

AVANCES EN ESTUDIOS DE RECURSOS HÍDRICOS: MÉTODOS GEOQUÍMICO - ISOTÓPICOS

Fernando LÓPEZ VERA*

(*) Catedrático de Hidrogeología. Universidad Autónoma de Madrid.

RESUMEN

Las técnicas químicas-isotópicas constituyen métodos muy adecuados para obtener modelos conceptuales fenomenológicos, de máxima utilidad en las aguas subterráneas; son un instrumento de validación de otras técnicas hidrogeológicas, y tienen probada eficacia en la resolución de problemas relacionados con calidad del agua, interconexiones hidráulicas, mezclas de agua, profundidad de circulación, o localización de recargas y de fuentes de contaminación.

En el presente trabajo se examinan los fundamentos de dichos métodos, y los parámetros químicos e isotópicos más utilizados, así como sus principales aplicaciones.

INTRODUCCIÓN

Son numerosos los avances producidos, en las últimas décadas, en relación a la protección de los recursos subterráneos.

Cuando en la década de los setenta se planteaban los estudios de caracterización de acuíferos, y evaluación de sus recursos, apenas estaban definidos los problemas planteados en relación con la preservación de su calidad, amenazada por las fuentes difusas de contaminación por nitratos y otras emisiones minerales, los productos fitosanitarios y biocidas o los problemas derivados del uso de lodos de depuradoras.

Durante este tiempo también se ha progresado, a nivel de conocimiento científico y técnico, sobre las fuentes puntuales de contaminación, derivadas de actividades e instalaciones que afectan a la calidad del agua subterránea. Sin embargo, muy poco de todo esto se ha llevado de forma práctica al estudio de nuestros acu-

íferos.

La sostenibilidad de las extracciones de agua dulce de los acuíferos, es otra de las cuestiones que, si bien siempre ha sido objeto de estudios hidrogeológicos, es ahora cuando han mejorado las herramientas para su temprano diagnóstico, evitando así erróneas conclusiones sobre las limitaciones a la explotación de los acuíferos, por sobreexplotación o salinización .

Aunque no son enteramente nuevos, los anteriores problemas han irrumpido en los escenarios hidrogeológicos con gran fuerza, habiéndose desarrollado paralelamente una amplia panoplia de técnicas para su estudio y corrección. Entre ellas, los métodos hidroquímicos e isotópicos, de los que haré aquí una breve exposición.

FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

Estos métodos se basan en la decodificación de la información química e isotópica, codificada en el agua a lo largo del ciclo hidrológico (*figura 1*). Por ejemplo, las masas de aire productoras de lluvia se forman sobre diferentes regiones de los océanos, con ambientes de humedad y temperatura diferentes, lo que da como resultado diversos grados de fraccionamiento isotópico, de los átomos de oxígeno e hidrógeno, de las moléculas de agua, durante la evaporación y formación de nubes. Esto explica las variaciones observadas en la composición isotópica de las precipi-

