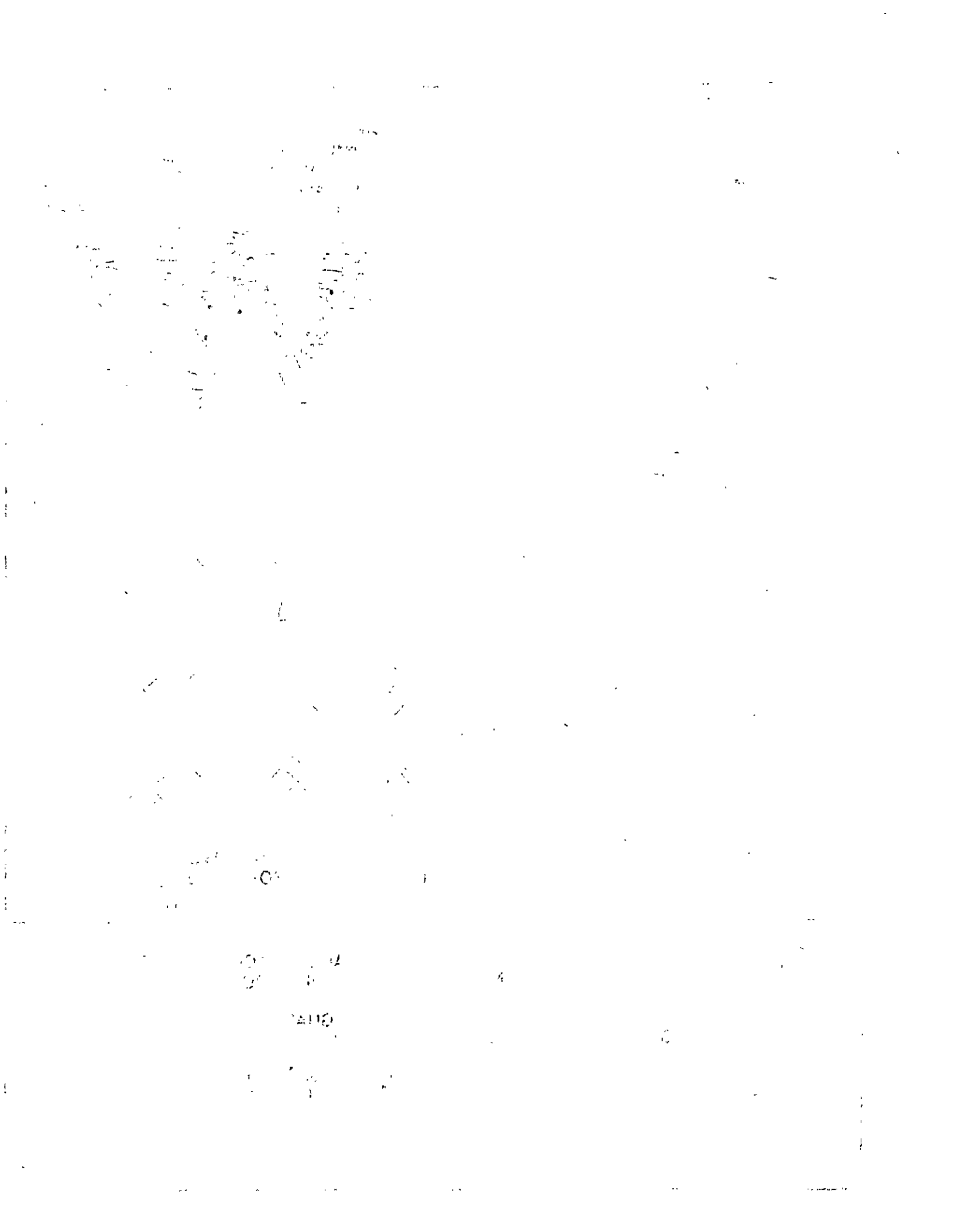


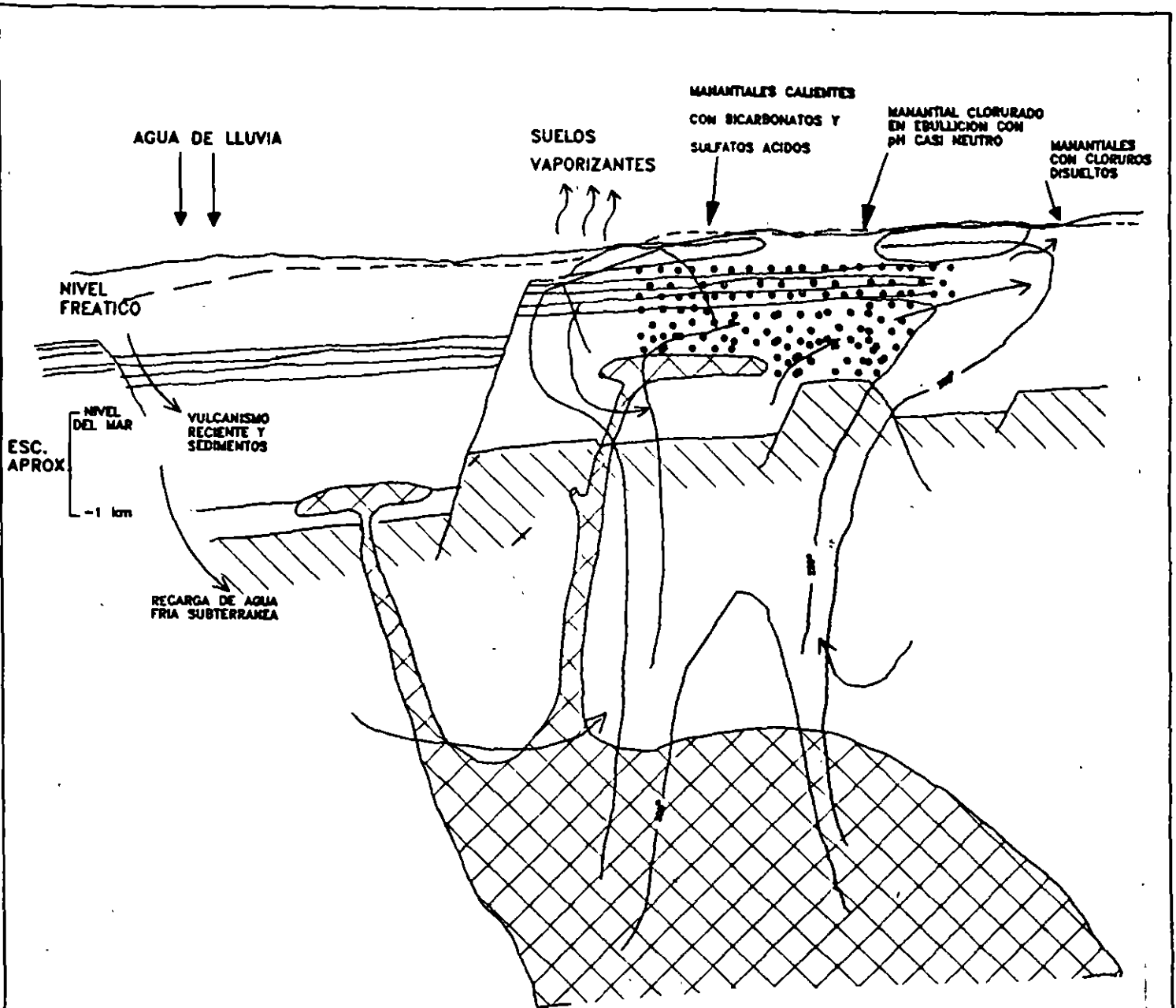
FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA




ISOTOPOS APLICADOS EN GEOTERMIA




FIS. JOSE LUIS QUIJANO LEON





CALOR Y MASA (NaCl , CO_2 , SO_2 , H_2O ...) TRANSFERIDOS DE LOS SISTEMAS MAGMATICOS

-  BASAMENTO PREVOLCANICO
-  INTRUSIVOS VOLCANICOS
-  ESTRATOS DE BAJA PERMEABILIDAD. E|: ARCILLAS

-  AGUAS ACIDAS CALENTADAS CON VAPOR SO_4 HCO_3
-  AGUAS CLORURADAS CASI NEUTRAS
-  REGION BIFASICA AGUA+VAPOR+GAS

MANIFESTACIONES MAS COMUNES

- **MANANTIALES**

 - Templados Calientes Hirvientes
 - Tipos geoquímicos diferentes

- **MANANTIALES (CHARCAS) ACIDOS-SULFATADOS**

- **VOLCANCITOS (OLLAS) DE LODO**

- **GEYSERS**

- **FUMAROLAS**

 - VAPOR SOBRECALENTADO O SATURADO

- **SOLFATARAS**

- **MOFETAS**

- **SUELOS VAPORIZANTES**

- **DEPOSITOS DE SINTER**

- **ALTERACION HIDROTHERMAL
ARGILITIZACION**

MANANTIALES TERMALES TIPOS GEOQUIMICOS

Manantiales bicarbonatado-sodicos o cálcicos

- Asociados a zonas de flujo anómalo de calor;
pero no a sistemas hidrotermales-magmáticos.**
- En la periferia de los campos geotérmicos de alta entalpía se encuentra este tipo de manantiales con concentraciones relativamente altas de bicarbonatos y desprendimiento de CO₂.**

MANANTIALES TERMALES TIPOS GEOQUIMICOS

Manantiales clorurados-sódicos, con PH neutro a ligeramente alcalino.

- El potasio es el catión más abundante después del Na⁺**
- El magnesio se encuentra en concentraciones muy bajas.**
- La concentración de sulfatos es baja.**
- La sílice presenta altas concentraciones.**
- Abundancia de depósitos de sinter.**

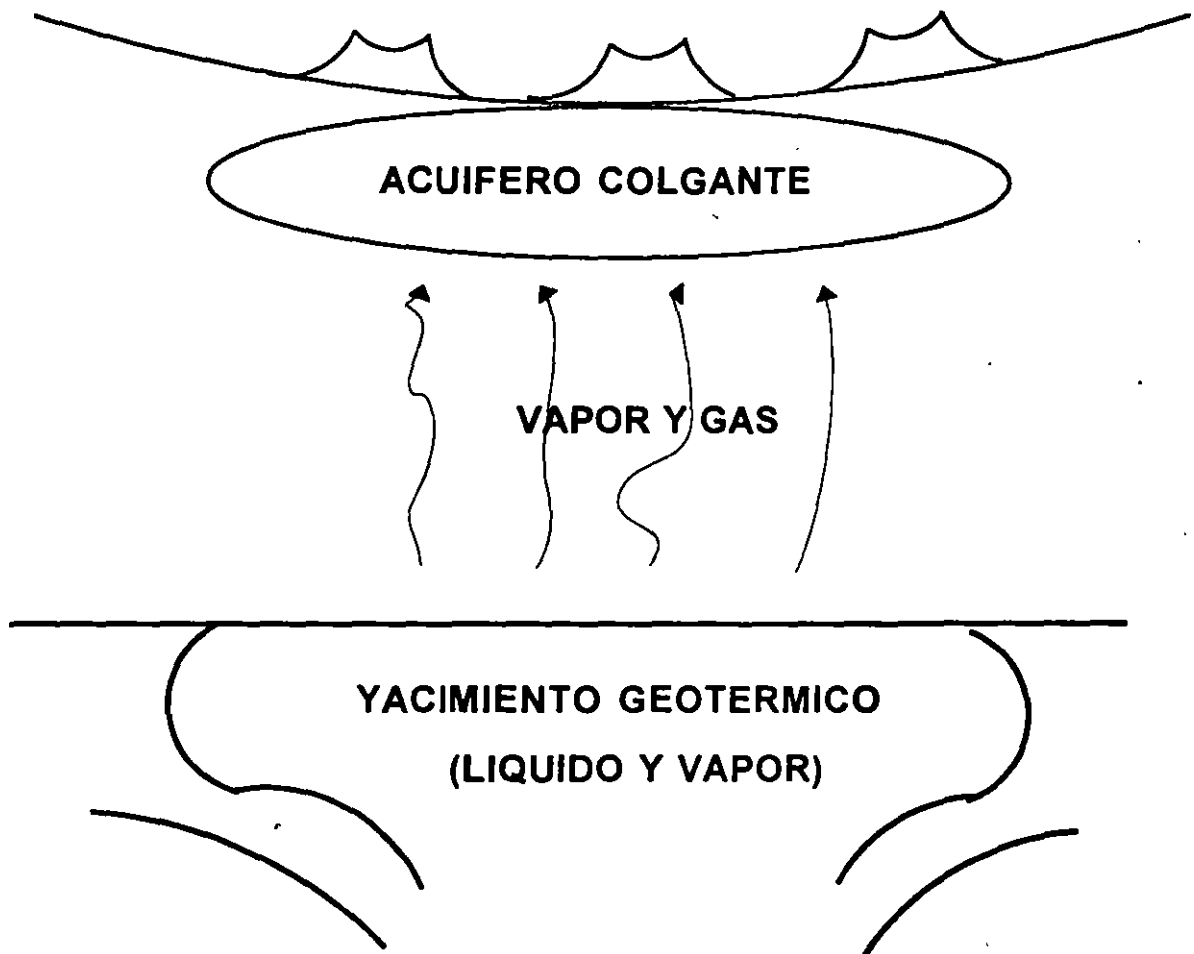
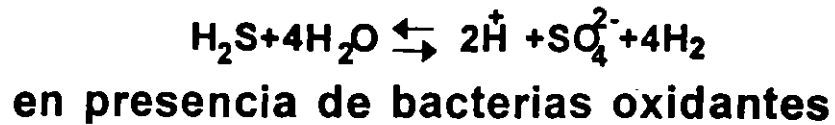
Estos manantiales son descargas directas de la fase líquida de un yacimiento geotérmico. Normalmente están diluidos por mezcla con aguas subterráneas poco profundas.

MANANTIALES TERMALES TIPOS GEOQUIMICOS

Manantiales sulfatados-ácidos.

- Poco caudal, especialmente en el estiaje.
- Presencia de "ollas" de lodo.
- Ebullición vigorosa.

ORIGEN



EJEMPLOS DE MANANTIALES SULFATADOS-ACIDOS

Nombre	t°C	C.E.	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B	SiO ₂
Marítaro Los Azufres, Mex.	82	3500	2.5	18.1	3.1	24.5	14.6	-	2.3	1180	0	3.6	196
Green-black pool Waiotapu, NZ			2.8	43	11	27	3.5	-	32	347	0	2.5	280

MANIFESTACIONES DE VAPOR

LAS FUMAROLAS SON DESCARGAS DE VAPOR SATURADO O SOBRECALENTADO A PRESION MAYOR QUE LA ATMOSFERICA.

ESTAS MANIFESTACIONES PROPORCIONAN INFORMACION MUY VALIOSA DE LOS YACIMIENTOS GEOTERMICOS.

LA TEMPERATURA Y COMPOSICION QUIMICA DE LAS FUMAROLAS VARIA SIGNIFICATIVAMENTE, DEPENDIENDO DE SU ORIGEN, YA SEA QUE ESTE ASOCIADA A UN VOLCAN ACTIVO O A UN YACIMIENTO GEOTERMICO.

EJEMPLOS

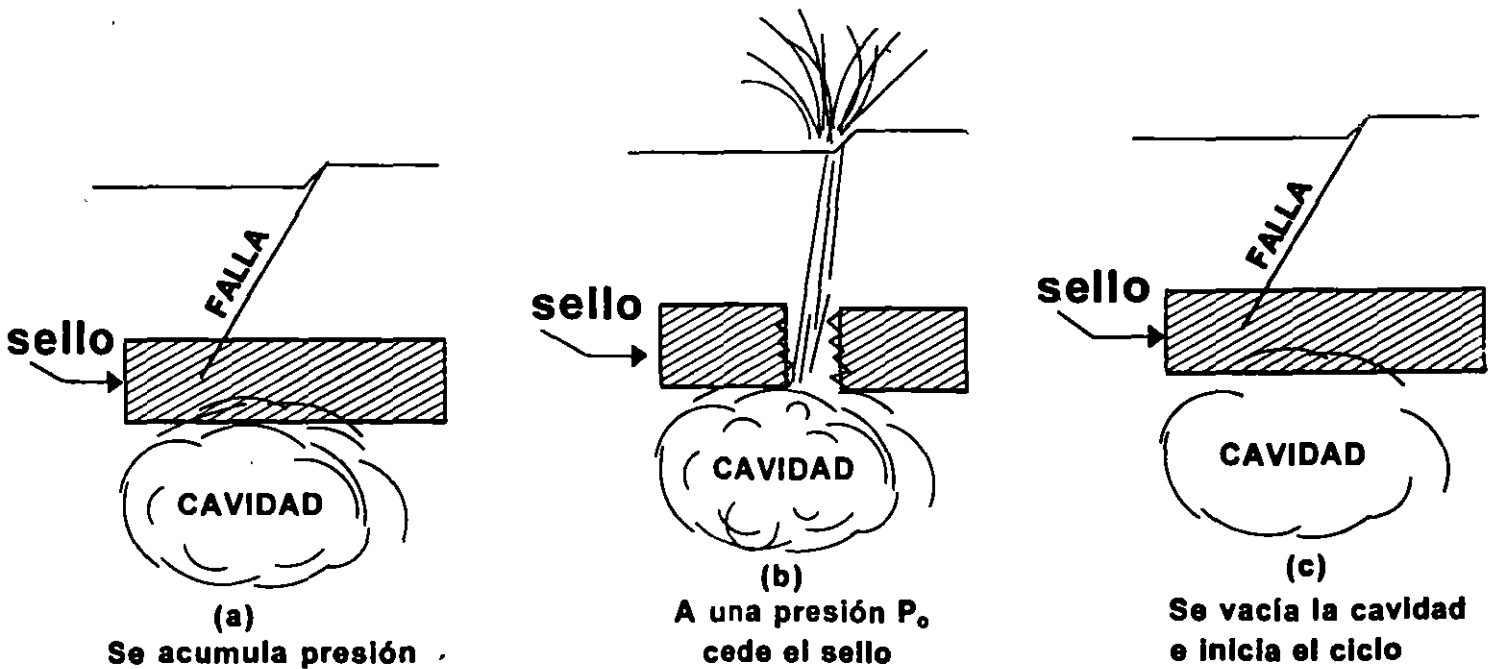
Nombre	t°C	Cg	CO ₂	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	N ₂	Ar	He	HCl	HF
El Chiflador Los Azufres, Mex.	91	3.71	98.11	-	0.68	-	0.74	0.003	-	-	-
Tacaná Chiapas, Mex.	90	3.28	97.3	-	0.888	-	1.08	0.008	0.006	-	-
White Island North Island, N.Z.	600	-	86.3	0.16	2.0	0.002	1.9	-	-	0.91	0.01

Los datos están dados en % Volumen

GEYSER

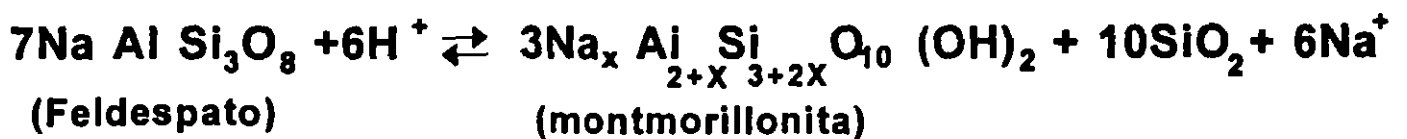
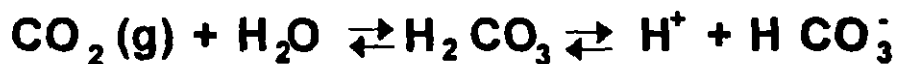
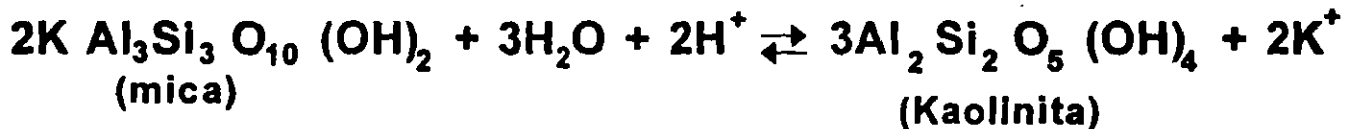
Chorro de agua y vapor a presión, localizado
en Campos Geotérmicos de alta entalpía.

Su característica distintiva es que se manifiesta
periódicamente en lapsos de tiempo bien definidos.



SUELOS VAPORIZANTES Y ALTERACION ARGILITICA

La argilización de las rocas superficiales es producto
de la interacción del vapor condensado
(solución ácida) con la roca (base neutralizadora)



P R E S E N T A C I O N D E

L O S R E S U L T A D O S

A N A L I T I C O S

DATOS ANALITICOS DEL AGUA

DEFINICION DEL pH

$-\log \{\text{actividad del ion hidrógeno}\}$

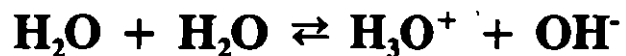
Un pH = 5 significa $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol/l}$

Actividad = coeficiente de actividad \times concentración

$$[\text{A}] = \gamma \text{ C} \quad \gamma \leq 1$$

El pH es una medida relativa de la intensidad de un ácido o una base, es decir, de la intensidad de la tendencia a donar o aceptar protones (H^+)

AUTOIONIZACION DEL AGUA



a 25°C la constante de ionización $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ por lo que un pH = 7 corresponde a la neutralidad

T°C	-pKw
100°C	12.26
200°C	11.30
300°C	11.30

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA O ELECTROLITICA

Es la densidad de corriente electrolítica dividida por la intensidad del campo eléctrico (inverso de la resistividad)

Unidades internacionales

Siemens por metro S/m

Comúnmente se utiliza $\mu\text{S/cm}$ [1×10^{-4} S/m]

(El simen es numéricamente igual al mhos)

Para fines prácticos, la C.E. es una medida de la concentración de sales ionizadas en el agua.

Atención:

La sílice y el boro no contribuyen (o lo hacen en cantidad muy escasa) a la C.E., ya que se encuentran en solución como H_4SiO_4 y H_3BO_3

CONCENTRACION DE LOS SOLUTOS

Comúnmente se expresa como:

mg/l o ppm

Las partes por millón (como el porcentaje) en realidad no expresan una concentración. Pueden significar cualquiera de estas fracciones:

mg/kg $\mu\text{mol/mol}$ ml/m³

Por ello, no es conveniente utilizar esta terminología.

En el caso de soluciones acuosas diluidas

1 l de solución \approx 1 kg

p.e. la densidad del agua de mar varía de 1.02 a 1.03 kg/l

Sistema Internacional de Unidades

La concentración de una sustancia B es:

la cantidad de sustancia o componente B dividida por el volumen de la mezcla

mol/m³

esta cantidad es numéricamente igual a
mmol/l

DATOS ANALITICOS DE GASES

Normalmente se expresan como fracciones molares, con la finalidad de poder realizar cálculos de equilibrio químico.

1.- Contenido total de gas

$$\text{mmol (gas)/mol (gas + agua)}$$

2.- Composición química

$$\text{mmol (gas a)/mol (gas total)}$$

Fracción por mil molar (base seca)

GEOTERMOMETROS DE LA SILICE

Las temperaturas calculadas con base en la solubilidad de la sílice, pueden verse afectadas por dilución o por pérdida de vapor.

Las fórmulas más usuales son:

- Equilibrio con cuarzo (sin pérdida de vapor)

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1309}{5.19 - \log \text{SiO}_2} - 273.2$$

- Equilibrio con Cuarzo (pérdida máxima de vapor)

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1522}{5.75 - \log \text{Si O}_2} - 273.2$$

- Equilibrio con calcedonia

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = \frac{1032}{4.69 - \log \text{Si O}_2} - 273.2$$

**GEOTERMOMETROS DE FASE LIQUIDA
TIPOS DE GEOTERMOMETROS**

GEOTERMOMETROS A BASE DE RAZONES CATIONICAS

**Razón Na/K
Tres versiones**

$$t^{\circ}C = \frac{1390}{1.75 - \log \frac{K}{Na}} - 273.2$$

$$t^{\circ}C = \frac{1217}{\log \frac{Na}{K} + 1.483} - 273.2$$

$$t^{\circ}C = \frac{855.6}{\log \frac{Na}{K} + 0.8573} - 273.2 \text{ (en desuso)}$$

Razón Na/K y $\sqrt{\text{Ca}} / \text{Na}$

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{1647}{\log \frac{\text{Na}}{\text{K}} + \beta \left[\log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} + 2.06 \right] + 2.47} - 273.2$$

$$\beta = \frac{4}{3} \text{ si } \left\{ \log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} + 2.06 \right\} \geq 0 \text{ y } t \leq 100^{\circ}\text{C}$$

$$\beta = \frac{1}{3} \text{ si } \left\{ \log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} + 2.06 \right\} < 0 \text{ o } t > 100^{\circ}\text{C}$$

Razón K^2/Mg

$$t^{\circ}\text{C} = \frac{4410}{13.95 - \log \frac{\text{K}^2}{\text{Mg}}} - 273.2$$

INTRODUCCION A LA GEOQUIMICA ISOTOPICA

ISOTOPO.

Los isótopos de un elemento, son átomos del mismo número atómico, pero con diferentes masas atómicas.

ISOTOPOS ESTABLES LIGEROS

NUMERO ATOMICO	SIMBOLO	MASA	ABUNDANCIA %
1	^1H	1	99.99
1	^2H	2	0.01
2	^3He	3	10^{-4} a 10^{-5}
2	^4He	4	100
6	^{12}C	12	98.9
6	^{13}C	13	1.1
8	^{16}O	16	99.8
8	^{17}O	17*	0.04
8	^{18}O	18	0.2
16	^{32}S	32	95.0
16	^{33}S	33*	0.8
16	^{34}S	34	4.2
16	^{36}S	36*	0.3

RAZON ISOTOPICA

La abundancia de un isótopo A en una cierta sustancia, se expresa normalmente como una razón isotópica definida así.

El cociente resultante de dividir la abundancia del isótopo más pesado por la abundancia del isótopo más ligero

$$R = \frac{Ni}{N}$$

Donde Ni = D, ¹⁸O, ¹³C, ³⁴S

N = H, ¹⁶O, ¹²C, ³²S

Resulta muy complicado el medir razones isotópicas absolutas, por lo que comúnmente se miden las razones relativas a una sustancia de referencia (patrón)

FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

La razón isotópica de una sustancia dada, puede variar como resultado de algún proceso físico, químico o biológico.

Gracias a este fenómeno, los isótopos estables nos proporcionan información sobre los procesos naturales.

Ejemplo

$$R_A = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \text{ en } \text{SO}_4$$

$$R_B = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \text{ en } \text{H}_2\text{O}$$

$$R_A \neq R_B$$

como resultado de un proceso químico de intercambio.

Se define el **FACTOR DE FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO COMO**

$$\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B}$$

Bajo condiciones de equilibrio, α depende de la temperatura.

RELACION ENTRE NOTACION DELTA Y FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO

$$R_A = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad \text{en sulfatos}$$

$$R_B = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad \text{en agua}$$

$$\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B}$$

$$\delta_A = \frac{R_A - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} = \frac{R_A}{R_S} - 1$$

$$R_A = R_S (\delta_A + 1)$$

$$R_B = R_S (\delta_B + 1)$$

$$\alpha_{AB} = \frac{\delta_A + 1}{\delta_B + 1}$$

$$\ln \alpha \approx \alpha - 1 \quad \text{si} \quad \alpha \approx 1 \quad [\alpha - 1 = \epsilon]$$

$$\ln \alpha_{AB} = \alpha_{AB} - 1 = \frac{\delta_A + 1}{\delta_B + 1} - 1$$

$$\ln \alpha_{AB} = \frac{\delta_A - \delta_B}{\delta_B + 1} \quad \delta_B + 1 \approx 1$$

$$\ln \alpha_{AB} \approx \delta_A - \delta_B$$

$$10^3 \ln \alpha_{AB} \approx \delta_A \text{‰} - \delta_B \text{‰}$$

CHARCAS CALENTADAS POR VAPOR

FENOMENO DE EVAPORACION SUPERFICIAL

CASO 1 : EVAPORACION EN ESTADO ESTACIONARIO

$$\delta_v = \delta_o + (\delta_A - \delta_o) y - 1000 (\beta - 1)$$

δ_v : delta del vapor

δ_o : delta del agua fría

δ_A : delta del agua de descarga

y : fracción del vapor que entra al sistema
(igual al que sale)

$$\beta = \alpha (D/DI)^n$$

D : coeficiente de difusión de $H_2^{16}O$ en aire

DI : coeficiente de difusión de HDD o $H_2^{18}O$ en aire

n : valor empírico (varía de 0 a 0.58)

EBULLICION Y SEPARACION DE VAPOR

SEPARACION ADIABATICA DEL VAPOR

CASO A : SEPARACION EN UNA ETAPA

$$H_O = X H_L + y H_V$$

x : fracción del líquido

y : fracción del vapor

$$x = \frac{H_V - H_O}{H_V - H_L}$$

$$y = \frac{H_O - H_L}{H_V - H_L}$$

CASO B : SEPARACION CONTINUA

EBULLICION Y SEPARACION DE VAPOR

BALANCE ISOTOPICO

CASO A : SEPARACION EN UNA ETAPA

$$\delta_o = y \delta_v + X \delta_L$$

$$10^3 \ln \alpha = \delta_L - \delta_v$$

$$\delta_L = \delta_o + y 10^3 \ln \alpha$$

CASO B : SEPARACION CONTINUA

$$\ln \frac{1000 + \delta_L}{1000 + \delta_o} = \int_{H_o}^{H_L} \frac{(1/\alpha - 1)}{H_V - H_L} dH_L \quad \alpha = \alpha(t)$$

	<u>OXIGENO 18</u>	<u>DEUTERIO</u>
<u>t °C</u>	<u>10³ ln α</u>	<u>10³ ln α</u>
0	11.20	106.0
20	9.54	81.5
40	8.17	61.3
60	7.03	46.4
80	6.07	36.1
100	5.24	27.8
120	4.53	21.5
140	3.91	16.3
160	3.37	11.7
180	2.90	7.4
200	2.48	3.5
220	2.10	0.1
240	1.77	-2.2
260	1.46	-3.6
280	1.19	-4.0
300	0.94	-3.4
320	0.70	-2.2
340	0.45	-1.3
360	0.19	-0.5
374	0.00	0.0

GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS

EL FACTOR DE FRACCIONAMIENTO ISOTOPICO (α) depende de la temperatura.

Por ello, podemos comparar la razón Isotópica entre dos sustancias y estimar la temperatura del sistema al que pertenecen.

Recordemos la relación

$$10^3 \ln \alpha_{AB} = \delta_A - \delta_B$$

GEOTERMOMETROS ISOTOPICOS

En los sistemas geotérmicos existen varios posibles geotermómetros:

A) α del Deuterio o del Oxígeno 18 entre líquido y vapor de agua.

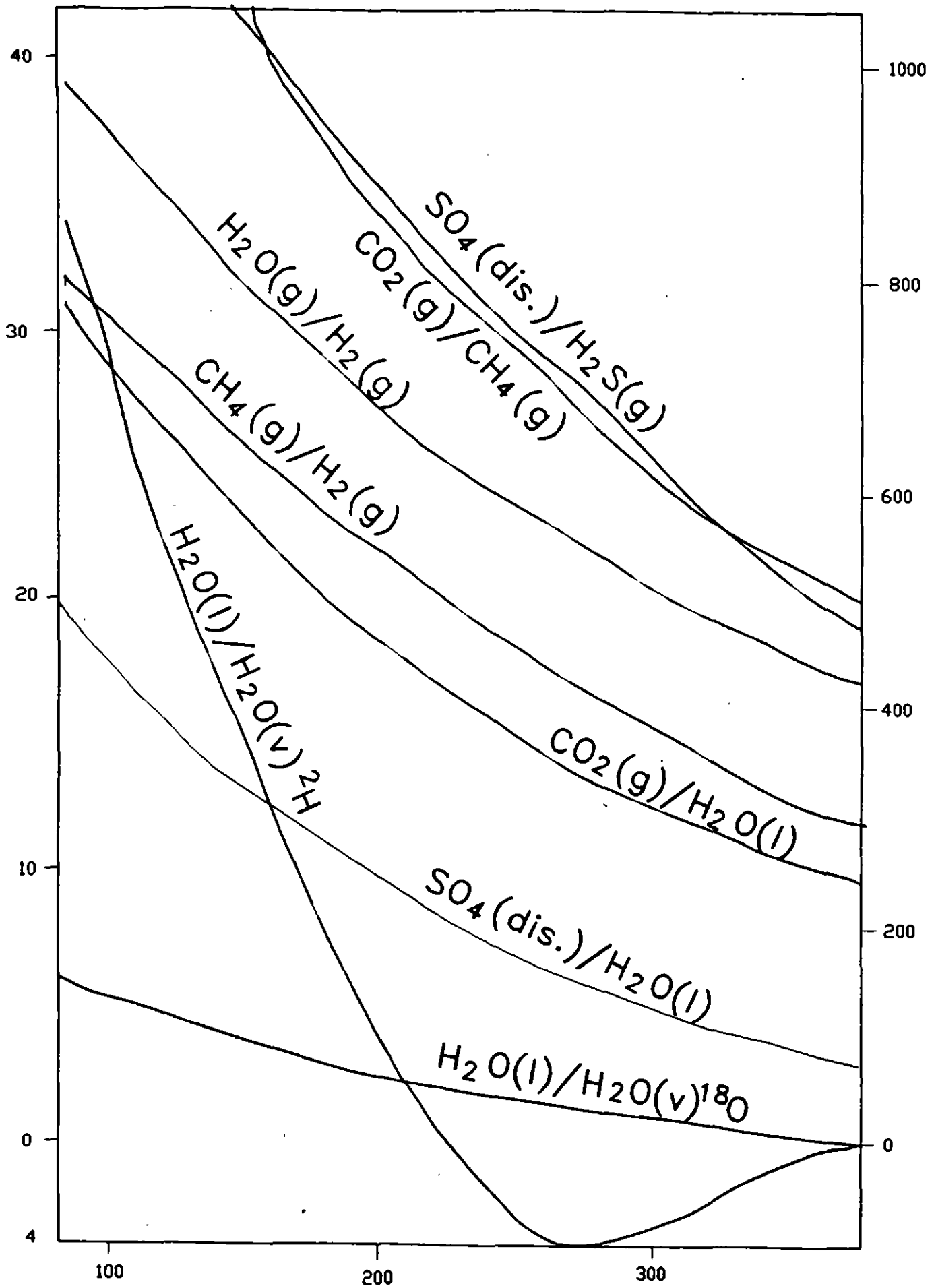
B) α del Oxígeno 18 entre Sulfatos y Agua.

C) α del Deuterio entre Hidrógeno y agua.

D) α del Deuterio entre Hidrógeno y Metano.

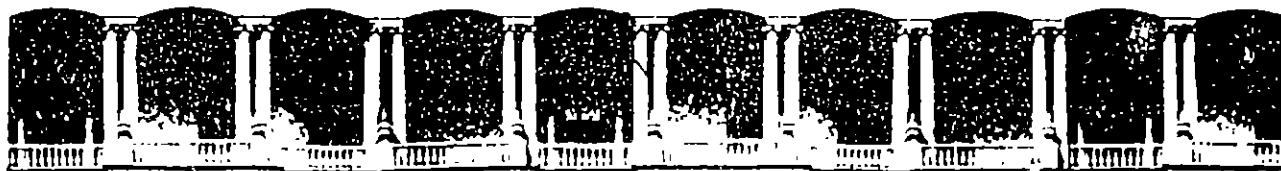
E) α del Oxígeno 18 en Bióxido de Carbono y agua.

F) α del Carbono 13 en Bióxido de Carbono y Metano.



REACCIONES $10^3 \ln \propto$ POR CH_4 / H_2 Y $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$

TEMPERATURA °C



FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA

APLICACIONES DE LAS MEDIDAS DE RELACIONES
ISOTOPICAS ESTABLES

M. EN C. ISABEL GASO PRADA

**ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y APLICACIONES
DE LAS MEDIDAS DE RELACIONES
ISOTÓPICAS ESTABLES**

Curso de "Aplicación de Isótopos en Hidrología."
Fecha del 4 al 8 de noviembre,
Cuernavaca, Mor.
División de Educación Continua
Facultad de Ingeniería, UNAM.

M. en C. Ma. Isabel Gaso Prada
Coordinación de Tecnología Hidrológica
Subcoordinación de Hidrología
Subterránea
IMTA.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y MEDIDAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS ESTABLES

ÍNDICE

1.	ISOTOPOS ESTABLES DE INTERÉS HIDROLÓGICO Y ECOLÓGICO	1
1.1	<i>Isótopos estables y abundancias isotópicas en la naturaleza.</i>	1
1.2	<i>Isótopos estables que se utilizan comúnmente en Geohidrología.</i>	2
1.3	<i>Unidades empleadas para expresar las abundancias isotópicas.</i>	4
2.	PATRONES DE REFERENCIA	5
2.1	<i>Patrones internacionales para isótopos estables ligeros.</i>	5
2.2	<i>Últimas recomendaciones de la Agencia Internacional de Energía Atómica y de la Comisión de Pesos Atómicos y Abundancias Isotópicas.</i>	7
3.	APLICACIONES DEL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO	9
3.1	<i>Fraccionamiento isotópico y factor de enriquecimiento. Discriminación isotópica.</i>	9
3.2	<i>Mecanismos que afectan el fraccionamiento de los isótopos del carbono en la fotosíntesis.</i>	11
3.3	<i>Utilización del fraccionamiento isotópico del carbono en la corrección de la edad de aguas subterráneas.</i>	15
4.	ESPECTROMETRÍA DE MASAS	17
4.1	<i>Instrumentos de medida de relaciones isotópicas estables para análisis automatizados.</i>	17
4.2	<i>Analizadores elementales CHN y nuevas interfases de combustión asociados a espectrómetros de masas.</i>	19
4.3	<i>Medidas de alta precisión de relaciones isotópicas de compuestos orgánicos.</i>	21
5.	APLICACIONES DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO EN LA ESTIMACIÓN CUANTITATIVA DEL CAMBIO CLIMÁTICO GLOBAL	23
5.1	<i>El CO₂ y el efecto invernadero.</i>	23
5.2	<i>Impacto del posible cambio climático.</i>	25
5.3	<i>Efectos directos de la concentración atmosférica del CO₂ sobre la biota.</i>	27
6.	APLICACIONES DE LA ISOTOPIA ESTABLE EN LA ECOLOGÍA	30
6.1	<i>Utilización de los isótopos estables en las investigaciones ecológicas</i>	30

6.2	<i>Variaciones isotópicas entre productores primarios. Vías fotosintéticas C₃, C₄ y CAM.</i>	31
6.3	<i>Fraccionamiento isotópico en animales y uso de la isotopía estable múltiple en el estudio de tramas tróficas y flujo de energía.</i>	33
7.	OTRAS APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS ISOTÓPICAS ESTABLES.	38
7.1	<i>Utilización de las relaciones isotópicas estables del nitrógeno, en la estimación del impacto de las actividades agrícolas en la calidad del agua subterránea.</i>	38
7.2	<i>Aplicación de las técnicas con fertilizantes isotópicamente marcados en la Agricultura.</i>	42
7.3	<i>Aplicaciones en Geoquímica.</i>	43
7.4	<i>Aplicaciones en Acuicultura.</i>	44
7.5	<i>Aplicaciones en la detección de adulteraciones en alimentos.</i>	45

1. ISÓTOPOS ESTABLES DE INTERÉS HIDROLÓGICO Y ECOLÓGICO

1.1 Isótopos Estables y Abundancias Isotópicas en la Naturaleza

Un isótopo es cualquiera de las dos o más formas del mismo elemento que tengan el mismo número atómico y propiedades químicas similares, pero con diferentes pesos atómicos y diferente número de neutrones en el núcleo.

Los isótopos pueden ser estables (no emiten radiación) o radiactivos (emiten radiación alfa, beta y/o rayos gamma).

Existen aproximadamente 280 isótopos estables y 40 ó más isótopos radiactivos. Los valores promedio de la abundancia de los principales isótopos estables de interés en estudios ecológicos aparecen en la tabla 1. Muchos de ellos, son usados en estudios de agua subterránea, como trazadores, aunque la falta de familiaridad con las técnicas para analizar isótopos ambientales ha limitado su uso en el campo de la Hidrología, y de la contaminación del agua subterránea.

1.2 Isótopos Estables que se utilizan comúnmente en Geohidrología

Los isótopos más comúnmente utilizados en Geohidrología son, los constitutivos de las moléculas de agua, (^{18}O , ^2H , ^3H). Adicionalmente, otros isótopos ambientales existentes en el agua en forma de compuestos disueltos (^{14}C , ^{13}C , ^{34}S , ^{15}N), son extremadamente valiosos para el estudio y diagnóstico del ciclo hidrológico.

Las proporciones medias de las tres especies moleculares de interés hidrológico en el agua del mar son:

$\text{H}_2 \text{ } ^{16}\text{O}$:	997	680	ppm
$\text{H D } ^{16}\text{O}$:		320	ppm
$\text{H}_2 \text{ } ^{18}\text{O}$:		2000	ppm

La denominada relación isotópica R está definida por la expresión:

$$R = \frac{\text{No. de moléculas del tipo } ^1\text{H D}^{16}\text{O} (\delta^1\text{H}_2^{18}\text{O})}{\text{No. de moléculas del tipo } ^1\text{H}_2^{16}\text{O}}$$

La relación isotópica del agua en la hidrosfera es variable, porque depende de la evolución experimentada con anterioridad por las moléculas, desde que escaparon del océano hasta su llegada al lugar de muestreo.

Las medidas de los isótopos estables, constitutivos del agua (Deuterio y Oxígeno-18), pueden usarse como trazadores a gran escala del movimiento de las aguas subterráneas, y para localizar las áreas de recarga.

La variación de las relaciones isotópicas entre isótopos pesados y ligeros, puede proporcionar información útil sobre los procesos hidrogeológicos y geoquímicos.

Así, las relaciones entre los isótopos pesados (minoritarios) ^{13}C o ^{15}N y los correspondientes isótopos ligeros más abundantes ^{12}C y ^{14}N , pueden ser utilizadas para clasificar fuentes de gases de origen diferente y para estudios ambientales.

En el estudio de la evolución de fluidos en cuencas sedimentarias, es de gran utilidad el conocimiento de las relaciones isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, así como $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$, pudiendo proporcionar información acerca de la existencia de hidrocarburos, los cuales son frecuentemente encontrados en cuencas profundas.

1.3 Unidades empleadas para expresar las Abundancias Isotópicas

Las abundancias de isótopos estables de Hidrógeno, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, etc., En estudios ambientales y geoquímicos se expresan generalmente en $\delta\%$ con respecto a un patrón. (ver figura 1).

El valor de δ puede ser positivo o negativo, dependiendo de si la muestra tiene mayor o menor relación isotópica que el patrón. Una δ positiva indica, mayor concentración que el patrón en el isótopo pesado correspondiente.

$$\delta x = \frac{R_x - R_{PATRON}}{R_{PATRON}} \quad \delta$$

$$\delta x(\text{‰}) = \left(\frac{R_x}{R_{PATRON}} - 1 \right) \times 10^3$$

Así:

R_x , representa las relaciones isotópicas de una muestra ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), y $R_{\text{patrón}}$ es la relación correspondiente en un patrón de referencia.

En el caso del Deuterio:

$$\delta D\text{‰} = \left[\frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_x}{(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 10^3$$

El porcentaje de átomos en exceso (APE) de una muestra y su relación con el valor δ , se expresa según las ecuaciones indicadas en la figura 2.

la composición isotópica de Oxígeno e Hidrógeno de los compuestos terrestres de mayor interés para los estudios geohidrológicos, aparece en la figura 3.

2. PATRONES DE REFERENCIA

2.1 Patrones Internacionales para Isótopos Estables Ligeros.

Los patrones pueden ser materiales actuales de referencia o materiales hipotéticos cuya abundancia isotópica es asignada con respecto a un material de referencia existente.

El patrón SMOW (Standard Mean Ocean Water) fue originalmente un agua hipotética con abundancias de isótopos estables de Hidrógeno y Oxígeno similares a los del promedio del agua oceánica. Las abundancias de dichos isótopos fueron definidas en términos del agua distribuida como patrón NBS 1 por el U.S. National Bureau of Standards (NBS), conocido en la actualidad como National Institute of Standards and Technology (NIST). Así:

$$(^2\text{H}/^1\text{H}) \text{ SMOW} = 1.050 (^2\text{H}/^1\text{H}) \text{ NBS 1}$$

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ SMOW} = 1.008 (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ NBS 1}$$

El Instituto de Tecnología de California ha utilizado otro patrón hipotético, que también denominó SMOW y cuyo $\delta^{18}\text{O} = + 15.5\%$, con respecto al material de referencia empleado por ellos (Arenisca Potsdam).

La Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) distribuyó una muestra de agua que denominó SMOW, la cual tenía una composición isotópica cercana, pero no idéntica al patrón original SMOW definido en relación al patrón NBS 1.

Por lo tanto ha habido tres patrones SMOW independientes, lo que dió lugar a tres valores diferentes de abundancias isotópicas para $^2\text{H}/^1\text{H}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

La IAEA reconoció el dilema y cambió el nombre a su patrón, denominándolo Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

El Patrón Internacional de Carbono, está formado por Carbono de origen marino de la formación Peedee Belemnite de Carolina del Sur, EUA.

Los patrones internacionales principales para los isótopos estables ligeros son:

HIDRÓGENO	VSMOW (VIENNA STANDARD MEAN OCEAN WATER) SLAP (STANDARD LIGHT ANTARTIC PRECIPITATION)
CARBONO	VPDB (VIENNA PEEDEE BELEMNITE)
OXÍGENO	VSMOW, VPDB
AZUFRE	CDT (CANYON DIABLO TROILITE)
NITRÓGENO	N₂ ATMOSFÉRICO

2.2 Últimas Recomendaciones de la Agencia Internacional de Energía Atómica y de la Comisión de Pesos Atómicos y Abundancias Isotópicas.

La Comisión de Pesos Atómicos y Abundancias Isotópicas en su 37ava Asamblea General en Lisboa, Portugal en 1993, hizo las siguientes recomendaciones, sobre como reportar las abundancias isotópicas, no debiendo utilizarse ya los patrones SMOW y PDB, para dicho fin.

HIDRÓGENO: Las relaciones isotópicas de $^2\text{H}/^1\text{H}$ de todas las sustancias serán expresadas en relación al Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) o en una escala tal que:

$$(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{SLAP}} = 0.572(^2\text{H}/^1\text{H})_{\text{VSMOW}}$$

$$\Delta^2\text{H}_{\text{SLAP/VSMOW}} = -428\text{‰}$$

siendo SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation).

CARBONO: Las relaciones isotópicas de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de todas las sustancias serán expresadas en relación al Vienna Peedee Belemnite (VPDB) sobre una escala tal que:

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{NBS19}} = 1.00195(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{NBS19/VPDB}} = +1.95\text{‰}$$

OXÍGENO: Las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de todas las sustancias serán expresadas en relación al VSMOW o al VPDB o en escalas tales que:

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SLAP}} = 0.9445(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NBS19/VPDB}} = -2.2\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP/VSMOW}} = -55.5\text{‰}$$

Los valores δ no son aditivos cuando se pasan de una escala a otra, pero pueden determinarse mediante la relación:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{sb}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + 10^{-3} \delta^{18}\text{O}_{\text{sb}} \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$$

en el caso del Hidrógeno, en el que es frecuente tener valores de varios cientos, el último término de la ecuación puede alcanzar valores de varias decenas.

IAEA recomendó que las abundancias isotópicas de Oxígeno e Hidrógeno de todos los materiales (excepto de carbonatos marinos), sean expresadas haciendo referencia al patrón VSMOW, en lugar de al patrón SMOW.

Sin embargo dichas recomendaciones no han sido ampliamente difundidas, por lo que son desconocidas por numerosos investigadores, especialmente de las áreas ambientales y de estudios climáticos, las cuales están teniendo una expansión acelerada y donde se están utilizando datos de relaciones isotópicas de Hidrógeno, Oxígeno, Carbono y Nitrógeno.

3. APLICACIONES DEL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO

3.1 Fraccionamiento Isotópico y Factor de Enriquecimiento. Discriminación Isotópica.

El factor de fraccionamiento, α , podría definirse en una forma simplificada como:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_s}$$

donde,

R_p es la relación isotópica en el producto

R_s es la relación isotópica en el sustrato

Fraccionamientos isotópicos negativos, indican un empobrecimiento en los isótopos más pesados en el producto, y fraccionamientos isotópicos positivos indican un enriquecimiento en los isótopos más pesados.

En el caso de reacciones unidireccionales, el cambio en la relación isotópica del sustrato, está relacionada con la fracción del sustrato que no reacciona, de acuerdo con la ecuación de "Rayleigh":

$$\frac{R_s}{R_{s_0}} = f^{(\alpha-1)}$$

donde,

R_{s_0} es la relación isotópica del sustrato en el tiempo cero.

f Es la fracción del sustrato que no reacciona.

El factor de enriquecimiento ϵ , se calcularía de acuerdo a la ecuación:

$$\epsilon = (\alpha - 1) \times 10^3$$

En el caso de grandes reservorios de sustrato, el factor de enriquecimiento, se relaciona con las medidas de las relaciones isotópicas (ϵ), según:

$$\epsilon = \left(\frac{\delta p - \delta s}{\delta s + 1000} \right) \times 10^3$$

En el caso de reacciones en equilibrio:

$$\alpha_{eq} = \frac{K_2}{K_1}$$

donde:

k_2 es el fraccionamiento cinético para la reacción en un sentido

k_1 es el fraccionamiento cinético para la reacción en el sentido inverso.

El equilibrio isotópico ocurre independientemente del equilibrio químico y por lo general, se alcanza muy lentamente, sobre todo en el caso de CO_2 y HCO_3^- .

La discriminación isotópica se puede expresar como:

$$D = \frac{\delta p - \delta s}{1 + \delta s/1000} \quad \delta$$

$$\Delta = \delta p - \delta s$$

Siempre y cuando el valor $\delta s/1000$ difiera de la unidad en menos del 5%, lo cual ocurre en la mayoría de las medidas isotópicas.

3.2 Mecanismos que afectan el Fraccionamiento de los Isótopos del Carbono en la Fotosíntesis.

En la naturaleza, las variaciones isotópicas del Carbono son muy grandes, encontrándose valores para $\delta^{13}\text{C}$ desde +20‰ en cierto tipo de carbonatos, hasta -90‰ en algunos metanos, aunque las variaciones típicas para la mayoría de los materiales geológicos y biológicos, son mucho menores.

La mayoría de las plantas tienen valores $\delta^{13}\text{C}$ cercanos a -27‰, siendo los mecanismos de difusión y de absorción química del CO_2 , así como la respiración, los principales responsables del fraccionamiento isotópico, en los diferentes tipos de plantas.

Muchas de las reacciones enzimáticas implicadas en las fotosíntesis y biosíntesis, tienen efectos isotópicos asociados con ellas, dando lugar a un fraccionamiento isotópico entre el sustrato y el producto. El factor de fraccionamiento se puede indicar mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{d X_{h,p} / X_{h,s}}{d X_{l,p} / X_{l,s}}$$

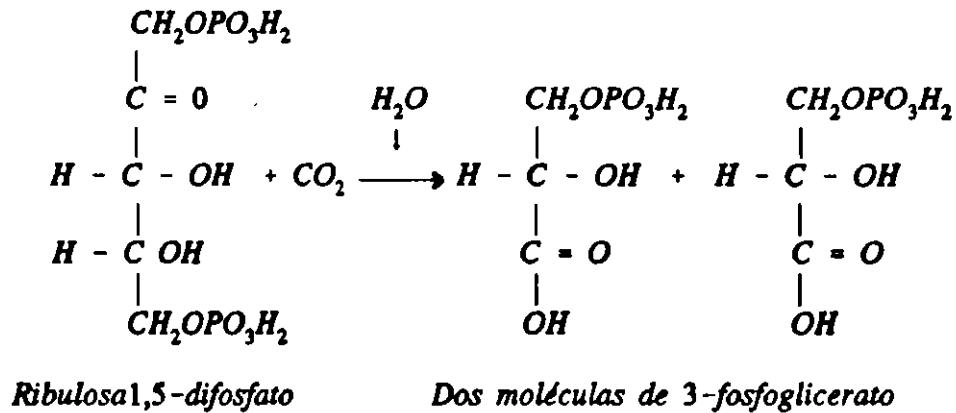
donde,

x_h es el isótopo pesado
 x_l es el isótopo ligero
s es el sustrato
p es el producto

Se ha demostrado que la enzima Ribulosa 1,5- difosfato carboxilasa (Rup carboxilasa) discrimina en contra del $^{13}\text{CO}_2$, siendo responsable del fraccionamiento isotópico en las plantas fotosintéticas.

La determinación del fraccionamiento isotópico, requiere de la separación del producto de la reacción, que es el ácido fosfoglicérico (PGA), del sustrato residual de la reacción, CO_2 , así como de la medida de las relaciones isotópicas en ambos.

La formación de las dos moléculas de 3-fosfoglicerato a partir de la Ribulosa 1,5-difosfato, mediante la reacción con la enzima RuBP carboxilasa sería:



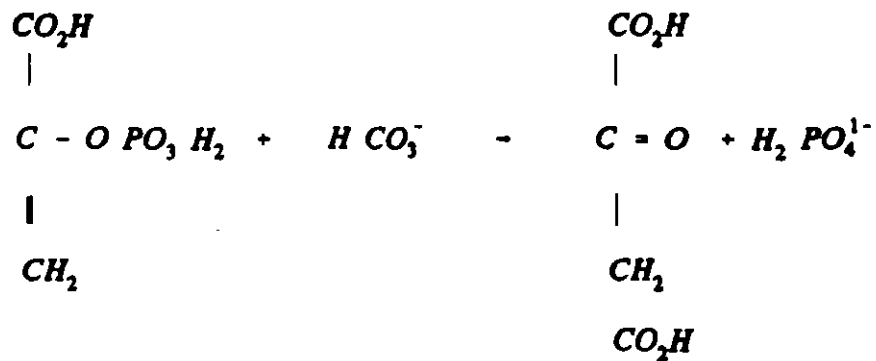
La ecuación del balance de masas isotópico para la fijación del CO_2 , sería:

$$\frac{5}{6} (\delta^{13}\text{C RuBP}) + \frac{1}{6} (\delta^{13}\text{C CO}_2 \text{ fijado}) = \delta^{13}\text{C PGA}$$

El valor de $\delta^{13}\text{C}$ para la enzima proveniente de plantas terrestres, fue de -29‰ , mientras que la proveniente de bacterias presentó valores de -20‰ .

Los primeros estudios sobre los mecanismos del fraccionamiento isotópico del Carbono en plantas terrestres fueron llevados a cabo por geoquímicos, desarrollándose el interés biológico, solo después del descubrimiento del metabolismo de las plantas C_4 . Estas plantas tienen valores de $\delta^{13}\text{C}$ menos negativos que los encontrados para las plantas C_3 . Los tejidos de las plantas C_3 presentan relaciones isotópicas que varían entre -20 y -35‰ , mientras que los de las plantas C_4 tienen valores entre -9 y -14‰ .

Las plantas que utilizan la vía fotosintética C_4 , tienen una enzima alternativa, la Fosfoenolpiruvato carboxilasa (PEP Carboxilasa) para la fijación del CO_2 , según la reacción:



El efecto isotópico asociado con esta enzima es mucho más pequeño que el de la RuBP carboxilasa, lo que hace que las plantas C_4 tengan una composición isotópica más positiva.

Las plantas con metabolismo ácido crasuláceo (CAM), presentan reacciones variables con respecto a un tipo u otro de enzimas (PEP y RuBp), y por ello los valores reportados para $\delta^{13}C$, varían en el rango de -10 a -30‰.

En la mayoría de los casos estudiados, el fraccionamiento isotópico entre el Carbono fotosintético ($\delta^{13}C = -27‰$) y el CO_2 atmosférico o disuelto ($\delta^{13}C = -7‰$), es en promedio del orden de 20‰, un valor 10‰ más positivo que el correspondiente al fraccionamiento enzimático únicamente.

Con el fin de poder explicar esta diferencia, se ha desarrollado el siguiente modelo:

$$\Delta = a + (C_i/C_a) (b-a)$$

donde:

Δ es el fraccionamiento isotópico

a es el efecto isotópico que ocurre durante la difusión del CO_2 hacia el interior de la planta.

- b Es el efecto isotópico combinado, durante la fijación fotosintética, mediante las enzimas RuBP y PEP carboxilasas,
- Ci/Ca es la relación entre el CO₂ interno en la planta y el CO₂ en la atmósfera.

Los factores que afectan la relación Ci/Ca en las plantas C₃ producirán variaciones en el fraccionamiento isotópico, como consecuencia directa de los cambios proporcionales en el grado de control de la tasa de incorporación del CO₂ mediante factores enzimáticos.

Los factores que incrementan la relación Ci/Ca, reducirán la $\delta^{13}\text{C}$ de la planta. Dicha relación podría aumentar, cuando la capacidad de carboxilación es limitante, bajo condiciones deficientes de luz o de nutrientes, o a bajas temperaturas.

Cuando la difusión del CO₂ hacia el interior de la planta es el proceso limitante, el fraccionamiento isotópico de la planta disminuye. El valor típico de $\delta^{13}\text{C}$ de la mayoría de las plantas (-20 a -30‰) muestra que ambos procesos, la difusión y la carboxilación son procesos limitantes.

Por el contrario, el estrés producido por la falta de agua, o la saturación de la densidad de flujo de los fotones, daría como resultado una disminución en la relación Ci/Ca y por lo tanto, la $\delta^{13}\text{C}$ aumentaría. El menor empobrecimiento coincide con la mayor conductancia de las hojas, en la época de lluvias, mientras que el mayor empobrecimiento ocurre en la época seca.

3.3 Utilización del Fraccionamiento Isotópico del Carbono para la Corrección de la Edad en las Aguas Subterráneas.

Una proporción muy importante de la fotosíntesis en el mundo, se lleva a cabo en el océano, por lo que los mecanismos de concentración del Carbono inorgánico disuelto, juegan un papel importante sobre las relaciones isotópicas del Carbono en la materia orgánica.

Los organismos acuáticos, entre ellos las plantas y las bacterias fotosintéticas, transportan activamente a través de sus membranas, CO_2 y HCO_3^- .

Las plantas acuáticas, presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -8 y -30‰, dependiendo esta relación isotópica, del sustrato (bióxido de carbono contra bicarbonato) y de las diferentes rutas fotosintéticas que utilicen.

El Carbono que se extrae de la muestra de agua del acuífero procede, en parte del carbono biogénico disuelto por el agua en forma de CO_2 en el momento de su infiltración y, en parte, de los carbonatos del medio sólido disueltos por el agua.

Los carbonatos del medio rocoso tienen una desviación δ_{13} comprendida entre 0 y -2‰, si son de origen marino antiguo, pudiendo ser algo más negativos si son recientes. Puesto que el valor de δ_{13} en los carbonatos del medio es más positivo que el correspondiente al carbono biogénico, cuando el agua disuelve carbonatos del medio por cualquier proceso, el valor de δ_{13} en el Carbono total del agua aumenta proporcionalmente.

Si se designa como f a la fracción de carbono biogénico existente en la muestra de agua, $1 - f$ será la fracción correspondiente al Carbono procedente del medio rocoso. Si se denomina δ_{13r} a la desviación isotópica del Carbono asociado al medio rocoso y δ_{13b} a la del carbono biogénico, la desviación correspondiente al Carbono de la muestra de agua δ_{13m} será:

$$\delta_{13m} = f\delta_{13b} + (1 - f)\delta_{13r}$$

de donde:

$$f = \frac{\delta_{13,a} - \delta_{13,r}}{\delta_{13,b} - \delta_{13,r}}$$

Este factor se utiliza para la corrección de la edad del agua subterránea, obtenida por el método del ^{14}C .

Los métodos de corrección tratan de evaluar la proporción en que intervienen ambos tipos de carbono en el correspondiente de la muestra.

Uno de estos métodos está basado en la medida de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o, más exactamente, de la desviación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ ($-25 \pm 2\%$), aceptada como la correspondiente al ^{13}C del CO_2 biogénico captado por el agua durante su infiltración.

La edad quedaría determinada por la ecuación siguiente:

$$t = 8627 \ln \left(\frac{100}{Pm} \times f \right)$$

donde ,

Pm es el porcentaje de ^{14}C moderno y

f es la fracción de carbono biogénico de la muestra.

4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

4.1 Instrumentos de Medida de Relaciones Isotópicas Estables para Análisis Automatizados.

Mediante análisis de rutina, es difícil determinar con exactitud las abundancias absolutas de un determinado isótopo estable, para cada tipo de compuesto o muestra.

Afortunadamente para la mayoría de las aplicaciones geoquímicas, es suficiente conocer la abundancia relativa de un determinado isótopo con respecto a un valor patrón.

Dichas concentraciones isotópicas relativas pueden ser determinadas con gran exactitud, utilizando espectrómetros de masas con colector doble o triple.

En un procedimiento típico de análisis, la muestra bajo investigación es ionizada y los iones, después de ser acelerados en un campo eléctrico, penetran en un campo magnético normal describiendo trayectorias circulares, cuyos radios dependen de la masa de los iones.

Los núclidos de masas diferentes emergen del campo magnético e inciden en colectores especiales que permiten su medición separada.

El error experimental de medición es del orden de 0.1‰ para el Oxígeno y de 1‰ para el Hidrógeno.

Con este instrumento de precisión es posible medir otros isótopos que se encuentran adicionados al agua y que permiten obtener conclusiones geohidrológicas significativas de la muestra (^{13}C , ^{34}S , ^{15}N).

Para las aplicaciones en Geohidrología isotópica, se requieren precisiones, del orden de 0.00001 átomo %, lo cual se logra con los espectrómetros de colectores múltiples (ver fig. 3), como por ejemplo el colector triple para las masas 44/45/46 del ^{13}C y ^{18}O , así como la utilización de los

patrones en la misma forma química para cada isótopo, (gas CO₂ para ¹³C y ¹⁸O), o gas N₂ para el ¹⁵N. Además, deberá garantizarse que en el manejo de las muestras y de los patrones, no se produzca fraccionamiento isotópico, lo que requiere de sofisticados métodos, para la preparación de las muestras y la introducción de las mismas al espectrómetro de masas.

Los nuevos diseños de instrumentos automatizados, como el espectrómetro de masas delta S de Finnigan Mat, permiten introducir varias muestras al mismo tiempo, con un sistema de preparación automático, lo que facilita al usuario el manejo y preparación de las muestras, evitando el fraccionamiento isotópico y las posibles fuentes de error (ver fig. 4).

La fuente iónica, de gran estabilidad y sensibilidad, proporciona una linealidad excelente y una producción mínima de iones parásitos H₃⁺.

El puerto de entrada doble, ó múltiple es operado neumáticamente mediante válvulas de alto vacío y conectado al sistema de inyección del espectrómetro de masas. Para llevar a cabo el alto vacío se utilizan bombas turbomoleculares de 50 l/s.

El sistema de vacío está protegido contra los efectos causados por la caída de voltaje.

El sistema dual de inyección del flujo de gas de la muestra y del gas de referencia, está regulado automáticamente por unos balones o fuelles que varían su volumen.

