

Mecanismos y origen de la salinización en acuíferos costeros

A la hora de estudiar el origen de la salinidad y de los mecanismos de salinización que operan en los acuíferos costeros, se encuentra a disposición de los hidrogeólogos un conjunto de herramientas geoquímicas que permiten determinar aspectos esenciales del funcionamiento hidrogeológico del sistema. Estas herramientas se basan en el uso integrado de parámetros hidroquímicos (iones mayoritarios, elementos traza y relaciones iónicas) e isotópicos (oxígeno, hidrógeno, azufre, carbono, estroncio y boro). El proceso de la salinización en zonas costeras, además de la intrusión activa de agua de mar, puede verse influenciado por varias actividades humanas que aceleran la degradación de la calidad del agua, tales como bombeos concentrados, prácticas de agricultura intensiva con retorno de aguas de riego, o reutilización de aguas residuales urbanas o industriales. La caracterización de los procesos y mecanismos dominantes es un requisito para una gestión adecuada del recurso y la implantación de medidas correctoras. En esta comunicación se describe brevemente el potencial de varias de estas técnicas isotópicas al abordar estos temas.

IDENTIFICATION OF THE MECHANISMS AND THE ORIGIN OF SALINIZATION OF GROUNDWATER IN COASTAL AQUIFERS BY ISOTOPE TECHNIQUES. When assessing the origin of salinity and the mechanisms of salinization in coastal aquifers, hydrogeologists may consider the combined use of certain geochemical tools to assess critical aspects of the hydrogeological setting of the system. These tools are based on the integrated use of chemical (major ions, trace elements and ionic ratios) and isotope parameters (oxygen, hydrogen, sulphur, carbon, strontium and boron). The problem of groundwater salinization in coastal aquifers, besides active seawater encroachment, may be affected by several human activities that accelerate the progressive deterioration of water quality, such as concentrated pumping, intensive agricultural practices including return flows or reuse of waste waters from urban or industrial origin. The characterisation of the operating processes and mechanisms of salinization is a requisite for a proper management of groundwater resources and for adopting remediation strategies. In this contribution the potential role of several isotopic tools in these studies is briefly described.

Luis J. Araguás Araguás
*Licenciado en Ciencias
Geológicas y Doctor en
Ciencias Químicas
Investigador*

IGME

Introducción

Generalmente, se asume que la intrusión marina se está produciendo en acuíferos costeros cuando se observa un incremento en la cantidad de sólidos disueltos totales (SDT) o en la conductividad eléctrica. El fenómeno de la intrusión activa y actual del agua de mar es el mecanismo más común que se produce en campos de pozos situados a escasa distancia de la línea de costa, generalmente inducido por el intenso bombeo en lugares concretos. La magnitud de la intrusión está controlada por las características geológicas de los niveles acuíferos y por el particular marco hidráulico e hidrogeológico en las inmediaciones del punto de observación. Sin embargo, el mecanismo de salinización que opera y las fuentes de salinidad pueden resultar, en algunas circunstancias, más complejas de lo anticipado. Aunque, en la mayoría de los casos, la fuente última de sales es de origen marino, los procesos que desembocan en la salinización son diferentes de la intrusión actual del agua marina. Los procesos más comu-

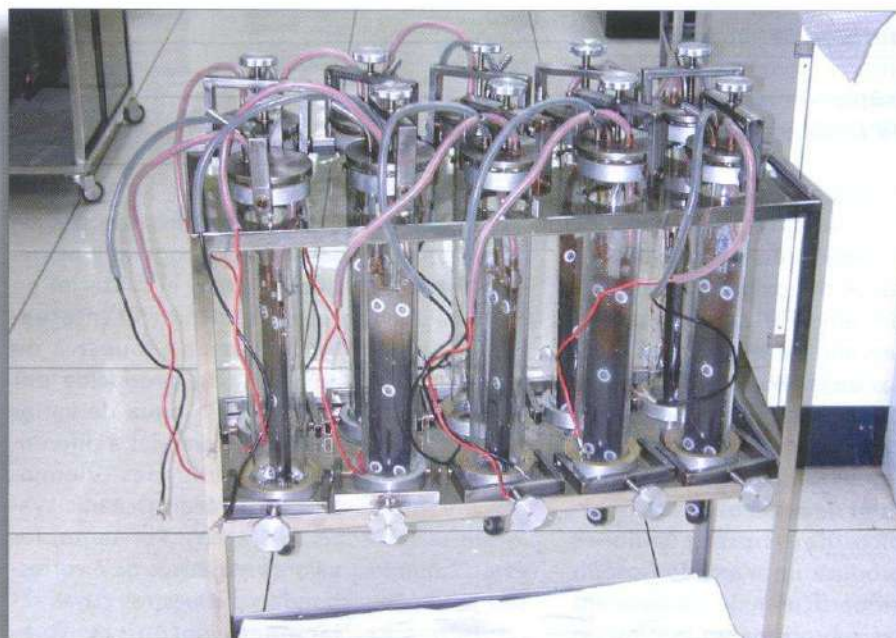


Espectrómetro de masas de fase gaseosa y de doble entrada utilizado para la determinación de abundancias isotópicas de isótopos pesados de Hidrógeno, carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Palabras clave: Intrusión marina, acuíferos costeros, salinización, geoquímica isotópica.
Keywords: seawater intrusion, coastal aquifers, salinization, isotope geochemistry.

nes responsables de la salinización de acuíferos costeros son:

