual forma, en el Histosol 2, se instalaron platos de succión en dos niveles en el horizonte orgánico (niveles 1 y 2, a 20cm y 40cm de profundidad, respectivamente) y el nivel 3, en el horizonte mineral a 70cm de profundidad. En la Tabla 8, se presentan los valores de las abundancias isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , para el agua que circula en cada nivel de cada tipo de suelo en la cuenca de estudio.

Los valores promedios de la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  del Andosol 1 son de -10.9‰ en el nivel 1 (25cm), -11.1‰ en el nivel 2 (35cm) y -11.4‰ en el nivel 3 (65cm). La abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  del nivel 1 del Andosol 1 presenta una variación entre -6.8‰ y -15.7‰. Mientras que, en los niveles más profundos las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  se presentan más atenuadas a lo largo del periodo de monitoreo, con variaciones entre -8.7‰ y -13.6‰ en el nivel 2, y, -9.0‰ y -13.0‰ en el nivel 3. Al analizar éstos valores y la Figura 39a, se observa que en el Andosol 1, la señal isotópica del nivel 1 se encuentra relacionada en mayor grado a la de la precipitación, que la de los otros dos horizontes más profundos. De hecho, el pico de enriquecimiento isotópico que se observa en la muestra de precipitación recolectada el 22 de agosto de 2011 (Figura 39a), se ve reflejado en la señal isotópica del Andosol 1.1 de la muestra tomada el 6 de septiembre del 2011, es decir, con un desfase de alrededor de dos semanas. Esto sugiere, que debido a que la estación de muestreo se encuentra ubicada en la parte media de la ladera, el agua meteórica que se infiltra en el suelo, fluye lateralmente por el nivel 1, y la infiltración vertical hacia los horizontes más profundos tiene una menor importancia, aunque se observa claramente una recarga de aguas empobrecidas hacia horizontes más profundos con un desfase de tiempo.



**Figura 39. Relación entre las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación y los suelos: a) Andosol 1, b) Andosol 2, c) Histosol 1, d) Histosol 2, e) Agua Roca 1, y f) Agua Roca 2.**

Por otro lado, las abundancias isotópicas en los tres niveles del Andosol 2, guardan relación con la señal de la precipitación, pero con un desfase de tiempo en su respuesta. Esto se puede evidenciar en la Figura 39b, en la cual



se observa un desfase de alrededor de 6 semanas entre el pico de enriquecimiento en la abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en la muestra de precipitación tomada el 22 de agosto de 2011, el cual se produce posteriormente en las muestras de los tres niveles del Andosol 2 tomadas el 5 de octubre del mismo año. Los valores promedios de las abundancias isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  en los niveles 1 (25cm), 2 (35cm) y 3 (65cm) son de -11.2‰, -11.1‰ y -11.0‰, respectivamente. Así mismo, las variaciones máximas entre las señales isotópicas de los tres niveles varían en rangos similares entre ellas, entre -7.4‰ y -15.5‰ en el nivel 1, -8.4‰ y -15.5‰ en el nivel 2, y, -7.7‰ y -15.3‰ en el nivel 3 durante todos el periodo de monitoreo. Estos valores reflejan que el agua meteórica precipitada se infiltra en el nivel más superficial y progresivamente sigue fluyendo verticalmente hacia los niveles más profundos (Figura 39b). Lo que puede tener relación con la posición de la estación de monitoreo sobre la ladera donde se ubica (parte superior).

En el caso de los Histosoles, en el Histosol 1 (de ladera) las abundancias isotópicas se mantienen mucho más estables a lo largo de todo el periodo de monitoreo. Los valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  son de -11.3‰ para los niveles 1 y 3 ubicados a 25cm y 75cm de profundidad, respectivamente. En tanto que, en el nivel 2 (35cm), el valor promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  es de -11.2‰. La señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  se encuentra mucho más atenuada en el Histosol 1 que en los Andosoles, con rangos de variación entre -10.0‰ y -13.3‰ en el nivel 1, -10.3‰ y -13.0‰ en el nivel 2, y, -10.5‰ y -12.4‰ en el nivel 3. Adicionalmente, su respuesta a la señal isotópica de la precipitación es baja, excepto durante el evento de lluvia a fines de mayo (Figura 39c), donde se produce una mezcla rápida que empobrece su señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en alrededor de 2‰. Estos hechos reflejan que probablemente existe flujo lateral de agua que ha estado almacenada por un largo período de tiempo. Cuyo origen podría ser un humedal de gran extensión que se encuentra ubicado en la parte alta del punto de muestreo, que recibe agua que proviene de zonas de Andosoles localizadas en las laderas adyacentes.



Por el contrario, el Histosol 2 (zona plana de retención de agua) exhibe una distribución de abundancia isotópica variable, muy relacionada a la de precipitación durante todo el periodo de muestreo. El valor promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  del nivel 1 (a 20cm de profundidad) es de  $-9.9\text{‰}$ , con una variación entre  $-6.6\text{‰}$  y  $-14.2\text{‰}$ . Además, las distribuciones de la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  son similares en el periodo donde se tienen muestras en los tres niveles del suelo (Figura 39d). Los valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  en los niveles 2 y 3 (a 40cm y 70cm de profundidad, respectivamente) son de  $-8.3\text{‰}$  y  $-8.6\text{‰}$ . Con variaciones atenuadas en relación al nivel 1, debido a que los mismos no fueron monitoreados durante las temporadas más húmedas (p.e. durante el evento de lluvia a finales de mayo del 2011, Figura 38), las cuales producen mayor variabilidad en abundancia isotópica. Dichos valores varían entre  $-7.7\text{‰}$  y  $-9.0\text{‰}$  en el nivel 2, y,  $-7.3\text{‰}$  y  $-9.1\text{‰}$  en el nivel 3.

En general, las tendencias de la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua que circula en el suelo son las siguientes: i) La señal isotópica de los tres niveles del Histosol 2 se encuentran directamente relacionadas a la señal de la precipitación (Figura 39d); ii) en el Andosol 1, solamente el nivel 1 (más superficial) guarda relación con la señal isotópica de la precipitación (Figura 39a); iii) en el caso del Andosol 2, las señales de sus tres niveles se relacionan con la de la precipitación, pero con una respuesta retrasada (alrededor de 6 semanas) como se evidencia en la Figura 39b; y iv) en relación al Histosol 1, en la Figura 39c se observa que su señal isotópica no se relaciona con la de la precipitación, excepto ligeramente en respuesta al evento de lluvia a finales del mes de mayo de 2011.

En resumen, el Histosol 1 (de ladera) no reacciona a la señal isotópica de la precipitación, mientras que, el Histosol 2 (zona de retención de agua) exhibe una relación directa a la señal de la misma. Esto sugiere, que el tiempo de residencia del agua que circula sub-superficialmente por el Histosol 2 es menor al del Histosol 1.



#### 4.2.2 Análisis de los ojos de agua.

Los ojos de agua (Figura 39e y Figura 39f) presentan señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  muy estables durante todo el periodo de monitoreo. Cuyos valores promedios son de  $-10.5\text{‰}$  y  $-8.5\text{‰}$ , con desviaciones estándar de  $0.12\text{‰}$  y  $0.10\text{‰}$  para los ojos de agua 1 y 2, respectivamente (Tabla 8). La estabilidad de su señal isotópica se debe al proceso de atenuación que se genera debido a su baja reacción a ingresos de precipitación. Lo que sugiere que se originan desde estratos de roca profundos, y que además, el agua que circula sub-superficialmente por ellos ha estado almacenada por un largo período de tiempo, lo cual supone que poseen altos tiempos de residencia en el sistema hidrológico.

Adicionalmente, se puede observar que existe una diferencia de  $2\text{‰}$  en los valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  entre ambos ojos de agua a lo largo del periodo de monitoreo (Figura 39e y Figura 39f, Tabla 8), lo sugiere que éstos tienen diferente procedencia o diferentes tiempos de residencia bajo la superficie.

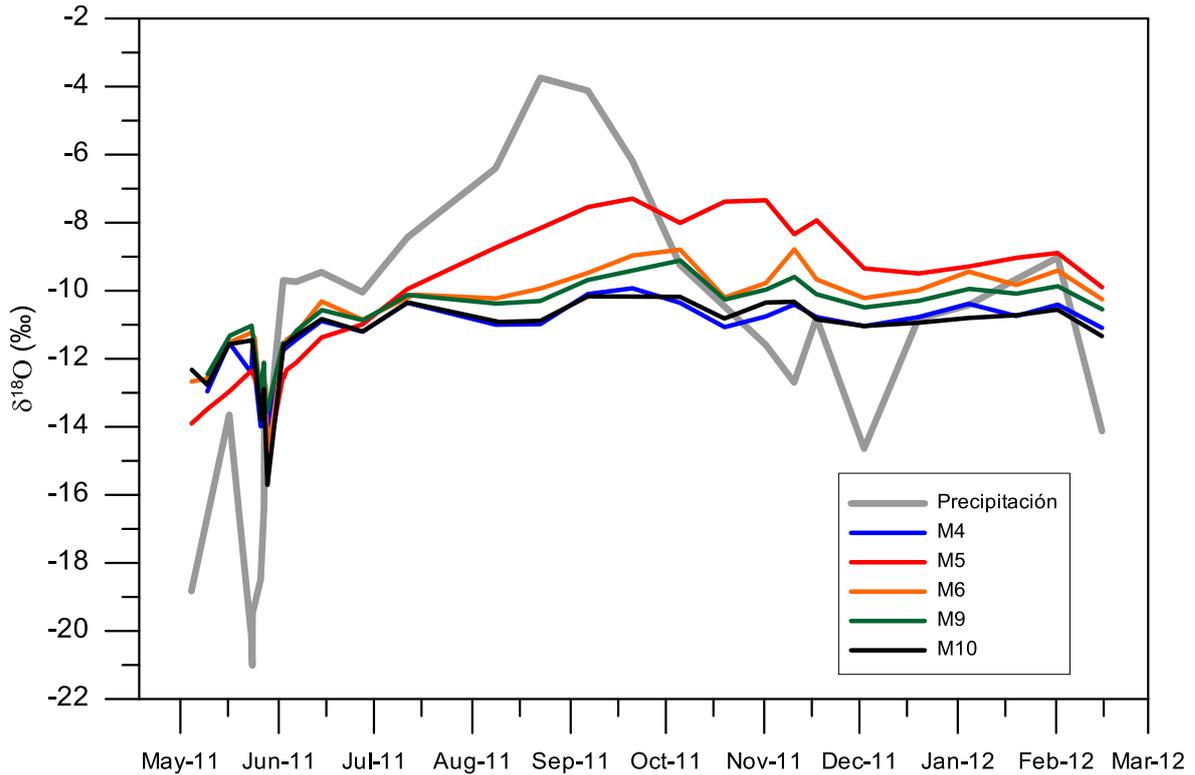
#### 4.3 Fraccionamiento de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el caudal de cada una de las diferentes microcuencas de estudio.

Las abundancias isotópicas promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  en los caudales son de  $-12.0\text{‰}$  en la microcuenca 1 (M1),  $-11.8\text{‰}$  en la M2,  $-11.6\text{‰}$  en la M3,  $-11.7\text{‰}$  en la M4,  $-10.5\text{‰}$  en la M5,  $-10.9\text{‰}$  en la M6,  $-11.5\text{‰}$  en la M7,  $-11.7\text{‰}$  en la M8,  $-11.2\text{‰}$  en la M9, y,  $-11.9\text{‰}$  en la M10. Y las variaciones en las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  se encuentran atenuadas en relación a las de la precipitación (Tabla 8), con una variación máxima de  $7.7\text{‰}$  en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de la microcuenca 5, durante todo el periodo de monitoreo.

Basado en estos valores, en la ubicación geográfica (Figura 36), y en las distribuciones de las señales isotópicas de las diez microcuencas monitoreadas, se observa que tanto para  $\delta^{18}\text{O}$  como para  $\delta^2\text{H}$ , los datos pueden ser reagrupados para su análisis. Las microcuencas 1, 2, 3, 4 y 10 poseen similares distribuciones de señal isotópica durante todo el periodo de



monitoreo. Por lo que pueden ser agrupadas en el subgrupo 1, representado por la microcuenca 10 (M10). El subgrupo 1 exhibe variaciones máximas de 5‰ para  $\delta^2\text{H}$  y 1‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , a lo largo de todo el periodo de monitoreo. Las distribuciones isotópicas de las microcuencas 7 y 8 son similares, y pueden reagruparse en el subgrupo 2, el cual será representado por la distribución de señal isotópica de la microcuenca 7 (M7). El subgrupo 2 posee variaciones máximas de 3‰ para  $\delta^2\text{H}$  y 0.5‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , y sus valores se encuentran ligeramente enriquecidos en relación a los del subgrupo 1 (aproximadamente 0.8%) durante todo el periodo de monitoreo. La distribución de señal isotópica de la microcuenca 6 (M6) se encuentra enriquecida en relación a las de los subgrupos 1 y 2, y ha sido considerada individualmente en el subgrupo 3. De igual forma, la distribución de señal isotópica de la microcuenca 9 (M9) difiere de las demás. Tendiendo a valores isotópicamente enriquecidos en relación a los de los subgrupos 1 y 2, y empobrecidos respecto a los del subgrupo 3, por lo que también será analizada individualmente en el subgrupo 4. Finalmente, la distribución de los valores de señal isotópica de la microcuenca 5 (M5) difiere de las demás (Figura 40), por lo que será considerada individualmente en el subgrupo 5. Los valores de señal isotópica del subgrupo 5 son los más enriquecidos en abundancia isotópica tanto en  $\delta^{18}\text{O}$  como en  $\delta^2\text{H}$  durante todo el periodo de monitoreo. Cabe mencionar, que éstas tendencias generales son válidas a lo largo de todo el periodo de monitoreo, excepto durante el evento de lluvia a finales de mayo de 2011. Durante dicho periodo, las abundancias isotópicas se encuentran empobrecidas en todos los subgrupos (p.e. microcuencas), pero los valores a los que tienden son muy variables entre ellos, por lo que no se pudieron determinar tendencias generales entre los subgrupos.



**Figura 40. Señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  en caudales tipo comparadas con la señal isotópica de precipitación**

En general, las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de los caudales no tienen una relación directa con la señal de la precipitación a lo largo del periodo de monitoreo (Figura 40). Esto, excepto para el subgrupo 5 (M5), cuya señal enriquecida en abundancia isotópica, guarda relación con la de la precipitación, incluso manteniendo la misma estacionalidad a lo largo de todo el periodo de monitoreo. Así como también, inmediatamente después del intenso evento de lluvia (finales de mayo de 2011) en todos los subgrupos. Tendencias similares fueron encontradas por Goller et al. (2005) en su estudio realizado en un bosque montano tropical al sur del Ecuador, entre las señales isotópicas de la precipitación y los caudales luego de intensos eventos de lluvia.