4.2 Analizadores Elementales CHN y Nuevas Interfases de Combustión Asociados a Espectrómetros de Masas.

La variación natural de las abundancias isotópicas para ^{13}C y ^{15}N es pequeña, por lo que cualquier método de estudio de dichas variaciones necesita una precisión en las medidas del orden de 0.1‰, las cuales corresponden a: 10^{-4} at % ó 1 ppm para ^{13}C y a 4×10^{-5} at % ó 0.4 ppm para ^{15}N .

Tales precisiones pueden ser obtenidas con espectrómetros de masas especializados en relaciones isotópicas, denominados IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometers).

Previo al análisis de la muestra, se requiere de la preparación cuantitativa de gas CO_2 ó N_2 puros, proveniente de la materia orgánica. La preparación de la muestra es usualmente la mayor fuente de error. Además, los procedimientos de preparación suelen ser tediosos y solo pueden realizarse por los laboratorios especializados.

Los nuevos equipos automatizados tienen un analizador CHN comercial. Los más comunes son el Heraeus (ver fig. 5a y 5b), el PE 2400 de Perkin-Elmer (ver fig. 6a y 6b) o el denominado Carlo Erba 1106 (ver fig. 7a). En ellos los análisis de Carbono y Nitrógeno, se llevan a cabo mediante la combustión de miligramos de muestra. Los gases producidos (CO_2 , H_2O y N_2) son introducidos rápidamente a la interfase, sin fraccionamiento. A través de trampas frías automatizadas se separan los gases entre sí y del acarreador de Helio.

La interfase para análisis de Carbono y Nitrógeno se denomina CT BOX CN y actúa también como sistema de inyección hacia el espectrómetro de masas. Los gases N_2 y CO_2 son medidos en forma independiente. El sistema está diseñado para que las muestras puedan procesarse automáticamente y sea controlado mediante una computadora (ver figura 7b).

Con la interfase Con Flo, pueden medirse hasta 50 muestras en una sola operación, usando el analizador elemental Carlo Erba. Las relaciones isotópicas de Carbono y Nitrógeno de materia orgánica pueden medirse en un tiempo aproximado de 5 minutos.

El sistema de adquisición de datos se hace mediante el software Isodat™.

El tamaño de muestra utilizado suele variar entre 0.5 y 100 mg, dependiendo del contenido total de Nitrógeno y Carbono. La muestra, una vez secada y molida, se coloca en una pequeña cápsula y se sella, para ser introducida posteriormente al analizador elemental.

Si se tienen que medir muestras más pequeñas (del orden de microlitos), éstas podrán ser congeladas desde el sistema de entrada múltiple y después introducidas a la fuente iónica, mediante los capilares y las válvulas adecuadas. El Nitrógeno y el Carbono producidos en una misma combustión, podrán ser analizados secuencialmente.

El N₂ será atrapado con la ayuda de zeólita a - 196°C y después se calentará la trampa a 90°C para la liberación cuantitativa de N₂. Una vez transferida la muestra a un volumen de 500 µl, se añadirá una pequeña cantidad de sílica gel. Con el fin de que se lleve a cabo la equilibración entre la sílica gel y el volumen de gas, de una manera más rápida, se alternan ciclos de enfriamiento y calentamiento en la trampa, a diferentes tiempos y temperaturas, debiendo tener cuidado de que no se contamine la trampa, con CO₂.

El CO₂, será atrapado por el acarreador Helio en la primera trampa, a la temperatura del Nitrógeno líquido, junto con el agua.

Después de bombear Helio y calentando la trampa hasta - 80°C, el CO₂ será destilado hacia la segunda trampa, donde será medido después del calentamiento. Este procedimiento asegura que ninguna traza de CO₂, entre a la trampa de Nitrógeno.

4.3 Medida de Alta Precisión de Relaciones Isotópicas de Compuestos Orgánicos.

En los últimos años, se ha desarrollado una nueva técnica denominada GC - C - MS (Gas Chromatography-Combustion-Mass Spectrometry), la cual permite que el efluente de una columna capilar de cromatografía de gases, sea introducido a la fuente iónica del sistema de inyección de un espectrómetro de relaciones isotópicas (IRMS), a través de una interfase especial de combustión, (ver fig.8 y 9).

Los compuestos eluyentes del GC son oxidados en un horno de microcombustión que tiene un capilar de cerámica relleno con óxido de Cobre y Platino. El CuO , es la fuente de Oxígeno y el Platino es el catalizador para la combustión.

El agua es removida continuamente por medios no-criogénicos, es decir, mediante un corto capilar enfriado a -40°C , o mediante un capilar hecho con un material permeable al agua, como el Nafión (membrana perfluorinada de Hidrógeno en forma iónica, reforzada con teflón). Si se va a medir muestras que contengan Nitrógeno, se necesita un segundo capilar en el horno, con Cobre reducido, para evitar perturbaciones en las medidas de CO_2 .

También será necesaria una pequeña trampa fría para remover el CO_2 y que no interfiera en la medida de las masas 28/29 del Nitrógeno. El gas Helio es introducido hacia el MS con un flujo de 0.2 ml ó $< 10\mu\text{mol}$ de Helio por minuto.

El ^{13}C precede al ^{12}C en un tiempo de 10 a 100 milisegundos. Cada pico debe ser integrado a través de su anchura total para obtener la verdadera relación isotópica.

En la evaluación de los datos es de suma importancia, la detección de los picos y la exactitud en la medida del fondo ó background. La medida estandarizada, se da con respecto a un patrón internacional, cuya composición isotópica debe ser determinada mediante Espectrometría de Masas (IRMS).

En los sistemas orgánicos, es común, que el compuesto que se va a medir, sea parte de una mezcla de muchos compuestos; por ello se utiliza el espectrómetro de masas, acoplado con cromatografía de gases, para lograr una preseparación del compuesto individual, que nos interesa medir.

El contenido de la mezcla, debe sin embargo, ser conocido a priori, ya que de otra manera, el espectrómetro de masas no podría ser ajustado a las masas individuales apropiadas. Es decir, la relación isotópica de una mezcla desconocida, no puede ser medida.

5. APLICACIONES DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO EN LA ESTIMACIÓN CUANTITATIVA DEL CAMBIO CLIMÁTICO GLOBAL.

5.1 El CO₂ y el Efecto Invernadero

El aumento de la concentración de CO₂ tiene en los posibles cambios climáticos que puede generar, uno de los problemas ambientales de carácter global que más preocupan a la sociedad. De hecho, quizá el calor que genera nuestra sociedad sea una de nuestras mayores contaminaciones.

Una prueba que relaciona los gases invernadero con los espectaculares cambios climáticos nos la ofrecen las burbujas de aire aprisionadas en los hielos antárticos derivados de antiguas nevadas que se han ido acumulando. Esas burbujas muestran que los niveles de metano y dióxido de carbono variaban con la temperatura local, determinada a partir de la relación entre isótopos de Hidrógeno de las moléculas de agua de hielo.

Durante el período interglacial en que nos encontramos y los anteriores, la temperatura local ha alcanzado en promedio unos 10°C por encima de la temperatura propia del momento álgido de las edades de hielo. En estos períodos interglaciales, el aire contenía, un 25% más de CO₂ y un 100% más de metano que durante los períodos glaciales. No está claro que los gases invernadero fuesen la causa de las diferentes temperaturas (quizá lo fueron cambios orbitales o cambios en las masas de hielo), pero por lo menos se produjeron simultáneamente.

En este último siglo el CO₂ también ha aumentando un 25% y el metano se ha duplicado, ¿que ha ocurrido?, ¿ha cambiado ya la temperatura, ¿podemos ya apreciar estos cambios de temperatura previstos?.

La temperatura ha aumentado unos 0.6-0.7°C. Se ha dicho a veces que en realidad se trataría de un artefacto debido al efecto de las islas de calor urbano puesto que muchas estaciones meteorológicas se hallan cerca o dentro de las ciudades. Sin embargo, las evaluaciones realizadas al respecto atribuyen a este efecto como máximo sólo un aumento global de 0.1°C.

Se prevé que la concentración de dióxido de carbono podría alcanzar las 600 ppm en volumen a mediados del próximo siglo. ¿como repercutirá en el clima?. Para responder a esta pregunta se usan modelos climáticos en grandes computadoras. Durante estos últimos años se han usado varios, con la intención de estimar los cambios de temperatura y precipitación que puede generar el aumento de CO₂.

Los puntos críticos de estos modelos son el tratamiento de las nubes y de los océanos, factores que dificultan enormemente la predicción regional y local.

Además, y como consecuencia del cambio térmico, se pronostica un cambio en el régimen de precipitaciones. En principio, un mundo más cálido irá acompañado de un incremento de la pluviosidad, resultado del aumento de la evaporación. Pero, según estos modelos, la distribución no será uniforme.

Si estos pronósticos se confirmar podremos ver, en el transcurso de los próximos 40 años, el cambio más drástico en el clima terrestre desde que finalizó la última era glaciación, hace aproximadamente unos 10000 años.

5.2 Impacto del Posible Cambio Climático

Un incremento de un solo grado de temperatura media anual ya generaría sequías, alteraría el crecimiento vegetal, aumentaría la frecuencia de eventos extremos, aumentaría el número de organismos patógenos como los mosquitos transmisores de la malaria, etc.

Uno de los primeros efectos del aumento de temperatura tendrá lugar sobre la reproducción y los primeros estadios de la vida de vegetales y animales. Algunas especies - como determinadas tortugas - producen descendientes de uno u otro sexo dependiendo de la temperatura. El cambio puede provocar que solo se produzca uno de los sexos y por tanto, llevar a la extinción de la especie. También puede cambiar la diversidad genética intraespecífica.

Los cambios se notarán tanto en las zonas polares como en las tropicales. Así, al aumentar la temperatura, el coral de las zonas tropicales se decolora porque libera sus algas simbiotas. También peligra por el aumento del nivel del agua marina, ya que se desarrolla cerca de la superficie. Con los arrecifes de coral desaparecerían un tercio de las especies de peces tropicales que allí viven y así sucesivamente. Los ecólogos enumeran una larga lista de cambios probables en el mundo de los ecosistemas naturales.

Para el año 2000 las temperaturas serán al menos 1°C más altas que antes de que empezase el aumento de los gases invernadero.

Durante la próxima década, debido a los cambios en la circulación atmosférica, en las latitudes templadas es de esperar que se produzcan severos inviernos a pesar del aumento de la temperatura media anual.

Aumentarán además, el número e intensidad de los ciclones al calentarse el mar. El nivel del mar aumentará por lo menos 25 cm en los próximos 25 años.

Los factores que pueden enmascarar el efecto del CO₂: variaciones solares; relaciones orbitales, aerosoles volcánicos, cambios en otros gases como el metano o el ozono y hasta hipotéticos inviernos producidos por conflagraciones nucleares, y el no del todo bien conocido papel que los organismos vivos pueden jugar, imponen prudencia a la hora de valorar los modelos predictivos del clima futuro.

De hecho, si ya es difícil averiguar cual ha sido el clima pasado, más lo es establecer como será el clima futuro. Lo que si se ha podido comprobar con el uso de isótopos y fósiles, es que los aumentos de dióxido de carbono atmosférico han precedido los calentamientos climáticos y viceversa.

Aunque siguen existiendo teorías que tienden a poner en duda un aumento peligroso de la temperatura , las previsiones de un calentamiento global parece que quedaron bien establecidas desde el punto de vista científico como mínimo desde la conferencia de Toronto de mayo de 1988. La cuestión no es pues si el efecto invernadero es real o no, (no hay ninguna duda sobre el proceso físico de absorción de la radiación infrarroja); sino si es posible estimar cuantitativamente las consecuencias climáticas y biológicas, si es posible saber cuando se producirán los cambios significativos económica y socialmente, y en qué momento estos se harán irreversibles a escala humana (tal como sucederá si se fundiesen las masas de hielo).

En definitiva, las comunidades vivas del futuro inmediato pueden llegar a ser muy diferentes de las actuales. Para estudiar los cambios, los científicos piden la colaboración de nuevos Organismos científicos que favorezcan la investigación a largo plazo.

5.3 Efectos Directos de la Concentración Atmosférica del CO₂ sobre la Biota

Durante al menos 10 millones de años, las plantas se han desarrollado y evolucionado a una concentración atmosférica de CO₂ en el rango entre 250 y 290 ppm (mol mol⁻¹).

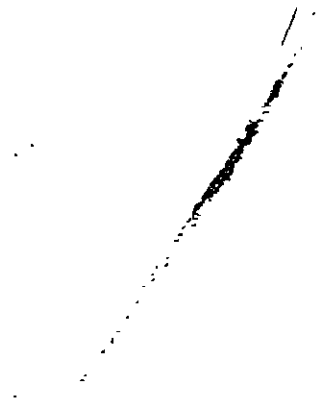
Así pues, es razonable esperar que el aumento actual hasta 350 ppm, ya se haya traducido en cambios apreciables en las características de la vegetación. Se espera que la discriminación isotópica del Carbono en las plantas disminuya, como consecuencia de la progresiva disminución en el ¹³C con respecto al CO₂ total en la atmósfera, causada por los combustibles fósiles y la deforestación.

En efecto, ya se ha podido comprobar estudiando material de herbario recolectado a lo largo de los últimos doscientos años, como ha disminuido la densidad estomática (de 120-140% al 100% actual) y el contenido foliar de Nitrógeno (de 144% a los 100% actuales), y como ha descendido la discriminación del ¹³C (aprox. en un 1.2‰) y por tanto, o ha aumentado la asimilación, o ha disminuido la conductancia estomática, o se han producido ambos fenómenos a la vez. También se ha comprobado un incremento del grosor de los anillos de crecimiento anual de los pinos en los dos últimos siglos.

La menor densidad estomática actual se entiende al hacerse barata la adquisición del gas, en términos de pérdida de agua. La tasa fotosintética de las plantas de hace dos siglos debía ser menor que la actual, como parece indicar el cambio en la discriminación isotópica de ¹³C, y por tanto, también debía serlo la eficiencia en el uso del agua. Esta última aumenta, al aumentar el CO₂ atmosférico.

Asimismo, se ha encontrado un incremento en el peso específico de las hojas, lo que indica un aumento del carbohidrato disponible para el crecimiento.

Al disponerse de más sustrato, más CO₂, es de esperar que haya aumentado la tasa fotosintética y el crecimiento vegetal, lo que supone una demanda incrementada de nutrientes como Nitrógeno o Fósforo.



A nivel biosférico, estos efectos del incremento del CO₂ atmosférico pueden ser importantes. El incremento del peso específico foliar, el aumento de la proporción C/N y el posible incremento de almidón y compuestos estructurales y fenólicos de las hojas, podría tener efectos substanciales en la eficiencia nutritiva de los animales herbívoros y en la actividad de los descomponedores, y por tanto efectos profundos en el ciclo de la materia y en el posterior crecimiento vegetal. La respuesta de un insecto herbívoro a una disminución en la cantidad de proteína de cada bocado de hoja, es comer más hoja, lo que podría resultar en un severo daño a los cultivos.

La diferente respuesta de plantas C₃ y C₄ puede dar lugar a que en las nuevas condiciones, se produzcan sustituciones de unas especies por otras.

No todas las plantas responden de la misma forma a la elevación en la concentración de CO₂. Las plantas C₄ responden solo un 25% de lo que lo hacen las más abundantes y comunes plantas C₃. Incluso dentro de las C₃ hay diferencias. Aunque la Agricultura se han estudiado bastante las respuestas de los cultivos al aumento de este gas, no ha ocurrido tal cosa con los bosques y con las demás comunidades naturales. A corto plazo y con árboles jóvenes, si se ha observado un aumento similar al de los cultivos.

La dinámica de los nutrientes también parece cambiar. Tal como se había visto en el laboratorio, disminuye el contenido de Nitrógeno foliar, aunque al haber mayor biomasa vegetal, el Nitrógeno total es similar. Puede, pues, que el límite del crecimiento en respuesta al aumento de CO₂ venga dado por el Nitrógeno que las plantas puedan obtener.

Aunque las previsiones climáticas fuesen fidedignas, y se conociesen bien los escenarios climáticos de los años venideros, no se podrían hacer predicciones biológicas precisas acerca del pobre conocimiento de la respuesta de los ecosistemas al futuro incremento del CO₂. La mayoría de los datos parecen indicar un aumento de la productividad primaria. Ya se empieza a disponer de poderosas técnicas de predicción, como la simulación o la reconstrucción histórica, pero necesitan ser complementadas con nuevos experimentos para conocer como va a evolucionar la vida ante este cambio atmosférico.

La respuesta a largo plazo es muy importante y la única evidencia que tenemos es relativa al cambio actual respecto a tiempos pasados de menor concentración, pero no a las de mayores concentraciones previstas para los tiempos futuros.

Hay también la complicación de las interacciones de los ecosistemas con el mundo físico, y el hecho de que sus procesos dependen de la historia y de la escala y además presentan gran variabilidad temporal, desde la respuesta del plancton a la de los bosques. Por ello, deben estudiarse los diferentes ecosistemas: la tundra, los bosques boreales, templados y tropicales, los ecosistemas semiáridos, los ríos que integran los procesos biogeoquímicos de las cuencas y los océanos que son los reservorios más importantes de Carbono.

6. APLICACIONES DE LA ISOTOPIA ESTABLE EN LA ECOLOGIA

6.1 Utilidad de los Isótopos Estables en las Investigaciones Ecológicas.

El interés ecológico en los isótopos estables, y la utilización de las nuevas técnicas analíticas, están permitiendo el desarrollo de la investigación en ese campo de la ciencia, así como el descubrimiento de muchos procesos ecológicos, paleoecológicos y paleoclimáticos.

El uso de los isótopos estables en las investigaciones ecológicas, nos proporciona las siguientes ventajas:

1. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ pueden utilizarse como un marcador, el cual es transmitido a otros niveles tróficos y a otros ecosistemas, lo que nos permite hacer estimas cuantitativas de los componentes de las dietas y de la transferencia de energía.
2. Las relaciones isotópicas, integran por lo general, procesos fisiológicos a través de largos períodos de tiempo, lo que permite hacer estimas cuantitativas integradas en el tiempo, de derivación de energía, fijación del Nitrógeno y eficiencia del uso del agua.
3. La retención del marcador en los componentes orgánicos resistentes a los procesos diagenéticos, permite hacer estudios paleoecológicos y contemporáneos.
4. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$, son una poderosa herramienta para estudios cuantitativos sobre procesos paleoecológicos, comunidades y regímenes climáticos, debido al conocimiento actual, de los efectos ambientales sobre los procesos metabólicos en los ecosistemas.

6.2 Variaciones Isotópicas entre Productores Primarios. Vías Fotosintéticas C₃, C₄ y CAM.

Las plantas terrestres (productores primarios) poseen valores de $\delta^{13}\text{C}$ más negativos (empobrecidos en ^{13}C), que los del CO_2 atmosférico, debido a la reducción del carbono orgánico.

Las vías fotosintéticas de reducción del Carbono son distintas en las plantas C₃ y C₄. Para los productores primarios, la fotosíntesis es el factor principal que controla el empobrecimiento del ^{13}C , dando como resultado los siguientes valores promedio para el $\delta^{13}\text{C}$:

$$\text{plantas C}_3 = -27\text{‰ } \delta^{13}\text{C}$$

$$\text{plantas C}_4 = -12\text{‰ } \delta^{13}\text{C}$$

Se ha observado que la variabilidad ambiental asociada a la distribución de las plantas C₃ es mayor que la de las plantas C₄.

Esta sensibilidad a las variaciones ambientales, puede dificultar el uso de los valores $\delta^{13}\text{C}$, como trazadores en estudios ecológicos o palaeológicos, por lo que la importancia cuantitativa de dichos efectos debe ser establecida de antemano.

En la mayor parte del mundo, las praderas de las zonas templadas contienen proporciones variables de pastos, C₃ y C₄, las cuales son función de la temperatura, con distribuciones locales diferentes según la topografía y la disponibilidad de nutrientes y agua.

Las comunidades boscosas de ambientes húmedos y cerrados, suelen tener principalmente plantas C₃. En las sabanas o praderas abiertas tropicales, la flora suele estar dominada por pastos y juncos C₄, combinadas con herbáceas C₃.

A altitudes por arriba de los 3000 m.s.n.m., las especies de plantas dominantes son las C₃. Los desiertos son caracterizados por colecciones heterogéneas de especies anuales C₃ y C₄, o por especies con Metabolismo Acido Crasuláceo (CAM).

En el este de África, por ejemplo los juncos (plantas C_4), están 1‰ más enriquecidos ($\delta^{13}C = -11.4‰$) que los pastos C_4 ($\delta^{13}C = -12.3‰$), mientras que las plantas C_4 herbáceas están empobrecidas ($\delta^{13}C = -13.8‰$) con respecto a los pastos C_4 , en un 1‰ aproximadamente. En esa misma región los valores $\delta^{13}C$ para diferentes tipos de plantas C_3 , varían entre -26‰ y -31‰. En la figura 11, puede observarse el rango de las variaciones isotópicas del Carbono en las plantas C_3 , C_4 y CAM.

Los valores de $\delta^{13}C$, proporcionan una útil herramienta para examinar los cambios en la vegetación, a través de períodos de tiempo largos y cortos y de la contribución de plantas C_3 y C_4 , a la materia orgánica del suelo, en diferentes épocas. Si en una región determinada se observa, que la $\delta^{13}C$ de la materia orgánica del suelo, era significativamente superior hace 10,000 años, debería pensarse que hubo un cambio en la vegetación, de bosque a praderas subtropicales, lo cual pudo deberse a un aumento en las temperaturas, o un aumento en la aridez.

También, los valores $\delta^{13}C$, permiten estimar la introducción y utilización de plantas C_4 , como el maíz, por los indios americanos, en áreas dominadas por vegetación nativa C_3 ; o como el arroz (C_3), en las áreas tropicales bajas, las cuales solían estar dominadas por los pastos C_4 ; o la introducción de la soya (leguminosas C_3), y el trigo duro (C_3) en los trópicos. Esto, nos permite conocer la utilización de diferentes tipos de granos alimenticios, por determinadas civilizaciones.

Se necesita un mayor conocimiento del control de la distribución de las plantas C_3 y C_4 , tanto latitudinal como longitudinalmente, y la descripción de dichas distribuciones entre diferentes áreas geográficas y distintos tipos de flora, con el fin de aclarar las relaciones entre la composición de los isótopos estables del carbono de la materia orgánica, en los productores primarios y la composición florística, especialmente en los sistemas con variaciones estacionales. Dichos datos son necesarios para la validación de los modelos de reconstrucción paleoclimáticas, basados en la composición de plantas C_3 y C_4 .

6.3 Fraccionamiento Isotópico en Animales y Uso de la Isotopía Estable Múltiple en el Estudio de Tramas Tróficas y Flujo de Energía.

Las medidas de isótopos estables del Carbono, Nitrógeno y Azufre son utilizadas como trazadores de la materia orgánica, de importancia para los consumidores.

El uso combinado de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{34}\text{S}$, proporciona por lo general una buena diferenciación entre los productores primarios.

Los organismos terrestre que dependen de las plantas C_3 , tienen valores $\delta^{13}\text{C}$ distintos a los de los animales que obtienen su Carbono, de las plantas C_4 .

Las diferencias en el consumo de plantas C_3 y C_4 , son reflejadas en las relaciones isotópicas del Carbono, y los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ permiten distinguir entre fuentes alimenticias terrestres o marinas.

Los animales cuya dieta es predominantemente marina, presentan valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ enriquecidas en un 5% y un 7% respectivamente, con respecto a los consumidores de plantas C_3 , de origen terrestre.

Los valores promedio $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ de organismos marinos son -13.7‰ y $+18.8\text{‰}$ respectivamente. En organismos terrestres dichos valores están comprendidos ente -18.8‰ y 5.9‰ . Las variaciones climáticas, la fisiología y los microhabitats pueden causar, que algunos herbívoros de regiones áridas, tengan valores mucho mayores de $\delta^{15}\text{N}$, los cuales serían similares a los de los consumidores marinos (ver figuras 12 y 13).

Se ha comprobado que existe una relación lineal, con una pendiente positiva entre los valores $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de los componentes de la dieta.

El $\delta^{15}\text{N}$, a diferencia de los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los tejidos musculares, colágeno de los huesos, u organismos completos, muestran un enriquecimiento relativo, con respecto a la fuente alimenticia de aproximadamente, entre 3 y 3.5‰. Esta variación ocurre entre cada nivel trófico, a lo largo de la cadena alimenticia, lo que permite el establecimiento de las bases para la estructura trófica.

Los valores $\delta^{15}\text{N}$ de una célula, dependerá del grado de fraccionamiento durante la incorporación enzimática del Nitrógeno, hacia el interior de la célula; sin embargo, las diferencias entre aminoácidos individuales es consecuencia del fraccionamiento dentro de las rutas metabólicas, durante la síntesis de cada aminoácido. Aminoácidos, como la serina, el cual se obtiene después de una serie de reacciones de transaminación, estarán muy empobrecidas en el valor $\delta^{15}\text{N}$.

El fraccionamiento de los aminoácidos durante el metabolismo es mayor para $\delta^{15}\text{N}$ que para $\delta^{13}\text{C}$. En cualquier aminoácido, la relación de abundancia entre el Carbono y el Nitrógeno es 3:1, por lo que se requerirían un número mayor de fraccionamientos metabólicos del Carbono con respecto al Nitrógeno, para que se observara un cambio en los valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Los valores relativos $\delta^{13}\text{C}$ o $\delta^{15}\text{N}$ entre los aminoácidos de organismos autótrofos y heterótrofos son similares.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ de moléculas individuales como los aminoácidos de un consumidor, refleja la composición de su dieta. Las diferencias de los valores $\delta^{13}\text{C}$ entre las plantas C_3 y C_4 , parecen ser transmitidas a ciertos aminoácidos de los consumidores. Así, los aminoácidos serina, treonina, glicina y valina del colágeno de un consumidor y de su dieta, tienen valores $\delta^{13}\text{C}$ similares.

Mientras mayor sea el fraccionamiento que acompaña a la fijación del CO_2 por los organismos autótrofos, menor será el fraccionamiento involucrado en la asimilación del Carbono y en la respiración, de los demás organismos heterótrofos, a lo largo de la cadena alimenticia. Por lo tanto, la $\delta^{13}\text{C}$ del productor primario es un marcador que pasará a los consumidores subsecuentes.

La magnitud del enriquecimiento isotópico observado en otro tipo de aminoácidos del organismo con respecto a la fuente alimenticia, estará asociado al fraccionamiento que ocurra, durante el metabolismo. Los aminoácidos del colágeno de los huesos, por ejemplo, están enriquecidos en $\delta^{15}\text{N}$, con respecto al $\delta^{15}\text{N}$ de los aminoácidos de la dieta.

Los lípidos están empobrecidos en ^{13}C , con respecto al conjunto celular, debido al fraccionamiento que ocurre durante la síntesis de ácidos grasos, ya que los de grupos carboxílicos ligeros, son incorporados con mayor rapidez a las largas cadenas de lípidos.

Los isótopos estables pueden utilizarse para estimar las dependencias nutricionales de un animal, con respecto a su fuente alimenticia. Esta nueva técnica, presenta ventajas con respecto a las que analizan el contenido estomacal, mediante las cuales, solo puede identificarse el material que ha sido ingerido. Por el contrario, los valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{34}\text{S}$, en los tejidos, reflejan la dieta asimilada.

Las estimas, cuantitativas de la importancia relativa de las fuentes alimenticias, se hace mediante la ecuación:

$$\delta \text{ dieta} = \Sigma f_j \delta_j$$

donde,

δ delta es el valor de δ consumidor menos el valor estimado del fraccionamiento correspondiente al nivel trófico.

F_j es la contribución a la dieta, del alimento de interés, tal que $\Sigma f_j = 1$.

δ_j es la composición isotópica del alimento de interés.

Este tipo de ecuaciones, se usa para estimar la contribución relativa de C, N ó S, de varios productores primarios al consumidor, lo cual nos da una indicación de la transferencia de energía a través de las cadenas alimenticias, y del flujo de nutrientes y transferencia de energía en los ecosistemas.

La mayoría de los tejidos de los grandes herbívoros y mamíferos están enriquecidos en ^{13}C con respecto a su dieta, mientras que las heces están empobrecidas aproximadamente en 1‰. El análisis de las heces, detecta únicamente, la composición isotópica de lo que no ha sido asimilado.

La variación en la abundancia natural de ^{13}C en los diferentes tipos de dietas nos permite hacer análisis cuantitativos de la fisiología digestiva y de la asimilación de nutrientes, en diferentes consumidores.

Algunos autores han demostrado la relación entre $\delta^{13}\text{C}$ de la dieta y $\delta^{13}\text{C}$ de la leche y de las heces, en el ganado alimentado con proporciones conocidas de plantas C_3 ($\delta^{13}\text{C} = -27.9\text{‰}$) y granos de maíz C_4 ($\delta^{13}\text{C} = -10.5\text{‰}$). Mediante la ecuación:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{heces}} = \frac{(-27.9 x) - 10.5(100-x)}{100}$$

donde,

x es el porcentaje de plantas C_3 no digerida.

Los resultados demostraron que la digestibilidad fue independiente de la composición de la dieta, siempre y cuando el ganado comiera lo necesario para mantenerse. Sin embargo, a tasas altas de incorporación, el exceso en la proporción de maíz en grano (mayor del 50%), causó una disminución de la digestibilidad de las plantas C_3 .

También se ha demostrado la importancia de los pastos marinos como fuente de alimentación de especies de camarón y otros peces comerciales, razón por la cual deben protegerse los ecosistemas costeros.

Con la reciente técnica de cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas, se puede obtener información sobre la composición isotópica de moléculas específicas. Estos datos nos ayudan a interpretar las relaciones alimenticias y las rutas biosintéticas en los organismos.

La reconstrucción de las dietas actuales o pasadas, a partir de los valores isotópicos medidos en tejidos de herbívoros u omnívoros, se basa en la transferencia directa de los elementos químicos contenidos en la dieta y en el conocimiento del enriquecimiento o empobrecimiento isotópico asociado a este proceso.

Los efectos isotópicos involucrados en el metabolismo, son muy pequeños, considerándose que $\delta^{13}\text{C}$ aumenta 1‰ en cada nivel trófico. De ahí, el modelo postulado por muchos autores "Tú eres lo que comes $\pm 1‰$ ".

Con base en este tipo de mediciones, se ha estimado la composición isotópica estable promedio, para un ser humano de 50 kg de peso (ver figura 14).

En la actualidad, numerosos estudios arqueológicos, utilizan la información de los análisis de isótopos estables del colágeno extraído de huesos fósiles, para reconstruir la dieta de poblaciones humanas prehistóricas.

El colágeno extraído de fósiles cuya relación C/N está comprendida entre 2.9 y 3.5, (lo cual indica que ha sido bien preservado), presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$, comparables a los del colágeno de huesos modernos. El colágeno moderno está caracterizado por un alto contenido de glicina y prolina (35% y 12% respectivamente).

Toda esta información es esencial para distinguir entre los procesos diagenéticos o metabólicos que controlan los valores $\delta^{13}\text{C}$ ó $\delta^{15}\text{N}$ de los aminoácidos aislados de los fósiles.

7. OTRAS APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS ISOTÓPICAS ESTABLES

Entre las múltiples aplicaciones de las técnicas isotópicas, además de de las ya mencionadas, se encuentran la investigación en la Agricultura, Ecología, Arqueología y en la actualidad en la Biotecnología, Química clínica y adulteración de alimentos.

En la figura 15, aparecen los múltiples campos de aplicación y los modernos instrumentos de medida (espectrómetros de masas de relaciones isotópicas estables, de diferentes tipos, asociados a cromatógrafos de gases ó a interfases de combustión y analizadores elementales).

7.1 Utilización de las Relaciones Isotópicas Estables del Nitrógeno, en la Estimación del Impacto de las Actividades Agrícolas en la Calidad del Agua Subterránea.

Las variaciones naturales de ^{15}N pueden proporcionar información útil sobre la fuente de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas.

El contenido de ^{15}N de los nitratos en las aguas superficiales es el resultados de una mezcla entre los nitratos provenientes del suelo y los provenientes de los fertilizantes, los cuales difieren en su composición isotópica.

En el ambiente acuoso el nitrógeno se encuentra normalmente como NO_3^- , NO_2^- , NH_4 y aminoácidos, el amonio (NH_4) proveniente de la descomposición de los animales, escapa como vapor, lo que removería el isótopo más ligero del nitrógeno (^{14}N), dejando un residuo rico en el isótopo mas pesado (^{15}N). Muchos fertilizantes con una base amoniacal, estarán enriquecidos en ^{14}N . Los nitratos naturales del suelo, suelen estar entre los dos extremos, en cuanto a la concentración de uno u otro tipo de isótopos.

La contaminación del agua subterránea por Nitrógeno (NO_3 y NH_4), es un problema ambiental de gran importancia, por lo que es necesario poder determinar el origen del nitrógeno disuelto en el agua.

Los isótopos del nitrógeno se utilizan para determinar el origen de cantidades altas de nitratos en el agua subterránea. Así, la presencia de más de 5 mg/l de nitrato es comúnmente una indicación indirecta de contaminación por fertilizantes químicos y desechos. Valores bajos de $\delta^{15}\text{N}$ indican una mayor contribución de fertilizantes nitrogenados.

Según algunos autores, los valores promedio para $\delta^{15}\text{N}$ en los diferentes tipos de fertilizantes son:

En los fertilizantes a base de amonio $\delta^{15}\text{N} \approx -2 \pm 1\text{‰}$.

En los fertilizantes a base de nitratos $\delta^{15}\text{N} \approx -0.7 \pm 2\text{‰}$.

La urea, que es el producto de excrección de los animales superiores, está altamente enriquecida en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N} \approx 15\text{‰}$).

La urea es el principal componente de los fertilizantes naturales, siendo, la fuente principal de nitratos del suelo. Sin embargo en los fertilizantes de tipo mineral, los valores $\delta^{15}\text{N}$ serán menos positivos (cercaos al 0‰).

Valores elevados de $\delta^{15}\text{N}$ (+10 a +20‰) se relacionan con Nitrógeno de origen animal y humano. Valores de $\delta^{15}\text{N}$ de (0 a 5‰) se relacionan con actividades agrícolas y fertilizantes artificiales.

Acuíferos con contenidos de amonio de origen natural de 3 a 5 mg/l, y sin nitratos, suelen presentar valores de $\delta^{15}\text{N}$ comprendidos entre (+6 y +8‰).

Las estimaciones cuantitativas sobre la contribución de los fertilizantes a los nitratos de las aguas subterráneas, basadas en las variaciones naturales de ^{15}N , no son sencillas de interpretar debido a la complejidad del ciclo del nitrógeno.

Con el fin de determinar las fuentes de nitratos en las áreas de recarga, recientemente se aplicaron en los bosques alemanes, técnicas combinadas de determinaciones de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{15}\text{N}$. Los valores obtenidos indican $\delta^{18}\text{O}$ comprendidos entre +55 y +75‰, para los nitratos contenidos en el agua de lluvia, lo cual demuestra un marcado enriquecimiento con respecto al $\delta^{18}\text{O}$ atmosférico (+23‰).

Para poder determinar cuantitativamente el efecto de la nitrificación en las áreas de recarga, proveniente del amonio del suelo, será necesario llevar a cabo experimentos en campo, con amonio marcado con ^{15}N .

7.2 Aplicación de las Técnicas con Fertilizantes Isotópicamente marcados en la Agricultura.

En la agricultura los fertilizantes isotópicamente marcados, proporcionan una herramienta valiosa para la evaluación de factores tales como el tiempo en el que es conveniente llevar a cabo la fertilización, así como los efectos de la irrigación y la utilización de fertilizantes en los diferentes tipos de suelo y condiciones climáticas.

Las leguminosas tienen la propiedad natural de absorber el nitrógeno no solo del suelo (y de los fertilizantes aplicados a este), sino también del aire. De hecho, esta "fijación" del nitrógeno atmosférico (N^2) es realizada por una bacteria llamada rizobio que se encuentra en el suelo. Todas las plantas leguminosas parecen reconocer los rizobios como agentes extraños, y forman nódulos en raíces en torno a las bacterias. La cantidad de nódulos es proporcional a la densidad de los rizobios en el suelo.

Utilizando una singular técnica basada en el ^{15}N , desarrollada por la división mixta FAO/OIEA, se ha demostrado que la aplicación de un biofertilizante de turba y las mejores cepas de los rizobios locales a la lenteja, el cacahuate y el garbanzo, puede añadir al suelo de 70 a 100 kilogramos por hectárea de nitrógeno atmosférico por medio de la fijación biológica, equivalente a lo que proporcionarían de 150 a 200 kg/ha de urea, que cuesta de 20 a 25 dólares por hectárea. El biofertilizante cuesta de 3 a 4 dólares y no tiene ninguno de los efectos nocivos para el medio ambiente, que tienen los fertilizantes de nitrógeno comerciales.

7.3 Aplicaciones en Geoquímica.

Los estudios de los ciclos geoquímicos de la materia orgánica en los ambientes prehistóricos y modernos, mediante análisis isotópicos, son de gran importancia para ampliar los conocimientos sobre las rutas de transferencia de energía y las transformaciones que ocurren durante la diagénesis. Las fuentes biológicas de la materia orgánica sedimentaria, pueden conocerse mediante estudios químicos de la estructura de las moléculas extraídas de los sedimentos. Una de las técnicas utilizadas en dichos estudios, está basada en los isótopos del Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Hidrógeno y Azufre en la materia orgánica y en las sustancias inorgánicas que han sido procesadas por los organismos vivos.

Se ha sugerido que existe un ligero fraccionamiento isotópico, durante la descomposición, lo cual hace que la materia orgánica sea enriquecida en 1‰ aproximadamente, a medida que aumenta la profundidad en el suelo. Ello podría explicarse, por la utilización preferencial en los organismos descomponedores, de las fracciones bioquímicas de la materia orgánica, empobrecidas en ^{13}C , tales como los lípidos. Este fraccionamiento, no ocurrirá por tanto, bajo condiciones anaeróbicas.

La datación con radiocarbono, indica que la materia orgánica del suelo, tiene un tiempo medio de residencia que varía de varios cientos a varios miles de años, lo cual debe tenerse presente, cuando se estudie el aspecto temporal en los cambios de la materia orgánica del suelo, mediante valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Las relaciones isotópicas del Carbono son de gran interés para las investigaciones geoquímicas, debido a la correlación existente entre el equilibrio isotópico y su dependencia con la temperatura, en la formación del petróleo, el gas natural y el origen de las rocas.

Los geoquímicos utilizan los valores $\delta^{13}\text{C}$, para detectar mezclas de materia orgánica de diferentes orígenes. Ellos han encontrado materia orgánica sedimentaria, de origen continental, en los sedimentos de Golfo de México, y han identificado materia orgánica en sedimentos del Pleistoceno, en la cuenca central del Golfo.

Los estudios se basan en modelos de mezcla del carbono de plantas superiores ($\delta^{13}\text{C} \approx -25\text{‰}$), con carbono proctónico marino ($\delta^{13}\text{C} \approx -20\text{‰}$).

7.4 Aplicaciones en Acuicultura

Una de las aplicaciones importantes en Acuicultura, es la utilización de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$, en la investigación sobre la nutrición de especies de camarones, como la Penaeus vannamei en viveros de la costa de Texas. En dicho estado, se está realizando un gran esfuerzo, por Organismos estatales y privados, para desarrollar el cultivo de camarón, como una industria viable.

Mediante las técnicas de medición de $\delta^{13}\text{C}$, integradas a lo largo de la vida del camarón, en los cultivos, se llevan a cabo registros de la materia orgánica asimilada. Se hacen pruebas con una serie de alimentos nutricionalmente balanceados que tengan valores de $\delta^{13}\text{C}$, comprendidos entre los de las plantas C_3 y C_4 .

En los habitats naturales, se han encontrado que los valores de $\delta^{13}\text{C}$, en los tejidos de los camarones, varían entre -12 y -18‰.

El alto costo de los alimentos formulados (30% del costo operacional total), en los viveros, justifica este tipo de investigaciones, con el fin de encontrar las dietas que puedan ser mejor asimiladas por las distintas especies de camarones.

7.5 Aplicación en la Detección de Adulteraciones en Alimentos.

Otra aplicación de interés en la actualidad, es la detección de aditivos exógenos o ilegales, a alimentos (jugos, vinos, saborizantes o aromatizantes de origen artificial), (ver fig.16).

Los isótopos estables del Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, son de particular importancia, especialmente con las nuevas técnicas de equilibración, que hacen posible hoy en día, los análisis rutinarios de muestras de vinos y jugos, entre otros.

La variación de la abundancia isotópica del Deuterio en la naturaleza es muy grande, y depende de las condiciones geoclimáticas.

Los valores δD de las aguas meteóricas, varían entre -450‰ para la precipitación del Antártico y $+150\text{‰}$ para la precipitación en el Sáhara.

Debido a la evapotranspiración, el contenido de Deuterio del agua contenida en los jugos de frutas, estará enriquecido con respecto al contenido del agua de la tierra de la que provenga.

Los procesos de fermentación, causan un enriquecimiento adicional en los vinos. Además, debido a los diferentes vías fotosintéticas, la materia orgánica de las plantas C_3 (uva, cebada) y C_4 (caña, maíz), puede distinguirse, mediante análisis isotópicos de Deuterio, lo que hace posible la detección de azúcares exógenos, adicionados ilegalmente, a los vinos o concentrados de jugos.

TABLA 1.- PROMEDIOS DE ABUNDANCIAS ISOTÓPICAS TERRESTRES DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DE INTERÉS ECOLÓGICO

Elemento	Isótopo	Abundancia (%)
Hidrógeno	¹ H	99.985
	² H	0.015
Carbón	¹² C	98.89
	¹³ C	1.11
Nitrógeno	¹⁴ N	99.63
	¹⁵ N	0.37
Oxígeno	¹⁶ O	99.759
	¹⁷ O	0.037
	¹⁸ O	0.204
Magnesio	²⁴ Mg	78.70
	²⁵ Mg	10.13
	²⁶ Mg	11.17
Silicio	²⁸ Si	92.21
	²⁹ Si	4.70
	³⁰ Si	3.09
Azufre	³² S	95.00
	³³ S	0.76
	³⁴ S	4.22
	³⁶ S	0.014
Cloro	³⁵ Cl	75.53
	³⁷ Cl	24.47
Potasio	³⁹ K	93.10
Calcio	⁴⁰ K	6.88
	⁴⁰ Ca	96.97
	⁴² Ca	0.64
	⁴³ Ca	0.145
	⁴⁴ Ca	2.06
	⁴⁶ Ca	0.0033
Hierro	⁴⁸ Ca	0.18
	⁵⁴ Fe	5.82
	⁵⁶ Fe	91.66
	⁵⁷ Fe	2.19
Cobre	⁵⁸ Fe	0.33
	⁶³ Cu	69.09
	⁶⁵ Cu	30.91
Cinc	⁶⁴ Zn	48.89
	⁶⁶ Zn	27.81
	⁶⁷ Zn	4.11
	⁶⁸ Zn	18.57
	⁷⁰ Zn	0.62
Estroncio	⁸⁴ Sr	0.56
	⁸⁶ Sr	9.86
	⁸⁷ Sr	7.02
	⁸⁸ Sr	82.56

Fuente: J.R. Ehleringer and P.W. Rundel

δ - Notation

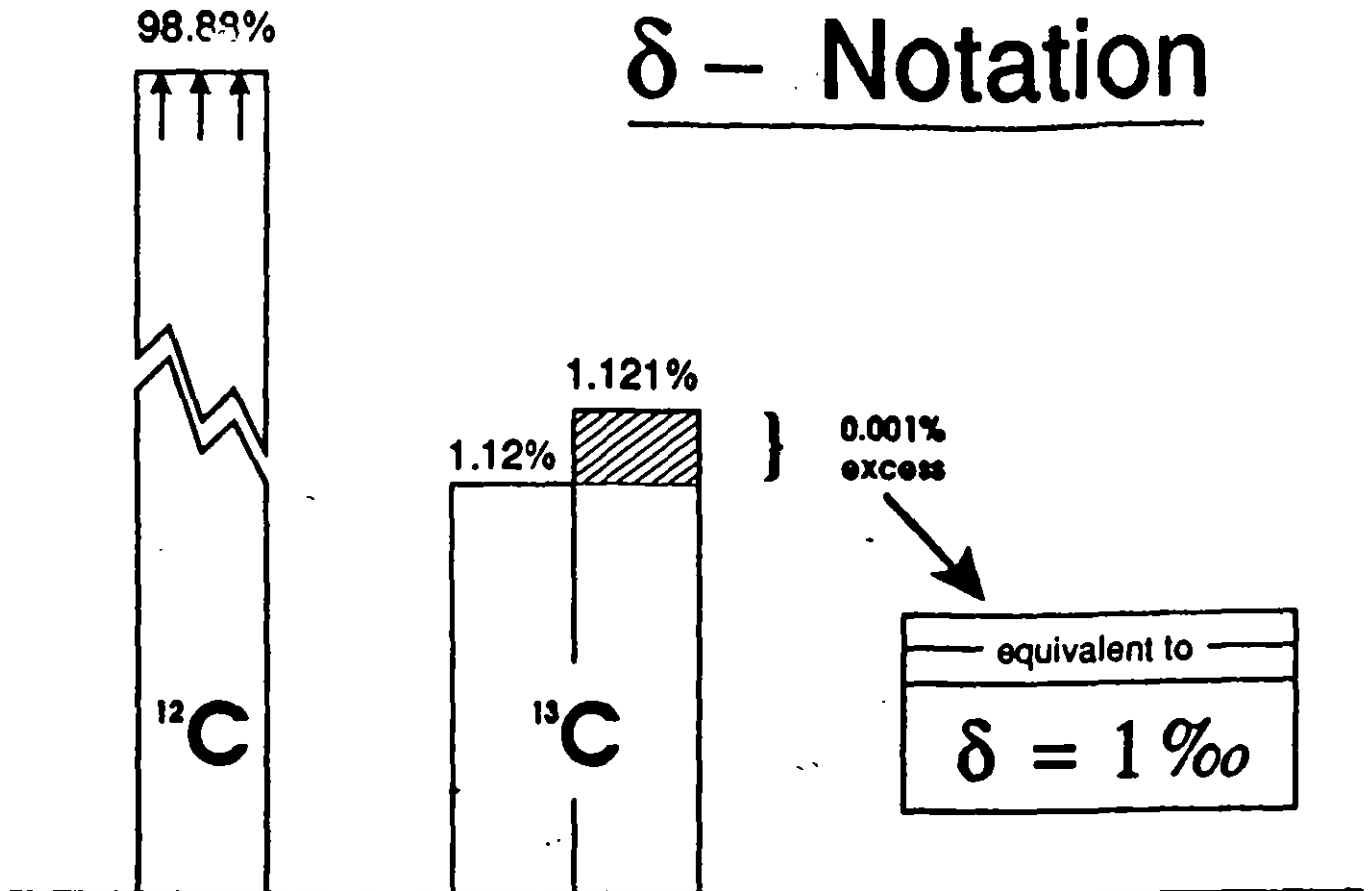
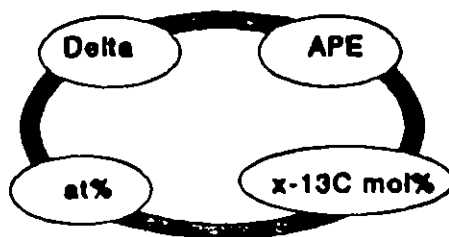


Fig 1.- Unidad de expresión de las abundancias isotópicas estables del carbono.



$$\delta = \left[\frac{R_{\text{sa}}}{R_{\text{at}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad \text{at \%} = \frac{100}{1 + 1/R}$$

$$R = \frac{I_2}{I_1}$$

$$\text{at \%} = \frac{100 \cdot R_{\text{nat}} \cdot \left\{ \frac{\delta}{1000} + 1 \right\}}{1 + R_{\text{nat}} \cdot \left\{ \frac{\delta}{1000} + 1 \right\}}$$

$$R (\text{PDB}) = 0.0112372$$

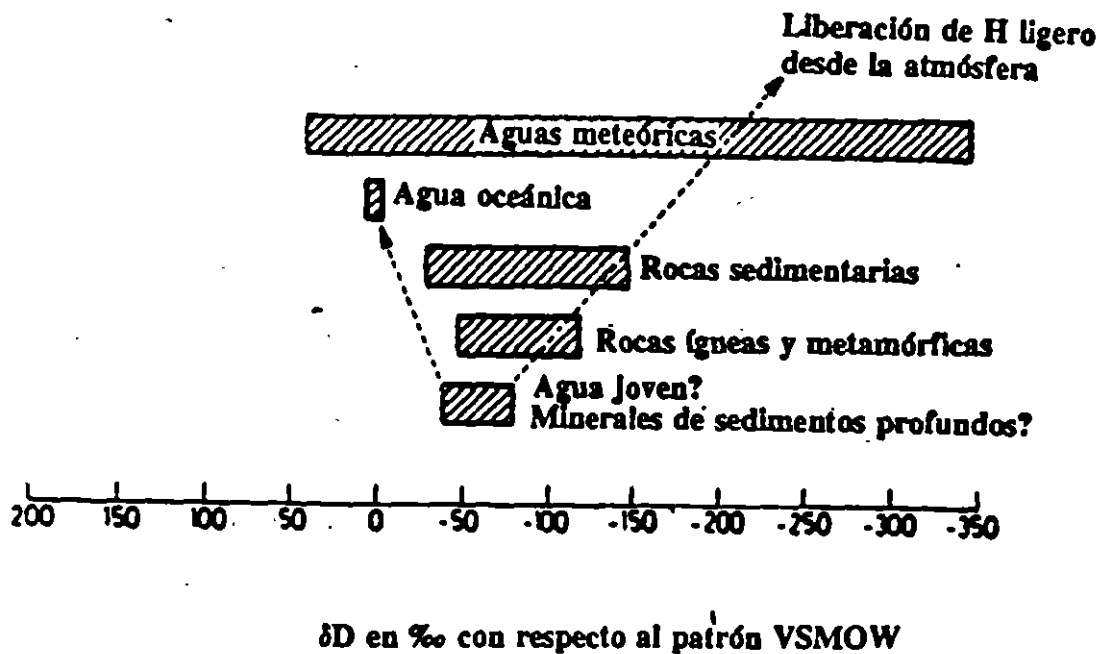
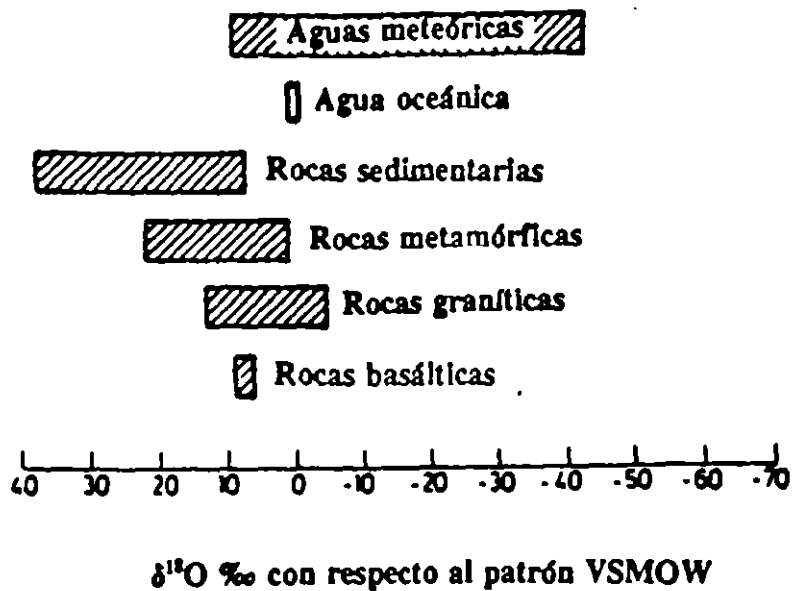
below 1 at % enrichment:

$$\text{at \%} = \frac{100 \cdot R_{\text{nat}} \cdot \left\{ \frac{\delta}{1000} + 1 \right\}}{1.01}$$

$$\text{APE} = \text{at \%} - \text{at \%}_{\text{nat}} \quad \text{APE} = \frac{\sum_{\text{pos} = 1}^n [\text{mol \%}]_{\text{pos}}}{n}$$

Fig 2.- Expresiones de las relaciones isotópicas de una muestra con respecto a un patrón y del porcentaje de átomos en exceso.

Fig 3.- COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE OXÍGENO E HIDRÓGENO DE ALGUNOS COMPUESTOS TERRESTRES

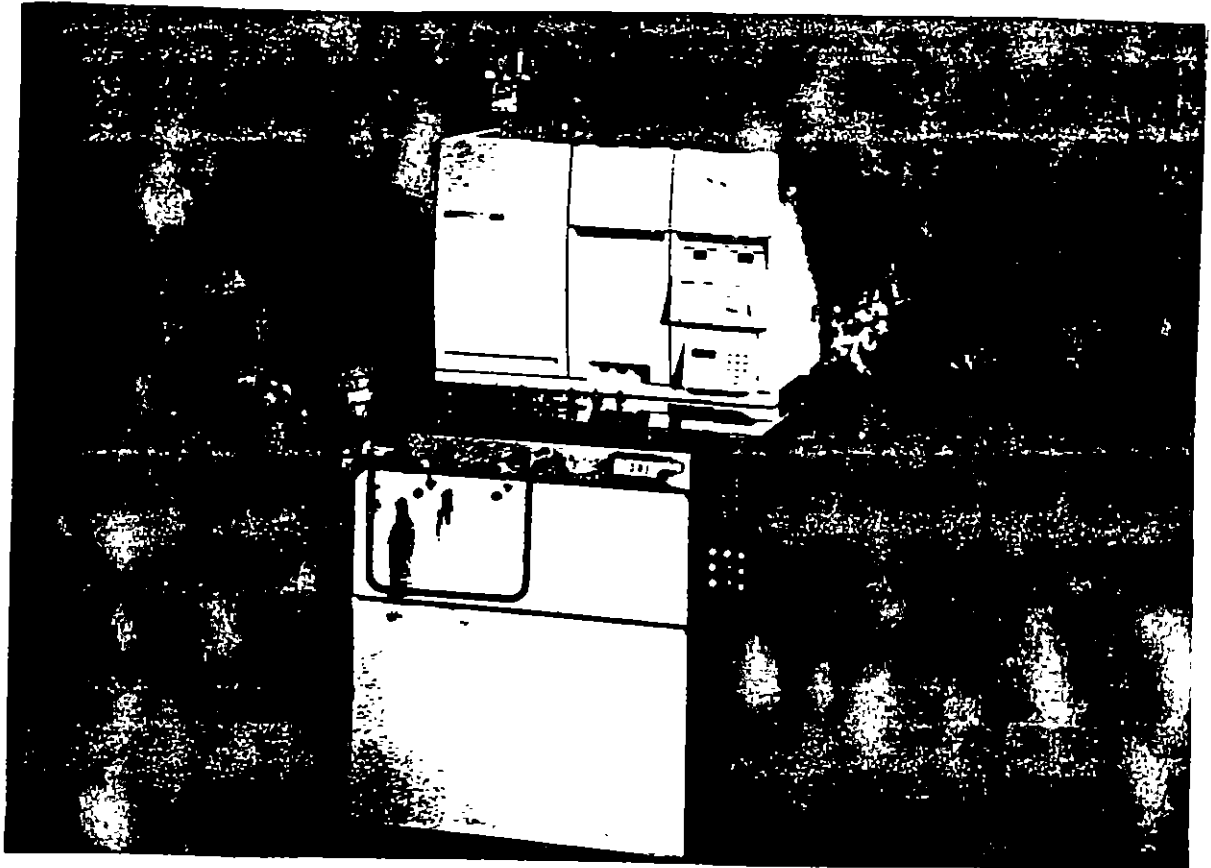
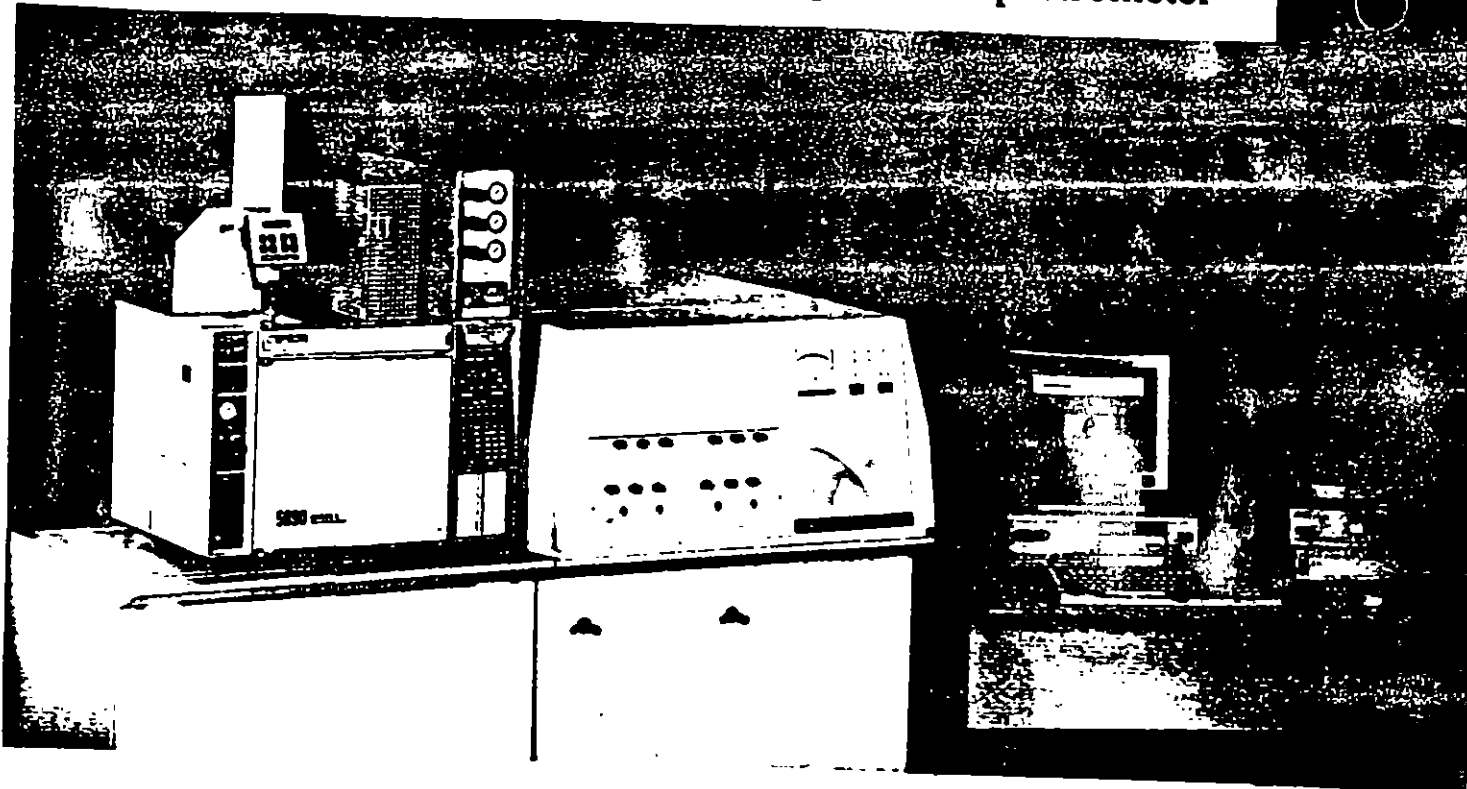


Fuente: Hoefs, J. Stable Isotope Geochemistry. 3rd edition, Springer New York, 241 p, 1973 .

**Fig 4.- Espectrómetros de masas Delta S y Delta Plus,
con analizadores elementales.**

delta S

Stable Isotope Mass Spectrometer



DELTASM with Elemental Analyzer, Dual Inlet and Multiport

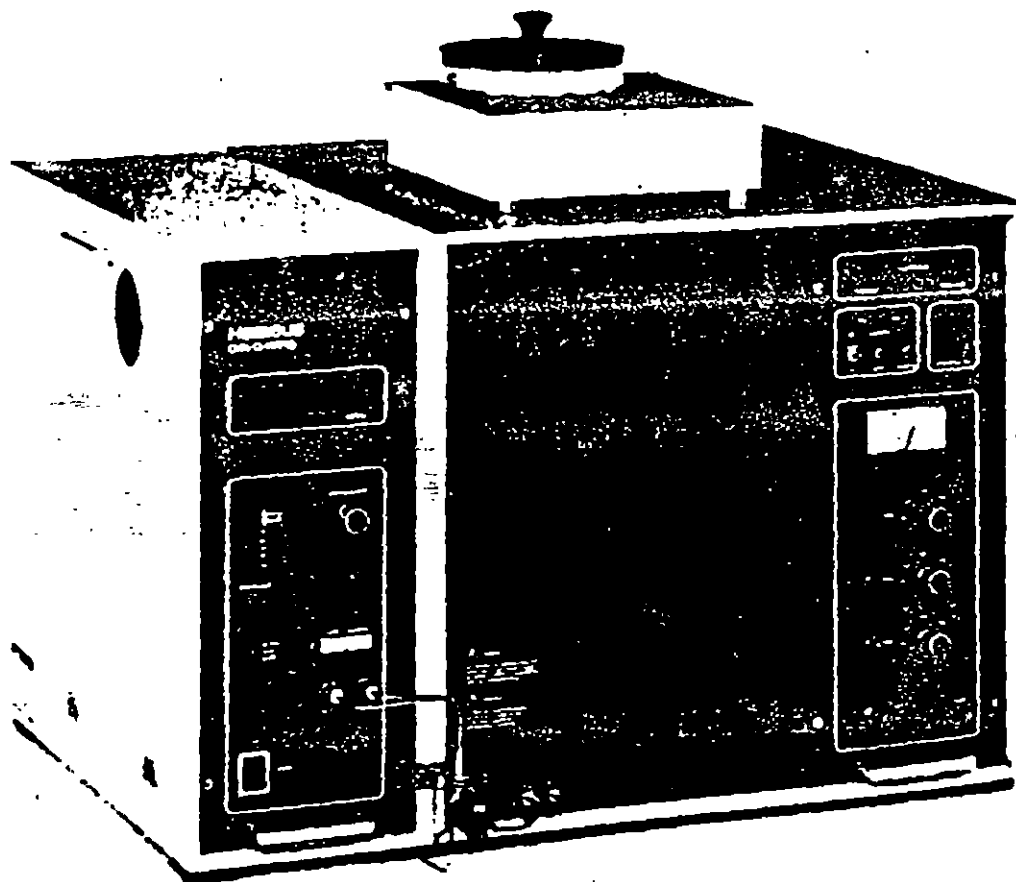


Figure 5. a Heraeus Elemental Analyzer CHN-O-Rapid. (Courtesy of W. C. Heraeus GmbH, Hanau, Germany.)

