INVESTIGACION DE HELIO EN LOS GASES DISUELTOS EN LAS AGUAS RADIOACTIVAS*

A. L. Espino Flores**

Probablemente la desintegración espontánea es una propiedad común a los átomos de todos los elementos; aunque en la mayoría de ellos, con períodos muy largos de Vida Media.

En los elementos de alto peso molecular, y por tanto de estructura atómica más complicada, los períodos de vida media son considerablemente menores, de modo que en cortos lapsos ha sido posible reconocer su transformación; sin embargo en algunos elementos ligeros: Potasio y Rubidio, se ha comprobado la desintegración radioactiva, por emisión de débiles rayos β .

De hecho la radioactividad es un fenómeno bastante común, se presenta en gran parte de los constituyentes de la litósfera, en el aire atmosférico, en las aguas de los mares, de muchos lagos y ríos y con gran frecuencia en las aguas de los manantiales.

Las manifestaciones comunes de radioactividad se deben a la presencia de elementos de las series del Uranio, del Torio y en menor escala del Actinio; bien sea como constituyente de algunos minerales o diseminados entre materiales sólidos o en solución. Especialmente el Uranio, el Radio y su Emanación, y algunos individuos de la serie del Torio.

El contenido medio de Radio en la corteza terrestre (rocas ígneas) alcanza de 10^{12} a 10^{13} g. por cc.

El promedio del contenido de Radio en el agua del mar y de los grandes ríos es de 10^{15} a 10^{16} g. por c.c. (En las aguas cercanas a las costas es por lo común más alto). En el Océano Pacífico es algo menos de 10^{15} g. por c.c. En el Atlántico, varía entre 0.3×10^{15} y 40×10^{15} g. por c.c. y en el Adriático se ha calculado en 2×10^{15} g. por c.c.

En las aguas minerales de las cercanías de las fuentes termales de Gastein alcanza a 10^{13} g. de Radio por c.c.

En las fuentes termales de las proximidades de las minas de Joachimstal la radioactividad, que se debe a la Emanación de Radio, disuelta, llega a 2050 Unidades Mache.

En algunos pozos de petróleo, en Alemania, se han encontrado 5×10^{12} g. de Radio por c.c. y en la región norte del Cáucaso se encontraron petróleos con 10^{10} g. de Radio por c.c.

Por lo que se ha creído relacionado este hecho con el proceso genético del petróleo, opinión apoyada por la acumulación de Bario y de Uranio en la materia orgánica de que procede el petróleo.

* Original recibido el 4 de junio de 1954.

** Investigador Científico del Instituto de Geología

leo, así como la presencia de Helio que acompaña comúnmente al gas natural, que puede proceder de los rayos emitidos en los procesos radioactivos.

El Helio se encuentra con frecuencia, en cantidades más o menos pequeñas, en los terrenos que contienen materiales radioactivos, en los gases procedentes de los manantiales de aguas radioactivas.

Esta investigación se refiere a la comprobación de la presencia de Helio en los gases disueltos en las aguas radioactivas.

El aire atmosférico se compone principalmente de una mezcla de Nitrógeno, Oxígeno y gases nobles y una pequeña porción de otros constituyentes gaseosos y sólidos, anhídrido carbónico, ácidos nitroso y nítrico, Ozono, peróxido de hidrógeno, etc. y pequeñas partículas de muy variada naturaleza y numerosos microorganismos.

Hacia fines del siglo pasado, Lord Rayleigh investigando las densidades del Nitrógeno de diversas procedencias, de algunos de sus compuestos y del Nitrógeno atmosférico, encontró que el Nitrógeno obtenido del amoníaco es un 2% menos denso que el Nitrógeno procedente del aire. Con la colaboración en estos trabajos, de Sir William Ramsay, se llegó a explicar esta anomalía al comprobar la existencia de un nuevo elemento gaseoso, más denso que el Nitrógeno, mezclando al Nitrógeno atmosférico, que a causa de su inactividad química, se llamó Argon (inactivo).

La observación espectroscópica de este gas mostró, además de las bandas características del Nitrógeno, un grupo de rayas rojas y verdes, no identificables con las de ninguno de los espectros de los elementos entonces conocidos; y en 1895 Rayleigh y Ramsay anunciaron, en la sesión de la Asociación Británica de Oxford, el descubrimiento de este nuevo elemento existente en el aire.