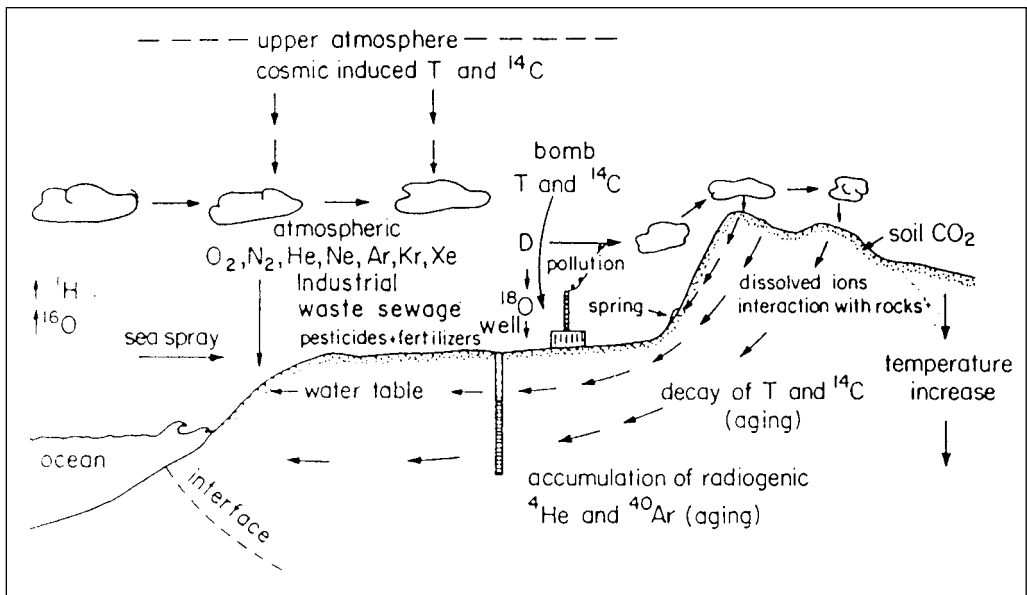


Figura 1. Información química e isotópica codificada a lo largo del ciclo del agua (según Mazor, 1997).

taciones sobre una región, cuando las nubes proceden de diferentes direcciones o las precipitaciones se producen en distintas estaciones del año. Entonces decimos que, en términos de ciclo hidrológico, la formación de las nubes presenta una codificación isotópica diferente, según su origen y época del año.

El viento también transporta gotitas de agua de la superficie del mar, las cuales se secan y forman granos de sal. Esta sal o spray marino es transportado con las nubes, y se incorpora al continente como aerosoles, se deposita sobre su superficie y es lavado hacia el suelo por la lluvia. El agua de lluvia también disuelve N_2 y O_2 atmosférico y gases nobles, así como CO_2 . Además, dentro del ciclo atmosférico del agua se incorpora tritio radiactivo, ^{14}C y ^{36}Cl . De la misma forma se incorporan contaminantes antrópicos presentes en la atmósfera. De estos, los mejor conocidos son los compuestos de azufre, que generan las lluvias ácidas, y una larga variedad de otros contaminantes de la vida urbana, agrícola e industrial, que son lavados por las precipitaciones.

En su recorrido, el agua infiltrada atraviesa la zona del suelo; se carga en CO_2 formado en procesos biogénicos, haciéndose ligeramente ácida, lo que origina la disolución de los componentes de las rocas del suelo. La naturaleza de estos procesos de disolución varía con el tipo de suelo, rocas, clima y condiciones de drenaje. Esta disolución cesa cuando se alcanza la saturación, pero las transformaciones químicas continúan con los procesos de cambio de iones, principalmente por las arcillas y la precipitación o disolución de nuevas sustancias.

Las variaciones en temperatura también nos sirven para “trazar” el agua. Las fluctuaciones diarias de temperatura, en muchos climas, alcanzan profundidades de hasta 40 cm bajo la superficie, y las variaciones medias estacionales hasta una profundidad de 10-15 m. A partir de esta profundidad, la temperatura que prevalece es, por lo común, próxima al valor medio anual. Una temperatura del agua subterránea poco profunda, igual a la de las lluvias, indica una rápida recarga a través de conductos. Si es igual a la temperatura media anual, nos indica un gran retardo en la zona no saturada, donde se equilibran las temperaturas. A lo largo del flujo subterráneo el agua puede calentarse por el gradiente geotérmico, proporcionando información sobre la profundidad de la circulación.

En la circulación del agua por la zona saturada, los isótopos radiactivos de tritio, ^{14}C y ^{36}Cl , decaen por desintegración, y su concentración residual indica la edad del agua (tiempo transcurrido desde su infiltración). Al mismo tiempo el agua disuelve 4He radiactivo, que nos proporciona otra indicación de la edad.