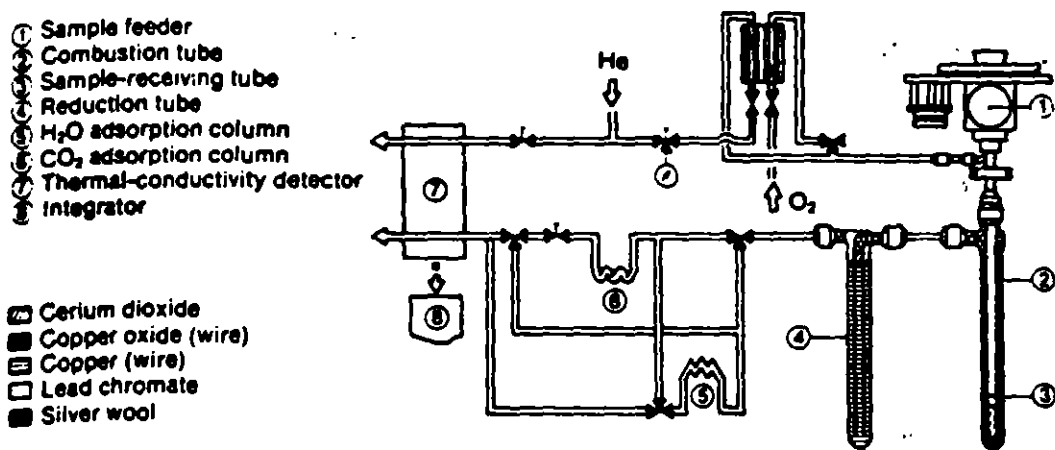


Figure 5. b Functional diagram, CHN, of Heraeus Elemental Analyzer CHN-O-Rapid. (Courtesy of W. C. Heraeus GmbH, Hanau, Germany.)

Organic Elemental Analysis

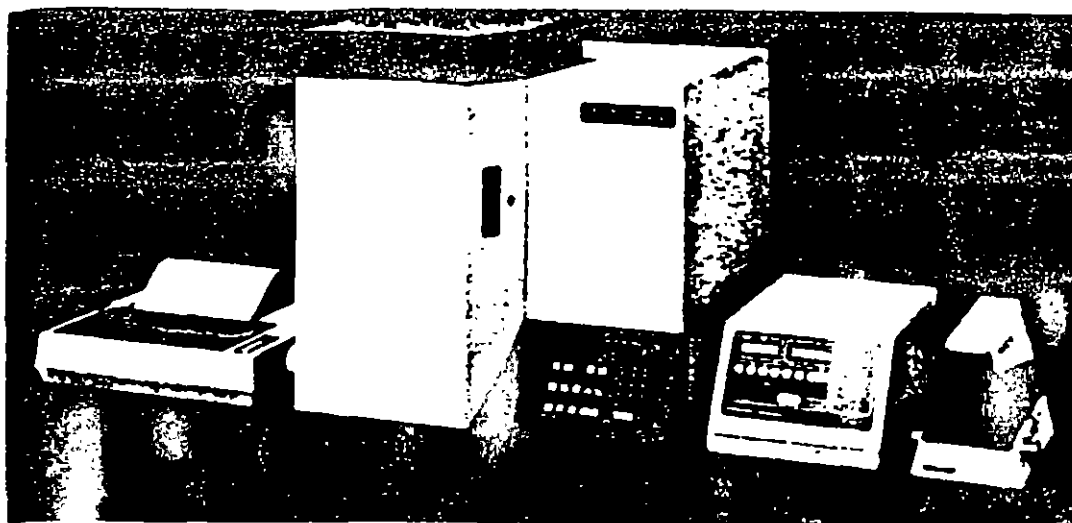


Figure 6. a PE 2400 CHN Elemental Analyser, with microbalance and microprocessor. (Courtesy of the Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

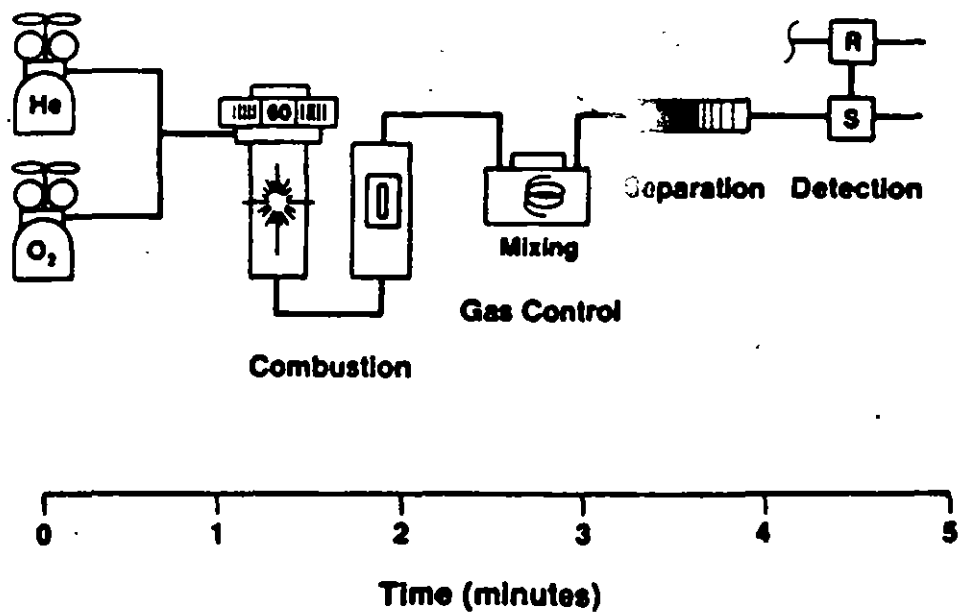


Figure 6. b Schematic flow diagram of PE 2400 CHN Elemental Analyzer. (Courtesy of The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

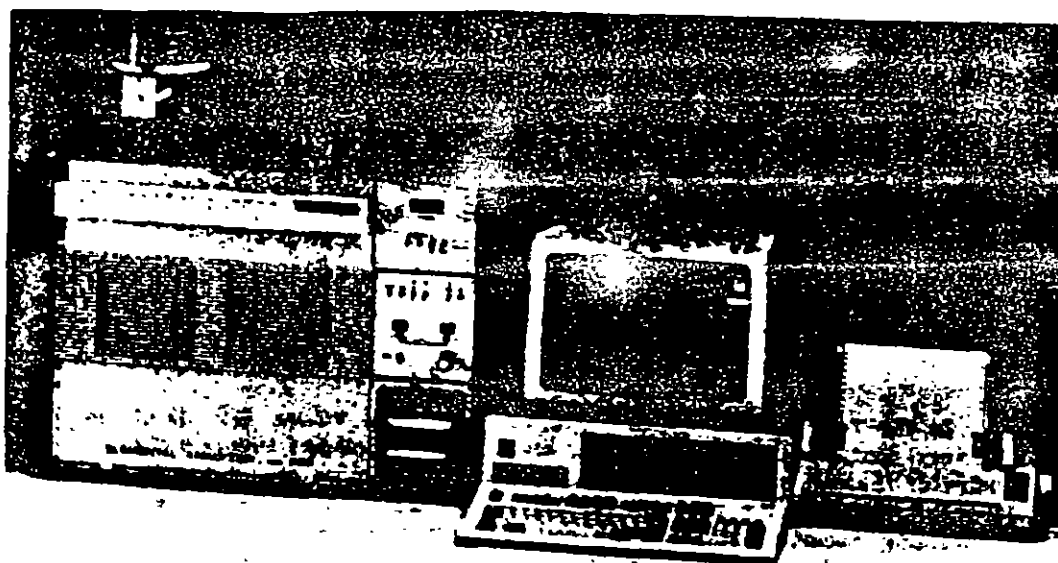


Fig 7 a.- Analizador Elemental Carlo Erba 1106.

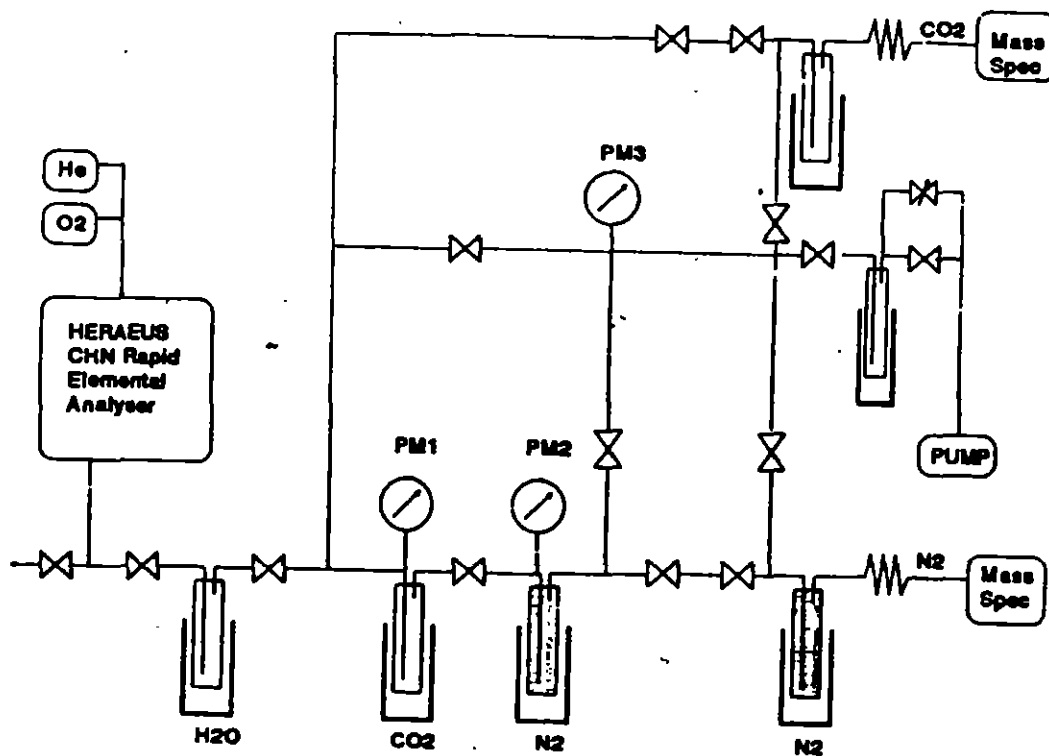


Fig 7.b. Esquema de la interfase para análisis de Carbono y Nitrógeno (CT Box CN), asociada a un analizador elemental CHN. Mediante trampas frías automatizadas, se separa los gases producidos sin fraccionamiento (CO_2 , H_2O , N_2), para ser analizados en el espectrómetro de masas.

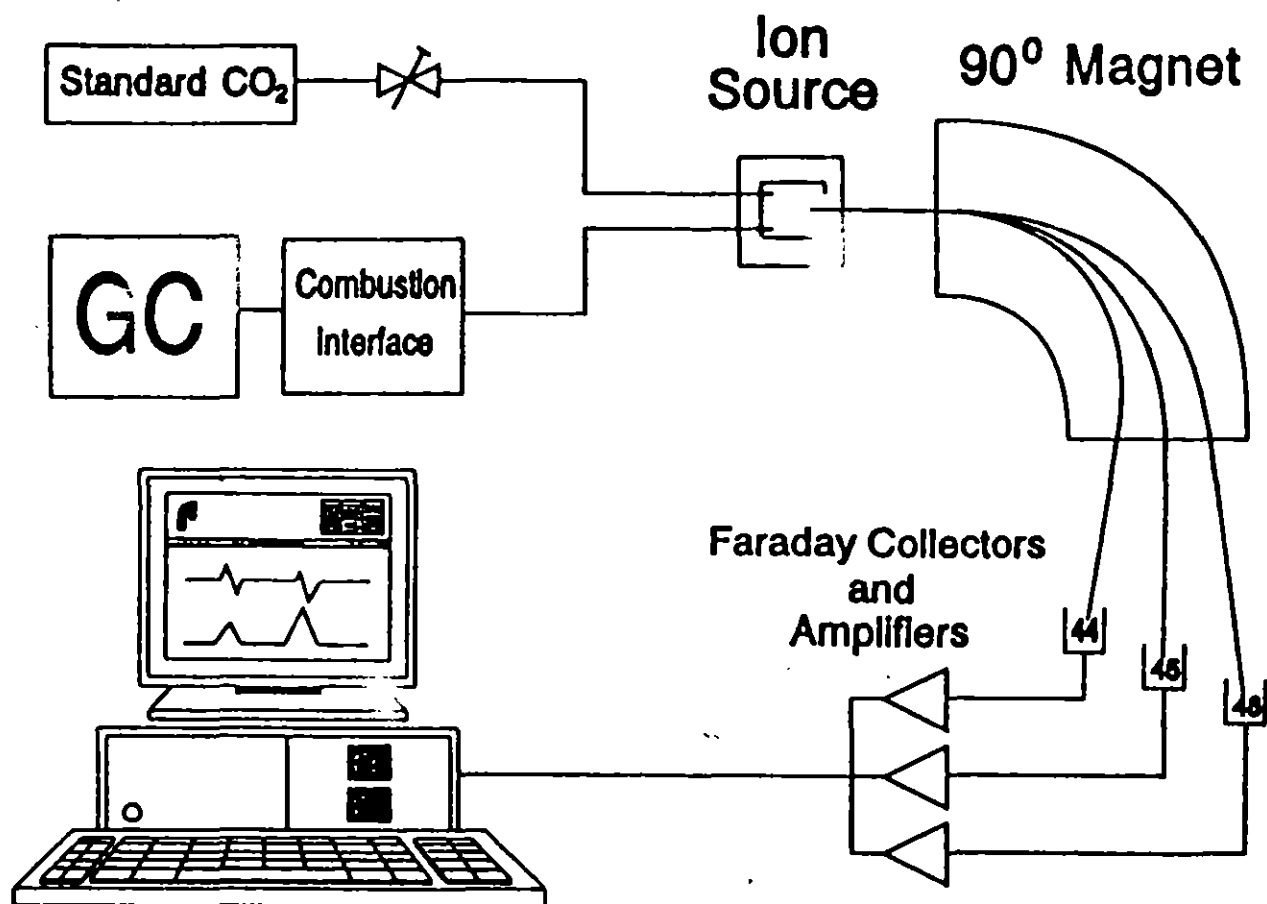
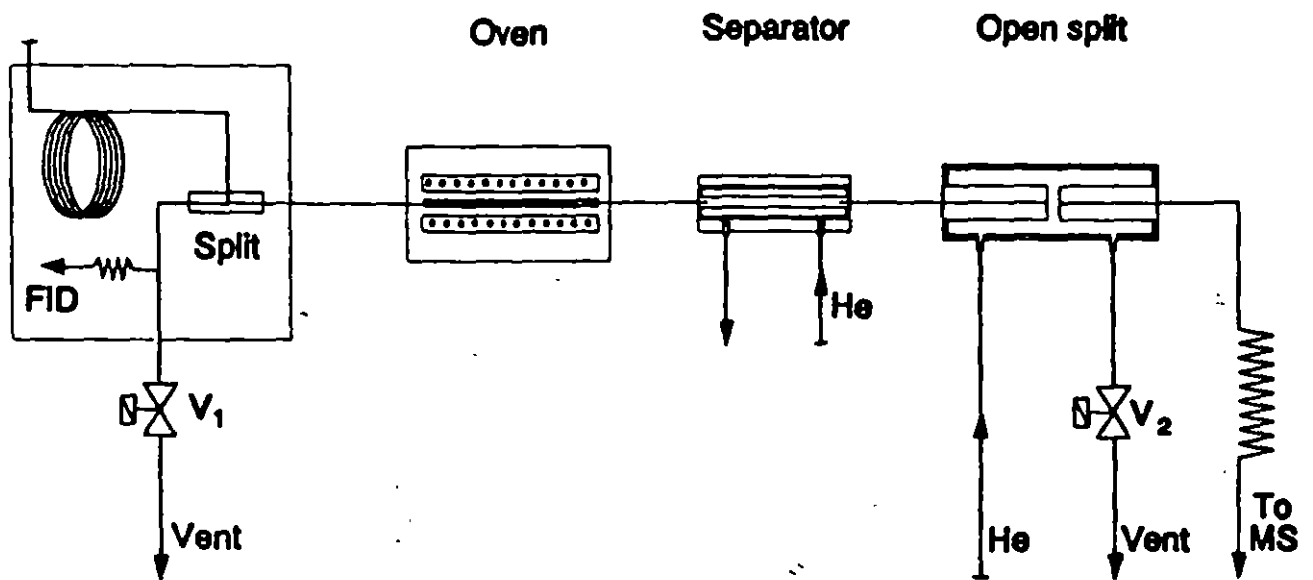


Fig 8.- Esquema de un espectrómetro de masas con colector triple, asociado a una interfase de combustión y a un cromatógrafo de gases.

Fig 9.- Esquema de una interface de combustión asociada a cromatografía de gases.

GC-Combustion Interface



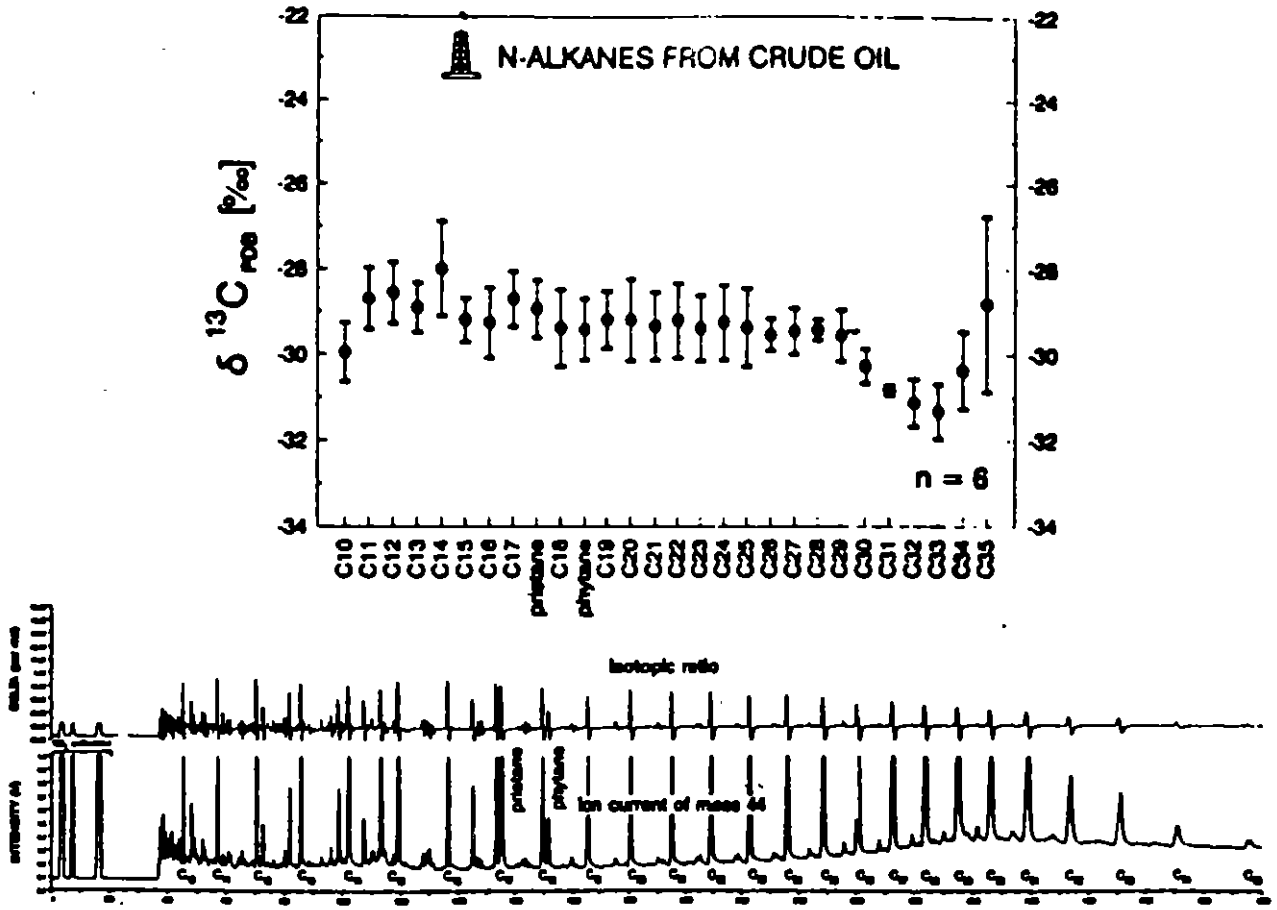


Fig 10.- Cromatograma estandarizado frente al patrón internacional PDB, de las medidas de relaciones isotópicas ($\delta^{13}C$), en una muestra de petróleo.

Fig 11. RANGO DE VARIACIONES ISOTÓPICAS DE CARBONO
EN LA NATURALLEZA

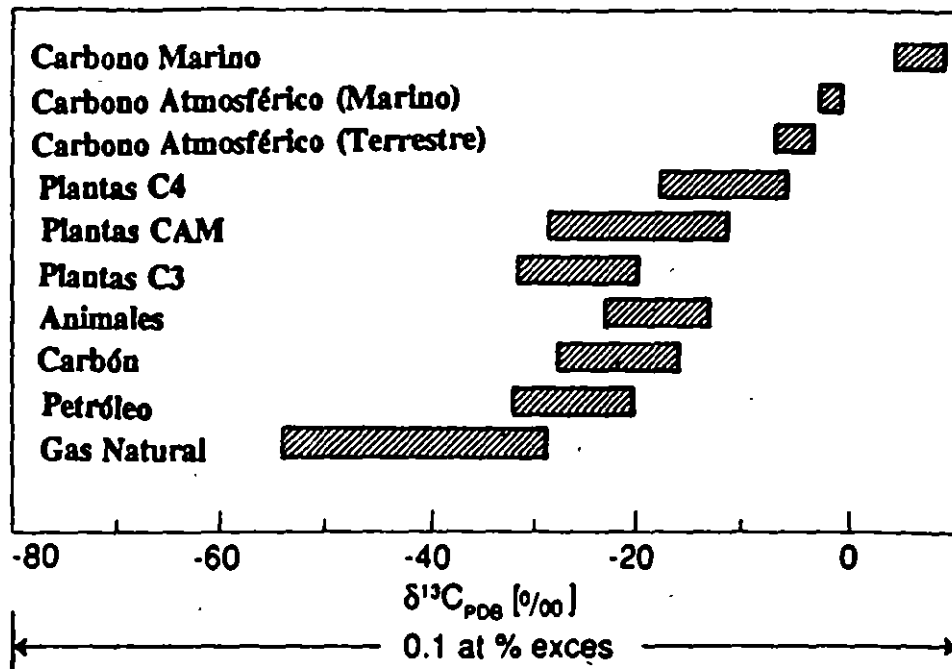


Fig 12.- RANGOS DE VARIACIONES ISOTÓPICAS DE NITRÓGENO
EN LA NATURALEZA

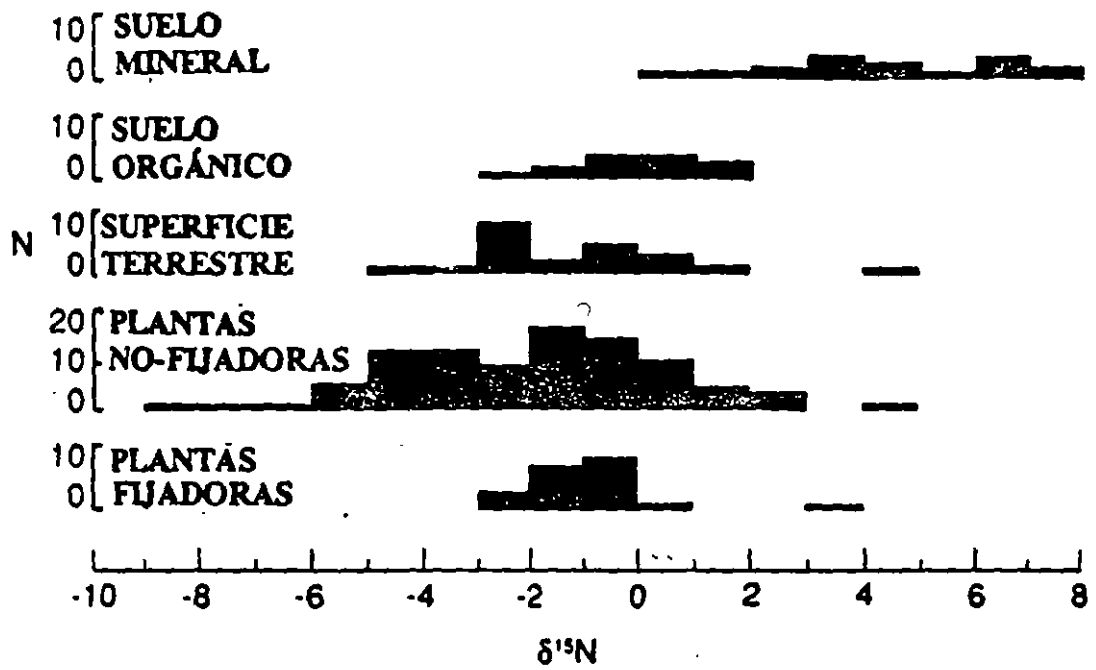
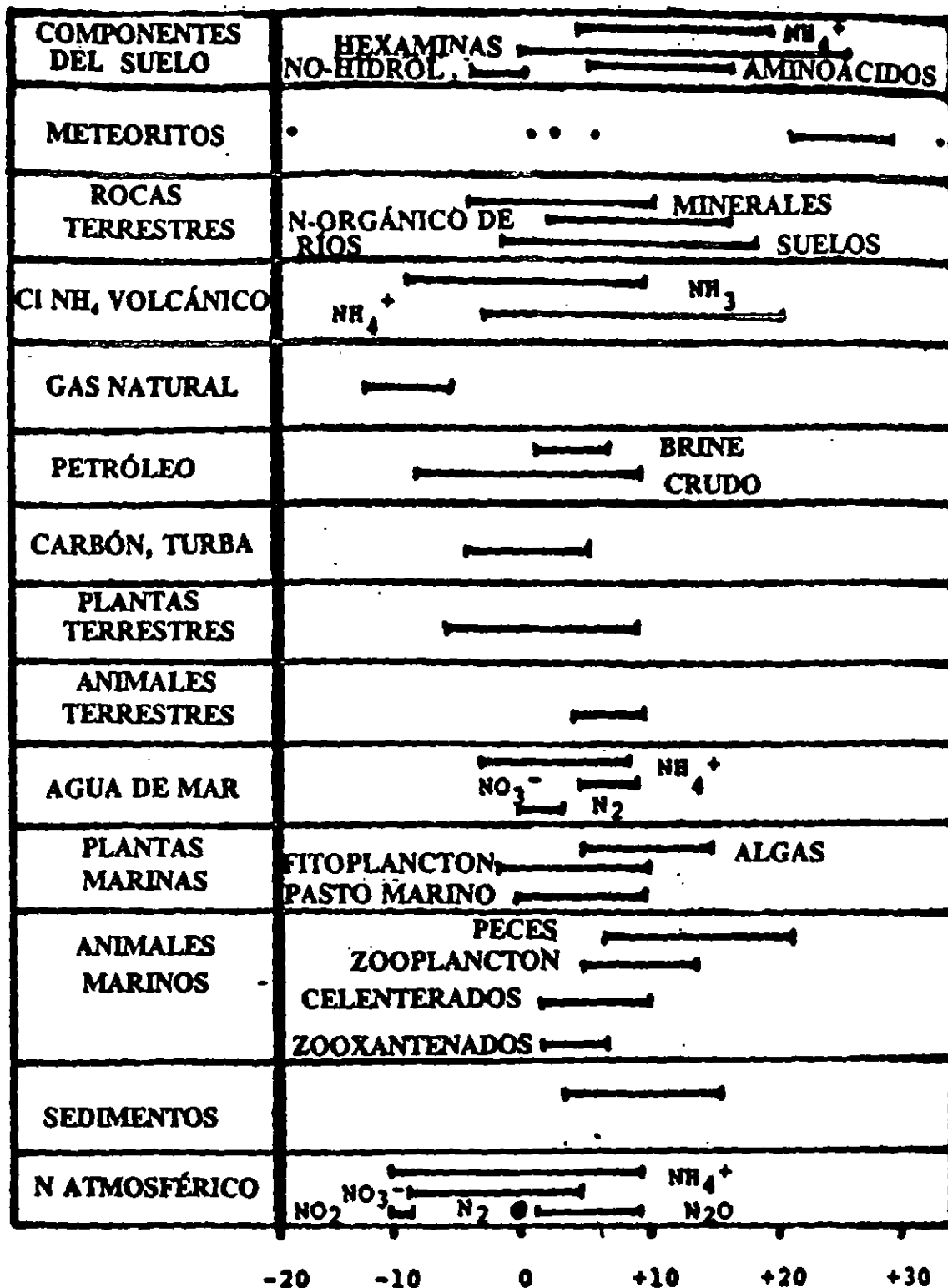
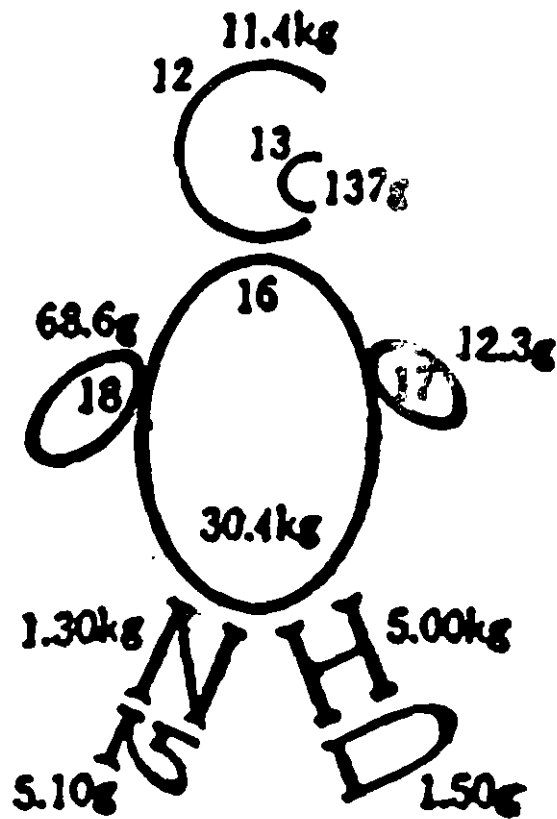


Fig 13.- ABUNDANCIAS ISOTÓPICAS DE NITRÓGENO ($\delta^{15}N$)



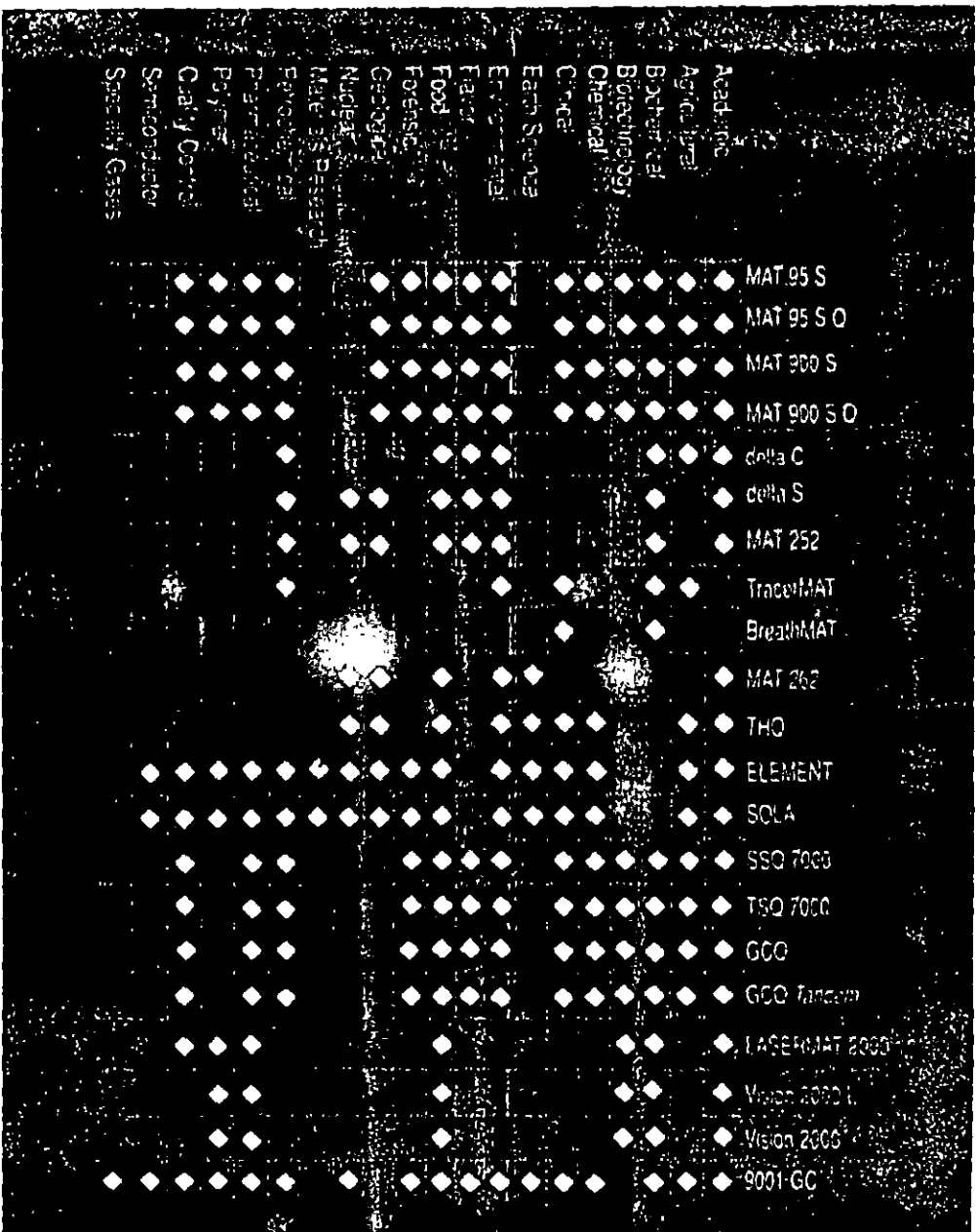
FUENTES: Hoering(1955), Cheng et al (1964), Parvel et al (1957), Sakata and Matsuo (1972), Hoering et al (1958), Miyake and Wada (1967), Wada et al (1975), Sweeney et al (1976), Wada and Hatori (1976), Hoering (1957), Moore (1974), Smith et al (1951)

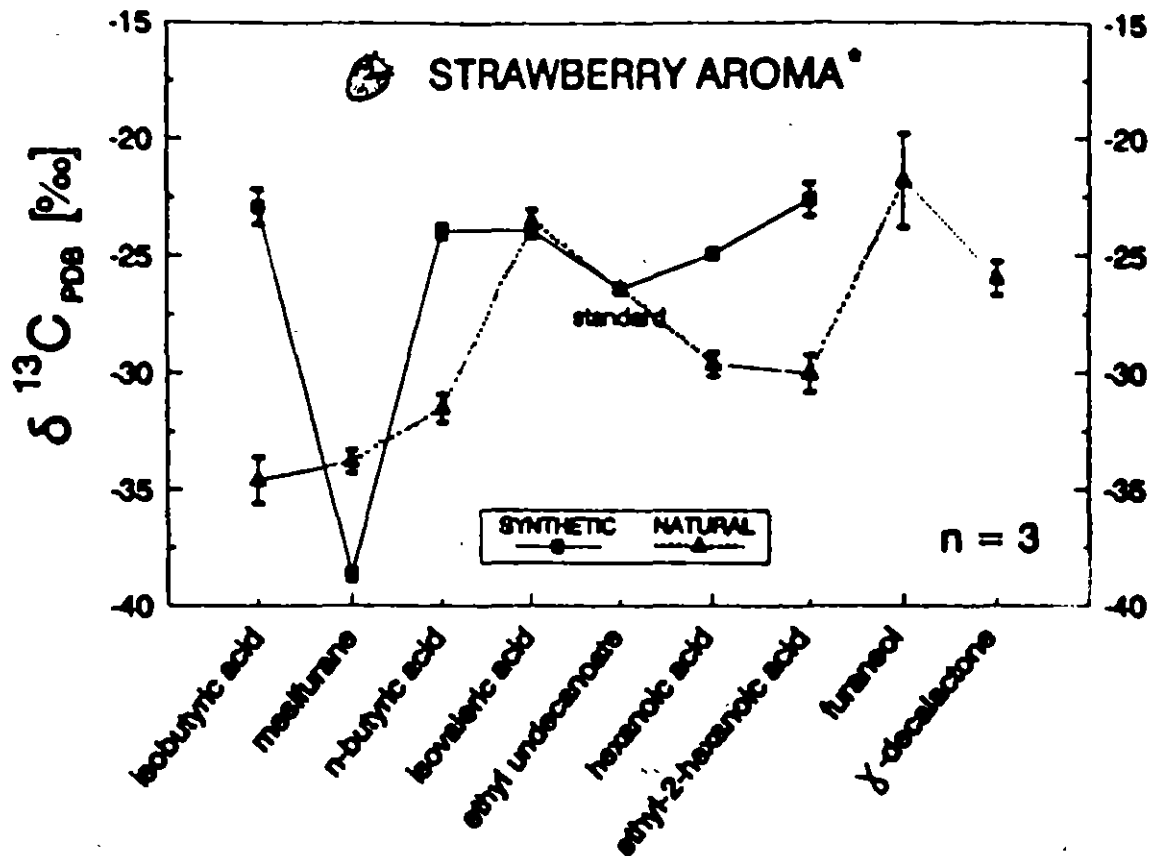
Fig 14.- ISÓTOPOS ESTABLES EN UN SER HUMANO DE 50 KG DE PESO



	<u>Ligeros</u>	<u>Pesados</u>
Hidrógeno	5 Kg	1.5 g
Carbono	11.4 Kg	137 g
Nitrógeno	1.3 Kg	5.1 g
	30.4 Kg	12.3 g (¹⁷ O)
		68.6 g (¹⁸ O)
Azufre	0.22 kg	10 g

Fig 15.- Diferentes campos de aplicación de la espectrometría de masas de relaciones isotópicas estables.





* J. Kozel (Centre de Recherche, Pernod Ricard)

Fig 16.- Comparación de aromatizantes de origen natural y sintético mediante la técnica GC-C IRMS.

Gas Isotope Ratio Mass Spectrometry

Bowen, R. (1988) *Isotopes in Earth Sciences. Elsevier Applied Science, London.*

Faure, G. (1977) *Principles of Isotope Geology. Smith and Wyllie Intermediate Geology Series. Wiley, New York*

Gonfiantini, R. (1981) The δ notation system and mass spectrometric measurement techniques. *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. 35-84 Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency.*

Hachey, D.L., Wong, W.W. Boutton, T.W. and Klein, P.D. (1987) Isotope ratio measurements in nutrition and biomedical research. *Mass Spectrometry Reviews, 6, 289-328*

Hoefs, J. (1973) *Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag Berlin.*

Hoffmann, C.F. and Roksandic, Z. (1989) Stable isotopes - Correction and normalization of delta values obtained on a mass spectrometer. *Computers and Geoscience 15, no.7, 1183-1192*

International Atomic Energy Agency (1984) *Advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. Ed. R. Gonfiantini, Vienna, Austria.*

International Atomic Energy Agency (1987) *Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. Ed. G.Hut, Vienna, Austria.*

Neir, A. (1940) A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. *The Review of Scientific Instruments, 11, 212-216*

METHODOLOGY: STABLE CARBON ISOTOPES

- Boutton TW. 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials: I. Sample preparation and mass spectrometric analysis. In: Coleman DC and Fry B (eds.), Carbon Isotope Techniques. Academic Press, New York.
- Boutton TW, Wong WW, Hachey DL, Lee LS, Cabrera MP, Klein PD. 1983. Comparison of quartz and pyrex tubes for combustion of organic samples for stable carbon isotope analysis. *Anal. Chem.* 55: 1832-1833.
- Buchanan DL, Corcoran BJ. 1957. Sealed tube combustions for the determination of carbon-14 and total carbon. *Anal. Chem.* 31: 1635-1638.
- Des Marais D, Hayes JM. 1976. Tube cracker for opening glass-sealed ampoules under vacuum. *Anal. Chem.* 48: 1651-1652.
- Engel MH, Maynard RJ. 1989. Preparation of organic matter for stable carbon isotope analysis by sealed tube combustion: A cautionary note. *Anal. Chem.* 61: 1996-1998.
- Frazer JW, Crawford R. 1963. Modifications in the simultaneous determination of carbon, hydrogen, and nitrogen. *Mikrochim. Acta* 1963/3: 561-566.
- Hachey DL, Wong WW, Boutton TW, Klein PD. 1987. Isotope ratio measurements in nutrition and biomedical research. *Mass Spectrom. Rev.* 6: 289-328.
- Handley LL, Scrimgeour CM, Thornton SF, Sprent JL. 1991. Determination of the natural abundances of the stable isotopes of ^{15}N and ^{13}C by mass spectrometry: A simplified manual method for the preparation of N_2 and CO_2 . *Functional Ecology* 5: 119-124.
- LeFeuvre RP, Jones RJ. 1988. Static combustion of biological samples sealed in glass tubes as preparation for $\delta^{13}\text{C}$ determination. *Analyst* 113: 817-823.
- Mook WG, Jongsma J. 1987. Measurement of the N_2O correction for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of atmospheric CO_2 by removal of N_2O . *Tellus* 39B: 96-99.
- Sakai H, Smith JW, Kaplan IR, Petrowski C. 1976. Micro-determinations of C, N, S, H, He, metallic Fe, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$ in geologic samples. *Geochem. J.* 10: 85-96.
- Sofer Z. 1980. Preparation of carbon dioxide for stable carbon isotope analysis of petroleum fractions. *Anal. Chem.* 52: 1389-1391.
- Swerhone GDW, Hobson KA, van Kessel C, Boutton TW. 1991. An economical method for preparation of plant and animal tissue for $\delta^{13}\text{C}$ analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* (in press).

METHODOLOGY: STABLE NITROGEN ISOTOPES

Handley LL, Scrimgeour CM, Thornton SF, Sprent JL 1991. Determination of the natural abundances of the stable isotopes of ^{15}N and ^{13}C by mass spectrometry: A simplified manual method for the preparation of N_2 and CO_2 . *Functional Ecology* 5: 119-124.

Kendall C, Grim E. 1990. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water. *Anal. Chem.* 62: 526-529.

Minagawa M, Winter DA, Kaplan IR. 1984. Comparison of Kjeldahl and combustion methods for measurement of nitrogen isotope ratios in organic matter. *Anal. Chem.* 56: 1859-1861.

Nevins JL, Altabet MA, McCarthy JJ. 1985. Nitrogen isotope ratio analysis of small samples: Sample preparation and calibration. *Anal. Chem.* 57: 2143-2145.

STABLE ISOTOPE STANDARDS: $\delta^{13}\text{C}$ AND $\delta^{15}\text{N}$

Anonymous. 1987. Availability of enriched stable isotope reference materials for medical and biological studies. *Am. J. Clin. Nutr.* 46: 534.

Coplen TB, Kendall C, Hopple J. 1983. Comparison of stable isotope reference samples. *Nature* 302: 236-238.

Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12: 133-149.

Gonfiantini R. 1984. "Advisory Group Meeting on Stable Isotope Reference Samples for Geochemical and Hydrological Investigations." Report to the Director General, IAEA, Vienna.

Hachey DL, Wong WW, Boutton TW, Klein PD. 1987. Isotope ratio measurements in nutrition and biomedical research. *Mass Spectrom. Rev.* 6: 289-328.

Hayes JM. 1982. Fractionation, et al. : An introduction to isotopic measurements and terminology. *Spectra* 8: 3-8.

Hut G. 1987. "Consultants' Group Meeting on Stable Isotope Reference Samples for Geochemical and Hydrological Investigations." Report to the Director General, IAEA, Vienna.

Mariotti A. 1983. Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ^{15}N abundance measurements. *Nature* 303: 685-687.

Mariotti A. 1984. Natural ^{15}N abundance measurements and atmospheric nitrogen standard calibration. *Nature* 311: 251-252.

Schoell M, Faber E, Coleman M. 1983. Carbon and hydrogen isotopic compositions of the NBS-22 and NBS-21 stable isotope reference materials: An interlaboratory comparison. *Org. Geochem.* 5: 3-6.



FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA



FIS ISMAEL MATA ARELLANO

1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025

RADIOCARBON DATING BEYOND 50,000 YEARS BY LIQUID SCINTILLATION COUNTING

F. G. McCORMAC¹, R. M. KALIN² and AUSTIN LONG³

ABSTRACT. The maximum age that can be determined by ¹⁴C dating using the LSC method is primarily limited by the background count rate. Improved passive and active shielding have greatly reduced background contributions, but the level that remains limits the theoretical maximum determinable age to ca. 70 ka. In practice, reliable dates beyond 50 ka are rarely obtained. We studied the factors that influence the background level and its variability, and found that the standard benzene synthesis techniques for LSC result in increased variability of background levels and restricted extension of the technique back in time. Background benzene samples, obtained from synthesized background material (e.g., anthracite) and from back-burned spectrophotometric benzene, always show activity above spectrophotometric benzene levels. We attribute this to the presence of ¹⁴C in the lithium used for the generation of acetylene. The presence of ¹⁴C in the lithium requires that a constant stoichiometry be maintained between lithium and CO₂ (including any excess used in the reaction), or background variability will be increased. Variation in background due to counter instability also limits the range of ¹⁴C dating. We describe a method to optimize the ¹⁴C counting window for maximum stability and the best figure of merit within the limits imposed by balance-point counting.

INTRODUCTION

Very old samples in the 50–70 ka age range have a ¹⁴C disintegration rate (0.032–0.003 dpm g⁻¹) that is low compared to typical instrument background levels, making reliable dating of very old samples difficult. By using large samples and long counting periods (e.g., 15 ml benzene for 10,000 min) a modern liquid scintillation counter with a stable background (1.25 cpm/13.13 g in the Belfast laboratory; 0.92 cpm/12.0 g in the Arizona laboratory) can theoretically date samples as old as 70 ka using the 2 σ above-background-level convention described by Stuiver and Polach (1977). Despite this, reliable dates beyond 50 ka are rarely obtained.

The selection of a suitable background material is a critical prerequisite to the dating of very old samples. Ideally, the background sample, vial and cap should be identical to the material that is to be dated, with the exception that it "should" contain no ¹⁴C. Anthracite and ancient carbonates are commonly used as "dead" carbon sources from which benzene background samples are synthesized. Alternatively, one may use spectrophotometric benzene produced from a petrochemical source. When counted for very long periods, spectrophotometric benzene shows no detectable ¹⁴C disintegrations and yields a lower background count rate than benzene produced from the anthracite or carbonate source. This indicates that ¹⁴C is either present in the background material, added during pretreatment or added during benzene synthesis. Any combination of all three is also possible. To determine if ¹⁴C is added during the combustion and synthesis process, we burned spectrophotometric benzene and collected the CO₂. We reconverted the CO₂ to benzene through our benzene synthesis apparatus, and compared the count rate from the initial sample with that of the reconverted sample. We found that the synthesized spectrophotometric benzene produced a similar count rate to carbonates and 125 ka subfossil wood, indicating that ¹⁴C is added during combustion and synthesis. Anthracite that we measured produced a higher count rate than subfossil wood or back-burned benzene. This may be due to ¹⁴C added during pretreatment or by microbial and fungal activity in the anthracite (Lowe 1989; Vogel, Nelson & Southon 1987).

¹The Queen's University of Belfast, School of Geosciences, Palaeoecology Centre, Belfast BT7 1NN Northern Ireland

²Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia, 120 Riverbend Road, Athens, Georgia 30605 USA; formerly at Laboratory of Isotope Geochemistry, Department of Geosciences, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721 USA

³Laboratory of Isotope Geochemistry, Department of Geosciences, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721 USA

Reaction vessel memory effects can also contribute to background variations. Carbon exchange with the lithium furnace vessel wall (Belfast vessels are made from Type 304 stainless steel, which is austenitic; Tucson vessels are made from Inconel) is responsible for a transfer of carbon successive samples processed through the rigs (Natesan & Kasner 1970). Even when great care is taken to clean the reaction vessel between samples, we still observe a memory effect. Radnell & Muller (1980) showed that this effect can be as large as 1%. However, by converting severe "dead" carbon samples prior to our actual background synthesis, we can effectively remove it as a source of background variation.

Instrument stability is also critical to ensure minimal background variability. By careful choice of operating parameters, it is possible to optimize a counter for dating old samples. We describe here a computer method for selecting the counting window width and the lower level discriminant value for optimal stability.

BACK-BURNING BENZENE

To study the effect of combustion and synthesis on the ^{14}C activity of samples, we burned spectrophotometric benzene and reconverted the resultant CO_2 to benzene. With this process, both the original and final samples can be compared directly without any pretreatment processes that might introduce further contamination. Figure 1 shows our experimental apparatus for back-burning

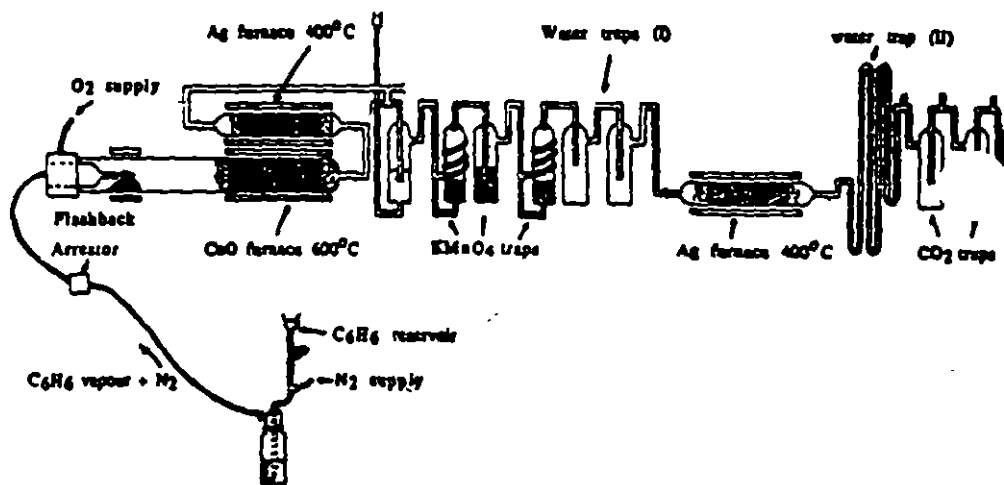


Fig. 1. Experimental apparatus for burning back spectrophotometric benzene. See text for operation.

spectrophotometric benzene. Nitrogen is bubbled through the benzene, which is vaporized and carried into the combustion tube, where it is burned by a ring furnace in a stream of 99.99% pure oxygen. The combusted gases are passed through hot copper oxide, a silver furnace and KMnO_4 traps, after which water is removed in a dry-ice trichloroethylene trap. The CO_2 is frozen down in liquid nitrogen. To obtain enough CO_2 to make 15 ml of benzene, it must burn for up to 4 h. A surge arrester (used in gas welding systems) is incorporated in the line to prevent a blow-back into the benzene. We also make sure that large volumes of benzene vapor do not accumulate before the benzene ignites.

VARIATION OF BACKGROUND WITH CO₂ VOLUME

Two spectrophotometric benzene (clean-out) samples were converted to remove memory effects from the synthesis rig. Subsequently, nine samples of spectrophotometric benzene were burned and reconverted, and each was counted for a minimum of 8000 min. The spread in the results was greater than expected from Poisson counting statistics alone. Subsequent analysis showed an inverse relation between the length of time for which samples were combusted and the background level. If modern CO₂ was present in one of the carrier gases, then one would expect an increase in background count rate for longer combustion times. As this did not occur, we ruled out CO₂ contamination from laboratory gases as a contributor to elevated background levels. Further analysis showed a relation between volume of CO₂ used for the lithium reaction and the background level (Fig. 2). In Belfast, we use identical-sized billets of lithium (ca. 90 g) for each

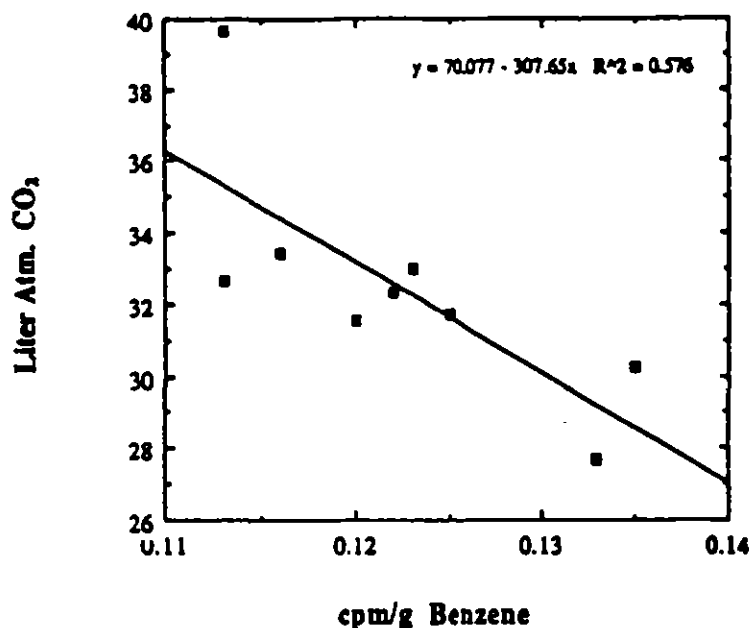


Fig. 2. Relation between background cpm and volume of CO₂ (liter-atm) reacted with a 90-g billet of lithium

reaction, which gives a variable excess of lithium for the reaction (Pearson 1983). However, as we have shown, the CO₂ volume reacted with a billet of lithium can vary between 30 and 40 liter-atmospheres, depending on the sample size (Fig. 2). This introduces variability in the synthesized background level because a constant amount of carbon is being added to a varying quantity of gas. The results shown in Figure 2 suggest that a constant stoichiometry should be maintained between lithium and CO₂ (including any excess lithium), as is the Tucson practice. Variations in the carbon content of the lithium will result in increased background variability even when constant stoichiometry is maintained.

MEMORY EFFECT AND VESSEL BACKGROUND CONTRIBUTION

To investigate memory characteristics of the lithium reaction vessel, we synthesized benzene from a sample of ANU sucrose (20.423 dpm gC⁻¹, determined from a consensus value of 150.61% modern carbon (pMC) (Rozanski *et al.* 1991)). We followed this sample with the conversion of 5 spectrophotometric benzene samples, combusted in the manner described above, to produce ca. 16 ml of benzene for each. These were counted for a minimum of 8000 min. Figure 3 shows the

results. The first two samples converted after the ANU sucrose show a memory effect that levels out at the third conversion. The count rate at which the leveling out occurs is at 0.008 cpm g^{-1} above the count rate of the original spectrophotometric benzene that has not been burned and re-converted. This experiment has been repeated several times (Long & Kalin 1992) and the cpm of the burned benzene always exceeds that of the original material, yielding a value less than that of benzene derived from anthracite.

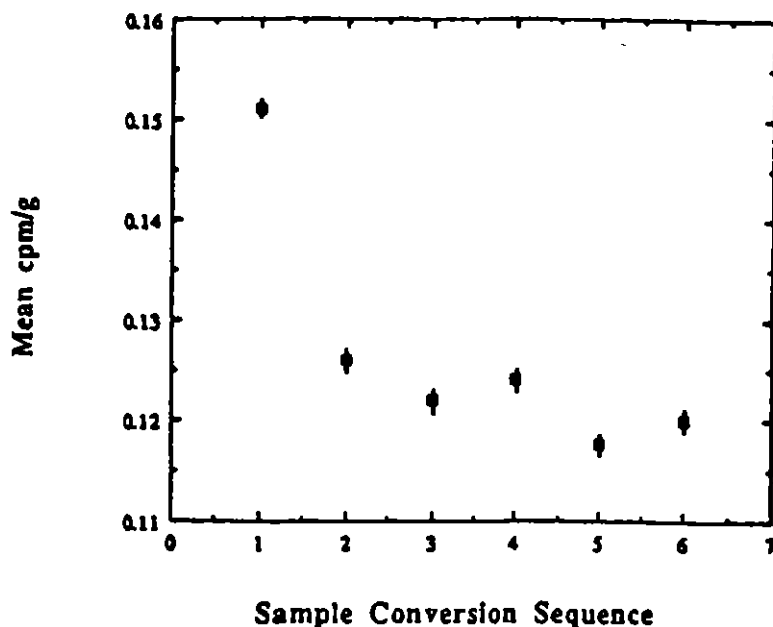


Fig. 3. Successive cpm levels after conversion of a sample of ANU sucrose ($20.423 \text{ dpm gC}^{-1}$) for back-burned spectrophotometric benzene. Count rate stabilizes after the conversion of two "dead" carbon samples. Error bars are ± 1 standard deviation (1σ). Instrumental background has not been subtracted from the results.

The nominal carbon content of Type 304 stainless steel is 0.08%. To add 0.008 cpm g^{-1} at 66% counting efficiency would require the addition of *ca.* 11 mg of modern carbon to our samples. Because anthracite is used as the carbon source in the production of steel, it is highly improbable that additional activity (after the memory of samples that contained ^{14}C is removed) is added from the steel. Also, if all the carbon required to account for the additional activity were supplied by the vessel wall, then $20 \mu\text{m}$ of surface erosion would have to occur each time a sample is converted, assuming that only the bottom 25% of the reaction vessel donates carbon. This is excessive, and would result in a thinning of the wall from the inside of about 10.0 mm during a vessel's life. Gurfinkel (1987) discussed contamination from a small Type 304 stainless steel reaction vessel used for converting samples for accelerator mass spectrometer (AMS) dating. Gurfinkel showed that 0.2% of the acetylene yield of normal AMS samples (*ca.* 4 mg carbon) could be generated from within a thoroughly cleaned furnace without the addition of CO_2 , and suggested that the vessel wall or lithium metal was the source of carbon. About $8 \mu\text{g}$ of carbon are required to generate this quantity of acetylene, which, when scaled up to the larger sample sizes used in liquid scintillation counting (LSC), is equivalent to 26 mg of carbon in a 13-g sample. This is well in excess of the modern carbon yield of lithium, and suggests a "dead" component in the lithium source and from the vessel wall. Because the surface-area-to-volume ratio of the small reaction

vessel used to produce AMS samples would attenuate the effect of carbon donated by the vessel wall, we could expect the scaled-up figure of 26 mg to exceed that observed in the larger systems if the vessel is providing carbon. Experiments performed both in Belfast and Tucson in which synthesis was attempted without adding CO₂, showed a carbon yield in excess of the levels required to account for residual activity. This yield was below the level of Gurfinkel's (1987) scaled-up figure, which suggests that the vessel provides some of the "dead" carbon. Thus, vessel size and construction material introduce two more sources of background variability. However, given that the reaction vessel will be the same within each lab, the overall effect on variability should be minimal.

LITHIUM METAL AS A SOURCE OF ¹⁴C CONTAMINATION

Two sources of carbon contamination may be introduced during lithium metal manufacture: 1) graphite rods used to plate out the lithium metal ("dead" carbon) and 2) lithium oxides, lithium hydroxides and lithium carbonate from exposure to air during manufacture and laboratory use. The graphite for these rods is usually of geologic origin; therefore, even if there are small flecks of graphite in the lithium, sample activity would be diluted. When exposed to air, lithium reacts with atmospheric CO₂, forming lithium carbonate. This carbonate has a modern ¹⁴C signal and can be a source of contamination. To test this possibility, we heated lithium metal in the reaction vessel to 600° C to form lithium carbide with any carbon present in the system. After cooling, the lithium was hydrolyzed routinely and the residual acetylene collected. This process produced ca. 11 mg of carbon as acetylene. The count rate of the synthesized samples above the spectrophotometric benzene suggests that 10.8 mg of modern carbon are needed to increase the synthesized benzene above the spectrophotometric background count rate. Therefore, it seems likely that lithium is the primary source for ¹⁴C in the synthesized backgrounds. The lithium that Long and Kalin (1992) used was specially chosen for low carbon and nitrogen content. Low values of both of these suggest very little exposure to the atmosphere. Hence, their value for added ¹⁴C is 2.8 mg of modern carbon equivalent. Consistency in the level of impurities in the lithium is essential for near-background dating; Long and Kalin (1992) have adopted a policy of testing each batch of lithium and selecting the batch with the lowest carbon content. Careful control of the stoichiometry of the Li-CO₂ reaction is needed to ensure that the chemical blank from this source of contamination remains constant, as discussed above.

The count rate produced by the synthesized benzene after memory effects have been removed defines the minimum background attainable. Carbon added at the pretreatment stage, or present as a contaminant in background material, would raise the background further. Studies we performed in Belfast using 125 ka subfossil wood from the Eva Forest bed in Alaska (collected and submitted by Troy Pewe, Arizona State University, Tempe, Arizona) showed no evidence of contamination at the cellulose extraction stage (Pearson 1983) because the count rates from the Eva wood are identical to those from back-burned spectrophotometric benzene. Significantly, Long and Kalin (1992) use ethanol (manufactured by a fermentation process) in their pretreatment process; this seems to add a small modern carbon component. The Belfast lab does not use ethanol in the pretreatment of wood.