Las señales isotópicas promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  varían en un rango muy pequeño entre -11.5‰ y -12.0‰ (Tabla 8) para las microcuencas de la zona oriental de la cuenca de estudio (subgrupos 1 y 2, Figura 40). Esto debido a que las

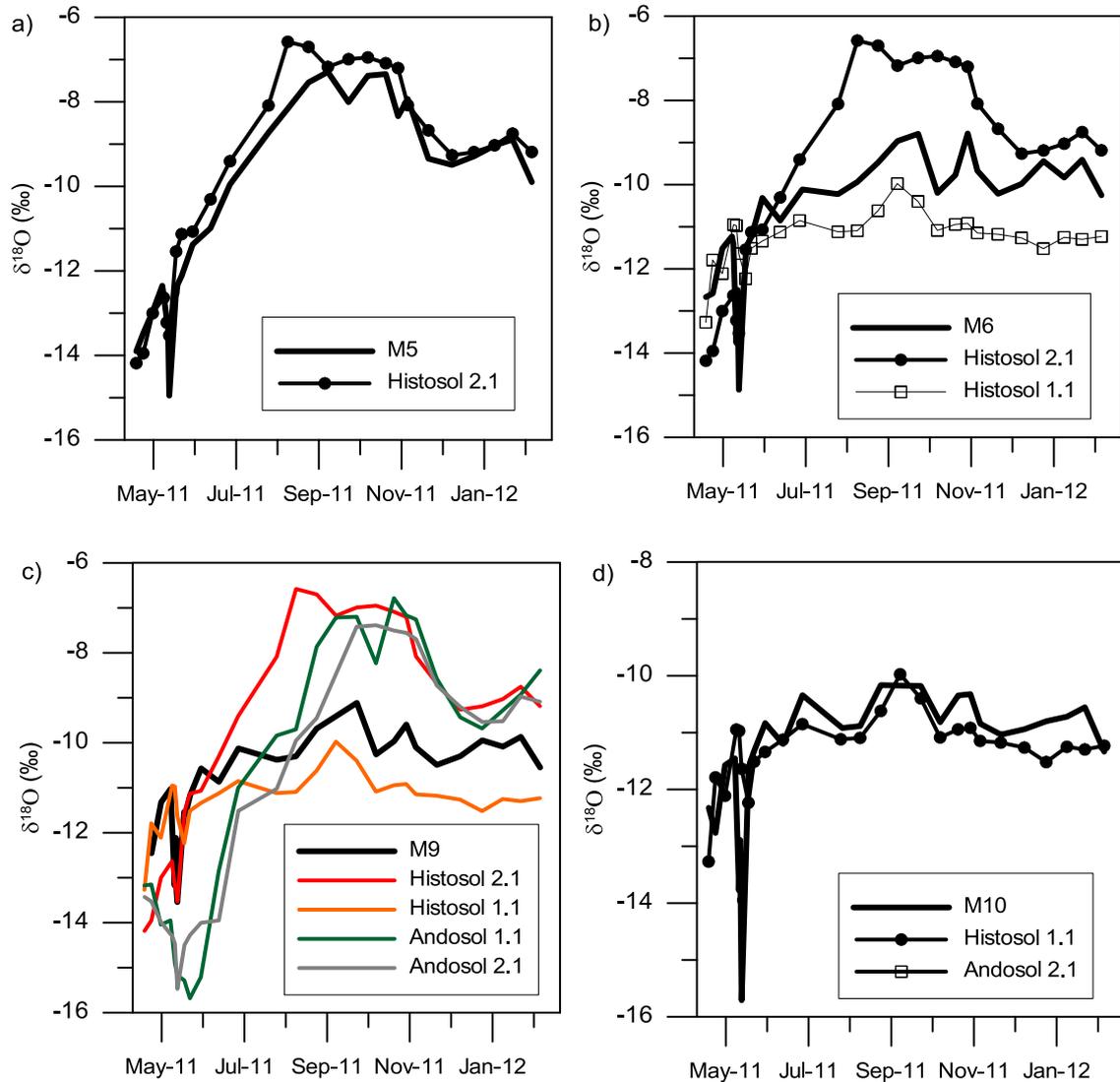


mismas no reciben aporte del agua enriquecida en abundancia isotópica del Histosol 2 (zona de retención de agua), que se ubica en la parte alta de la zona oeste del área de estudio. Por otro lado, los valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  en el subgrupo 4 (M9, confluencia de las todas las microcuencas), subgrupo 3 (M6) y subgrupo 5 (M5) son de -11.2‰, -10.9‰ y -10.5‰, respectivamente, los cuales se encuentran ubicadas en zonas centro-occidentales del área de estudio. Estos valores reflejan que las abundancias isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  en dichos subgrupos, exhiben un patrón de enriquecimiento a medida que los puntos monitoreados se ubican más cerca de la zona del Histosol 2 (Figura 36).

#### **4.4 Relación de los isótopos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ entre la precipitación, el caudal y el agua contenida en el suelo en diferentes periodos de intensidad (sequía y crecidas).**

En las Figura 39 y Figura 40, y, en la Tabla 8, se puede observar que las variaciones de  $\delta^{18}\text{O}$  en los caudales y el agua del suelo son menores a las generadas en las muestras de precipitación, efecto que se conoce como atenuación. Tendencias similares fueron encontrados en el estudio de isótopos estables de Goller et al. (2005) al sur del Ecuador.

En la Figura 41a, se observa que existe una relación directa entre las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua del subgrupo 5 (M5) y la del Histosol 2 (zona de retención de agua). Lo que sugiere que dicho Histosol es la principal fuente de aporte de dicho subgrupo durante todo el periodo de monitoreo. Además, tanto la señal isotópica del agua del Histosol 2 (Figura 39d) como la del subgrupo 5 (Figura 40), responden a la señal del agua de precipitación durante todo el periodo de monitoreo, sobretodo en épocas lluviosas.



**Figura 41. Comparación de las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  entre caudales y suelos; a) M5 vs Histosol 2.1, b) M6 vs Histosol 2.1, c) M9 vs Andosoles e Histosoles, y d) M10 y M7 vs Histosol 1.1.**

En las Figura 41b y Figura 41c, se observa que las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua que regula la escorrentía de los subgrupos 3 (M6) y 4 (M9) (confluencia de todas las microcuencas en el área de estudio), respectivamente, poseen distribuciones similares a la del Histosol 1 (de ladera) a lo largo del periodo de monitoreo. Aunque, sus valores se encuentran ligeramente más enriquecidos (entre 0.5‰ y 2.5‰ para el subgrupo 3 y, 0.5‰ y 1.5‰ para el subgrupo 4), debido a la mezcla con agua proveniente del Histosol de retención (Histosol 2), que tiene mayor abundancia isotópica. En contraste, en la Figura 41c, se puede notar que el agua que circula por los



Andosoles no produce variaciones en la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de M9. Esto sugiere que el agua que circula por este tipo de suelo no aporta de manera directa a la regulación de la escorrentía en la cuenca, sino que más bien, dichos suelos aportan agua a las zonas de los Histosoles en el fondo del valle. Estos hechos reflejan que ambos Histosoles son una importante fuente para la regulación de la escorrentía, y la conservación de los ecosistemas en la cuenca de estudio.

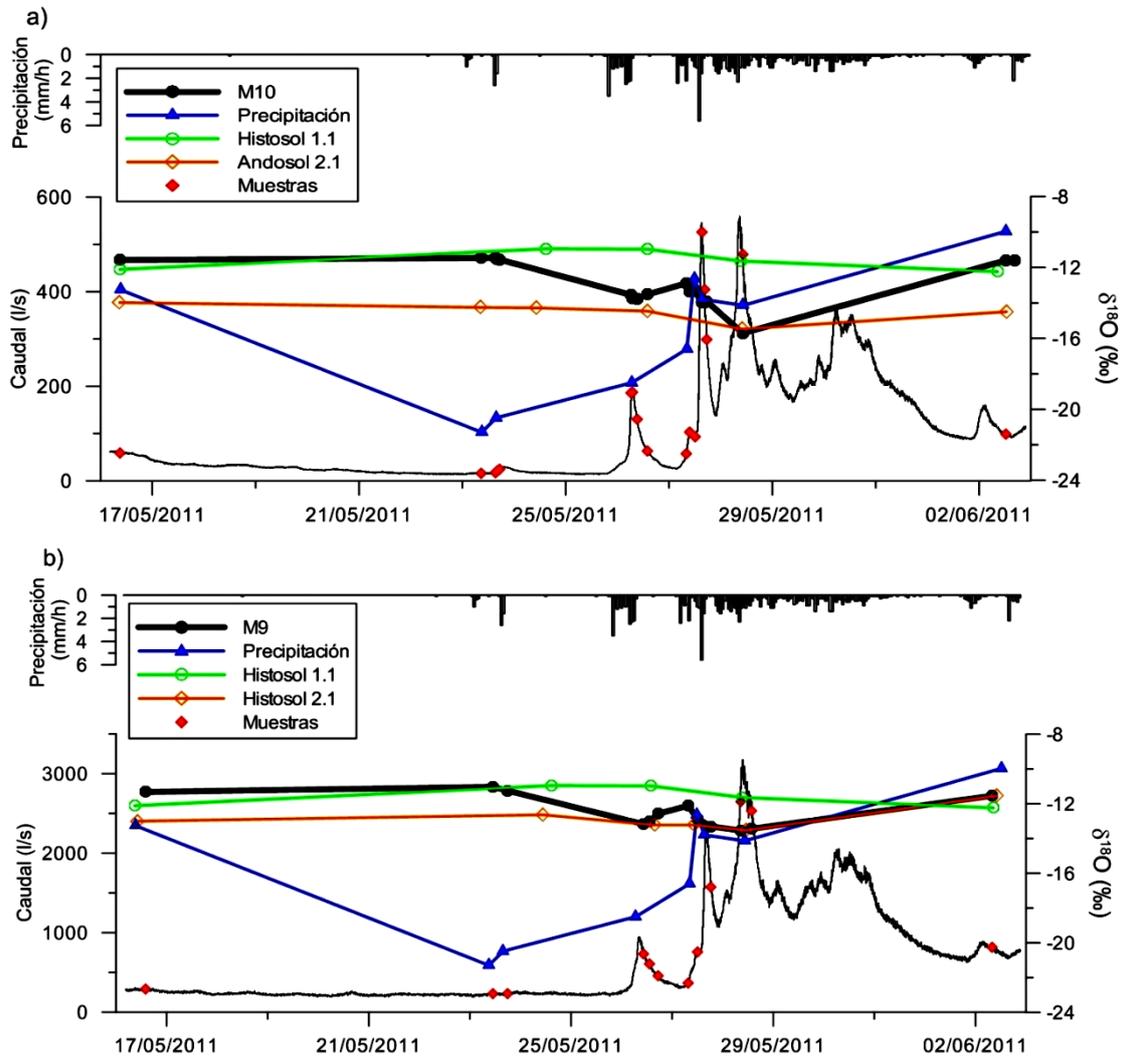
Por otro lado, en la Figura 41d, se puede notar que a lo largo de todo el periodo de muestreo, el agua del Histosol 1 tiene una influencia determinante como fuente de aporte a los caudales de los subgrupos 1 (M10) y 2 (M7). Aunque, como ya se mencionó previamente, la señal isotópica  $\delta^{18}\text{O}$  del subgrupo 2, se encuentra ligeramente enriquecida con respecto a la del subgrupo 1. En relación a la respuesta que ofrecen los suelos a la señal de  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación, los resultados se pueden referir a la sección 4.2 de éste documento.

#### 4.4.1 Análisis durante un evento de lluvia

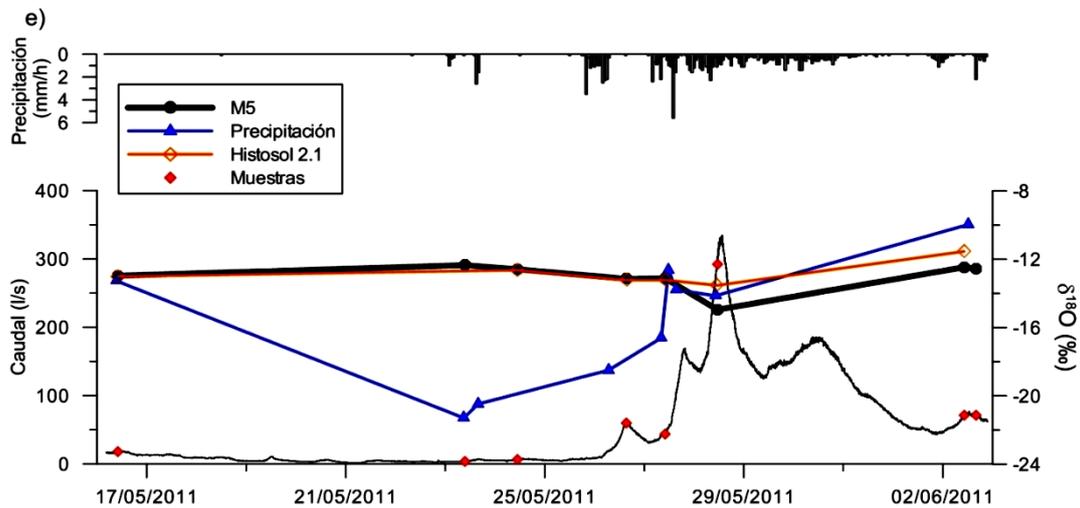
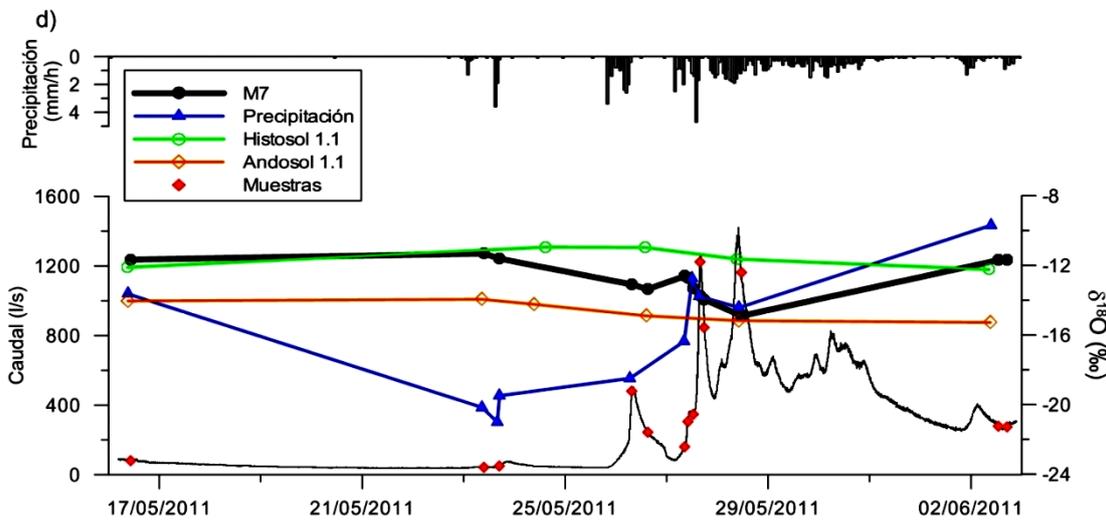
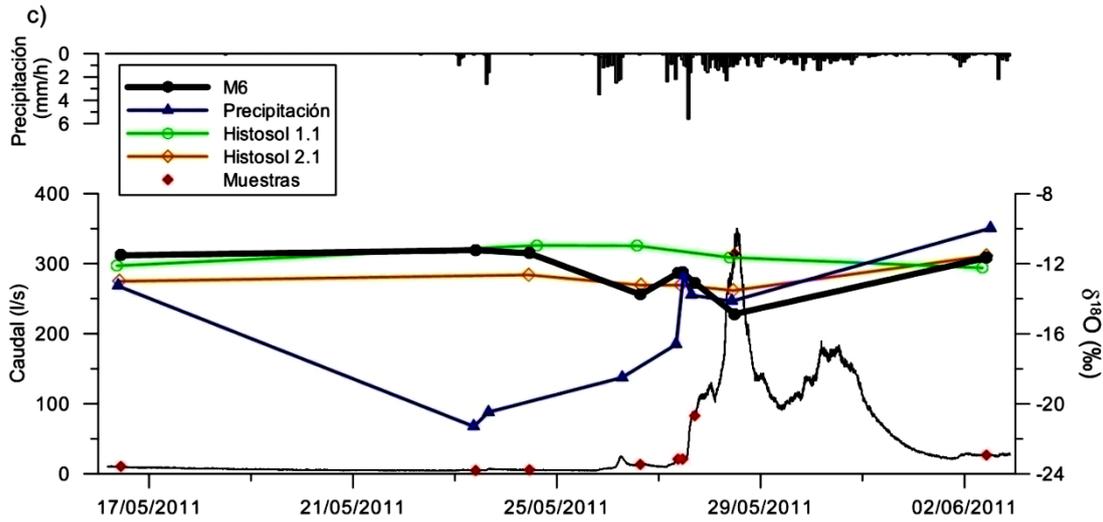
Como parte del estudio, se monitoreo un evento de lluvia entre el 16 de mayo y el 2 de junio del 2011 en la cuenca de estudio. En la Figura 42, se presentan las tendencias generadas en las abundancias de  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación, los caudales y los suelos, durante el mismo. En tanto que, las señales isotópicas de los ojos de agua no han sido incluidas, ya que no presentan respuesta al evento de lluvia.

En primer lugar, en la Figura 42, se puede notar que las lluvias del 23 y 26 de mayo de 2011, posteriores a periodos secos, produjeron los valores más empobrecidos en las abundancias isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación (entre  $-18.5\text{‰}$  y  $-21.5\text{‰}$ ). Aunque, ni las señales de los caudales ni las de los suelos reaccionaron a dichos ingresos (no existe empobrecimiento en abundancia isotópica). Se puede descartar que este efecto se encuentre relacionado al ingreso de altas cantidades de lluvia, ya que las mismas fueron

de corta duración y baja intensidad. Las precipitaciones acumuladas fueron de 7.6mm en un periodo de 15 horas (0.5mm/h) el 23 de mayo, y, 15.8mm en un periodo de 12 horas (1.3mm/h) el 26 de mayo.