PRINCIPALES PROBLEMAS TRATADOS

Muchos episodios del ciclo del agua pueden describirse mediante esta información química e isotópica implantada en las aguas superficiales y subterráneas. Pero en aguas subterráneas, normalmente el acceso es limitado, pudiéndose medir o

PROBLEMA TRATADO	COMENTARIO
Calidad del agua	El agua varía de un lugar a otro en concentración de sales disueltas, gases, y por tanto en su calidad.
Cantidad de agua	La sostenibilidad de la explotación queda garantizada si sólo se extraen aguas jóvenes. El bombeo de aguas viejas implica minería del agua.
Interconexión hidráulica	Entre pozos, pozos y manantiales, etc.; se pone de manifiesto mediante trazadores, naturales o adicionados.
Mezclas de agua	La marca química e isotópica de cada tipo de agua, permite identificarla individualmente o sus mezclas resultantes.
Profundidad de la circulación	La temperatura puede indicar la profundidad de circulación, y contribuir a la comprensión del funcionamiento del acuífero.
Localización de recarga	Estudiando la composición isotópica del agua se puede identificar la altitud de la recarga.
Fuentes de contaminación	Las principales aplicaciones son: en la detección

Tabla 1. Principales problemas que se suelen abordar en los estudios hidroquímicos e isotópicos.

muestrear solo puntos singulares, como pozos o manantiales. Por este motivo, es en estas aguas donde dichas técnicas alcanzan su máxima utilidad, pues mediante ellas se puede reconstruir la historia completa del ciclo hidrológico, y en especial los aspectos que se señalan en la *tabla 1*, que van desde la cuantificación de los recursos a la caracterización de su calidad e identificación de fuentes de contaminación. Sin embargo, el objetivo último de los estudios hidroquímicos e isotópicos es la elaboración de un modelo conceptual, que describa el sistema hídrico en tres dimensiones y su evolución en el tiempo.

El modelo conceptual fenomenológico es principalmente cualitativo, identificando las áreas de recarga, relieve topográfico, puntos terminales del drenaje, formas de movilización del agua, composición litológica, estructuras geológicas, número y naturaleza de acuíferos y acuitardos, características kársticas y otros modelos de

flujo, capacidad de almacenamiento, dirección de flujo y velocidad aparente. También identifica el grado de confinamiento, profundidad del flujo subterráneo y almacenamiento, respuesta a las precipitaciones, avenidas y episodios de fusión de nieve, edad del agua y fuentes de contaminación.

Los modelos conceptuales son necesarios para planear sucesivos estados de investigación, para pronosticar el comportamiento de los sistemas y para proveer las bases necesarias a los modelos matemáticos. Los modelos fenomenológicos no son sólo una necesidad científica, sino la base de la mayor parte de las aplicaciones prácticas.

PRINCIPALES PARÁMETROS Y SUS APLICACIONES

La definición del modelo fenomenológico requiere la recopilación de numerosos datos, químicos e isotópicos, pues una serie única de datos sólo proporciona información fragmentaria. No obstante, en algunas ocasiones, si el problema planteado es muy específico, el muestreo y análisis puede limitarse a unos pocos parámetros, aunque la situación más común es que la información que proporcionan sea complementaria.

En la *tabla 2* hemos sintetizado la relación de parámetros químicos e isotópicos más utilizados y sus principales características, así como la información principal que estos suelen aportar, agrupándolos en ocasiones por metodología u objetivos comunes.

Iones mayoritarios y parámetros físico - químicos

Son los elementos y compuestos más abundantes en las aguas naturales, a la vez que fáciles de analizar. Constituyen los datos básicos que se miden en el campo en el momento del muestreo: pH, conductividad, O_2 , alcalinidad (HCO_3^- , CO_2 , CO_3^{2-}) y temperatura. Así como los elementos Cl, Na, K, Ca, Mg (en ocasiones también Si, Sr, Li y Br) y los compuestos SO_4^{2-} y NO_3^- .

Estos parámetros se utilizan para caracterizar en facies los tipos de aguas, según el anión y el catión más abundantes, e identificar las principales propiedades químicas. También se utilizan en una primera clasificación de su calidad; en la identificación de la naturaleza del terreno que ha lavado, etc. La temperatura, nos puede indicar la profundidad a la que ha descendido en su circulación subterránea y las condiciones de recarga.