OPTIMIZATION OF ¹⁴C COUNTING WINDOW FOR LOW-ACTIVITY SAMPLES

Stability of the LS counter is very important when attempting to measure small amounts of ¹⁴C; chemical blank background must be counted for up to 70 days, and each sample for a minimum of ca. 9 days (13-g samples). Different instruments and laboratories each have different background spectral characteristics, and one must characterize each instrument in its working environment to

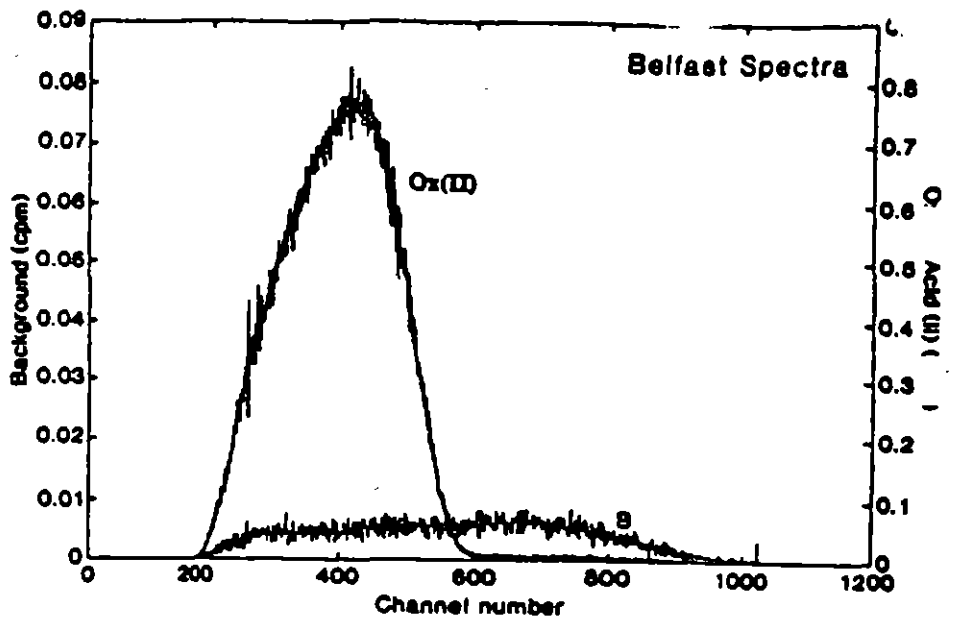


Fig. 4. Quantulus #2: Queen's University of Belfast, NIST Oxalic Acid II ¹⁴C spectrum and spectrophotometric benzene background spectrum

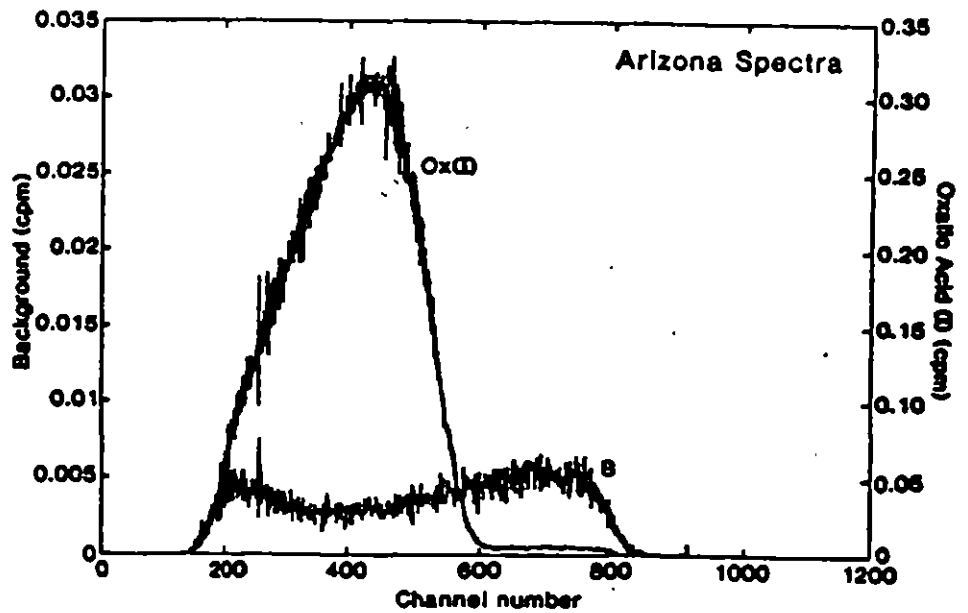


Fig. 5. Quantulus #4: University of Arizona, NIST Oxalic Acid I ¹⁴C spectrum and spectrophotometric benzene background spectrum

ensure optimization. To study these parameters, we chose two Wallac 1220™ Quantulus counters used for measurements of very low-activity samples, one at the Queen's University of Belfast and the other at The University of Arizona. The instruments at both laboratories are housed in specially designed low-level counting facilities. The Belfast counting laboratory has 1.6 m of low-activity concrete shielding and strict environmental control. The Arizona laboratory has 10 m of shielding and, again, strict control over environmental parameters (Kalin & Long 1989). Both instruments were modified so that manual control of the voltages applied to the photomultiplier tubes (PMTs) was possible. We determined the optimum operating voltage for both instruments, as described by McCormac (1992). Figures 4 (Queen's University of Belfast) and 5 (University of Arizona) show the spectra obtained using NIST standard oxalic acid and background benzene. The oxalic acid spectra are very similar but the backgrounds are quite different; this is due partly to the use of different materials in successive generations of the same instrument and to the different locations of the instruments. Nonetheless, Figures 4 and 5 show that, with such variability in the spectral form of the background, one must optimize each instrument individually.

The optimal window settings for detection of very low-activity samples must allow for both the maximum stability of both the ¹⁴C spectrum (*i.e.*, operation at balance point) and the background count rate. This window depends heavily on the spectral characteristics of each instrument. To optimize the parameters, we used the technique described by Polach *et al.* (1983) and McCormac (1992), in which a soft window, of variable width, is passed over the background and standard spectra. Figure 6 shows the results for the Queen's University of Belfast data, and Figure 7, for the data collected at The University of Arizona. The peak count rate for a given ¹⁴C counting window defines both the lower discriminator level and the window width for balance-point operation. Balance point, however, is not necessarily the point at which the figure of merit ($FM = E^2/B$) is maximized, because the background may not be a minimum at this point.

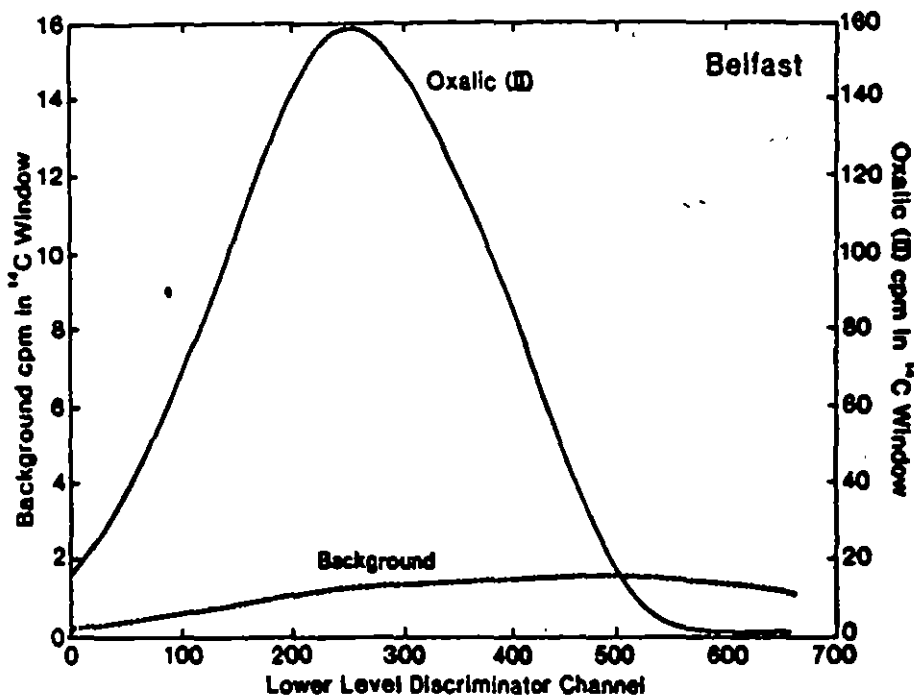


Fig. 6. Window optimization of ¹⁴C count rate and background for Belfast Quantulus #2 counter

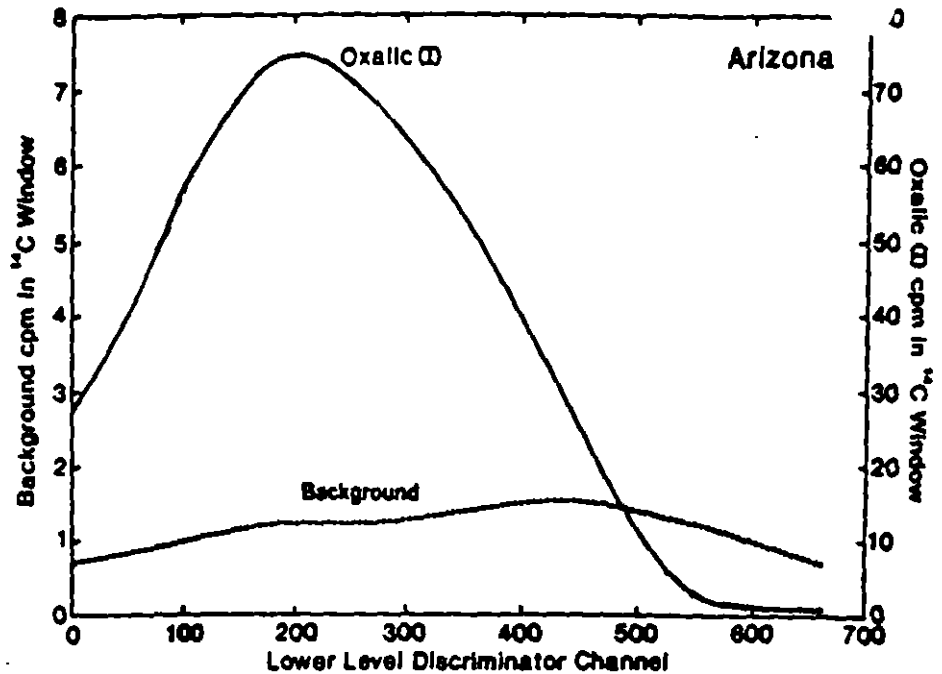


Fig. 7. Window optimization of ¹⁴C count rate and background for Arizona Quantulus #4 counter

However, by altering the window width, it is possible to find an optimum window width and lower-level-discriminator (LLD) value that yield a balance point at a position where the rate of change of background within the ¹⁴C counting window is minimum. Laboratories with access to the water used for acetylene synthesis (e.g., Arizona) can experiment with a wide range of window settings, whereas in Belfast, our LLD range, and hence window width, is limited by the presence of ³H in our water supply. Nonetheless, small alterations can be made to improve both the FM value and variability in background as a spectrum moves in response to instrument gain changes. Optimizing an instrument in this way will result in background variations of a few 10,000ths of a cpm in response to small shifts in the sample spectrum.

CONCLUSIONS

The measurement of very low-count-rate samples for ¹⁴C dating requires a complete understanding of the potential sources of contamination as well as extreme stability in the LS counting equipment. Our findings in this study show that:

1. A constant stoichiometry needs to be maintained between the lithium and CO₂ used in the acetylene synthesis process.
2. Memory effects in the reaction vessel are negligible after three successive background samples.
3. No detectable ¹⁴C activity is added during the combustion of the sample from laboratory gases.
4. Additional modern ¹⁴C is added to the sample in the lithium reaction line. We speculate that lithium contributes most of this modern contamination, possibly as lithium carbonate forms when lithium metal reacts with atmospheric CO₂.

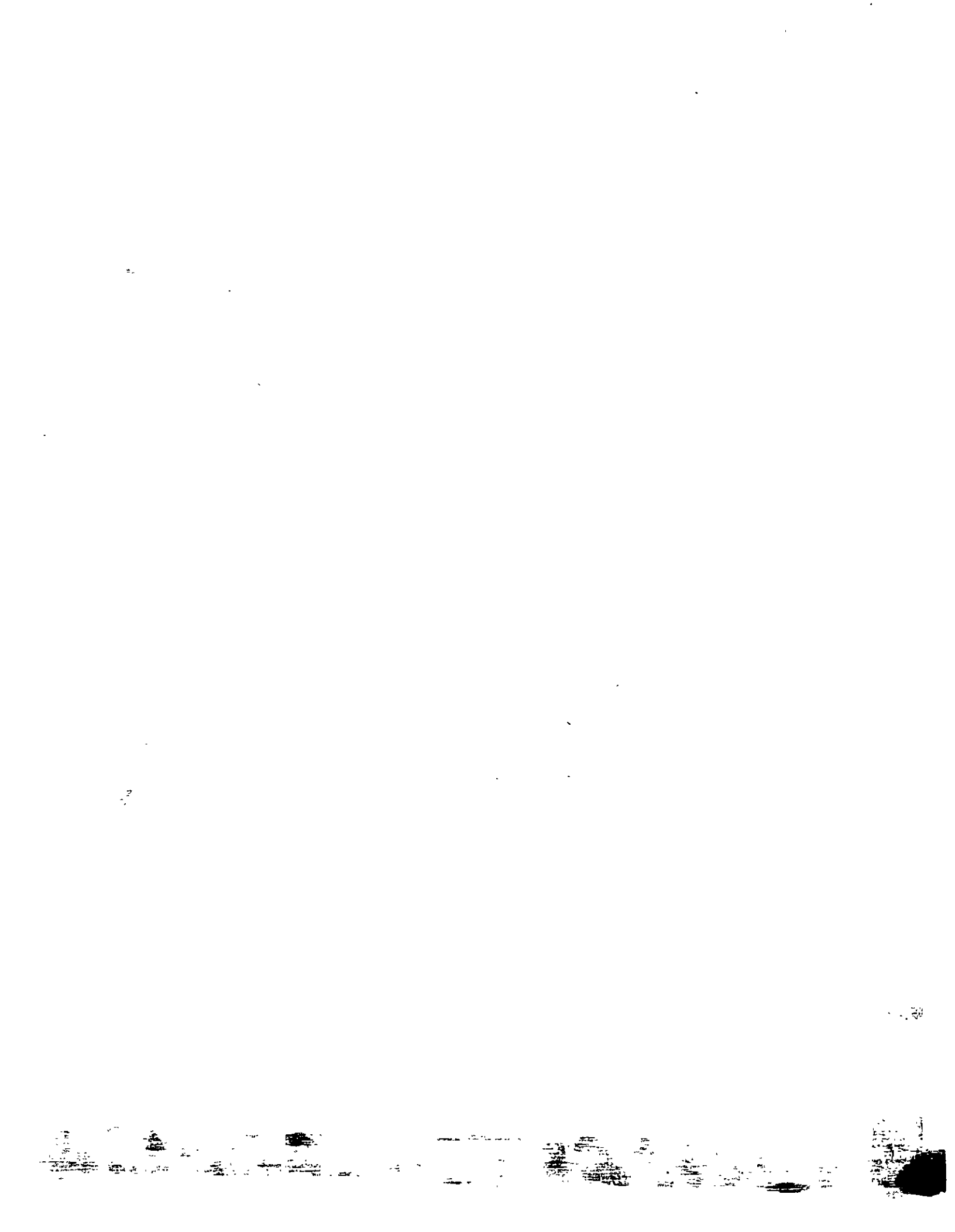
5. The ¹⁴C counting window for measuring very small amounts of ¹⁴C activity should be at balance point, and chosen so that small changes in instrument gain have a minimal effect on sample and background count rates. Computer software can enable convenient scanning through many possible window settings to produce a balance point for ¹⁴C counting and optimal FM.

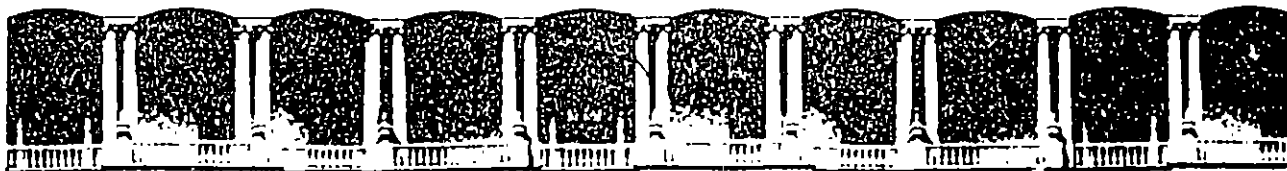
ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank members of the technical staff from the Belfast and Arizona laboratories who contributed to this study. This work was supported by a grant from the SERC (GR/H26055) to F. G. McCormac and by an NSF grant to A. Long (#BNS-8902140).

REFERENCES

- Gurfinkel, D. M. 1987 An assessment of laboratory contamination at the Isotrace radiocarbon facility. *Radiocarbon* 29(3): 335-346.
- Kalin, R. M. and Long, A. 1989 Radiocarbon dating with the Quantulus in an underground counting laboratory: Performance and background sources. In Long, A. and Kra, R. S., eds., *Proceedings of the 13th International ¹⁴C Conference*. *Radiocarbon* 31(3): 359-367.
- Long, A. and Kalin, R. M. 1992 High-sensitivity radiocarbon dating in the 50,000 to 70,000 BP range without isotopic enrichment. In Long, A. and Kra, R. S., eds., *Proceedings of the 14th International ¹⁴C Conference*. *Radiocarbon* 34(3): 351-359.
- Lowe, D. C. 1989 Problems associated with the use of coal as a source of ¹⁴C-free background material. *Radiocarbon* 31(2): 117-120.
- McCormac, F. G. 1992 Liquid scintillation counter characterization, optimization and benzene purity correction. *Radiocarbon* 34(1): 37-45.
- Natesan, K. and Kasner, T. F. 1970 Thermodynamics and kinetic aspects of carbon transport in sodium steel systems. *Journal of Nuclear Material* 37: 223-235.
- Pennon, G. W. 1983 The development of high precision ¹⁴C measurement and its application to archaeological time-scale problems. Ph.D. thesis, The Queen's University of Belfast.
- Polach, H., Robertson, S., Butterfield, D., Gower, J. and Sotni, E. 1983 The "windowless" approach to scintillation counting: Low-level ¹⁴C as an example. In McQuarrie, S. A., Edisa, C. and Wiebe, L. I., eds., *Advances in Scintillation Counting*. Edmonton, University of Alberta Press: 494-507.
- Radwell, C.J. and Muller, A.B. 1980 Memory effects in the production of benzene for radiocarbon dating. In Stuiver, M. and Kra, R. S., eds., *Proceedings of the 10th International ¹⁴C Conference*. *Radiocarbon* 22(2): 479-486.
- Romanek, K. 1991 International Atomic Energy Agency consultant's group meeting on ¹⁴C reference materials for radiocarbon laboratories. Vienna, IAEA Report.
- Stuiver, M. and Polach, H. A. 1977 Discussion: Reporting of ¹⁴C data. *Radiocarbon* 19(3): 355-363.
- Vogel, J. S., Nelson, D. E. and Southon, J. R. 1987 ¹⁴C background levels in an accelerator mass spectrometry system. *Radiocarbon* 29(3): 323-333.





**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA



FIS LUIS GONZALEZ HITIA

Environmental Tritium

Bryan R. Payne
International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria

Introduction

Tritium (^3H or T) is the radioactive isotope of hydrogen with mass 3. It decays with low energy (maximum 18 KeV) β emission to ^3He . The half life is 12.26 years. The concentration of tritium in natural waters is expressed in tritium units (T.U.), where 1 T.U. corresponds to a concentration of 1 tritium atom per 10^{18} hydrogen atoms. One kilogram of water with a concentration of 1 T.U. will produce 7.2 disintegrations per minute.

Origin and Occurrence of Tritium

Tritium is produced in the upper atmosphere by interaction of cosmic radiation produced neutrons with nitrogen.



The production rate in the total atmosphere has been estimated as 0.25 atoms/cm²/sec. (1) Tritium was demonstrated to occur naturally in precipitation in 1951 (2), but unfortunately few measurements of cosmic ray produced tritium were made before a man-made source of tritium appeared in precipitation. However, the levels of cosmic ray produced tritium in precipitation are believed to have been in the range 5-20 T.U. depending upon location and season of the year.

The man-made source of tritium referred to was that arising from the detonation of thermonuclear devices starting in 1952. The result of the various tests has been the introduction of considerable quantities of tritium into the atmosphere as pulses. The levels of tritium concentration in precipitation arising from these tests have greatly exceeded that arising from cosmic radiation produced tritium.

-
- (1) Lal, D. and Peters, B., Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics. *Progr. Elem. Particle Cosmic Ray Phys.* 6 1-74 (1962).
 - (2) von Grosse, A.V., Johnston, W.M., Wolfgang, R.L. and Libby, W.F., Tritium in nature, *Science* 113 1-2 (1951).

In contrast to the information available on pre-1952 levels of tritium in precipitation, there is abundant information since the early 1960's when a joint IAEA/WMO project was initiated for measuring the isotopic composition of precipitation at more than 100 stations in the world. The data arising from this project are periodically published by the IAEA (3).

Considering the data separately by hemispheres, the following facts have emerged:

1. There is a seasonal variation of the tritium concentration of precipitation with a minimum in winter and a maximum in late spring and early summer when tritium is injected into the troposphere from the stratosphere. Thus there is a strong parallelism in tritium concentration with time, although the absolute concentrations vary from one place to another.
2. Tritium concentrations are greater at higher latitudes since tritium is mostly injected into the troposphere in the polar regions where the tropopause is closer to the earth's surface.
3. At any given latitude the concentrations near the coast are lower than those inland.
4. The greatest tritium concentrations were observed in 1963 in the northern hemisphere, while the maximum extended to the following year in the southern hemisphere.

Comparison of data from the two hemispheres shows that the values are much lower in the southern hemisphere. The reason for this is that most of the fusion energy has been released in the northern hemisphere and also the higher ratio of oceanic to land area in the southern hemisphere.

(3) Environmental Isotope Data No. 1: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1953-1963) IAEA, Vienna, Techn. Rept. Ser. No. 96; No. 2 (1964-1965), TRS No. 117; No. 3 (1966-1967), TRS No. 129; No. 4 (1968-1969), TRS No. 147.

The available data on the concentration of tritium in precipitation do enable the estimation of the concentration at stations where limited data are available by correlation with a station in a similar climatic region. When estimates of the concentration are required prior to about 1960, which is often the case when one is attempting a quantitative interpretation of a time series of data, then Ottawa is the only station with a record dating back to the early 1950's.

The tritium concentration of the surface layers of the oceans is low in comparison to that of precipitation owing to the large masses of water involved. The present surface concentrations are of the order of 20 T.U. which falls off fairly rapidly with depth.

The tritium content of surface runoff in rivers is much more smooth than that of precipitation due to dispersion and mixing with groundwater inflow of much lower concentration. In general the concentration is lower at times of base flow, although the opposite may now sometimes occur owing to the gradual decrease in tritium concentration of precipitation.

The tritium concentration of lakes and reservoirs is a function of the inflow concentrations, the hydrological characteristics of the water body and molecular exchange with atmospheric water vapour.

The levels of tritium in groundwater are much more even because during infiltration of precipitation through the unsaturated zone, diffusion and also selection of particular rains that are effective in recharge smooth out the variations observed in precipitation. Furthermore, the maximum concentrations in precipitation observed in late spring/early summer may not contribute tritium to groundwater if evapotranspiration is high. However, these considerations may not apply to recharge in highly fractured rocks and karst regimes where the tritium concentration may be more closely related to the weighted annual mean concentration of precipitation.

Applications

Because of its relatively short half-life of 12.26 years, tritium is only of use in problems where the water or at least part of it has been recharged during the last 50 years.

If no tritium is present in the sample, it can be concluded that the water was recharged at least 50 years ago. This is the expected case for confined waters which are sampled away from the recharge area. Even in phreatic aquifers no tritium may be present if the water is sampled at depth because of the stratification of water. If no tritium is found at the surface of a phreatic aquifer, this usually means that recharge is quite low. This situation often occurs in arid regions where the precipitation is low and most of it is lost to the atmosphere again as a result of evapotranspiration. However, the interpretation of such a situation must take into consideration the lithology in order to be sure that the absence of tritium is not just due to the time required for the water to infiltrate from the surface to the water table.

When the tritium concentration is appreciable (> 10 T.U.), one can say at the outset that at least part of the water was recharged since 1952. A more detailed interpretation requires a time series of analyses when it will be seen whether the concentration remains essentially constant, or whether there are distinct fluctuations in concentration. In both these cases the observed values are compared with those predicted by a model so that estimates can be made of the mean transit time of the water. However, in the case that pulse shaped variations are imposed on a "background of essentially constant tritium" it is most likely that there is a component of relatively short transit time, since over a few years mixing occurs which smoothes out any sharp fluctuations.

The use of environmental tritium for the estimation of the rate of infiltration is of great potential interest, particularly in arid regions, although it must be admitted that so far most of the work has been done in temperate climates.(4) A tritium profile in the unsaturated zone and shallow groundwater was related to the tritium concentration of precipitation from previous years, taking into account the effect of evapotranspiration. The principle involves estimating the tritium concentration of water recharged since 1954 to determine a so-called specific bomb-tritium accretion.

(4) Andersen, L.J., The variation of tritium concentration with depth on the upper part of an unconfined groundwater aquifer in south Jutland, Denmark, Int. Ass. Hydrogeol. Mem. Cong. Hannover (1965) VII 16-19.

The average annual recharge is then obtained by computing the total tritium accretion from the integral of the tritium profile and then dividing by the specific bomb-tritium accretion. Münnich et al. (5) give some examples of this approach where the estimated average annual recharge agrees with estimates based on conventional approaches.

This technique requires that the groundwater velocity should be very small and also that none of the tritium has left the profile. The latter possibility has actually been used by D.B. Smith et al. (6) in a study of moisture movement in the unsaturated zone. By consideration of a tritium balance they showed that movement in chalk was predominantly by intergranular seepage with a relatively small component of movement through crack systems. This method has so far only been used in Europe and it must be recognized that the estimate is biased to the years of higher tritium concentration.

Although the discussion so far has been limited to the use of environmental tritium, this is an opportune moment to mention the use of artificial tritium to follow soil water movement. (7) It has been shown that the tritium-labelled layer behaves as an impermeable sheet which moves downward with the average velocity of the water if lateral exchange between streamlines of different velocities is sufficiently rapid. This holds for small lateral distances (less than about 1 mm) for which molecular diffusion provides this exchange. For larger lateral distances, the labelled layer may become distorted, but in many cases the soil may be homogeneous enough and the vertical velocity slow enough for such distortion not to be evident. In this case the injected pulse becomes more diffuse only in the vertical direction.

-
- (5) Münnich, K.O., Roether, W., and Thilo, L., Dating of groundwater with tritium and carbon-14, *Isotop. Hydrol., Proc. Symp.* 1966, pp. 305-319 (1967).
- (6) Smith, D.B., Wearn, P.L., Richards, H.J., and Rowe, P.C., Water movement in the unsaturated zone of high and low permeability strata by measuring natural tritium, *Isotop. Hydrol., Proc. Symp.* 1970, pp. 73-86 (1970).
- (7) Zimmermann, U., Ehhalt, D., and Münnich, K.O., Soil-water movement and evapotranspiration: Changes in the isotopic composition of water, *Isotop. Hydrol., Proc. Symp.* 1966, pp. 567-584 (1967).

Where streamline dispersion also contributes significantly, a greater broadening of the pulse occurs; this may also result in the tracer peak being found at different depths for different cores. Clearly, one must therefore make observations in a number of cores in order to get a representative picture of the area under study.

The early studies were made by creating an artificial rainfall of tritiated water on the surface of the soil. However, if the object is to measure groundwater recharge, then it is preferable to inject the tracer below the active root zone. In this way smaller quantities of tracer can be used, in contrast to the introduction of tracer on the surface which results in significant tracer losses through evapotranspiration.

On the order of 20 point injections can be made along a horizontal line. If the distance between injection points is less than 110 cm, the tracer will appear after about a week as a more or less uniform horizontal line as a result of molecular diffusion. Sampling is carried out by means of an auger and the soil cores are divided into sections. The water from the individual sections of the cores is then extracted by distillation and, after mixing with the appropriate amount of scintillator, is counted in a liquid scintillation counter. Tritium concentration profiles with depth at different times can thus be constructed and the velocity of movement computed from the displacement of the centers of mass of the pulses. This information, together with a knowledge of moisture content, can be transformed into an estimate of recharge. The accuracy depends on the velocity of moisture movement which in turn is proportional to the rate of recharge and inversely proportional to the field capacity of the soil. For Central European conditions the accuracy is said to be $\pm 10\%$ or better.

ISOTOPE HYDROLOGY LABORATORY, Technical Procedure Note No. 19Procedure and Technique Critique for Tritium Enrichment by Electrolysis at the IAEA Laboratory (effective November 1976)1. Introduction

Principles and some experimental details, together with some literature sources, are presented in a paper "Tritium enrichment of environmental waters by electrolysis: development of cathodes exhibiting high isotopic separation, and precise measurement of tritium enrichment factors" (C.B. Taylor, presented at International Conference on Low Radioactivity Measurements and Applications", High Tatras, Czechoslovakia, October 1975), a copy of which is appended (Annex A). This note is intended to give detailed description of the experimental and calculation procedures for tritium enrichment.

Most descriptive sections are divided into 2 parts. Section A describes the procedure in the IAEA laboratory; section B discusses the reasons behind the various procedures, and may indicate alternative acceptable, or in some cases even better, procedures.

2. Equipment

For the enrichment of tritium in water, the basic equipment consists of electrolysis cells, a cooling unit, a DC power supply, distillation equipment, accurate weighing balances, evaporation-free storage bottles, chemicals (mainly Na_2O_2 and PbCl_2) and various other items of standard laboratory equipment. A complete list of equipment together with suitable suppliers is given as an Appendix.

2.1 Electrolysis Cells

A. A schematic diagram of the cell type presently used at IAEA is shown in Fig. 1. The anode is a stainless-steel tube of length 49 cm, with inner diameter 33 mm and thickness 1 mm; a flat stainless-steel plate is helium-arc-welded to the bottom end of the tube. The top support is provided by a brass ring collar welded to the outside top end of the anode.

The cathode is a mild steel tube of outer diameter 26 mm and wall thickness 1 mm. A brass cap is welded to the top, through which passes a narrow brass tube for the removal of the evolved gases. The top assembly is completed by a PVC insulator support and an O-ring, which allow the cathode to be snugly push-fitted into position inside the anode with a gas-tight seal.

At the lower end of the cathode, a teflon spacer is used (Fig. 1) to position the cathode relative to the anode. Slits in the bottom of the cathode ensure that the circular cross-section stretches easily with a tight-fitting spring action to hold the spacer. The spacer also reduces the cross-section available to the sample in the lowest part of the cell, which ensures that the current density (amperes per unit surface area of electrode) does not increase drastically during the final hours of electrolysis.

To promote the circulation of the sample and removal of gas, the cathode is perforated with 56 regularly spaced holes of diameter 5 mm.

Electrical connection points are provided by two female banana-plug sockets at the top of each electrode.

After an initial short wash in ca. 4 N nitric acid, which removes the dirt accumulated during manufacture, the electrodes can be conditioned by repeated running under routine conditions, as described and

discussed in Annex A. All subsequent chemical treatment **MUST** be rigorously avoided, except if it becomes necessary to remove corrosion layers. In routine use, the electrodes should be washed only with hot water. If rubbing of the surface is necessary, this should be done gently with a soft brush or cloth. If corrosion has occurred, the corroded areas should first be washed and mechanically cleaned (fine emery paper is suitable), and the electrodes will then always require reconditioning by repeated running. For cases of severe corrosion, a short acid wash may be made before reconditioning is attempted, in order to expose a fresh surface for reconditioning.

During conditioning, the cathodes acquire a blackened surface. This surface is catalytic, and optimises the isotope separation. It is destroyed by acid, and is extremely sensitive to many impurities which could be present if strict precautions are not taken to purify the water sample by distillation before electrolysis.

B. The choice of cathode material is critical. It must be of mild steel (carbon steel) for best tritium recovery and accuracy in determination of enrichment factors. Stainless steel is ideal for the anode on account of its good corrosion resistance, but is definitely not suitable as a cathode material because it never develops a catalytic layer for good hydrogen isotope separation. Some other materials could be effectively used for cathodes (e. g. iron and pure platinum), but are not favoured on such grounds as rusting (iron) and cost (platinum).

Teflon is more suitable than PVC as insulating material at the top end of the cell assembly. This would have the advantage that the cathodes could be dried quickly in an oven (at ca. 120° C, not higher). Any water-holding plastic material should be avoided in cell-construction. The rubber of the O-ring should always be of a type with minimal water content under normal ambient conditions (e. g. viton).

The dimensioning of these cells (Fig. 1) is not particularly critical. With the same radial dimensions, one could work with longer cells, thus increasing the enrichment, but requiring more sample. Above 400 ml initial sample volume, it would be advisable to increase the radii and electrode areas.

For greater volume reduction ratio (initial volume/final volume), the dimensioning of the bottom of the cell becomes very critical, due to certain limitations of current density depending on such parameters as electrode material, temperature and electrolyte normality. Optimum conditions are not sufficiently well understood to make definite recommendations on this problem. However, it seems definite that volume reductions of 100 can be achieved in a single batch all without resorting to continuous feed or periodic addition procedures.

2.2 Cooling System

A. The main function of the cooling system is to reduce the loss of sample as entrained vapour with the evolved hydrogen/oxygen mixture, while at the same time it serves to prevent over-heating in the cell. Some authors have maintained that separation factors are significantly higher at lower temperature, but this is definitely of minor importance compared to the gain in enrichment efficiency due to lower vapour loss.

In two banks of cells in the Agency laboratory (one set of 20 cells, one of 16), the cells sit in individual metal cooling tanks mounted inside a deep-freeze unit. The square-sectioned copper tanks (15 x 15 x 55 cm) contain a mixture of water with about 10 % of ethylene glycol to enable operation at about 0° C without freezing problems. These tanks are electrically insulated by PVC blocks and sit on a wooden supporting framework. Each unit has a heavy Styropor-covered lid with holes for insertion of the cells. The supporting collars of the anodes rest on the top surface of the lid. Each cell is always inserted in the same position in the cooling unit.

The temperature of the deep-freeze is maintained in the range - 2 to + 1.5° C.

The explosive hydrogen-oxygen mixture produced by the passage of electrolysis current must be safely vented outside the laboratory. Each cell is coupled via a silicon oil bubbler to a plastic tube which conducts the off-gases of several cells to the outlet hood of a fume-cup-board which is forcibly vented to the outside air. The bubblers (Fig. 1) are used to prevent any possibility of mixing of off-gas (and hence water vapour!) between cells, and are designed to prevent oil suck-back in the case of current failure. Each cell is connected to its bubbler by silicon rubber tubing. Between runs these bubblers and oil are oven-dried at ca. 120° C. Normal rubber connectors must not be used, because they absorb water vapour which can exchange with the sample, and are therefore a contamination risk.

B. Metals are the most efficient material for the transfer of heat from the coolant liquid to the air of the deep-freeze unit. However, even if the cooling tank is electrically insulated, there is the possibility of corrosive electrochemical reaction between the tank and the outer anode surface of the metal cell. Slight corrosion has occasionally been noticed on the outer surface of the Agency cells. This danger could be avoided by employing an intermediate plastic container between the cell and the outer metal tank: in this case, the thermal path for the removal of heat is (electrolyte → anode → coolant → plastic → coolant → metal → air → cooling unit), and the plastic layer does not significantly increase the thermal resistance in the tank. The main heat transfer resistance is at the metal → air interface, and the removal of heat can therefore be promoted by forced circulation of gas. It must be admitted that the use of a deep-freeze is not an efficient cooling method. A much better arrangement would be to employ a refrigeration unit filled with cooling fluid, so that the heat transfer path becomes electrolyte → anode → coolant → plastic → coolant → cooling coils.

The cooling capacity required of such a unit can be estimated as follows: suppose the maximum current through a cell is 10 A, which dissociates approximately 3.33 ml of water, requiring 12.6 kcal, corresponding to a power consumption of about 15 W. Since the voltage of a cell in this case is approx. 2.5 - 3 V, about 50 % of the required energy is dissipated as heat, say 15 W per cell at 10 A. A bank of 20 cells therefore requires a cooling capacity of 300 W. Suitable commercial cooling coils are available, but probably have to be fitted to a specially-designed tank with adequate heat-insulation. In practice, the most efficient cooling would be achieved by having the bulk of the cooling fluid as circulated fluid in the cooling compartment, and keeping the radius of the plastic containers to a minimum.

2.3 Power Supply

A. In the most recent modification, the cells are connected in series to a Kepco Type JQE system power supply (Kepco Inc. 131 - 38 Sanford Avenue, Flushing, New York 11352, U.S.A.), adapted for constant adjustable current operation using an external 0.1 Ω standard resistor mounted in an oil-bath. The current is set using a potentiometer mounted in an external panel, and read by a digital voltmeter across the standard resistance. A temperature sensing element is situated in one cooling tank, being coupled to switch off the current supply if the temperature rises above $\pm 5^{\circ}$ C. The time of passage of current is recorded by a time-of-day clock, which is set to true time at the beginning of electrolysis. The clock runs only while the electrolysis current is flowing, so the time shown at the end of electrolysis allows the total time of passage of current to be accurately established.

The system is described in detail in an accompanying Technical Procedure Note No. 15 (Annex B).

B. In this power supply arrangement, the object is to record accurately the number of ampere-hours during electrolysis. Ampere-hour meters are notoriously inaccurate, so it is simpler to measure ampere-hours if a known stabilised current is passed for a known time. The present system follows this scheme for two good practical reasons:

(a) it can be easily arranged that the electrolysis is completed at the required time;

(b) knowledge of the charge passed, combined with cell weighings, enables an accurate determination of evaporation losses. This allows electrolysis parameters to be determined (see Annex A), which are a measure of cell performance (determined using 'spike' waters), or are used to calculate enrichment factors for unknown samples.

The scope of this arrangement could be further extended using the programmable capabilities of Kepco power supplies. At present, however, the programme and shut-off are controlled manually.

A further control possibility is the so-called VP-option on Kepco power supplies. This provides a voltage-triggered electronic "short" across the output terminals if the voltage exceeds a set level. This guards against the occasional situation of cell corrosion, which would eventually cause an increased voltage across the affected cell.

3. Routine Procedure

3.1 Handling and Checking of Samples after Receipt

A. At the Agency laboratory samples arrive from many parts of the world in a large variety of containers. In such circumstances, the laboratory must be alert to the possibility that the containers used for transport are not completely sealed. In this case evaporation or leakage will have occurred, which means exchange of tritium with atmospheric water vapour. Because of this all incoming sample bottles must be

checked by accurate weighing immediately after arrival, then laid aside and reweighed after about one week. The method is discussed in an accompanying Technical Procedure Note No. 14 (Annex C). After the weighing test, suspect samples should be transferred to other containers.

The selection of samples for measurement is generally determined by a priority - high, medium or low. In the case of samples from research projects, the priority is assigned by the professional officer responsible for the project and is approved by the laboratory supervisor. Precipitation samples generally have low priority, except for two stations, Valentia and Vienna, which should be processed with high priority to provide up-to-date indication of atmospheric trends.

The measurement technique is determined by the expected order of tritium concentration and required measurement accuracy and should normally be determined by the responsible project officer in consultation with the laboratory supervisor. A technician in the electrolysis laboratory (presently Miss Kogelmann) is responsible for the assignment of the samples into the measurement channels, and sorting the samples for each enrichment run.

As a general rule of thumb for the present cells, samples greater than 100 TU would be measured by direct gas counting, those between 20 and 100 TU by enrichment followed by liquid scintillation counting and samples less than 20 TU by enrichment followed by gas counting. In a few cases the quantity of sample is much too low for enrichment and so can only be counted directly. Where the quantity of water is greater than about 50 ml and less than 250 ml, the amount required for routine electrolysis (250 ml) can be made up by accurately adding tritium-free water to the sample.

3.2 "Spike" and Blank Water

A. The performance of the electrolysis cells is checked by processing 3 "spike" samples in each electrolysis run. The spike water is a water of

known tritium concentration in the range 1000 - 2000 TU prepared by diluting NBS tritium standard 4926 with deionised tritium-free water. The final tritium concentrations of the spike waters are measured by liquid scintillation counting, and provide not only evidence of the performance of their respective electrolysis cells, but also the so-called enrichment parameters (Annex A), which are used for calculation of enrichment factors for the unknown samples in the other cells. The spike samples are placed in different cells for each run, so that all cells are checked periodically. Spike waters are prepared in quantity in well-sealed metal drums, from which several litres are periodically extracted for use over several months, being stored at this stage in large glass bottles with ground-glass necks sealed with silicone grease.

In each enrichment run, one blank sample is processed as a check against contamination during electrolysis. It is a deionised water of tritium concentration less than 0.2 TU stored in the same manner as the spike waters. After enrichment, neutralisation and distillation, the blank sample is counted by the most sensitive counting method available, in our case gas-counting.

Great care should be taken to ensure that the spike and blank waters are well stored (i. e. do not exchange with atmospheric vapour), and are kept completely clean. Strict cleanliness is absolutely essential to the processing of these waters.

The blank water is also used to quantitatively "dilute" unknown samples, for which the quantity of water available for electrolysis is not sufficient. This avoids problems in the timing of electrolysis runs, which arise when the samples are of non-uniform size.

The spike and blank samples are processed exactly as the unknown samples through the electrolysis, neutralisation and final distillation steps, but do not undergo the initial distillation.

B. The initial tritium concentration of the spike sample should be chosen so that the concentration after enrichment may be determined with a statistical counting error of less than 1 % of count rate. But it should not be so high that there is a risk of cross-contamination of the unknown samples. Experience shows that a final tritium concentration of 4×10^4 TU is safe. The initial concentration should be chosen according to a chosen final tritium concentration and amount of enrichment obtained in the cells.

The spike sample should be prepared from the same standard used in the preparation of laboratory counting standards. This means that accurate tritium values can be assigned to spikes and counting standards on the basis of the parent standard calibration. In these circumstances standard inter-calibration errors do not affect the determination of tritium enrichment factors (see Annex A).

3.3 Initial Sample Distillation

A. All unknown samples must be distilled before electrolysis, unless it is definitely known that they were distilled before reaching the laboratory. To provide the quantity required for electrolysis (250 ml in our case), slight excess (in our case about 300 ml) is distilled. We use 500 ml pyrex flasks and distill at atmospheric pressure. Distillation is continued until a few ml only is left in the flask. Distillation to dryness may result in overheating and cracking of the flasks. Isotope fractionation effects due to the incomplete distillation are insignificant.

Ground-glass joints are used to connect distillation flask, water-cooled condenser and receiving flask. Individual mantle heaters with 3-step heating switches provide the variable voltage heating. Glass beads can be used to discourage bumping of samples during distillation, and the heater voltages must be adjusted to a value consistent with an adequate distillation rate without bumping.

An arbitrary conductivity test is used to determine whether the samples are sufficiently deionised by the distillation. The electrode probe of a conductivity meter (normally used in our water deionising unit) is placed in the water, and the reading noted in the resistance scale which is marked in megohms, but which apparently indicates resistivity in units of megohm cm. A resistivity in the green range of the meter (greater than 0.5 megohm cm) is accepted, samples in the red range of the scale are re-distilled.

B. The conditions for producing a distillate free of dissolved salts have to be established empirically. If the boiling rate is too fast, some dissolved material may be transported to the receiving flasks by penetration of spray into the condenser and subsequent washing out by condensed water. In case of problems the use of a vigreux column and frit glass discs above the distillation vessel may eliminate the problems without seriously reducing the distillation rate.

Vacuum distillation offers an acceptable alternative to the closed system which we operate at atmospheric pressure. However, a manifold for this purpose is not commercially available and would have to be specially constructed in the laboratory workshop.

The distillation does not remove any traces of volatile organic liquids which may be present in the samples and where presence is not revealed by the conductivity test. This is an especially awkward possibility because a few drops of many organic liquids can initiate severe corrosion of the mild-steel/stainless steel electrode combination. Two types of case have been shown to occur: one occurred in New Zealand when just 2 drops of alcohol in the sample have been found to initiate corrosion; the second type occurred in Vienna when a few rainwater samples from South-east Asia contained traces of an aromatic-smelling liquid which produced severe electrode corrosion. In the latter case an accompanying phenomenon was excessive effervescence of the water after addition of the sodium peroxide electrolyte: this test can be used to detect such samples before commencing electrolysis.

3.4 Preparation of Cells and Samples for Electrolysis

A. A starting concentration of 4 g Na_2O_2 per litre of water is presently used with the cells described in Section 2.1. 1 g portions of Na_2O_2 are carefully weighed into small glass bottles, which are sealed with screw caps until use. One extra portion per electrolysis run is kept to check later for possible tritium content if contamination of the samples in this set is suspected.

The water samples and peroxide are mixed in 250 ml standard glass flasks. About 150 ml of sample is added to the peroxide in each flask, and the flasks are shaken at intervals to dissolve the peroxide; thereafter the flasks are topped up to the 250 ml mark with the remainder of the samples. As the Na_2O_2 dissolves, the solutions must be inspected for any excess effervescence, because such samples may corrode the cells (see Section 3.3 B).

The complete cell assemblies are weighed individually on a balance reading to an absolute accuracy of about ± 0.02 g. A record kept of these weights indicates whether the cells are changing weight gradually (e. g. due to corrosion), and each weight is a check that the electrodes are completely dry. In practice the cell weights do not usually change, so any sudden weight change would be an indication that some corrosion had occurred, which would mean that the cell must be reconditioned.

The contents of the standard flasks are transferred into the anode compartment of the cells, by inverting each flask into the cell and letting the solution drain out. Thereafter the cathodes are inserted very gradually, to avoid the electrolyte splashing out of the cell. The O-rings in the cathodes should be first lightly lubricated with silicone oil. The cells are then reweighed to enable calculation of the initial weights of the samples. The calculation should be performed immediately. Obviously the weight of sample should be close to 250 g, but allowing for the addition of peroxide and for slight loss on the walls of the standard flasks. Any anomalous sample weights should be investigated before the electrolysis is commenced. During weighing any shift of the

balance should be checked by measuring standard weights of approx. the same mass as the cells.

Throughout this operation great care should be taken to ensure that the samples are placed in the correct cell. This is one point during the analysis where it is possible to make a mistake if the fullest attention is not given to the job. Before each transfer from sample bottle to standard flask, and from standard flask to electrolysis cell, the operator should double check that no mistake is being made. Such a mistake cannot usually be detected later. In the operation just described, the sample bottles and standard flasks should be labelled beforehand with the number of the cell to which the sample is consigned.

We use granular Na_2O_2 , analar grade. When mixed with water, oxygen is lost; the contribution to the weight of the sample is therefore only 79,5 % of the added weight of Na_2O_2 .

3.4 Electrolysis

A. The cells are placed in their respective cooling tanks, and connections are made to bubblers, gas outlet tubes and current supply. The cells should then be cool enough to start the electrolysis immediately.

Each electrolysis usually consists of several stages at different currents. The total charge to be passed may be represented by the sum of current-time products.

$$\text{Total ampere-hours} = \sum_i A_i t_i$$

where A_i = current over the i^{th} period,
 t_i = time in hours, i^{th} period.

The loss of water is the sum of losses due to dissociation, evaporation (entrainment of vapour in off-gas) and spray. For cells operating

at about 1° C, the spray and evaporation loss is usually about 1 - 2 %

1 Faraday of charge (96,479 coulombs) dissociates 9.0076 g of water. 1 ampere-hour therefore produces a weight loss of $(1.01 \times 3600 \times 9.0076) / 96479 = 0.3395$ g. Adding 1 % for spray and evaporation loss means a weight loss of 0.343 g for each amp-hour. Therefore, reducing from 250 to 13 ml requires about 691 amp-hours. The best value is established by experience, since it depends on the actual evaporation/spray loss and its variability from cell to cell.

The timetable is established according to the following general rules:

1. At the beginning of electrolysis a low current is desirable, because spray loss is greatest when the level of sample is highest in the cell.
2. The maximum allowable current in the middle period of electrolysis may possibly be limited by the cooling capacity of the cooling unit.
3. In the last stages of electrolysis a low current is desirable, to avoid high current densities when the active electrode area is small.
4. The electrolysis should be completed at a time suitable to the operator.

As an example, a total of 692 amp.hr over the period Thursday, 12.00 hours, to Tuesday, 09.00 hours, could be accomplished as follows:

Stage 1, 5.5 hours at 4 A	=	22 amp.hr.
Stage 2, 95.5 hours at 6.51 A	=	622 amp.hr.
Stage 3, 16 hours at 3 A	=	48 amp.hr.

During the afternoon before the last night of electrolysis, the current should be switched off briefly and one cell removed for weighing. This indicates the amount still to be electrolysed, and allows the final current setting in the above time-table to be determined.

3.5 Completion of Electrolysis: Weighing of Cells, Neutralisation and Distillation

The current is switched off manually. The cells are immediately removed from their cooling tanks, dried by sorbent paper and a cloth, and placed in slots in a trolley for transport to the balance. The cells are then left to warm to room temperature for about 30 minutes. Before weighing, the outside of each cell is again dried carefully. The accuracy of the balance is checked in advance by weighing a known "standard" weight. The cells are then weighed in turn. After each weighing the weight (sample + electrolyte) is calculated; this allows any unusual value to be checked by a second weighing before the sample is poured from the cell. The final weights usually exhibit a spread not greater than + 1 g.

When all weighings are completed, the cathodes are removed one by one, very gradually to ensure the maximum possible drainage into the bottom of the cell. As each cathode is removed, the outer cylinder containing the remaining sample is sealed with a neoprene stopper. The cathodes are washed immediately in a stream of hot water for about 2 minutes each, and are dried roughly with a cloth, to prevent formation of rust.

The samples are then poured into individual, numbered, 100 ml spherical, pyrex distillation flasks. 4 g of PbCl_2 is added to each flask and shaken. (Individual aliquots of PbCl_2 must be prepared in advance by weighing into sealed glass vials; scintillation vials are very convenient for this purpose.) The mixture is then shaken for about 30 seconds to promote the neutralisation reaction.

10 flasks are distilled simultaneously using mantle heaters, connected in parallel to an auto-transformer. The voltage must be set so that the mixture boils very gently and at the end of distillation the temperature of the flask should not exceed 200° C.

The remaining distillation flasks should be closed temporarily with blind glass stoppers and either silicone grease or fitting teflon collars; rubber stoppers should be avoided for this purpose.

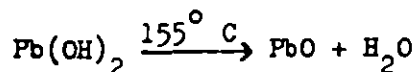
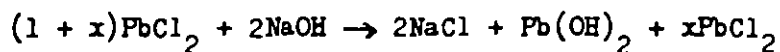
During the first batch of distillations the anodes of the cells should be washed thoroughly using a bristle brush and hot water. They are dried in an oven at 120° C.

At the completion of distillation a pH test must be made of all samples destined for liquid scintillation counting, i. e. all spike samples plus any environmental samples for liquid scintillation. To perform this test, a clean, dry glass rod should be used to remove a drop of water from the distillation receiving flask, and the rod then placed in contact with a strip of pH paper; the pH paper must on no account be dipped into the sample.

If pH is in the range 5 - 7, the sample is acceptable for liquid scintillation counting. If pH is in the range 9 - 11, this indicates some solid residue has been carried over, and the sample is not acceptable; in this case, the water must be redistilled.

After distillation, each sample is transferred to a 25 ml scintillation vial. The cap is tightly closed and marked with the code number assigned to the sample in the electrolysis run.

B. Neutralisation by lead chloride is the most effective method for the case where the samples are transferred from cell to distillation flask before neutralisation; some loss of sample adhering to the electrodes is unavoidable but non-fractionating.



4 g of PbCl_2 should be used for every 1 g of Na_2O_2 originally added to the sample before electrolysis; this represents an excess of 12 % above the quantity required for complete neutralisation.

Lead chloride is superior to lead nitrate which was previously used by several laboratories. Lead nitrate has two serious complications. Firstly, it is difficult to dry it completely and when dry it is hygroscopic; secondly it tends to dissociate at the temperatures required for drying and distillation, thereby producing brown fumes of NO_2 .

If any solid material is carried over during the distillation, the distilled water will have pH corresponding to a saturated solution of $\text{Pb}(\text{OH})_2$, i. e. in the range 9 - 11. The scintillation counting is quenched by minute suspensions of solid residues from the distillation, but is not affected by the traces of dissolved ions which may be carried over (Pb^{2+} , Na^+ , Cl^- , OH^-).

It is again important to emphasise that in these stages considerable care should be taken to keep exchange of the sample with atmospheric water vapour to an absolute practical minimum.

3.6 Precautions against Contamination

A. In the Agency laboratory the following precautions are taken:

- (a) The water vapour of the enrichment laboratory is sampled once weekly and counted by liquid scintillation within a few days. A metal rod with metal vanes attached at the top is placed in a Dewar vessel containing liquid nitrogen. Water vapour condenses on the metal vanes.

- (b) None of the staff wear modern luminous watches. Visitors are required to remove such watches before entering the laboratory.
- (c) Each new tin of sodium peroxide is checked by dissolving some peroxide in a few ml. of tritium-free water which is then prepared for gas-counting. A small portion of dry peroxide is laid aside in a sealed bottle every time a set of samples is prepared for electrolysis. Opened tins of peroxide are always closed as well as possible between use and stored in a dessicator.
- (d) All reasonable precautions to ensure that exposure of samples to the atmosphere is kept to a minimum.

B. There are three aspects to the problem of tritium contamination: prevention, detection and cure.

Prevention

Most low-level tritium laboratories have suffered from contamination problems at some stage. Some of these problems are difficult to foresee. However, experience shows that there is a number of guidelines which should be rigidly followed, and will cover the majority of problems.

1. Do not attempt to perform low-level tritium measurements in a contaminated environment. The best measure of contamination is the atmospheric water vapour inside and outside the laboratory building. As a rule of thumb, the tritium concentration in water vapour from inside the laboratory should not exceed the ambient level of uncontaminated outside vapour (approx. equal to the ambient mean rain-water concentrations) by more than a factor of 3. All rooms involved in tritium measurements, sample storage etc., should have vapour monitored at regular intervals, preferably weekly. Water vapour can be collected using a freezing surface cooled by liquid

nitrogen or dry ice. Avoid dry ice/ alcohol or acetone freezing mixtures, since the frozen moisture then tends to contain traces of the alcohol or acetone. A more complex sampling procedure (e. g. air pump and cooler) may be required if dry ice or liquid nitrogen is not available. This has the advantage that it can monitor continuously. Vapour samples can be counted directly by liquid scintillation. A generally contaminated environment exists in the neighbourhood of reactors, accelerators, and laboratories using tritium and carbon-14 at tracer levels. It has already been stressed that counting should not be attempted in a scintillation spectrometer which has been used at tracer levels.

2. The problem posed by tritiated watches should be understood, and rigorous precautions taken. A contaminating watch can be very easily identified by leaving it in a sealed container overnight, together with a small tray of 10 ml water of low tritium concentration. The water may then be counted by liquid scintillation, a count of a few minutes being generally sufficient to indicate the contamination.

As a rigid rule, any visitor wearing a luminous watch should be required to leave it outside the laboratory premises. The staff of the laboratory should be forbidden to wear such watches at all. Preferably also their homes should be free of contamination, since the contamination can be assimilated there, and transferred in the body water.

3. All chemicals, glassware, vacuum pumps, oil, etc. should be acquired new from the manufacturer and never borrowed from other laboratories. Glassware from a laboratory glass workshop may be contaminated if the workshop also repairs or handles equipment from contaminated laboratories.

As a general precaution, all glassware coming into the laboratory should be rinsed thoroughly in water, immersed overnight in water, then rinsed again and dried in a hot oven before using.

4. If the laboratory is using heavy water (e. g. in preparation of enriched deuterium samples for electrolytic enrichment or deuterium studies), it should be understood that some suppliers provide water which has been used as a reactor moderator and is hopelessly high in tritium. The degree of tritium contamination of any heavy water should be established before using in any low-level laboratory.

Detection

Detection of tritium contamination may be considered under three separate headings:

1. Contamination of samples prior to analysis.
 2. Contamination of laboratory atmosphere.
 3. Contamination from chemicals, glassware etc. during analysis.
1. The sample containers should be evaporation-free if their caps are closed properly, but there is always the danger that this condition is not met. Furthermore, some field workers may imagine they are improving the seal by inserting paper washers or plastic sheets underneath the cap - inevitably this makes the seal worse. Because of this danger, it is important to determine whether any evaporation has occurred from the bottle between the time of sample collection and arrival at the laboratory. This problem is discussed in Annex C.

Contamination during sampling can be avoided by careful procedure, but this is frequently beyond the control of the measuring laboratory. The laboratory should nevertheless provide all field personnel with a list of precautions and a sampling procedure. As an approximate effective guideline to which bottles should be evaporation-free, one could stipulate that a sample of low tritium concentration should not acquire more than 0.01TU during a year of storage. The acquired tritium concentration in a sample of volume V_0 is due to the evaporation of amount V where

$$V = \frac{0.01 V_0 (1 - r)}{r C_v t}$$

with r = mean value of relative humidity in storage area

C_v = tritium concentration of outside vapour

t = storage time.

Suppose for example what might be a typical case for the present-day Northern Hemisphere with $r = 0.5$, $C_v = 100$ TU, $t = 1$ year. This gives $V = 10^{-4}$ ml per ml of sample, e. g. 0.1 g from a 1 l. sample.

2. At all times the controlling personnel should be aware of the secular and seasonal trends of tritium concentration in the outside vapour. Any sharp rise in the tritium concentration in the laboratory atmosphere can be investigated by taking a series of vapour samples, e. g. in various corners of the laboratory, inside cupboards, in air-conditioning vents, outside corridors and neighbouring rooms, and in the outside air. This may localise the source region of the contamination. The possibility of tritium sources in watches and other luminous sources should be investigated.

3. It is a very good precaution to store in sealed bottles a small quantity of chemicals of all types at the time when a new container is opened. If contaminated measurements occur, the chemicals used in conjunction with these samples can therefore be investigated. A good procedure is to add a little water, leave overnight and then recover the water for counting.

Severe contamination of glassware is sometimes difficult to remove. A case once occurred in the New Zealand laboratory where new glass furnace tubes for the zinc + water \rightarrow hydrogen reaction were received from the glassblower also serving an accelerator laboratory. These were washed, one tube filled with zinc/sand mixture

and outgassed for about 2 hours with the temperature of the central portion increasing to 450° C. The first hydrogen sample off this furnace was contaminated to the extent of several hundred counts per minute. It was discovered that this glassware had been washed in a solution already used for glassware from an apparatus used for accelerator tritium targets. In another laboratory, a vacuum line for hydrogen production was hopelessly contaminated by processing deuterium standards prepared from reactor heavy water. Vacuum pump oils are also prone to contamination from tritiated compounds, and mercury can retain water vapour.

Cure

A cure for a contamination problem is always simplest to achieve when the cause has been detected. A laboratory which has been exposed to contamination will self-decontaminate after the source of contamination has been removed. The contamination will generally be absorbed by all the structural material in the laboratory to an extent dependent on the duration of the exposure and the strength of the contamination source. The rate of decontamination depends on the renewal rate of the air in the laboratory. In cases measured by the author, contaminated concentrations in laboratory rooms without forced air circulation decayed approximately exponentially with half-lives of several months. If a cupboard or other furniture is more contaminated than the remainder of the laboratory, it should be removed. Chemicals in a severely contaminated laboratory should be discarded.

The case of severely contaminated equipment such as scintillation spectrometers, vacuum pumps, vacuum systems, distillation lines, is probably the most awkward to deal with, since decontamination procedures may not be quickly effective and the cost of replacement may be unacceptably high.

Appendix - List of Equipment required for Electrolytic Enrichment of Tritium

Item	Number and Nature of Item	Possible Supplier
1	20 electrolysis cells (per set)	1
2	1 DC current supply	see Annex B
3	1 well-insulated cooling bath to hold cells and coolant	2
4	1 cooling coil for item 3	2
5	1 venting system for electrolysis off-gases	3
6	20 specially-designed bubblers (see Fig. 1) placed in flow of off-gas to prevent cross-contamination	4
7	1 top-pan balance for weighing electrolysis cells, best possible accuracy required.	5
8	2 variable transformers for control of mantle heaters in pre- and final distillation systems	6
9	10 mantle heaters for pre-distillation system	7
10	10 mantle heaters for final distillation system	7
11	10 round glass distillation flasks for pre-distillation with ground glass connectors mating to item 12 (0.5 l for 0.25 l samples)	8 or 9
12	10 water-cooled condenser tubes for pre-distillation with ground-glass connectors mating to items 11 and 13	8 or 9
13	10 Erlenmayer bottles as receiving bottles on pre-distillation system, with ground glass top mating to item 12 (0.5 l for 0.25 l samples). These bottles must be modified by a glass-tube outlet near the top providing connection to a small bubbler containing silicone oil.	8 or 9
14	10 bubblers (see item 13), to be used only for pre-distillation system	4
15	10 Vigreux columns (optional), to be inserted in pre-distillation system between items 11 and 12 if required	8 or 9
16	1 analytical balance, for weighing out small quantities of chemicals, water, etc.	10
17	40 small well-sealed glass bottles for weighing out Na_2O_2 and Pb Cl_2	11

Item	Number and Nature of Item	Possible Supplier
18	20 standard flasks with teflon or polyethylene stoppers or screw caps for preparing electrolyte. Capacity equal to initial water quantity in cell.	8 or 9
19	100 glass bottles with ground-glass stoppers for storage of samples after pre-distillation	8 or 9
20	20 round-bottomed glass flasks for final distillation with ground-glass connection mating to item 21.	8
21	10 water-cooled condensers for final distillation system with ground-glass connector mating to items 20 and 22	8 or 9
22	10 receiving tubes for final distillation system, with ground-glass connector mating to item 20, and a small outlet tube for connection to a small bubbler containing silicone oil.	12
23	10 bubblers for use with item 22. Bubblers used for spike samples should be marked and not interchanged with those used for other samples.	4
24	Several hundred well-sealed glass bottles to be used for storage of samples until counting.	11
25	Selection of storage bottles with ground-glass stoppers (up to 10 l capacity) for storage of spike and blank waters, other water samples and liquids.	8 or 9
26	Selection of beakers, measuring cylinders and filter funnels (in plastic and glass); pipettes	8 or 9
27	Several polyethylene spray-bottles (0.5 and 1 l)	8
28	Dessicator for storing sodium peroxide tins	8 or 9
29	Large wash-basin with drainage system capable of taking chemical residues	13
30	Drainage racks	13
31	Drying oven of adequate size, temperature would not usually have to be higher than 120° C	13
32	Deionisation column with auxiliary conductivity meter	14
33	Rubber gloves, horn spoons of various sizes, tweezers, glass rods, plastic and enamel trays.	13
34	pH paper	13

Item	Number and Nature of Item	Possible Supplier
35	Flexible tubing for water condensers, coupling of cells to venting system, etc.; various connecting pieces.	13
36	Spring clips and other connecting pieces for glassware	13
37	Selection of plastic stoppers; neoprene or plastic stoppers fitting outer cylinder of cells.	13
38	Teflon sleeves for sealing ground-glass connections in distillation systems.	15
39	Silicone rubber tubing for coupling cells, distillation flasks and receiving flasks to bubblers. These should not be interchanged between systems, and those used for spikes should be marked and used only for spikes.	15
40	Programmable calculating system for calculation of enrichment parameters, enrichment factors and errors.	16
41	Marking pens suitable for writing on glass and plastic sample containers.	13
42	Tritium standard for calibration purposes	17
43	Tritium-free water	18
44	Storage drums for large quantities of water (electrolysis spike water, tritium-free water)	19
45	Plastic tanks for surrounding cells in cooling unit.	13
46	Equipment for collecting water vapour from laboratory atmosphere.	20

Suppliers and Comments

1. There is no commercial supplier of batch electrolysis cells. Science Glass, P.O. Box 483, Coconut Grove, Miami, Florida 33133, U.S.A. (Mr. P. Nilsson) can manufacture periodic addition cells of the Ostlund design. They also have offered to manufacture cells similar to that in Fig. 1, and possess a specimen of this design to work from.

2. Again there is no commercial supplier. A suggested possibility is to purchase a heavy-walled polyethylene tank (60 gallons, dimensions 36" x 20" x 20") of type 6323-50 as supplied by Cole-Parmer, 7425 North Oak Park Avenue. This could be mounted on and surrounded by insulating sheets of polystyrene, which in turn fit inside a specially made wooden container. The tank has an overlapping flange ideally suited for the fitting of an insulating lid which would be designed with holes for the cells and cooling coil connections. Cooling coils of suitable dimensions and capacity are also available from Cole-Parmer. For example, type 1242-10 has 7" OD and height 19", and a cooling capacity of about 0.9 Kw at approx. 0° C in a well-insulated bath. Since about 50 % of the cell power is dissipated as heat, if 20 cells are run at say maximum voltage 4.5 V and maximum current 20 A, then the heat dissipation is at most 0.9 Kw. The heat loss through the lid via the cells can be cut by an overall lid which reduces air circulation. This, however, should be made shatter-proof, just in case a cell explodes.