**Figura 42. Comparación de las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de los subgrupos de caudal, la precipitación y los suelos más representativos, en relación a la cantidad de lluvia durante el evento monitoreado entre el 16 de mayo y el 2 de junio del 2011.**



Continuación de la Figura 42

Por otro lado, el agua precipitada en la cuenca, durante el evento de lluvia de larga duración entre el 27 de mayo y el 31 de mayo (0.7mm/h), también generó



empobrecimiento en la abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en la precipitación (entre -12.8‰ y -14.4‰). Empobrecimiento que fue menor (atenuado), en relación al que se produjo luego de las lluvias de baja intensidad que fueron previamente mencionadas y analizadas. Dicho evento de larga duración, si produjo reacción en la señal isotópica de los caudales y los suelos, a diferencia de las lluvias previas (del 23 y 26 de mayo), posteriores a periodos secos, cuyo ingreso al sistema no generó respuesta ni en los suelos ni en los caudales.

Estos hechos, sugieren que existen dos tipos de precipitación generadas en la cuenca de estudio, cuyas masas de aire provienen de diferentes orígenes. Unas antes y otras después del evento de lluvia de larga duración que inició el 27 de mayo. Esto refleja que probablemente, las lluvias del 23 y 26 de mayo, empobrecidas en abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  respecto a las generadas durante el evento de larga duración, se originaron de masas de aire procedentes del océano Atlántico y la Amazonía. Las cuales fueron disminuyendo su abundancia isotópica a medida que se fueron adentrando hacia zonas continentales (alejándose de zonas costeras), produciéndose lo que se conoce como efecto de continentalidad. Mientras que las lluvias producidas después del 27 de mayo, probablemente se originaron de masas de aire provenientes del océano Pacífico. Las cuales, dada la cercanía de la cuenca de estudio a las costas de dicha fuente de vapor de agua, se encuentran enriquecidas en abundancia de isótopos estables (el efecto de continentalidad es mucho menos marcado). Lo que concuerda con el estudio isotópico de oxígeno-18 realizado por Goller et al. (2005) en una cuenca montano tropical al sur del Ecuador. En el cual, se determinaron amplias variaciones en el  $\delta^{18}\text{O}$  de la precipitación, entre -12.6‰ y -2.1‰, relacionados a masas de aire de diferentes orígenes.

En relación a los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los suelos durante el evento de lluvia, existen variaciones entre -10.9‰ y -12.2‰ en el Histosol 1.1, entre -11.5‰ y -13.5‰ en el Histosol 2.1, y, entre -14.0‰ y -15.5‰ en al Andosol 2.1. Cuyos



valores promedios son de -11.6‰ en el Histosol 1.1, -12.9 en el Histosol 2.1 y -14.5‰ en el Andosol 2.1 Mientras que, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en los caudales de varían entre -11.5‰ y -15.7‰ en el subgrupo 1 (M10), entre -11.31‰ y -14.9‰ en el subgrupo 2 (M7), entre -11.2‰ y 14.9‰ en el subgrupo 3 (M6), entre -11.0‰ y -13.5‰ en el subgrupo 4 (M9), y, entre -12.3‰ y -14.9‰ en el subgrupo 5 (M5). Con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  promedios de -12.9‰ en el subgrupo 1, -12.7‰ en el subgrupo 2, -12.5‰ en el subgrupo 3, -12.4‰ en el subgrupo 4, y, -13.0‰ en el subgrupo 5. Respecto a la reacción de la señal isotópica de los caudales y los suelos al evento de precipitación de larga duración (posición de muestreo vs. señal isotópica), en la Figura 42 se puede observar que i) al inicio del evento, la abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  disminuye al ir aumentando la intensidad de precipitación, lo que de igual forma disminuye la abundancia isotópica en los caudales y suelos, y, ii) aunque no se pudieron recolectar muestras en la zona de recesión del evento, las señales de  $\delta^{18}\text{O}$  en las recolectadas el 2 de junio, evidencian que la precipitación, los caudales y los suelos se enriquecen en abundancia isotópica a medida que la intensidad de la lluvia disminuye.

#### 4.4.2 Análisis durante épocas secas

De la misma forma, se realizó un análisis en muestras tomadas en temporadas secas (durante sequías y eventos de baja intensidad, Figura 43), cuya precipitación acumulada fue de 247mm en un periodo de 102 días (2.4mm/día), entre el 8 de agosto y el 17 de noviembre del 2011.

En la Figura 43 se puede observar que las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  se encuentran muy atenuadas en los caudales y los suelos en relación a la de la precipitación durante épocas secas. De hecho, las mismas se presentan muy estables en los caudales de todos los subgrupos de microcuencas, con una variación máxima de 2.7‰ en los valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  entre todos los subgrupos durante el periodo de monitoreo en temporadas secas. En efecto, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  varían entre -10.2‰ y -10.9‰ en el subgrupo 1 (M10), -9.7‰ y -10.8‰ en el subgrupo 2 (M7), -8.8‰ y -10.2‰ en el subgrupo 3 (M6), -



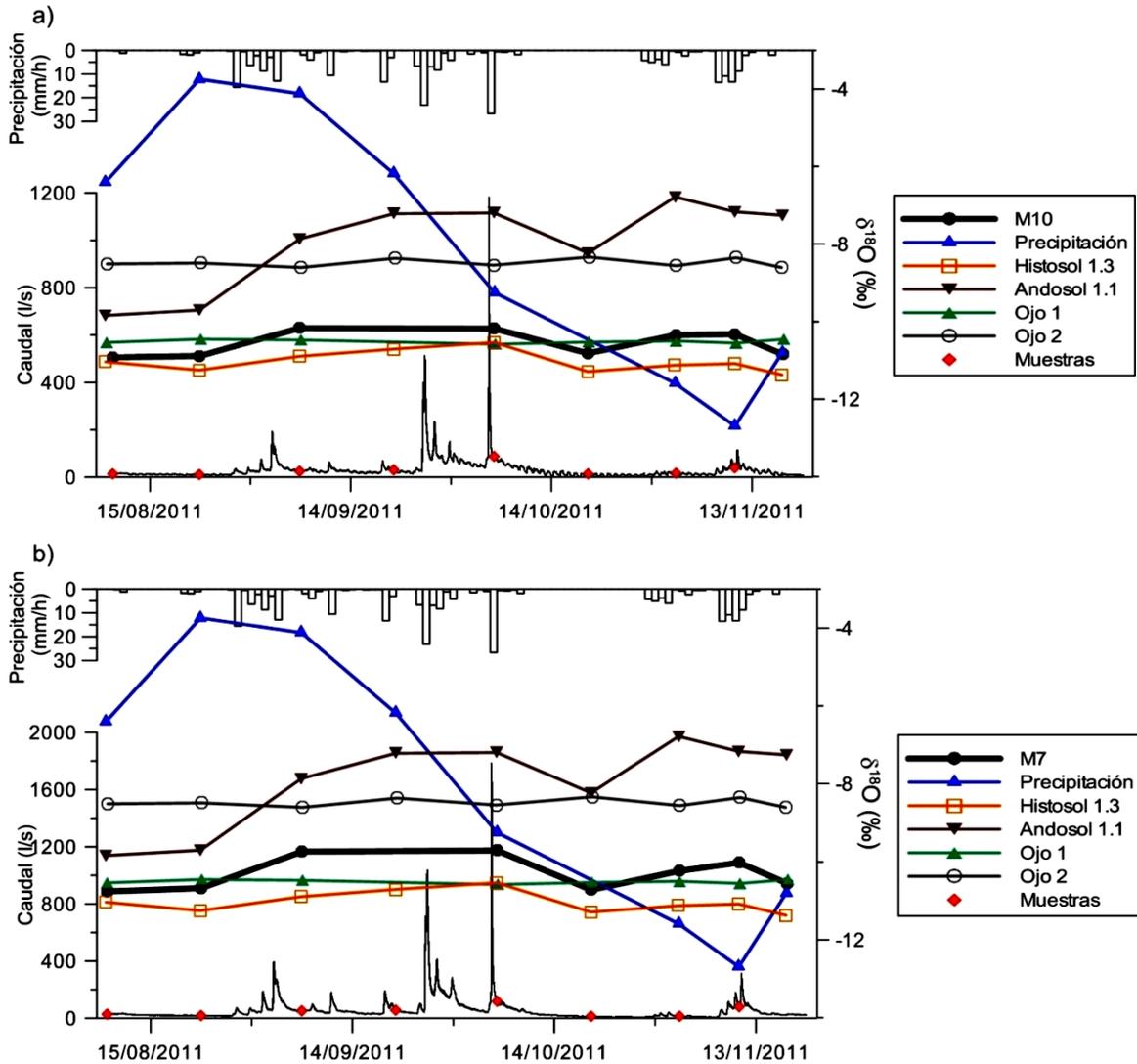
9.1‰ y -10.4‰ en el subgrupo 4 (M9), y, -7.3‰ y -8.3‰ en el subgrupo 5 (M5). Con valores promedios de -10.6‰ para el subgrupo 1, -10.3‰ para el subgrupo 2, -9.5‰ para el subgrupo 3, -9.9‰ para el subgrupo 4, y, -7.9‰ para el subgrupo 5.

En las Figura 43a y Figura 43b, se puede observar que las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de los caudales de los subgrupos 1 (M10) y 2 (M7), tienen una relación directa con la del Histosol 1.3 (75cm de profundidad) durante épocas secas. Dicho Histosol posee una señal incluso más atenuada de  $\delta^{18}\text{O}$  que la de los caudales, con variaciones entre -10.5‰ y -11.4‰, y un valor promedio de -11.0‰ en temporadas secas. Mientras que en relación a los Andosoles, los caudales no presentan relación alguna a las señales isotópicas de los mismos. Excepto ligeramente con la señal del nivel 1 (25cm) del Andosol 1, el cual posee un valor promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  de -7.9‰, con una variación entre -6.8‰ y -9.8‰. Tal enriquecimiento, podría ser la razón del tenue enriquecimiento en abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  en los caudales de los subgrupos 1 y 2 en relación a la señal del Histosol 1.3. Lo que sugiere que el Andosol 1.1, aporta ligeramente a la regulación de la escurrentía de dichos subgrupos. Aunque, se debe mencionar que no existe información adicional suficiente que permita asegurar tal supuesto. Por otro lado, los ojos de agua y los demás niveles de Andosoles e Histosoles no influyen en la regulación de la escurrentía de los subgrupos 1 y 2.

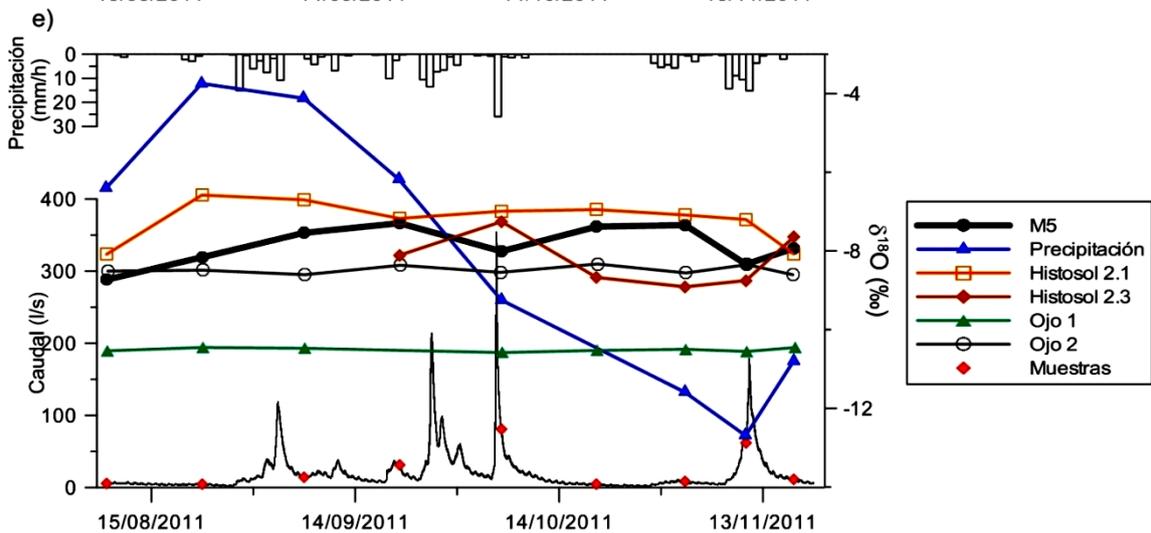
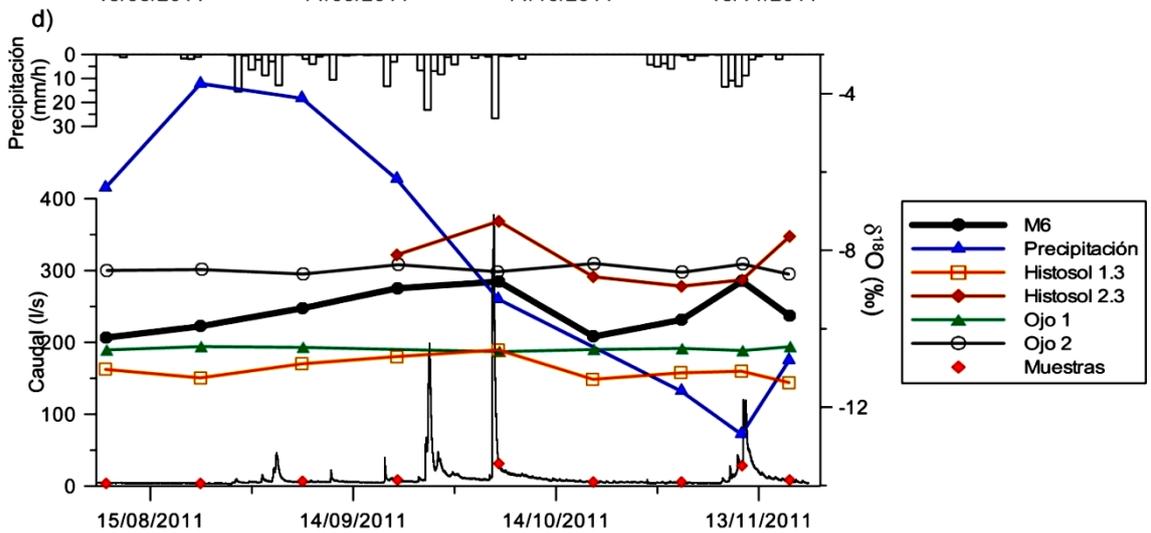
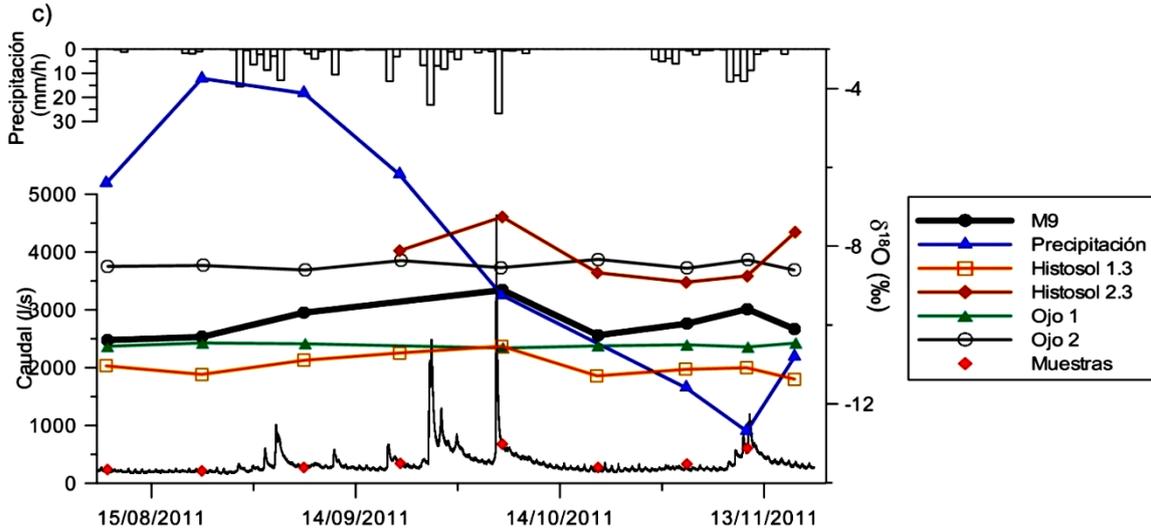
En relación a las microcuencas de los subgrupos 3 (M6) y 4 (M9), en las Figura 43c y Figura 43d, se puede observar que las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de los caudales guardan relación directa con la del Histosol 1.3 (75cm de profundidad). Aunque, en ambos casos se encuentran enriquecidas, lo que puede resultar de la mezcla con el agua procedente del Histosol 2.3 (70cm de profundidad), que como se observa durante el periodo en el que se tiene información del mismo, posee una distribución similar a la de dichos subgrupos. La señal isotópica promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  de dicho nivel del Histosol 2 es de 8.2‰, con variaciones entre -7.3‰ y -8.9‰, en muestras recolectadas entre el 20 de septiembre y el 17 de noviembre del 2011. Cabe resaltar, que la señal isotópica



del Histosol 1.3 no exhibe respuesta a la de la precipitación, mientras que la del Histosol 2.3 presenta una tendencia similar pero atenuada en relación a la misma. Esto sugiere que la precipitación tiene un aporte menos significativo al sistema de las aguas que fluyen por el estrato rocoso durante épocas secas. En contraste, aparentemente los horizontes más profundos del suelo aportan en mayor cantidad al caudal total en dicha temporada.