El Argon contenido en el Nitrógeno atmosférico es cerca de 1.186% en volumen.

La mezcla de Nitrógeno y de Argon procedente del aire se disuelve aproximadamente en agua, en la relación:

$$\text{Argon } 1.2 \times 4 = 9.8$$

$$\text{Nitrógeno } 98.8 \times 1.8 = 148.2$$

Resultando la proporción de los dos constituyentes en el gas disuelto:

$$\frac{\text{Argon}}{\text{Nitrogeno}} = \frac{4.8}{148.2} = \frac{1}{30} \text{ en lugar de } \frac{1.2}{98.8} \text{ que había en la mezcla primitiva.}$$

La aplicación repetida de este método permite elevar la concentración relativa del componente de mayor solubilidad.

El Argon se ha separado del aire atmosférico de los gases disueltos en las aguas de fuentes minerales, de algunas meteo-

ristas y de algunos minerales raros. Ni en el Nitrógeno procedente de compuestos nitrogenados minerales, ni en el que procede de materiales orgánicos, se ha encontrado Argon.

Con frecuencia en el agua de pozos, de fuentes, de lagos y de ríos se encuentran disueltos: Nitrógeno, Oxígeno, anhídrido carbónico, pequeñas cantidades de Argon, a veces Metano, hidrógeno sulfurado y Helio.

Las aguas de Bath, Inglaterra, contienen con bastante Nitrógeno, un poco de Argon y huellas de Helio. Las aguas de Buxton contienen Nitrógeno y Argon en pequeña proporción. Las aguas de Allhusen's Well en Middlesborough contienen un gas inflamable formado en su mayor parte por Metano, Azoe y cerca de 0.4% de Argon.

Las fuentes termales de Islanda desprenden un gas con mayor proporción de Argon (1.14%).

Las fuentes sulfurosas de Harrogate, desprenden Hidrógeno sulfurado, anhídrido carbónico, Nitrógeno y cantidades apreciables de Argon; este elemento se encuentra en muchas aguas subterráneas. En algunas aguas de Caunterets, en los Pirineos, se encuentra Nitrógeno, un poco de Argón y de Helio en otras sólo Nitrógeno y Argon y en algunas sólo Nitrógeno y Helio.

En 1898 Ramsay y su colaborador Morris William Travers, trataron de separar de diversos minerales raros, otros elementos análogos al Argon, sin éxito. Pero partiendo del aire líquido, para obtener suficiente Argon y separar de éste por destilación a presión reducida, otros constituyentes probables, descubrieron en el residuo un gas inerte cuyo espectro dió una raya amarillo verdoso, muy brillante, y una raya verde brillante, diferente de las del Argon, del Helio, del Hidrógeno y del Mercurio, que llamaron Kripto (oculto). En la fracción más volátil del Argon encontraron un gas que dió un espectro compuesto de una raya amarilla muy persistente, numerosas rayas rojas, rayas verde pálidas y algunas rayas violeta, que llamaron Neon (nuevo). Al fraccionar el Krypton se encontró un gas más pesado que llamaron Xenon (extraño); gases que figuran con el Helio y el Argon en el Grupo Cero de la Tabla Periódica de los Elementos.

El astrónomo francés Pierre Jules-César Janssen, observando por primera vez el espectro de la cromósfera solar, en el eclipse total de sol de 1868 en la India, descubrió una raya espectral, designada: D₃, por estar situado en la proximidad de las rayas D₁, D₂ del Sodio.

El astrónomo inglés Sir Norman Lockyer la observó poco tiempo después en el espectro de la cromósfera solar, valiéndose de un dispositivo especial, y comprobó que esta raya no pertenecía a ninguno de los espectros de los elementos entonces conocidos; y la atribuyó a un elemento hipotético existente en el sol,

que se llamó por tanto, Helio.

Unos veinte años después el mineralogista norteamericano William Hildebrand, separó un gas que tomó por Nitrógeno, al atacar una uraninita con ácidos fuertes. Cuando este hecho llegó a conocimiento del químico inglés Sir William Ramsay, repitió esta operación con cleveita, logrando separar un gas en el que reconoció, en efecto, Nitrógeno, además de Argon y otro gas que produjo por primera vez en el laboratorio, la raya D_3 del Helio, en el espectro de efluviio eléctrico de las muestras de ese gas enviadas por Ramsay a Sir Norman Lockyer y a Sir William Crookes.

