

4. TRAZADORES ISOTOPICOS AMBIENTALES RADIATIVOS (continuación)

4.3. Método del Cloro-36

Introducción

El origen del Cl-36 en las aguas naturales

Aplicaciones del método a la datación de las aguas subterráneas

Utilización del Cl-36 derivadas de explosiones atómicas como trazador

Aplicaciones. Estudios de sistemas hidrogeológicos con Cl-36

4.3.- METODO DEL CLORO-36

INTRODUCCION

El cloro posee un único isótopo inestable de vida media superior a una hora: el Cloro-36. El periodo de semidesintegración del ^{36}Cl es de 300.000 años. Esta característica lo hace un trazador adecuado para aguas subterráneas antiguas, puesto que hay 3 Ma accesibles a la investigación, si se admite que un isótopo radiactivo es todavía detectable al final de diez periodos de desintegración.

La simplicidad del ciclo geoquímico del cloro hace de él un excelente trazador de soluciones naturales, en las que siempre está presente en forma aniónica estable (cloruro). Raramente está implicado en reacciones redox, en el ciclo biológico o en intercambios con la matriz del acuífero. El cloro es una de las sustancias más hidrofílicas, por lo que es particularmente adecuado para ser utilizado como trazador hidrogeológico.

La elevada solubilidad de los cloruros limita sus posibilidades de inmovilización geológica en forma sólida: halita (NaCl), silvinita (KCl), carnalita ($\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y bischoffita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Los primeros análisis del ^{36}Cl fueron realizados por Schaeffer y otros (1955). Se sugirió entonces su interés para datar aguas antiguas por tener un alcance muy superior al del ^{14}C . El empleo de este trazador estaba limitado por el elevado umbral de detección de la técnica utilizada en el conteo de la radiación beta, aproximadamente 10 átomos de ^{36}Cl por átomo de Cl . Ha hecho falta esperar hasta el final de los años 70, a la aparición del espectrógrafo de masas con acelerador tandem (TAMS), capaz de medir las relaciones atómicas ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$) del

orden de 10 sobre muestras de algunos mg de cloruros, para que el ^{36}Cl se pudiera utilizar de forma rutinaria en la investigación hidrogeológica. Se pueden analizar así la casi totalidad de cloruros, con la excepción de las sales marinas en las que la dilución del ^{36}Cl es considerable por el largo tiempo de residencia del ión Cl en los océanos.

EL ORIGEN DE Cl-36 EN LAS AGUAS NATURALES

Producción en la atmósfera

El cloro-36 de origen meteórico se produce principalmente por partición del Argón-40 [$^{40}\text{Ar}(\rho, n' \alpha)^{36}\text{Cl}$], K y Ca, bajo el efecto de la componente protónica de la radiación cósmica y mediante activación del Argón-36 [$^{36}\text{Ar}(n, \rho)^{36}\text{Cl}$] por los neutrones inducidos por la misma radiación. La producción meteórica varía en función de la latitud de 5 a 25 átomos de $^{36}\text{Clm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (figura 4.14). La figura 4.15 muestra la reconstrucción de los contenidos naturales de ^{36}Cl en los EE.UU. anteriores a la bomba atómica, a partir de la curva de producción y de los contenidos en Cl de las precipitaciones. Estos contenidos expresados en relaciones atómicas (at. ^{36}Cl /at.Cl) varían de 20×10^{-15} a 640×10^{-15} en función de la continentalidad. Las regiones costeras están más cargadas en cloro de origen oceánico y empobrecidas en ^{36}Cl . La expresión de los contenidos en actividades específicas (at. ^{36}Cl /litro) permite obviar este efecto de continentalidad. Los contenidos obtenidos por esta reconstrucción comparados con los medidos en aguas recientes pero anteriores a la bomba, son muy similares (Benteley y Davis, 1982).

Producción en la superficie de suelo (epigénica)

Los neutrones inducidos por radiación cósmica dan

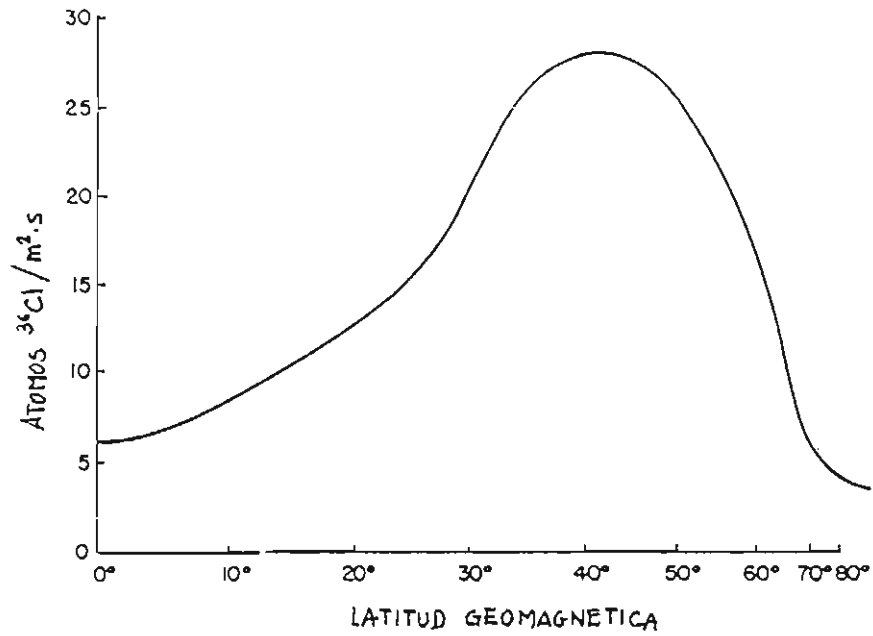


FIGURA 4.14.- Variación del ^{36}Cl meteórico con la latitud (Lal y Peters, 1967) (Onofriev, 1968).

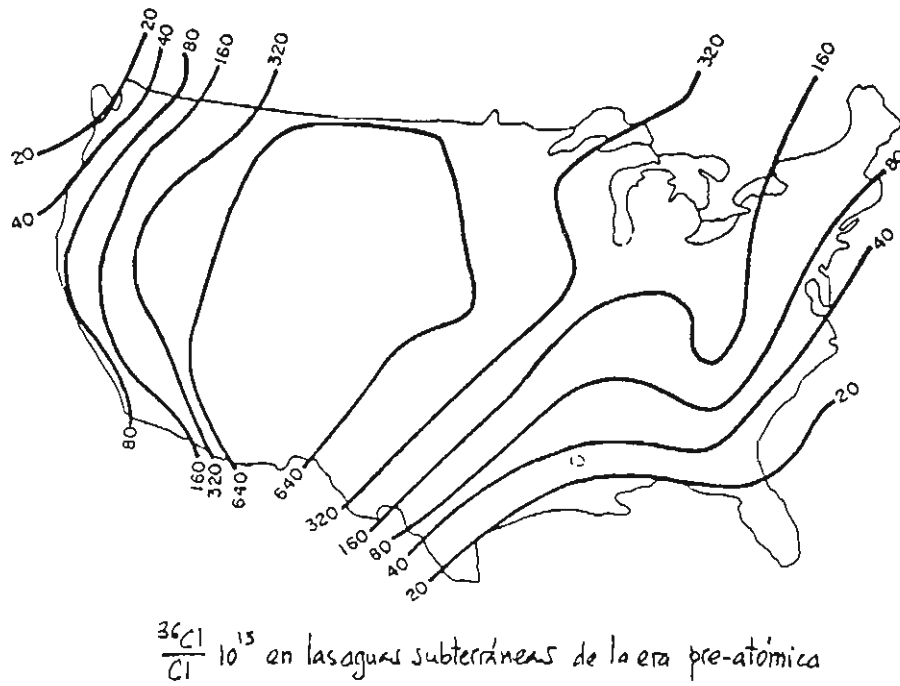


FIGURA 4.15.- Corrientes $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ($\times 10^{15}$) en las precipitaciones y lluvia radiactiva seca sobre los EE.UU.

origen a una producción de cloro 36 en los horizontes superficiales de los suelos o de la roca por división del potasio y el calcio [$^{39}\text{K}(n,\alpha)^{36}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ca}(n,p,\alpha)^{36}\text{Cl}$]. Además, en los suelos ricos en cloruro de regiones con fuerte ETR, la activación neutrónica del cloro ^{35}Cl [$^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$] podría dar origen a una parte no despreciable de la producción epigénica de ^{36}Cl . La tasa de esta producción superficial es, además de la latitud, función de la altitud, de la profundidad del suelo o la roca y de la composición química del horizonte.