**Figura 43. Comparación de las señales isotópicas de  $\delta^{18}O$  los subgrupos de caudal y los suelos más representativos, en relación a la cantidad de lluvia durante temporadas secas.**



Continuación de la Figura 43

Con respecto al subgrupo 5 (M5), en la Figura 43e, se puede notar mediante el análisis de  $\delta^{18}\text{O}$  que el agua que circula por el mismo tiene una relación directa



con el agua que circula por los tres niveles del Histosol 2 (ubicados a 20cm, 40cm y 70 cm de profundidad). Aunque no se ha podido determinar cuál de ellos es el regulador principal de la escorrentía de la microcuenca. Esto en parte debido a que no se posee información suficiente de los niveles más profundos y, por otro lado, a que cuando se tiene información de los mismos, sus señales son muy variables entre ellas. El análisis de las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  de los ojos de agua, los Andosoles y el Histosol 1, no proporcionaron resultados significativos al estudio.

En relación a la precipitación, en la Figura 43 se observa que durante la temporada seca, la señal isotópica de la misma se va enriqueciendo a medida que disminuyen las lluvias, en tanto que se empobrece cuando se generan lluvias de baja intensidad en la cuenca. El valor promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  de la misma en la parte alta de la cuenca (3779m s.n.m.) es de  $-8.1\text{‰}$ , con variaciones entre  $-3.7\text{‰}$  y  $-12.7\text{‰}$ . Cabe resaltar que durante la temporada de sequía entre el 10 y el 27 de octubre, no se encontró agua en los recolectores de lluvia. Además, las muestras de agua recolectadas durante dicho periodo (22 de octubre) en los caudales de los subgrupos 1 a 4 (Figura 43a a Figura 43d) y los suelos, registraron valores inusuales empobrecidos en abundancia isotópica. Lo que sugiere que el agua que circulaba por dichos puntos provino de la lluvia isotópicamente empobrecida que se infiltró antes del mencionado periodo de sequía en los suelos. La cual escurrió hacia los caudales al no haber otra fuente de generación de escorrentía. De todas formas, para corroborar esta presunción se requiere realizar estudios isotópicos adicionales sobre tiempos de residencia y separación de flujo de agua de evento y pre-evento. Dichos estudios pueden permitir profundizar el conocimiento sobre los procesos hidrológicos que se generan en la cuenca de estudio.

En resumen, en épocas de sequía, las principales fuentes de aporte de agua para la escorrentía de la cuenca son los Histosoles como se puede evidenciar en la Figura 43. Así, el Histosol 1 (de ladera) es la principal fuente de aporte de los subgrupos 1 y 2. El Histosol 2 (zona de retención de agua) es la principal



fuentes de aporte del subgrupo 5. En tanto que, la esorrentía de los subgrupos 3 y 4, proviene de la mezcla de agua de los Histosoles 1 y 2, con mayor aporte del Histosol de ladera (Histosol 1). Cabe resaltar que la abundancia isotópica del subgrupo 3 es ligeramente mayor que la del subgrupo 4. Esto debido a que la microcuenca del subgrupo 4 recibe mayor aporte de agua enriquecida en abundancia isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  proveniente del Histosol de retención (Histosol 2).

#### **4.5 Relaciones existentes entre las concentraciones de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en la precipitación en la cuenca y las obtenidas mediante el Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC).**

La distribución de señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  obtenidas mediante el Calculador en Línea de Isótopos de Precipitación (OIPC) tiene una gran concordancia con la distribución de la abundancia isotópica de las muestras de precipitación recolectadas en la cuenca de estudio (Figura 44). Los valores de correlación  $R^2$  de 0.91 para  $\delta^{18}\text{O}$  y 0.90 para  $\delta^2\text{H}$  (Tabla 9), indican que el calculador es muy eficiente representando la estacionalidad de precipitación en la zona de estudio. En relación a los valores puntuales de cada medición se obtuvieron valores de coeficientes de eficiencia de Nash-Stucliffe de 0.73 y 0.70 para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , respectivamente (Tabla 9). Esto refleja una aceptable aproximación de cada valor calculado en relación a los valores medidos. Cabe señalar que el OIPC brinda valores de señal isotópica mensuales (Bowen y Revenaugh, 2003), por lo que para ser comparados con los valores medidos, se calculó un promedio mensual los mismos.

Adicionalmente, los valores máximos de las diferencias entre los valores calculados y medidos de 3.8‰ para  $\delta^{18}\text{O}$  y 26‰ para  $\delta^2\text{H}$  (Tabla 10), concuerdan con el trabajo de

Bowen y Revenaugh (2003) en el que se menciona que las diferencias máximas esperadas de las predicciones de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  para intervalos de confianza de 95% son de 6.5‰ y 45‰, respectivamente.



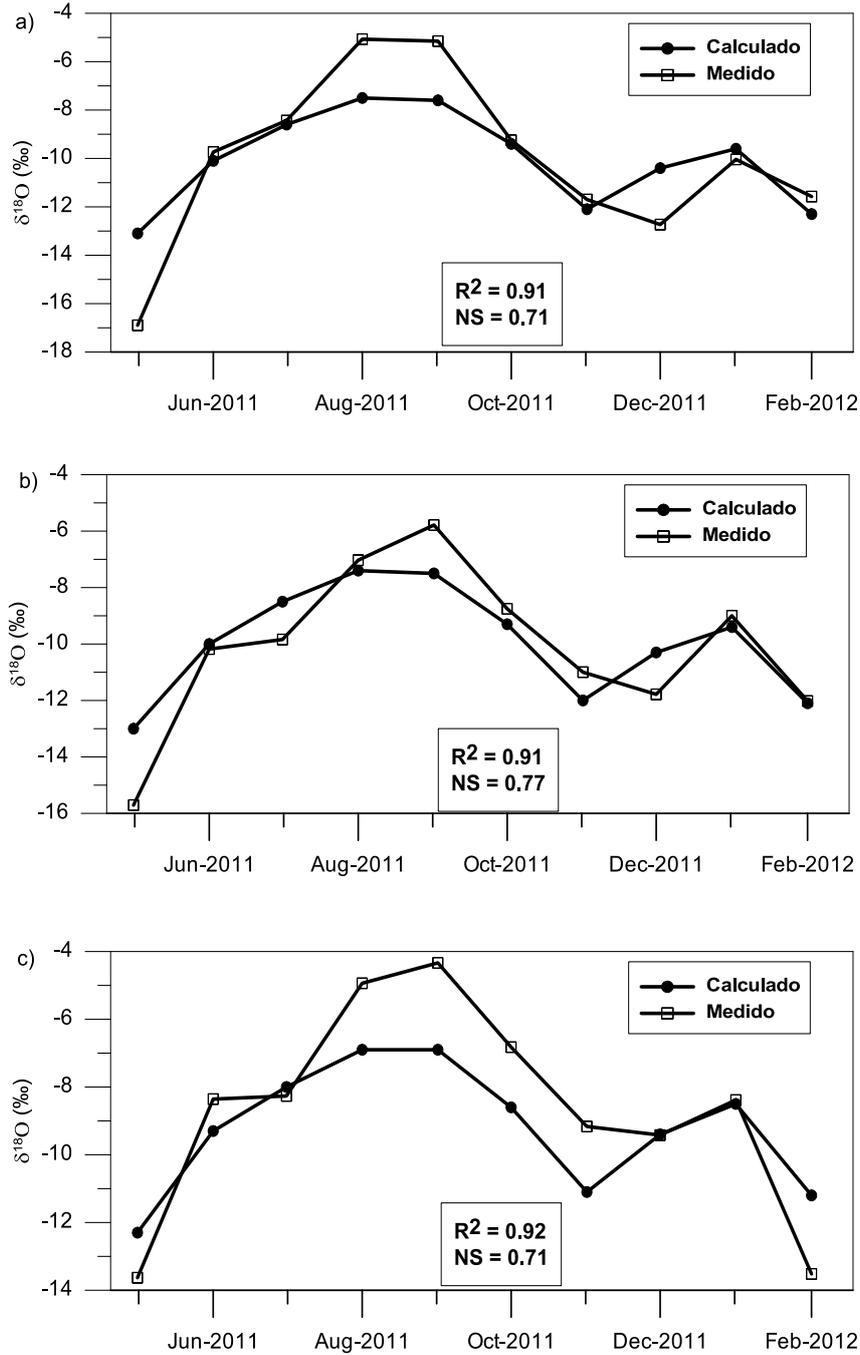
**Tabla 9. Valores de los coeficientes de correlación de Pearson ( $R^2$ ) y de eficiencia de Nash-Stucliffe (NS) entre las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , obtenidas por medio del Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC) y las muestras tomadas en la cuenca.**

|                     |       | $R^2$                 |                    | NS                    |                    |
|---------------------|-------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
|                     |       | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^2\text{H}$ | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^2\text{H}$ |
| Precipitación Baja  | Parte | 0.92                  | 0.92               | 0.71                  | 0.71               |
| Precipitación Media | Parte | 0.91                  | 0.86               | 0.77                  | 0.70               |
| Precipitación Alta  | Parte | 0.91                  | 0.92               | 0.71                  | 0.69               |

**Tabla 10. Valores absolutos máximos de las diferencias entre los valores calculados y medidos de las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de la precipitación**

|                           |  | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^2\text{H}$ |
|---------------------------|--|-----------------------|--------------------|
| Precipitación Parte Baja  |  | 3.8                   | 26.0               |
| Precipitación Parte Media |  | 2.7                   | 18.2               |
| Precipitación Parte Alta  |  | 2.6                   | 21.8               |

Cabe resaltar, que existen periodos en donde la eficiencia de la predicción es menor. Dichos periodos se generan especialmente durante temporadas secas, cuando las abundancias isotópicas de las muestras de precipitación recolectadas en la cuenca de estudio se enriquecen. Esta reducción de eficiencia se produce en los meses de agosto y septiembre de 2011 en las partes alta y baja de la cuenca, y, en el mes de septiembre de 2011 en la parte media (Figura 44).



**Figura 44. Comparación de los valores de las señales isotópicas de  $\delta^{18}O$  de precipitación calculadas con el OIPC en relación a los valores medidos en la cuenca en: a) Parte Alta (3779m s.n.m.), b) Parte Media (3700m s.n.m.) y c) Parte Baja (3297m s.n.m.).**



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Conclusiones

Mediante el estudio del fraccionamiento isotópico de deuterio y oxígeno-18 en la cuenca de páramo Andino del río Zhuruçay, basado en el análisis de las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en muestras de agua de lluvia, escorrentía, suelos, y ojos de agua, se ha determinado lo siguiente:

- a) La pendiente de la LMWL ( $\delta^2\text{H} = 8.04 \delta^{18}\text{O} + 16.04\%$ ) refleja que el fraccionamiento isotópico en la cuenca se realiza en equilibrio (no existe fraccionamiento por evaporación). El valor de exceso de deuterio de la LMWL enriquecido en alrededor de 6‰ en relación al de la GMWL, resulta de la reevaporación de lluvias localizadas en la zona de estudio y/o la presencia de lluvias provenientes de otras fuentes de vapor de agua, como el océano Pacífico predominantemente.
- b) La señal isotópica de la precipitación durante todo el periodo de monitoreo refleja la existencia del efecto altitudinal, con valores de señal isotópica que se van empobreciendo a medida que aumenta la altitud. Existe además un efecto relacionado a la cantidad de precipitación localizada en algunas épocas en las diferentes partes de la cuenca.
- c) La señal isotópica del nivel 1 del Andosol 1 (más superficial, a 25cm de profundidad) y de los tres niveles del Andosol 2 (a 25cm, 35cm y 65cm de profundidad, respectivamente) se encuentran relacionadas a la señal de la precipitación. En tanto que las de los niveles más profundos del Andosol 1 (a 35cm y 65cm de profundidad, respectivamente) no reaccionan a la señal de la misma.
- d) En el caso de los Histosoles, las señales isotópicas de los tres niveles del Histosol 1 (el de origen de ladera) ubicados a 25cm, 45cm y 75cm de profundidad, evidencian que no existe relación con la de la precipitación, excepto ligeramente durante el evento de lluvia. En contraste, la señal isotópica del Histosol 2 (zona de retención de agua) refleja una relación directa a la señal de la precipitación durante todo el periodo de monitoreo



en el nivel 1 (más superficial, a 20cm de profundidad). De igual forma, los niveles 2 y 3 (ubicados a 40cm y 70cm de profundidad, respectivamente), reaccionan a la señal isotópica de la precipitación en el periodo en el que fueron monitoreados. Esto sugiere que el tiempo de residencia del agua que circula sub-superficialmente por el Histosol de ladera es mayor que el del agua que circula por el Histosol procedente de la zona de retención de agua.

- e) El origen del agua que circula por ambos ojos de agua proviene de roca, ya que tanto el no reaccionar a la señal isotópica de precipitación como sus valores estables y enriquecidos en abundancia isotópica sugieren que el agua que circula por los mismos ha estado almacenada por un largo período de tiempo. La diferencia entre sus señales isotópicas refleja que probablemente tienen diferente procedencia o que sus tiempos de residencia bajo la superficie son distintos.
- f) La señal isotópica del agua que circula por los puntos de monitoreo de caudal se presenta muy estable en las microcuencas de la zona oriental de la cuenca de estudio (subgrupos 1 y 2). Exhibiendo variaciones entre ellas en un rango entre  $-11.5\text{‰}$  y  $-12.0\text{‰}$  para valores promedios de  $\delta^{18}\text{O}$  durante todo el periodo de monitoreo. En la zona centro-occidental (subgrupos 3,4 y 5) las señales isotópicas se van enriqueciendo a medida que las microcuencas se acercan más al Histosol 2 (zona oeste) en donde la señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  de la M5 alcanza el valor promedio más alto ( $-10.5\text{‰}$ ) en caudales.
- g) Durante el evento de lluvia, la gran cantidad de agua empobrecida en abundancia isotópica que ingresa al sistema hidrológico, genera decrementos en las abundancias isotópicas de la escorrentía y del agua del suelo. La respuesta a estos ingresos es más rápida y marcada en los caudales que en los suelos. Adicionalmente, durante el monitoreo del evento se determinó la existencia de lluvias procedentes de diferentes orígenes. Cuyas fuentes de vapor de agua podrían ser el océano Atlántico (lluvias extremadamente empobrecidas en abundancia isotópica por el efecto de continentalidad) y el océano Pacífico.



- h) En épocas secas, la variación en los valores de la señal isotópica se encuentra atenuada en relación a la que se presenta durante el evento de lluvia. El agua que circula sub-superficialmente por los Histosoles es la principal fuente de regulación de escorrentía en la cuenca en periodos secos.
- i) El Calculador en Línea de Isótopos en Precipitación (OIPC) exhibe una muy buena correlación con la estacionalidad de la señal isotópica de la precipitación en la cuenca, con valores de  $R^2$  de 0.91 para  $\delta^{18}\text{O}$  y 0.90 para  $\delta^2\text{H}$ . Además, los valores del coeficiente de eficiencia NS de 0.73 y 0.70 para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , respectivamente, reflejan una aceptable eficiencia del calculador para representar los valores mensuales de la señal isotópica de la precipitación en la zona de estudio.