Simultáneamente el químico sueco Per Theodor Cleve, y su colaborador Langlet, estudiaban la cleveita, alcanzando una separación más completa del Helio y más aproximada determinación del peso atómico del nuevo elemento, que Sir William Ramsay, pero anunciaron su descubrimiento después que él.

Se iniciaron entonces numerosos trabajos para descubrir nuevas fuentes de Helio, especialmente en las emanaciones gasosas de variadas precedencias. El italiano Raffaello Nasini y sus colaboradores realizaron numerosos análisis de gases naturales de Italia, encontrando Helio solamente en los gases volcánicos del Monte Irone y en Toscana; pareciendo entonces tan poco abundante que se le clasificó entre los elementos más raros, hasta que en 1903 se descubrió en el gas de un pozo de petróleo de Dexter, Kansas, con 1.84% de Helio; actualmente se considera un componente usual en los gases procedentes de los pozos de petróleo, de los diversos campos.

El Helio es el más ligero de los gases, exceptuando el Hidrógeno (un litro de Helio pesa 0.177 g., un litro de Hidrógeno pesa 0.0899 g.)

Se encuentra en el aire atmosférico en muy pequeñas proporciones, formando parte del grupo de los gases inertes llamados gases Raros del aire. Es un elemento monoatómico, de peso atómico 4.003.

Rutherford hacia 1914, observando que la masa de las partículas α (6.597×10^{-24} g.) producidas en las desintegraciones radioactivas, corresponde a la masa del átomo de Helio, sospechó la identidad de las partículas y los átomos de Helio. Poco después Ramsay y Soddy descubrieron la raya D_3 del espectro del Helio, en los gases producidos en las transformaciones radioactivas del Radio; hecho que se encontró comprobado para los demás elementos radioactivos que producen rayos α . La partícula se considera como un átomo de Helio que ha perdido sus dos electrones corticales, siendo por ésto un ión divalente electropositivo.

Un gramo de Radio y sus productos de desintegración suce-

sivos: Emanación de Radio o Radón A y Radio C (el Radio B no emite rayos α) emiten en promedio, 13.6×10^{10} partículas α cada segundo.

Un gramo de Radio produce 1175040×10^{10} partículas α por día, o aproximadamente 1.2×10^{16} partículas α por día; y como un c.c. de gas de 2.68×10^{19} moléculas = 2680×10^{16} moléculas, un gramo de Radio produce:

$$\frac{1.2 \times 10^{16}}{2680 \times 10^{16}} = 0.000419 \text{ cm.}^3 = 0.419 \text{ mm.}^3 \text{ de Helio por día}$$

y por tanto $0.419 \times 366 \text{ mm.}^3 = 153.72 \text{ mm.}^3$ de Helio por año.

(Experimentalmente Boltwood y Rutherford encontraron 156 mm.^3 de Helio por gramo de Radio y por año).

En cien litros de agua radioactiva, una vez privada de su radioactividad transitoria, a causa de una radioactividad permanente de 10×10^{12} produciría en un año $0.153 \times 10^6 \text{ mm.}^3$ de Helio, medido en condiciones normales de presión y temperatura, que corresponden a cerca de 0.0271×10^{12} g. de Helio, cantidad pequeñísima aún para el análisis espectral.

La investigación de Helio se ha practicado de preferencia en los gases disueltos en las aguas radioactivas separadas recientemente de algunas fuentes de la República, que contiene comúnmente cantidades mucho mayores de este elemento.

La concentración del Helio en muestras de gas recogido de aguas radioactivas se intentó por diálisis.

Como las velocidades de difusión de los gases en membranas porosas son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de las densidades de estos gases (Ley de Graham); confinando un volumen dado de una mezcla de Helio y Nitrógeno, en un recipiente comunicado con otro, previamente vacío, pero de manera que queden separados por una pared porosa; después de cierto tiempo se encuentra en el segundo recipiente una mezcla de los gases, en la relación:

$$\frac{\text{volumen de Helio}}{\text{volumen de Nitrógeno}} = \frac{\sqrt{d_N}}{\sqrt{d_{He}}} = \sqrt{\frac{d_N}{d_{He}}} = \sqrt{\frac{1.2506}{0.177}} = \sqrt{7.0655} = 2.65$$

es decir, casi se ha triplicado la proporción de Helio en el gas recogido.