- Intrusión en la actualidad de agua de mar en el acuífero, como resultado del intenso bombeo y del desplazamiento ascendente de la interfase agua dulce-agua de mar.
- En el caso de acuíferos confinados, la evolución geoquímica natural a lo largo de una línea de flujo puede originar un progresivo incremento de la salinidad. Si el acuífero está formado de sedimentos marinos parcialmente lavados, el agua subterránea puede adquirir una composición química (facies clorurada sódica o clorurada cálcica) similar a la que se observa cuando se produce una intrusión marina real. La regeneración de acuíferos costeros por agua dulce va generalmente asociada de cambios importantes en la hidroquímica, por efecto del intercambio catiónico (**Appelo y Postma, 1994**).
- La disolución por parte del agua subterránea de materiales evaporíticos incorporados en la columna estratigráfica. El bombeo intenso puede inducir el lixiviado de las sales contenidas en horizontes de baja permeabilidad.
- El incremento de salinidad también puede deberse al movimiento ascendente de agua subterránea salina desde niveles confinados profundos (posiblemente paleoaguas), hasta horizontes acuíferos someros.
- El retorno de las aguas de riego o la infiltración de aguas servidas de uso doméstico o industrial.
- La infiltración de aguas salobres desde estuarios o canales artificiales puede ser otra fuente de salinidad. En este caso, pueden estar in-



Celdas de enriquecimiento electrolítico utilizadas para la determinación del contenido de tritio de las aguas subterráneas.

teractuando en el acuífero tres tipos diferentes de aguas.

- Presencia de aguas congénitas, salmueras o aguas salobres atrapadas en el medio geológico, que puede estar mezclándose con aguas de niveles más someros.
- Incorporación de aerosoles de origen marino y posterior concentración de sales en las aguas de lluvia que se infiltran en el terreno, especialmente en el caso de climas semiáridos.

En el caso más simple de intrusión marina, o mezcla de dos tipos de aguas, las proporciones de mezcla de los dos componentes puros de la mezcla (p.e. agua de mar y agua subterránea, o agua de río o de un estuario) pueden estimarse a partir de una simple relación lineal. Por supuesto, interesa que los parámetros utilizados en esta evaluación tengan un carácter conservativo. Este simple procedimiento puede utilizarse con un elevado número de parámetros físicos, químicos e isotópicos, siempre que exista suficiente contraste (en los respectivos contenidos) entre los dos tipos de aguas. Entre los parámetros que cumplen

dicha condición podemos incluir: conductividad eléctrica, ion cloruro, bromuro, sodio, oxígeno-18, deuterio, etc.

En la mayoría de los acuíferos costeros, los dos tipos de aguas que interactúan en la zona están caracterizados por contenidos químicos y/o isotópicos diferentes, pero homogéneos. Se han desarrollado varios abordajes metodológicos para evaluar los procesos que tienen lugar en dichos casos (p.e.. **Desai et al., 1979; Gonfiantini y Araguás, 1988; Gomis et al. 1996, Sukhija et al., 1996, Stüben et al., 1996**, etc.). Sin embargo, en la mayor parte de los casos que tienen que ver con la intrusión marina, sólo unos pocos parámetros se miden de forma regular, y para el control rutinario se suelen medir la conductividad eléctrica, o bien algunos iones mayoritarios, tales como el ion cloruro. Claramente, una de las mayores limitaciones que existen la hora de llevar a cabo estos estudios es el acceso a puntos de agua representativos, o puntos de control en donde se tomen las muestras donde se deben realizar los análisis correspondientes.

Isótopos estables oxígeno-18 ($\delta^{18}\text{O}$) y deuterio ($\delta^2\text{H}$)

El análisis de las variaciones naturales de los contenidos isotópicos de los isótopos pesados del oxígeno (^{18}O) e hidrógeno (^2H y ^3H) constituye una de las aplicaciones básicas de la Hidrología Isotópica para el estudio del origen y la dinámica de las aguas subterráneas. La distribución natural de los contenidos isotópicos de las precipitaciones produce un marcado isotópico particular de los diferentes cuerpos de agua (ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.). Este marcado se utiliza para investigar el origen de cada uno de estos cuerpos de agua, así como sus interconexiones. Dado que existe en la inmensa mayoría de los casos una marcada diferencia entre los contenidos isotópicos de las aguas subterráneas y del agua de mar, se han utilizado las desviaciones isotópicas ^{18}O y ^2H para evaluar o confirmar la intrusión marina como principal mecanismo de salinización.

Los contenidos de isótopos estables de los elementos ligeros se expresan en forma de relaciones isotópicas. La relación de interés en el caso de isótopos estables es la abundancia de los isótopos "pesados" (^{18}O , ^{13}C , ^{34}S , etc.) con respecto a las especies isotópicas más abundantes (^{16}O , ^{12}C , ^{32}S , etc.). Dado que las diferencias en las relaciones isotópicas observadas en la naturaleza son pequeñas (p.e. $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), las concentraciones isotópicas se expresan como desviaciones (en tanto por mil) entre la relación en la muestra y la misma relación isotópica en un patrón aceptado internacionalmente. Esta desviación isotópica se expresa generalmente en unidades δ , que se definen como:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{muestra}} (\text{‰}) = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{muestra}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{V-SMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