## 5.2 Recomendaciones

Una vez que el estudio ha determinado la gran utilidad que ofrecen las señales isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ , instamos a profundizar el mismo aprovechando la gran cantidad y calidad de datos tanto isotópicos como hidrometeorológicos que se continúan monitoreando en la cuenca de estudio. Para lo cual recomendamos la ejecución de estudios complementarios a este trabajo que permitan mejorar el conocimiento de los procesos hidrológicos a escala de cuenca en zonas de páramo andino. Dentro de estos estudios podemos mencionar los siguientes:

- La separación de flujos base, subsuperficial y superficial en la cuenca;
- La estimación de los tiempos de residencia del agua que circula subsuperficialmente a través de la cuenca;
- Separación de agua de agua de evento y pre-evento
- La determinación de la procedencia de las masas de aire que generan precipitación en la cuenca.

En relación al monitoreo de la cuenca se recomienda la instalación de un punto de muestreo para Histosoles en la parte central de la misma. Esto, con el fin de



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

corroborar si el Histosol de ladera es la principal fuente de generación de escorrentía en toda la cuenca o si existe alguna variación en la zona media de la misma.



## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- Allison, G. (1998). Stable isotopes in soil and water studies. En C. Causse, & F. Gasse (Edits.), *Hydrologie et géochimie isotopique* (págs. 23-38). París, ORSTOM.
- American Meteorological Society. (Abril de 2011). *Glossary of Meteorology*. Obtenido de <http://amsglossary.allenpress.com/glossary/browse?s=e&p=44>
- Barnes, C., & G.B., A. (1984). The distribution of deuterium and oxygen-18 in dry soils: III Theory for non-isothermal water movement. *Journal of Hydrology* (74), 119-135.
- Bowen, G. J., & Revenaugh, J. (2003). Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, 39 (10).
- Buttle, J. (1994). Isotope hydrograph separations and rapid delivery of pre-event water from drainage basins. *Progress in Physical Geography* (18), 16-41.
- Buytaert, W. (2004). The properties of the soils of the south Ecuadorian páramo and the impact of land use changes on their hydrology. *Ph.D. thesis, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences, Katholieke Universiteit Leuven*.
- Buytaert, W., Célleri, R., De Bièvre, B., & Cisneros, F. (2006). HIDROLOGÍA DEL PÁRAMO ANDINO: PROPIEDADES, IMPORTANCIA Y VULNERABILIDAD.
- Buytaert, W., Célleri, R., De Bièvre, B., Cisneros, F., Wyseure, G., Deckers, J., y otros. (2006). Human impact on the hydrology of the Andean páramos. *Earth-Science Reviews*, 79, 53-72.
- Buytaert, W., De Bièvre, B., Wyseure, G., & Deckers, J. (2004). The use of the linear reservoir concept to quantify the impact of land use changes on the hydrology of catchments in the Ecuadorian Andes. *Hydrology and Earth System Science* (8), 108-114.
- Buytaert, W., Sevink, J., Leeuw, B. D., & Deckers, J. (2005). Clay mineralogy of the soils in the south Ecuadorian paramo region. *Geoderma*.
- Chow, V. T. (1964). *Handbook of Applied Hydrology*. New York: McGraw-Hill.
- Crespo, P., Bücker, A., Feyen, J., Vaché, K. B., Frede, H.-G., & Breuer, L. (2011a). Preliminary evaluation of the runoff processes in a remote montane cloud forest basin using Mixing Model Analysis and Mean Transit Time. *Hydrological Processes*, In press.
- Crespo, P., Feyen, J., Buytaert, W., Bücker, A., Breuer, L., Frede, H., y otros. (2011b). Identifying controls of the hydrological response of small



- catchments in the tropical Andes (Ecuador). *Journal of Hydrology* (407), 164-174.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus* (16), 436-468.
  - Darling, G., Bath, A., Gibson, J., & Rozanski, K. (2005). *Isotopes in water, Chapter 1 in Leng, M.J., (ed.), Isotopes in Palaeoenvironmental Research, Developments in Palaeoenvironmental Research Series, Springer, Netherlands pp. 1-66.*
  - Díaz-Granados Ortiz, M. A., Navarrete Gonzalez, J. D., & Suárez López, T. (2005). Páramos: Sensitive Hydrosystems. (22), 64-75.
  - FAO/ISRIC/ISSS. (1998). World Reference Base for Soil Resources. *World Soil Resources Reports. FAO* (84), 88.
  - García, M., Villalba, F., Araguás Araguás, L., & Rozanski, K. (1998). The role of atmospheric circulation patterns in controlling the regional distribution of stable isotope contents in precipitation. Preliminary results from two transects in the Ecuadorian Andes. *Isotope Techniques in the Study of Environmental Changes* (págs. 127-140). Vienna: IAEA.
  - Gibson, J. J., Edwards, T. W., Birks, S. J., St Amour, N. A., Buhay, W. M., McEachern, P., y otros. (2005). Progress in isotope tracer hydrology in Canada. *Hydrological Processes* (19), 303–327.
  - Goller, R., Wilcke, W., Leng, M., H.J., T., Wagner, K., Valarezo, C., y otros. (2005). Tracing water paths through small catchments under a tropical montane rain forest in south Ecuador by an oxygen isotope approach. *Journal of Hydrology*, 308, 67-80.
  - IAEA (International Atomic Energy Agency). (2002). *GNIP Maps and Animations*. Obtenido de <http://isohis.iaea.org>
  - IAEA, International Atomic Energy Agency. (2012). *Global Network of Isotopes in Precipitation*. Recuperado el 6 de Marzo de 2012, de [http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS\\_resources\\_gnip.html](http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_gnip.html)
  - Iñiguez, V. B. (2003). Balance hídrico de microcuencas de páramo. *Tesis de Ing. Civil, Universidad de Cuenca, Facultad de Ingeniería*. Cuenca.
  - Iñiguez, V., Borja, P., Crespo, P., & Cisneros, F. (2008). Importancia de la Hidropedología en la Determinación de Procesos Hidrológicos a Escala de Ladera en Zonas de Páramo. *XI Congreso Ecuatoriano de la Ciencia del Suelo*. Quito.
  - Jaramillo, V. (2011). Análisis y evaluación del régimen de escurrimiento superficial y su uso actual en la microcuenca del río Zhurucay. Cantones Girón, San Fernando – provincia del Azuay. *Tesis de Master. Universidad Politécnica del Ejercito*.
  - Kendal, C., & McDonnell, J. (1998). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam, Holanda: Elsevier.
  - Kendall, C., & Coplen, T. B. (2001). Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States. *Hydrological Processes* (15), 1363–1393.



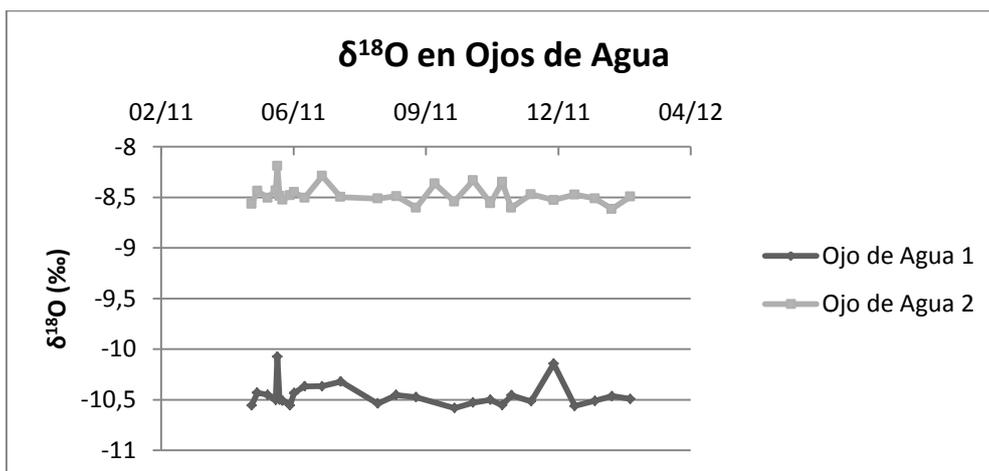
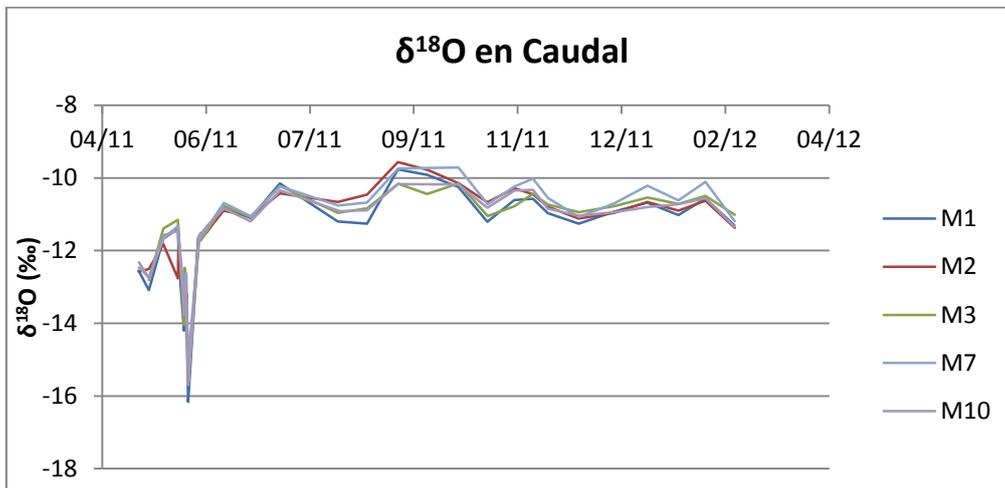
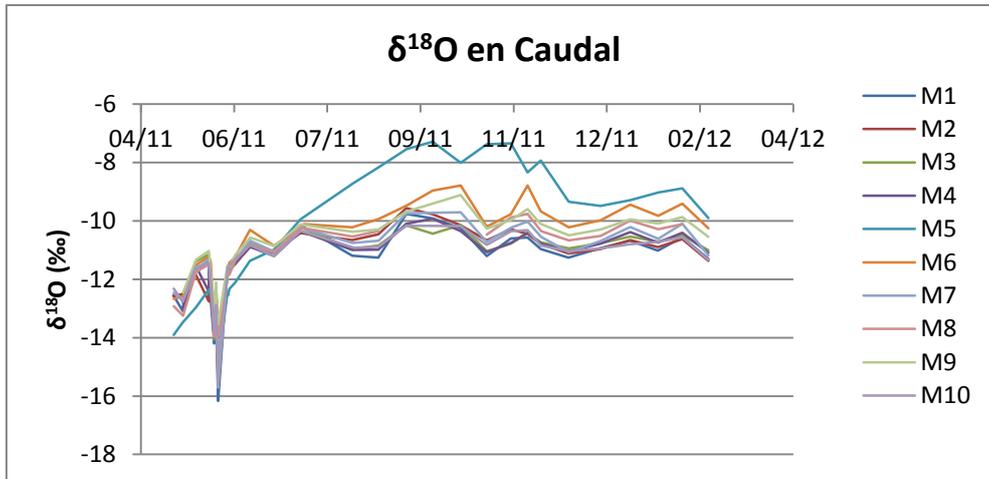
- Lambs, L. (2004). Interactions between groundwater and surface water at river banks and the confluence of rivers. *Journal of Hydrology* (288), 312-326.
- Lyon, S. W., Desilets, S. L., & Troch, P. A. (2009). A tale of two isotopes: differences in hydrograph separation for a runoff event when using  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$ . *Hydrological Processes* (23), 2095–2101.
- Medina, G., & Mena V., P. (2001). Los páramos en el Ecuador. (P. Mena V., G. Medina, & R. Hofstede, Edits.) *Los páramos del Ecuador. Proyecto Páramo* , 1-24.
- Mena, P., & Hofstede, R. (2006). Los páramos ecuatorianos. *Botánica Económica de los Andes Centrales* , 91-109. (M. Moraes R., B. Øllgaard, L. P. Kvist, F. Borchsenius, & H. Balslev, Edits.) La Paz.
- Mook, W. G. (Ed.). (2002). *Isótopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico: Principios y aplicaciones*. Madrid: IGME.
- Mook, W. (2006). *Introduction to isotope Hydrology: Stable and Radioactive Isotopes of Hydrogen, Oxygen and Carbon*. Vienna, Austria.
- Moser, H., Silva, C., Stichler, W., & Stowhas, L. (1973). Measuring the isotope content in precipitation in the Andes. *The Role of snow and ice in hydrology: proceedings of the Banff Symposia* , 1, 14-23.
- Nánia, L. (2003). *Universidad de Granada. Apuntes de Clase, La Cuenca y los Procesos Hidrológicos*. Recuperado el Diciembre de 2011, de [http://www.google.com/url?sa=D&q=http://www.puertoscostas.com/pyc/html/docente/apuntes/Lacuencaylos\\_2003.pdf](http://www.google.com/url?sa=D&q=http://www.puertoscostas.com/pyc/html/docente/apuntes/Lacuencaylos_2003.pdf)
- Peters, N. (1994). Chapter 9 - Hydrologic Studies. En: B. Moldan and J. Cerny (eds.), *Biogeochemistry of Small Catchments: A Tool for Environmental Research*. SCOPE Report 51, 207-228.
- PICARRO. (2009). *Picarro L1102-i Analyzer User's Guide* .
- Proyecto Quimsacocha IAMGOLD. (2011). Geología local de la microcuenca Zhurucay.
- Quichimpo, P., Tenorio, G., Borja, P., Cárdenas, I., Crespo, P., & Célleri, R. (2011). Efectos del cambio de cobertura en un área de páramo sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos. Cuenca, Ecuador.
- Roche, M., Gonfiantini, R., Fontes, J., Abasto, N., & Noriega, L. (1999). The isotopic composition of precipitation on the Andes and Amazon of Bolivia. *Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*. Vienna: IAEA.
- Rozanski, K., & Araguás Araguás, L. (1995). Spatial and temporal variability of stable isotope composition of precipitation over the south american continent. *Bulletin de l'FEA* , 379-390.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., & Gonfiantini, R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate Change in Continental Isotopic Records. American Geophysical Union. Geophysical Monograph* (78), 1-36.