Producción profunda de las rocas (hipogénica)

Resulta de la siguiente cadena de reacciones:

- emisión α por el U y Th.
- producción de neutrones térmicos, por las series de desintegración del U y Th, que reaccionan sobre átomos de gran sección eficaz (α,n): Al, Na, Si, Be, B y por la fisión del ^{238}U .
- activación (n,γ) de ^{35}Cl por reacciones térmicas.

La tasa de producción profunda es función de la composición química de la roca. Para su evaluación hace falta conocer de una manera precisa los contenidos en U y Th, en los elementos de gran sección eficaz como las tierras raras, y el ^{35}Cl . La producción de neutrones térmicos se puede determinar igualmente por la medida in situ del flujo neutrónico. La variación del número de átomos de ^{36}Cl (N_{36}) por unidad de masa de la roca, en un almacén profundo (al abrigo de la radiación cósmica), resulta de la producción por activación del ^{35}Cl y la disminución de ^{36}Cl . Se expresa en forma diferencial:

$$dN_{36}/dt = \phi_n f_{35} - \lambda_{36} N_{36} \quad (4.3.1.)$$

donde λ_{36} es la constante de desintegración radiactiva de ^{36}Cl , ϕ_n es el número de neutrones producidos y absorbidos por unidad de masa de la roca y f_{35} es la fracción de ϕ_n utilizada para la producción de ^{36}Cl :

$$f_{35} = m_{35}\sigma_{35}/\sum_i m_i\sigma_i \quad (4.3.2.)$$

con

m_{35} : contenido de la roca en ^{35}Cl .

m_i : contenido de la roca en isótopo de masa i

σ_{35} : sección eficaz (γ, n) de ^{35}Cl (≈ 44 barnios)

σ_i : sección eficaz (γ, n) del isótopo de masa i

Integrando la ecuación (4.3.1) entre $t=0$ y t :

$$N_{36} = (\phi_n f_{35}/\lambda_{36}) (1 - e^{-\lambda_{36}t}) \quad (4.3.3.)$$

Si t tiende a infinito, N_{36} tiende a un valor de equilibrio entre la producción y el decrecimiento, N_{se} :

$$N_{se} = \phi_n f_{35}/\lambda_{36} \quad (4.3.4.)$$

Este valor, llamado de *equilibrio secular*, es característico de la roca.

El contenido en ^{36}Cl de un agua que circula en un acuífero cautivo se expresa entonces por:

$$N_c = N_0 e^{-\lambda t} + N_{se} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (4.3.5.)$$

N_0 es el aporte cósmico inicial y N_{se} la relación de equilibrio secular característico de acuífero.

Aunque la mayor parte de las rocas contienen pequeñas cantidades de ^{35}Cl , la gran sección transversal de ^{35}Cl permite la producción de ^{36}Cl medible aún bajo modestos flujos de neutrones en el subsuelo profundo.

Producción artificial

Está ligada a las explosiones nucleares atmosféricas y más precisamente al principal fenómeno productivo, que es la activación neutrónica del ^{35}Cl tras las explosiones que tienen lugar a baja altitud, en la inmediata proximidad del océano: las experiencias americanas del Pacífico sur entre 1952 y 1958, que dieron origen al pico de ^{36}Cl nuclear. Este pico, por ejemplo, ha sido puesto de manifiesto en los hielos de Groenlandia. En su cúspide, en 1955-56, los contenidos son tres órdenes de magnitud superiores a los contenidos naturales. Existe una diferencia de siete años entre el pico del ^{36}Cl y el del ^3H , que alcanza su máximo en el año 1963 (máximo de las explosiones termonucleares en la atmósfera).

APLICACION DEL METODO A LA DATACION DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS

El cloro es uno de los radioisótopos con mejores características para su empleo en aguas subterráneas: es muy soluble, no está en fase sólida hasta que no alcanza la concentración de salmuera, no participa en reacciones redox, es poco absorbido sobre superficies sólidas (debido a su carga negativa y pequeño radio) y, cuando el agua circula, lo extrae fácilmente de suelos y acuíferos. En estas condiciones, el cloro no tiene fuentes ni sumideros en acuíferos poco profundos. El empleo de un radioisótopo como cronómetro implica, de manera general, dos condiciones:

- una evolución en sistema cerrado
- el conocimiento de la actividad inicial (A_0), en el instante de cierre del sistema.

Si se cumplen estas dos condiciones, la actividad A del radioisótopo en el sistema considerado no depende más que de su

constante de desintegración, λ , y del tiempo:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4.3.6.)$$

(1) Determinación de la actividad inicial

El ^{36}Cl en solución, cuando entra en el sistema proviene de la atmósfera y eventualmente de los horizontes superficiales del suelo o de las rocas. El aporte meteórico es más fácil de evaluar que el aporte de la producción epigénica. Este último puede ser evaluado por un método de cálculo similar al utilizado para determinar la producción profunda, expuesto en detalle por Benteley (1986). Lo ideal es disponer de un perfil de contenido en Cl-36 de los horizontes de la zona no saturada, y poder tomar muestras de agua de la cabecera del acuífero en las zonas de alimentación, para medir contenidos en ^{36}Cl representativos de la recarga.

Conviene tener en cuenta que la evapotranspiración aumenta la actividad específica de la solución cuanto está expresada en átomos de ^{36}Cl por litro de agua, mientras que la relación atómica (átomos de ^{36}Cl por átomos de Cl) permanece sin cambio.

(2) Perturbaciones de la condición de sistema cerrado.

Correcciones.

Pueden estar ligadas además de los fenómenos de mezcla de diferentes masas de agua, a una puesta en solución de Cl proveniente de la matriz del acuífero y/o una activación neutrónica de la fase acuosa.

Además de conocer A_0 , en este caso, la interpretación de los contenidos en ^{36}Cl como tiempos de residencia del Cl en el

acuífero, hace necesario en el conocimiento de:

- (a) R_{se} : Relación de equilibrio secular en la matriz del acuífero, que representa (si se considera que el cloruro es puesto en solución en la roca matriz y permanece allí después de un largo tiempo con relación al período del ^{36}Cl) la relación atómica del Cl ganado en el sistema. Esta relación puede ser medida directamente, si se dispone de muestras de roca, o calculada a partir de la composición química de las rocas o de medidas de flujo neutrónico.
- (b) C_0 : La concentración de cloruro, antes de la puesta en solución en el acuífero ($C-C_0$: la concentración en cloruro que resulta de esa puesta en solución).

Si se dispone de estos dos datos suplementarios, se puede establecer una ecuación de mezcla que permite determinar el tiempo de residencia del cloruro en el acuífero.

$$^{36}\text{Cl} = RC = R_0C_0e^{-\lambda t} + R_{se}C_0(1-e^{-\lambda t}) + R_{se}(C-C_0) \quad (4.3.7.)$$

R = relación atómica

C = concentración Cl en ppm.

$RC = aN$, donde N : concentración en átomos ^{36}Cl por litro y
 $a = 5.89 \cdot 10^{-20}$

Esta ecuación se simplifica si:

- (1) La relación de equilibrio de la roca es muy baja (puesta en solución de Cl muerto):

$$R_{se} = 0 \quad N = N_0e^{-\lambda t}$$

Puede utilizarse una ecuación de decrecimiento simple se puede utilizar si se expresan los contenidos en concentraciones y no en relaciones atómicas.

- (2) La puesta en solución de cloruro del acuífero es

despreciable:

$$C = C_0 \quad R \sim R_0 e^{-\lambda t} + R_{se}(1 - e^{-\lambda t}) \quad (4.3.8.)$$

Las actividades se pueden expresar simplemente en relaciones atómicas (magnitudes medidas). El rango normal de los valores de R_0 y R_{se} limita la edad del agua a un máximo aproximado de 2,5 Ma. El empleo de la ecuación 4.3.7 se facilita en el caso de un acuífero homogéneo (R_{se} constante).