3. The simplest way to remove the cell off-gases is to couple the outputs of the bubblers to a few flexible output tubes which are then led to the outside air. This may however be impractical or unsafe. If a fume hood is incorporated in the laboratory, forced ventilation can be used to dissipate the gases. In this case care must be taken to avoid mechanical or electrical sparking in the output line. Because of noise from the cooling compressor, it may be desirable as well as safer to operate the cells in a room not normally inhabited by the laboratory staff. However, a twice daily inspection would be absolutely essential in this case, and the ventilation of the off-gases must again be completely effective.

4. Suitable bubblers are not available commercially and therefore have to be constructed by a laboratory glassblower.
5. A Sartorius balance top-pan balance weighing up to 2.1 kg (Sartorius-Werke GmbH, 34 Göttingen, Postfach 19, Federal Republic of Germany), is very suitable for the present Agency cells. Larger cells require a larger balance with corresponding lack of accuracy in determining the final weight of sample in the cell. The best solution is to ensure that the weight of the dry cell + final sample can be measured on the 2.1 kg balance, whereas the initial sample weight can be measured with adequate accuracy on a larger balance. Minimum possible weight is an important feature of cell design.
6. Any variable transformer matching the power requirements of the mantle heaters connected in parallel.
7. Can be obtained from Heraeus-Wittmann, 6900 Heidelberg, Federal Republic of Germany.
8. Rudolf Brand, D-6980 Wertheim, Postfach 310, Federal Republic of Germany.
9. Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, Federal Republic of Germany.
10. This balance should have an accuracy 1 mg or better (Mettler, CH-8606 Greifensee - Zürich, Switzerland).
11. We use Packard glass scintillation vials with metal-foil seal in caps (Packard Instrument Co., 2200 Warrenville Road, Downer's Grove, Illinois 60515, U.S.A.).
12. These have to be specially made.
13. Any supplier.
14. A range of suitable columns are manufactured by A. Lang, 8040 Zürich, Albisriederstrasse 5, Switzerland.

15. Can be obtained from Rohrbeck's Nachfolger, 1050 Vienna, Wehrgasse 18, Austria.
16. The Agency laboratory uses a Wang programmable calculating system as its calculating facility for most laboratory calculations.
17. Radioactivity Section, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, DC 20234, U.S.A. Laboratories are strongly recommended to obtain their standard from this source only; this will assist uniformity of calibration between laboratories.
18. Commercial supplies not available. Has to be found by enriching and measuring water from possible source.
19. 110 l stainless steel drums can be supplied by supplier 15. 150 l aluminium drums are manufactured by Fissler GmbH, Postfach 2610, D-6580 Idar-Oberstein, Federal Republic of Germany.
20. The Heidelberg and Miami laboratories have considerable experiences in the continuous sampling of water vapour and can provide literature (Institut für Umweltp Physik der Universität Heidelberg, D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 366, Federal Republic of Germany (W. Roether); Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, 4600 Rickenbacker Causeway, Miami, Florida 33149, U.S.A. (H.G. Ostlund)).
21. E. Merck, 61 Darmstadt, 2 Postfach 4119, Federal Republic of Germany.
22. Wacker-Chemie GmbH, 8 München 22, Postfach, Federal Republic of Germany.

Chemical Supplies

1	PbCl ₂ (zur Synthese)	21
2	Na ₂ O ₂ (gekörnt zur Analyse)	21
3	NaOH pellets (zur Analyse) for regeneration of ion-exchange columns	21
4	HCl (37 % zur Analyse) for regeneration of ion-exchange column	21
5	HNO ₃ (any grade) for treating new cathodes before use or removing corroded surface layers	21
6	Acetone used in rinsing some glassware	13
7	Silicone grease	22
8	Silicone oil	21
9	pH paper	21
10	Glass beads to prevent bumping in distillation	21

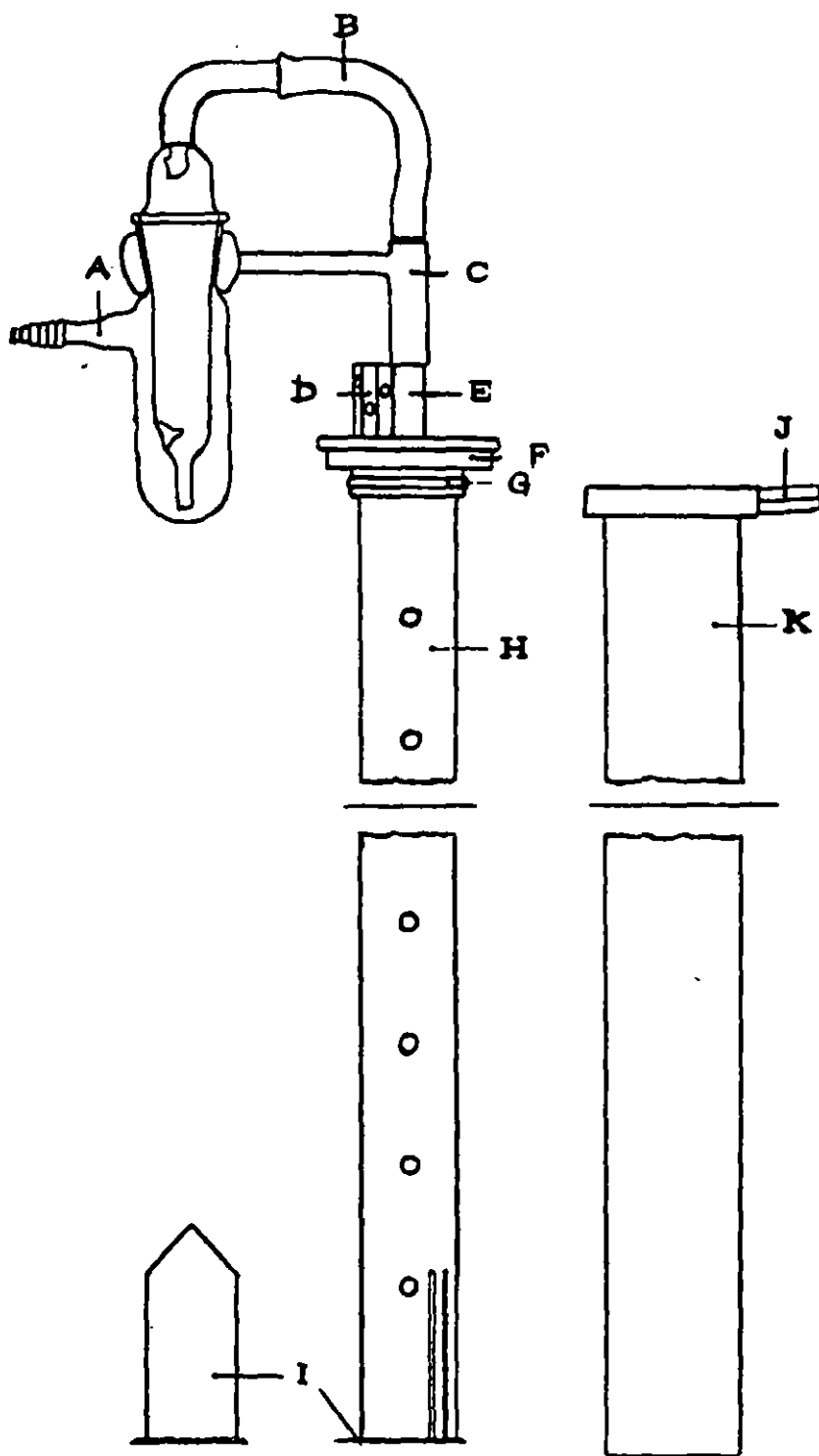


Fig. 1 Schematic diagram of Electrolysis Cells with bubbler attached. A. Glass bubbler, B. Silicone rubber tubing, C. Bubbler holder, D., J. Sockets for electrical connections, E. Gas exit tube, F. PVC insulating collar, G. O-ring, H. Cathode, I. Teflon insulator, K. Anode.



National Institute of Standards & Technology

Certificate

THIS IS A PHOTOCOPY OF THE CERTIFICATE
WHICH IS BEING MAILED TO YOU UNDER
SEPARATE COVER.

Standard Reference Material 4926D Radioactivity Standard

Radionuclide	Hydrogen-3
Source identification	SRM 4926-D
Source description	³ H-water flame-sealed in glass ampoule ⁽¹⁾
Volume	18 mL
Radioactivity concentration	$2.897 \times 10^3 \text{ Bq g}^{-1}$ ⁽²⁾
Reference time	1200 EST July 25, 1989
Overall uncertainty	0.86 percent ⁽³⁾
Measuring instrument	4 $\pi\beta$ liquid-scintillation counter calibrated by internal gas counting
Half life	12.43 ± 0.05 years ⁽⁴⁾

This Standard Reference Material was prepared in the Center for Radiation Research, Ionizing Radiation Division, Radioactivity Group, Dale D. Hoppes, Group Leader.

Gaithersburg, MD 20899
August, 1989

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

*Notes on back



National Bureau of Standards

Certificate

Standard Reference Material 4361-B Radioactivity Standard

Radionuclide	Hydrogen-3
Source identification	4361-B-33
Source description	Tritiated water in flame-sealed glass bottle (1)*
Mass	501.3 grams
Radioactivity concentration	1.123 Bq g ⁻¹
Reference time	0830 EST August 27, 1987
Overall uncertainty	0.97 percent (2)
Half life	12.43 ± 0.05 years (3)
Calibration method	Liquid-scintillation counting calibrated by 4πβ internal-gas-proportional counting (4)

This Standard Reference Material was prepared in the Center for Radiation Research, Ionizing Radiation Division, Radioactivity Group, Dale D. Hoppes, Group Leader.

Gaithersburg, MD 20899
September, 1987

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

*Notes on back

NOTES

- (1) Source consists of tritiated water flame-sealed in a "500-mL" borosilicate-glass bottle. The neck of the bottle is equipped with a 19/38-mm standard-taper glass joint to allow the user to reseal the bottle after opening.
- (2) The overall uncertainty was formed by taking three times the quadratic combination of standard deviations of the mean, or approximations thereof, for the following:
- | | |
|--|--------------|
| a) dilutions | 0.21 percent |
| b) $n = 6$ gas counting measurements | 0.04 percent |
| c) gram-mole measurements | 0.08 percent |
| d) extrapolation of and length compensation in gas counting | 0.05 percent |
| e) liquid-scintillation intercomparison of 1961 and 1978 standards | 0.10 percent |
| f) half-life correction for $t = 3280$ days | 0.20 percent |
- (3) NBS half-life value.
- (4) SRM 4361-B is a dilution of SRM 4926-C. Gas-counting measurements of SRM 4926-C are described in Unterweger, M.P., Coursey, B.M., Schima, F.J. and Mann, W.B., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 31, 611 (1980).

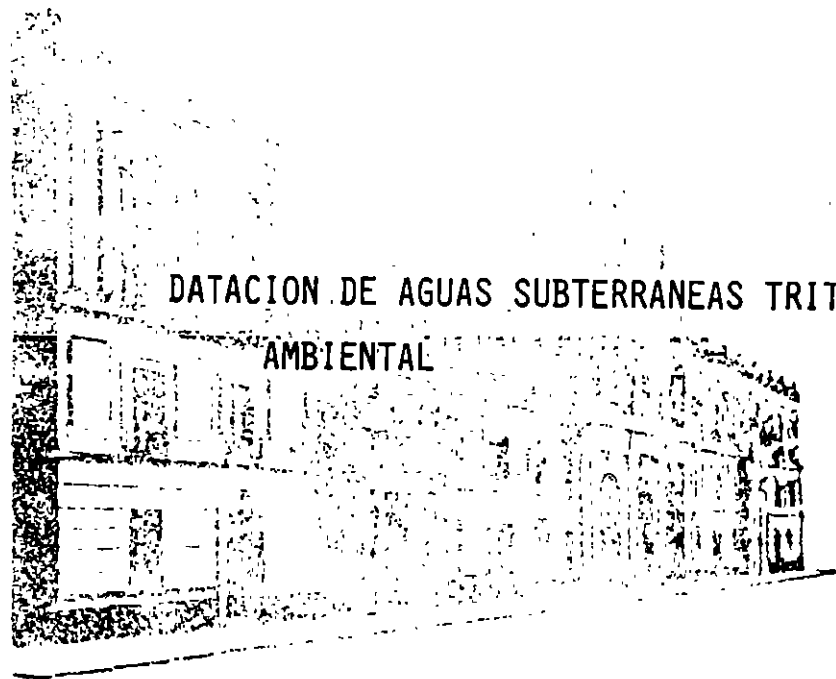
For further information please call J.M. Calhoun at (301) 975-5538 or Dr. B.M. Coursey at (301) 975-5539.

4361-B



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA



**DATACION DE AGUAS SUBTERRANEAS TRITIO
AMBIENTAL**

FIS. LUIS GONZALEZ HITA

1911

1912

1913

1914

1915

1916

samples from wells of different depths (Fig. 9.8 and Table 9.3), precipitation samples of various months (Fig. 9.10), rains of different intensities (Fig. 9.11), summer and winter precipitation (Fig. 9.18), or river samples collected during a whole season (Fig. 9.20).

The basic conclusion from these variations is the necessity of *multisampling*. The hydrochemist has to plan the sample collection in the right way in order to get enough data for the calculation of meaningful average values and to gain an insight into the fine structure of the investigated system in the lateral, vertical and time dimensions.

Note. An excellent collection of basic isotope data and discussion of case studies is provided by publications of the International Atomic Energy Agency, Vienna, included in the reference list on p. 270. Especially useful is the collection of papers *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*, IAEA, Vienna, 1981. Fritz and Fontes (1980 and 1986) are the editors of the *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* that contains valuable information on the stable hydrogen and oxygen isotopes.

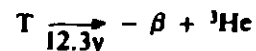
Table 9.5 Variations in $\delta^{18}\text{O}$ values in daily rain at Ashdod, Israel (Gat and Dansgaard, 1972)

Date (Jan 1968)	Amount (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)
6	5.3	5.01 ± 0.06
9	6.5	2.09 ± 0.06
10	1.0	0.14 ± 0.07
14	12.5	6.13 ± 0.07
15	10.1	6.43 ± 0.13
16	5.2	2.05 ± 0.13
17	3.3	2.3 ± 0.11
21	3.4	4.70 ± 0.11
23	2.4	2.70 ± 0.10
24	13.0	5.27 ± 0.11
28	7.1	3.09 ± 0.11
30	10.7	4.15 ± 0.11
31	7.6	6.90 ± 0.11

10 TRITIUM

10.1 The radioactive heavy hydrogen isotope

Tritium is the heavy isotope of hydrogen (section 5.2). Its symbol is ^3H , or T. Tritium atoms are unstable and disintegrate radioactively, forming stable ^3He atoms. The radioactive decay is accompanied by the emission of β^- particles, measurable in specific laboratories:



The rate of radioactive decay is by convention expressed as the half-life, $T_{1/2}$, defined as the time span during which a given concentration of the radioelement atoms decays to half the initial value. $T_{1/2}$ of tritium is 12.3 years. Thus, after 12.3 years $\frac{1}{2}$ the initial concentration of tritium atoms is left, after 24.6 years only $\frac{1}{4}$ is left and so on. A radioactive decay curve of tritium is given in Fig. 10.1. Using the decay curve it is possible to find out, for example, how many years it takes for a given amount of tritium to decay to 20% of the initial amount. The answer, obtained from Fig. 10.1, is 29 years. Similarly, one can find out what percentage of an initial amount of tritium will be left after 20 years. The answer is 32% (Fig. 10.1).

The concentration of tritium in water is expressed by the ratio of T atoms to H atoms:

a ratio of $\text{T}/\text{H} = 10^{-18}$ is defined as 1 tritium unit (1 TU)

10.2 Natural tritium production

Cosmic ray neutrons interact in the upper atmosphere with nitrogen, producing ^{15}N , which is radioactive and disintegrates into common carbon (^{12}C) and tritium:



The tritium atoms are oxidized to water and become mixed with precipitation, and so enter groundwater. The natural production of tritium introduces about 5 TU to precipitation and surface water.

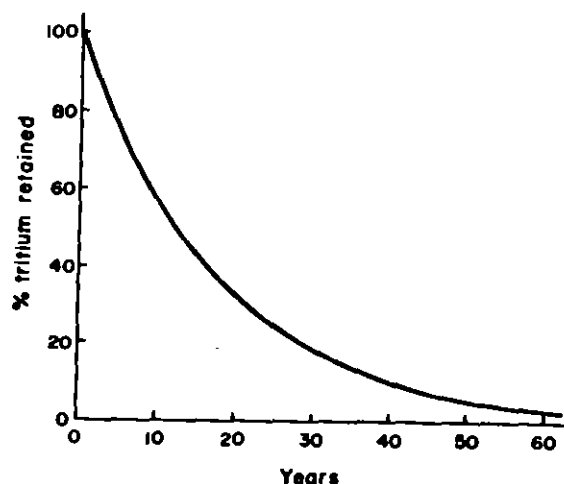


Fig. 10.1 Radioactive decay curve of tritium. After 12.3 y 50% of an initial concentration are left, after 24.6 y 25% are left, etc.

In the saturated zone, water is isolated from the atmosphere and the tritium concentration drops due to radioactive decay: the original tritium concentration of 5 TU drops to 2.5 TU after 12.3 years, only 1.2 TU are left after another 12.3 years and so on.

Provided the natural production of 5 TU is the only source of tritium in groundwater, we would have at hand a water dating tool. For example, water pumped from a well with 3 TU has preserved $3 \times 100/5 = 60\%$ of its natural tritium content, equivalent (Fig. 10.1) to an age of 9 years.

However, a hydrologist's life is not that simple. Most aquifers have a capacity equal to several annual recharges or, in other words, water accumulates in the aquifer for many years and the age we have just calculated from the tritium concentration is not a real age, but rather an average, or *effective age*. This is still of high value in hydrology. Tritium measurements have a practical limit of 0.2 TU. Hence, assuming an initial input of 5 TU, an amount of 0.2 TU represents $0.2 \times 100/5 = 4\%$, or an age of 55 years. Thus, the tritium method of effective hydrological age seems valid in the range of a few decades.

Low tritium concentrations are determined on samples that have been pre-concentrated electrolytically, necessitating samples of about 300 ml. Thus, to allow for repeated measurements, samples of 1 l should be collected for tritium measurements.

10.3 Manmade tritium inputs

Hydrogen tests, which began in 1952 in the northern hemisphere, added large amounts of tritium to the atmosphere. They reached a peak in

1963, with up to 10 000 TU in a single monthly rain in the USA. An international treaty stopped surface nuclear tests in 1963, and concentrations in precipitation decreased steadily. Since nuclear testing began tritium (and δD and $\delta^{18}O$) are measured in a worldwide net of stations (Fig. 10.2), co-ordinated by the International Atomic Energy Agency (IAEA) in Vienna. The results are published in annual reports: *Environmental Isotope Data: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation*, IAEA, Vienna. Figure 10.3 represents annual tritium concentrations in precipitation at various stations between 1961 and 1975. Figure 10.4 reveals monthly values for several stations over the period of 1961-1965, when the bomb-tritium impact was especially high. The following patterns are seen in the tritium curves:

- Values rose much higher in the northern hemisphere, where the bomb testing took place.
- The maximum peak was reached in 1963, and values decreased thereafter.
- A summer peak and winter low are seen each year (Figs. 10.4 and 10.5), reflecting the fact that the tritium was displaced in large amounts in the higher parts of the atmosphere and leaked in the spring and summer into the lower parts.

The manmade tritium, reaching several thousand TU in precipitation during 1963, completely masked the natural tritium production discussed in the previous section. The awareness of the potential importance of tritium to hydrology arose only after the nuclear tests began. By that time the natural tritium content in precipitation could no longer be measured, but a unique solution was found - measurements in stored and dated wine bottles, reflecting the relevant annual rains (Table 10.1). A common value

Table 10.1 Estimates of natural, pre-bomb, tritium concentration in precipitation and wine (text) (Vogel *et al.*, 1974)

Locality	Sample	TU	Researchers ^a
Rhone valley, France	wine	3.4	Kaufman and Libby (1954) Von Buttlar and Libby (1955)
Bordeaux, France	wine	4.3	Kaufman and Libby (1954) Von Buttlar and Libby (1955)
Rhine valley, Germany	wine	5.5	Roether (1967)
New York State, USA	wine	5.8	Kaufman and Libby (1954) Von Buttlar and Libby (1955)
Chicago, USA	wine	7.5	Kaufman and Libby (1954) Von Buttlar and Libby (1955)
Ottawa, Canada	rain	15.3	Brown and Gummit (1956) Brown (1961)
Greenland	ice	12.6	Begemann (1961),

^a References given in Vogel *et al.* (1974).

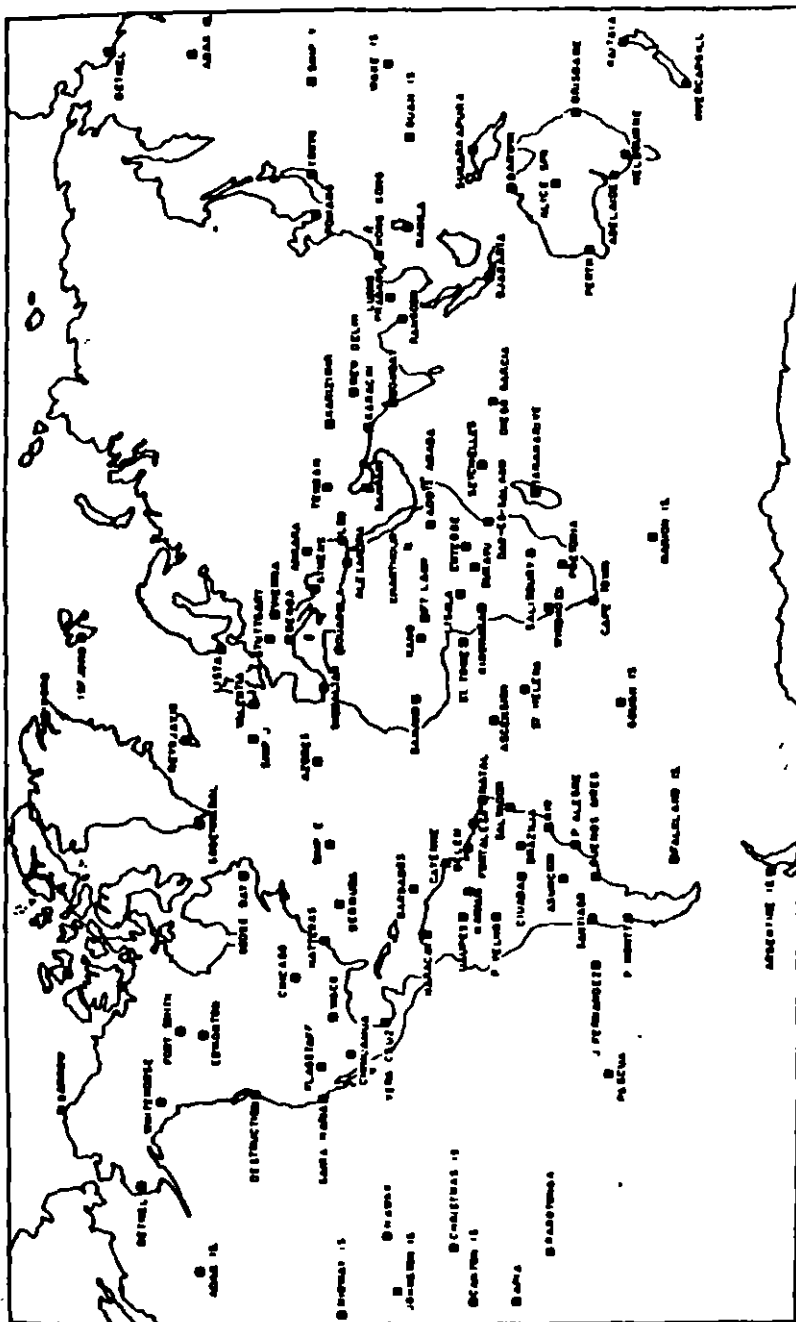


Fig. 10.2 Network of weather stations collecting precipitation samples for tritium and stable hydrogen and oxygen measurements, co-ordinated by the International Atomic Energy Agency, Vienna.

Tritium

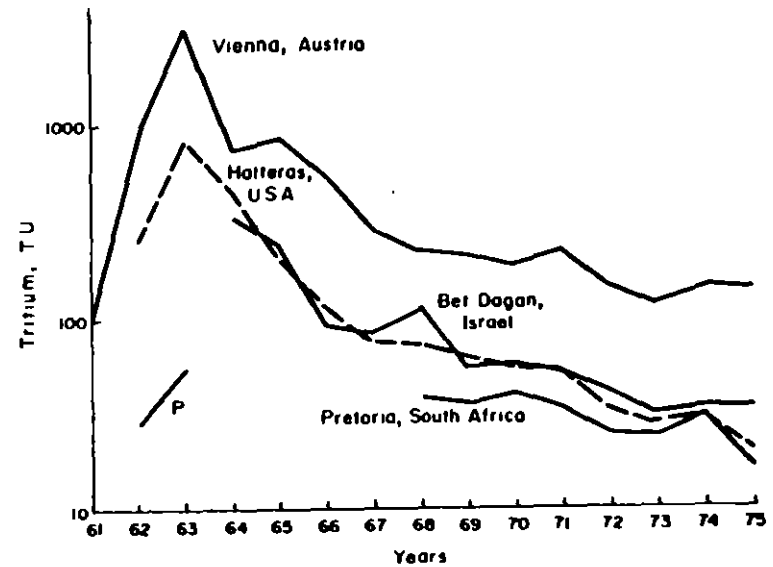


Fig. 10.3 Annual weighted average tritium concentrations of representative weather stations (data from Environmental Isotope Data: World Survey of Isotope Concentrations in Precipitation, Vol.1 (1969) and Vol.7 (1983)). Values increased drastically in 1963 and have been steadily decreasing ever since. Values were much higher in the northern hemisphere (where the nuclear tests took place).

for pre-bomb tritium is 5 TU.

The described observations may be applied to practical problems. For example, the weighted average tritium concentration in Vienna was 3280 TU in 1963 (Fig. 10.3). How much tritium would be left in water that was recharged in 1963 and pumped in a well in 1988? The answer may be attained by the following steps:

- 1988-1963 = 25 years passed, i.e.
- 25% of the initial tritium were left after decay (read from Fig. 10.1), and
- $3280 \times 25/100 = 820$ TU would be left at 1988.

Before 1952, natural tritium was about 5 TU in precipitation. How much would be left in groundwater recharged in 1951 and emerging in a spring in 1988? The answer may be reached by the following steps: 37 years passed, therefore radioactive decay would have decreased the concentration to 11% of the initial value (Fig. 10.1), so $5 \times 11/100 = 0.5$ TU would be left.

10.4 Tritium as a short-term age indicator

When the anthropogenic tritium was noticed, hopes arose that the specific tritium 'pulses' contributed by the individual tests would provide a means of accurate dating of groundwater. However, it turned out that the input

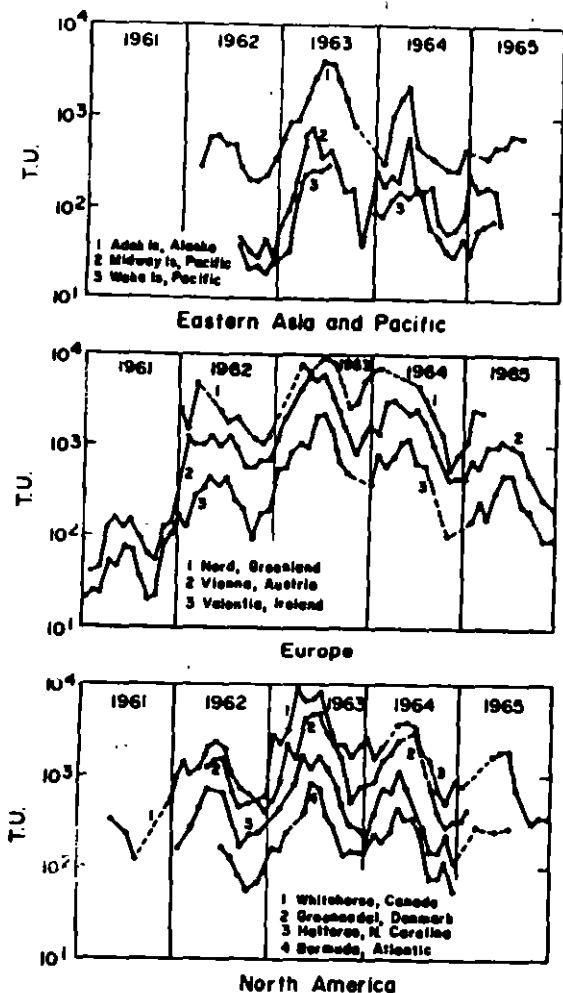


Fig. 10.4 Monthly tritium concentrations in rain at representative stations (from IAEA Technical Report No. 73, 1967). Summer peaks indicate that bomb tritium is stored in the high parts of the atmosphere and leaks in the spring into the lower atmosphere.

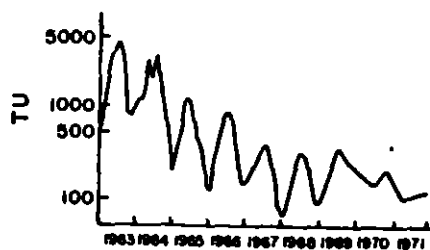


Fig. 10.5 Summer peaks and winter lows of tritium in precipitation in Sweden (Pearson, 1971).

values in precipitation varied considerably from one location to another, and during the seasons and years in each place. In addition, complicated mixing takes place in each aquifer, and the mode and extent of mixing of each year's recharge with that of previous years' recharge is unknown. Hence, age determinations accurate to the year are impossible and of no meaning to groundwater studies. However, semi-quantitative dating is possible and very informative:

- Water with zero tritium (in practice < 0.5 TU) has a pre-1952 age.
- Water with significant tritium concentrations (in practice > 10 TU) is of a post-1952 age.
- Water with little, but measurable, tritium (between 0.5 and 10 TU) seems to be a mixture of pre-1952 and post-1952 water. The topic of water mixtures is further discussed in section 11.10, along with carbon-14 data.

10.5 Tritium as a tracer of recharge and piston flow: observations in wells

Seasonal variations in the tritium concentration in two shallow tribal wells in the Kalahari are seen in Fig. 10.6. Variations in tritium were noticed to follow variations in the water table. This observation provided insight into the local recharge mechanism. The tritium-rich recharge of the rainy season formed an upper layer in the aquifer. As abstraction, mainly during the dry season, advanced, lower water layers were encountered, having been stored in the aquifer for several years. The seasonal tritium peak was observed to arrive at the wells several months after the rain peak. Thus, the recharge water moved in the aerated zone not through conduits, but in a porous medium, in a piston flow mode (section 2.1, Fig. 2.2). The time lag provided an idea of the storage capacity of the aerated zone.

Tritium in soil profiles. Several workers measured tritium concentrations in profiles of soil moisture. The samples were collected in most cases by means of a hand drill; the profile samples were carefully wrapped to avoid drying

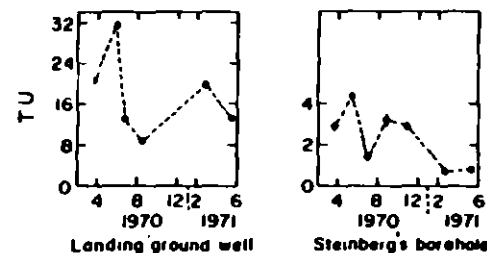


Fig. 10.6 Seasonal variations in tritium concentration in shallow wells in the Kalahari, indicating recharge in a piston-flow mode (Mazor *et al.*, 1973).

or exchange with tritium in the air. In the laboratory the soil moisture was extracted by distillation, weighted (to get a moisture profile) and measured for the tritium concentration. Figure 10.7 deals with such a profile from South Africa, along with the local precipitation-tritium curve. The profile was taken in December 1971 and the precipitation-tritium curve has been corrected (solid line, top of Fig. 10.7) for radioactive decay until that date. This corrected line indicates 7 TU for 1958 precipitation, an increase to over 20 TU in the rainy season of 1962, and over 30 TU for 1964. These values were applied to identify the time points marked on the tritium-depth line in Fig. 10.7. Thus, the moisture with the 1958 tritium concentration was observed in 1971 at a depth of about 2 m. The infiltrating water moved these 2 m in $1971 - 1958 = 13$ years, indicating an average infiltration velocity of 0.15 m/y. The 1962 tritium concentration was observed at a depth of 1.4 m, after $1971 - 1962 = 9$ years, indicating infiltration velocity of 0.16 m/y; and the 1964 tritium front was observed at 0.8 m, indicating an infiltration velocity of 0.11 m/y. Variations in the calculated infiltration velocity may occur either due to differences in the soil properties or due to variations in the annual rain regimes. One may therefore retrieve from soil profiles average recharge velocities, relative lateral and vertical conductivity (by comparing different profiles), and recharge efficiencies.

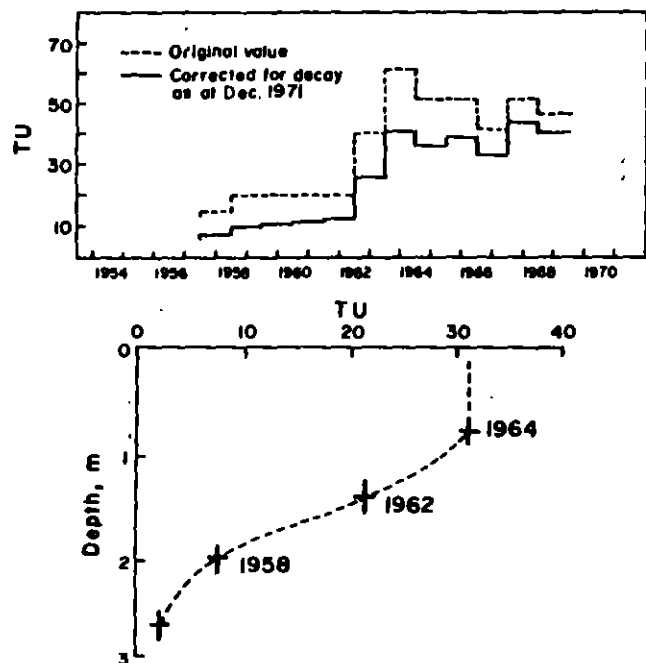


Fig. 10.7 Tritium in a soil profile from the Transvaal, South Africa, and in precipitation at Pretoria (following Bredenkamp *et al.*, 1974). The identification of the 1958, 1962, and 1964 moisture fronts is discussed in the text, along with the applications to recharge percentage calculations.

Applicativity of tritium data in soil profiles. The applicability of the tritium profile data may be demonstrated by means of an example: a tritium front in a soil profile was identified to have descended 3 m during 10 years and the weighted average moisture content in this section was found to be 12% (by volume). These data may serve to calculate the average annual recharge: out of the 3 m profile, $3 \times 0.12 = 0.36$ m were the equivalent column of recharged water. Hence, the average annual recharge was $0.36/10 = 0.036$ m, or 36 mm per year. Continuing with this example, if the average annual precipitation was 650 mm/y, then the average recharge percentage was $36 \times 100/650 = 5.5\%$.

A second example for the application of tritium data: a tritium concentration signifying the 1962 peak was observed at a depth of 4.8 m in a soil profile with a weighted average moisture content of 12% by volume. The observation was made in 1978, and the local average precipitation was 720 mm/y. What was the average infiltration velocity and percentage? The average infiltration velocity was $4.8/16 = 0.3$ m/y, the equivalent recharge annual water column was $0.3 \times 0.12 = 0.036$ m, or 36 mm, and hence the percentage recharge was $36 \times 100/720 = 5\%$.

Active rain recharge in a desert indicated in a tritium soil profile. Figure 10.8 portrays tritium profiles in soil moisture near Grootfontein, South Africa (Bredenkamp *et al.*, 1974). A layered structure is easily seen, indicating a piston flow type of recharge in the soil. Another set of tritium soil profiles from the Southern Kalahari, South Africa, is given in Fig. 10.9 (Verhagen *et al.*, 1979). The value of 10 TU was adopted to indicate the arrival of the 1963 tritium front. The results of this study are of special interest in the light of a long-standing controversy about whether recharge is effective at all in the sand-covered Kalahari dry land (Mazor, 1982). The 1963 recharge has penetrated 7-23 m, thus demonstrating active recharge. Profile B.H. 3 was taken below a large thorn tree. The depth of recharge penetration was only 8 m, about half the depth in the adjacent profiles. This was attributed to the water consumption of the tree.

Soil profiles ignore water flow in conduits. The tritium profiles were interpreted with the basic premise that the soil is a uniform medium, with a sponge-like structure, through which water infiltrates. However, short-circuit flow through conduits, such as cracks, bioturbations, or decayed root channels, must also be considered. Cracks or rodent holes are efficient intake points of runoff, and occasionally become filled with coarse particles, providing routes of relatively high conductivity. When a soil profile builds up, these coarsely repacked channels of higher conductivity add up, forming a network of higher conductivity conduits. The soil cores will not sample water flowing in cracks or burrowed holes. Thus, the infiltration velocities and percentages, calculated by the above discussed tritium-soil profiles, should be regarded as *minimum* values.

The importance of short-circuit infiltration may vary significantly from

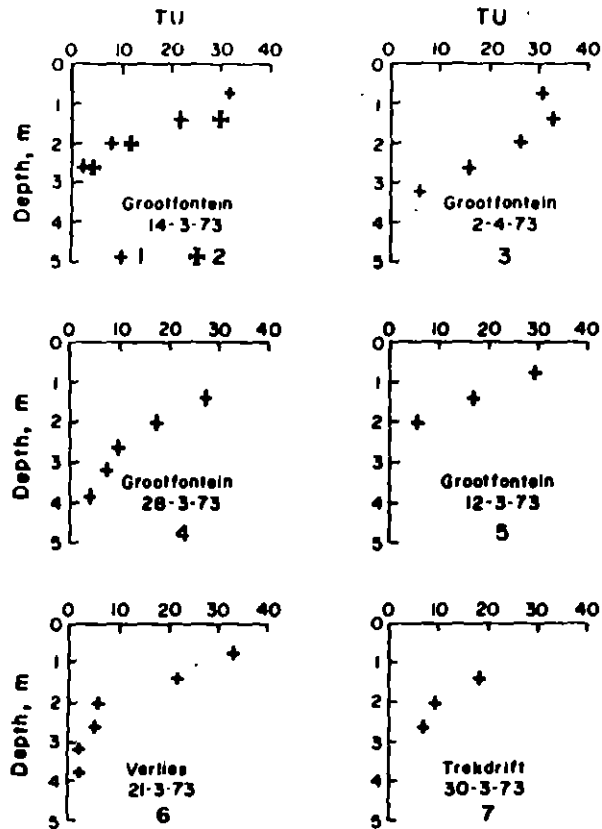


Fig. 10.8 Variations of tritium concentration with depth in soil profiles near Grootfontein, South Africa (from Bredenkamp *et al.*, 1974). Such tritium profiles are an excellent means of demonstrating piston flow of infiltrating recharge water.

one area to another and its intensity may be measured by tritium measurements, e.g. in dripping water in shallow mines or in groundwater in flat terrains: if, in such studies, tritium values encountered are higher than in the overlying soil profiles, then short-circuit recharge has occurred. Such studies are meaningful in cases where lateral recharge can be excluded on grounds of local geology, or topography (e.g. flat terrain or hill tops).

Two case studies. Figure 10.10 gives data on repeated tritium measurements in a well and in the adjacent Mohawk river. What hydrological conclusions may be drawn? The variations in tritium concentrations in the well followed variations in the river, as shown by letters in Fig. 10.10. Hence, the river is

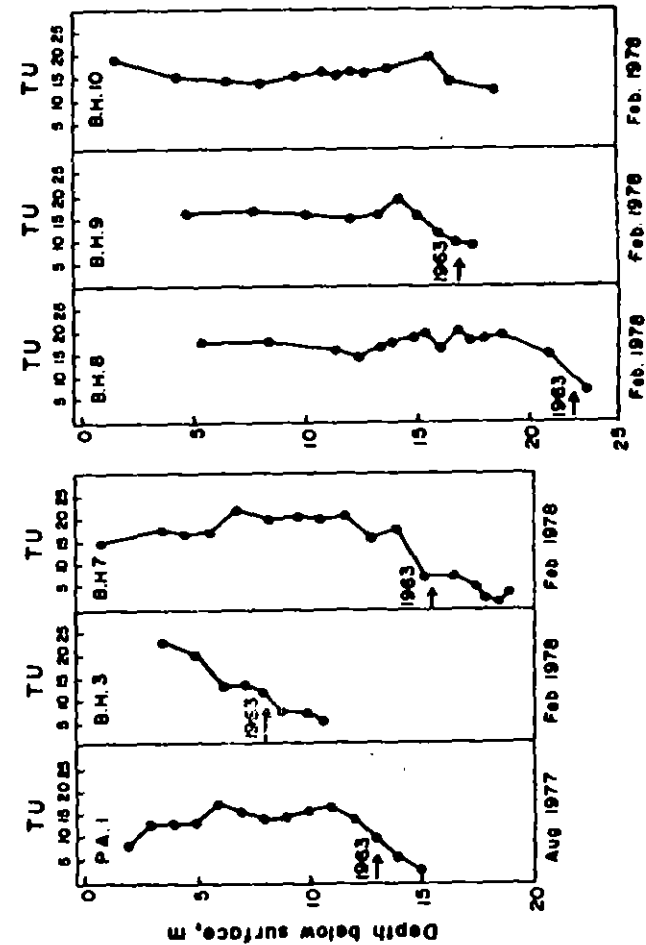


Fig. 10.9 Tritium in soil moisture profiles in the southern Kalahari, South Africa (from Verhagen *et al.*, 1979). The measurements were done in 1978, and 10 TU was taken to mark the 1963 recharge. B.H. 3 was profiled under a large camel thorn tree.

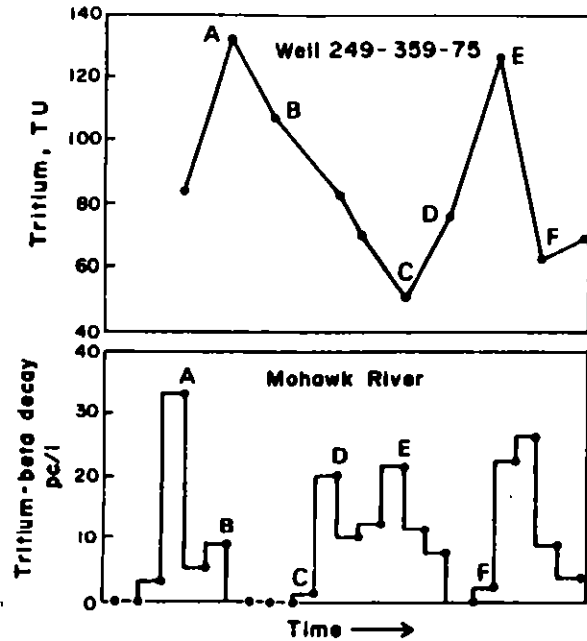


Fig. 10.10 Repeated tritium measurements in a well and in the adjacent Mohawk River, New York, USA (from Winslow *et al.*, 1965). The river was monitored for tritium by beta decay counting and the results are expressed in pc/l (10^{-12} curie/l). Letters mark tritium levels in the river, identified in the well. Conclusions: (a) The well responded with a brief time lag to changes in the river, hence it is recharged by the river. (b) The recharge flows underground in a piston flow (orderly arrival of water 'fronts').

recharging the well. The time lag in the well's response may be used to calculate recharge velocities. The data reveal piston flow of the recharge water, with little smoothening by dispersion (Fig. 10.10). Tritium may be used for regional recharge studies. An example from the Qatar Peninsula has been reported by Yurtsever and Payne (1979). They measured tritium in a large number of wells in a shallow aquifer, producing a map with iso-tritium contours (Fig. 10.11). Recharge occurred in areas of high tritium, flowing to areas of low tritium contents. The reader is referred to a paper by Allison and Hughes (1975), discussing the use of tritium measurements to estimate amount of recharge.

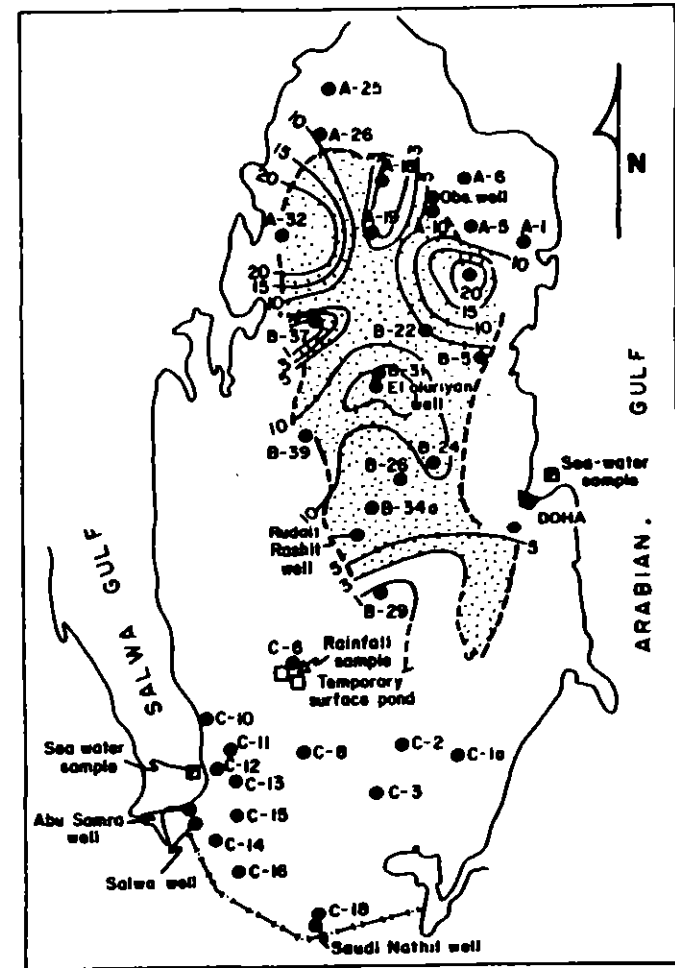


Fig. 10.11 Iso-tritium lines (in TU) for wells in a shallow aquifer on the Qatar peninsula (from Yurtsever and Payne, 1979). Recharge is from areas of high tritium (stippled on the map) to areas of low tritium.

10.6 The special role of tritium in tracing intermixing of old and recent waters

In sections 6.4 and 6.6 mixing of two water sources was discussed in terms of composition diagrams (Figs. 6.4, 6.11, 6.17, 6.18, and 6.19). The parameters of mixed waters plot on straight lines, but in most cases these lines are of positive correlations: for example, in the mixing of a deep warm water with a shallow cold water. In most cases the deep water also has a higher concentration of dissolved ions, and thus the deep water has higher

values in all parameters. However, to obtain a negative correlation, we need a parameter that is high in one water and low, or zero, in the other water. Tritium is often such a parameter. In the example of Vals, given in Fig. 10.12, the data indicate mixing of two water types. An upper limit of 39°C is obtained by extrapolating the best-fit line to zero tritium.

Tritium serves as a sensitive check for possible intermixing of deep water with shallow water. For example, in a study of warm springs in Zimbabwe it was important to establish whether the sampled waters were indigenous to the deeper reservoirs, or intermixed with shallow water of the adjacent rivers (in few cases the spring emerges a few metres from the river bed). The tritium level in six warm springs (54–100°C) was 0.1–0.6 TU, as compared to 6–38 TU in nine river samples (Mazor and Verhagen, 1976). By comparing respective spring and river values it could be concluded that contamination by river water was less than 2%. The springs could be regarded, in this case, as single component systems.

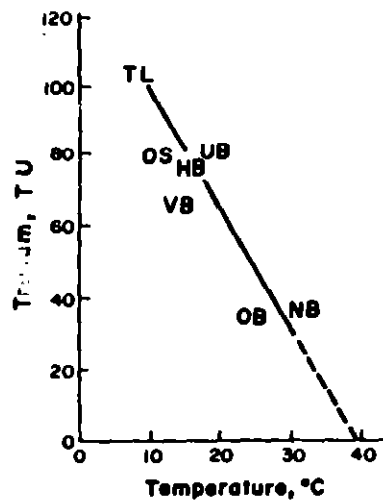


Fig. 10.12 Tritium values from various springs and wells (letters) sampled on the same day in the spa of Vals, Switzerland (Vuataz, 1982). An extrapolation of the best-fit line to zero tritium indicates an uppermost value of 39°C for the warm end member (see text).

10.7 Tritium, dissolved ions and stable isotopes as tracers for rapid discharge along fractures: the Mont Blanc tunnel case study

A unique study of rock-water interrelation has been reported from the Mont Blanc tunnel by Fontes *et al.* (1979). The 11.6 km long tunnel begins in a carbonate rock section in the Italian end, continues through a long

section of granitic rocks, and ends in schist at the French side. The geological cross-section and chemical data are given in Fig. 10.13 and Table 10.2. A close correlation is seen in Fig. 10.13 between the lithological and chemical transects:

- High HCO_3^- and pH and low Cl below the carbonate rock section, along with high Ca and Mg (samples 1-36 and 1-41 in Table 10.2).
- Low salt content in the granitic section (Fig. 10.13 and Table 10.2).
- Low HCO_3^- but high and varying Cl in the schist section.

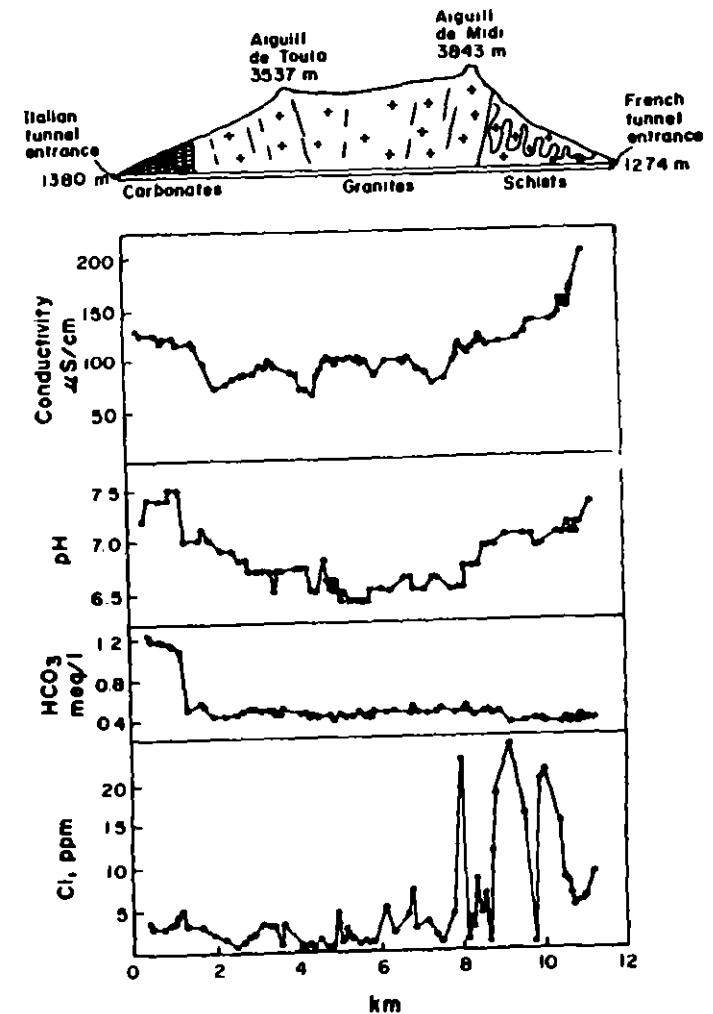


Fig. 10.13 A geological cross section and composition of waters sampled along the Mont Blanc tunnel (after Fontes *et al.*, 1979). More data are given in Table 10.2 and in Figure 10.14. The good correlation with the lithology is discussed in the text.

Table 10.2 Composition (ppm) of representative water samples from the Mont Blanc tunnel (from Fontes *et al.*, 1979)

Sample	Lithology	Ph	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
F 1	schist	6.9	27.6	0.73	18.4	2.97	8.90	72.4	22.0	n.d.
F 27	granite	6.5	23.1	0.24	10.7	1.17	3.54	46.0	29.3	20.9
F 30	granite	6.5	9.22	0.49	13.3	1.17	4.62	26.9	25.6	14.5
F 38	granite	6.5	9.20	0.24	21.3	2.35	5.33	36.8	28.7	15.7
I 21	granite	6.7	9.20	0.49	5.04	2.74	3.55	14.1	30.5	5.6
I 36	carbonates	7.5	26.8	2.41	8.70	0.78	5.32	36.5	67.1	6.9
I 41	carbonates	7.2	32.8	2.19	9.39	2.35	3.55	31.7	75.6	n.d.

The last observation has been interpreted by the researchers as indicating the existence of evaporitic rocks in the schist complex, a conclusion that is supported also by high Ca, Na and SO₄ concentrations in the water (e.g. sample F-1 in Table 10.2).

The chemistry of water encountered in the Mont Blanc tunnel is thus directly related to the lithological section. This was interpreted as indicating recharge along almost vertical joints, with little horizontal flow.

The tritium and stable isotopes results are given in Fig. 10.14, along with the surface profile and geological section. The tritium data indicate rapid recharge, all tritium values being post-bomb. By comparison with the Vienna line in Fig. 10.3, the values over 200 TU may be identified as post-1961 recharge. The recharge area in the central section is around 3200 m (top of Fig. 10.14) and the tunnel is at an altitude of about 1300 m. Thus, the recharged water descended 3200 - 1300 = 1900 m in 13 years or less, giving a recharge velocity of 150 m/y, or more. The sharp variations in the tritium values indicate recharge flow in separated fractures with varying flow velocities (reflected by different tritium concentrations, indicating different intake dates). Comparison of the tritium data with the other parameters measured in the Mont Blanc tunnel is most instructive. The deuterium and oxygen-18 lines follow the topography (note that the δD and $\delta^{18}O$ scales were reversed in Fig. 10.14 to facilitate comparison with the topographic profile). The isotopic values are less negative at each end of the tunnel, reflecting recharge from the lower parts of the respective landscape. The central part of the tunnel hosts water with more negative isotopic values, reflecting recharge from higher altitudes.

The average recharge altitude of the ends of the Mont Blanc tunnel and of the central part may be calculated, using the isotopic altitude equations for the Maritime Alps (section 9.8):

$$h = -320 \delta^{18}O - 2564$$

$$h = -40.2 \delta D - 2052$$

The δD curve in Fig. 10.14 reveals average values of -110‰ for the edges of the tunnel and -130‰ for the central part. The respective values of $\delta^{18}O$ are -15.2‰ and -17.5‰. Applying these values to the altitude equations we get (in masl):

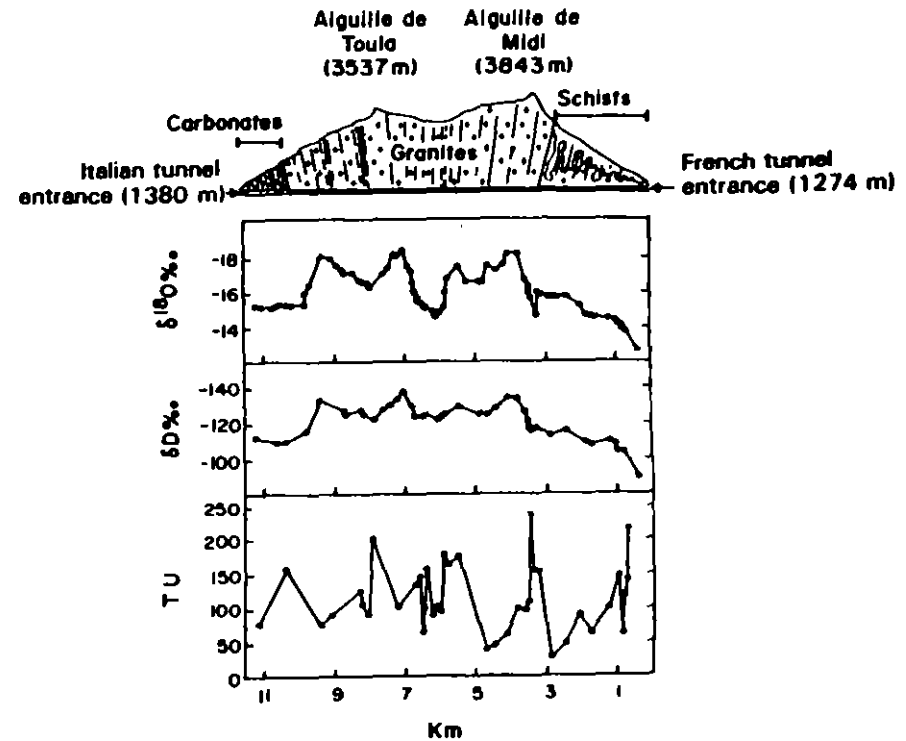


Fig. 10.14 Tritium, δD and $\delta^{18}O$ in waters collected along the Mont Blanc tunnel during its construction in 1974 (from Fontes *et al.*, 1979). The δD and $\delta^{18}O$ axes have been plotted in a reversed mode (values getting heavier downwards) to facilitate comparison with the topographic profile. The high tritium values indicate post-bomb recharge, and in the cases of over 200 TU one may even conclude post-1961 recharge (Fig. 10.3).

	δD	$\delta^{18}O$	mean h
tunnel ends	2300	2370	2330
central section	3170	3040	3100

These results are in good agreement with average altitude of the slopes of the ends, and the average altitude of the central part of the topographic profile (even better agreement could probably be obtained if local isotopic altitude equations were available). The stable isotopes thus indicate independently that recharged water descends in vertical fractures.

The combined application of dissolved ions, deuterium, and oxygen-18 supplied redundancy in the indications of flow in separated vertical channels and the tritium provided the time scale, or velocities.

The above study is an example of the modes by which recharge through fractures may be identified, apart from 'sponge'-type recharge. Dripping water in caves and mines is a good potential target for local studies of this

DETERMINACION DE BAJOS NIVELES
DE TRITIO EN AGUAS
TECNICAS DE CONCENTRACION

Quím. Ma. Fé Díaz Teijeiro

Aplicaciones Nucleares (CEDEX), Madrid, 1991.

1. EL TRITIO. INTRODUCCION

El tritio es un isótopo radiactivo del hidrógeno de número másico 3 (^3H) con un periodo de semidesintegración de 12'43 años, que emite una partícula β^- de energía másica 18 KeV pasando a ^3He . La desintegración se esquematiza así:



La medida de tritio se suele expresar en (U.T.) unidad tritio, que corresponde a una relación en número de átomos presentes $T/H = 10^{-18}$ y equivale a $3,2 \cdot 10^3$ (μCi) microcurios por m^3 de agua. Otras equivalencias de esta unidad son : $1 \text{ Bq/l} = 27,03 \text{ pCi/l} = 8,264 \text{ U.T.}$

2. CAUSAS QUE DETERMINAN LA PRESENCIA DE TRITIO EN LAS AGUAS

2.1. Emision directa por el sol

La emisión directa por el sol a razón de 0,12 átomos/seg. por centímetro cuadrado de superficie solar.

Se cree que una cantidad apreciable de tritio procede, directamente, del sol generandose éste durante la protuberancias solares intensas, debido a la reacción $^4\text{He}(p,2p)^3\text{H}$ que tiene lugar en la cronosfera.

4.4.3. Células electrolíticas.

4.4.4. Control por microprocesador del proceso de concentración electrolítica.

4.5. Segunda destilación y preparación de la muestra para medida en centelleo líquido.

4.6. Conclusiones.

5 - OTRAS TECNICAS DE CONCENTRACION.

5.1. Enriquecimiento en tritio por termodifusión.

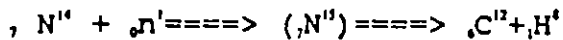
5.2. Concentración de tritio por cromatografía de gases.

6 - GRAFICOS Y ESQUEMAS.

7 - BIBLIOGRAFIA.

2.2. Reacciones nucleares en la atmósfera

Las reacciones nucleares producidas en la alta atmósfera, por interacción de los rayos cósmicos con el nitrógeno y otros gases, variando la velocidad de producción entre 1 y 1,5 átomos/seg. por cm² de superficie terrestre.



Este tritio se combina con el hidrógeno y oxígeno del agua dando lugar a la molécula THO (solo el 0,1 % queda en forma de HT) que cae a la tierra, en forma de precipitación incorporándose al ciclo hidrológico.

Las dos primeras fuentes de producción de tritio (tritio cosmogénico) han actuado permanentemente, produciendo concentraciones entre 2 y 10 unidades de tritio (U.T.) dependiendo del lugar.

2.3. Explosiones termonucleares

Las explosiones termonucleares producidas entre 1.952 y 1.963, liberaron a la atmósfera grandes cantidades de tritio, de forma que las concentraciones en las precipitaciones llegaron a alcanzar valores de hasta mil veces mayores que las existentes con anterioridad a los ensayos nucleares.

Las cantidades de tritio originado por las explosiones nucleares se muestran en la fig. 1

Cuando una masa de agua queda aislada en el subsuelo, después de su infiltración, su concentración de tritio disminuye de acuerdo con su periodo de semidesintegración. Debido a esto, las concentraciones de tritio en aguas infiltradas antes de 1.952, son de muy difícil detección en la actualidad, al contrario, la presencia de tritio indica infiltración o recarga producida durante el periodo termonuclear.

Otro factor de variación de la concentración de tritio en las precipitaciones son las oscilaciones estacionales como consecuencia de los flujos existentes en la estratosfera, donde se almacena la mayor parte del tritio liberado, mezclado en la troposfera donde el tritio es arrastrado por las precipitaciones. Esto da lugar, en el hemisferio Norte, a la aparición de un pico de mayor concentración durante los meses de Mayo y Junio y otro de menor concentración en Diciembre o Enero, siendo el primero de ellos del orden de 1,5 veces mayor que la concentración media anual y el segundo unas 0,4 veces inferior a dicha concentración.

Aparte de los efectos indicados, hay otros factores que influyen en la concentración de tritio en las precipitaciones, tales como latitud (la concentración aumenta con esta) y grado de continentalidad (mayor concentración al aumentar la distancia al mar).

El tritio de origen termonuclear, ha demostrado ser una herramienta fundamental en la investigación hidrológica. Las concentraciones de tritio en aguas superficiales y subterráneas derivadas de las explosiones termonucleares atmosféricas, han venido descendiendo con cierta rapidez. Por todo ello es preciso recurrir a técnicas de medida muy específicas y precisas. Dentro de estas técnicas la más universalmente conocida es la de "Concentración Electrolítica" que permite aumentar en una cantidad conocida la concentración en tritio de una muestra.

2.4. Centrales nucleares

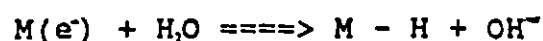
Otras fuentes de producción de tritio artificial son las centrales nucleares y las plantas de combustible irradiados. Dicha producción depende mucho de la tecnología aplicada. Si se tiene en cuenta que la potencia instalada en todo el mundo en 1.980 era de 120 Gw(e), se estima que la producción de tritio por esta causa es de unos 4.800 kg anuales, de los

cuales se emiten a la atmósfera 180 g anuales ($1 \cdot 10^4$ Ci) y a las aguas superficiales, unos 6 g ($6 \cdot 10^4$ Ci).