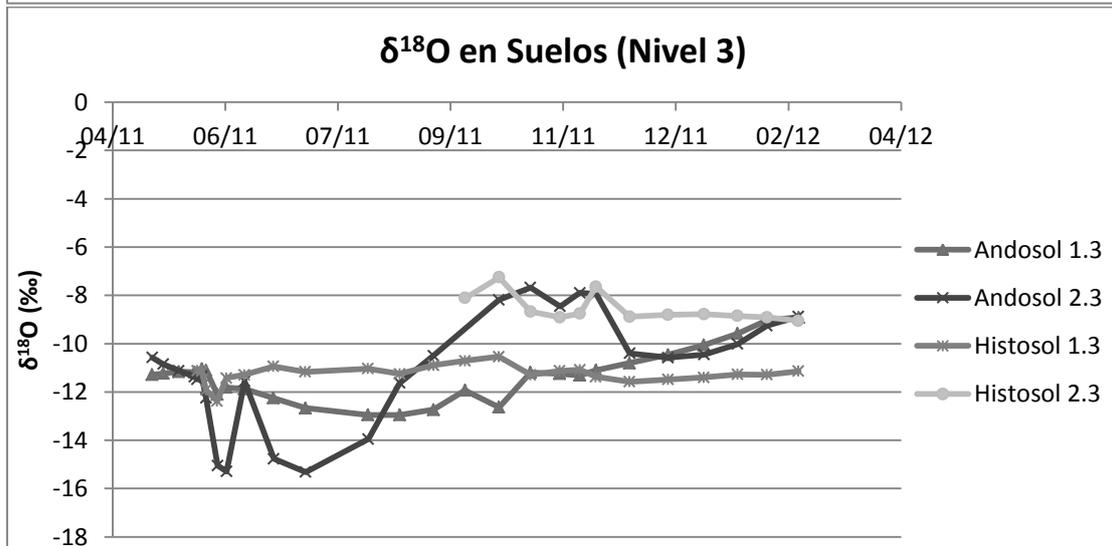
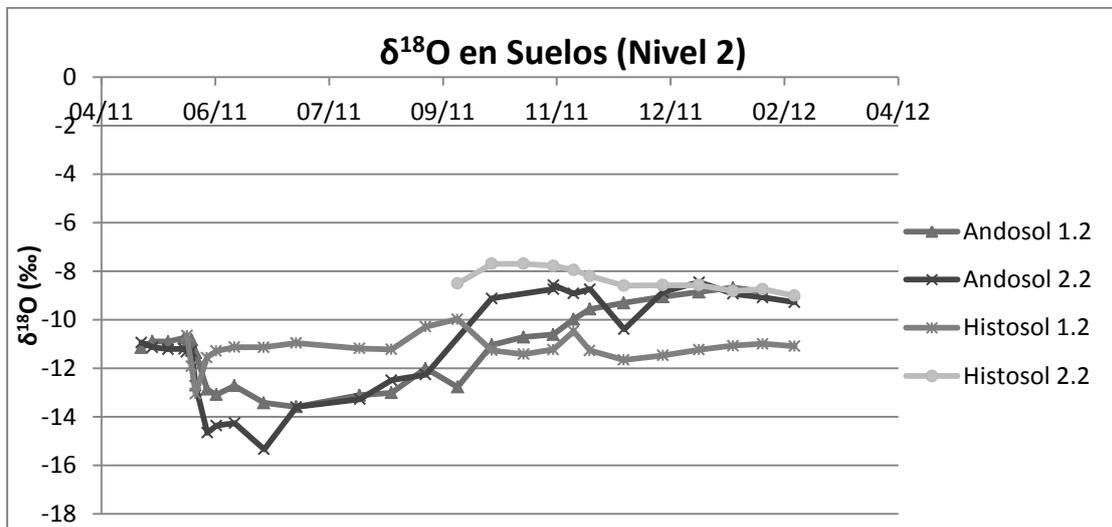
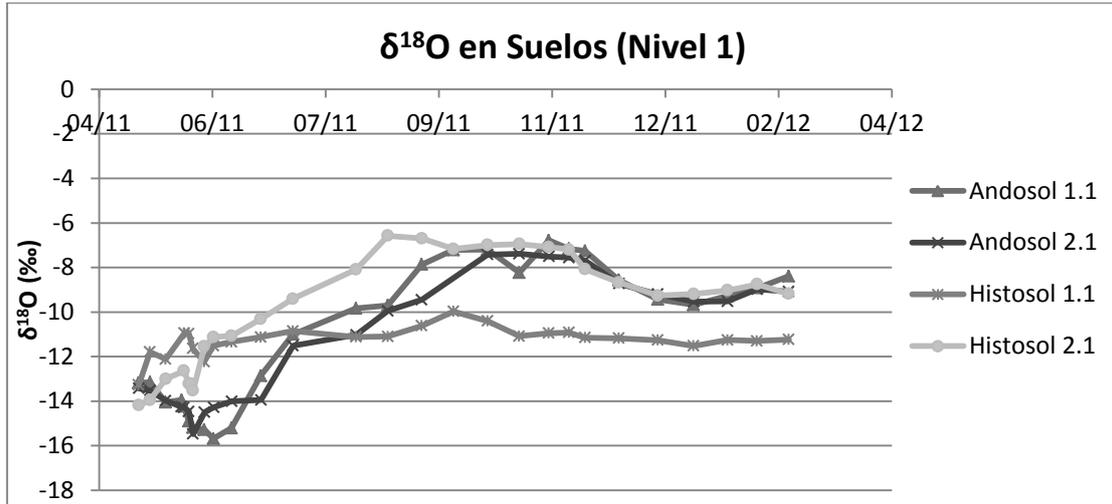


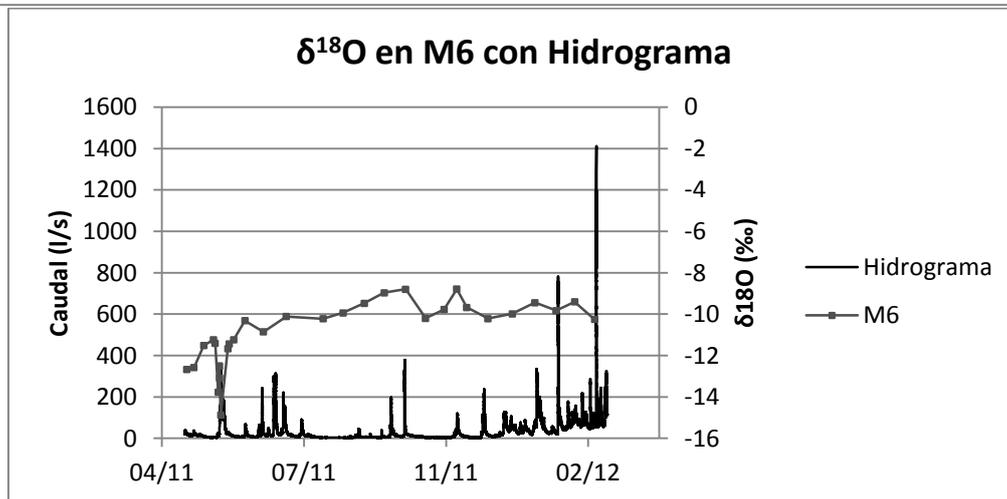
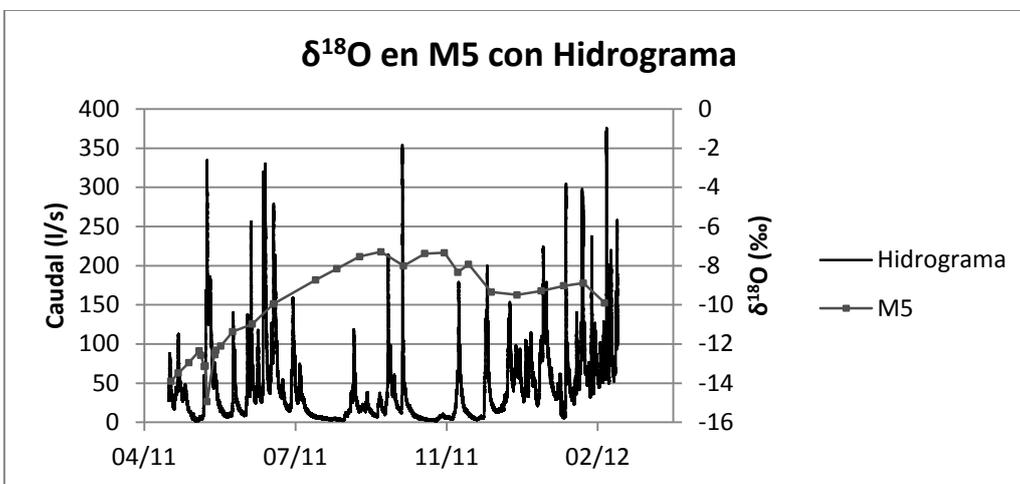
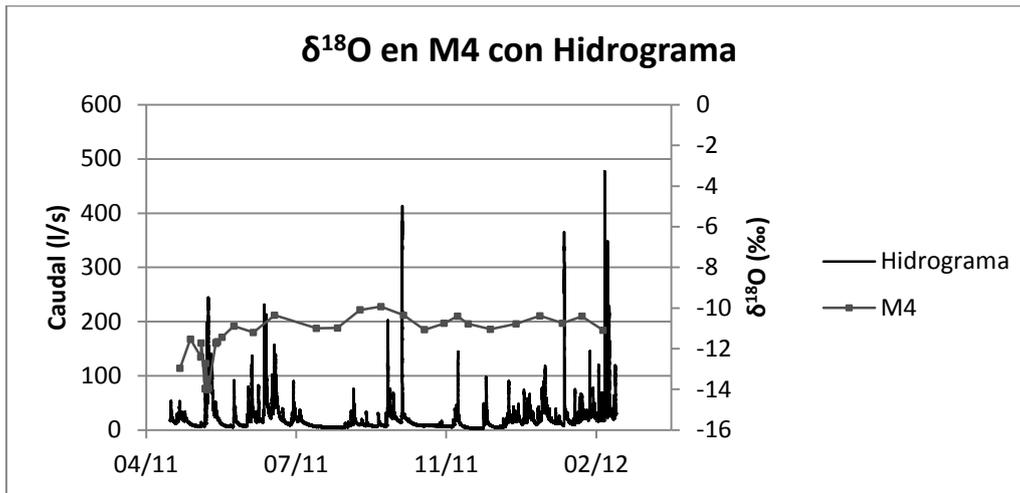
- Siegenthaler, U., & Oeschger, H. (1980). Correlation of  $^{18}\text{O}$  in precipitation with temperature and altitude. *Nature* , 285, 314-317.
- Smith, G., Friedman, I., Klieforth, H., & Hardcastle, K. (1979). Areal distribution of deuterium in eastern California precipitation, 1968-1969. *Jour. Appl. Meteorology* (18), 172-188.
- Smith, R. B., & Evans, J. P. (2007). Orographic precipitation and water vapor fractionation over the southern andes. *Journal of Hydrometeorology* , 8 (1), 3-19.
- Staff, S. S. (2003). Keys to Soil Taxonomy, Ninth Edition. . *United States Department of Agriculture* , 332.
- Suárez, L. (1989). El Páramo. Características Ecológicas. *Revista Geográfica. Instituto Geográfico Militar* .
- Vogel, J., Lerman, J., & Mook, W. (1975). Natural Isotopes in Surface and Groundwater from Argentina. *Hydrological Sciences Bulletin* , XX, 203-221.
- Wagner, K. (2002). Fractionation of oxygen and hydrogen isotopes in waters of microcatchments in a tropical mountain rain forest of Southern Ecuador. Diplomarbeit (Teil I).
- Wassenaar, L., Athanopoulos, P., & Hendry, M. (2011). Isotope hydrology of precipitation, surface and ground waters in the Okanagan Valley, British Columbia, Canada. *Journal of Hydrology* ( 411), 37-48.
- Wilcox, B. (Abril de 2011). *La investigación Hidrológica en los altos andes: La ruta por delante*. Obtenido de CONDESAN.ORG: <http://www.condesan.org/e-foros/paramos2/lainvestigacionhidrologicaMay24.htm>
- Yurtsever, Y. (2000). Isotopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico, Principios y Aplicaciones, Sección VI: Modelación. Prefacio. Viena.
- Yurtsever, Y., & Araguas, L. (Julio de 1993). Tracers in Hydrology. Proceedings of the Yokohama Symposium. *Environmental isotope applications in hydrology: an overview of the IAEA's activities, experiences, and prospects* (215) , 3-20. (N. E. Peters, E. Hoehn, C. Leibundgut, N. Tase, & D. E. Walling, Edits.) Yokohama.
- Yurtsever, Y., & Gat, J. (1981). Atmospheric waters. In: Stable isotope hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. *Technical Report Series* (210), 103-142.

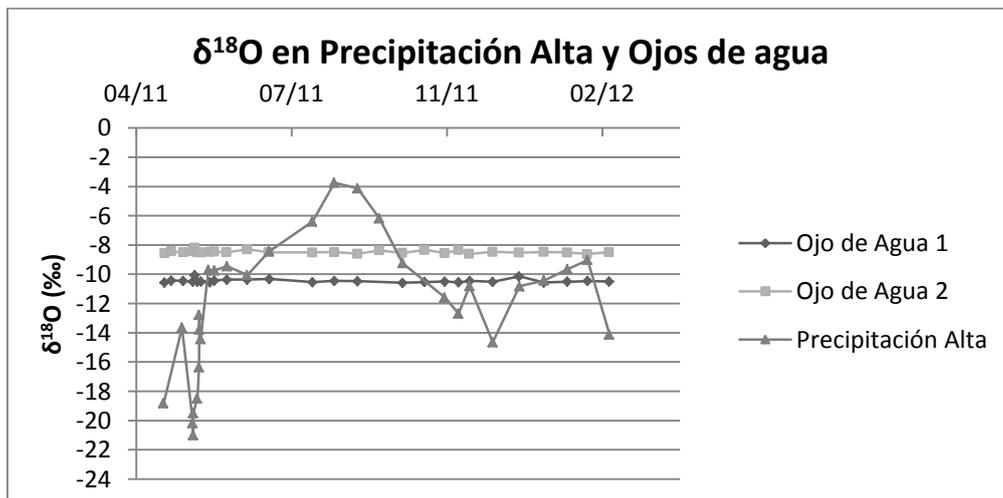
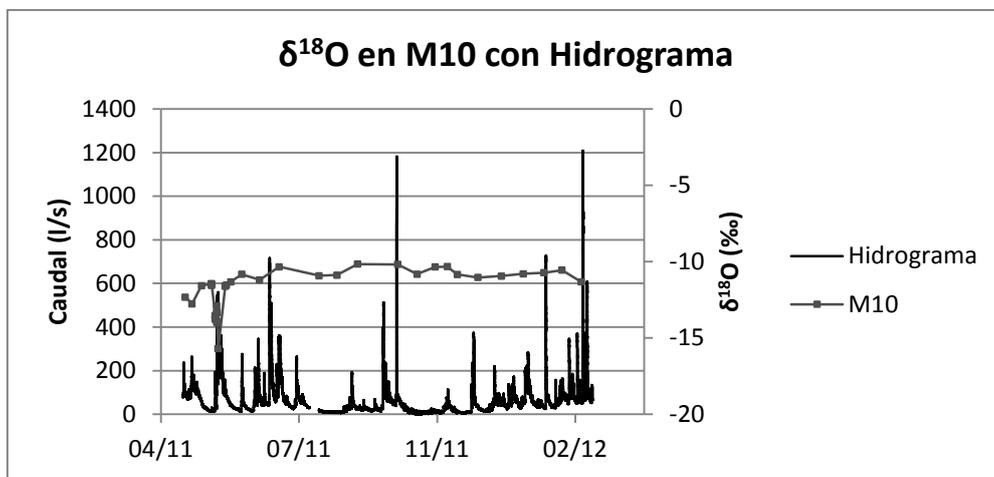
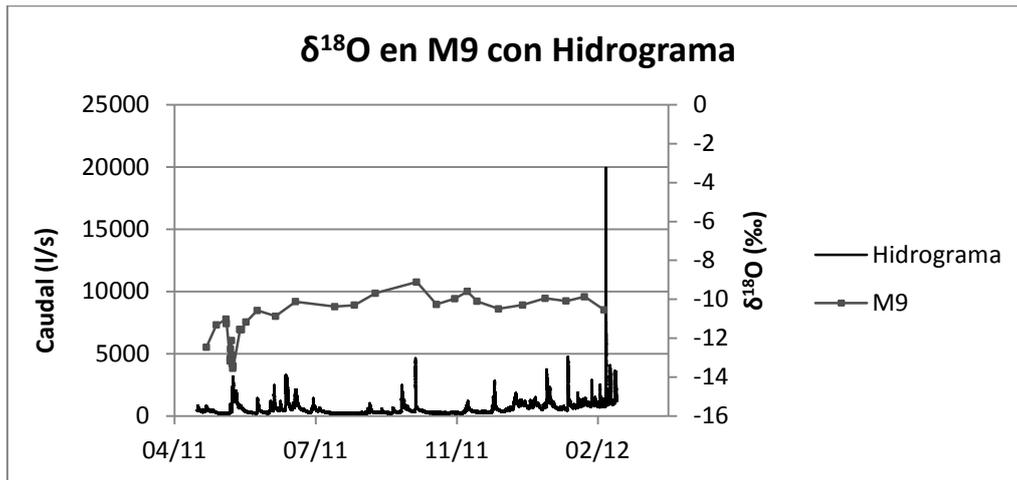