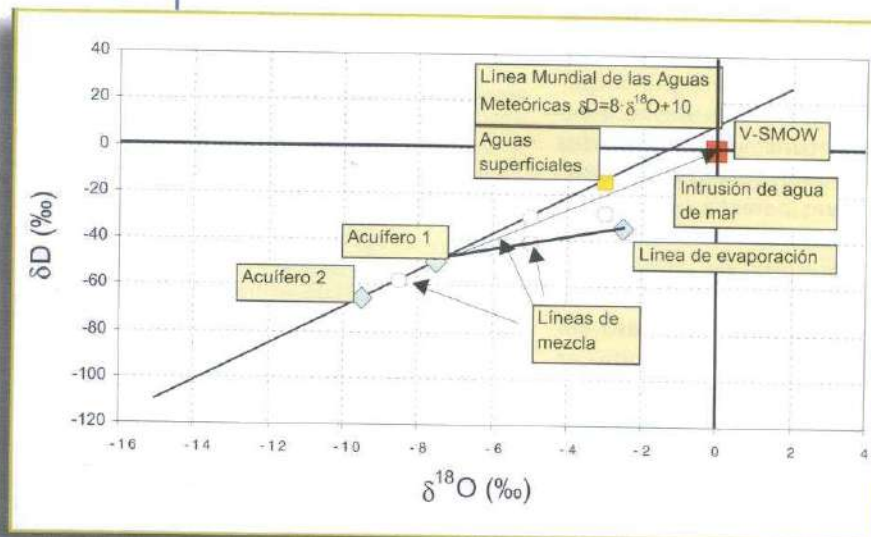
En el caso de los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno del agua, el material de referencia (patrón internacional) es una muestra de agua de mar producida por la mezcla de agua de varios océanos y tomadas a diferentes profundidades (Vienna-Standard Mean Oceanic Water, V-SMOW). Por tanto, los valores negativos de δ corresponden a muestras cuyas relaciones isotópicas (p.e. $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) son inferiores a la misma relación en el patrón (en este caso V-SMOW). Se encuentran valores positivos en muestras cuya relación isotópica es superior al valor encontrado en el patrón. A estas muestras se las denomina como isotópicamente enriquecidas. Los contenidos isotópicos para la mayoría de los elementos más ligeros se determinan mediante espectrometría de masas, con una incertidumbre analítica típica para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de $\pm 0,1 \text{‰}$, y $\pm 1 \text{‰}$ para $\delta^2\text{H}$.

Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ del agua de mar (patrón de referencia para los dos isótopos), y que generalmente es un componente puro de la mez-

cla en el caso de intrusión marina, son muy próximos a 0‰. La desviación isotópica del agua de mar para ambos isótopos puede ser ligeramente distinta del valor promedio de 0‰. Se encuentran desviaciones isotópicas positivas o enriquecidas en muestras de agua de mar procedentes de cuencas marinas cerradas o en mares donde el balance hídrico (precipitación menos evaporación) es diferente a la del océano abierto. Ejemplos de dicha situación son el mar Mediterráneo, el mar Caribe, el golfo Pérsico, etc. En los casos donde la contribución de aguas dulces desde el continente a la cuenca marina es importante (y por tanto, la salinidad es inferior al del mar promedio), la composición isotópica será inferior a 0‰ (valores δ negativos). Ejemplos de esa situación son mares como el Mar Negro y el mar Báltico (véase lista recopilada en **Gonfiantini y Araguás, 1988**).

La mayor parte de los acuíferos costeros y ríos que descargan en el mar presentan una composición isotópica típica de aguas meteóricas infiltra-

Figura 1. Diagrama que relaciona las desviaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ y donde se indican las características isotópicas del agua de mar y de un hipotético acuífero costero, así como los principales procesos y/o relaciones que se pueden identificar con base a la abundancia isotópica.



da a cierta distancia de la costa, es decir, valores isotópicos negativos, y una salinidad muy inferior a la del agua de mar. Los diagramas que relacionan las desviaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, así como $\delta^{18}\text{O}$ y salinidad se utilizan para poner de manifiesto los procesos que afectan a los diferentes tipos de aguas. Dichos diagramas se presentan de forma esquemática en las figs. 1 y 2.

El agua subterránea afectada por salinización como resultado de procesos distintos a la intrusión de agua de mar, puede ser identificada considerando el marco hidrogeológico y a partir de la integración de datos hidrogeoquímicos e isotópicos. La información puede ser complementada mediante otros indicadores, tales como métodos geofísicos, testificación geofísica o mediante parámetros geoquímicos adicionales.

Gonfiantini y Araguás (1988) han recopilado un número importante de estudios sobre intrusión marina, bajo diferentes marcos hidrogeológicos, utilizando técnicas isotópicas. Los ejemplos descritos en dicho trabajo ilustran abordajes, tanto simples como complejos, utilizados para caracterizar el funcionamiento de cier-

tos acuíferos costeros y poner de manifiesto la naturaleza de los procesos que causan la salinización.

Por ejemplo, **Yurtsever y Payne, (1977)** presentaron un caso típico de interacción entre tres componentes o tipos de aguas en un acuífero costero. En dicho caso, la mayor parte del incremento de salinidad observado en el acuífero estaba relacionada con el ascenso de agua salobre atrapada en los niveles más profundos del acuífero. Solo en una pequeña parte del acuífero quedó patente la intrusión salina actual. En otros casos, estas herramientas se han utilizado para mostrar comportamientos geoquímicos complejos de las sales disueltas en ciertos acuíferos, generalmente como resultado de procesos de interacción agua-roca (adsorción, o intercambio catiónico), largo tiempo de residencia del agua subterránea en el acuífero o la presencia de aguas congénitas atrapadas.

Tritio

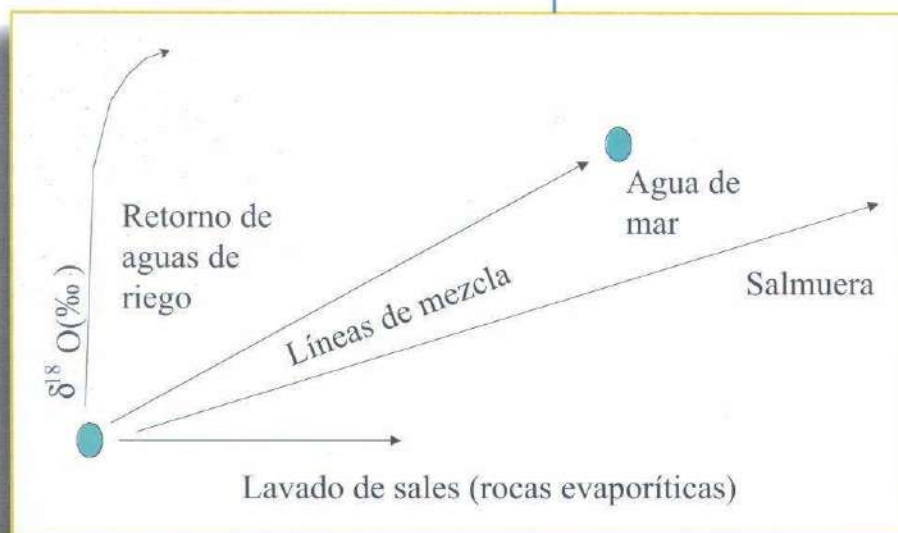
El tritio es el isótopo de hidrógeno de masa 3. Este isótopo radiactivo se convierte por desintegración radiactiva en ^3He , mediante la emisión de una partícula β -negativa de baja energía. El período de semidesintegración es

4500 ± 8 días (12,32 años). En Hidrología Isotópica, la concentración de tritio en muestras de agua se expresa en forma de Unidades de Tritio (U.T.). Una U.T. equivale a un átomo de tritio en 10^{18} átomos de ^1H o $3,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{m}^3$.