Aunque el cloro típicamente no tiene ni fuentes ni sumideros en sistemas hidrogeológicos poco profundos, no ocurre lo mismo en sistemas profundos. Normalmente se observa un fuerte incremento del cloro con la profundidad y a lo largo de las líneas de flujo. Este incremento se puede deber a varias fuentes posibles: el cloro se puede liberar por disolución o difusión a partir de minerales; en muchas áreas hay depósitos de sal profundos e incluso, aunque no haya sal, aguas de formación o aguas saladas son frecuentes en las zonas menos permeables. Por tanto, la percolación a través de impermeables o difusión de sal de semipermeables pueden contribuir al incremento de cloruros en acuíferos relativamente permeables. Además, los cloruros inicialmente presentes en acuíferos poco profundos se pueden concentrar en profundidad por el efecto membrana.

Estas posibles fuentes del incremento de la concentración de cloruros sugieren diferentes estrategias para la corrección de la edad del agua basada en el ^{36}Cl . Si el incremento de concentración es debido a la disolución de sal, debe utilizarse la concentración de ^{36}Cl mejor que el ratio $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$. La edad viene dada por:

$$t = -(1/\lambda_{36}) \ln [(C - C_{se}) / (C_0 - C_{se})] \quad (4.3.9.)$$

donde C es la concentración de ^{36}Cl medida (en átomos ^{36}Cl /litro), C_0 la concentración inicial y C_{es} la concentración correspondiente al equilibrio secular. La adición de cloro muerto

no altera la concentración de ^{36}Cl .

Por el contrario, es mucho más difícil de determinar los parámetros necesarios para su utilización en el caso de sistemas acuíferos más complejos, donde el agua circulante atraviesa diferentes tipos de rocas de composición química variada, como está esquematizado en la figura 4.16. Para una toma en la roca n la ecuación 4.3.7 se puede generalizar de la forma:

$$R_n C_n = R_{n-1} C_{n-1} e^{-\lambda t} + R_{se} C_{n-1} (1 - e^{-\lambda t}) + n R_{se} (C_n - C_{n-1}) \quad (4.3.10.)$$

cuya resolución necesitaría el conocimiento de R, C y R_{se} para los niveles litológicos de 1 a n. Prácticamente la imposibilidad de medir todos estos parámetros lleva a hacer hipótesis para evaluar R_{n-1} y C_{n-1} . Estas magnitudes no pueden ser estimadas a no ser que el origen del cloruro en solución se pueda determinar. La utilización del ^{36}Cl para la datación de agua no es posible a no ser que se cumpla esta condición.

UTILIZACION DEL ^{36}Cl DERIVADO DE EXPLOSIONES ATOMICAS COMO TRAZADOR

(1) Consideraciones Generales

La presencia del tritio de la bomba de una manera masiva en los sistemas hidrogeológicos, es desgraciadamente un fenómeno temporal. En las áreas donde la entrada ha sido mayor, el tritio será difícil de detectar dentro de 30/40 años. El ^{36}Cl de la bomba, por su dilatada vida media y propiedades similares al tritio, podría ser el sustituto ideal del tritio como trazador e incluso tener ventajas sobre él. El ^{36}Cl fue producido por un número reducido de ensayos nucleares. Desapareció de la atmósfera en relativo poco tiempo, a velocidad muy superior a la natural y es de las especies químicas más conservativas en el agua subterránea. Su vida media de 300000 años elimina la posibilidad

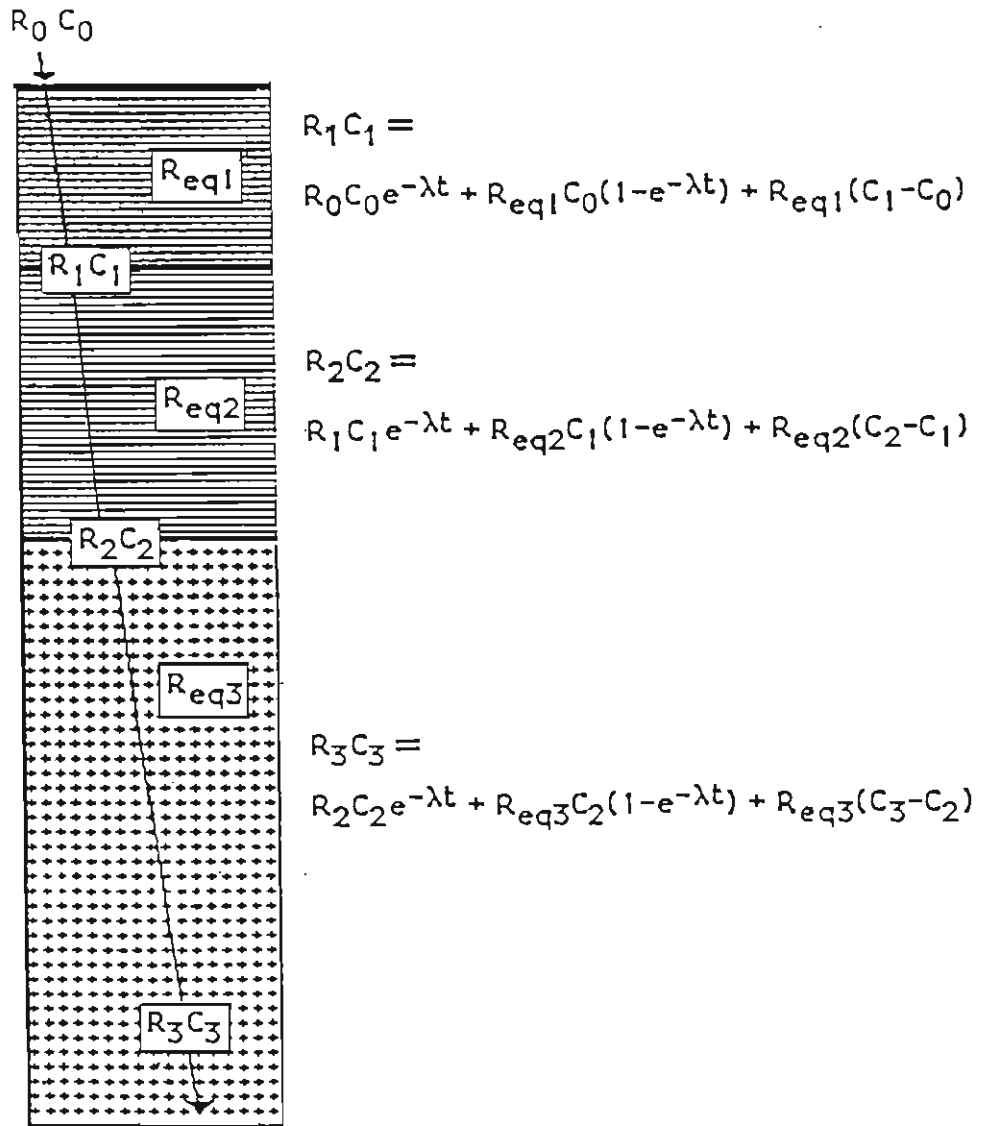


FIGURA 4.16.- Evolución del contenido en ^{36}Cl en un sistema - acuífero de litología variable. (Michelot, 1987).

de desaparición por desintegración radiactiva en un futuro.

En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran las concentraciones de ^{36}Cl y tritio, en un sondeo de control de un vertedero de Ontario, Canadá (Benteley, 1982) y en la zona no saturada de un sondeo en Socorro (Nuevo Méjico) poniendo de manifiesto el impulso del ^{36}Cl de la bomba.

El ^{36}Cl de la bomba ha proporcionado un trazador del movimiento descendente de la humedad del suelo. En regiones húmedas este impulso del ^{36}Cl probablemente ha entrado ya en el agua subterránea; en regiones áridas probablemente esté todavía en tránsito y proporciona una medida de la recarga.

Otro posible uso del impulso del Cl-^{36} de la bomba (Benteley, 1983) es la identificación del origen de la sal en los acuíferos salinizados poco profundos, tal como se ha utilizado en el Noroeste del Brasil.