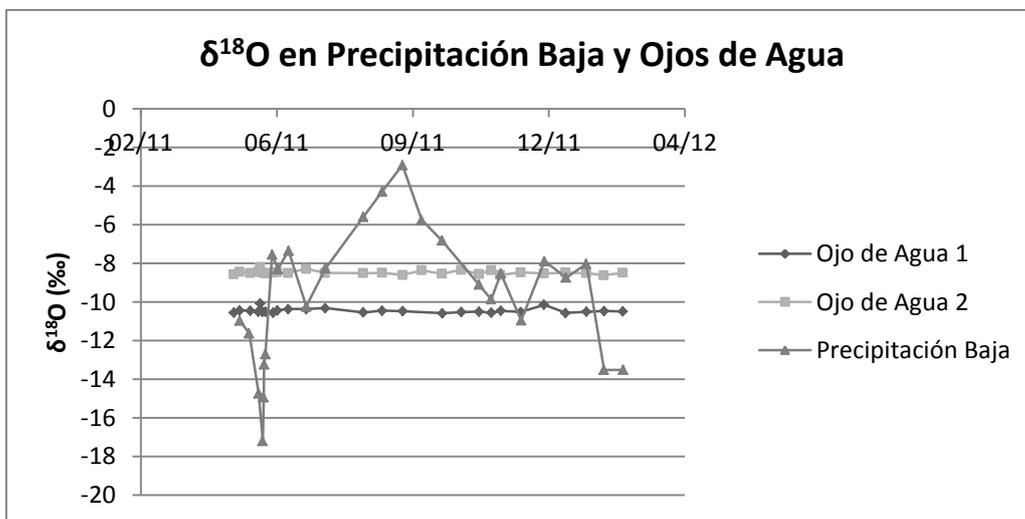
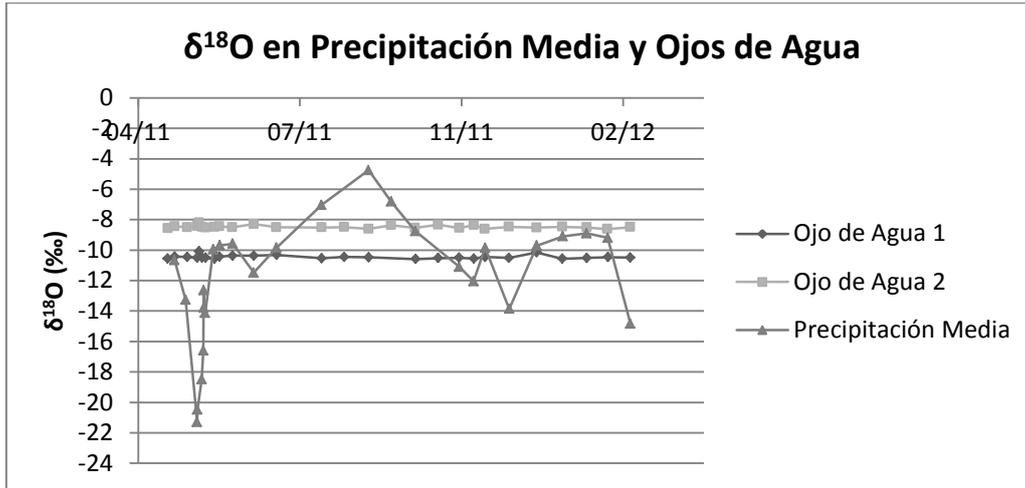
ANEXOS  
ANEXO 1: FIGURAS DE  $\delta^{18}\text{O}$



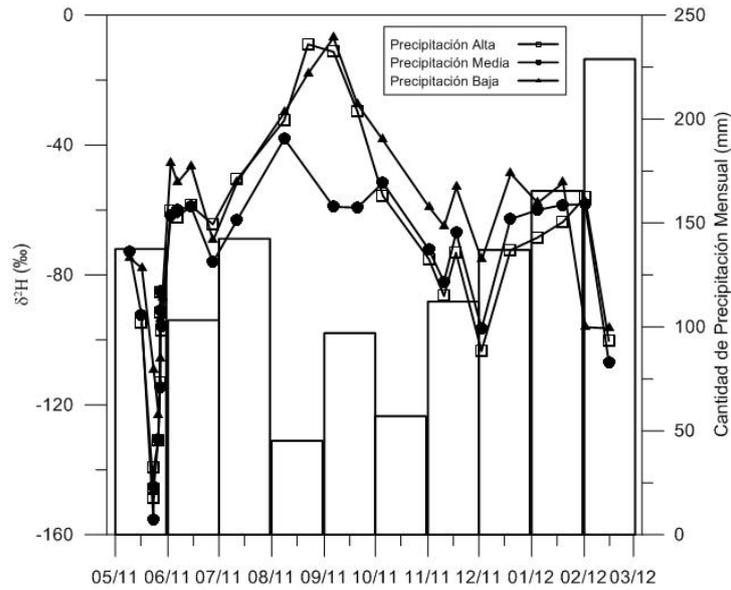




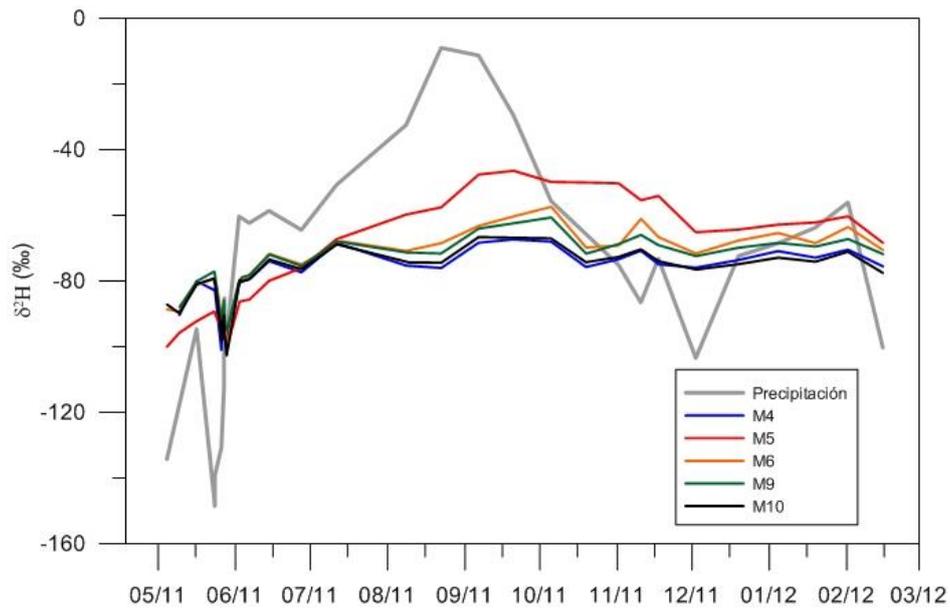




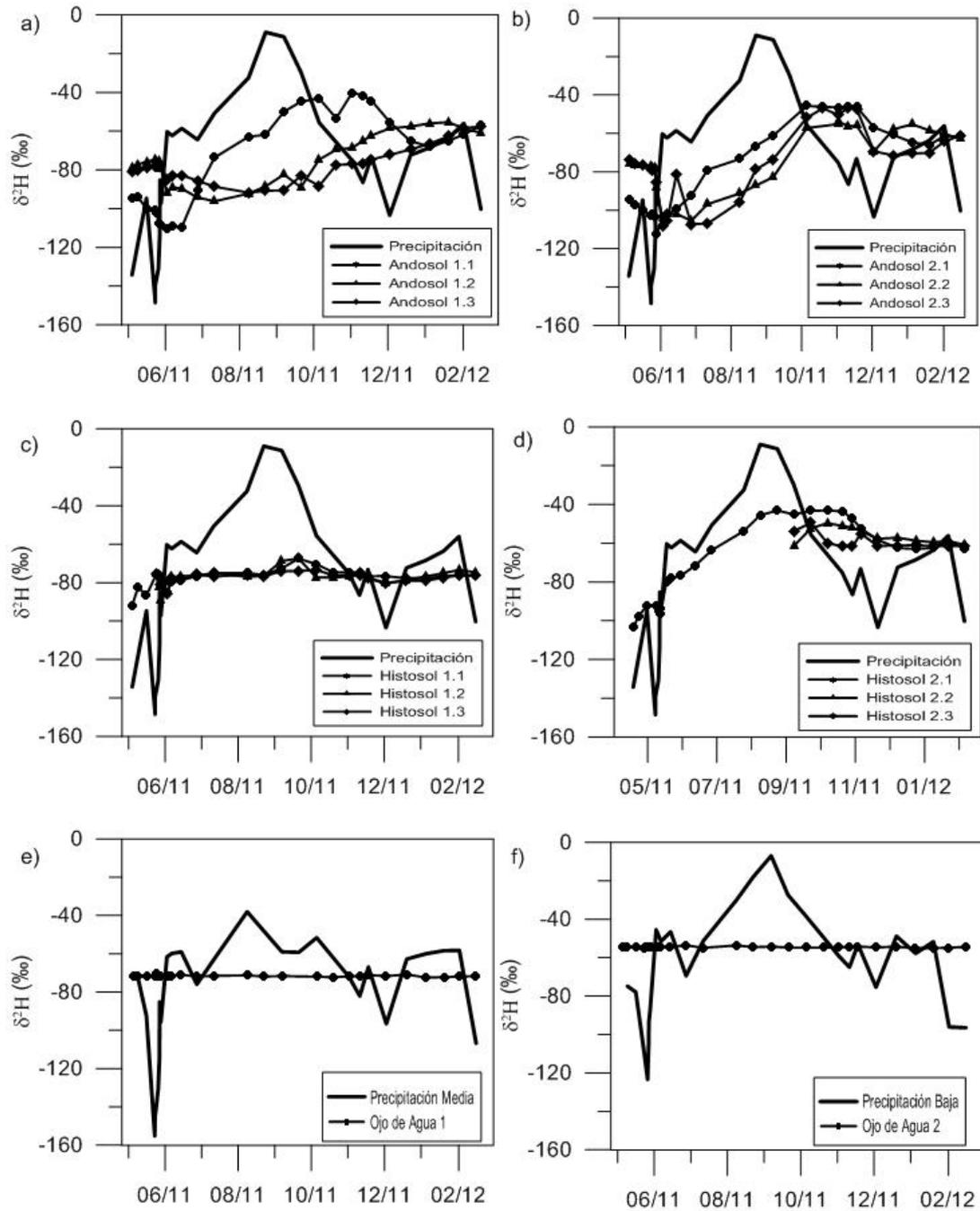
ANEXO 2: FIGURAS DE  $\delta^2\text{H}$



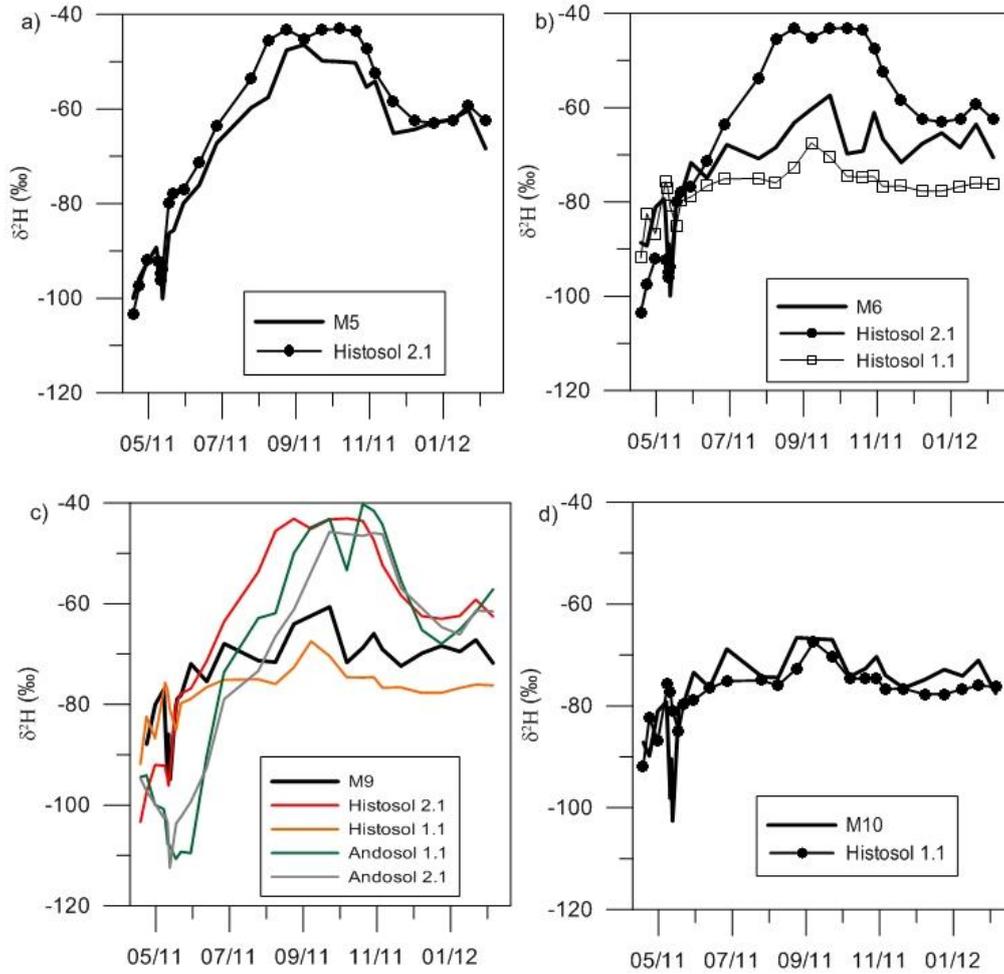
Señal isotópica de  $\delta^2\text{H}$  de la precipitación en las partes alta, media y baja de la cuenca en relación a la cantidad de precipitación mensual en la misma.



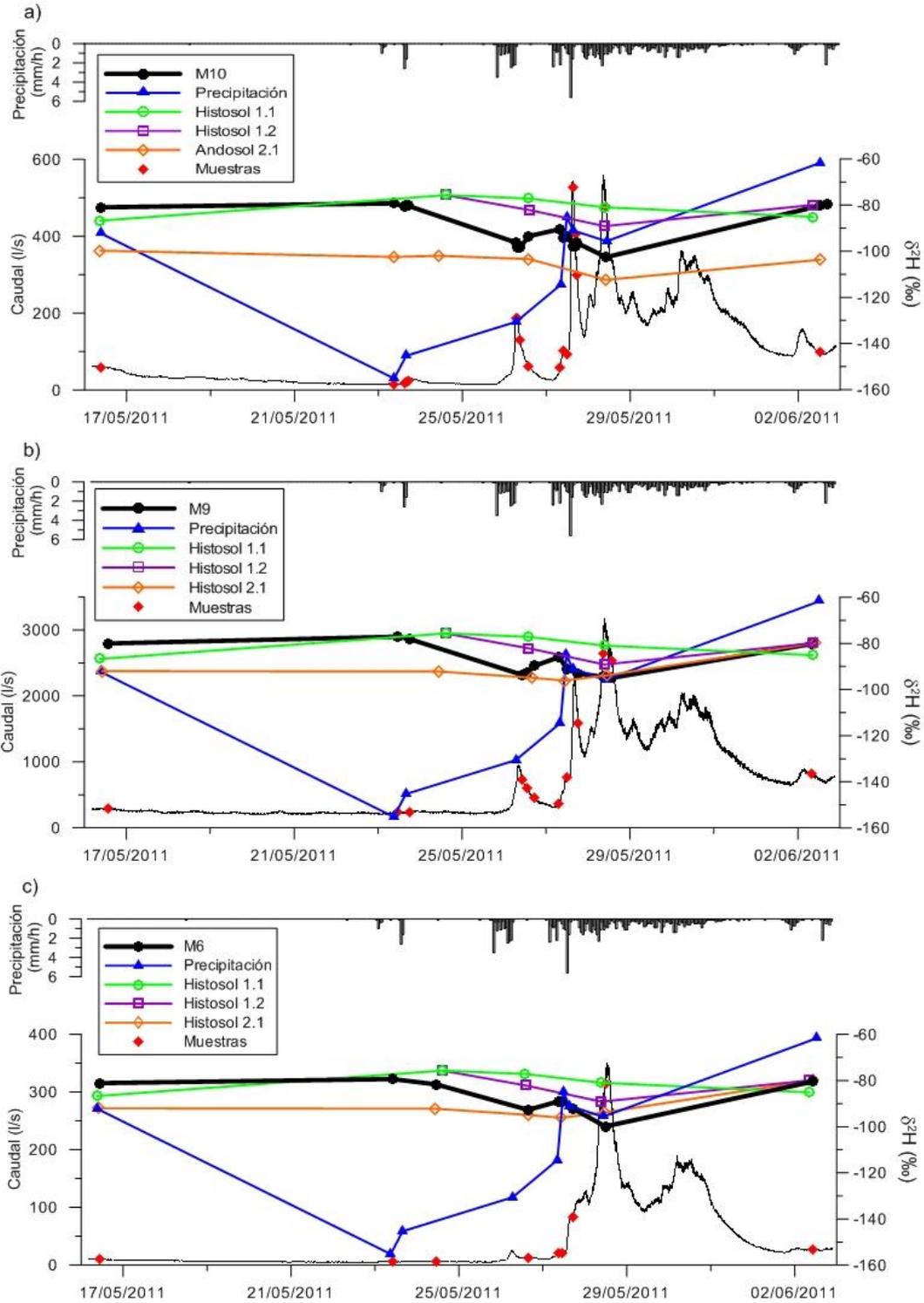
Señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  en caudales tipo comparadas con la señal isotópica de precipitación