Este radionúclido se genera en la alta atmósfera y se incorpora al ciclo del agua como agua tritiada. La producción natural de tritio que se encuentra en las aguas meteorológicas recientes está comprendida entre 2 y 20 U.T., dependiendo de la latitud y la altitud del punto de toma de muestras. El tritio derivado de actividades humanas se debe fundamentalmente a las explosiones termonucleares en la atmósfera llevadas a cabo entre las décadas de los años 1950 y 1960, o bien a las emisiones de ciertas actividades industriales o procesos nucleares de reprocesamiento de material fisible.

La presencia de tritio en el agua subterránea se interpreta como un indicio claro de recarga reciente. En muchos casos, el tritio indica la mezcla de dos componentes de aguas subterráneas, cada una de ellas con un tiempo de residencia en el acuífero particular. La ausencia de tritio indica tiempos de tránsito superiores a 50 años. Por ello, el tritio se utiliza habitualmente para caracterizar aguas subterráneas de rápida circulación en el acuífero (corto tiempo de tránsito), y para distinguir dichos componentes de otros que se mueven de forma muy lenta o que incluso están atrapados. Generalmente, los acuíferos someros contienen tritio, ya que existen altas velocidades de flujo y las distancias a lo largo de las líneas de flujo son cortas, mientras que los sistemas más profundos carecen de tritio, ya que dicho isótopo ha decaído des-

Figura 2. Relación entre el contenido de sales y la desviación isotópica $\delta^{18}\text{O}$ para diferentes mecanismos de salinización operando en acuíferos costeros.



pués de transitar durante más de 100 años por el acuífero. Para una detallada explicación del uso de este isótopo en hidrogeología, véase **Solomon y Cook** (2000). En aquellos casos en los que sea necesario distinguir entre intrusión marina activa y mezcla con agua de mar atrapada, los investigadores pueden recurrir al tritio o a otros trazadores con características similares para la datación de agua subterránea reciente, tales como SF_6 , CFC, ^{85}Kr , etc.

Los hidrogeólogos tienen a su disposición una serie de modelos de tipo caja negra (*lumped parameter models*) para la interpretación cuantitativa de los contenidos de tritio en el agua subterránea en términos de "edad". Los contenidos de tritio que se encuentran hoy en día en la precipitación y en el agua de mar en la zona próxima a España se presenta en la Tabla 1. En dicha tabla se incluye una interpretación cualitativa genérica de los contenidos de tritio en las aguas subterráneas.

Los tres isótopos descritos constituyen parte de la molécula del agua y por lo tanto, pueden considerarse como trazadores ideales del agua. La interpretación correcta de la distribución de los contenidos isotópicos de las tres especies descritas en los párrafos previos constituye la herramienta básica para estudiar el origen y la dinámica de las aguas subterráneas y de los procesos de salinización.

Isótopos en el Carbono disuelto: Carbono-14 y Carbono-13

Los isótopos de carbono (^{13}C y ^{14}C) constituyen otra herramienta para investigar aspectos adicionales, relacionados con la dinámica de las aguas subterráneas en los acuíferos

Tipo de muestra	Concentr.	
	Tritio (U.T.)	Comentarios/Interpretación
Agua de mar: Océano Atlántico	~1,4	Analizado en 7 estaciones
Agua de mar: Mar Mediterráneo	~2,3	Analizado en 6 estaciones
Precipitación: Zona Atlántica, España	3,0-5,5	Analizada en 10 estaciones (2000-2001)
Precipitación: Mar Mediterráneo, España	4,0-6,5	Medida en 6 estaciones (2000-2001)
Agua subterránea	>20	Fuente antropogénica
Agua subterránea	6-15	Recarga 1955-1970
Agua subterránea	3-6	Recarga reciente (2-10 a)
Agua subterránea	0-6	Mezcla reciente - comp. "antiguo"
Agua subterránea	0	Tiempo de residencia > 100 a

Tabla 1.
Concentración de
tritio en la
precipitación, agua
subterránea y
muestras de agua de
mar en latitudes
medias (2001). Se
incluye en la última
columna una
interpretación
cualitativa de los
contenidos de tritio en
el agua subterránea.

costeros. Ambos isótopos pueden ser utilizados de forma convencional para la "datación" de las aguas subterráneas (p.e. **Kalin**, 2000), y para investigar los procesos de interacción agua-roca que afectan a los acuíferos costeros, tanto los de naturaleza detrítica como carbonática (p.e. **Back y Hanshaw**, 1984, **Stüben et al.**, 1996, **Sukhija et al.** 1996).

El carbono-14 se ha constituido en la clásica herramienta radiométrica de datación de aguas subterráneas "antiguas". El método se basa en la presencia de una pequeña fracción de ^{14}C de origen cosmogénico en el CIDT (carbono inorgánico disuelto total). Las actividades de ^{14}C se expresan como porcentajes de la actividad del denominado "carbono moderno", que corresponde a la actividad de ^{14}C de una muestra de madera que creció en 1890. El periodo de semidesintegración de este isótopo es de 5.730 a, lo que extiende el rango de datación radiométrica mediante ^{14}C hasta unos 35.000 a. Sin embargo, la compleja geoquímica del carbono requiere la utilización de modelos geoquímicos para corregir la contribución de carbonatos de la matriz del acuífero carentes de ^{14}C al CIDT. A fin de realizar las correcciones pertinentes en los modelos geoquímicos, se necesitan los resultados analíticos de los aná-

lisis del isótopo estable ^{13}C y de los análisis químicos de las muestras de agua.