(2) Comparación de ^{36}Cl y tritio de la bomba

Velocidad del agua

La larga vida del ^{36}Cl evita el problema de la desaparición del tritio. En experimentos de corta duración se ha demostrado que el tritio se retarda respecto al ^{36}Cl . En los de larga duración se ha demostrado que el tritio se puede intercambiar con los hidroxilos de las arcillas e incluso ser incorporado a las mismas, dando lugar a una fijación permanente. El ^{36}Cl parece ser, al menos, tan satisfactorio como el tritio como trazador.

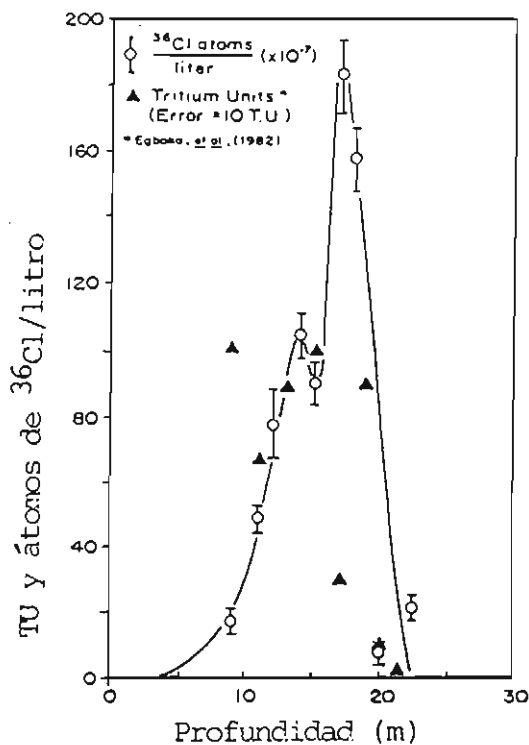


FIGURA 4.17.- Concentración de ^{36}Cl en función de la profundidad medida en dos piezómetros anidados T-5A y T-5B en el vertedero de Bordem, Ontario.

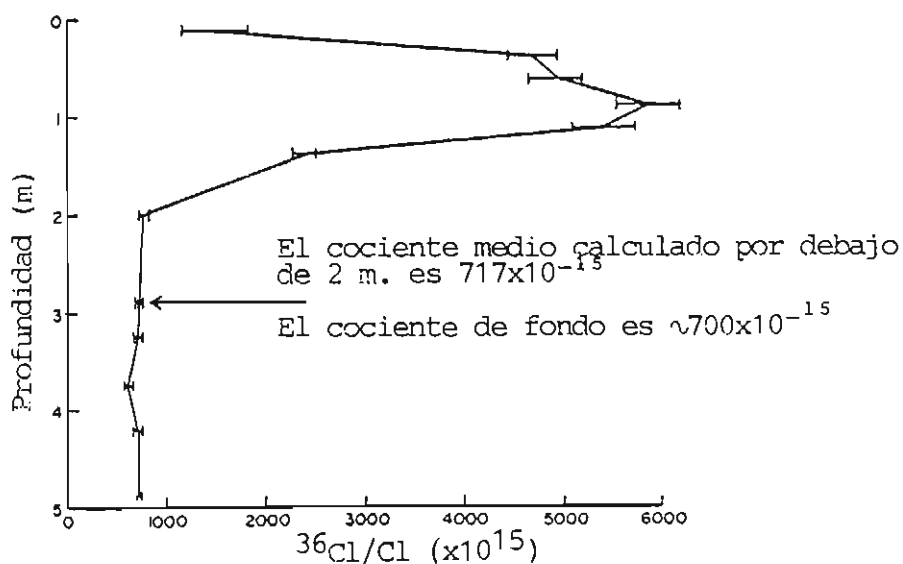


FIGURA 4.18.- Relación $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ en soluciones agua-suelo en zonas vadasas en el área de Socorro, Nuevo México.

Determinación de la dispersividad en el terreno

Para determinar la dispersividad, mediante la anchura de un pico o un frente de soluto introducido naturalmente en el acuífero, se debe de conocer la función de entrada y es deseable un salto brusco o escalón.

El ^{36}Cl de la bomba cumple este requisito mejor que el tritio. Ha vuelto a sus niveles basales, mientras que el tritio se ha incorporado al almacén atmosférico y mantiene unas concentraciones superiores a las basales naturales. En las zonas no saturadas los organismos pueden retener al tritio en concentraciones muy superiores a las atmosféricas. Además la disminución de las concentraciones de tritio debidas a la dispersión, son difíciles de distinguir de las ocasionadas por la desintegración radiactiva. El ^{36}Cl parece mucho más útil que el tritio en la determinación de la dispersión hidrodinámica.

Determinación de la velocidad de recarga en la zona no saturada.

Hace falta conocer la función de entrada y el comportamiento posterior a ella en el suelo del trazador antropogénico. La entrada de tritio es función de la caída global y de la precipitación local. El tritio que entra en la zona no saturada es función de la evapotranspiración en la parte superior del suelo, que a su vez depende de la estación en la que la precipitación ocurre y de la distribución del tritio entre las estaciones (Allison y Hughes, 1974).

A diferencia del tritio, una parte significativa del ^{36}Cl cae en forma seca y es menos sensible a las variaciones locales de precipitación. Una vez que el ^{36}Cl ha entrado en el suelo es conservativo: solamente la posición en el perfil del suelo cambia con la evapotranspiración, no la cantidad. Este

comportamiento más simple del ^{36}Cl , supone una mayor facilidad de interpretación.

Las propiedades conservativas del ^{36}Cl en el suelo constituyen la mayor ventaja para facilitar la toma de muestras. Las muestras de tritio se extraen normalmente por destilación al vacío. Si se necesita una concentración electrolítica, o si los suelos están secos, se requieren grandes volúmenes de suelo. Ha de evitarse la pérdida de humedad en el suelo o la contaminación por vapor de agua tritiada. Por el contrario, se puede extraer suficiente ^{36}Cl de unos pocos kilos de suelo por la percolación simple de agua destilada y, ni la pérdida de ^{36}Cl , ni la contaminación, son problemas graves.

Finalmente, las superiores propiedades de transporte en la zona vadosa del ^{36}Cl son manifiestas en la mayoría de los casos. El tritio está sujeto al transporte en fase líquida o vapor, lo que tiende a ensanchar el pico de la bomba en mayor medida que la dispersión ordinaria. Aunque la inclusión del transporte en forma de vapor puede ser deseable en suelos extraordinariamente secos, donde constituye la mayor proporción de flujo de agua, en la mayor parte de los casos se traducirá en una pérdida de información o incluso en una pérdida de señal, si las concentraciones de tritio son ya bajas. El cloro sólo se moverá en fase líquida, eliminando las complicaciones asociadas a la fase de vapor.

Consideraciones analíticas.

El muestreo es igualmente simple para ambas especies, excepto en la zona no saturada, que es más sencillo para el ^{36}Cl . Debido a la gran cantidad procedente de la bomba, las nuevas técnicas permiten la toma de pequeñas muestras de agua, aunque las concentraciones de cloro sean bajas.

La preparación de ^{36}Cl requiere varias etapas de purificación en húmedo; es algo más compleja que la preparación de muestras de tritio para el contaje directo mediante escintilación líquida, pero es mucho menos difícil y consume menos tiempo que el enriquecimiento electrolítico del tritio. El tiempo de contaje en el espectrómetro acelerador de masas es menos de una hora, mucho menos que el contaje en el escintilómetro de gas o líquido para el tritio.

En el momento actual el ^{36}Cl es preferible al tritio. De todas formas, se puede usar conjuntamente con el tritio y cuando el impulso del tritio decaiga a los niveles basales, será más importante que el tritio como trazador hidrogeológico.

APLICACIONES. ESTUDIOS DE SISTEMAS HIDROGEOLOGICOS CON ^{36}Cl

EJEMPLO 1. La Gran Cuenca Artesiana, Australia.