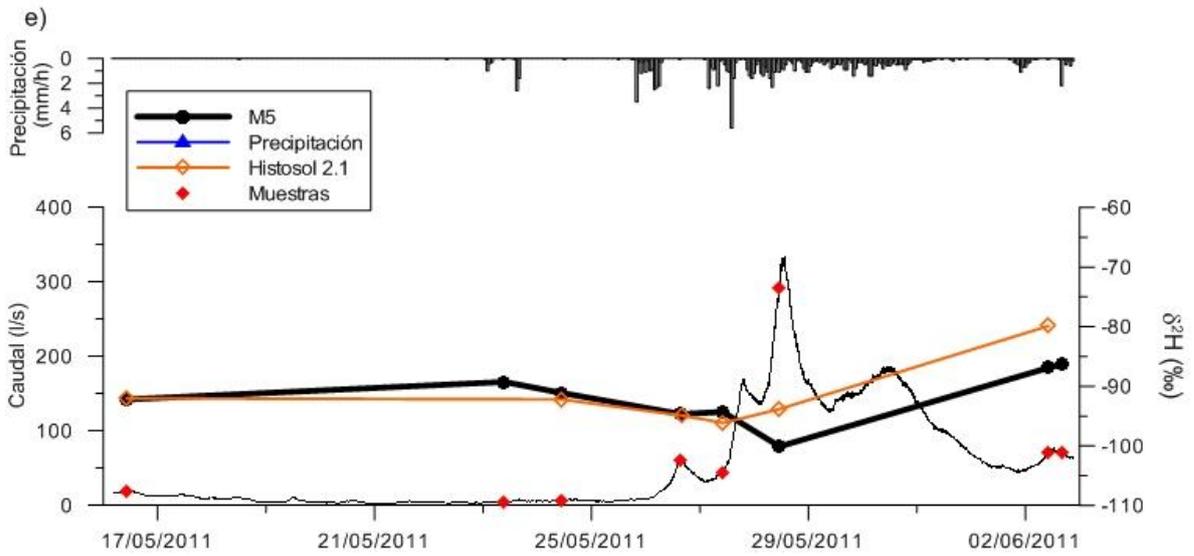
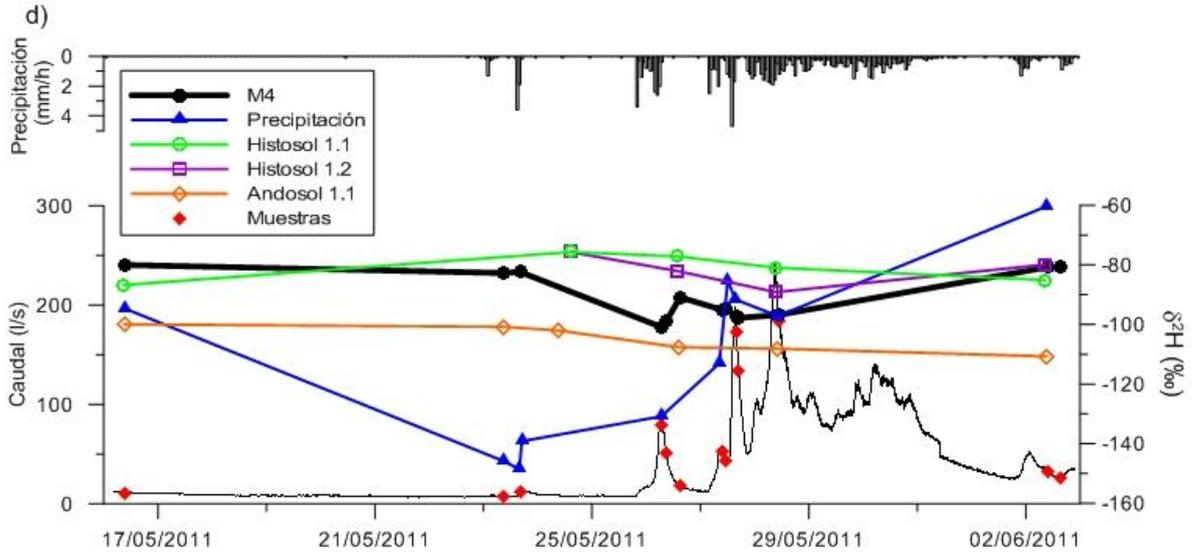
**Relación entre las señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  de la precipitación y los suelos: a) Andosol 1, b) Andosol 2, c) Histosol 1, d) Histosol 2, e) Agua Roca 1, y f) Agua Roca 2.**



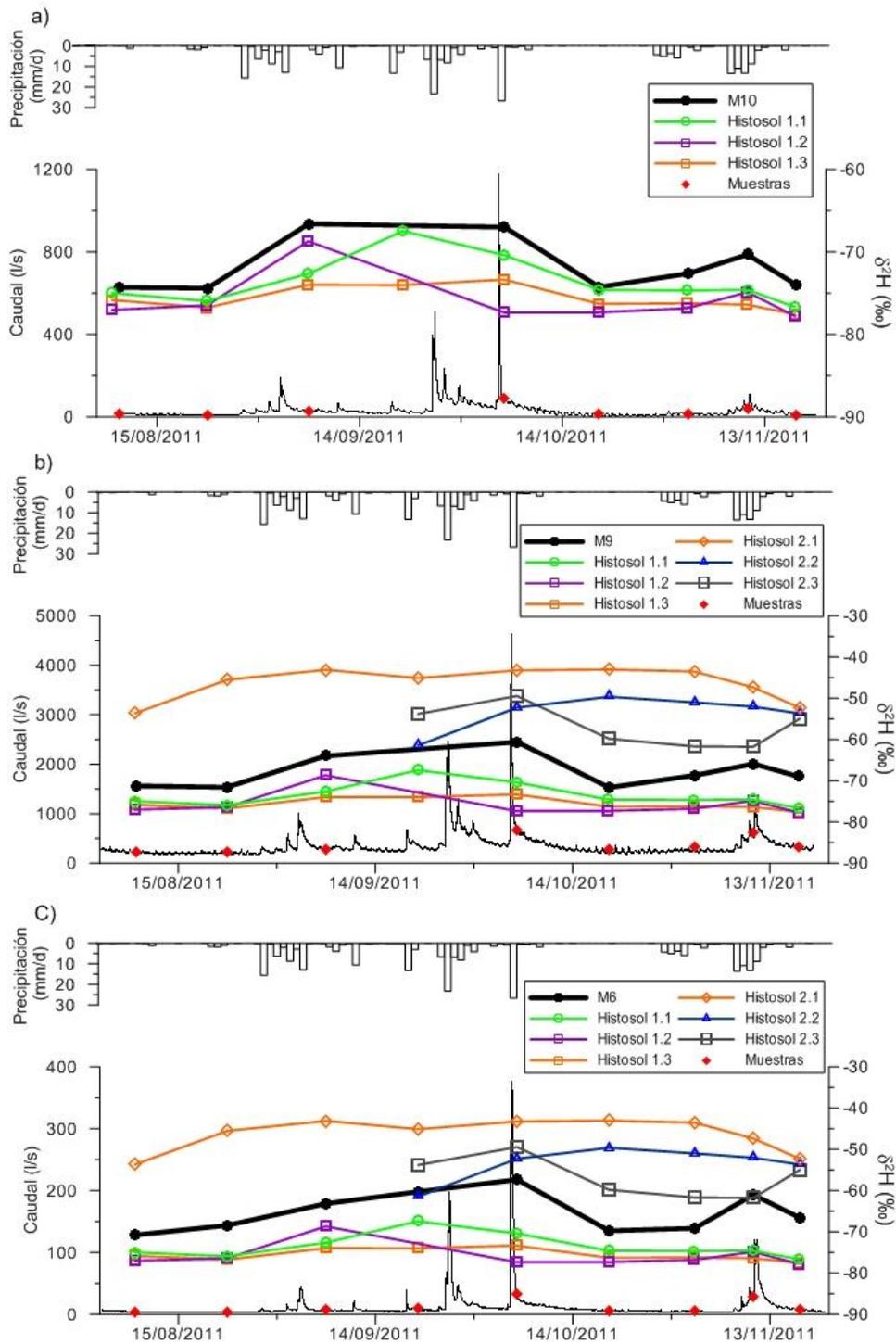
**Comparación de las señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  entre caudales y suelos; a) M5 vs Histosol 2.1, b) M6 vs Histosol 2.1, c) M9 vs Andosoles e Histosoles, y d) M10 vs Histosol 1.1.**



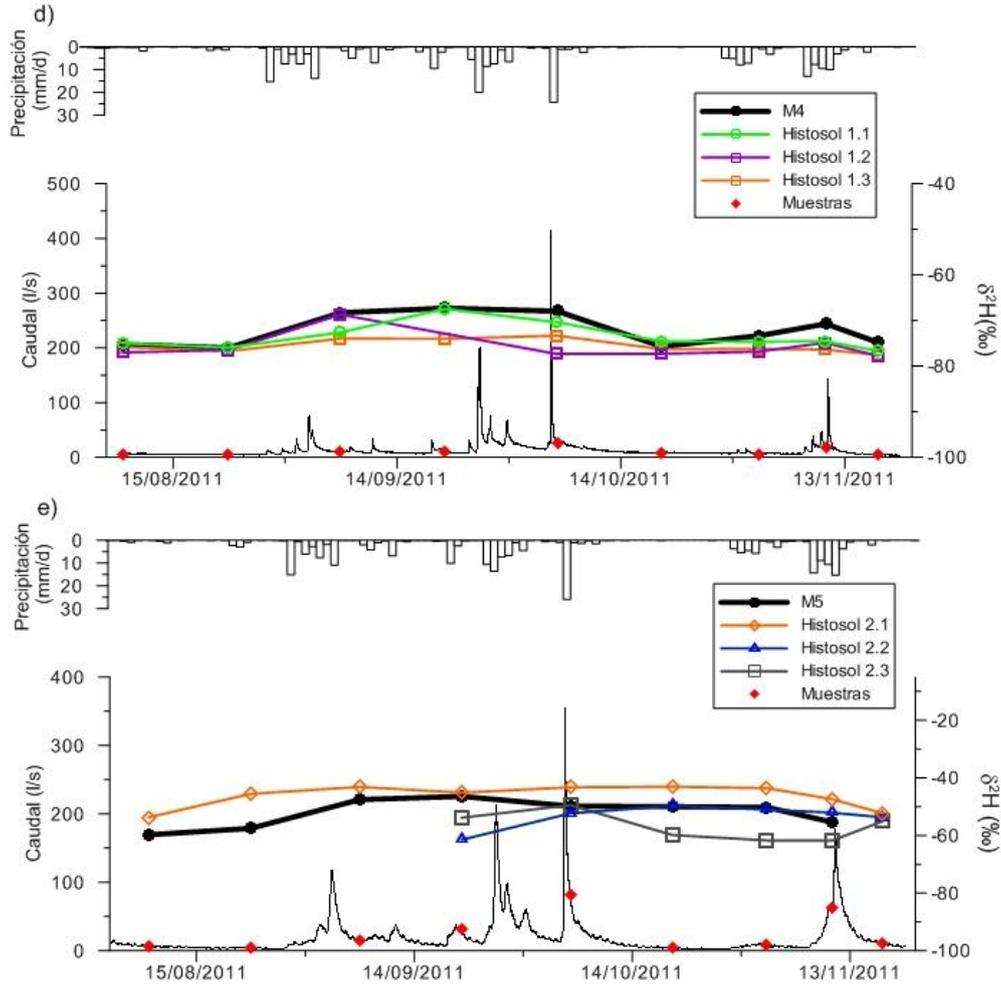
**Comparación de las señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  de caudal, precipitación y los suelos más representativos en relación a la cantidad de lluvia para cada microcuenca durante el evento de precipitación.**



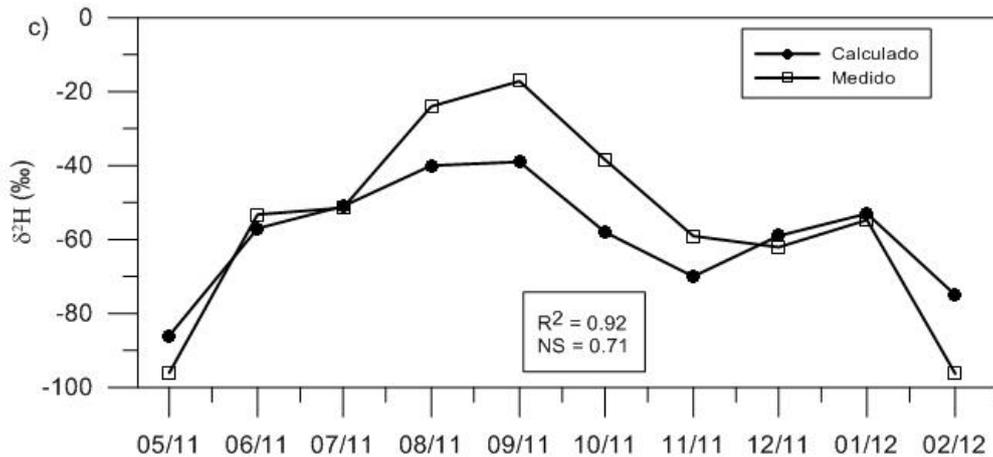
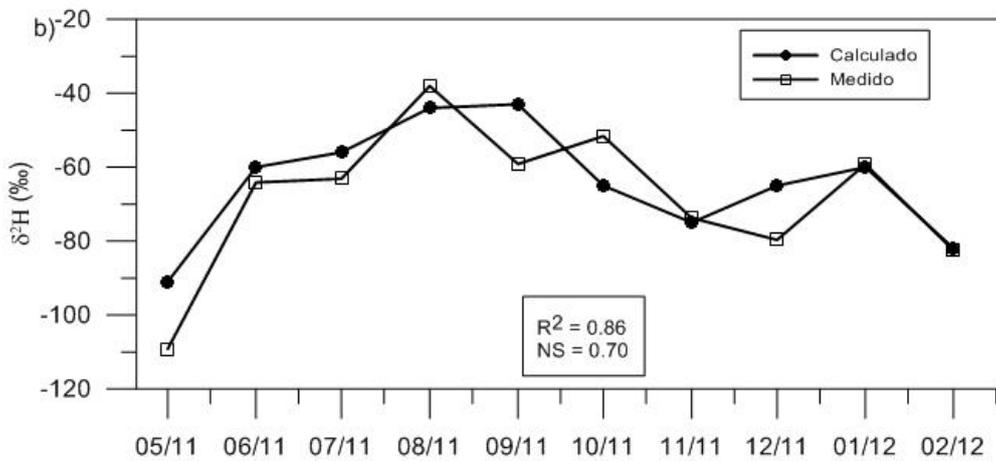
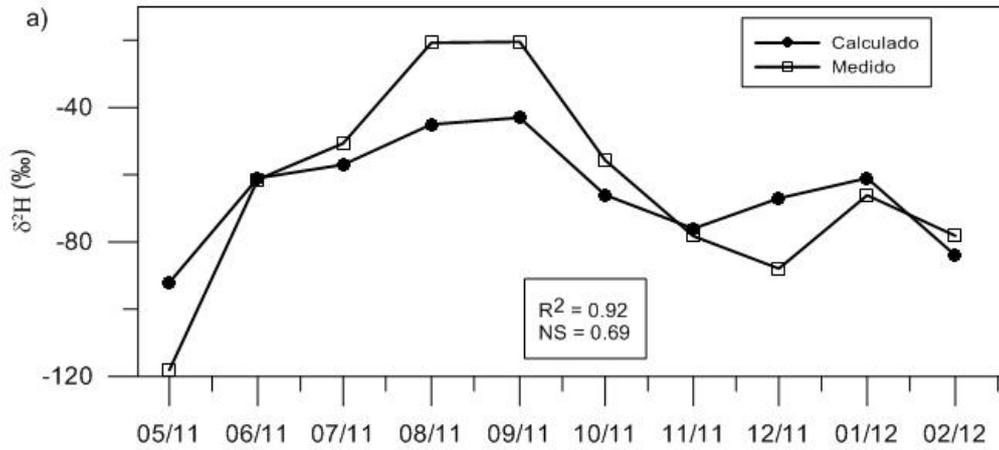
Continuación de la figura anterior



**Comparación de las señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  de caudal y los suelos más representativos en relación a la cantidad de lluvia para cada microcuenca durante el periodo de sequía.**



Continuación de la figura anterior



**Comparación de los valores de las señales isotópicas de  $\delta^2\text{H}$  de precipitación calculadas con el OIPC en relación a los valores medidos en la cuenca en: a) Parte Alta, b) Parte Media y c) Parte Baja.**