El carbono-13 es el isótopo estable pesado de carbono utilizado en geoquímica e hidrología isotópica. Su abundancia natural es del ~1,1%. Las concentraciones de ^{13}C se expresan como valores δ (como desviaciones en tanto por mil con respecto a un patrón internacional denominado Vienna-Pee Dee Belemnite - V-PDB). El patrón es un fósil de origen marino formado por calcita y de edad jurásica. Por esa razón, la mayor parte de los carbonatos de origen marino que constituyen la matriz de numerosos acuíferos presenta valores de ^{13}C próximos a 0‰.

Las fuentes biogénicas de carbono al CIDT presentan un valor típico de ^{13}C próximo a -25‰ vs V-PDB. Como ya se ha señalado, la matriz del acuífero formado por carbonatos de origen marino presentan valores del orden de 0‰, mientras que el carbono inorgánico disuelto en el agua subterránea presenta en zonas de recarga un valor de $\delta^{13}\text{C}$ del orden de -18‰.

La mayor parte de las especies de carbono disuelto en el agua subterránea se incorpora durante la infiltración, generalmente de fuentes relacionadas con CO_2 biogénico, cuya actividad de ^{14}C es similar a la CO_2 atmosférico. El ex-

ceso de CO_2 reacciona con los carbonatos presentes en los materiales de la zona no saturada o del propio acuífero, para generar HCO_3^- . La fracción de carbono derivado de las fuentes biogénicas y mineral se evalúa a partir de los contenidos de ^{13}C medidos en cada muestra.

La datación mediante carbono-14 puede ser utilizada para investigar la dinámica de las aguas subterráneas de sistemas acuíferos profundos y confinados en zonas costeras y así evaluar la evolución geoquímica natural y los cambios en el patrón de flujos inducido por el bombeo. La presencia de aguas congénitas atrapadas, o paleoaguas, es un fenómeno bastante común en acuíferos costeros y su estudio requiere el uso integrado de varias herramientas para evaluar la respuesta del sistema a la explotación. Para revisar una compilación de numerosos casos de estudios en acuíferos costeros europeos, véase **Edmunds y Milne (2001)**.

Isótopos en el Azufre disuelto: Azufre-34 y Oxígeno-18

Los isótopos de azufre también presentan un gran potencial para investigar el origen de los sulfatos y otras sales disueltas en el agua subterránea de acuíferos costeros. De forma paralela a otros isótopos pesados de los elementos de número atómico más bajo, los contenidos isotópicos de azufre se expresan como desviación en tanto por mil con respecto a un patrón internacional. La relación isotópica de interés en los estudios geoquímicos y en otros campos afines es $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. En el caso del azufre, el patrón es un mineral de sulfuro hierro (troilita) extraído de un meteorito conocido como V-CDT (Vienna-Canyon Diablo Troilite). El rango de abundancias

isotópicas en la naturaleza de este isótopo es muy amplio (~60-100‰), que es consecuencia del gran número de especies químicas y estados de valencia en que se presenta el azufre. Para una revisión de los aspectos básicos relacionados con la aplicación de $\delta^{34}\text{S}$ en hidrogeología, véase **Krouse y Mayer (2000)**.

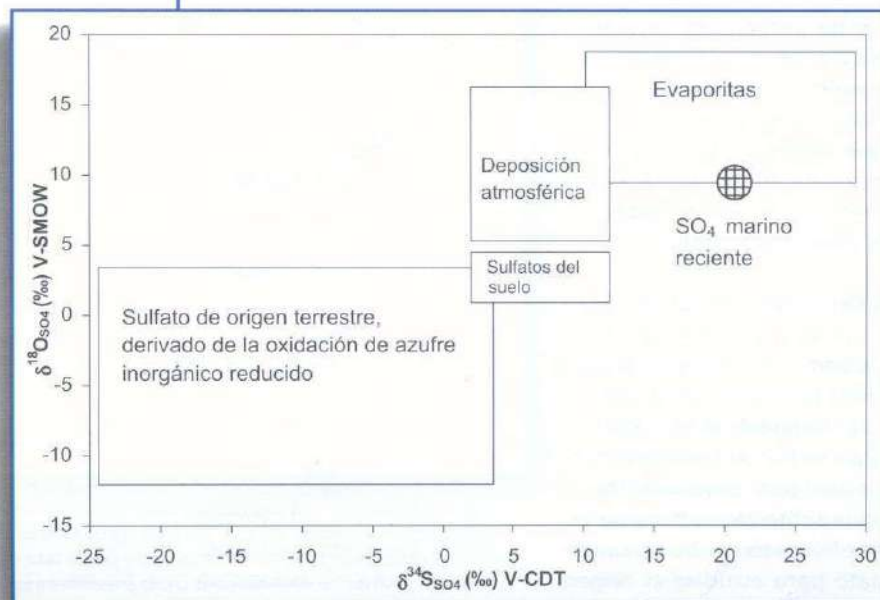
Además de la razón isotópica del azufre mencionada, la razón isotópica del oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) en el ion sulfato puede ser medida con suficiente precisión y, por tanto, ser utilizada como parámetro adicional para estudiar el origen y la evolución del azufre en el medio ambiente. En este caso, la razón isotópica se expresa como desviación en tanto por mil (δ) con respecto a V-SMOW.