Existe gran experiencia en la interpretación de estos elementos mayoritarios, que se han convertido en rutinarios en cualquier estudio hidrogeológico

Iones mayoritarios y parámetros físico - químicos	Incluye los elementos: Cl, Na, K, Ca, Mg en ocasiones O, Si y Br y los compuestos HCO_3^- , SO_4^{2-} y NO_3^- . El pH, conductividad y temperatura. Sirven para caracterizar los diversos tipos de agua, establecer proporciones de mezclas, grado de contaminación y profundidad de flujo. Así como identificar las rocas con que se ha puesto en contac-
Elementos minoritarios y trazas	Restantes elementos del sistema periódico, incluidos compuestos orgánicos, como fenoles, hidrocarburos, etc. Complementan la caracterización y el origen del agua.
Isótopos ^{18}O y D	Junto al tritio, son trazadores perfectos de la molécula de agua. Se utilizan en la caracterización de aguas, determinación de su origen y mezclas, junto con métodos hidroquímicos convencionales. Método muy eficaz en la identifi-
Tritio	Como trazador, es utilizado en la identificación y cálculo de recarga, velocidad de flujo, identificación de flujo en conductos y fracturas y en mezclas con aguas antiguas. Como isótopo radiactivo producido artificialmente, se utiliza en la datación de aguas posteriores a 1952. Se está desarrollando un nuevo método basado en el tritio ^3He .
Carbono -14 y ^{13}C	Con gran tradición en la datación de aguas de hasta 25.000 años de antigüedad. Da buenos resultados en acuíferos confinados y flujo de pistón, pero también sirve para caracterizar el tipo de flujo, establecer modelos regionales de flujo, cálculos de velocidad media y mezclas de agua. Es un indicador importante en la sostenibilidad de una explo-
Cloruro- ^{36}Cl ⁽¹⁾	De origen cosmogénico o antrópico, presenta una problemática similar al Carbono-14. Sólo se utiliza en muestras simples, y tiene un rango de datación de 10^5 a 10^6 años.
Gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe) ⁽¹⁾	No participa de reacciones químicas ni biológicas. Disuelto de los gases atmosféricos constituye un método alternativo al ^{18}O - D en la identificación de áreas de recarga y paleotemperaturas. También sirve como indicador de la profundidad de circulación subterránea.
Helio - 4 ⁽¹⁾	Indicador de edad del agua subterránea, procede de la desintegración de la serie del uranio y torio. Es un método complementario al carbono-14.
^{15}N y ^{34}S	Diferencia las distintas fases de los ciclos del nitrógeno y del azufre. El ^{15}N se utiliza con profusión en la identificación del origen de la contaminación por compuestos nitrogenados, al quedar bien diferenciado el nitrógeno de origen inor-

(1) No se dispone de facilidades analíticas en nuestro país.

Tabla 2. Principales parámetros químicos e isotópicos empleados en los estudios hidroquímicos, información que aportan y restricciones.

Elementos minoritarios y trazas

Los integran los restantes elementos del sistema periódico y los compuestos orgánicos potencialmente contaminantes, como alcoholes, aldehidos, ésteres, hidrocarburos, cetonas, órgano-halogenados, órgano-metálicos, etc.

Los metales, además de complementar la información que nos proporcionan los elementos mayoritarios, en cuanto a la caracterización y definición de la calidad del agua, se utilizan fundamentalmente, junto con los compuestos orgánicos, en estudios de contaminación.

Los análisis multielementales se han abaratado notablemente en la última década, multiplicándose los datos y experiencias sobre su distribución y comportamiento, por lo que son objeto de investigación. En ellos se basan las técnicas de “huella geoquímica”, consistente en tratar el espectro de estos elementos en una muestra de agua como un código de barras, que de una sola lectura nos informe sobre el origen, historial de la muestra, calidad y contaminación antrópica que la afecta. En esta técnica se utilizan hasta sesenta elementos simultáneamente, incluidos tierras raras disueltas y elementos transuránicos. Aunque aún falta mucha experiencia en este campo, su desarrollo puede suponer un fuerte impulso a la hidroquímica en la próxima década.

Isótopos ^{18}O y D de la molécula del agua

Han sido definidos como trazadores perfectos en el estudio del ciclo hidrológico. Complementan la información que proporcionan los elementos mayoritarios en cuanto al origen y mezcla de agua, basándose en el fraccionamiento que producen los cambios ambientales en la relación de las diversas especies isotópicas del oxígeno y el hidrógeno. La aplicación más común es la identificación de la cota topográfica de la zona de recarga de acuíferos. Aunque su utilización es cada vez más frecuente, no han surgido nuevas aplicaciones en las últimas décadas, excepto los estudios de la distribución del ^{18}O en SO_4^{2-} y NO_3^- .