La Gran Cuenca Artesiana cubre $1,7 \times 10^6$ km² en el noreste de Australia, una quinta parte del continente. Es uno de los mayores sistemas acuíferos del mundo. La hidrología de la cuenca ha sido descrita por Habermehl (1980) y la hidrología isotópica por Airey (1979). La cuenca es un sistema multicapa con acuíferos en areniscas Triásicas, Jurásicas, Cretácicas y Terciarias. La distribución de ^{36}Cl en el acuífero "J" jurásico-cretáceo ha sido investigado por Benteley (1980), Figura 4.19.

Los acuíferos se recargan alrededor del margen estructural de la cuenca y se descargan en la parte centro-sur, cerca del lago Eyre. El estudio se realizó a lo largo de dos direcciones de flujo, desde el área de recarga hacia el W y SW. El área de estudio y la distribución de la relación $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ se

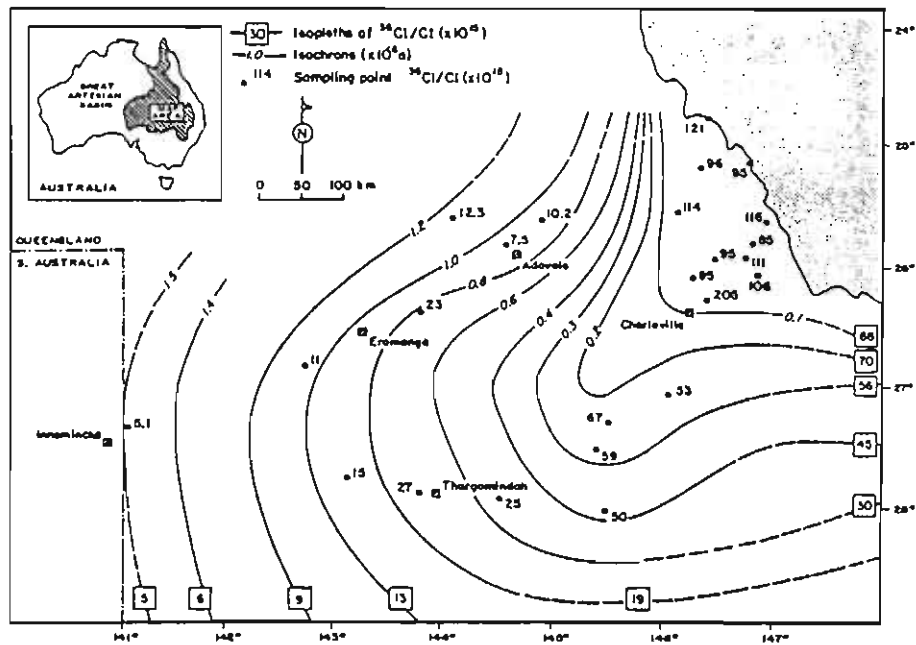


FIGURA 4.19.- Cloro-36 en el acuífero "J" de la Gran Cuenca Artesiana, Australia.

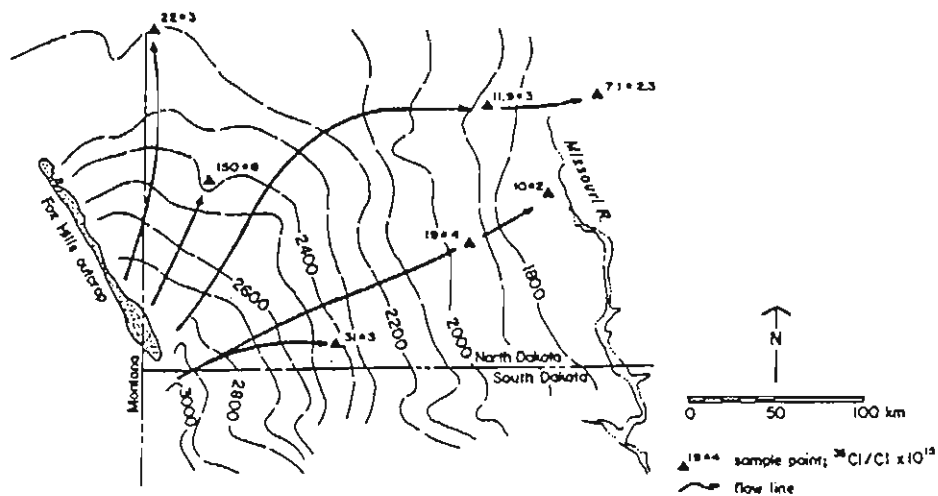


FIGURA 4.20.- Superficie potenciométrica de Fox Hills, acuífero basal Hell Creek, Dakota del Norte.

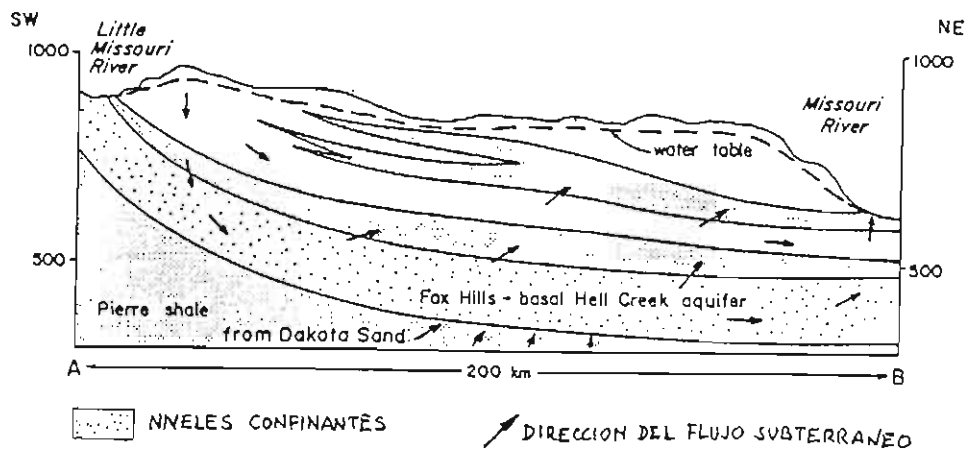


FIGURA 4.21.- Corte geológico de Fox Hills, acuífero basal Hell Creek.

indican en la figura. El ratio $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ disminuye suavemente desde el área de recarga en la dirección del flujo y las curvas de isocontenidos se pueden delinear con facilidad.

Las concentraciones de cloruros a lo largo de las líneas de flujo son relativamente constantes. No hay un incremento de cloruros que pudiera indicar un aporte en el subsuelo. Los ratios $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ en el área de recarga muestran variaciones comprendidas entre 95.10 y 125.10. En la figura se han dibujado las isocronas asumiendo un $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ inicial de 110.10 y un equilibrio secular de 2,10 (calculado de una arenisca con un contenido de 1ppm de U y 3ppm de Th). Estas isocronas indican que son razonablemente bien conocidos los parámetros hidráulicos del sistema y concuerdan razonablemente bien con las obtenidas de modelos digitales. Esta concordancia entre las edades de ^{36}Cl y las calculadas hidrodinámicamente en un acuífero bien conocido, respalda a las hipótesis hechas sobre la datación con ^{36}Cl .

EJEMPLO 2. Acuífero Fox Hills-Basal Hell Creek

Este acuífero del suroeste de North Dakota, presenta un ejemplo de cómo se puede usar el ^{36}Cl para delinear la circulación del agua subterránea (Benteley y Davis, 1982). La hidrogeología y geoquímica del acuífero fueron estudiadas por Thostenson (1979). El acuífero está constituido por areniscas marinas deltaicas de la formación Fox Hills (Cretáceo final). A techo pasa gradualmente a la formación fluvial y deltaica de Hell Creek. La formación Fox Hills está concordante con la Pierre Shale, que a su vez descansa sobre las Dakota Sandstone, un acuífero salino de esta zona. La superficie potenciométrica del acuífero y los puntos de muestreo de ^{36}Cl se muestran en la figura 4.20. Los datos de la superficie potenciométrica indican que la percolación, si existe, es hacia abajo en la zona de recarga y hacia arriba desde las Dakota Sandstone en el área del

río Missouri, tal como se ilustra en la figura 4.21.