El agua de mar presenta en la actualidad una desviación isotópica en estos dos isótopos casi constante: $\delta^{34}\text{S}=+21\text{‰}$, y $\delta^{18}\text{O}=+9,5\text{‰}$. La composición isotópica del ion sulfato en disolución en el agua subterránea es, en la mayoría de los casos, claramente distinta, según la fuente del ion sulfato. Si el origen está relacionado con las rocas ígneas o magmáticas, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ son claramente más negativos que los encontrados en el agua de mar. En tales

casos, es sencillo evaluar la contribución del sulfato presente en el agua de mar al agua subterránea. Sin embargo, si el origen del ion sulfato está relacionado con el yeso derivado de materiales evaporíticos de origen marino, la situación puede ser mucho más compleja, ya que la composición original del sulfato disuelto puede ser muy similar al valor de $\delta^{34}\text{S}$ del agua de mar. El rango típico de valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del ion sulfato derivado de distintas fuentes de azufre se presenta en la Figura 3.

Además del origen del azufre disuelto (marino, terrestre, industrial, contaminación, aguas ácidas de mina, intrusión marina, etc.), algunos procesos geoquímicos tales como la reducción de sulfatos o mezcla de distintos tipos de aguas, se pueden identificar mediante el uso conjunto de dichos isótopos (**Krouse y Mayer, 2000**). En general, la reducción de sulfatos se identifica a partir del marcado enriquecimiento isotópico del ion sulfato remanente en solución. De forma paralela, si la desnitrificación en el acuífero está relacionada con la progresiva oxidación de pirita en acuíferos someros, se encuentra una correlación entre las desviaciones isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{34}\text{S}$.

Figura 3. Variaciones de los contenidos isotópicos del azufre para evaluar el origen del sulfato disuelto en el agua subterránea, de acuerdo a los contenidos de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$.



El boro natural está compuesto por dos isótopos, ^{11}B y ^{10}B , con interés para estudiar diversos procesos hidrogeológicos. La relación isotópica en la abundancia natural de estos dos isótopos se aproxima a 4. Los contenidos isotópicos, como en el caso de otros elementos de bajo número atómico, se expresan con valores δ , con respecto a un patrón internacionalmente aceptado NIST SRM 951, y se define como:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left(\frac{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}/^{10}\text{B}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

El boro se presenta en el agua subterránea como ácido bórico, borato e iones de poliborato. La distribución de estas especies está controlada por el pH, salinidad, la concentración de otros iones y la temperatura. Las concentraciones de boro en aguas libres de contaminación son generalmente inferiores a 0,05 mg/l, mientras que en el agua de mar es de 4,6 mg/l. Las concentraciones típicas de las aguas servidas son del orden de 1 mg/l.

Los isótopos de boro presentan un fraccionamiento isotópico muy importante en la naturaleza (~90‰). La abundancia isotópica se determina mediante espectrometría de masas, en forma de ionización térmica negativa, con una incertidumbre analítica típica de $\pm 0,3\text{‰}$. El ^{11}B se encuentra preferentemente en el agua subterránea cuando la forma dominante es $\text{B}(\text{OH})_3$, mientras que el ^{10}B se incorpora preferentemente en forma de $\text{B}(\text{OH})_4^-$, el cual entra fácilmente en la fase sólida (Vengosh et al., 1998). El gran factor de fraccionamiento isotópico observado en el agua subterránea hace de este elemento un buen candidato para estudiar el origen

de las sales disueltas en el agua subterránea. Los valores de $\delta^{11}\text{B}$ de las aguas subterráneas con bajas concentraciones de B (<0,1 mg/l) están controlados por la contribución respectiva del boro lixiviado de la matriz de los materiales del acuífero (generalmente con valores empobrecidos de $\delta^{11}\text{B}$) y el boro aportado por los aerosoles de origen marino (con valores enriquecidos de $\delta^{11}\text{B}$). Por tanto, los acuíferos situados en zonas costeras tienden a mostrar valores mucho más enriquecidos de $\delta^{11}\text{B}$ (~30‰) que los observados en acuífero situados hacia el interior del continente (~+5 hasta -15‰).

Debido al amplio rango de concentraciones isotópicas que se encuentra en numerosos ambientes geoquímicos, se han citado en la bibliografía muchos ejemplos donde se señala la magnitud de los procesos que afectan la evolución de las aguas subterráneas en las zonas costeras. Se pueden dibujar simples líneas de mezcla conectando dos miembros puros en diagramas del tipo $\delta^{11}\text{B}$ -[B] (Fig. 4).

El comportamiento no conservativo del boro se pone de manifiesto cuando se producen procesos de interacción agua-roca (adsorción del boro), originando valores enriquecidos de $\delta^{11}\text{B}$ y bajas relaciones B/Cl con respecto al agua de mar (Fig. 5.). El uso de los isótopos de boro como una herramienta adicional a otros métodos geoquímicos e isotópicos más convencionales, puede contribuir a comprender la dinámica de las aguas subterráneas, evaluar patrones de mezcla y cuantificar la magnitud de la interacción agua-roca.

De acuerdo a las propiedades mencionadas, los isótopos de boro han mostrado un gran potencial para el estudio de los procesos de contaminación en acuíferos costeros, ya que permiten distinguir las fuentes de salinidad. El diagrama propuesto por Vengosh et al., (1998) relaciona las abundancias isotópicas de $\delta^{11}\text{B}$ y la relación molar B/Cl, lo que permite evaluar los mecanismos de salinización que están operando en acuíferos costeros (Fig. 5.).