En un tubo de vidrio cerrado en sus dos extremos por tapones de hule ajustados, por los que pasa un tubo de arcilla porosa, comunicado con la ampollita que contiene la mezcla de gas por dializar, se hace el vacío en el tubo de vidrio. Después de cierto tiempo se puede recoger sobre mercurio una mezcla gaseosa más

rica en Helio, que ha pasado al tubo de vidrio.

El vacío en el tubo de vidrio se conserva recogiendo este gas en una segunda ampollita, llena al principio con mercurio, y a medida que el gas pasa a través del tubo poroso. Un manómetro de mercurio indica la presión interior del tubo de vidrio.

La repetición del método sobre el gas recogido llevaría a mayores concentraciones de Helio, pero a causa de los pequeños volúmenes de gas con que se opera, el método resulta difícil.

También la formación de nitruro de magnesio, obtenido haciendo pasar el gas, una vez privado de oxígeno, por un tubo de limaduras de magnesio al rojo, método usado por Ramsay para separar el Argón del Nitrógeno atmosférico, tiene el inconveniente de exponerse a perder la pequeña cantidad de Helio, en el proceso.

Se ha preferido para la concentración del Helio el uso de un dispositivo semejante al descrito por Lord Rayleigh, por combustión del Nitrógeno.

En el interior de un tubo de ensaye cerrado por un tapón de hule con cinco perforaciones, se introducen dos tubos delgados de vidrio, provistos de electrodos de platino y de contactos eléctricos exteriores; un tubo central que termina cerca del fondo del tubo de ensaye, sirve para introducir una corriente de solución diluida de sosa cáustica, por medio de una presión hidrostática suficiente para que el líquido se esparza en la superficie interior del tubo de ensaye, una vez colocado éste verticalmente y con la entrada hacia abajo; otra perforación lleva un pequeño tubo destinado a la salida del líquido, el cual se recoge en un bulbo de vidrio unido por un tubo de hule al tubo de salida, para ser llevado nuevamente al depósito de alimentación de la solución alcalina; la última perforación lleva una llave de vidrio por la cual se hace llegar la mezcla de gases al tubo de ensaye, lleno previamente con la solución de sosa.

Se introduce el gas mezclado con varias veces su volumen de oxígeno puro. Se conectan los electrodos con los terminales de un transformador de inducción, y se hace fluir la solución de sosa.

La chispa eléctrica provoca la oxidación del Nitrógeno, produciendo óxidos de nitrógeno, que al reaccionar con la sosa, sus productos NO_2Na y NO_3Na son arrastrados por la solución alcalina. Se introducen nuevas porciones de la mezcla de gas y de oxígeno, continuando la operación hasta llegar a un pequeño volumen que se recoge en un tubo de Plücker con llaves, previamente vacío, para examinar su espectro.

En la mayoría de los casos es difícil operar con las pequeñas cantidades del gas separado de las aguas radioactivas, una vez eliminado en oxígeno, pasándolo sobre cobre calentado al rojo, y

reducido el Nitrógeno considerablemente por el método antes descrito, por tanto debe operarse sobre la mayor cantidad de agua posible (de 50 a 100 litros).

El Helio por acción de la descarga eléctrica, es arrastrado en parte con el platino que se proyecta, por precipitación catódica, sobre las paredes del tubo. Calentando el tubo se recupera el Helio que unido al gas residual se observa al espectroscopio en el tubo de Plücker.

Como no es posible repetir sobre el primer concentrado, el método de la descarga eléctrica, a causa del pequeño volumen que alcanzaría la mezcla al llegar a un grado avanzado de concentración, se alcanza sólo una mezcla con bastante Nitrógeno aún, pero cuando el Helio se encuentra presente aún en pequeña proporción, es posible distinguir en su espectro su raya D_3 característica.

De las diversas muestras tratadas (10) sólo en dos de ellas se pudo distinguir con relativa claridad la raya D_3 :

En los gases disueltos en muestras recientemente recogidas de "Laguna Verde", Ixtapan de la Sal, y en una muestra procedente de los manantiales "Peñafiel", Tehuacán, Puebla.