Se observa que la concentración de cloro aumenta sustancialmente desde un valor inicial de 30 mg/l en la zona de transición. Esta zona separa áreas de composición química muy diferente entre los extremos de recarga y descarga del acuífero. Thorstenson presentó dos hipótesis para explicar la calidad del agua en la zona de transición: (1) reacciones químicas dentro de un único cuerpo de agua moviéndose según el gradiente del acuífero, o (2) el reemplazamiento del agua del acuífero de Fox Hills por agua ascendente procedente de las Dakota Sandstone a través de la Pierre Shale. Esta segunda hipótesis está apoyada por una mayor concentración de helio en la zona de transición, sin el correspondiente incremento de temperatura, que indique producción in situ. Sin embargo, la primera hipótesis es más aceptada porque el agua del acuífero de Fox Hills tiene una concentración en cloruros veinte veces inferior que las Dakota y, por tanto, el balance de masa de los cloruros parece excluir una posible procedencia de las Dakota.

El ^{36}Cl meteórico residual en el acuífero se determinó por diferencia del producto de la concentración de cloruro y el ratio $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (5×10^{-15}) estimado del equilibrio secular de las Dakota Sandstone, a partir de las concentraciones de ^{36}Cl observadas. El resultado en función de la edad calculada mediante los parámetros hidrodinámicos (figura 4.22), muestra que el cloro meteórico disminuye hasta cero en la zona de transición.

Los datos de $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ apoyan claramente la idea de que el cloro meteórico es expulsado del acuífero y reemplazado por cloro en equilibrio secular con las Dakota Sandstone, a pesar de la concentración en cloruros sea veinte veces más baja en el acuífero de Fox Hills. Los argumentos de balance de masa de los cloruros pueden no ser válidos debido al efecto membrana y los iones de cloro son retenidos durante el tránsito de agua a través

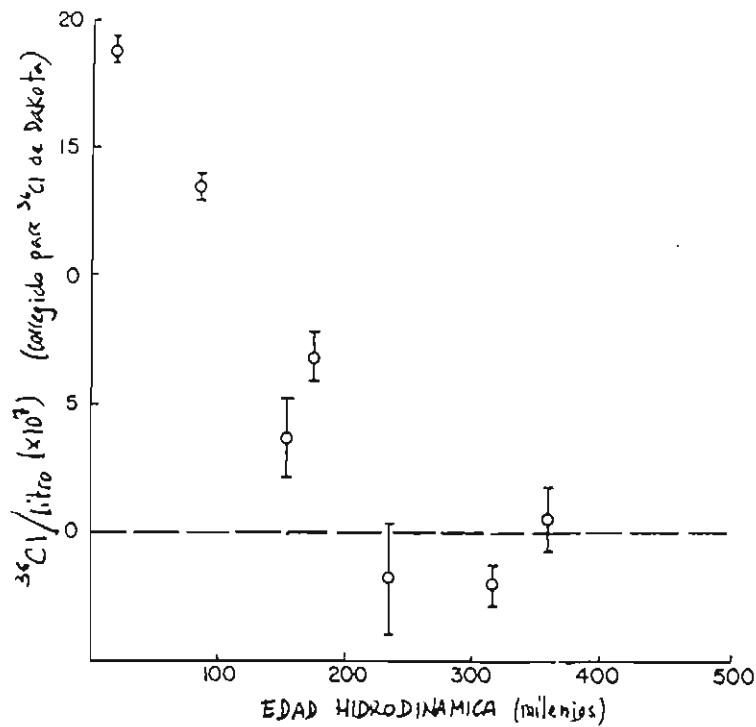


FIGURA 4.22.- Variación de ^{36}Cl residual con la edad hidrodinámica en Fox Hills, acuífero basal Hell Creek.

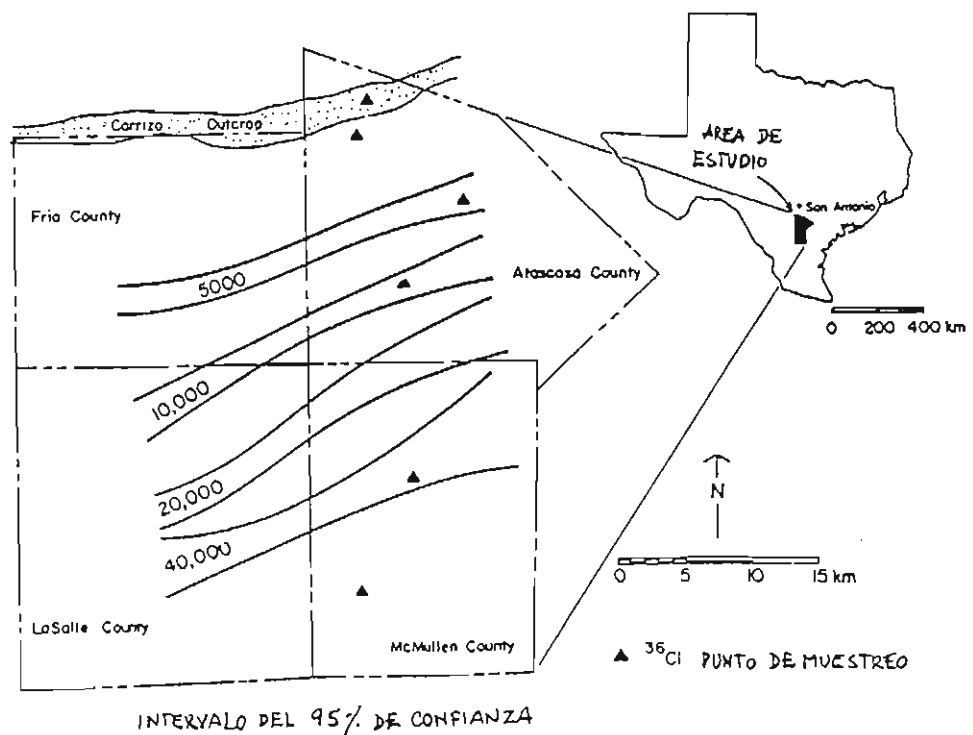


FIGURA 4.23.- Edades hidrodinámicas del agua del acuífero Carrizo Sand (Texas), calculadas por Brinkman (1981), a intervalos del 95% de confianza.

de las pizarras Pierre. Si así fuera, las pizarras deberían de tener una eficiencia en la filtración del 95%. La línea de razonamiento seguida con los datos de ^{36}Cl llevan a la posibilidad de que los recursos de agua disponibles del acuífero Fox Hills-Basal Hell Creek, pueden incluir los de las Dakota Sandstone subyacentes.

EJEMPLO3. El Acuífero Carrizo, Texas.

Los datos referentes al Acuífero Carrizo, en el sur de Texas, fueron presentados y discutidos por Bentley y Davis (1982). Este acuífero ilustra las dificultades de interpretación cuando la hipótesis de una entrada constante de cloro meteórico no se puede mantener. El afloramiento de la arena de Carrizo en el área de estudio es de 5-12 km de ancho (figura 4.23). El afloramiento está aproximadamente a doscientos kilómetros de la línea de costa, hacia la que profundiza la formación con una pendiente 25 m/km. La formación Carrizo está constituida por una arena bien clasificada, discordante sobre pizarras, arenas y arcillas del grupo Wilcox (Eoceno). El flujo en la formación Carrizo está controlado por la percolación a través de las formaciones suprayacentes Reklaw y Queen City, compuestas de pizarras y arenas.