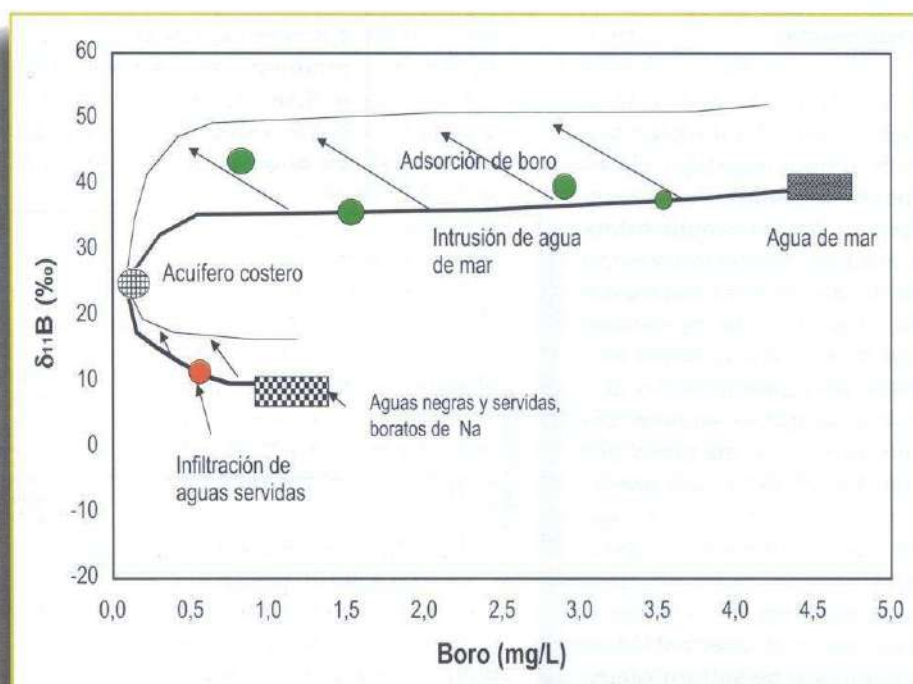


Figura 4. Patrones de mezcla entre el agua subterránea de un acuífero costero y diferentes fuentes de salinización: intrusión de agua de mar o de aguas servidas de fuentes agrícolas o urbanas. Las flechas indican el posible fraccionamiento isotópico que puede estar asociado a la adsorción del boro por parte de los minerales de la arcilla presentes en la matriz del acuífero (Vengosh et al., 1998).

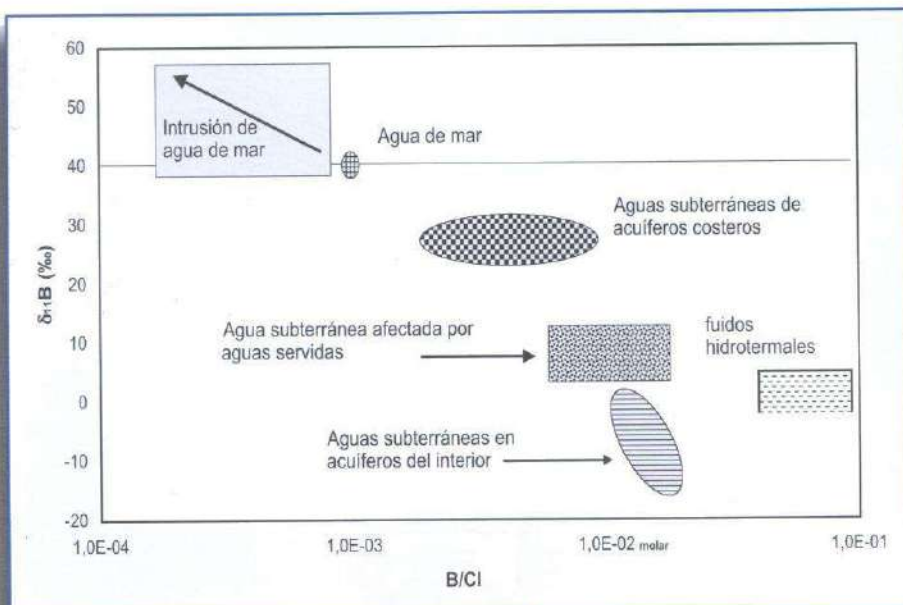


Figura 5.
Contenidos típicos
de $\delta^{11}\text{B}$ y de la
relación molar
 B/Cl en varios
tipos de aguas
subterráneas y el
agua de mar
(según Vengosh et
al, 1998).

Otras herramientas isotópicas

Isótopos de estroncio: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

La relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es otra de las herramientas disponibles para estudiar procesos geológicos e hidrogeológicos. A diferencia de los isótopos descritos de bajo número atómico, la relación entre las especies isotópicas de estroncio no sufre fraccionamiento por procesos geológicos y por tanto, constituye un buen trazador para identificar la fuente de los elementos disueltos en el agua. La abundancia isotópica se expresa como valores absolutos de la relación. Se han desarrollado varios tipos de modelos geoquímicos para simular los contenidos isotópicos del estroncio disuelto, considerando tanto los patrones o modelos de flujo, como las diferentes formas de interacción agua-roca (para una revisión véase McNutt, 2000).

Isótopos en el ion nitrato: ^{15}N y ^{18}O

En función de la importancia de las actividades agrícolas sobre la capa de suelo en acuíferos costeros, puede ser relevante tener un buen conocimiento del ciclo del nitró-

geno para evaluar el impacto de dichas actividades en la calidad del agua. De forma similar al resto de los isótopos descritos, estas herramientas han adquirido suficiente desarrollo metodológico como para ser usadas de forma habitual a la hora de identificar las fuentes de nitrato en el agua subterránea y para describir los procesos geoquímicos que afectan a los acuíferos someros. Para una revisión del potencial de estos isótopos, se recomienda la lectura de manuales dedicados específicamente a estos temas (p.e. Kendall y Aravena, 2000).

Conclusiones

Hoy en día se dispone de un número creciente de herramientas geoquímicas e isotópicas, cuya utilidad está ya contrastada y que aportan información única sobre el marco hidrogeológico y los mecanismos de salinización que operan en los acuíferos costeros. El uso combinado de estas herramientas permite abordar aspectos críticos, tales como la dinámica de las aguas subterráneas, la interconexión entre diferentes acuíferos, los patrones de mezcla con aguas superficiales y el origen tanto del agua subterránea, como el de las sales disueltas.