3. TECNICAS DE CONCENTRACION ELECTROLITICA

3.1. Fundamento teórico

Esta técnica consiste en descomponer el agua electrolíticamente, de forma que el contenido de los isótopos del hidrógeno, tritio y deuterio aumente en el residuo electrolítico que queda en la celula sin descomponer. Este enriquecimiento se debe, al efecto de fraccionamiento isotópico que afecta a las reacciones químicas secundarias que tienen lugar al descomponerse el agua en oxígeno e hidrógeno en los electrodos.



El hidrógeno queda quimiadsorbido en la superficie del cátodo



ó tambien



La relación que existe entre los números de átomos presentes de hidrógeno (N_H), deuterio (N_D) y tritio (N_T) y las cantidades diferenciales electrolizadas en el tiempo dt es:

$$\frac{dN_H}{N_H} = \alpha \frac{dN_D}{N_D} = \beta \frac{dN_T}{N_T} \quad \text{en los que } \alpha \text{ y } \beta$$

son dos números llamados "factor de separación isotópica" que

caracterizan la capacidad de una determinada técnica electrolítica para enriquecer el residuo y que, en cualquier caso deben ser mayor que 1, ya que $\alpha = \beta = 1$ significaría que no se altera la proporción hidrógeno - deuterio - tritio. En el caso del tritio, cuanto mayor sea β mejor es la técnica electrolítica empleada.

En los casos que es fundamental electrolizar se verifica que

$$N_H \gg N_D \gg N_T \quad (N_H > 10^{15} N_T)$$

esto permite completar la serie de igualdades anteriores, con otro miembro que expresa la relación entre la diferencial de volumen de agua descompuesta y el volumen existente.

$$\frac{dV}{V} = \frac{dN_H}{N_H} = \alpha \frac{dN_D}{N_D} = \beta \frac{dN_T}{N_T}$$

integrando esta expresión, y operando se llega a la expresión:

$$N_T^0 = N_T \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{\beta}}$$

que permite calcular el contenido de tritio del agua sin descomponer, conocidos β , el volumen inicial (V_0) y el residuo (V) así como el contenido de tritio de este último.

En la práctica se manejan otras magnitudes y números que a continuación se definen justificando su necesidad.

En primer lugar, se utiliza la "concentración de tritio" T , definida así

$$[T] = \frac{N_r}{V}$$

N_r = nº de átomos de tritio

V = volumen de agua que los contiene

Se define tambien un "factor de enriquecimiento" así:

$$F_e = \frac{[T]}{[T_0]}$$

$[T]$ = concentración de tritio en residuo electrolítico

$[T_0]$ = concentración de tritio inicial

Esta magnitud tiene un sentido claro ya que es el número por el que se multiplica la concentración inicial, para obtener la concentración del residuo.

Finalmente definimos otro número que denominamos "factor de conservación"

$$F_c = \frac{N_r}{N_r^0}$$

que representa la cantidad de tritio conservado despues de la electrólisis con relación al que, inicialmente, existía en la célula electrolítica.

Relacionando y desarrollando las fórmulas de estos dos factores se llega a:

$$[T_0] = [T] \frac{1}{F_c} \cdot \frac{V}{V_0}$$

donde V_0 es el volumen de agua que contenía inicialmente la célula electrolítica.

(T₀) = concentración de tritio de la muestra que se pretende calcular

(T) = concentración de tritio medida después del enriquecimiento electrolítico.

V/V₀ = Es una medida de la reducción de volumen aplicado a la muestra.

Como se ve esta fórmula permite calcular el contenido en tritio de una muestra problema.

El factor de conservación también se puede relacionar con el factor de separación isotópica mediante la fórmula:

$$F_c = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{P}}$$

4. PROCESADO DE MUESTRAS POR CONCENTRACION ELECTROLITICA

Las muestras se procesan, electrolizandolas en unas instalaciones adecuadas que describiré más adelante. Se disponen electricamente en serie de un conjunto de 10 células electrolíticas de las cuales 2 contendrán un patrón secundario y las demás muestras problema.

4.1. Toma de muestras y registro en el Laboratorio

Las muestras para este tipo de análisis, proceden en su mayoría de aguas superficiales y subterráneas. En el 1º caso las muestras de ríos deberían tomarse de forma continua y con un caudal de extracción proporcional al caudal que lleva el río en cada momento. Este tipo de muestreo es difícil de instrumentar, por lo que se utiliza el muestreo puntual con una frecuencia diaria, semanal, mensual etc. dependiente del estudio a realizar. Además debe asegurarse de que se trata

de un punto donde el agua se renueva con rapidez y no existan remansos, así mismo deberán evitarse las fuentes de contaminación obvias como las salidas de alcantarillado.

La humedad relativa, salinidad, temperatura del aire y del agua, son parámetros físicos útiles para incluir en la etiqueta de la muestra, además de los indispensables de lugar, fecha de toma y caudal en el caso de muestras de corrientes de agua.

La variabilidad espacial de la composición isotópica de las aguas subterráneas es generalmente mucho mayor que la variabilidad temporal. Por ello, para muestras periódicas, en un mismo emplazamiento, una frecuencia mensual o incluso inferior puede resultar adecuada para aguas subterráneas.

El problema más importante en este tipo de muestreo, es asegurarse que la muestra sea representativa de un acuífero ó de un área determinada.

Esto requiere una cuidadosa selección de los acuíferos para los cuales se dispone de una información completa, evitando la contaminación de las muestras con agua procedente de las zonas superiores, las cuales suelen tener concentraciones mucho mayores a las del agua que se quiere muestrear. Es importante por lo tanto que se renueve el agua contenida en un pozo, mediante el bombeo u otros medios, antes de tomar la muestra para los análisis de tritio.

El muestreo en pozos, durante la perforación ofrece buenas posibilidades de determinar la estratificación isotópica del agua, pero las muestras del fluido de perforación no son fiables, no debiendo tomarse estas, hasta que se haya retirado suficiente agua, como para estar seguros de que se está muestreando agua de la formación correspondiente. Debe acompañar a las muestras la información correspondiente al sondeo tal como: lugar y fecha del muestreo, profundidad del

pozo, tipo de acuífero, temperatura del agua, composición química, profundidad del agua.

El tritio está sujeto a un intercambio isotópico con la humedad atmosférica, por tanto es importante evitar largas exposiciones de la muestra al aire.

Si es necesario almacenar las muestras durante varios meses, el H_2O debe conservarse en recipientes de metal ó de cristal bien sellados y lejos de fuentes contaminantes.

Son también informaciones necesarias, el lugar de muestreo, la fecha (ó el periodo de toma en caso de muestras compuestas), así como la cantidad recogida.

La toma de muestras de tritio a partir del vapor de agua atmosférico se realiza de dos formas distintas.

- a) Absorción del vapor de agua en silica-gel.
- b) Condensación del vapor atmosférico sobre láminas metálicas a muy baja temperatura.

En el primer caso se hace pasar un caudal de aire húmedo por una trampa de silica-gel, la cual retiene la humedad hasta un 99%. El caudal se mantiene mediante una bomba de vacío y se regula con una válvula de aguja. Un medidor de gases nos da el volumen de aire disecado. El vapor de agua retenido en la trampa de silica-gel se recoge calentando ésta a una temperatura de $180^{\circ}C$ en vacío y sobre un serpentín ó dedo frío.

En el segundo caso, un conjunto de láminas metálicas, se introducen parcialmente en un vaso Dewar conteniendo nitrógeno líquido. El vapor de agua atmosférico se va condensando sobre las láminas. Después de 2 ó 3 horas no se añade más nitrógeno líquido y se deja que el congelado de vapor existente en las láminas licue al mismo vaso Dewar. El agua así obtenida se destila para eliminar la posible

turbidez y coloración.

Este segundo método es el empleado para controlar el fondo en el laboratorio de tritio, mientras que el primer método se utiliza para medir las emanaciones de tritio producidas por instalaciones nucleares.

Al llegar las muestras al laboratorio, se les da entrada, anotando en un registro, la clave propia de cada muestra, fecha de toma, referencia del punto de toma, fecha de entrada, cliente y estudio al que corresponde cada una. A continuación se procede al etiquetado de cada muestra. Este etiquetado debe ser riguroso para evitar confundir una muestra con otra ó incluso con un fondo ó patrón.

4.2. Control químico y primera destilación

Las muestras se destilan en una instalación de vidrio neutro y resistente al choque térmico, con control adecuado de temperatura, que permite, por un lado calentar adecuadamente para evitar el efecto isotópico y por otro estufar el material antes de cada destilación, garantizándose así, la inesistencia del "efecto memoria" (conservación selectiva del agua tritiada adherida a las paredes del material de vidrio).

A continuación se procede a medir la conductividad de las muestras para el control de la materia inorgánica y se realiza también un control químico de materia orgánica, amonios, aminas, alcoholes y otros.

Este control químico es importante con el fin de evitar reacciones secundarias indeseables en el proceso de concentración electrolítica, así como la acumulación de trazas en la capa activa del electrodo, que podrían llevar a su completa destrucción.

Si fuera necesario la muestra deberá destilarse por segunda ó tercera vez.

4.3. Preparación de patrones

Los patrones utilizados en esta técnica de concentración de tritio son de dos clases: patrón "primario" y patrón "secundario". El primero de ellos de concentración más alta sirve para medir las muestras una vez electrolizadas en el Contador de Centelleo Líquido.

El patrón secundario de más baja concentración, se electroliza con las muestras problema y sirve para determinar los factores de recuperación y rendimiento.

Para preparar estos patrones debe disponerse de agua "muerta ó fósil", esto es libre de tritio, a la cual se le añade una cantidad conocida de un agua tritiada de alta concentración. El agua tritiada que procede de la "National Bureau of Standard", acompañada de un certificado de calibración, es preciso diluirla dos veces con el fin de que ambos patrones, tengan la actividad adecuada, a las bajas concentraciones de tritio que queremos determinar.

Para preparar dichas diluciones, hay que dimensionar el "decay", esto es calcular el descenso de actividad del agua tritiada, desde la fecha de preparación de la N.B.S. a la fecha de preparación de las diluciones. Para ello se determinan los años, meses y días transcurridos y se aplica después la fórmula de desintegración radiactiva.

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

A_t = Actividad total

A_0 = Actividad inicial

λ = $1/T$ inversa del periodo de semidesintegración (T)

t = tiempo transcurrido

$$T_{\text{tritio}} = 12,43 + 0,1 \text{ años}$$

$$\lambda = 0,055764 \text{ años}$$

$$1 \text{ U.T.} = 7,088 \text{ m}^3 \text{ Kg}^3 \text{ (en agua)} = 3,193 \text{ pli kg}^3 \text{ (agua)}$$

Una vez calculada la actividad de las dos diluciones, la realización de las mismas no ofrece mayor dificultad. Si es necesario trabajar en condiciones estrictas, midiendo la temperatura ambiente y presión. Es imprescindible una limpieza rigurosa en el material de vidrio empleado.

Por sistematización del proceso y en orden a una reproductividad adecuada del método, se hace una "medida directa" en Contador de Centelleo Líquido de la dilución así preparada y del último patrón secundario utilizado, comprobando de esta forma su correcta preparación.

4.4. Descomposición electrolítica del agua, e instalaciones apropiadas

El proceso de concentración electrolítica se realiza en unas instalaciones que constan de:

- Cubas electrolíticas refrigeradas
- Fuentes de alimentación continua
- Células electrolíticas
- Control por microprocesador del proceso de concentración electrolítica.

4.4.1. Cubas electrolíticas refrigeradas

Las cubas electrolíticas son de acero inoxidable con aislamiento térmico, llevando incorporado un agitador y un grupo capaz de dar una potencia frigorífica de un 20% mayor que la suma de las pérdidas frigoríficas del día más cálido de verano y el calor producido por 20 células electrolíticas en su momento más disipativo.

Estas cubas se llenan de agua, a la cual se le añade un bactericida y un anticongelante con el fin de mantener el agua libre de germen y a una temperatura de $0^{\circ}\text{C} \pm 1$ sin que ésta congele, respectivamente.

La parte superior de las cubas están adaptadas para colocar las células electrolíticas, con sus conexiones eléctricas, así como un sistema de evacuación de mezcla explosiva. Este último consta de una serie de borboteadores de aceite de silicona que sirven para mantener en ligera sobrepresión las células, evitando que reciban vapor de agua atmosférico ó de otra célula y permiten la evacuación de gases, a una tubería común de 10 células, con el fin de evitar que se propague una posible explosión.

4.4.2. Fuentes de alimentación continua

Estas fuentes son capaces de suministrar una tensión de salida entre 0 y 60 V. y una corriente máxima de salida de 20 A, con programación de corriente por tensión exterior. Poseen como instrumentos de indicación, amperímetro y voltímetro, de alcance a fondo de escala de la corriente y tensión nominales. Dos diodos emisores de luz indican en todo momento, si la fuente funciona en "Tensión Constante" o en "Corriente Constante".

4.4.3. Células electrolíticas

Las células electrolíticas constan de un recipiente de vidrio, que en su interior lleva un electrodo de metal, acoplados ambos por una tapa metálica con tres salidas, dos para los cables eléctricos de los electrodos y otra para la evacuación de gases.

Los recipientes de vidrio están formados por la unión de dos cuerpos cilíndricos de diámetro decreciente, cerrado por el extremo inferior de menor diámetro, con el fin de poder

retirar la totalidad del residuo de agua con precisión y mantener una razonable relación entre la superficie del electrodo y el volumen de agua residual, así como una mayor conductividad térmica en la última fase de la electrolisis.

Los electrodos constan de una pieza central plana de hierro muy puro que constituye el cátodo y, otras dos, que lo rodean de acero inoxidable al 50% de Niquel que constituyen el ánodo. Llevan unos separadores de teflon y arandelas de acoplamiento entre cátodo y ánodo, que permiten además mantener una adecuada distancia interelectródica.

Una vez fabricados los electrodos, se les somete a un tratamiento químico con el fin de homogeneizarlos y aumentar el efecto isotópico.

El tratamiento consiste, en una limpieza y desengrasado con solución alcalina de fosfato e hidróxido sódicos seguido de lavado con agua destilada. Después se les sumerge durante 30 minutos en una solución de Marshall's Brigh compuesta por ácido oxálico, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. Un nuevo lavado con H₂O destilada y alcohol deja al electrodo preparado para el envejecimiento electrolítico.

Una vez preparadas las células electrolíticas, se miden 500 ml de agua procedente de ocho muestras problema y se introducen en las células agregándoles 2 gr. de peróxido sódico (Na₂O₂) que actúa como electrolito. Este al reaccionar con el agua da hidróxido sódico, según la reacción:



con este electrolito se obtiene un mayor fraccionamiento isotópico y a su vez, este reactivo tiene la ventaja de que no introduce tritio adicional a la muestra. En las otras dos células restantes se introduce el patrón secundario ó spy, el cual contiene 490 ml de agua muerta^o y 10 ml de patrón

preparado como se indica en el apartado 4.3. Las 10 células electrolíticas perfectamente cerradas se llevan a la cuba electrolítica, se conectan en serie y se dejan descomponer las muestras, hasta que queda un residuo de aproximadamente 12 ml.

El esquema de célula electrolítica diseñada en el Laboratorio de Aplicaciones Nucleares, se muestra en la fig. 2

4.4.4. Control por microprocesador del proceso de concentración electrolítica

Debido a la forma del electrodo y teniendo en cuenta la capa activa del mismo, que es la que permite que se concentre el tritio en el residuo final, es necesario llevar el proceso de concentración, siguiendo unas gráficas de densidad de corriente (amperios . cm²). Esto es, controlar la cantidad de amperios que pasan a través de cada cm² del electrodo. Esto nos permite conseguir un alto factor de conservación y a su vez alargar la vida media de la célula electrolítica.

Según datos experimentales de otros Laboratorios y del nuestro, se ha observado que los mejores resultados se consiguen llevando la descomposición electrolítica entre 0'100 Amp.cm² y 0'150 amp.cm² .

Las gráficas de densidad de corriente se muestran en la fig. 3.

En nuestro laboratorio hemos instalado recientemente un microprocesador acoplado a las fuentes de alimentación, que realiza una integración de las curvas de densidad de corriente, variando el amperaje entre 16 y 0'5 amperios, correspondientes al comienzo y final de la concentración electrolítica. Este microprocesador nos permite controlar los cuatro canales ó series electrolíticas que poseen 10 células cada uno. Seleccionamos con él también, la gráfica de densidad de corriente que queremos seguir, la intensidad de

mantenimiento, y los amperios-hora necesarios para cada proceso.

Este control, nos da una reproductividad del método extraordinaria y además podemos ajustar el proceso en orden a conseguir unos mayores factores de "conservación" y de "enriquecimiento".

El esquema del programa de control se muestra en la fig. 4.

Este microprocesador lleva acoplada una impresora donde salen todos los datos referentes a este proceso.

4.5. Segunda destilación y preparación de la muestra para medida de Centelleo Líquido

Una vez concentradas las muestras, se sacan las células electrolíticas de la Cuba de refrigeración, y se procede a neutralizar el residuo con cloruro de plomo (cl,Pb) según:



Se destilan después estas muestras en una instalación de vidrio apropiado para recuperar por calentamiento la totalidad de la muestra. Esta instalación consta de una batería de 10 matraces y refrigerantes con traps de recogida y traps auxiliares con aceite de silicona, permitiendo cerrar así el circuito de destilación, para evitar contaminación ambiental. Cada matraz de destilación lleva un horno calefactor de pequeñas dimensiones y baja potencia.

El esquema de ésta destilación se muestra en la fig. 5.

Una vez terminada la 2ª destilación se desmontan los traps de recogida de muestra y se vuelve a medir volumetricamente el residuo, como control de ésta destilación. A continuación se pasan a viales de vidrio, quedando a la espera para medida

en contador de centelleo líquido.

4.6. Conclusiones

De la descripción de esta técnica de concentración electrolítica se debe destacar lo siguiente:

- Se posee utillaje e instalaciones para realizar 4 tandas a la vez con 10 células electrolíticas en cada tanda.
- Se parte de 500 ml. de muestra y se reducen hasta 12 ó menos ml. con lo que el factor de concentración es próximo a 50.
- La energía necesaria para la descomposición del agua es aproximadamente 1450 Amperio-hora. Ajustandose la potencia empleada en el proceso a las curvas de densidad de corriente según el apartado 4.4.4.
- Se utiliza peróxido sódico (Na_2O_2) como electrolito y cloruro de plomo (Cl_2/Pb) como neutralizante.
- Este sistema de enriquecimiento, proporciona un factor de recuperación del 83% y un factor de enriquecimiento de 35 con un error standar por debajo del 3% para una eficiencia de contaje del 17%. El parámetro de enriquecimiento Taylor es de 0'955.

5. OTRAS TECNICAS DE CONCENTRACION

5.1. Enriquecimiento en tritio por termodifusión

El efecto básico de la termodifusión se lleva a cabo en unas columnas verticales y concéntricas, cuyo interior está caliente y el exterior frío, debido a esto las moléculas más ligeras, al ser calentadas entran en una corriente ascendente siendo transportadas hacia arriba. Las moléculas más pesadas

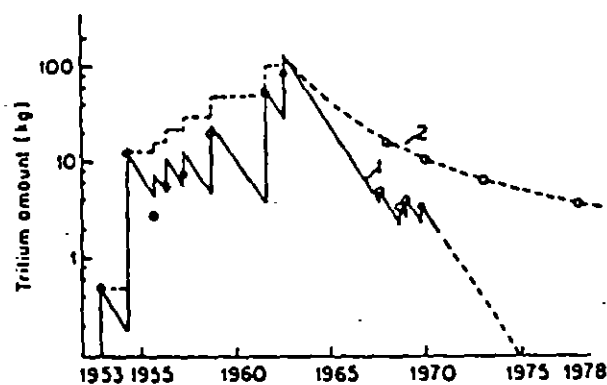


Figura 1. — Cantidades de tritio originado por explosiones termonucleares, presentes en la estratosfera teniendo en cuenta sólo su velocidad de desintegración (curva 1) o ésta más su evacuación a la troposfera (curva 2). (Schell y Sauzay, 1970).

Uno de los hallazgos de este tipo de sistema es que los factores de separación de tritio son altos y además los factores de recuperación deberían ser próximos al 100%. Este procedimiento permite así mismo una línea de operación con gas contador, y una parcial automatización. Un inconveniente que presenta este método es que pueden existir problemas de memoria.

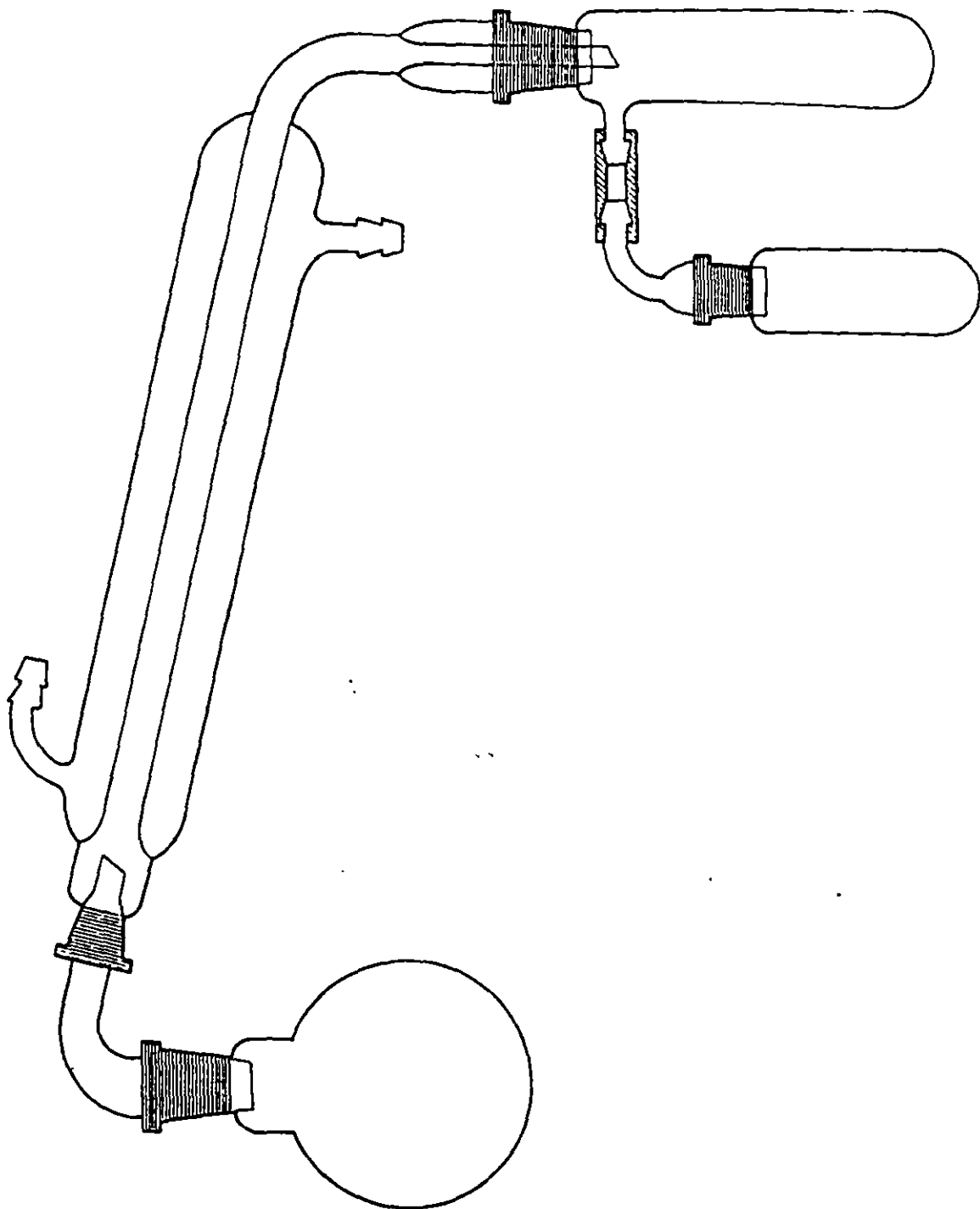
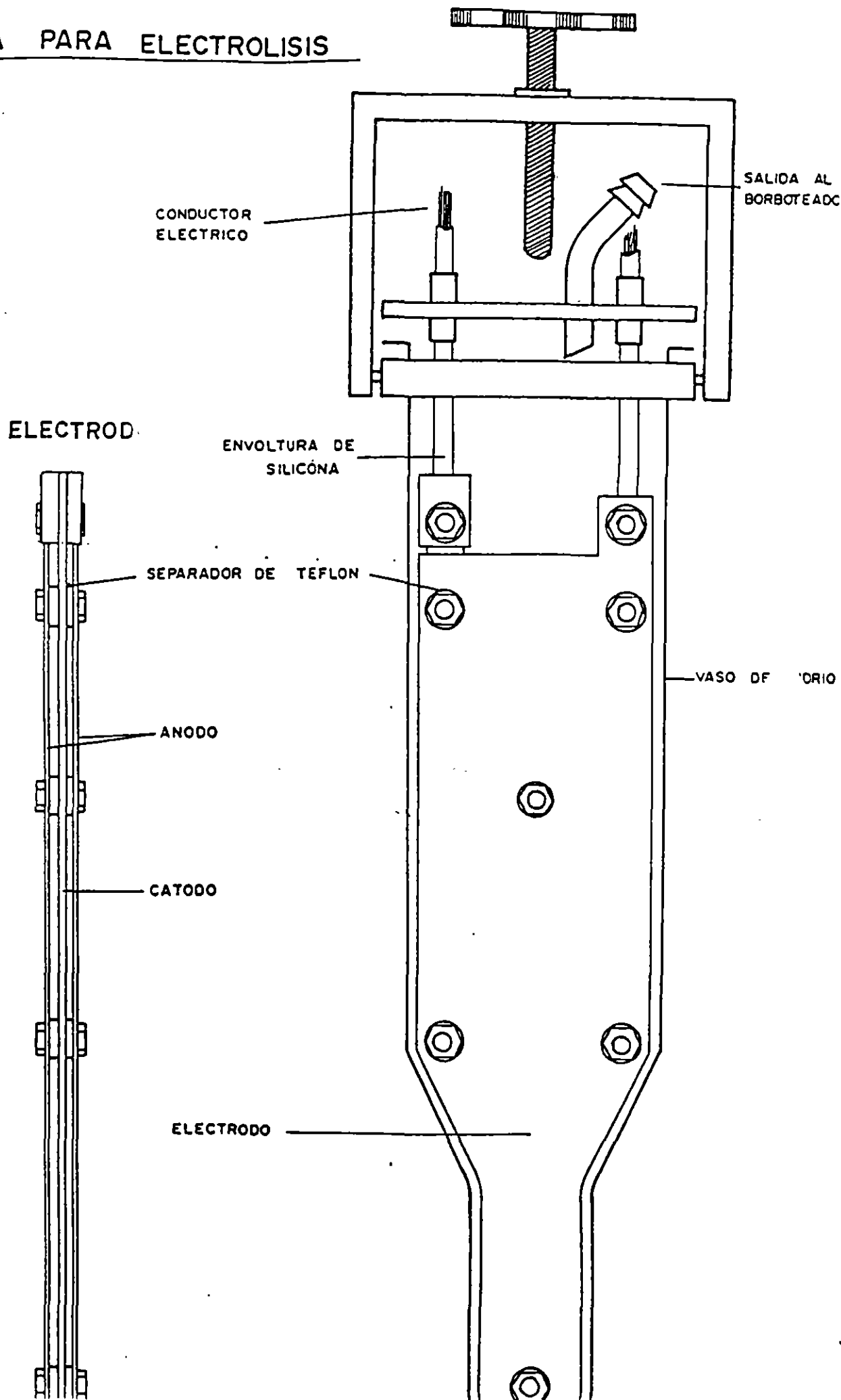


Figura 5.- Esquema para la destilación del residuo electrolítico.

CELULA PARA ELECTROLISIS



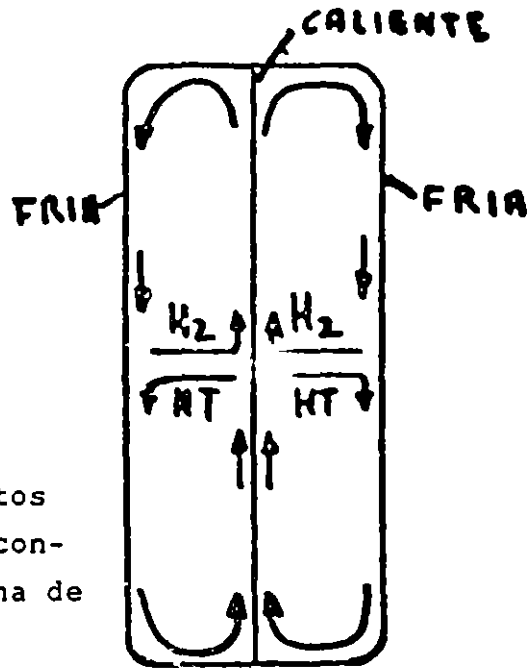


Fig. 6

Esquema de los efectos de termodifusión y convección en la columna de difusión térmica.

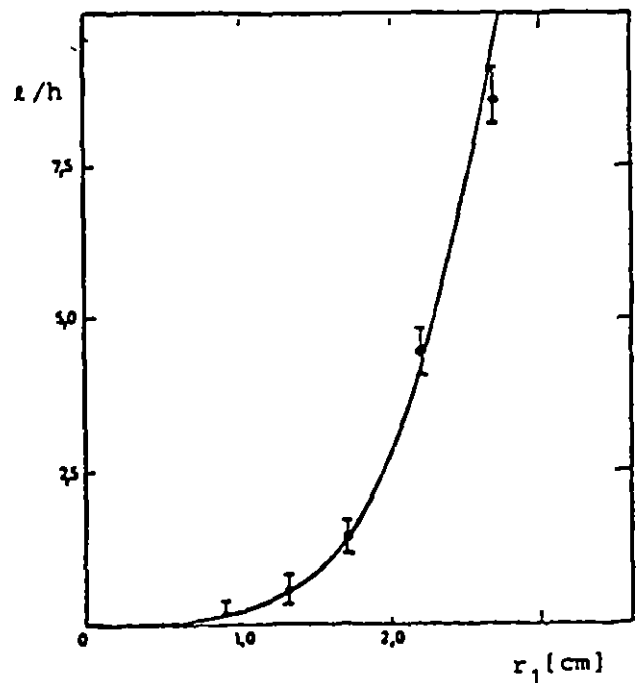
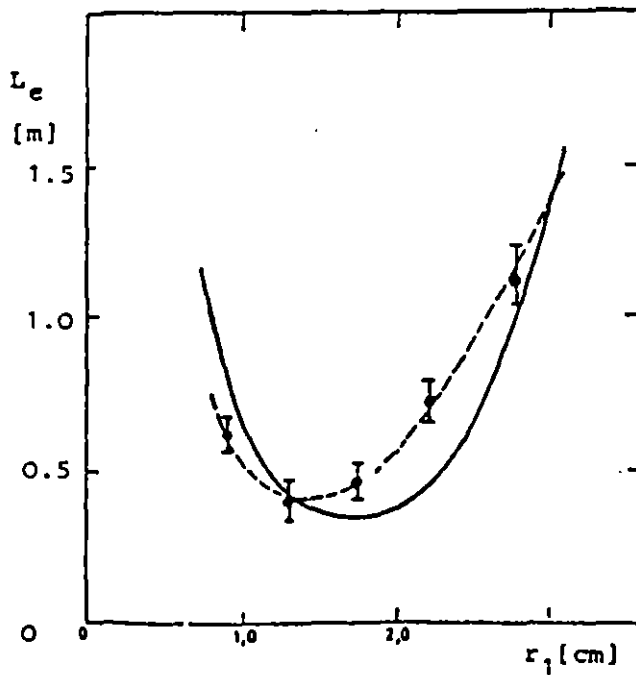
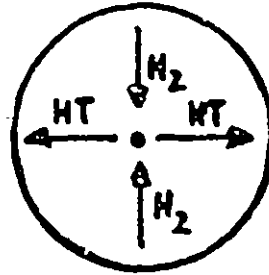


Fig. 7

La concentración de tritio en la columna de termodifusión es función del radio de la columna (gráfico izquierda).

El transporte de tritio en la columna de termodifusión como función del radio de la columna (gráfico derecha).

BIBLIOGRAFIA

Este tema se ha preparado consultando los siguientes libros y separatas.

IAEA, "Current status and Trends in Electrolytic Enrichment of low-level tritium in water. C.B. Taylor. Abril, 1981.

PLATA BEDMAR, A. "Isótopos en Hidrología". Editorial Alhambra 1.972.

CAMERON. F. "Survey of Systems for Concentration and Background Counting of Tritium in Water".

UKAEA. "Low-level Tritium Measurements in Water". R.A.Allen, D.B. Smith, R.L. Otlet and D.S.Rawson Berkshire U.K. January 1966.

IAEA; "Isotope Hidrology" E. Bradley. R.M. Brown. ETC. July 1972.

IAEA, "Analysis of Low-Level Tritium Concentration by Electrolytic Enrichment and Liquid Scintillation counting". G. Sanzay and W.R. Schell.

W. ROETHER. "Tritium Enrichment by Gas Chromatography". Heidelberg. F.R. of Germany.

W. WEISS W. Roether. University of Heidelberg. F.R. of Germany.

ENVIRONMENTAL TRITIUM IN HYDROLOGY: PRESENT STATE (1992)

DIETER RANK

Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, Faradaygasse 3, A-1030 Wien, Austria

ABSTRACT Tritium measurements for groundwater dating have become an essential part of hydrological investigations. Aside from two basic assumptions, that ^3H -free groundwater contains only precipitation water from the "pre-bomb period" and is, thus, >40 yr old, and that ^3H -rich water contains much precipitation water from the 1960s, ^3H dating of water has been based primarily on models of the long-term trend in the ^3H content of hydrological systems. The gradual decrease in the concentration of bomb ^3H in the environment diminishes the importance of such calculations. The significance of local and regional environmental contamination by ^3H increases. In the future, more emphasis must be placed on reliable and frequent sampling in a closely spaced network of sampling stations. Progress in measurement and sampling techniques in hydrology has opened new avenues of investigation. Examples include studies of single hydrological events and of water movement in the unsaturated zone. The detection limits of the new generation of liquid scintillation counters are applicable to hydrological research after the decline of the anthropogenic portion of environmental ^3H .

INTRODUCTION

The hydrological application of isotope measurements is based mainly upon variations in the concentrations of ^2H , ^3H and ^{18}O , along with ^{13}C and ^{14}C in dissolved carbon, in natural waters. The most important objectives of isotopic studies are determining 1) hydrological and hydrogeological relations, 2) the residence times of groundwaters and 3) estimating possible pollutant transfer. Evaluating ^3H and ^{14}C measurements and seasonal variations of isotopic ratios provides insight into the age structure of groundwaters. The youngest water components, with the shortest transit times, play the major role in environmental studies. For questions concerning water resources management, long-term storage is of foremost interest.

ENVIRONMENTAL ^3H LEVEL AND WATER DATING

Two basic assumptions are made: 1) that ^3H -free (*i.e.*, below normal detection limits) groundwater contains only precipitation water from the "pre-bomb period" and is, thus, >40 yr old; and 2) ^3H -rich (up to ~100 TU) water contains much precipitation water from the 1960s. The use of ^3H dating of groundwaters has been based primarily on models of the long-term trend of ^3H content in hydrological systems (*e.g.*, Moser & Rauert 1980). Such models can, in principle, produce an age distribution of waters at the output of the hydrological system. The usual method is to calculate output functions from known input variations, assuming different flow models and pulse responses. The model providing the best fit of measured and calculated output data is then adapted to describe the flow system. Several models, such as piston-flow, dispersion, exponential (completely mixed reservoir) and mixed cells, have been used to describe aquifer behavior (Moser & Rauert 1980).

The input function for these models is the long-term trend of the ^3H content in precipitation (Fig. 1). Since the maximum of bomb ^3H in the early 1960s, the ^3H content of precipitation has decreased, and during the last few years, has approached natural level. However, most hydrological systems, *e.g.*, karstic aquifers, still contain significant amounts of bomb ^3H (Fig. 2) which can be applied to dating.

As the concentration of bomb ^3H in the environment gradually decreases, such model calculations lose their significance because of the small difference in the ^3H content in waters of varying ages (Fig. 3). In the near future, this method of dating waters will be reserved for hydrological systems, for which ^3H data from previous years are available, as well as for systems that still contain large

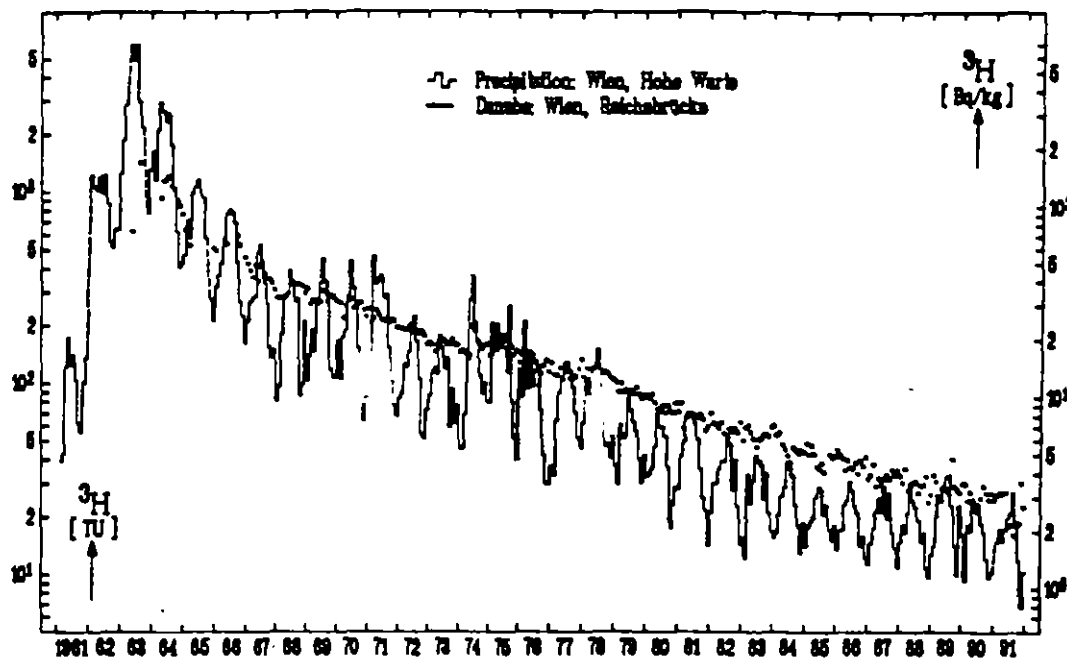


Fig. 1. Long-term trend in the ^3H concentration in precipitation (monthly mean) and in surface water (monthly grab samples) in central Europe (1 TU = 0.118 Bq kg $^{-1}$)

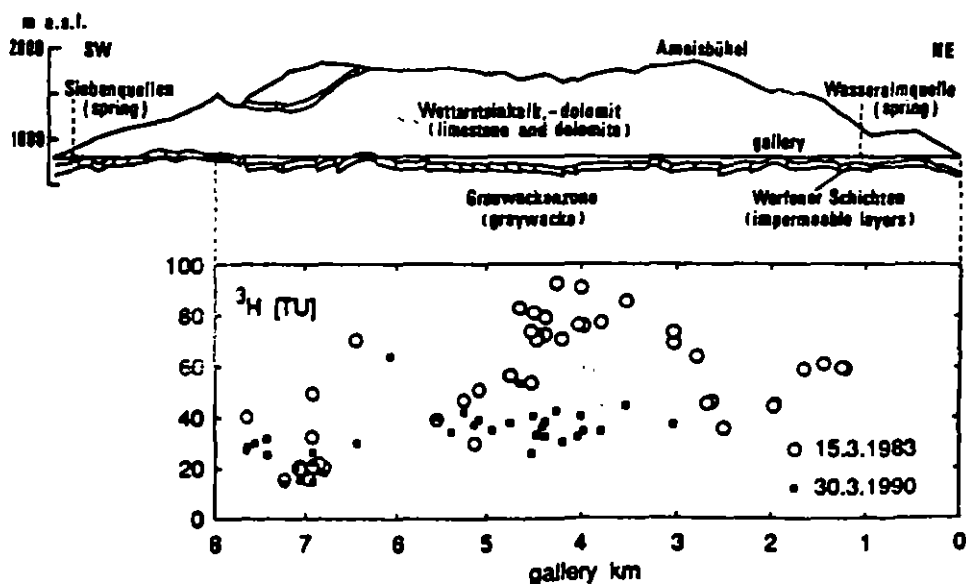


Fig. 2. Cross-section through the Schneealpe (karst massif in the eastern Alps). Variations in the ^3H content of the karstic aquifer indicate a wide-ranging age distribution of the waters in the karst massif. While the spring waters have mean residence times of 2-4 yr, some gallery waters are >50 yr old.

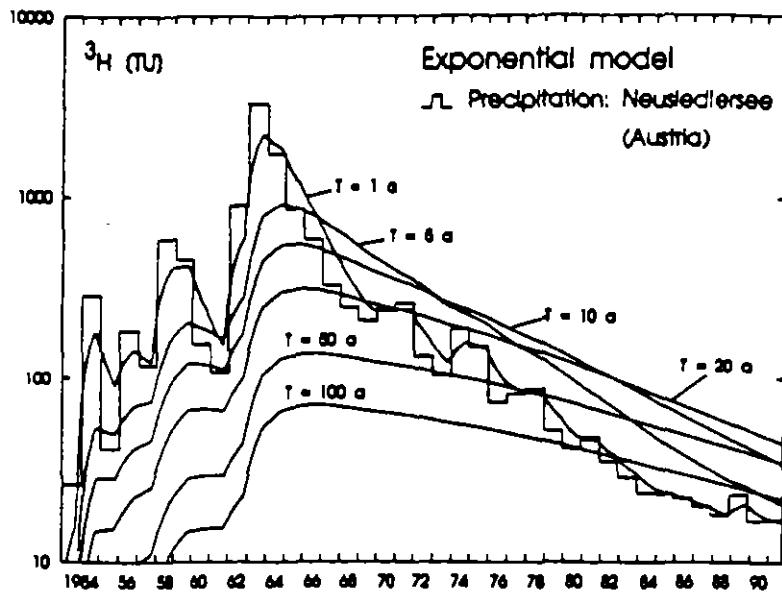


Fig. 3. Estimate of the mean residence time of groundwaters based upon exponential model calculations; expected trends in ^3H concentration at the output of a hydrological system with full mixing, dependent upon the mean residence time. The input function is the trend in the ^3H concentration in precipitation (T = mean residence time).

amounts of water from the 1960s and 1970s. However, even here, results are becoming less and less exact. For residence times up to several years, seasonal variations in isotopic ratios in precipitation can be used as an alternative input signal, as far as there is evidence of a suitable output signal in the hydrological system. Further, the portion of youngest water can be estimated through observation of the effect single events have on the isotopic ratios in hydrological systems.

The absence of ^3H in groundwater as an indicator of water age is becoming more and more important. Such waters originate from precipitation from the "pre-bomb period". As bomb ^3H decreases, the influence of local ^3H releases increases. Thus, a general description of the behavior of environmental ^3H , which could be made during the bomb ^3H period, is no longer possible. In the future, even more emphasis must be placed on a reliable, closely spaced basic network for sampling of precipitation, surface water and groundwater to provide accurate input data for age estimation.

LOCAL AND REGIONAL ^3H CONTAMINATION

Most cases of environmental ^3H contamination are harmless, from the standpoint of radiation protection. The concentrations are far below the maximum permissible value for drinking water. However, the contamination does cause an increase in environmental ^3H concentrations, which are several orders of magnitude more than normal values, and which must be considered in isotope hydrology. ^3H that has been released into the environment may also be used as a tracer. In addition to industrial emissions, such as those from nuclear power plants and the watch industry, as well as accidental releases, other possible sources include consumer products and medical wastes. Whereas the causes of higher ^3H concentrations in surface and groundwaters can be identified relatively easily, the sources of local and regional increases in the ^3H level in precipitation can be determined only rarely (Rank, Rajner & Lust 1992).

Following are several examples of environmental ^3H contamination, as detected during the operation of the Austrian basic ^3H sampling network. Until 1985, the ^3H concentration of the river March, on the Austrian-Slovakian border, correlated with the general decrease of ^3H in the environment (Fig. 4). Since 1985, the values for the river March, and differences between individual measurements, have been greater. The source of the additional ^3H is evidently the Dukovany nuclear power plant, located in the March watershed. The first nuclear plant commenced operation in February 1985, about the same time that increased levels of ^3H first appeared. The second unit followed in January 1986; the third in November 1986; the fourth in June 1987 (440 MW, each). A rough estimate of the average excess ^3H from local releases in the river March amounts to $\sim 3 \text{ Bq kg}^{-1}$. For a year, the total ^3H activity attains a magnitude of 10^{13} Bq , or 300 Ci. In the river Danube, below the mouth of the river March, average excess ^3H equals 0.15 Bq kg^{-1} . The ^3H levels in the river March are within 1‰ of the maximum permissible concentration in drinking water.

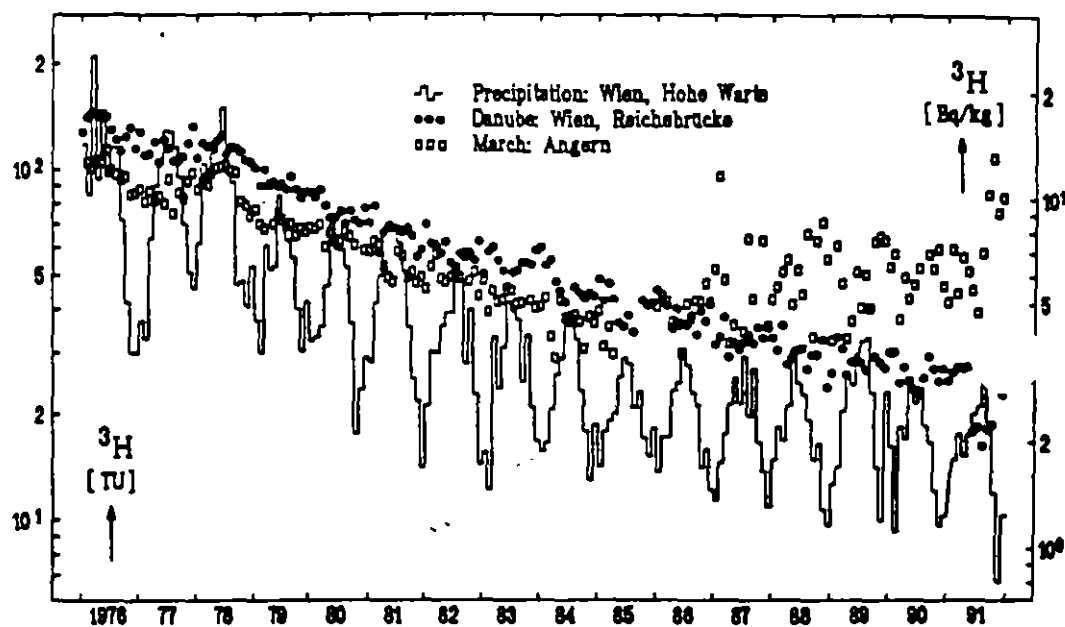


Fig. 4. Development of ^3H content in the rivers March and Danube (monthly grab samples) and in precipitation (monthly average samples) since 1976. Since the Dukovany nuclear power plant began operating in 1985/1986, the ^3H content of the river March shows larger and greatly varying values.

At the Patscherkofel mountain station (2245 m asl) in the eastern Alps near Innsbruck, the ^3H content of precipitation since the late 1970s has increased from the expected trend (Rank, Rajner & Lust 1992). On the average, the values are considerably higher, scattered, and do not follow normal seasonal variations, with a maximum in late spring and a minimum in late fall (Fig. 5). This normal seasonal pattern is represented in the values collected in Vienna, Hohe Warte station (203 m asl), which can be considered "clean", that is, not influenced by local ^3H releases.

The irregularities in the ^3H content measured at Patscherkofel station could be caused either by local or regional releases of ^3H . A local source has not been found. Indeed, local releases would probably result in higher values for residential and industrial areas in the neighboring Inn valley.

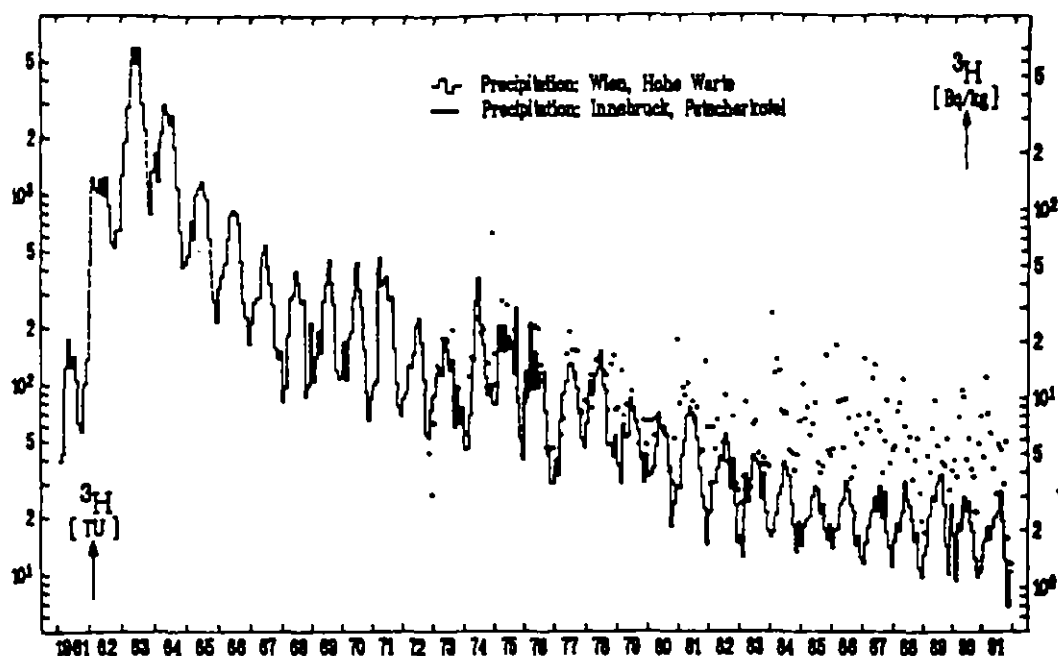


Fig. 5. Long-term ^3H concentration in monthly precipitation at Wien-Hohewarte and Innsbruck-Patscherkofel. Since the late 1970s, Patscherkofel values have varied greatly from the expected trend.

Surprisingly, in the valley, no similar rise in the ^3H content of precipitation could be observed. A possible regional source is ^3H release from (nuclear) industry in Western Europe, due to prevailing westerly winds. It is possible that ^3H -contaminated moisture is transported in atmospheric layers to the Alps and rains down on the summit regions. Apparently, orographic effects, as well as differing meteorological conditions, play important roles in the concentration of ^3H in precipitation. Despite extensive investigations, the source of the excess ^3H has not yet been determined.

Observations confirm increased ^3H concentrations in leachate from several domestic landfill projects. For example, ^3H concentrations up to and above 3000 TU ($400 \text{ Bq liter}^{-1}$) were found in the leachate of the Breitenau Experimental Landfill, a research landfill for domestic waste in Lower Austria (Fig. 6; Rank *et al.* 1992). The apparent cause is a ^3H source that is brought in with the

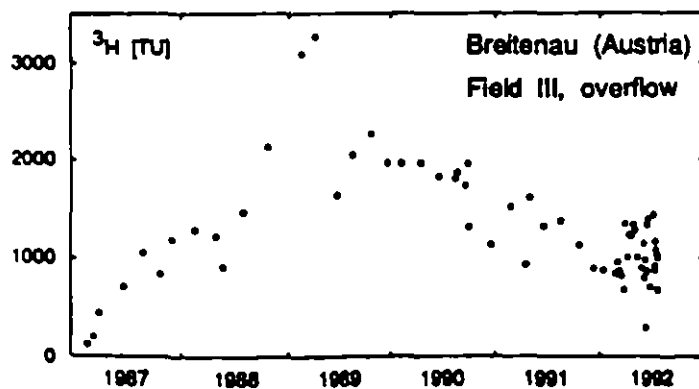


Fig. 6. Breitenau Experimental Landfill (Lower Austria): ^3H concentration in leachate from domestic waste

domestic waste, and which has not yet been identified. From the concentrations measured, one can estimate that the ^3H activity of a single wrist watch with a ^3H light source ($\sim 10^{10}$ Bq) could cause, theoretically, the contamination of all water in the landfill ($\sim 30,000 \text{ m}^3$). Because ^3H has been used in consumer products for many years, one must expect increases in ^3H contamination of landfill waters in the future. From the viewpoint of isotope hydrology, such ^3H contamination of leachate can be useful in the search for landfill leaks.

NEW APPLICATIONS

The investigation of single hydrological events, such as heavy rainfalls, melting snow and floods, has been made possible by automatic samplers and the availability of isotope measurement techniques. The large number of samples is due to the short sampling intervals and the fact that samples must be collected "on suspicion", because neither the point in time, the length of time, nor the isotopic significance of an event can be foreseen. In addition to purely quantitative considerations (measurement of precipitation depths, water levels and discharges), the goal of such investigations is to obtain data on the movement of individual water molecules, transit times and storage in hydrological systems.

A prerequisite for successful isotopic investigations of single events is to determine variations in the isotopic ratios of the input, which is primarily precipitation (Rank 1990). The deviation of the ^3H concentration of single precipitation events from the average seasonal trend depends on the source and development of moist air masses. The more the isotopic ratios in precipitation water differ from the mean value of the hydrological system under investigation, the more suitable is a single hydrological event, with an adequate amount of precipitation, for isotope-hydrological investigations. The results of lysimeter measurements from Lindau/Black Forest, Germany (Fig. 7) illustrate the occurrence of a single event with heavy precipitation and very low ^3H content at the end of 1990. This isotopically traced precipitation water reached the bottom of the lysimeter ten weeks later.

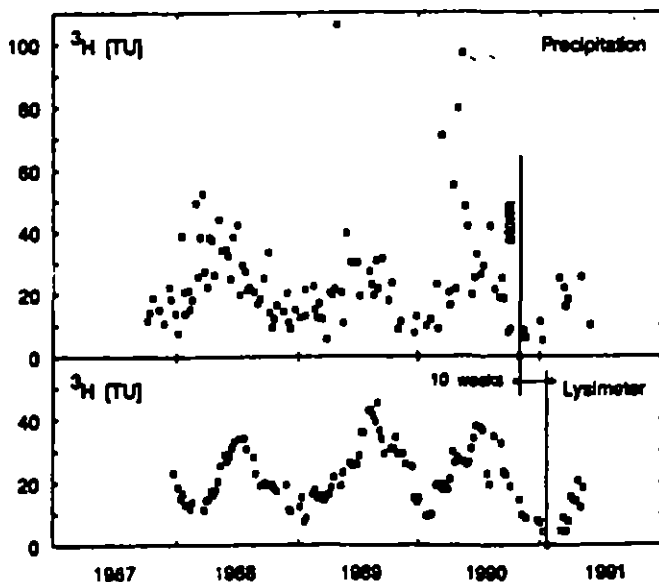


Fig. 7. Lindau/Black Forest (Germany) test area: ^3H concentration in precipitation and lysimeter seepage water (weekly samples) (Rank 1992)

Questions on groundwater contamination caused by seepage of toxic agents into the ground, or the assessment of landfill sites, demand methods through which the movement of individual water molecules in the unsaturated zone can be followed. Only isotopic methods (^2H , ^3H , ^{18}O) can fulfill this requirement. Seasonal variations and isotopically significant single events (heavy precipitation, snow melt) provide signals for short-term processes. The most important input signal for long-term seepage in fine-grained material is provided by the long-term trend of ^3H in precipitation. Because they are components of water molecules, these isotopes are ideal tracers.

In the course of the lysimeter investigations illustrated in Figure 7, seasonal variations in the ^3H content of precipitation were used to calculate the transit time of the precipitation water through the lysimeter. The seasonal variations in the ^3H content of the seepage water are easily recognizable; their maxima are, in comparison with those of precipitation, delayed by approximately ten weeks. Due to the manner of presentation (weekly values) the near-sinusoidal seasonal trend in precipitation does not emerge very clearly. Single high values are, however, connected with low amounts of precipitation and play no consequential role.

Artificial tracer experiments cannot replace these investigations (single events, unsaturated zone). Their results are valid only for the conditions in the hydrological system that prevailed during the experiment and only for that part of the system affected by the tracing.

CONCLUSIONS

The following conditions are essential for a wide-ranging application of ^3H measurements in hydrology:

1. A large number of measurements with reasonable accuracy at reasonable costs. The new generation of LS counters can fulfill this condition. An electrolytical enrichment unit is required for ^3H concentrations < 5 TU. This enables an adequately sensitive measurement of the ^3H concentrations of water in the natural cycle ($-0-20$ TU) after the anthropogenic portion of the environmental ^3H has diminished.
2. A closely-spaced basic sampling network to enable exact recording of ^3H input data, as well as recognition of local or regional ^3H anomalies (contaminations). In addition to precipitation and surface waters, selected groundwaters and landfill waters should also be studied.
3. Combining ^3H values with other parameters, for example, stable isotopes or chemicals which make the ^3H data more meaningful. Above all, in case of an ambiguous dating result with ^3H , the correct residence time can be determined. Such decisions are becoming more important, as time progresses from the 1960s maximum concentration of ^3H in precipitation.
4. Adaptation of the entire system of water-dating methods to the decline of bomb ^3H , for example, development of routine methods for dating by ^3H input that is, on average, a long-term constant.
5. Introduction of new applications of environmental ^3H measurements in hydrology, as made possible by advanced measurement and sampling techniques, for example, investigating single hydrological events and water movement in the unsaturated zone.

Environmental ^3H measurements have become an essential part of hydrological investigations. Since bomb ^3H has diminished, isotope hydrologists are again tending to more intensive use of ^3H as an artificial tracer. However, care must be taken to keep the effect on environmental ^3H levels as small as possible (IAEA 1991).

REFERENCES

- IAEA 1991 *Use of Artificial Tracers in Hydrology*. Vienna, IAEA-TECDOC-601: 230 p.
- Moser, H. and Rauert, W. 1980 *Isotopenmethoden in der Hydrologie*. Berlin, Borntraeger: 400 p.
- Rank, D. 1990 "Umweltisotope" - Fortschritte in Forschung und Anwendung. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft* 83: 91-108.
- _____. 1992 Isotopenuntersuchungen in der ungesättigten Bodenzooe. In *Bericht über die 2. Lysimetertagung*. Irtding, Austria, Bundesanstalt für Alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein: 39-44.
- Rank, D., Papesch, W., Rajner, V. and Riehl-Herwirsch, G. 1992 Environmental isotopes study at the Breitenau experimental landfill (Lower Austria). In Hötzel, H. and Werner, A., eds., *Proceedings of the 6th International Symposium on Water Tracing*. Rotterdam, Balkema: 173-177.
- Rank, D., Rajner, V. and Lust, G. 1992 Tritium in precipitation: "Altitude effect" in the Alps? In Povinec, P., ed., *Proceedings of the 14th Europhysics Conference on Nuclear Physics*. Singapore, World Scientific: 371-375.

ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO E ISOTÓPICO DEL ACUÍFERO GRANULAR DE LA COMARCA LAGUNERA, MÉXICO

L. GONZÁLEZ HITTA, F. SÁNCHEZ DÍAZ, I. MATA ARELLANO
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
 Jiutepec, Morelos, México

Resumen-Abstract

ESTUDIO HIDROGEOQUÍMICO E ISOTÓPICO DEL ACUÍFERO GRANULAR DE LA COMARCA LAGUNERA, MÉXICO.

La Comarca Lagunera es una de las principales regiones agrícolas, ganaderas y mineras del país. Sus fuentes de abastecimiento de agua son los ríos Nazas y Agua Naval (50%) y un acuífero granular multicapa del cuaternario (50%), que se extiende por todo el subsuelo de la zona (15,000 km²). La sobreexplotación del acuífero y el deterioro de su calidad, por la presencia de arsénico, han ocasionado efectos adversos en la salud y en la economía de la región.

Existen tres hipótesis acerca del origen del arsénico: lixiviación de pesticidas, desechos minerales, y sedimentos continentales depositados durante el período de formación del acuífero. Estas hipótesis no explican satisfactoriamente la presencia del arsénico, así como, de otros metales pesados en el acuífero.

Los objetivos del presente estudio son: a) dilucidar el origen y evolución del arsénico, b) estimar la vulnerabilidad de las zonas cuya agua es aún de buena calidad, y c) actualizar el conocimiento hidrogeoquímico del sistema.

La metodología utilizada se fundamenta en el análisis del marco físico, en la actualización hidrogeoquímica del acuífero y en la caracterización isotópica del agua subterránea ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H y ^{14}C).

La interpretación de resultados indica que el origen del arsénico en el sistema pudo deberse a la combinación de dos eventos geológicos: (1) Los procesos magmáticos que generaron las rocas intrusivas y extrusivas de la región, formaron un sistema hidrotermal que aportó una extensa variedad de oligoelementos y (2) La sedimentación de materiales aluvio-lacustres, de base arsenical, transportados por los ríos Nazas y Aguanaval en la etapa de formación del acuífero. El nivel freático en el acuífero es diferencial y presenta abatimientos de 10 a 95 m, para un período de 45 años. Existen 12 tipos de agua con predominio de las sulfatadas sódicas y cálcicas. Los límites permisibles para agua potable se sobrepasan en STD, calcio, sodio, cloruros, nitratos, sulfatos, boro, arsénico, plomo y litio. Además del hidroarsenismo existen efectos colaterales que están aumentando la vulnerabilidad del acuífero y la salinidad del suelo.

HYDROGEOCHEMICAL AND ISOTOPE STUDY OF THE GRANULAR AQUIFER OF THE COMARCA LAGUNERA, MEXICO.

The Comarca Lagunera is one of main agricultural, cattle raising, and mining regions of the country. Their sources of water are the rivers Nazas and Aguanaval (50%) and a quaternary multilayer granular aquifer (50%), which underlies an area of 15,000 km². The overexploitation of the aquifer and the deterioration of its quality by the presence of arsenic, have carried out adverse effects on the health and economy of the region.

There are three hypothesis about the arsenic origin: pesticides lixiviation, mineral wastes, and continental sediments deposited during the aquifer formation. These hypothesis do not explain satisfactorily the occurrence of arsenic and other heavy metals in the aquifer.

The objectives of this study are to: a) Determine the origin and evolution of arsenic, b) estimate the vulnerability of regions where groundwater is still of good quality, and c) actualize the hydrogeochemical knowledge of the system.

The used methodology is based on: The analysis of the physical framework, the hydrogeochemical actualization of the aquifer and the isotope characterization of the ground water ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H y ^{14}C).

The interpretation of results shows that the arsenic origin in the system could be a combining effect of two geologic events: 1) The magmatic process that generated the intrusive and extrusive igneous rocks of the region, originated an hydrothermal system which yielded a great variety of oligoelements, and 2) the sedimentation of alluvial-lacustrine materials bearing arsenic, which were transported by the rivers Nazas and Aguanaval during the aquifer formation. The water table has experimented drawdowns of 10 to 95 during 45 years of development. The groundwater is predominantly sodium - sulfate and calcium - sulfate. Extensive areas of the aquifer are quiet above the mexican standards of TDS, Ca, Na, Cl, NO₃, SO₄, B, As, and Li. Furthermore, there are other collateral effects which are increasing the vulnerability of the aquifer and the soil salinization.