Las concentraciones de cloro a favor del gradiente en la formación Carrizo muestran un modelo inusual de disminución, seguido de un incremento, un ligero descenso y finalmente un aumento rápido (figura 4.24). Las curvas de isocloruros se trazaron teniendo en cuenta sólo los pozos que presentan pequeño cambio químico en un extenso período de muestreo. El agua subterránea se ha datado por ^{14}C y por modelado hidrodinámico, ambos métodos dan resultados concordantes. En la figura 4.25 la concentración ^{36}Cl se ha dibujado frente a la edad hidrodinámica. Este modelo de incremento de concentración de cloro se compara

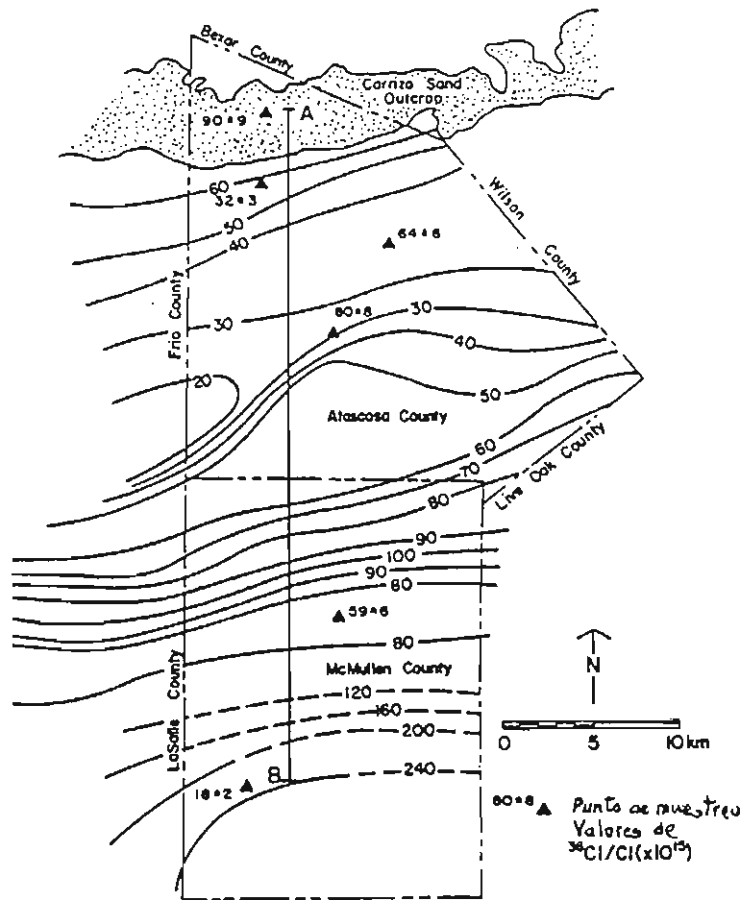


FIGURA 4.24.- Concentración de cloruro (mg/l) en el acuífero Carrizo Sand (Texas).

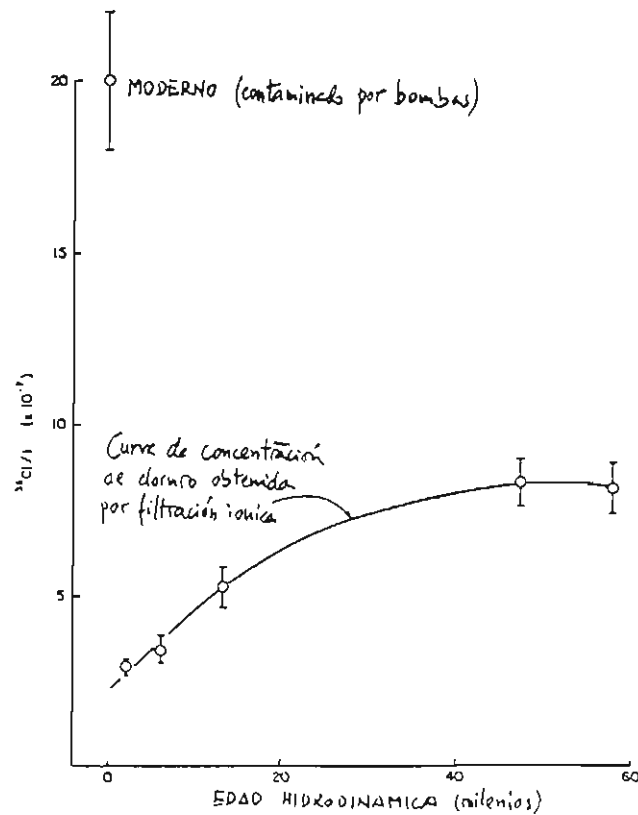


FIGURA 4.25.- Variación de la concentración de ^{36}Cl con la edad hidrodinámica en el acuífero Carrizo Sand (Texas).

con la concentración de Cl en función de la edad hidrodinámica en la figura 4.26(a). Ambas curvas muestran un incremento de la concentración con la edad, más evidente en la curva del ^{36}Cl . El incremento del contenido en ^{36}Cl sugiere un aumento de concentración del ión clorhídrico por filtración iónica. En base a la edad hidrodinámica, se puede suponer que el ^{36}Cl ha tenido que experimentar poca disminución o que, por el contrario, ha habido aporte del subsuelo. El incremento de la concentración en ^{36}Cl se puede utilizar para estimar la extensión de la filtración iónica. En la figura 4.26(b), el incremento calculado en la concentración de Cl se ha restado de la concentración observada. Todavía sigue existiendo una variación de la concentración del cloro residual. Esta variación está probablemente relacionada con algún control climático de la entrada relativa de cloro y agua al acuífero. En la figura 4.26(c) se dibuja la variación del nivel del mar en la misma escala temporal que la edad hidrodinámica del agua. Parece haber una correspondencia estrecha entre las curvas 4.26(b) y (c). Esta correspondencia se puede explicar por una variación temporal de la distancia entre la costa y el afloramiento de la formación Carrizo. Esta distancia casi se duplicó en el máximo descenso del nivel del mar en el Wisconsinense. La caída del cloro meteórico disminuye exponencialmente con la distancia de la costa, y por tanto, se puede esperar que las variaciones de la distancia a la costa tengan una gran influencia en la entrada de cloro en el acuífero.

El ^{36}Cl no es apropiado para la datación del agua subterránea en el caso de un acuífero con agua tan reciente como el Carrizo. Sin embargo, con la hipótesis de una entrada relativamente constante de ^{36}Cl , se ha demostrado útil para separar las variaciones en la concentración originada por procesos en el subsuelo de los originados por variación en la entrada. El ^{36}Cl tiene que ser considerado no sólo como método de datación sino como un trazador de la mezcla y concentración en el subsuelo.

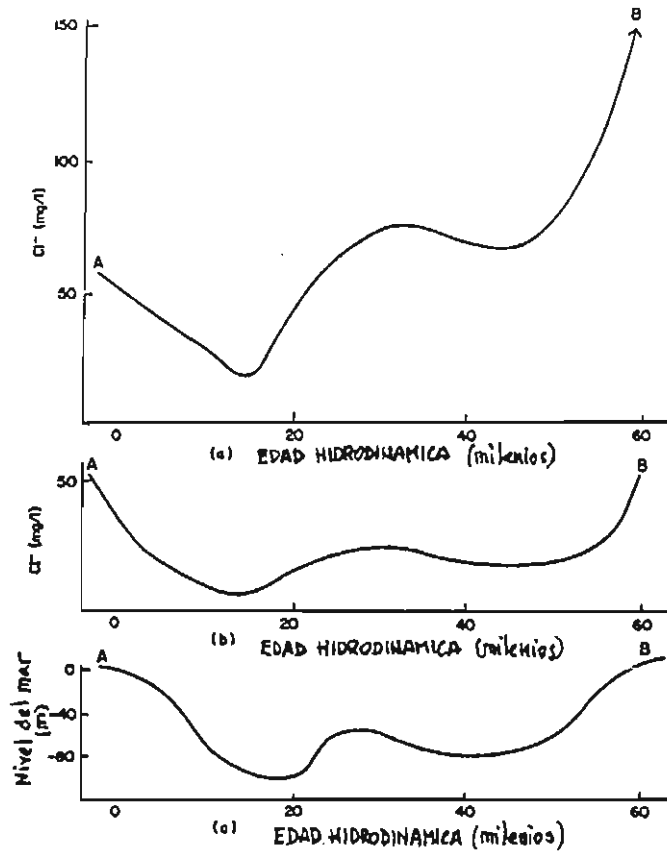


FIGURA 4.26.- (a). Variación de concentración de cloruro (mg/l) con la edad hidrodinámica en el acuífero Carrizo Sand.
 (b). Concentración de cloruro corregida por infiltración iónica.
 (c). Variación del nivel del mar en el tiempo.