Tritio

También es un trazador perfecto de la molécula de agua, pero por su carácter radiogénico ha sido utilizado fundamentalmente en la datación de aguas recientes (posteriores a 1952), aprovechando el tritio inyectado en la atmósfera por las pruebas de explosiones termonucleares.

El tritio es muy utilizado en: la identificación y cálculo de la recarga local, el cálculo de la velocidad de infiltración y la identificación de flujo en conductos y fractu-

ras. Desempeña un papel importante como trazador en el estudio de mezclas de aguas antiguas con aguas modernas, y en la identificación de mezclas de “última hora”, producidas por el bombeo de pozos o en las operaciones de muestreo de aguas antiguas. También se utiliza como indicador de contaminación por la industria nuclear.

La utilización de tritio en datación a veces presenta problemas si no se conoce la concentración inicial. Por ello, se ha desarrollado el método tritio - ^3He , en el cual el ^3He sustituye la concentración inicial del tritio. El ^3He deriva de la desintegración del tritio y por tanto crece con la edad, mientras que la relación $^3\text{H} / ^3\text{He}$ decrece. Este método se perfila como el que utilizarán las nuevas generaciones de hidrogeólogos, pues mientras el tritio de origen antrópico no podrá ser medido por haberse desintegrado completamente, debido a su corta vida media, la presencia de ^3He indicará recargas posteriores a 1952.

Isótopos Carbono-14 y ^{13}C

Tiene una larga tradición su utilización para la datación del agua subterránea. Para ello se utiliza, tanto el carbono de origen cosmogénico, como el producido antrópicamente e inyectado en la atmósfera por las explosiones nucleares, a partir de 1952. El límite de datación es de unos 25.000 años BP, considerándose paleoaguas las que tienen más de 10.000 años de antigüedad. Los mejores resultados se obtienen en acuíferos confinados y con flujo de pistón. La precisión es muy buena, si se dispone de dos muestras a lo largo de un tubo de flujo y se conocen los parámetros geoquímicos, pues los procesos de fuente (nuevas disoluciones) o sumidero (precipitación) de carbonatos, que constituyen la principal causa de error, pueden ser bien modelados mediante un código geoquímico como NETPATH², u otro. En estos casos también se utiliza el isótopo estable ^{13}C , como trazador para reconstruir estos procesos de dilución o precipitación de carbono no radiogénico. Independientemente puede utilizarse también el ^{13}C , como trazador para localizar zonas de recarga y direcciones de flujo, así como para obtener una aproximación a las condiciones ambientales de las zonas de recarga, mediante el tipo de metabolismo de la vegetación.

Los mapas de isocronas, construidos con dataciones radiométricas, permiten establecer modelos regionales de flujo y valores cuantitativos de la conductibilidad hidráulica.

El envejecimiento del agua, a lo largo de la dirección del flujo, es una prueba de que éste es de tipo pistón. Si a lo largo del flujo se mantienen valores constantes, indica un flujo de mezcla total o tipo kárstico. En el caso de acuíferos libres con flujo exponencial, puede ser muy complicada la interpretación de resultados, al igual que en las mezclas de agua de diferentes edades. Especialmente compleja es la inter-

pretación de mezclas con aguas de estancamiento, presentes en poros no interconectados. No obstante, y a pesar de lo compleja que puede ser a veces la interpretación, la datación con carbono-14 es uno de los principales métodos para establecer el límite de sostenibilidad de una explotación.

Cloruro-36

Este isótopo, de origen cosmogénico y también antrópico, igual que el tritio o el carbono-14, tiene una vida media de 301.000 años, lo que le hace apto para datar aguas muy antiguas, en un rango entre 10^5 a 10^6 años. En su interpretación presenta una problemática similar a la del carbono-14, por existir en la naturaleza fuentes de cloruro que actúan alterando las relaciones isotópicas originales, como el spray marino o la halita presente en la formación geológica.