1. INTRODUCCIÓN

La Comarca Lagunera es una de las principales regiones agrícolas, ganaderas y mineras del país. Sus fuentes de abastecimiento de agua son los ríos Nazas y Agua Naval (50%) y un acuífero granular multicapa del cuaternario (50%), que se extiende por todo el subsuelo de la zona. Ambas fuentes suministran anualmente 2,400 millones de metros cúbicos para uso agropecuario, doméstico e industrial. La sobreexplotación del agua subterránea y el deterioro de su calidad, por la presencia de arsénico y otros elementos químicos nocivos, han ocasionado efectos adversos en la salud, en la infraestructura hidráulica y en la calidad productiva del suelo [1 y 2].

Geográficamente, la zona de estudio está ubicada en la parte septentrional de la República Mexicana y ocupa las porciones suroeste del Estado de Coahuila y noreste del Estado de Durango (figura 1) [3]. Esta región se encuentra enclavada en la Comarca Lagunera, entre los paralelos $25^{\circ} 15' 00''$ y $26^{\circ} 15' 00''$ de latitud norte y entre los meridianos $102^{\circ} 40' 00''$ y $104^{\circ} 00' 00''$ al oeste de Greenwich. Su extensión aproximada es de $15,000 \text{ km}^2$ y abarca parcial o totalmente los siguientes municipios: Francisco I. Madero, San Pedro de las Colonias, Torreón, Viesca, Mapimí, Tlahualilo, Gómez Palacio y Lerdo (figura 2) [4].

Existen tres hipótesis acerca del origen del arsénico en el acuífero: a) lixiviación de pesticidas y agroquímicos empleados en la agricultura, b) desechos minerales plomosos, de base arsenical, producidos por la industria metalúrgica local y c) sedimentos arsenicales de origen continental depositados durante la etapa de formación del acuífero, por los ríos Nazas y Aguanaval. Estas hipótesis no explican satisfactoriamente la presencia del arsénico y otros metales pesados en el acuífero.

Los objetivos del presente estudio son: a) dilucidar el origen y evolución del arsénico en el sistema, b) estimar la vulnerabilidad de las zonas de reserva cuya agua es aún de buena calidad, y c) actualizar el conocimiento hidrogeoquímico del sistema. Para la consecución de estos objetivos, se realizó un estudio de caracterización hidrogeoquímica e isotópica de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos de la zona.

La metodología utilizada se fundamentó en el análisis del marco físico (geología, hidrología e hidrogeología), en la actualización hidrogeoquímica del acuífero (23 parámetros) y en la caracterización isotópica del agua ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H y edad del agua subterránea por el método del ^{14}C). Estos parámetros se determinaron en una red representativa de monitoreo de 95 pozos profundos y en las presas Lázaro Cárdenas y Francisco Zarco que almacenan y regulan los escurrimientos del río Nazas.

2. GEOLOGÍA

Diversos estudios geológicos y geofísicos han definido la secuencia estratigráfica en la Comarca Lagunera como sigue: a) depósitos carbonatados marinos del cretácico plegados y fallados, b) conglomerados continentales del eoceno y el oligoceno inferior, c) rocas ígneas intrusivas de composición granítica del terciario medio superior, d) corrientes lávicas basálticas del plioceno superior-pleistoceno y e) depósitos aluvio-lacustres del plioceno tardío y del reciente (figura 3) [5 y 6].

La clasificación de estos últimos depósitos, acorde con el acuífero en estudio, es como sigue:

De piamonte.- Son fragmentos de reducido espesor casi consolidados e intemperizados, principalmente de las formaciones del cretácico superior. El tamaño de estos materiales decrece constantemente conforme se alejan de las montañas, de manera exponencial al valor de la

pendiente de la superficie de los abanicos y, por tanto, del declive natural de la estratificación.

De llanura de inundación.- En el extremo opuesto de los exiguos torrentes montañosos que desembocan en abanicos aluviales de piamonte, se encuentran los depósitos de los ríos Nazas y Aguanaval. La primera característica importante acerca de estos depósitos, es que se diferencian de los de llanura de inundación. En general, los clastos más gruesos se encuentran en el fondo de los cauces y la gradación tiende a disminuir hacia la superficie del terreno, aunque, en avenidas extraordinarias, éstos tienden a experimentar una reclasificación. El resto de la llanura de inundación, por cambios en la energía de depósito, está constituida por sedimentos finos. Hidrogeológicamente se sabe que los depósitos de cauce tienen una transmisividad de $0,007 \text{ m}^2/\text{s}$ y un coeficiente de almacenamiento de 0,1 y el resto, una transmisividad de $0,0005 \text{ m}^2/\text{s}$ y un coeficiente de almacenamiento de 0,05.

De laguna.- Son sedimentos de baja energía que fueron transportados por los ríos antes mencionados y depositados en las partes más bajas de la cuenca. El material detrítico está formado principalmente por limo y arcilla. En forma diseminada o en capas separadas, se encuentran mezcladas las sales que fueron originalmente disueltas y transportadas por las aguas de inundación.

3. HIDROLOGÍA

3.1. Climatología

Conforme a la clasificación de Köppen, el clima de la zona de interés es muy seco, semicálido, con inviernos frescos y lluvias en verano. Predomina típicamente en sus amplios llanos desérticos (o bolsones) y en las bajadas más tendidas de las sierras, en territorio más bajos que 1400 m de altitud, con suelos clásicos de zonas áridas y vegetación de matorrales desérticos o bien, halófila. Se caracteriza por una fuerte variación en su temperatura, que presenta aproximadamente $14 \text{ }^\circ\text{C}$ de diferencia entre el mes más cálido y el más frío, como puede verse en las siguientes estaciones climatológicas [4].

Período	Mes	Ciudad Lerdo	Viesca
1941-1970	Julio	$26.5 \text{ }^\circ\text{C}$	$28.1 \text{ }^\circ\text{C}$
1941-1970	Enero	$13.6 \text{ }^\circ\text{C}$	$14.4 \text{ }^\circ\text{C}$

La temperatura media anual es de 18 a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ para el período 1921-1960. La temperatura máxima promedio es de casi $30 \text{ }^\circ\text{C}$, y la mínima promedio es de $13 \text{ }^\circ\text{C}$ (1941-1970). También para este último la precipitación, ésta se presenta en su gran mayoría en verano, manifestándose con escasos aguaceros, y es relativamente común la condición de canícula o sequía interestival que se presenta, entre otras zonas, en el desierto (Ex-laguna) de Mayrán.

La precipitación media anual en el área, registrada en el período 1931-1970, es de 260 mm, con una distribución influenciada por las condiciones topográficas: la precipitación mínima se lleva a cabo en las partes bajas de la llanura y ésta aumenta hacia las sierras circundantes. La temporada de lluvia comprende los meses de junio a octubre, siendo los de julio, agosto y septiembre los más lluviosos.

Por lo que respecta a la evaporación potencial, según observaciones de la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH), es como sigue:

Período	Evaporación potencial media anual
1941-1970	2178 mm
1961-1985	2500 mm

Por último, la dirección preferencial de los vientos es norte-noroeste-este.

3.2. Escurrimientos superficiales

Según la regionalización de la SARH el área de estudio se ubica en la región hidrológica No. 36, denominada "Nazas-Aguanaval". En sí, esta región corresponde a las cuencas cerradas de los ríos Nazas y Aguanaval. Estos ríos se emplean para alimentar a la zona agrícola más importante de la entidad "La Comarca Lagunera".

3.2.1. Río Nazas

Se forma a partir de la confluencia de los ríos Ramos y Sextón, a la altura de la población del Palmito; posteriormente en su curso a la Comarca Lagunera se le unen ríos y/o arroyos como el San Juan, el del Peñón y el Cuencamé por la margen derecha. A partir del punto de confluencia con este último, cambiaba de rumbo para dirigirse a la Laguna de Mayrán, pasando entre Torreón y Gómez Palacio. Con el objeto de aprovechar y controlar al máximo sus avenidas se han construido vasos de almacenamiento y derivación, entre los cuales destacan:

- **Presa Lázaro Cárdenas (El Palmito).** Construida durante el período 1936-1946, se encuentra ubicada en el Estado de Durango (figura 4), aproximadamente a 200 km aguas arriba de Torreón, Coah., la capacidad disponible de la presa es de 2,777 Mm³, y abarca un área de 11,156 ha. Empezó a almacenar el 21 de junio de 1946.
- **Presa Francisco Zarco (Las Tórtolas).** Se construyó como parte del "Plan de Rehabilitación de la Comarca Lagunera", iniciado el 30 de septiembre de 1966. Esta presa también se encuentra ubicada en el Estado de Durango (figura 4), a 45 km al suroeste de la ciudad de

6. CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA

Se han analizado los contenidos isotópicos de las 103 muestras de agua recolectadas durante las dos campañas de monitoreo realizadas. Los resultados de laboratorio obtenidos aparecen en la Tabla I, expresados como desviaciones en por mil con respecto al patrón de referencia SMOW [7]. Debe destacarse que los errores máximos normales de los métodos de análisis, son del orden de ± 2 (o/oo) por mil para el deuterio y ± 0.2 (o/oo) por mil para el oxígeno-18.

6.1 Interpretación de resultados

Por la extensión de la Comarca Lagunera, la interpretación isotópica se realizó con base en las características hidrológicas y geohidrológicas, así como, en la localización geográfica de los pozos monitoreados. Por lo tanto, la zona de estudio se dividió en las cuatro subáreas siguientes:

SUBÁREAS

MUNICIPIOS

No. 1	Parte de los municipios de Torreón, Gómez Palacio, Lerdo, Francisco I. Madero y San Pedro de las Colonias (Subárea Centro).
No. 2	Parte de los municipios de Torreón, Matamoros y Viesca (Subárea Sur).
No. 3	Parte de los municipios de Francisco I. Madero, San Pedro de las Colonias y Tlahualilo (Subárea Norte).
No. 4	Parte de los municipios de Mapimí, Tlahualilo, Lerdo, Torreón y Francisco I. Madero (Subárea Poniente).

Los valores de deuterio y oxígeno-18, correspondientes a las cuatro subáreas, aparecen graficados en un diagrama δD vs. $\delta^{18}O$ en la figura 9. Los valores se agrupan respectivamente en cuatro líneas de evaporación, cuyas intersecciones con la línea meteórica mundial ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) varían, para el deuterio, de -64.4 a -82.2 por mil y, para el oxígeno-18, de -9.8 a -11.4 por mil. Estos valores indican los orígenes e historias diferentes de las aguas del acuífero en cada subárea.

La historia se refiere a los procesos de mezclado, salinización y descarga del agua subterránea. El origen, a la localización, período y procesos de la recarga.

6.1.1 Interpretación isotópica de la subárea No. 1

La subárea No. 1 comprende 41 pozos perforados en las inmediaciones del cauce del río Nazas, desde el Valle de Villa Juárez hasta la población de San Pedro de las Colonias.

Los valores de deuterio y oxígeno-18, de los pozos correspondientes a esta subárea, aparecen graficados en un diagrama δD vs. $\delta^{18}O$ en la figura 10. Los valores isotópicos se agrupan a lo largo de una línea de evaporación, cuya regresión lineal es: $\delta D = -4.52\delta^{18}O - 24.84$, coeficiente de correlación $r = 0.96$ y los valores correspondientes a la intersección de esta línea con la meteórica mundial son: $\delta^{18}O = -10.01$ o/oo, $\delta D = -70.09$ o/oo. Los valores isotópicos promedio de estos aprovechamientos son: $\delta^{18}O = -7.75 \pm 0.92$ o/oo y $\delta D = -60.16 \pm 4.18$ o/oo.

La gráfica muestra claramente la existencia de una línea de mezcla, entre el agua original del acuífero y la procedente de las presas Lázaro Cárdenas y Francisco Zarco. El valor isotópico promedio del agua de las presas corresponde al punto PP de la gráfica. Se evidencia que los pozos localizados en el valle de Villa Juárez (3345, 3383, 2679, 2538, 2408 y 3252) tienen recarga reciente directa, con un porcentaje predominante procedente de las presas, y la calidad de la mezcla se empobrece conforme este porcentaje decrece, tal es el caso de los pozos: 116, 331 y 2016 que presentan alta concentración en arsénico.

Este comportamiento se corrobora con los datos de tritio y carbono-14, los cuales, presentan la tendencia de que a mayor contenido de tritio mayor porcentaje de carbono moderno (figura 11). Los pozos con agua de mala calidad tienen un porcentaje predominante de agua muy antigua. Por el contrario, la figura 12, en donde se han graficado los datos de carbono-14 vs. oxígeno-18, muestra que los pozos con agua moderna corresponden a los que reciben un porcentaje importante de agua moderna procedente de las presas (valores isotópicamente más pesados).

La relación de exceso de deuterio frente al oxígeno-18 (figura 13) indica que las muestras más evaporadas, corresponden al agua de las presas (valores de exceso de deuterio más negativos); por el contrario, las menos evaporadas son las que se infiltraron casi inmediatamente después de haberse precipitado sobre el terreno. Esto indica que la recarga del sistema se lleva a cabo localmente, de manera lateral a través del cauce del río Nazas, y decrece hacia las zonas con rellenos de planicie de inundación.

Existe otra relación importante como la del carbono-14 vs. el contenido de arsénico (figura 14), la cual indica que existen mayores concentraciones de arsénico cuando se incrementa la edad del agua subterránea. Adicionalmente, la relación del nitrato vs. arsénico indica que los procesos de incorporación de estos contaminantes al sistema, siguen procesos fisicoquímicos inversos (figura 15): Muestras con elevados contenidos de arsénico presentan valores pequeños de nitrato y reciprocamente. Ello sugiere que los procesos de mineralización para cada uno de estos contaminantes, tienen naturalezas diferentes.

6.1.2 Interpretación isotópica de la subárea No. 2

La subárea No. 2 comprende 21 pozos monitoreados localizados al sureste de Torreón, en la planicie circundada por las sierras de: Texas, las Noas y de Parras, donde hace tiempo descargaba sus aguas el río Aguanaval.

Los valores de deuterio y oxígeno-18, correspondientes a esta subárea, aparecen graficados en un diagrama δD vs. $\delta^{18}O$ en la figura 16. Los datos isotópicos se agrupan a lo largo de una línea de evaporación, cuya regresión lineal es: $\delta D = 5.56 \delta^{18}O - 18.03$, coeficiente de correlación $r = 0.97$.

Los valores correspondientes a la intersección de esta línea con la meteórica mundial, son: $\delta^{18}O = -11.53$ o/oo y $\delta D = -82.2$ o/oo; los valores isotópicos promedio de este grupo de aguas son: $\delta^{18}O = -8.04 \pm 0.77$ o/oo y $\delta D = -62.41 \pm 4.2$ o/oo.

La figura 16 indica la existencia de una relación de mezcla entre diferentes tipos de agua: uno de recarga local (pozos 3089 y 1975), otro correspondiente al agua original del acuífero y el de las presas Lázaro Cárdenas y Francisco Zarco (el valor isotópico promedio del agua de las presas es: $\delta^{18}O = -6.05$ o/oo y $\delta D = -31.94$ o/oo, y corresponde al punto PP de la gráfica). En ella se puede apreciar que los pozos 3089 (Sierra de Parras) y 1975 (Sierra de Texas), tienen un tipo de agua que corresponde a una recarga local que se infiltra al subsuelo sin sufrir procesos de evaporación parcial apreciables.

La gráfica de exceso de deuterio vs. oxígeno-18 (Figura 17) indica que el agua que ha experimentado más evaporación, es precisamente la de las presas y, contrariamente, las aguas menos evaporadas son las de la recarga local infiltrada en las Sierras de Texas y de Parras, caracterizadas por los pozos 3089 y 1975. Esta gráfica corrobora la relación de mezclas de los grupos de agua explicados en el párrafo anterior.

La variación del contenido de tritio ambiental frente al oxígeno-18 se muestra en la figura 18. Esta indica que el agua más reciente corresponde a la más pesada isotópicamente hablando (agua de las presas) y que, a medida que varían los porcentajes de mezcla, existe una tendencia a incrementarse el tiempo de residencia del agua subterránea; este efecto se corrobora con la relación entre el carbono-14 vs. oxígeno-18.

Las muestras más antiguas corresponden a los pozos 1198 y 2812 que tienen una mezcla resultante, comprendida entre la correspondiente a las presas y la original del acuífero. Las aguas de mayor mineralización corresponden a las más antiguas, como es el caso de la del pozo 3089, la cual presenta un alto contenido en arsénico.

6.1.3 Interpretación isotópica de la subárea No. 3

La subárea No. 3 comprende 20 pozos monitoreados, localizados en la porción noreste de la zona de estudio (figura 2), se encuentra circunscrita entre las poblaciones de Tlahualilo, Francisco. I. Madero, San Pedro de las Colonias y el Cerro de Santiago.

Los valores de deuterio y oxígeno-18, correspondientes a los pozos de esta subárea, aparecen graficados en un diagrama: δD vs. $\delta^{18}O$ en la figura 19. Los datos isotópicos se agrupan en una recta de evaporación, cuya regresión lineal es: $\delta D = 5.2 \delta^{18}O - 20.04$,

coeficiente de correlación $r = 0.98$. Los valores correspondientes a la intersección de la línea con la meteórica mundial, son: $\delta^{18}\text{O} = -10.65$ y $\delta \text{D} = -75.22$; los valores isotópicos promedio de este grupo de agua, son: $\delta^{18}\text{O} = -7.94 \pm 0.86$ y $\delta \text{D} = -61.23 \pm 4.55$.

La figura 19 indica la relación de mezcla existente entre el agua original del acuífero y la procedente de las presas Lázaro Cárdenas y Francisco Zarco. Esta información se corrobora con los datos de carbono-14 (figura 20), los cuales indican que los pozos más próximos al cauce del río Nazas tienen aguas modernas y a medida que se alejan del mismo, hacia la zona de Tlahualilo, la edad del agua subterránea se incrementa (pozos 2510, 2087, 852 y 1040). Ello muestra la existencia de una recarga lateral local en la zona, procedente del cauce del río Nazas.

La figura 21 muestra esta tendencia e indica que el contenido de arsénico aumenta a medida que decrecen las aportaciones del agua característica de las presas.

De manera similar a las tres subáreas anteriores, las muestras más evaporadas corresponden precisamente a las de las presas.

6.1.4 Interpretación de la subárea No. 4

La subárea No. 4 comprende 24 pozos monitoreados localizados en la porción poniente de la Comarca Lagunera (figura 2). Se encuentra delimitada por las Sierras de Mapimí y Bermejillo y por las poblaciones de Lerdo y Tlahualilo.

Los valores de deuterio y oxígeno-18, correspondientes a los pozos de esta subárea, aparecen graficados en un diagrama δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ en la figura 25. Los datos isotópicos se agrupan en una recta de evaporación, cuya regresión lineal es: $\delta \text{D} = 4.57 \delta^{18}\text{O} - 32.6$, coeficiente de correlación $r = 0.97$. Los valores correspondientes a la intersección de esta línea, con la meteórica mundial son $\delta^{18}\text{O} = -9.8$ o/oo y $\delta \text{D} = -68.4$ o/oo. Los valores isotópicos promedio de este grupo de aguas son: $\delta^{18}\text{O} = -8.09 \pm 0.94$ y $\delta \text{D} = -60.64 \pm 4.45$.

La figura 26 indica la relación de mezcla existente entre agua de precipitación pluvial local, infiltrada sin experimentar procesos de evaporación en las Sierras de Mapimí y el Rosario (pozos: 2686, 2605, 2592 y 2075), con agua procedente de las presas Francisco Zarco y Lázaro Cárdenas.

Los pozos 116, 2984, 2344 y 1308 reciben una recarga importante proveniente de las sierras de Mapimí y Bermejillo.

A medida que los aprovechamientos se localizan más cerca del cauce del río Nazas, las contribuciones predominantes corresponden al tipo isotópico de agua proveniente de las presas (pozos 104 y 17).

El contenido de tritio vs. oxígeno-18 (figura 27) indica que las aguas de reciente

infiltración, corresponden a las que están isotópicamente más enriquecidas (agua de las presas). Por su parte, las muestras más antiguas son de agua de precipitación, infiltradas sobre las Sierras de Mapimí y el Rosario. Ello implica que existe interconexión entre las sierras calizas y el acuífero granular [8].

En lo referente a la mineralización del agua subterránea, el contenido de tritio indica que las aguas de infiltración más reciente (pozos 17, 251, 257 y 233), tienen concentraciones bajas en arsénico y que esta última presenta una tendencia a incrementarse a medida que aumenta el tiempo de residencia (pozos 2504 y 2075).

7. CONCLUSIONES

La información hidrogeoquímica e isotópica generada a través del estudio, permite establecer las siguientes conclusiones:

- . Los eventos geológicos que dieron origen a la Comarca Lagunera, generaron procesos magmáticos que produjeron las rocas ígneas intrusivas y extrusivas de la región. Es muy probable que en la fase de consolidación del magma se haya formado un sistema hidrotermal acuoso que aportó diversos alioelementos, como: arsénico, fluor, boro y litio, entre otros [9 y 10].
- . Los sedimentos continentales transportados por los ríos Nazas y Aguanaval, durante la etapa de formación del acuífero, y la formación del sistema hidrotermal parecen ser las causas del hidroarsenismo en la región. Esta hipótesis parece la más lógica por ser consistente con los siguientes indicadores: a) los pozos con alta concentración en arsénico están localizados cerca de cuerpos ígneos, b) las aguas que presentan elevadas concentraciones de arsénico, contienen boro, molibdeno, litio y fluor, c) los valores de tritio y ^{14}C indican que el tiempo de residencia de las aguas portadoras de arsénico es en general muy grande, y d) los pozos con concentraciones altas de arsénico presentan mezclas de agua, en las cuales predomina un tipo isotópico que corresponde probablemente al agua original de formación del acuífero.
- . La intersección de la línea de mezcla correspondiente a los pozos de la subárea No. 1, con la línea meteórica mundial presenta valores que no corresponden al promedio de la precipitación local de la estación Chihuahua de la Red Mundial de Monitoreo de la precipitación del OIEA - WMO [11]. Existe la posibilidad de que el agua del acuífero se haya almacenado bajo condiciones paleoclimáticas, por sus valores tan negativos ($\delta^{18}\text{O} = -10.0$, $\delta^2\text{H} = -70.1$)
- . Hay evidencias de recarga local al acuífero por la infiltración lateral de escurrimientos proveniente del cauce del río Nazas.
- . Los esquemas de circulación del agua subterránea dependen del gradiente de presión de cada sitio, de las características hidrológicas de los sedimentos y de la densidad de pozos.

- . En cuanto a la vulnerabilidad del agua subterránea de buena calidad, la zona comprendida entre Torreón y Francisco I. Madero ya fue afectada por una fuente puntual de arsénico. El Valle de Villa Juárez presenta indicios de contaminación por arsénico, nitratos y sulfatos.

REFERENCIAS

- [1] DIRECCIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS, "Estudio Geohidrológico en la Región Lagunera, Coahuila-Durango", SARH (1986).
- [2] U. HUNGSBERG, A. CASTAÑÓN Y R. MARTÍNEZ, "Visita para Revisar el Problema de Sobreexplotación de los Acuíferos en la Región Lagunera, Durango", Coordinación del Consultivo Técnico, CNA (1989).
- [3] SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRÁULICOS, "Atlas de Aguas de la República Mexicana", SARH (1976).
- [4] SECRETARÍA DE PROGRAMACIÓN Y PRESUPUESTO, "Síntesis Geográfica del Estado de Coahuila", SPP (1983).
- [5] LÓPEZ R. E., "Geología de México", Tomo III (1979).
- [6] SECRETARÍA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRÁULICOS, "Servicios de Prospección y Levantamiento Geológico y Geofísico en la Región Lagunera de Coahuila-Durango", Elaborado por Técnicas Modernas de Ingeniería, S. A. (1977).
- [7] CRAIG, H., "Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters", Science 133, 1833 (1961).
- [8] LATORRE, C., J. M. LESSER, L. QUIJANO Y B. PAINE, "Isótopos Ambientales Aplicados al Estudio de la Interconexión de los Acuíferos Calizos y de Rellenos en la Región Lagunera de Coahuila-Durango, México", SARH/OIEA (1979).
- [10] HENLEY R. W. AND BROWN K. L., "A Practical Guide to the Thermodynamics of Geothermal Fluids and Hydrothermal more Deposits", Reviews in Economic Geology, Volume 2. Geology and Geochemistry of Epithermal Systems. Society of Economic Geologists. University of Texas, USA.
- [11] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, "Environmental Isotope Data No. 7: World Survey of Isotope Concentration in precipitation (1977-1979)", Technical Report Series No. 226, IAEA, Vienna (1983).

TABLA I. DATOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS DE LA COMARCA LAGUNERA, MÉXICO.

POZO No.	FECHA	TEMP. (°C)	pH	C.E. (μS/cm)	STD (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Li (mg/l)	As (ng/ml)	F (mg/l)	Ca (mg/l)
17	27-Abr-90	28.0	6.9	900	560	60.0	4.5	0.06	16.7	6.8	99.3
55	14-Nov-90	26.0	7.0	3320	3000	344.0	11.1	0.07	8.8	1.9	195.5
104	28-Abr-90	25.0	6.9	3470	3400	244.0	12.9	0.13	9.0	3.4	503.5
116	14-Nov-90	29.0	7.4	2330	1900	122.9	8.0	0.03	26.2	3.5	154.2
158	21-Abr-90	32.0	7.2	753	478	102.3	3.4	0.13	60.1	4.5	55.3
186	27-Abr-90	28.7	6.9	655	422	39.0	3.5	0.04	108.3	4.5	69.1
233	21-Abr-90	28.0	7.0	892	560	49.3	5.9	0.06	16.3	1.7	121.0
251	14-Nov-90	23.9	7.3	769	600	42.7	5.6	0.03	2.6	0.4	84.6
257	21-Abr-90	26.0	6.9	1379	899	63.1	7.3	0.08	5.3	1.1	231.6
268	25-Abr-90	29.0	6.9	370	250	31.7	3.3	0.03	9.8	1.5	39.1
297	25-Abr-90	26.0	6.8	970	610	64.1	5.6	0.07	4.9	1.3	133.4
331	15-Nov-90	28.8	8.5	550	500	128.7	2.4	0.03	304.0	1.5	3.7
336	19-Nov-90	23.5	7.4	861	700	45.2	7.5	0.03	2.4	0.3	73.4
338	19-Nov-90	22.0	7.8	522	450	36.8	5.2	0.02	4.7	1.1	49.4
342	02-May-90	24.9	6.8	590	460	40.1	5.2	0.06	4.6	1.8	96.0
357	15-Nov-90	27.8	7.5	380	340	41.2	4.1	0.02	25.3	0.9	28.0
363	14-Nov-90	26.1	7.6	305	240	32.7	3.4	0.02	25.1	0.7	28.4
368	24-Abr-90	29.6	6.6	322	220	50.9	2.3	0.07	52.0	2.0	21.6
374	10-Nov-90	25.1	7.5	715	600	44.8	5.9	0.03	3.0	0.5	63.1
379	19-Nov-90	25.0	7.8	605	400	39.8	5.4	0.02	4.0	0.1	55.4
504	19-Nov-90	27.0	7.5	933	800	98.1	3.2	0.04	13.9	0.6	95.6
520	24-Abr-90	24.3	6.5	600	360	44.0	3.3	0.08	6.4	1.2	34.7
541	28-Abr-90	27.5	7.0	1400	970	78.2	6.7	0.09	10.4	2.6	210.6
554	12-Nov-90	33.0	7.3	3730	3500	341.0	20.2	0.24	217.0	3.2	197.8
756	24-Abr-90	25.0	6.7	2450	1440	185.5	6.8	0.13	6.9	1.8	355.5
774	25-Abr-90	27.3	7.2	298	205	27.4	2.8	0.03	12.7	1.3	32.6
847	24-Abr-90	35.0	6.8	3540	3700	247.0	6.7	0.12	79.0	3.9	589.2
852	22-Abr-90	28.0	6.9	366	250	51.8	1.4	0.07	27.3	1.5	26.0
901	21-Abr-90	24.6	6.3	3060	1900	192.5	6.4	0.15	112.4	3.3	478.5
1000	20-Abr-90	35.0	7.4	941	591	197.2	1.6	0.13	123.8	3.3	19.2
1036	20-Abr-90	32.0	6.9	1149	720	204.2	2.1	0.16	194.4	3.2	39.0
1040	22-Abr-90	28.0	6.9	661	420	100.3	1.8	0.1	15.6	1.8	41.8
1125	21-Nov-90	30.0	8.0	704	600	107.0	2.2	0.04	108.0	1.5	30.0
1198	26-Abr-90	26.6	7.1	873	540	131.7	5.9	0.14	88.8	2.2	47.0
1219	19-Nov-90	27.0	7.8	947	700	105.6	7.5	0.04	23.4	0.6	42.6
1228	28-Abr-90	25.7	6.9	1412	920	103.9	10.4	0.11	18.0	1.5	142.8
1308	13-Nov-90	28.5	7.6	2930	2600	294.0	9.2	0.07	11.3	3.3	162.5
1349	23-Abr-90		6.7	2900	1740	269.0	15.4	0.29	10.0	2.4	278.8
1387	20-Abr-90	30.0	6.8	2787	1720	542.3	7.1	0.2	192.5	3.2	146.7
1400	21-Nov-90	36.0	7.7	1790	1700	468.0	6.6	0.07	49.4	2.0	59.0
1489	19-Abr-90	25.0	6.4	4460	4360	562.0	11.8	0.28	80.0	0.9	525.0
1515	19-Abr-90	35.0	7.1	1382	930	244.0	5.0	0.18	165.2	3.5	44.0
1657	20-Abr-90	27.0	6.5	2860	1780	222.0	6.2	0.14	76.6	3.3	480.0
1695	20-Abr-90	30.7	6.8	1440	940	212.5	3.3	0.17	132.3	3.5	111.6
1884	23-Nov-90	30.0	8.1	1530	1300	428.0	3.8	0.04	92.0	2.2	28.9
1892	19-Nov-90	32.0	8.2	602	500	95.0	1.3	0.06	68.5	1.1	18.5
1975	02-May-90	35.1	7.3	479	325	81.4	1.3	0.07	93.2	2.0	24.3
1993	19-Nov-90	24.0	7.9	2310	2000	448.0	2.0	0.05	443.0	4.3	22.3
2016	02-May-90	27.4	7.1	567	370	96.8	3.8	0.07	198.5	2.1	27.7
2024	24-Abr-90	26.1	6.7	14.7	920	225.5	4.0	0.1	142.2	3.5	117.2
2075	27-Abr-90	33.3	6.9	1736	1080	231.2	8.1	0.25	146.7	4.5	164.3

TABLA I. DATOS QUIMICOS E ISOTOPICOS DE LA COMARCA LAGUNERA, MEXICO.

POZO No.	FECHA	TEMP. (°C)	pH	C.E. (μS/cm)	STD (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Li (mg/l)	As (ng/ml)	F (mg/l)	Ca (mg/l)
2087	23-Abr-90	30.6	6.7	192	262	62.4	1.9	0.08	35.4	1.3	21.7
2110	25-Abr-90	30.9	7.0	921	591	163.4	1.9	0.09	97.7	2.9	40.0
2178	02-May-90	23.0	6.5	4970	4620	791.0	6.7	0.14	150.9	4.5	609.2
2234	19-Nov-90	30.0	7.8	1287	1100	360.0	4.8	0.08	136.5	3.2	47.4
2240	03-May-90	23.8	6.6	833	500	55.1	5.8	0.06	7.9	1.8	102.7
2314	25-Abr-90	31.4	6.9	359	250	57.2	1.6	0.05	25.1	1.4	19.2
2344	27-Abr-90		6.6	2210	1320	202.2	6.9	0.11	20.0	3.2	232.5
2349	23-Abr-90		7.3	764	486	129.6	2.6	0.07	59.7	1.9	30.5
2382	16-Nov-90	24.6	7.3	848	500	43.7	4.8	0.02	3.4	0.1	66.8
2408	26-Abr-90	22.0	6.9	643	418	42.7	5.1	0.05	6.6	1.7	7.2
2479	19-Nov-90	30.5	8.3	488	420	88.8	1.7	0.04	175.0	2.6	15.3
2504	24-Nov-90	29.0		3960	3500	375.0	21.3	0.31	296.0	3.7	198.3
2510	20-Abr-90	25.0	7.4	915	560	200.2	1.2	0.07	432.6	5.0	13.9
2538	19-Nov-90	22.5	7.3	1765	1500	394.0	8.6	0.1	26.2	2.4	76.8
2554	23-Abr-90	25.2	6.6	13500	13110	3972.0	10.0	0.3	261.2	7.0	300.8
2575	22-Abr-90		6.4	3240	0	328.0	14.0	0.22	23.0	2.4	283.1
2592	22-Abr-90		6.6	1430	410	49.2	4.4	0.04	12.7	2.0	206.6
2596	22-Abr-90	28.0	6.7	727	450	27.3	4.0	0.03	13.2	2.0	72.3
2605	19-Nov-90	25.0	7.1	3750	2300	134.0	10.8	0.03	11.5	2.2	313.8
2612	22-Abr-90	26.0	6.5	4280	4230	516.0	15.1	0.13	41.6	3.4	402.0
2624	26-Abr-90	25.0	6.6	2390	1400	294.4	8.7	0.15	19.0	2.0	191.4
2654	20-Abr-90	28.0	7.3	756	480	144.5	1.5	0.12	183.3	3.9	23.2
2679	26-Abr-90	22.0	7.0	952	570	88.2	6.4	0.07	5.9	2.5	92.9
2686	14-Nov-90	33.0	7.5	558	460	19.9	3.1	0.02	16.0	1.5	46.7
2708	24-Abr-90	25.0	6.9	1478	925	140.5	10.2	0.18	12.5	2.6	132.4
2734	19-Nov-90	27.0	7.5	1355	600	84.2	7.6	0.04	11.1	1.2	110.0
2755	28-Abr-90	30.0	6.5	4930	4590	754.5	16.5	0.34	23.3	4.6	493.0
2775	21-Nov-90	27.0	7.4	1220	1000	109.9	9.1	0.06	13.5	1.6	60.0
2787	24-Abr-90	27.0	7.1	1070	660	116.0	6.4	0.1	3.0	2.6	60.5
2812	25-Abr-90	26.3	6.9	863	510	111.0	8.3	0.13	19.5	2.1	55.1
2819	19-Nov-90	27.0	7.6	3620	3200	590.0	3.7	0.07	365.0	3.2	35.9
2910	21-Abr-90	29.0	7.1	1920	1110	237.9	3.8	0.16	74.6	3.9	227.8
2912	02-May-90	25.0	6.8	1629	940	97.9	5.4	0.06	11.8	1.5	182.0
2984	28-Abr-90	31.5	6.7	2960	1820	435.5	8.6	0.15	22.4	3.3	240.8
3035	19-Nov-90	26.0	7.8	1972	1600	418.0	3.4	0.05	353.0	3.4	62.3
3054	23-Abr-90	32.0	6.9	1114	670	83.2	6.3	0.08	28.5	2.7	110.7
3089	23-Abr-90	42.0	6.6	4840	4620	541.0	14.1	0.13	193.8	6.4	633.3
3143	24-Abr-90	24.0	7.1	543	358	34.8	4.3	0.05	9.3	2.0	64.9
3252	22-Abr-90	22.0	6.8	1179	720	106.1	8.9	0.07	4.9	1.8	130.9
3345	27-Abr-90	23.0	6.9	638	410	39.9	5.2	0.05	15.7	1.9	80.3
3383	22-Abr-90		7.0	544	350	36.6	4.8	0.05	10.7	1.6	60.4
3775	24-Abr-90	24.0	7.2	415	280	30.2	3.6	0.04	6.9	1.3	51.4
3776	20-Nov-90	34.1	7.1	56500	101093	32600.0	332.0	0.43	304.0	78.2	97.1
01BP01	20-Nov-90	28.2	7.1	55600	134746	41480.0	937.8	0.41	1010.0	83.7	81.0
Presa C.	25-Abr-90				130	10.8	3.8	0.02	6.6	1.1	27.4
Presa FZ	25-Abr-90				159	14.4	4.1	0.02	12.7	1.5	31.1
Presa C.	25-Abr-90				125	10.7	3.8	0.02	8.0	1.7	27.2
Presa C.	25-Abr-90				120	10.7	3.8	0.02	8.9	1.3	27.0
Presa FZ	25-Abr-90				165	15.2	4.3	0.02	8.8	2.6	32.2
Presa C.	25-Abr-90				130	11.1	3.7	0.02	17.7	1.3	28.1
Presa FZ	25-Abr-90				160	14.5	4.1	0.02	7.4	1.9	30.7

TABLA I. DATOS QUIMICOS E ISOTOPICOS DE LA COMARCA LAGUNERA, MEXICO.

POZO No.	Mg (mg/l)	Cl (mg/l)	NO3 (mg/l)	SO4 (mg/l)	B (mg/l)	Fe (mg/l)	HCO3 (mg/l)	δ O-18 (o/oo)	δ H-2 (o/oo)	C-14 (pcm)	H-3 (TU)	\pm ERR (%)
17	57.5	34.5	25.3	305	0.21	0.04	195	-7.54	-64.3	40.9	5.9 \pm 0.4	
55	9.7	217.1	55.1	1232	1.33	0.04	159	-7.79	-59.9			
104	116.6	199.6	53.6	1739	1.55	0.04	112	-6.38	-61.0	41.2		
116	75.0	106.2	137.8	911	0.38	0.04	151	-9.42	-66.1	21.7		
158	3.2	4.8	6.2	270	0.35	0.04	88	-7.72	-59.2			
186	18.4	17.8	29.2	176	0.23	0.04	124		-66.5	12.6		
233	19.3	21.0	18.0	306	0.23	0.04	122	-7.84	-60.8		3.2 \pm 0.4	
251	8.9	24.9	15.2	185	0.21	0.04	124	-7.71	-59.4		3.7 \pm 0.4	
257	22.8	56.9	21.7	581	0.31	0.55	95	-7.72	-58.8		3.3 \pm 0.3	
268	4.1	8.0	9.1	54	0.14	0.04	134	-8.16	-61.1	53.5		
297	9.7	31.3	13.3	324	0.28	0.04	99	-7.59	-62.4	67.1		
331	1.3	4.3	4.0	44	0.28	0.04	260	-8.64	-65.8	1.6	1.3 \pm 0.3	
336	11.3	22.2	34.2	144	0.18	0.04	173	-7.57	-59.7		9.6 \pm 0.5	
338	5.1	12.1	12.2	92	0.15	0.04	168	-7.90	-61.0		4.1 \pm 0.3	
342	8.6	44.7	22.0	74	0.29	0.08	263	-7.28	-56.8		12.2 \pm 0.5	
357	2.4	6.3	7.9	50	0.15	1.29	151	-7.60	-59.3	60.5	6.2 \pm 0.4	
363	1.8	4.7	7.0	29	0.11	3.72	146	-7.73	-60.6		1.3 \pm 0.3	
368	0.7	6.1	4.7	36	0.19	0.04	161	-7.81	-61.7	27.8	2.0 \pm 0.3	
374	6.7	21.7	15.4	146	0.23	0.04	142	-7.48	-59.3	80.8	5.3 \pm 0.4	
379	6.1	20.1	20.3	97	0.18	0.04	133	-7.87	-56.9		4.3 \pm 0.4	
504	6.0	23.1	21.5	236	0.35	1.285	112	-7.77	-60.7			
520	4.9	7.9	14.7	76	0.25	0.08	194	-7.05	-57.4	92.7	10.6 \pm 0.5	
541	45.3	23.4	44.8	662	0.32	0.04	107		-64.0	Ins.		
554	138.0	90.7	4.3	2004	1.90	0.06	127	-7.12	-56.1	4.7		
756	30.5	162.5	28.1	1075	1.03	0.19	128	-7.68	-58.5		6.0 \pm 0.5	
774	1.3	6.5	7.1	36	0.17	0.04	120	-8.04	-62.2	34.6		
847	196.9	81.1	53.6	2648	1.08	0.04	88	-7.70	-59.8	25.6	2.7 \pm 0.4	
852	0.8	6.4	7.5	66	0.15	0.04	132	-7.68	-57.0	42.5		
901	109.5	84.8	37.4	1777	0.84	0.09	167	-7.63	-58.7	101.5	13.0 \pm 0.6	
1000	0.4	21.5	33.8	290	0.75	0.10	179	-8.00	-61.1			
1036	1.7	91.0	6.8	293	0.61	0.04	112	-9.20	-67.7			
1040	1.6	10.4	7.1	218	0.35	0.04	138	-7.26	-62.3	45.4		
1125	1.8	19.7	2.0	214	0.50	0.04	132	-7.84	-61.6	6.9	2.5 \pm 0.4	
1198	11.4	40.7	12.0	231	0.51	0.04	181	-8.42	-68.9	1.0	2.1 \pm 0.4	
1219	17.0	12.9	3.2	313	0.42	0.04	137	-7.90	-60.5		1.7 \pm 0.3	
1228	33.6	147.4	198.2	233	0.22	0.04	85	-7.61	-64.6	36.2		
1308	91.0	162.5	148.5	1151	0.76	0.04	131	-8.31	-61.1	26.7		
1349	86.7	248.8	175.5	1066	1.11	0.04	168	-9.17	-66.3	43.8	2.8 \pm 0.4	
1387	13.2	199.9	43.0	1179	1.43	0.04	168	-8.98	-68.8			
1400	14.6	83.9	59.4	631	0.98	0.04	139	-7.35	-58.2	58.3		
1489	112.7	196.0	25.1	2561	1.24	0.14	107	-7.09	-61.5	75.8	5.5 \pm 0.4	
1515	1.7	192.3	2.1	272	0.74	0.04	90	-8.92	-66.9	Ins.		
1657	43.0	67.6	9.6	1611	0.68	0.17	107	-7.89	-62.4			
1695	3.1	45.6	32.1	596	0.76	0.09	107	-8.39	-62.6	Ins.		
1884	10.0	52.6	29.4	456	0.97	0.04	142	-7.31	-58.7		4.2 \pm 0.4	
1892	0.3	13.1	2.2	126	0.30	0.04	142	-7.61	-60.1			
1975	0.6	6.0	1.7	127	0.27	0.04	135	-8.62	-62.1		-0.3 \pm 0.3	
1993	4.7	40.0	80.5	773	1.17	0.04	259	-8.28	-63.1			
2016	2.6	8.6	6.7	81	0.30	0.04	227	-8.17	-69.3	13.2	3.2 \pm 0.4	
2024	14.8	46.5	90.9	530	1.04	0.04	137	-7.67	-62.4	66.1		
2075	55.9	57.5	56.0	772	0.65	0.04	125	-9.42	-66.0	Ins.	1.7 \pm 0.4	

TABLA I DATOS QUIMICOS E ISOTOPICOS DE LA COMARCA LAGUNERA, MEXICO.

POZO No.	Mg (mg/l)	Cl (mg/l)	NO3 (mg/l)	SO4 (mg/l)	B (mg/l)	Fe (mg/l)	HCO3 (mg/l)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{2}H$ (‰)	C-14 (p‰)	H-3 (TU)	± ERR (%)
2087	0.7	5.3	4.9	74	0.21	0.04	125	-7.39	-61.1	27.6		
2115	4.6	43.3	4.2	305	0.72	0.04	112	-7.87	-61.3			
2178	46.0	200.3	24.2	3120	2.86	0.11	200	-6.38	-52.7	130.0		
2234	6.7	24.7	1.9	444	1.29	2.393	131	-8.67	-67.4			
2240	11.6	32.0	25.4	230	0.45	0.04	93	-7.70	-58.3	54.4	7.3 ± 0.5	
2314	1.1	7.0	3.6	67	0.16	0.04	124	-7.05	-60.0	32.4		
2344	98.4	71.9	342.4	1041	0.85	0.04	154	-8.37	-61.7	34.2	2.3 ± 0.4	
2349	4.9	28.2	13.8	201	0.42	0.04	139	-7.38	-59.1			
2382	6.6	11.3	6.1	84	0.18	0.04	168	-7.37	-60.1		5.5 ± 0.4	
2408	15.1	9.3	14.1	74	0.17	0.04	203	-6.39	-57.4	102.5	5.3 ± 0.4	
2479	0.6	17.3	2.9	85	0.32	0.04	146	-8.17	-61.7			
2555	148.0	113.6	57.9	2253	2.50	0.04	153	-7.10	-53.6		0.3 ± 0.4	
25	1.0	14.2	3.3	172	0.67	0.06	246	-8.27	-61.0	27.2		
2530	32.0	26.3	53.5	495	0.84	0.04	307	-6.61	-53.0			
2554	68.6	709.7	162.0	7385	6.01	0.04	259	-7.92	-65.9	47.7		
2575	102.8	140.5	508.9	1160	1.63	0.04	157	-8.00	-62.4			
2592	55.5	16.2	45.3	628	0.24	0.04	128	-9.49	-66.8		1.9 ± 0.4	
2596	28.0	39.8	56.5	68	0.13	0.04	259	-9.72	-69.1		-0.4 ± 0.3	
2605	103.0	222.7	1718.0	434	0.33	0.04	181	-9.51	-67.5			
2612	194.0	213.2	177.7	2463	2.52	0.13	150	-8.02	-60.3			
2624	72.0	85.9	110.1	940	1.57	0.04	190	-7.76	-62.5	59.7	2.8 ± 0.4	
2654	0.8	15.6	6.7	242	0.50	0.12	135	-8.85	-65.4			
2679	13.0	13.2	10.7	181	0.32	0.04	277	-6.88	-55.3	115.1		
2686	17.8	6.9	12.1	77	0.17	0.04	190	-9.60	-67.7		0.1 ± 0.3	
2708	35.4	64.3	171.2	358	0.41	0.04	205	-8.88	-68.2	70.7	2.9 ± 0.4	
2734	32.7	81.1	155.9	268	0.32	0.04	129	-8.08	-62.4			
2755	74.1	264.8	99.1	2297	2.19	0.04	132	-7.42	-56.7			
2775	37.0	47.0	150.7	246	0.45	1.285	204	-8.80	-68.7	27.7		
2787	38.4	35.2	93.1	235	0.40	0.04	222	-9.42	-71.0			
2812	13.7	35.6	26.3	191	0.34	0.04	173	-7.92	-65.8	6.1		
2819	10.5	95.3	83.6	1172	1.32	0.04	194	-8.27	-63.2			
2910	4.2	36.1	3.2	1039	0.85	0.10	46	-8.16	-60.1			
2912	46.2	77.5	178.9	391	0.57	0.04	165	-8.43	-65.0	86.9	1.0 ± 0.4	
2984	54.1	77.6	13.8	1503	1.07	0.04	142	-8.59	-68.7	17.5		
3035	6.7	157.2	2.9	650	1.04	1.2	159	-9.34	-68.4			
3054	31.6	52.8	13.4	354	0.30	0.04	154	-8.04	-63.9			
3089	160.4	458.0	0.5	2646	0.55	0.04	115	-9.02	-63.5		-0.2 ± 0.3	
3143	8.4	14.5	12.2	130	0.20	0.04	120	-7.70	-59.6		3.7 ± 0.4	
3252	15.5	19.3	53.4	258	0.46	0.04	386	-6.38	-51.2		7.1 ± 0.5	
3345	8.4	17.6	8.6	88	0.17	0.04	283	-6.03	-54.4	115.8	8.3 ± 0.5	
3383	11.5	11.7	8.9	88	0.17	0.04	188	-7.10	-56.8		9.0 ± 0.5	
3775	3.8	10.7	11.8	62	0.15	0.04	161	-7.78	-61.1		1.1 ± 0.3	
3776	592.7	23430.0	0.5	25811	9.35	1.21	319	-1.01	-33.4			
01BP01	1438.6	30593.0	0.5	32547	8.14	0.058	378	0.26	-37.0		0.2 ± 0.3	
Presa C.	2.1	3.9	3.4	11	0.25	0.04	112	-6.49	-53.8		6.4 ± 0.4	
Presa FZ	2.6	4.0	1.7	17	0.17	0.04	128	-5.90	-52.2			
Presa C.	2.1	4.2	3.3	12	0.13	0.05	107	-6.26	-50.7		5.9 ± 0.4	
Presa C.	2.1	3.5	3.3	11	0.20	0.04	90	-6.16	-51.4			
Presa FZ	2.7	5.7	3.4	22	0.10	0.07	99	-5.68	-51.2		5.3 ± 0.4	
Presa C.	2.1	3.6	3.0	11	0.15	0.04	84		-52.3			
Presa FZ	2.6	4.8	2.7	18	0.11	0.04	124	-5.81	-51.9		6.0 ± 0.4	

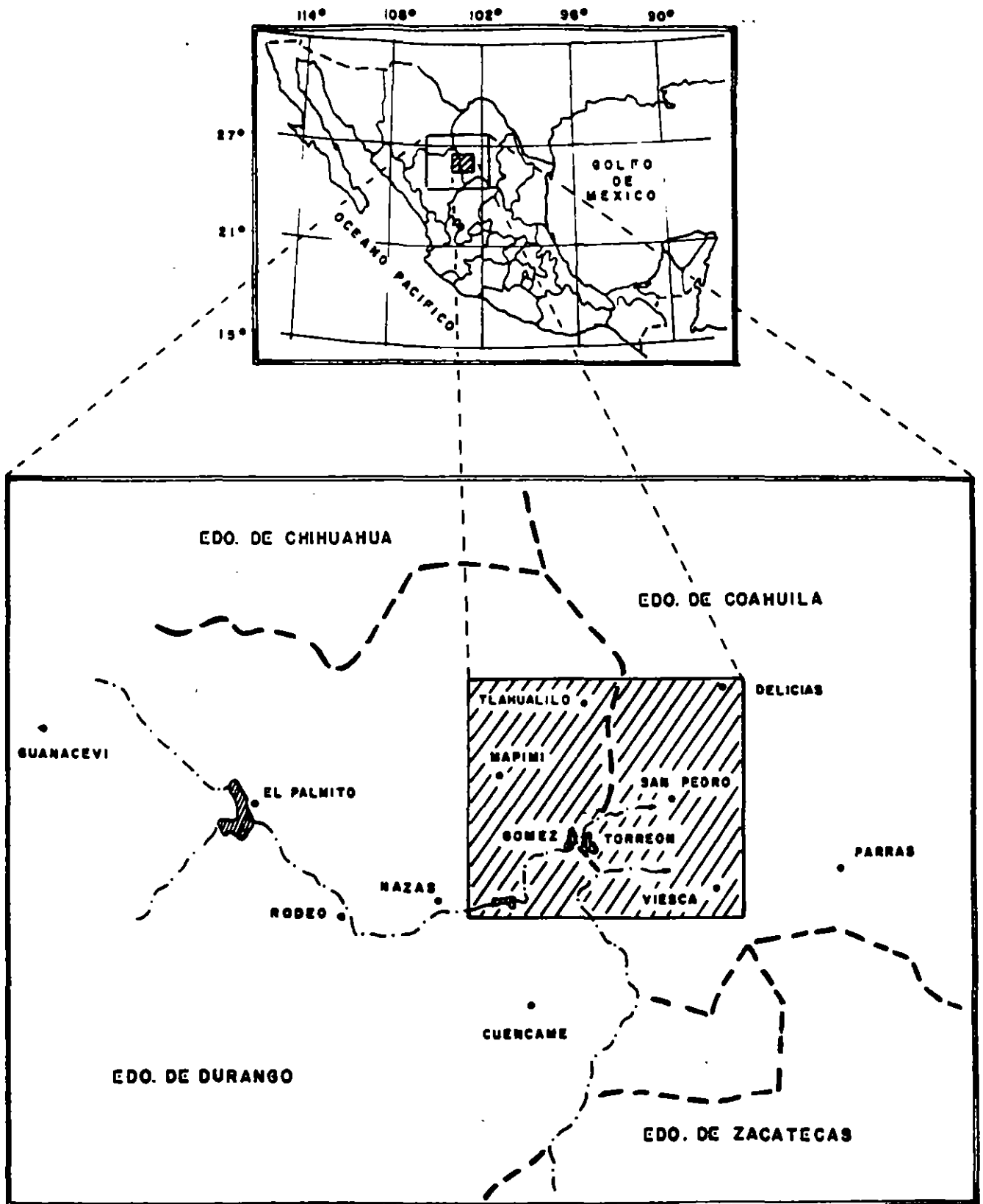
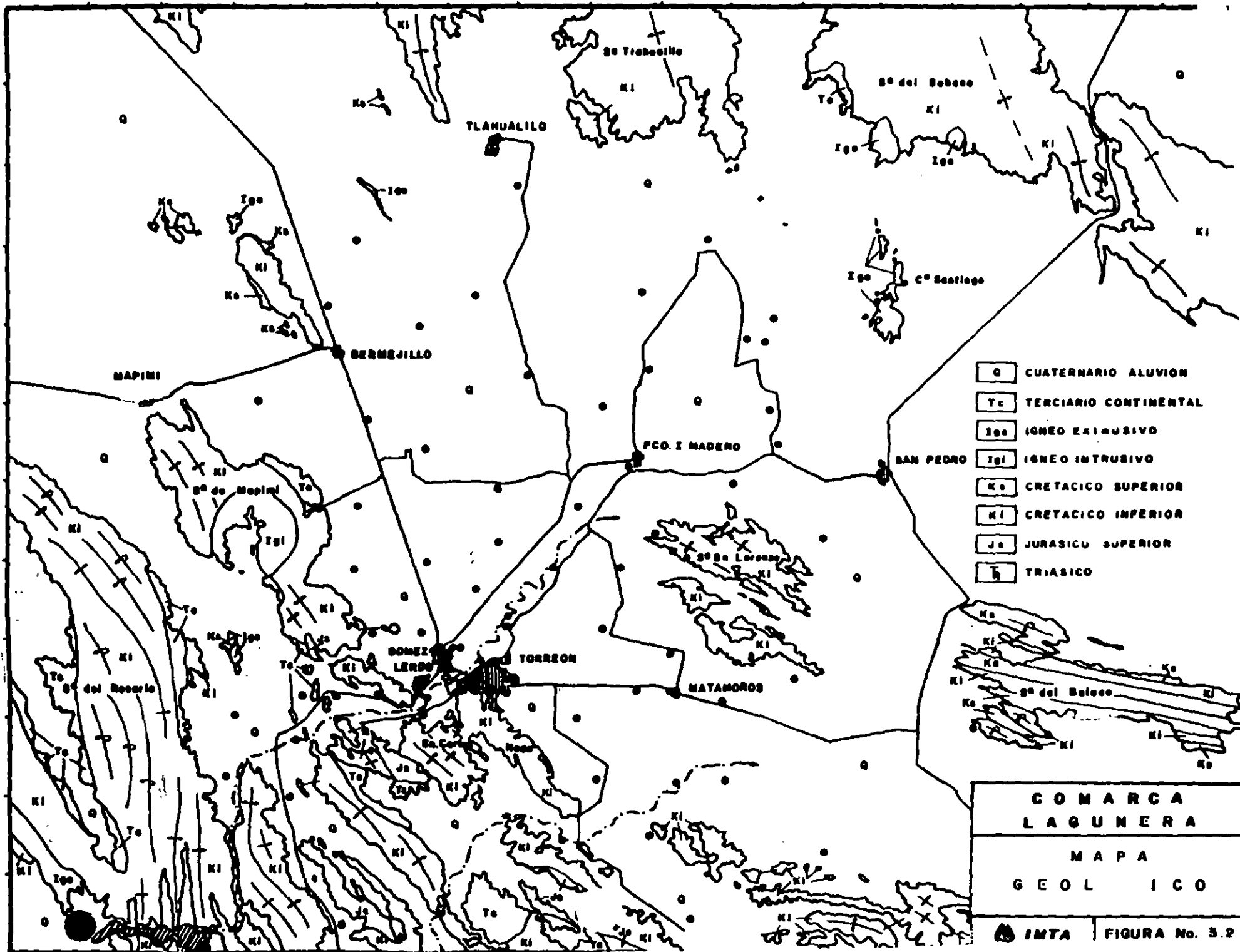
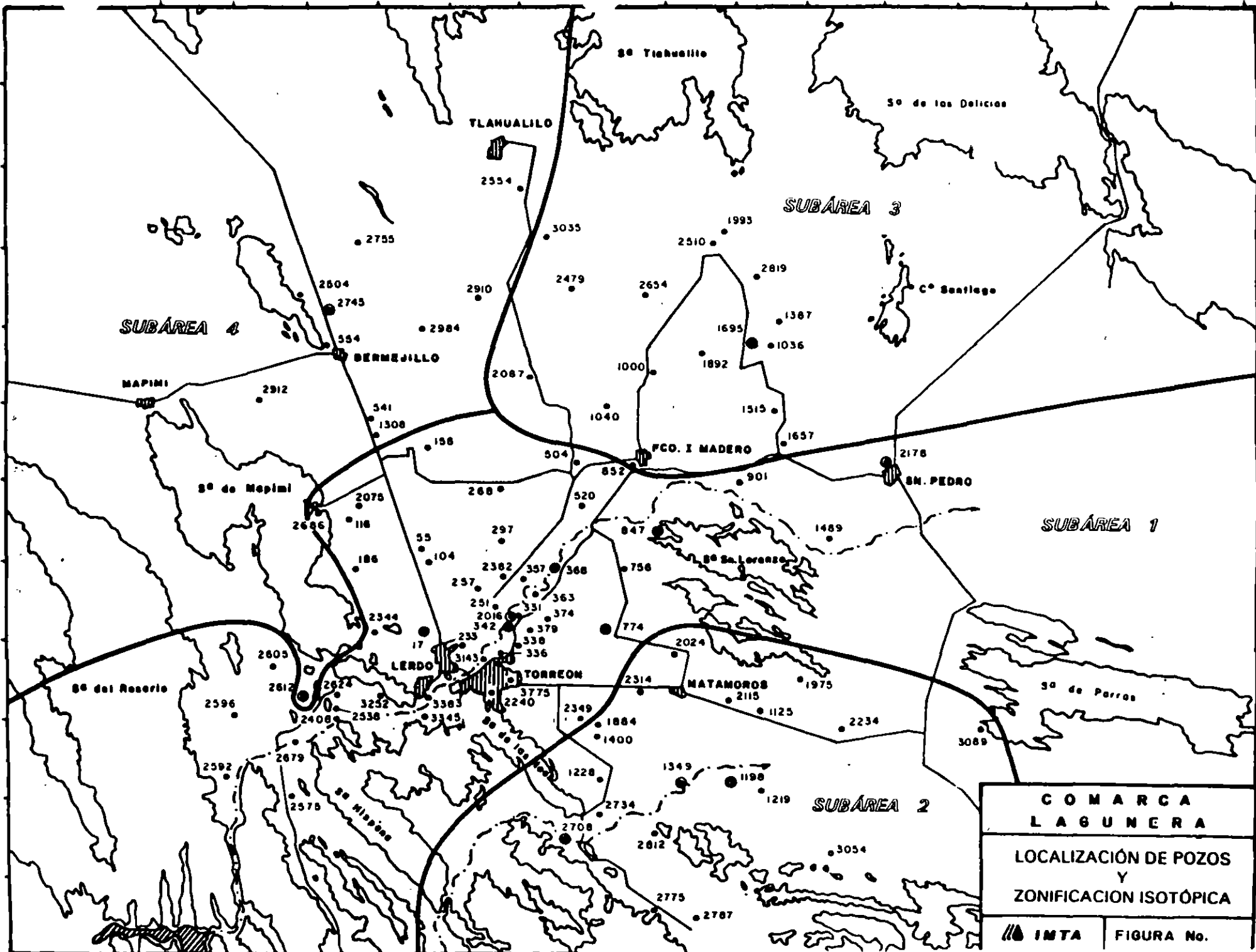


Figura 2.1 Localización geográfica del área de estudio.