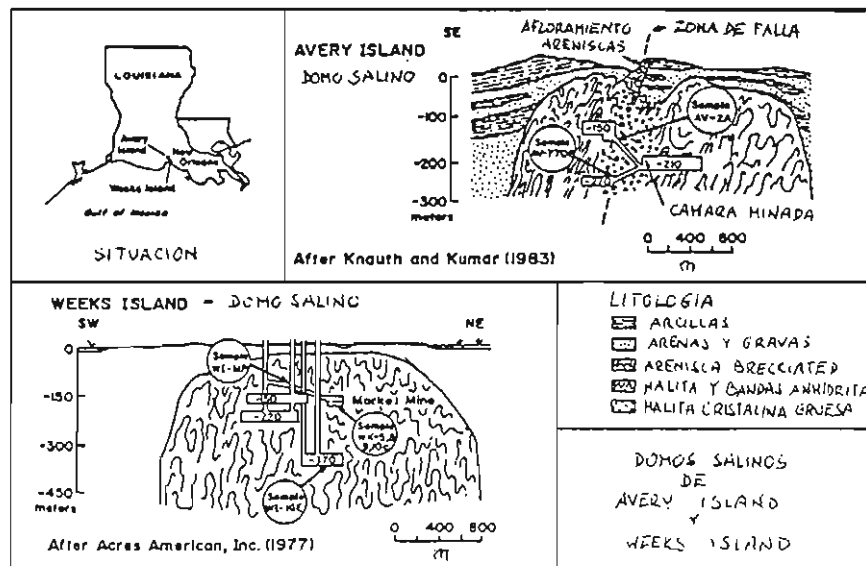


FIGURA 4.27.- Mapa de situación y secciones geológicas de los cloruros salinos de Avery Island y Weeks Island.

EJEMPLO 4. Medida de cloro en salmueras.

Bolsadas de salmueras se encuentran ocasionalmente en la operación de minado de diapiros. El conocimiento de su origen es crítico para la determinar la estabilidad de los domos y el aislamiento hidrogeológico, si esas estructuras se piensan usar como depósito de residuos nucleares. En base a la composición geoquímica de la salmuera se ha concluido que los fluidos de los domos de Luisiana fueron entrampados durante el ascenso de los diapiros, cuando arrastraban las formaciones suprayacentes. Knaut (1980) sugirió que los datos isotópicos indican un tiempo de residencia de 10-13 Ma.

Fabryka-Martin (1983) proporciona los análisis de salmueras y minerales recogidos en la proximidad de tres domos de sal en el sur de Luisiana (Figura 4.27). Las muestras se clasifican en cuatro tipos (1) aguas de formación atrapadas, basadas en las determinaciones de ^2H y ^{18}O ; (2) aguas meteóricas de percolación derivadas de acuíferos de agua dulce suprayacentes; (3) salmueras de yacimientos de petróleo adyacentes a los domos; (4) muestras minerales recogidas en los domos. La tabla 4.2 describe la situación y el contenido en ^{36}Cl de cada muestra.

El agua meteórica de esta zona se ha calculado que tiene un índice $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ igual a 20.10 y se supone representativa de la concentración inicial de los acuíferos suprayacentes a los domos. El cloro derivado de la percolación aumenta en tres órdenes de magnitud cuando el agua dulce disuelve el jurásico, halita libre de ^{36}Cl (como la muestra 15), en su camino. El etiquetado original en ^{36}Cl del origen es borrado, dando lugar a valores nulos (muestras 7 y 8).

El cociente inicial $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ de las salmueras atrapadas, que sería el valor de equilibrio secular, se puede deducir de las

TABLA 4.2.

CONTENIDO EN ^{36}Cl DE LAS MUESTRAS TOMADAS EN EL DOMO Y SALMUERAS PETROLIFERAS EN LOUISIANA
(Fabryka-Martin, 1983)

MUESTRA Nº	LABORATORIO Nº	DESCRIPCION DE LA MUESTRA	PROFUNDIDAD APROXIMADA	CONCENTRACION DE CLORURO (g/l)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ($\times 10^{15}$)	CONTENIDO EN ^{36}Cl (10^{-8}at.l^{-1})
Salmueras entrampadas en domos salinos						
1	AV-7706	Fuga activa, Avery Is.	-270	228	3±60%	116
2	WI-1GE	Fuga activa, Weeks Is.	-370	201	1±50%	34
3	WK-5	Fuga activa, mina Markel, Weeks Is.	-150	201	<0.5	<15
4	WK-8	Fuga activa, mina Markel, Weeks Is.	-150	204	<0.5	<15
5	WK-9	Balsa aislada próxima a WK-8, Weeks Is.	-150	201	<0.5	<15
6	WK-10c	Balsa próxima a WK-5	-150	201	<0.5	<15
Entradas meteóricas en domos salinos						
7	WI-MP	Balsa Markel, Weeks Is.	-120	190	<0.5	<15
8	AV-2A	Fuga de techo activa, Avery Is.	-150	190	<0.5	<15
Salmueras petrolíferas adyacentes a domos salinos						
9	Gulf PC-3	Arena miocena, Weeks Is. Campo petrolífero, Weeks Is.	-3540	90	3±70%	46
10	Gulf PC-8	Arena miocena, Weeks Is. Campo petrolífero	-3460	95	3±30%	48
11	WC-W122	Arena miocena, campo de White Castle.	-2105	83	4±30%	56
12	WC-W141	Arena miocena, campo de White Castle.	-950	71	3±25%	36
13	WC-W155	Arena miocena, campo de White Castle.	-2690	79	4±21%	53
14	WC-W245	Arena miocena, campo de White Castle.	-2020	81	4±25%	55
Muestras minerales de domos salinos						
15	H-1b	Halita, mina Markel, Weeks Is.	-150	-	<0.5	-
16	LA-8b	Parte soluble de inclusión de arenisca Weeks Is.	-370	-	0.5	-
17	LA-2b	Parte soluble de arenisca próxima a AV-7706, Avery Is.	-270	-	<0.5	-

salmueras de los pozos de petróleo del área (muestras 9-14). Estas tienen un promedio de 4.10. El balance de masa indica que las salmueras atrapadas en los domos, si se derivan de las formaciones adyacentes, han sido diluídas con cloro "muerto" en un factor del 2.5. El resultado de tal dilución sería una disminución del cociente observado a valores comprendidos entre 1 y 2.10; después de la cual, el cociente continuaría disminuyendo por la desintegración. Un cociente menor de 0.5, ó 0.10 (límite práctico de detección), sería alcanzado después de un tiempo de residencia de 300.000 años o más.

La mayoría de las salmueras atrapadas tienen valores por debajo del límite de detección, sugiriendo tiempos de residencia mayores de 300.000 años (muestras 3-6). Este resultado es coherente con el de Knauth. Sin embargo, dos muestras (1 y 2) han sufrido pocos cambios en el contenido original de ^{36}Cl , sugiriendo un tiempo de residencia relativamente corto. Estas dos "filtraciones" han estado aisladas de la formación origen menos de 300.000 años.

TABLA 4.3.
RADIONUCLEIDOS AMBIENTALES

RADIONUCLEIDO	PERIODO DE SEMIDESINTEGRACION (años)	INTERVALO DE EDAD UTIL (años)	OBSERVACIONES
³ H	12.4	5-50	Análisis rutinarios en diversos laboratorios. Util para identificar aguas subterráneas jóvenes.
¹⁴ C	5730	500-30000	Análisis rutinarios en diversos laboratorios. Requiere hidrogeólogo experto en isótopos para la toma de muestras e interpretación de resultados.
³² Si	103	50-100	Análisis difíciles, realizados por pocos laboratorios en el mundo. Interpretación de resultados difícil.
³⁶ Cl	3×10^5	$5 \times 10^4 - 2 \times 10^6$	Análisis realizados por 2 ó 3 laboratorios en el mundo. Radionucleido potencialmente excelente para estudio de aguas antiguas. Pulso antropogénico en los años 60 útil para trazado de aguas de origen reciente.
³⁹ Ar	269	100-1000	Toma de muestras y análisis muy difícil. Ha de desarrollarse más para su uso generalizado.
⁸⁵ Kr	10.7	3-30	Prácticamente todo es de fuente antropogénica. Toma de muestras y análisis muy difícil. Variaciones de concentración con el tiempo menos marcadas que el ³ H.