El hecho de que se desarrollen complejos patrones de flujo e interacciones geoquímicas entre los acuíferos costeros sometidos a una explotación intensa, ha convertido en una necesidad para su manejo racional, la precisa caracterización geoquímica e hidrogeológica de estos acuíferos y de sus relaciones hidráulicas. Los métodos isotópicos brevemente descritos en este trabajo ofrecen una serie importante de posibilidades para responder a las numerosas cuestiones que se plantean sobre los mecanismos de salinización que operan en los acuíferos y los patrones de flujo que se establecen en ellos. Además de las especies isotópicas que se mencionan en este trabajo, existe una larga lista de herramientas que están siendo investigadas y probadas para tratar de responder a las preguntas que plantean los hidrogeólogos de campo.

Bibliografía

- Appelo, C.A.J., Postma, D.** 1994. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema publishers, 2nd edition, 536 pag.
- Back, W.; Hanshaw, B. B.** 1984. Abstracts and preliminary papers on the geochemical significance of the groundwater mixing zone in coastal aquifers. (Manuscript), 45 pag.
- Desai, B.I.; Gupta, S.K.; Shah, M.V.; Sharma, S.C.** 1979. Hydrochemical evidence of sea water intrusion along the Mangrol-Chorwad coast of Saurashtra, Gujarat. Hydrological Sciences 24(1), 71-82.
- Edmunds, W.M., Milne C.J.** (Eds). 2001. Paleowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geological Society Special Publication. N.º 189, 344 pag.

Gomis, V.; Boluda, N.; Ruiz, F. 1996. Application of a model for simulating transport of reactive multispecies components to the study of the hydrochemistry of salt water intrusions. *J. Contam. Hydrol.* 22, 67-81.

Gonfiantini, R.; Araguás Araguás, L. 1988. Los isótopos ambientales en el estudio de la intrusión marina. En: *Tecnología de la Intrusión Marina en acuíferos costeros*. (Ed: **López-Camacho y Camacho, B.**) IGTE, Almuñecar, España. 135-190.

Kalin, R.M. 2000. Radiocarbon dating of groundwater systems. En: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Cap. 4. **Cook, P. y Herczeg, A.L.**, Eds. Kluwer Academic Press, Dordrecht. 111-144.

Kendall, C.; Aravena, R. 2000. Nitrate isotopes in groundwater systems. En: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Cap. 9. **Cook, P. y Herczeg, A.L.**, Eds. Kluwer Academic Press, Dordrecht. 261-298.

Krouse, H.R.; Mayer, B. 2000. Sulphur and oxygen isotopes in sulphate. En: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Cap. 7. **Cook, P. y Herczeg, A.L.**, Eds. Kluwer Academic Press, Dordrecht. 195-232.

McNutt, R.H. 2000. Strontium isotopes. En: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Cap. 8. **Cook, P. y Herczeg, A.L.**, Eds. Kluwer Academic Press, Dordrecht. 233-259.

Shivanna, K.; Navada, S.V.; Nair, A.R.; Rao, S.M.



El autor recibiendo el Diploma acreditativo de manos de dos de las hijas de Carlos Ruiz Celáa.

1993. Isotope and geochemical evidence of past seawater salinity in Midnapore groundwaters. En: *Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*. International Atomic Energy Agency, Viena, 199-211.

Solomon, D.K., Cook, P.G. 2000. 3H and 3He . En: *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Cap. 13. **Cook, P. y Herczeg, A.L.**, Eds. Kluwer Academic Press, Dordrecht. 397-423.

Stüben, D.; Sedwick, P.; Colantoni, P. 1996. Geochemistry of submarine warm springs in the limestone cavern of Grotta Azzurra, Capo Palinuro, Italy: evidence for mixing-zone dolomitisation. *Chemical Geology* 131, 113-125.

Sukhija, B.S.; Varma, V.N.; Nagabhushanam, P.;

Reddy, D.V. 1996. Differentiation of palaeomarine and modern seawater intruded salinities in coastal groundwaters (of Karaikal and Tanjavur, India) based on inorganic chemistry, organic biomarker fingerprints and radiocarbon dating. *J. Hydrol.* 174, 173-201.

Vengosh, A.; Kolodny, Y.; Spivak, A.J. 1998. Groundwater pollution determined by boron isotopes systematic. En: *Application of isotope techniques to investigate groundwater pollution*. IAEA-TECDOC-1046, International Atomic Energy Agency, Viena, 17-38.

Yurtsever, Y.; Payne, B.R. 1977. Report on the environmental isotope investigations in Qatar. Integrated water and land use UNDP/FAO project QAT/73/007. International Atomic Energy Agency, Viena, 55 pag.

Este trabajo, con el título "*Identificación de los mecanismos y del origen de la salinización del agua subterránea en acuíferos costeros mediante técnicas isotópicas*", fue ganador de la IV edición del **Premio Carlos Ruiz Celáa de Hidrogeología**, otorgado, dentro del marco del **Congreso sobre Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos** "TIAC'03", por el jurado presidido por D. **Emilio Llorente Gómez**, presidente de la **Asociación Nacional de Ingenieros de Minas**, integrado por D. **Gonzalo López Arechavala**, D. **Luis Linares Girela** –ganadores de la I y II edición, respectivamente– D. **José María Pernía Llera**, secretario del **Grupo Especializado de Aguas Subterráneas** de la Asociación Nacional de Ingenieros de Minas, D. **José Benavente Herrera**, profesor titular del Departamento de Hidrogeología de la **Universidad de Granada**, D. **Alfredo Barón Periz**, **Dirección General de Recursos Hídricos de Baleares**, D. **Alberto Batlle Gargallo**, de **EPTISA** y actuando como Secretaria D^a **Loreto Fernández Ruiz**, del **Instituto Geológico y Minero de España**, coordinadora de la IV edición del Premio.