La datación con cloruro-36, debe realizarse en muestras simples y no sirve para identificar mezclas de agua. Las aguas subterráneas con edad comprendida entre 10^5 y 10^6 años, corresponden sin duda a aguas de estancamiento, no movilizadas en la dinámica general del flujo y, por tanto, inmunes a la contaminación.

En cuanto a la aplicación práctica, el muestreo del cloruro-36 es sencillo, pero en su análisis se requieren técnicas especiales, no disponibles en nuestro país.

Gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe)

Presentes en las aguas, tienen una serie de características comunes: no participan en la actividad química o biológica; se incorporan al agua, bien por dilución simple en su fase atmosférica, o en el acuífero cuando son de origen profundo. Los gases nobles de origen mantélico se diferencian fácilmente por su composición isotópica. Por último, la concentración original de los gases nobles atmosféricos en la recarga del agua, puede predecirse a partir de la temperatura ambiental anual y la altitud del área de recarga.

En general, las aguas subterráneas se comportan como un sistema cerrado respecto a los gases nobles, y su aplicación e interpretación es relativamente sencilla para agua frías y templadas (15-25 °C). Existe numerosa bibliografía sobre casos de aplicación en la identificación de áreas de recarga y en estudios de paleotemperatura, como método alternativo al del ^{18}O -D, presentando algunas ventajas sobre éste. También se han utilizado los gases nobles en la identificación de la naturaleza de la zona no saturada del área de recarga, diferenciando entre medios porosos y kársticos. La diferencia entre la paleotemperatura deducida de los gases nobles y la temperatura medida en el agua del manantial o el pozo, puede indicarnos la profundidad de circulación del flujo.

Ni el muestreo, ni el análisis de los gases nobles disueltos, son especialmente

complicados, debiéndose preservar la muestra de la desgasificación durante su manipulación.

Helio-4

Como indicador de edad. Un segundo origen de los gases nobles disueltos en el agua subterránea es el profundo, como se ha expuesto con antelación. En la serie de desintegración del uranio y el torio, ésta va acompañada de la emisión de ${}^4\text{He}$, cuya producción es determinada por la respectiva edad media y la concentración de uranio y torio en la roca, que en general es de varias partes por millón. Este helio es disuelto en el agua subterránea, incrementando su concentración con el tiempo de permanencia en el acuífero, al contrario del carbono-14. Para diferenciarlos, se suele aludir al método del helio-4 como indicador de edad, para enfatizar su carácter semicuantitativo. Existe una tendencia a la utilización complementaria de ambos métodos, pues mientras la medida del carbono-14 es más complicada cuanto más antigua sea la muestra, con el helio-4 ocurre lo contrario.

El límite de "datación" para el helio-4 es de 10^4 a 10^8 años, y sólo puede ser aplicado en muestras simples de agua o en miembros finales reconstruidos de mezclas. El exceso de ${}^4\text{He}$ procedente del manto (vía magmas profundos o fluidos acuosos), puede ser identificado para su corrección mediante la relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$.

Isótopos estables indicadores de fuentes de contaminación ${}^{15}\text{N}$ y ${}^{34}\text{S}$

Varían su concentración en función de los procesos de nitrificación, desnitrificación o amonización, o por el metabolismo de bacterias sulforeductoras, a lo largo del ciclo del nitrógeno y el azufre. Ambos con fuerte interacción con la biosfera. Se han utilizado con gran profusión (sobre todo el ${}^{15}\text{N}$) en la identificación de las fuentes de contaminación por compuestos nitrogenados, pues las fuentes orgánicas quedan bien marcadas respecto a las fuentes inorgánicas.

CONCLUSIONES

De lo expuesto, cabe destacar:

- Las técnicas químico - isotópicas constituyen un método muy adecuado para obtener modelos conceptuales fenomenológicos, que son básicos para cualquier aplicación práctica, alcanzando su máxima utilidad en las aguas subterráneas.
- Tienen probada eficacia en la resolución de problemas relacionados con la calidad del agua, interconexión hidráulica, mezcla de agua, profundidad de cir-