SUBÁREA 4

SUBÁREA 3

SUBÁREA 1

SUBÁREA 2

TLAHUALILO

St. Tlahualilo

St. de las Delicias

C. Santiago

MAPIMI

St. de Mapimi

Fco. I MADERO

St. PEDRO

St. del Rosario

LERDO

TORREÓN

MATAMOROS

St. de Parras

St. Nicolás

2755
2804
2745
554
2984
2910
2912
541
1308
158
2075
2686
118
186
55
104
2382
257
251
2016
342
2344
17
2605
2612
2524
2596
2408
2538
2592
2079
2575

2554
3035
2479
2654
2984
2087
1000
1892
1040
504
268
520
297
357
368
363
374
379
330
336
3143
3775
2240
2349
1884
1400

1993
2510
2819
1387
1036
1695
1892
1515
1657
901
847
758
774
2024
2314
1975
2115
1125
2234

2178
1489
1489
1975
1125
2234

3089

2603
2612
2524
2596
2408
2538
2592
2079
2575

268
520
297
357
368
363
374
379
330
336
3143
3775
2240
2349
1884
1400

2314
1975
2115
1125
2234

1489
1975
1125
2234

3089

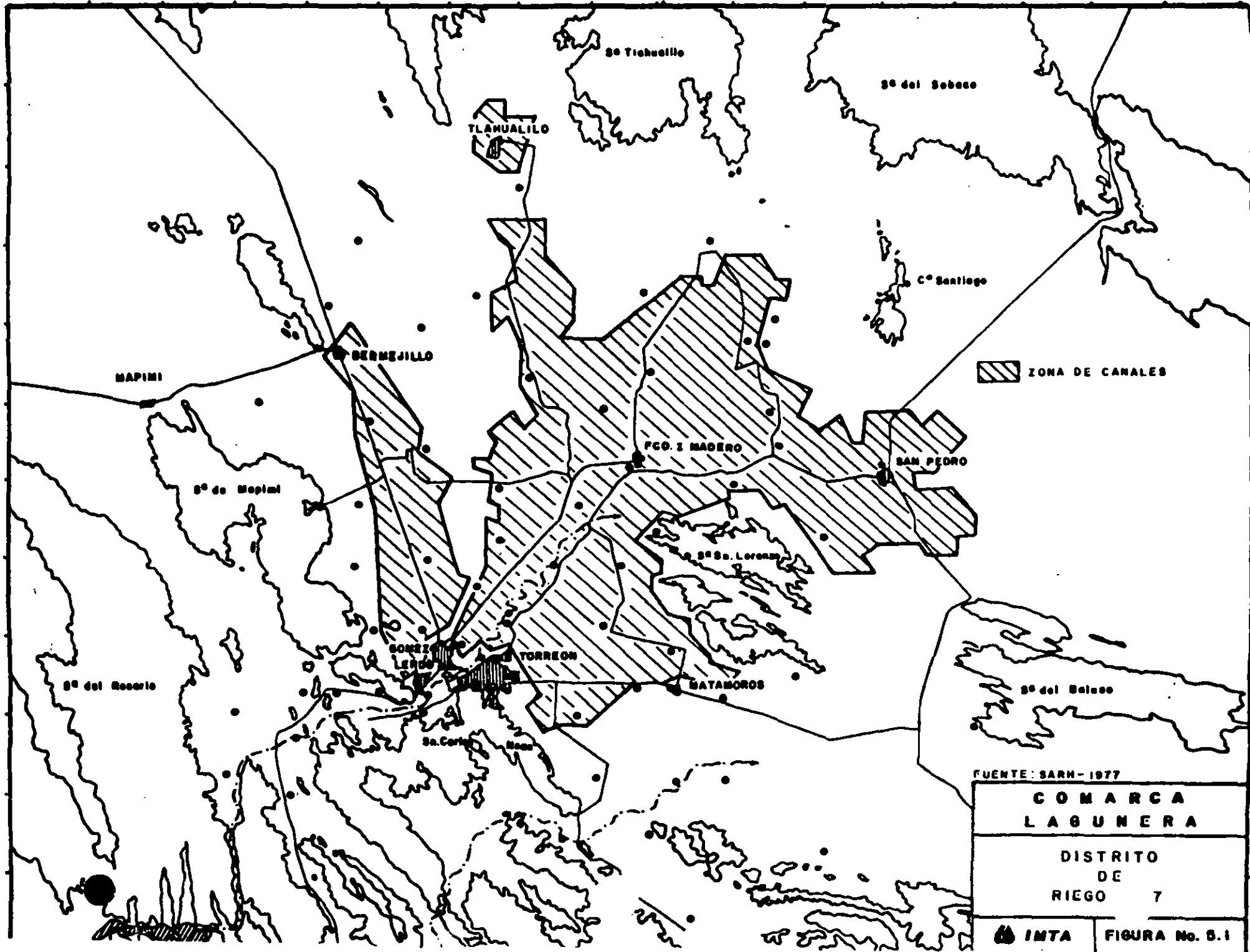
2592
2079
2575

1228
2734
2708
2775
2787

1349
1198
1219
2812
3054

1219
3054

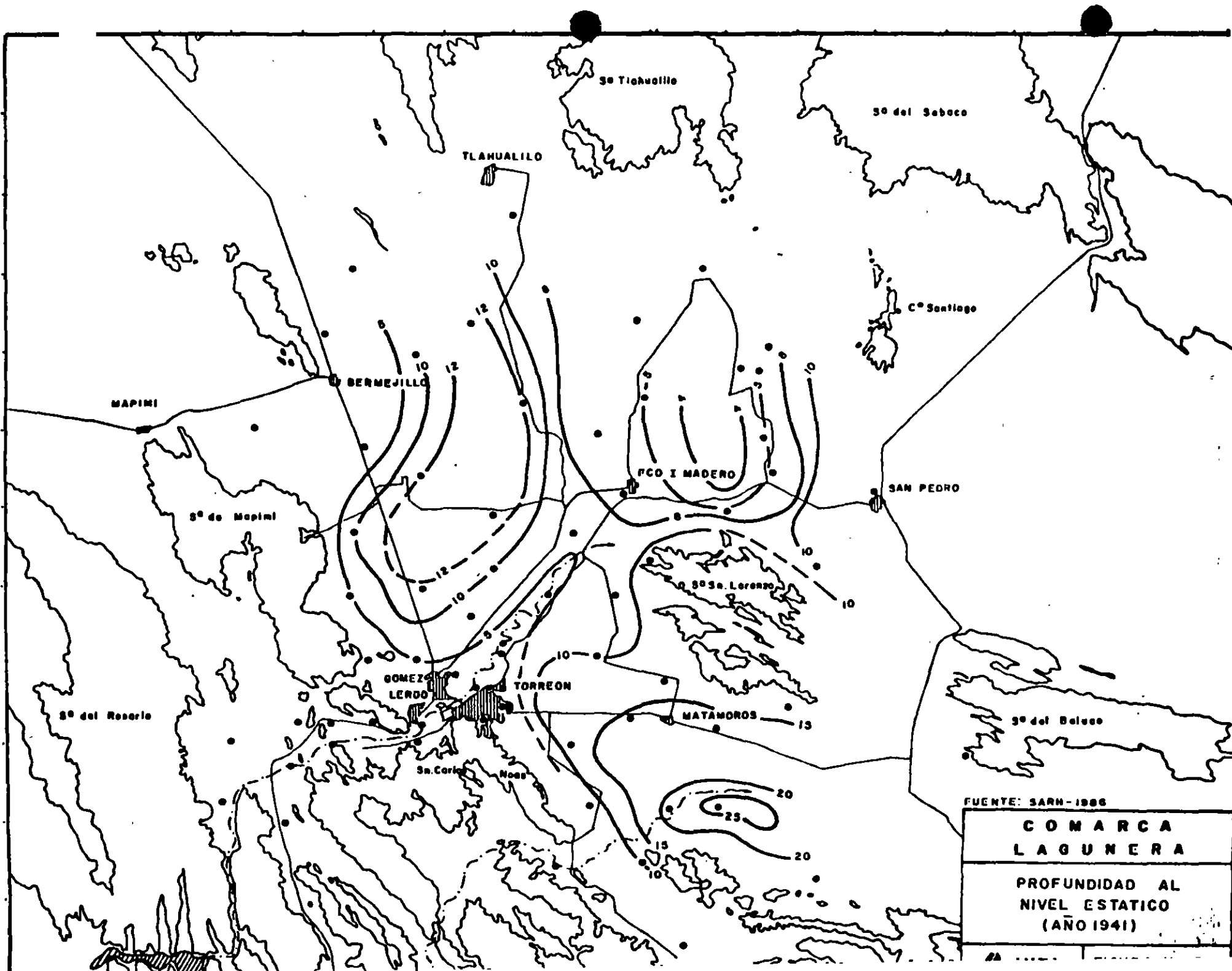
3089



FUENTE: SARH-1977

COMARCA LAGUNERA	
DISTRITO DE RIEGO 7	

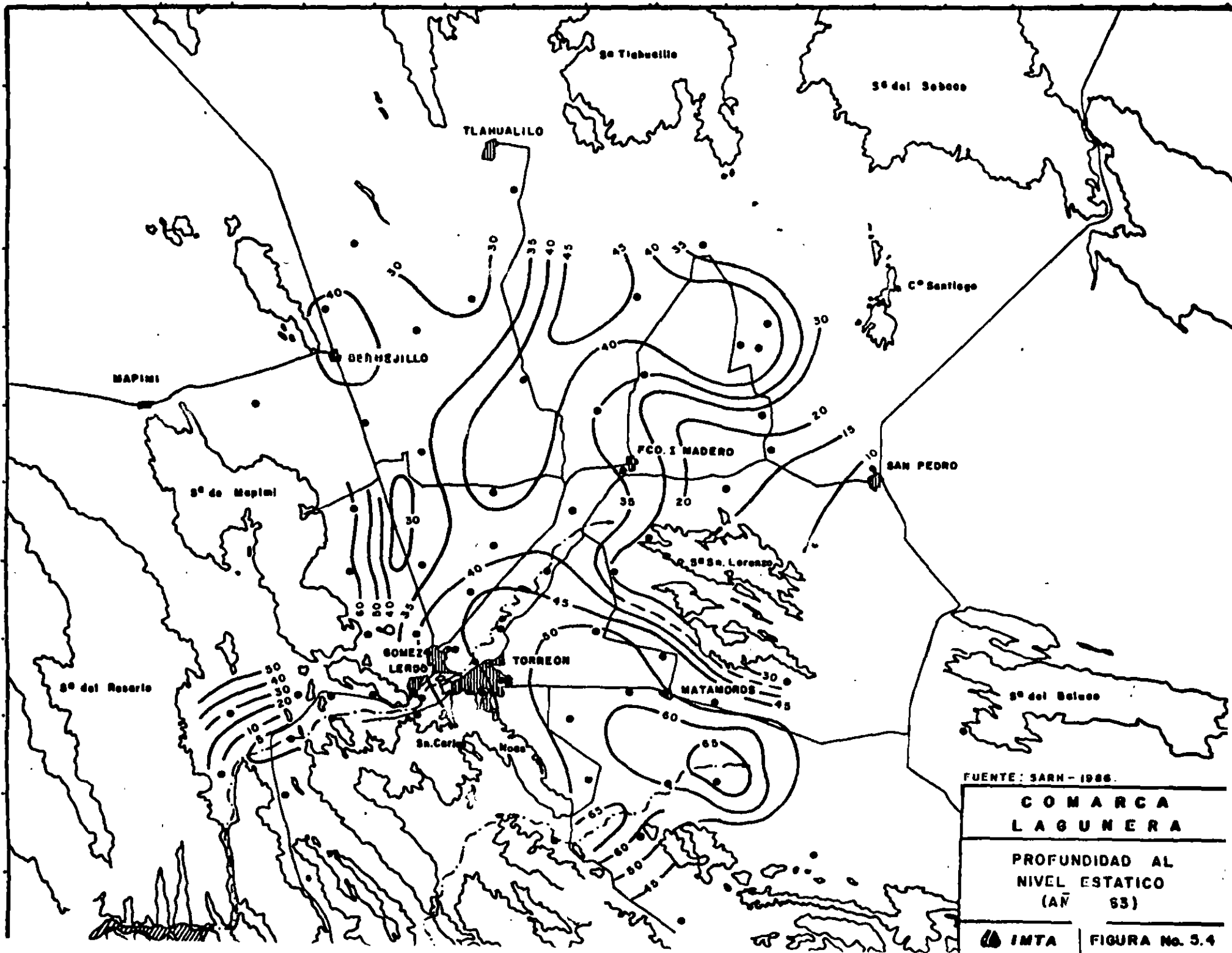
 IMTA	FIGURA No. 5.1
---	-----------------------



FUENTE: SARN-1986

COMARCA
LAGUNERA

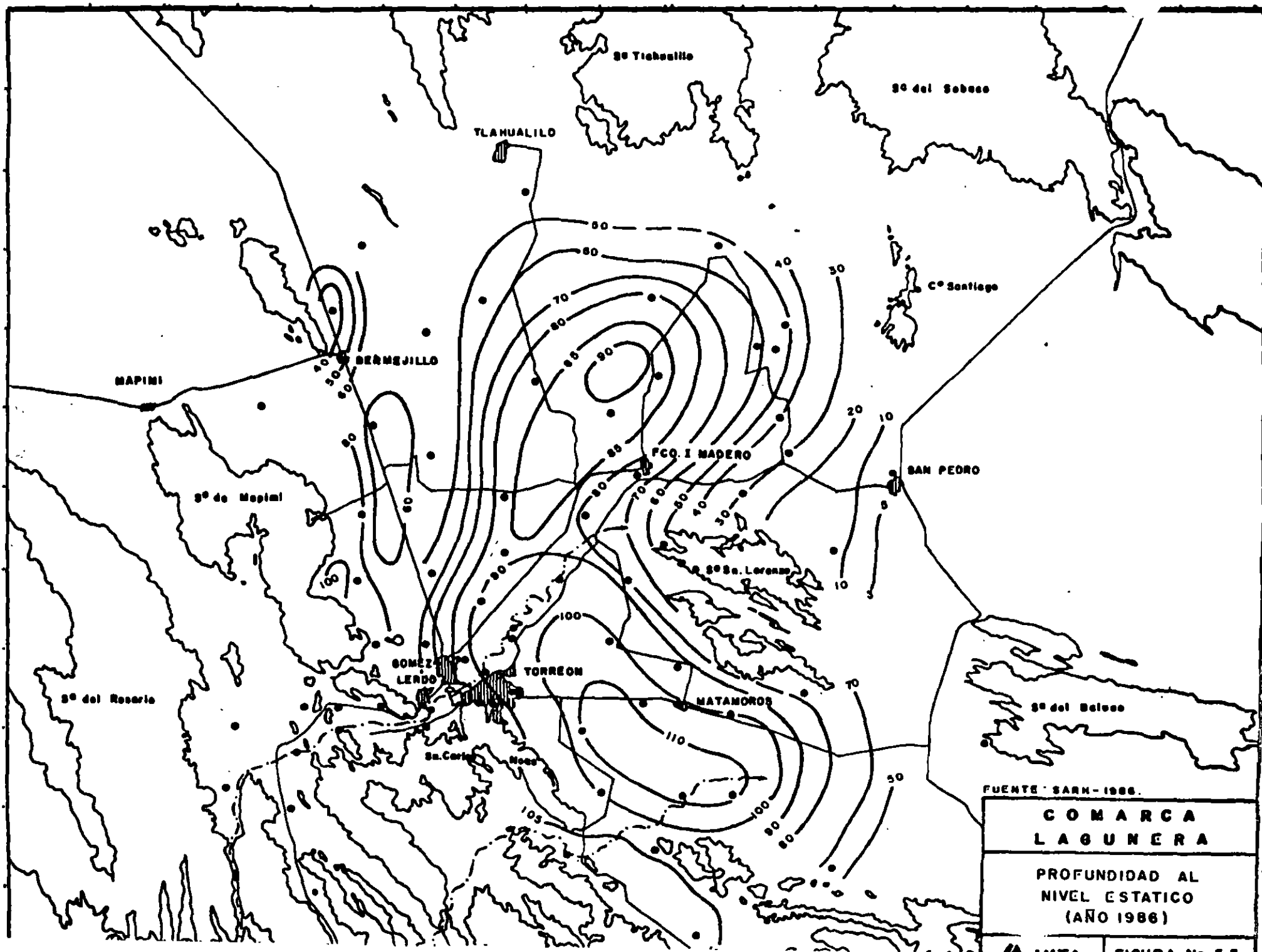
PROFUNDIDAD AL
NIVEL ESTÁTICO
(AÑO 1941)



FUENTE: SARH - 1966.

**COMARCA
LAGUNERA**

**PROFUNDIDAD AL
NIVEL ESTÁTICO
(AÑO 63)**

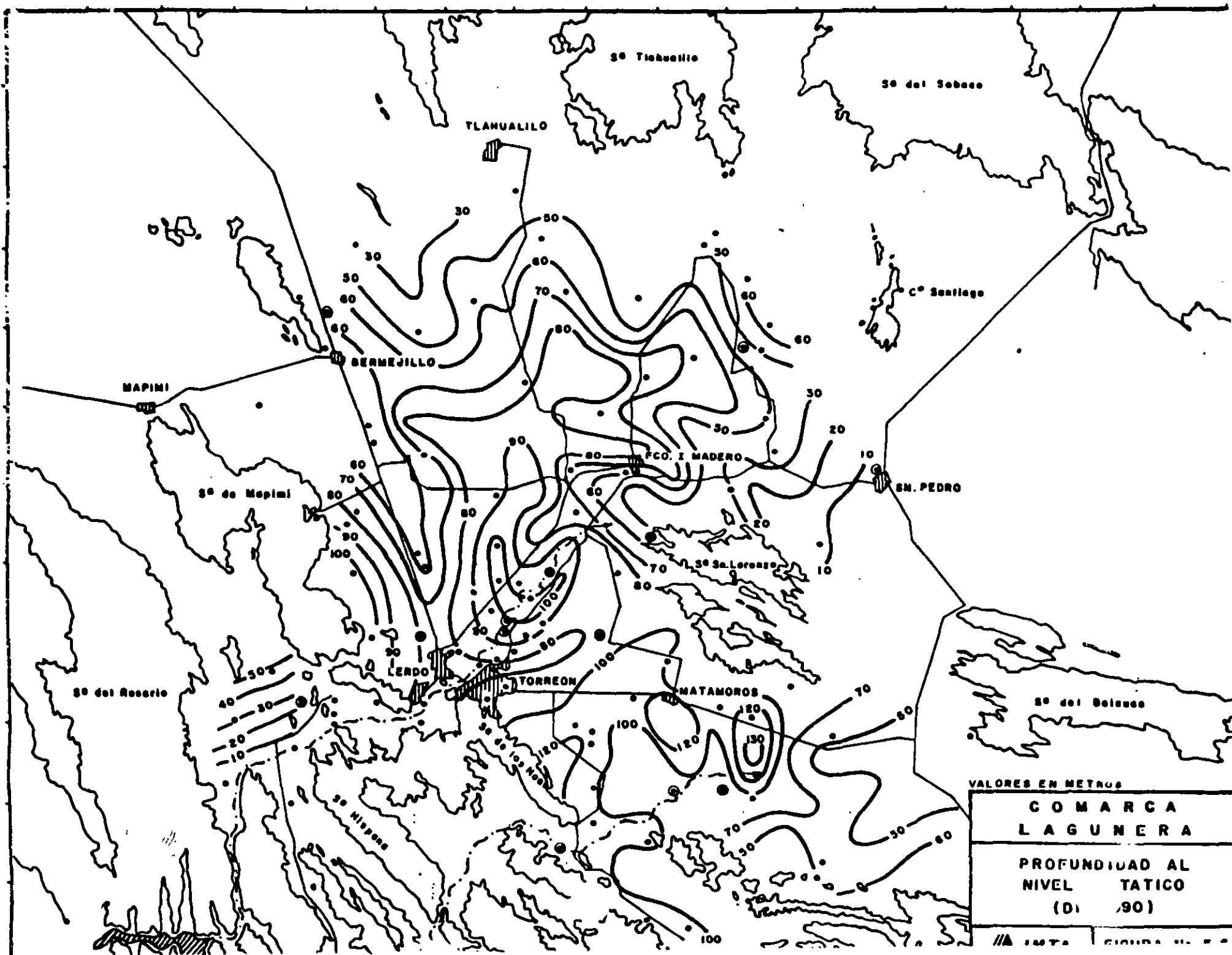


FUENTE: SARH-1986.

**COMARCA
LAGUNERA**

**PROFUNDIDAD AL
NIVEL ESTÁTICO
(AÑO 1986)**

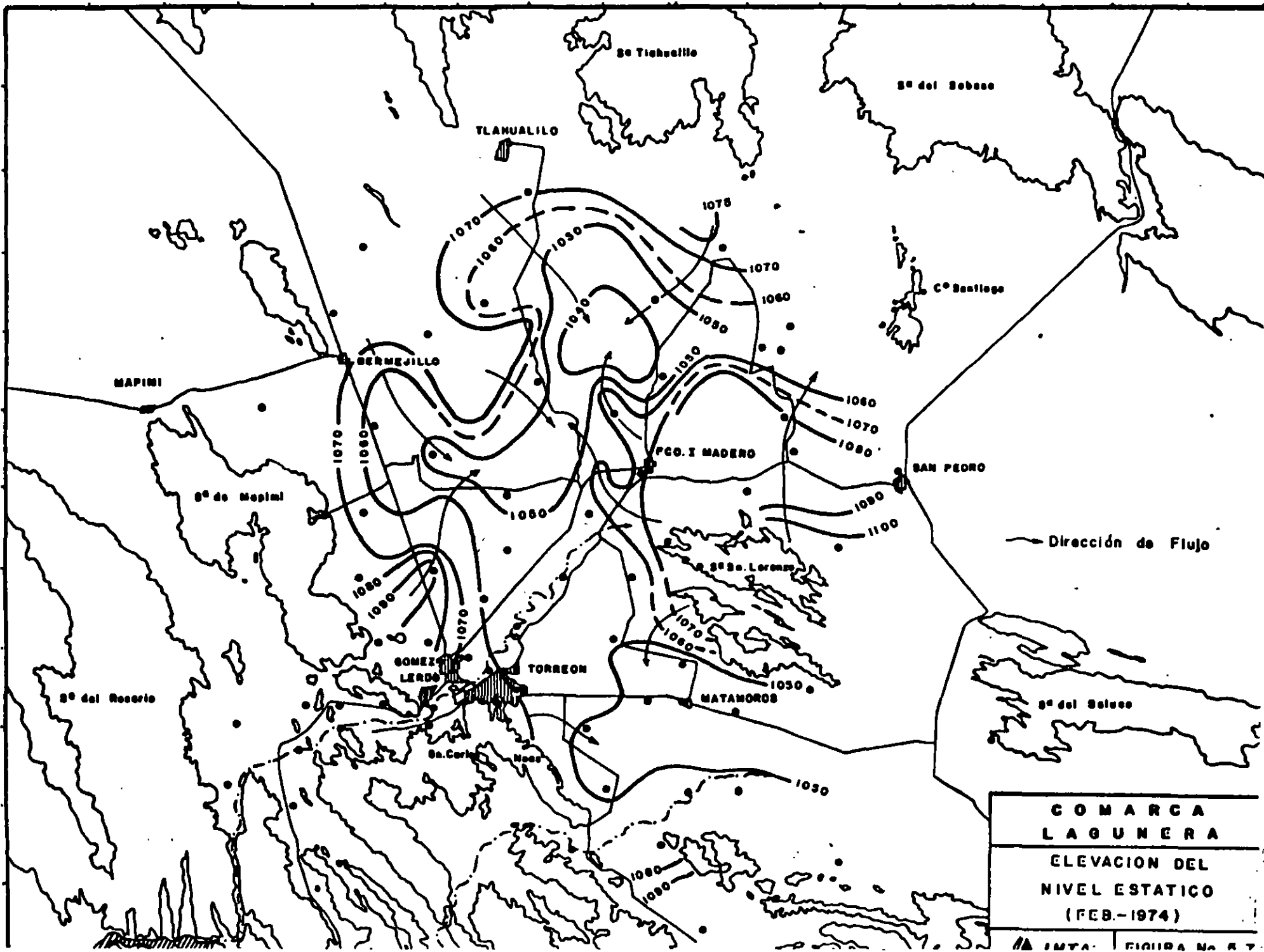
MAPA SIGMA N. 53



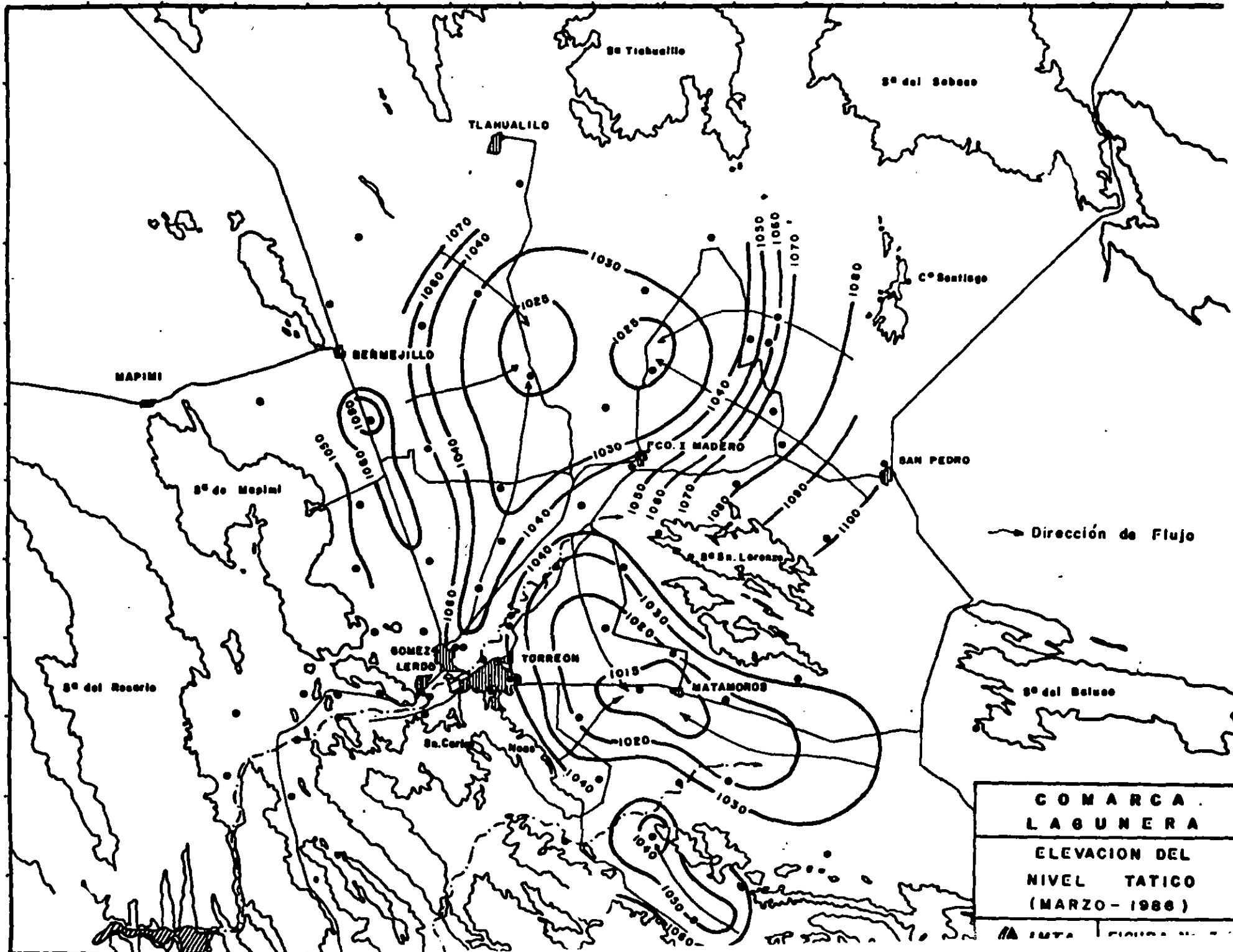
VALORES EN METROS

COMARCA	
LAGUNERA	
PROFUNDIDAD AL	
NIVEL	TÁTICO
(D)	(90)

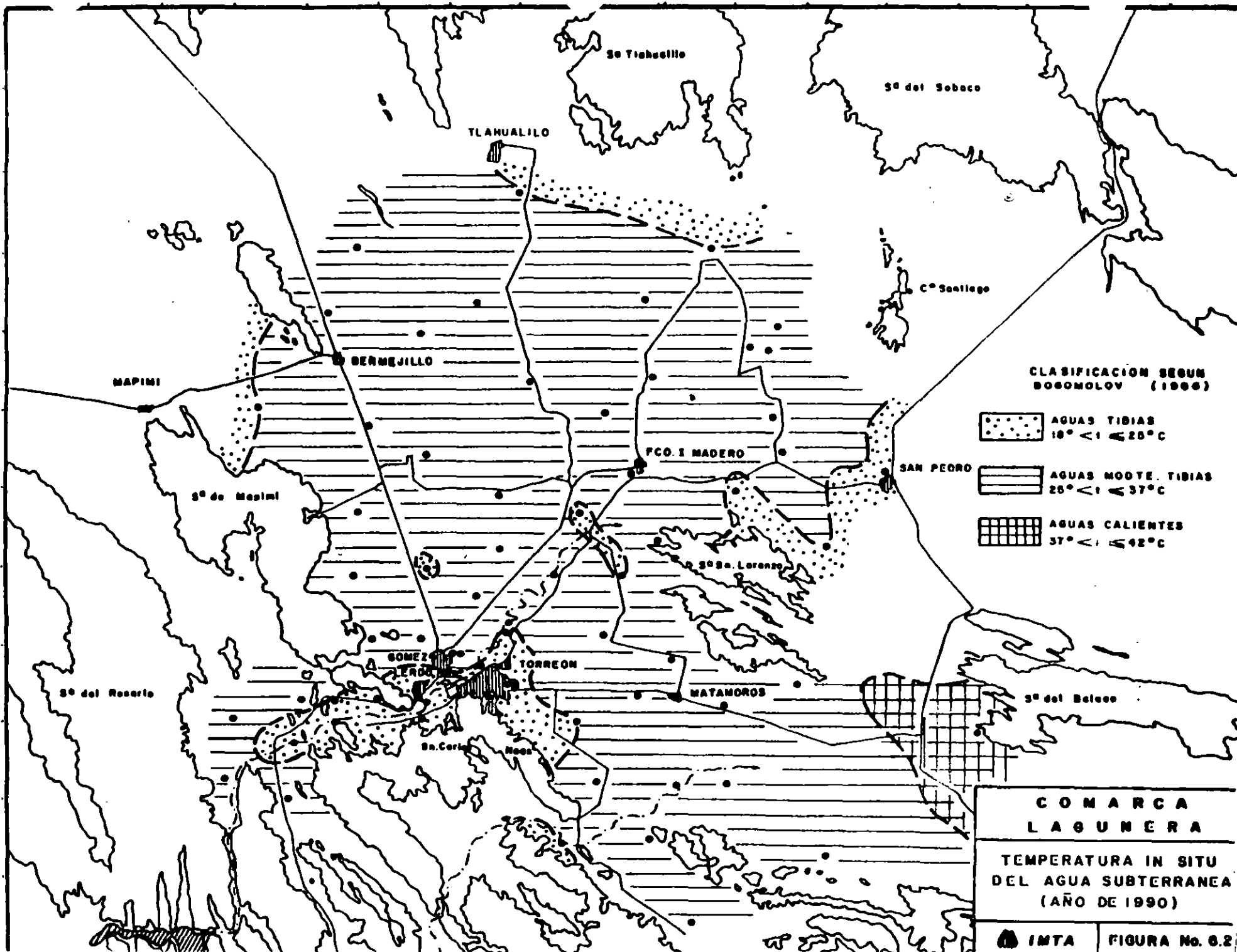
100 M

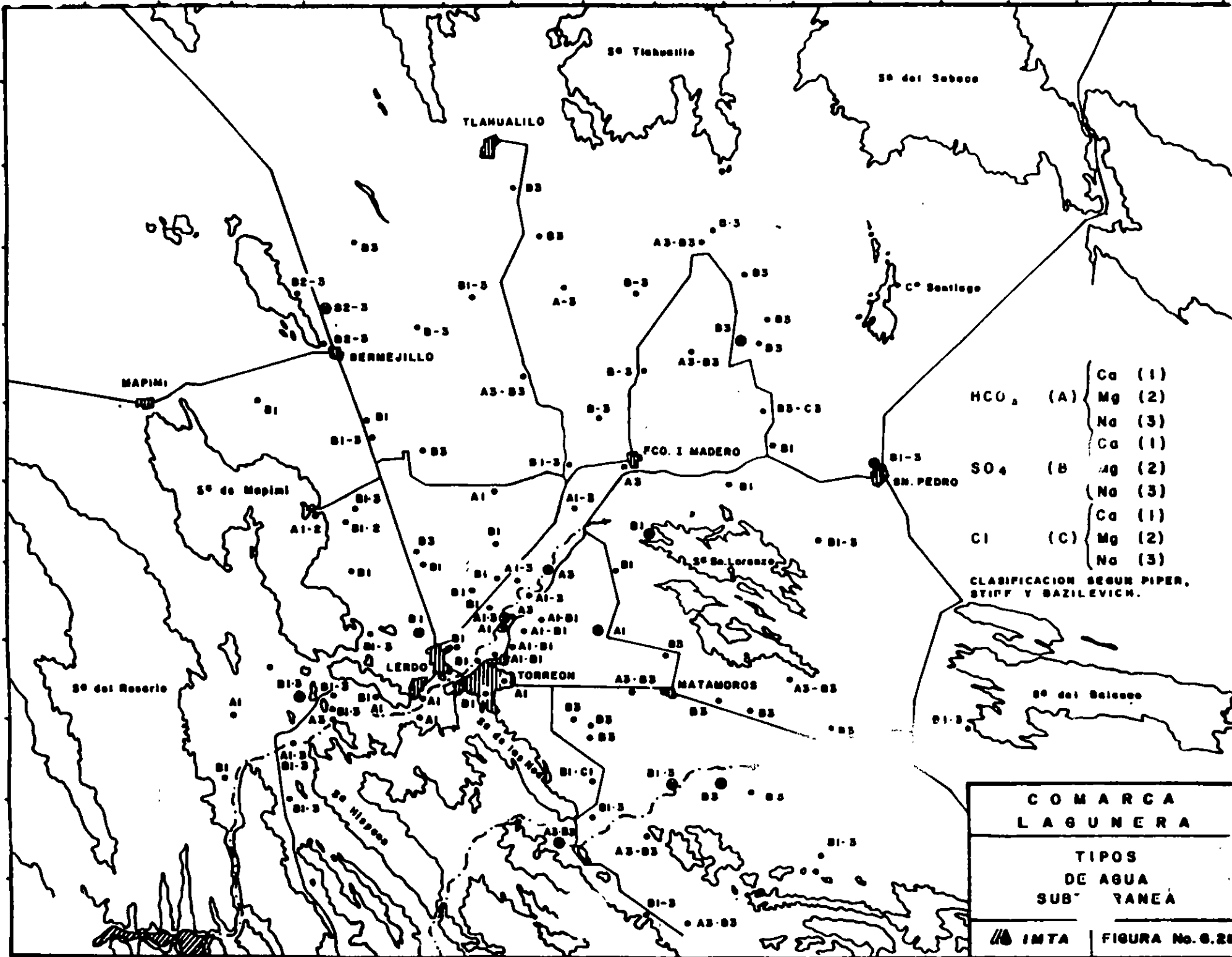


**COMARCA
 LAGUNERA**
**ELEVACION DEL
 NIVEL ESTATICO
 (FEB.-1974)**



COMARCA
LAGUNERA
ELEVACION DEL
NIVEL TATICO
(MARZO - 1986)



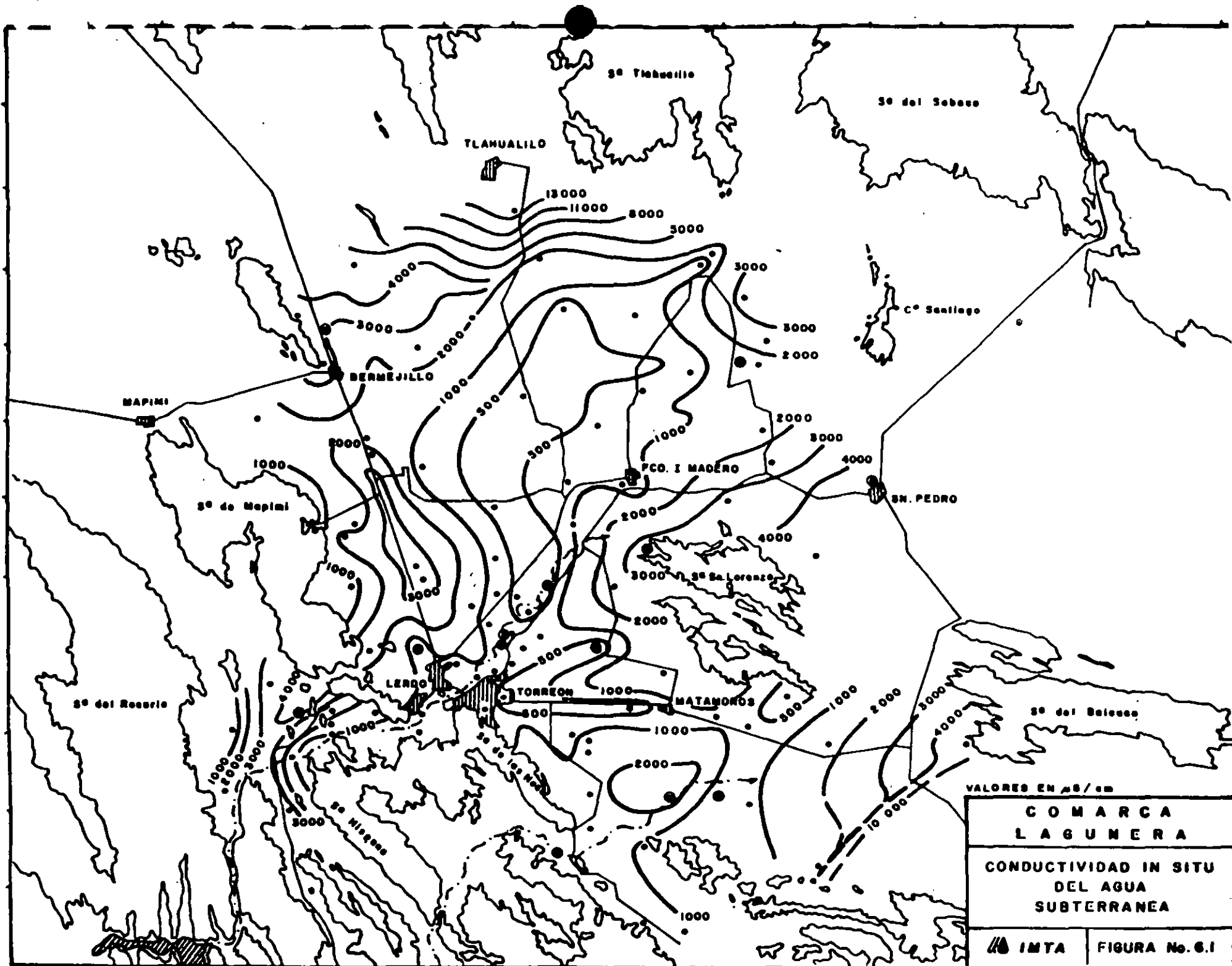


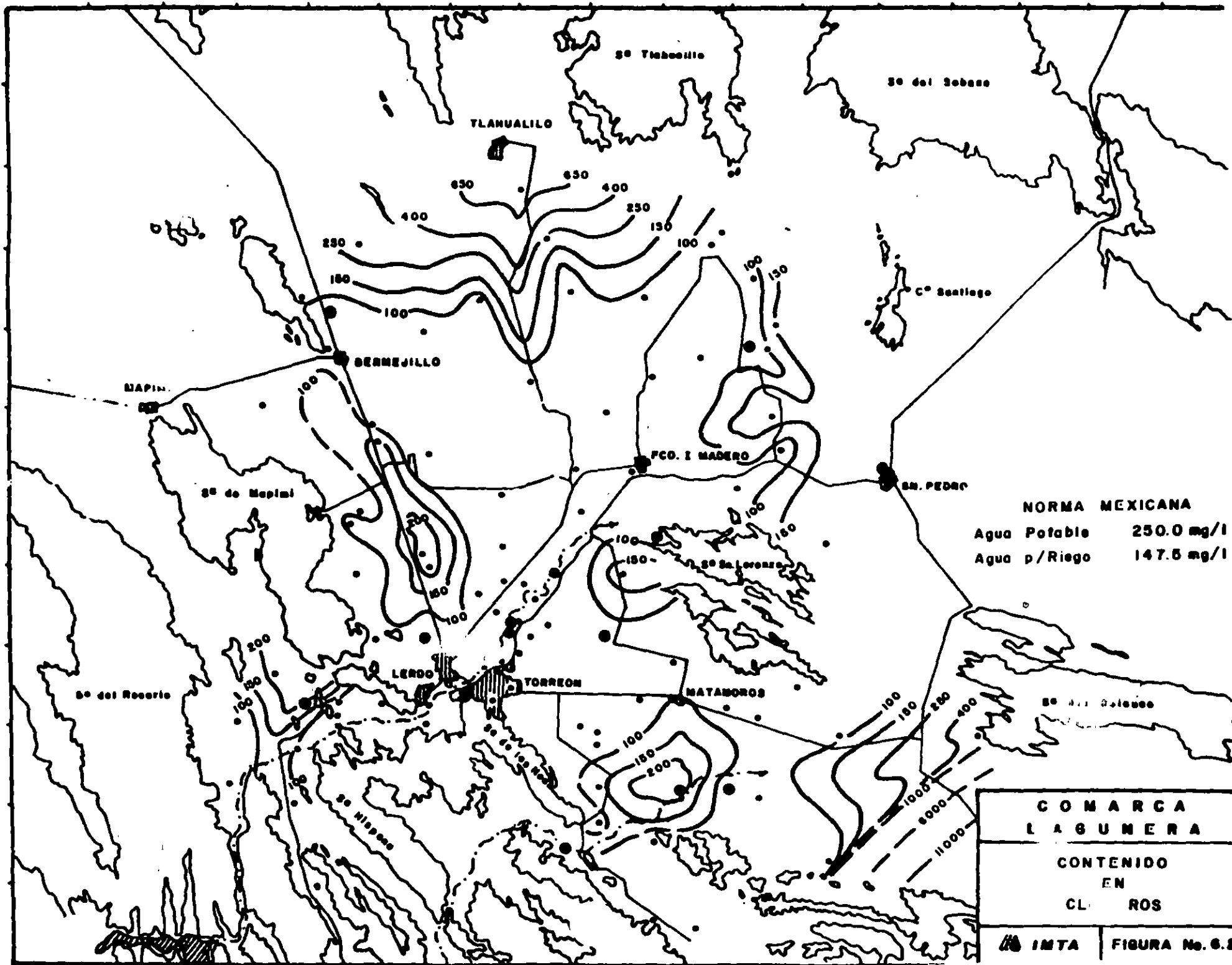
HCO ₃	(A)	Ca	(1)
		Mg	(2)
		Na	(3)
SO ₄	(B)	Ca	(1)
		Mg	(2)
		Na	(3)
Cl	(C)	Ca	(1)
		Mg	(2)
		Na	(3)

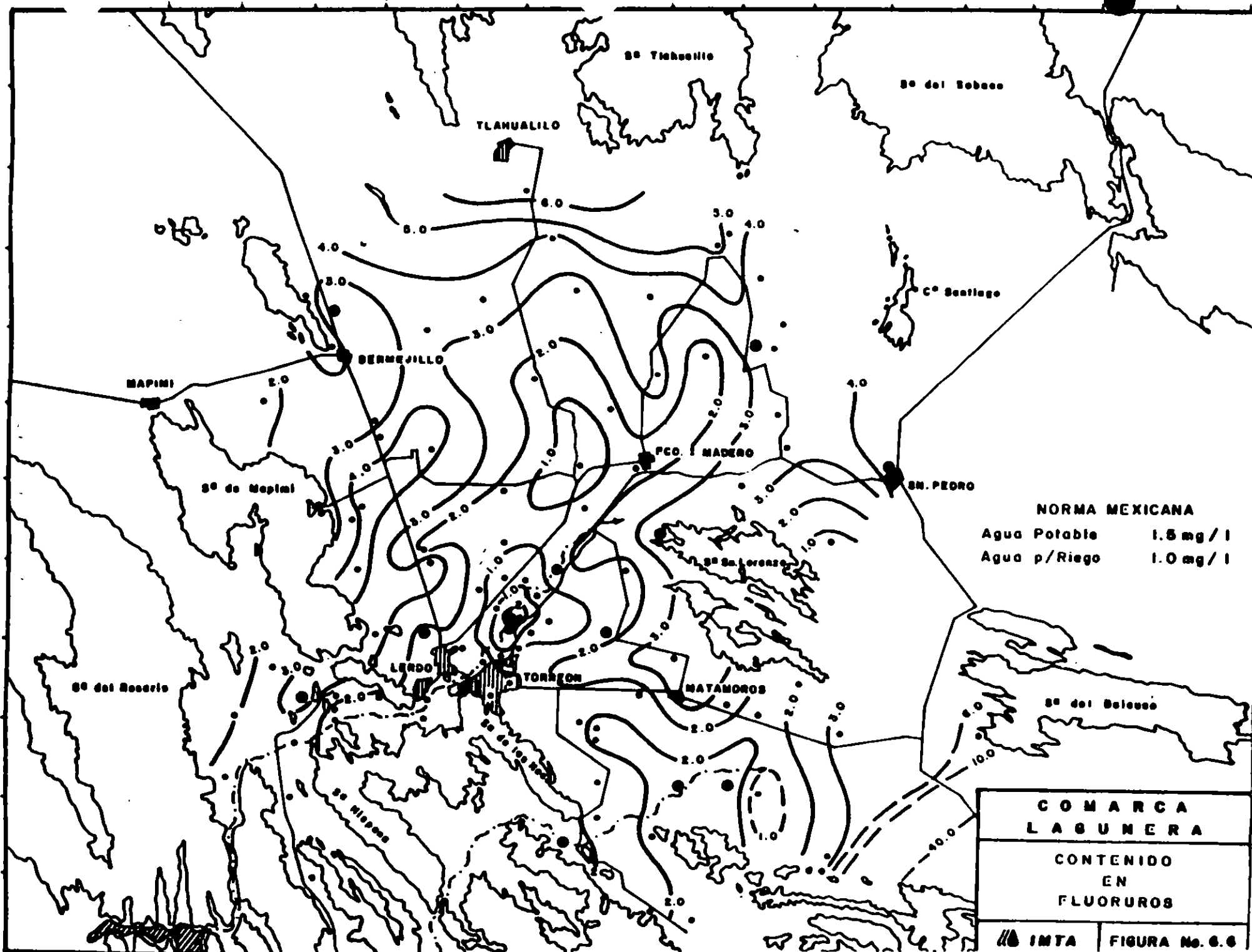
CLASIFICACION SEGUN PIPER, STIFF Y BAZILEVICH.

COMARCA LAGUNERA

TIPOS DE AGUA SUBTERRANEA







TLAHUALILO

St. Tihouelle

St. del Robeco

C. Santiago

MAPIMI

BERMEJILLO

PCO. MADERO

St. PEDRO

St. de Mapimi

St. Lorenzo

St. del Rosario

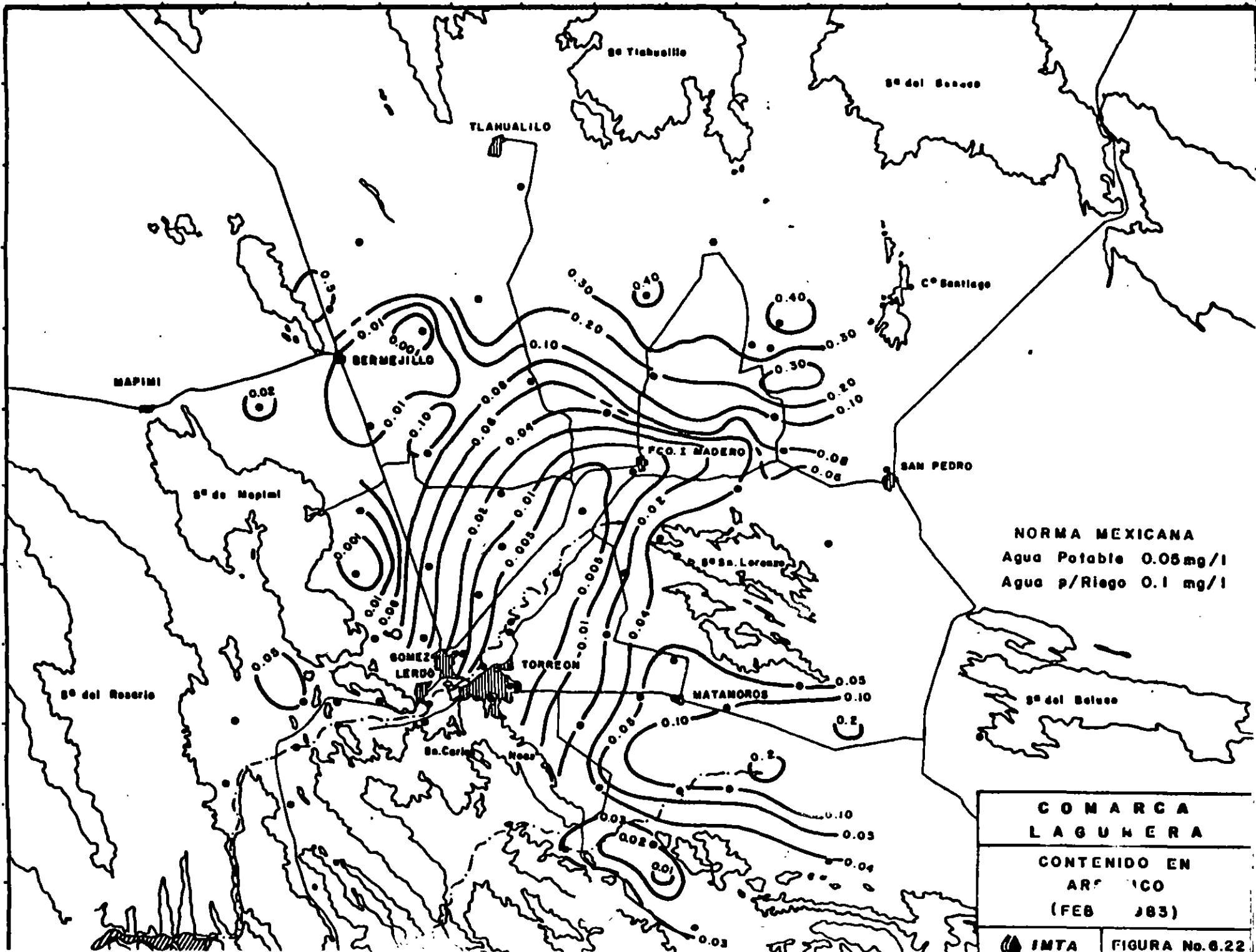
LERDO

TORREON

MATAMOROS

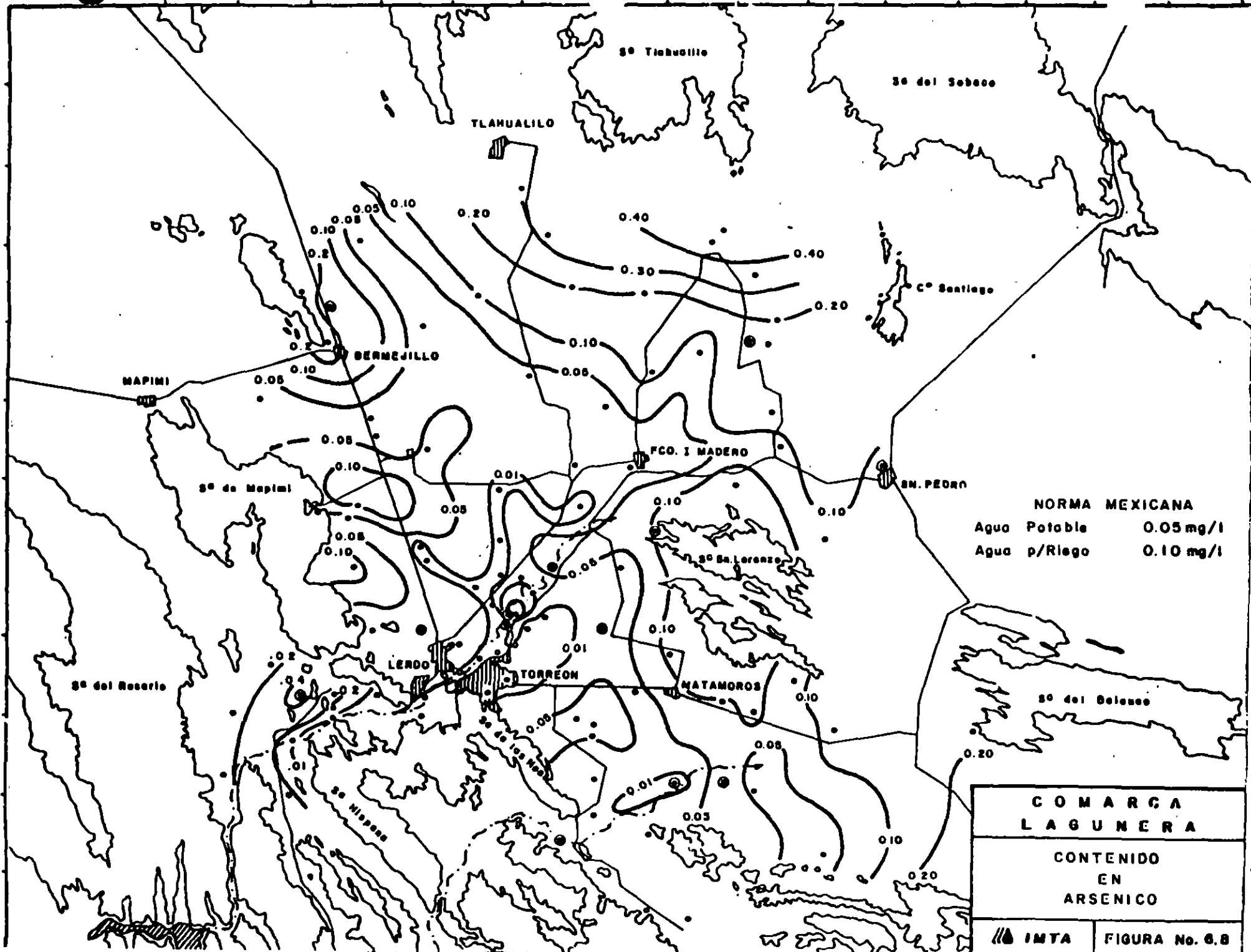
St. del Salisco

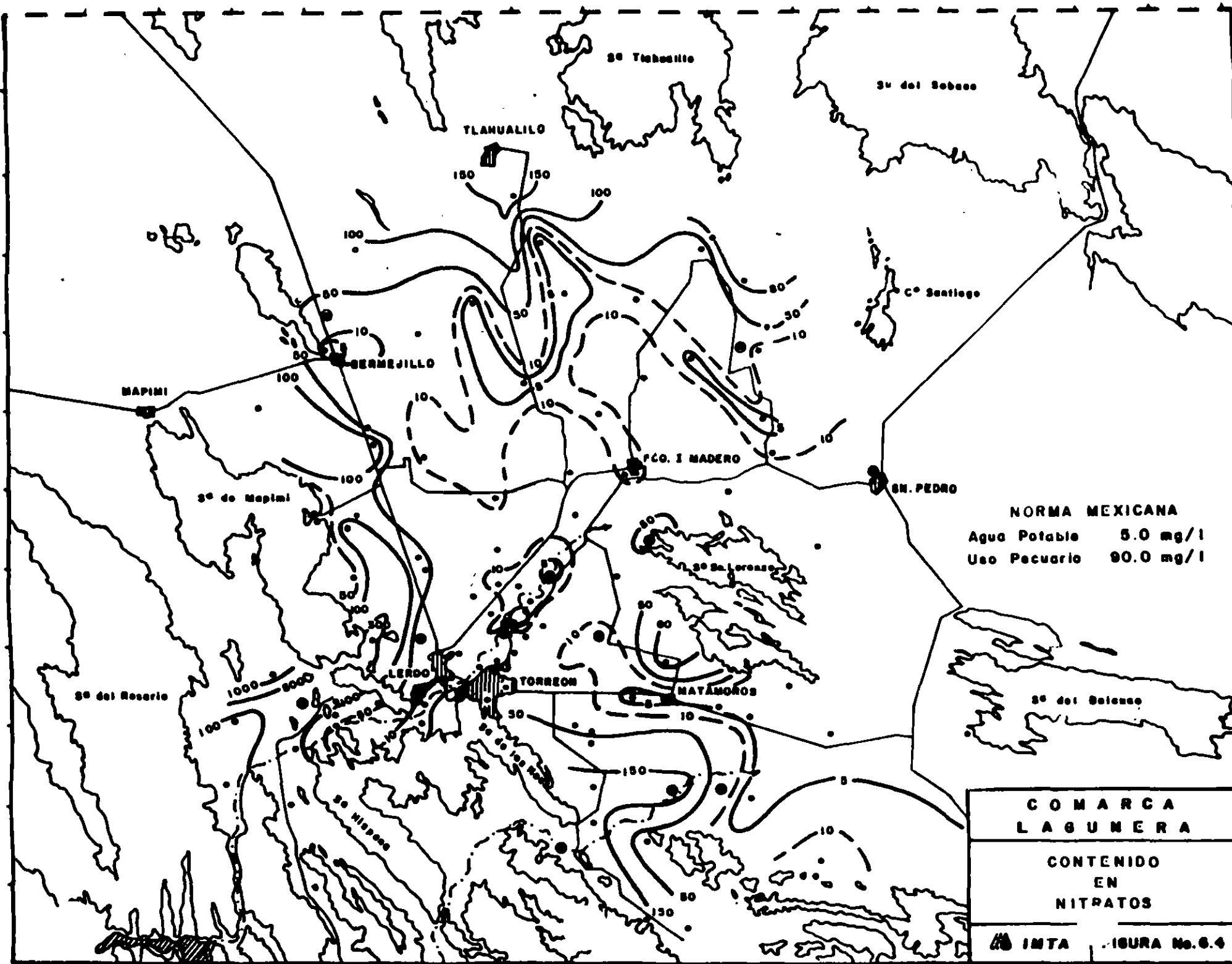
St. NISSES

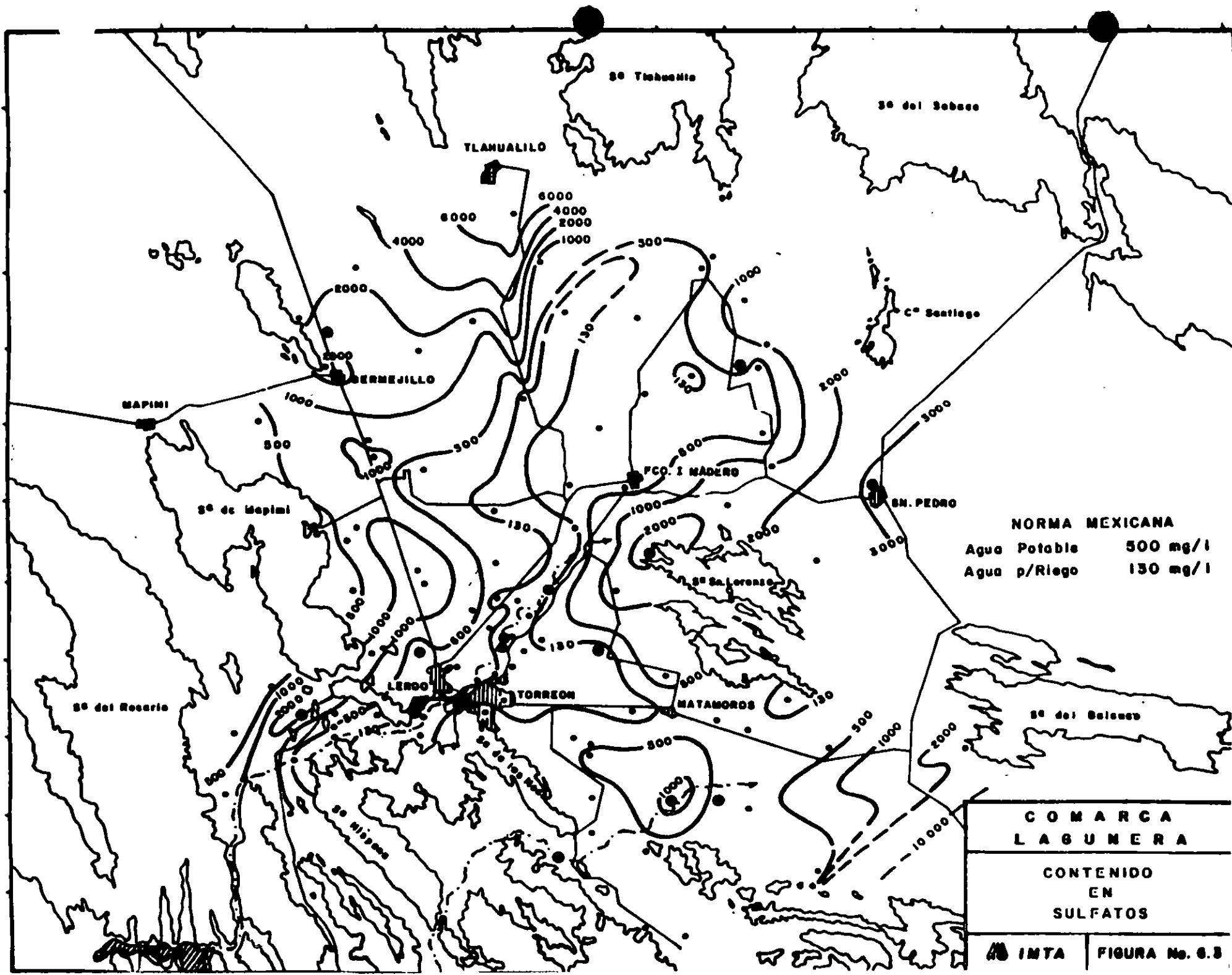


NORMA MEXICANA
 Agua Potable 0.05mg/l
 Agua p/Riego 0.1 mg/l

COMARCA LAGUNERA	
CONTENIDO EN ART. NICO (FEB 1983)	

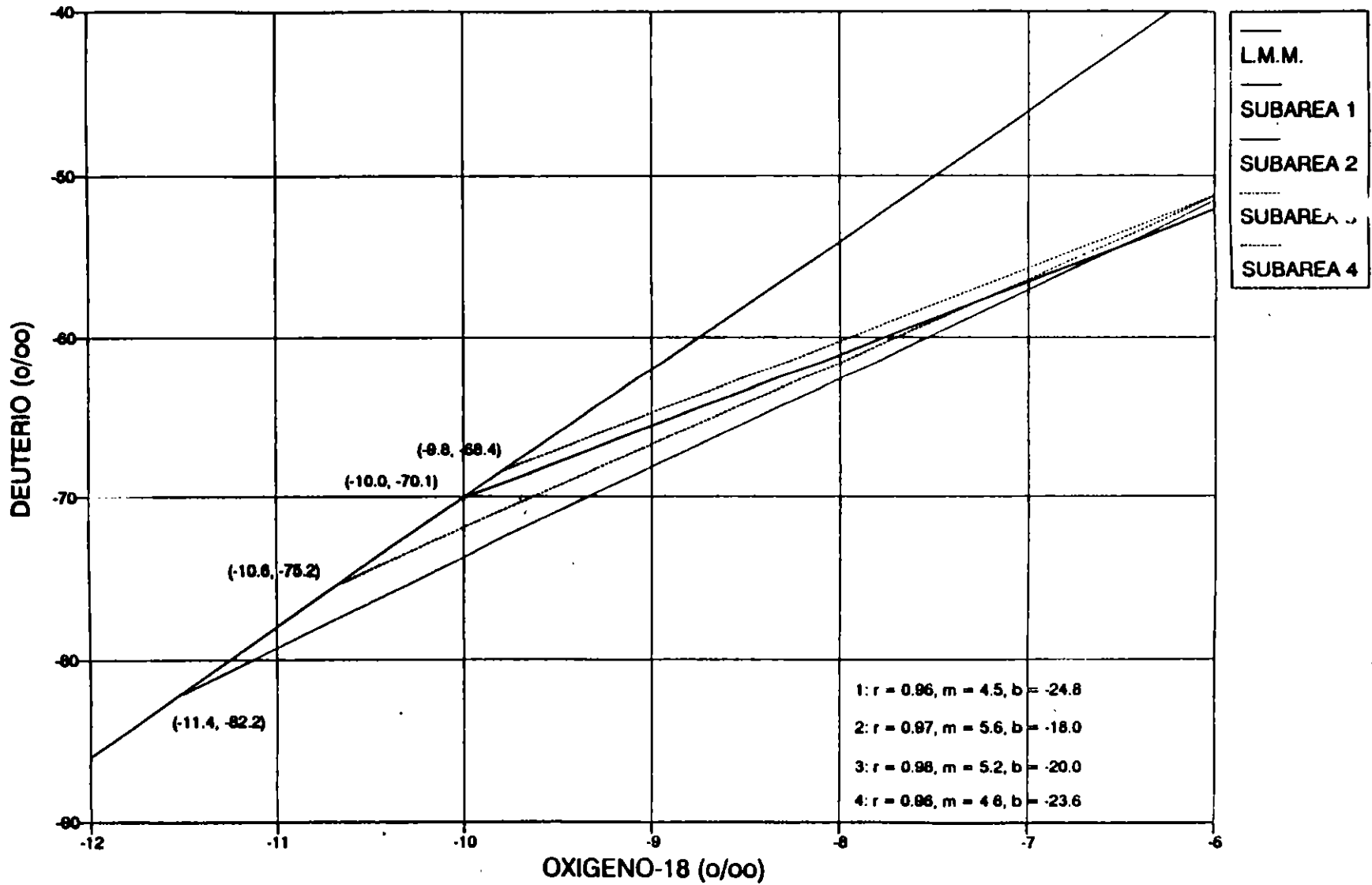






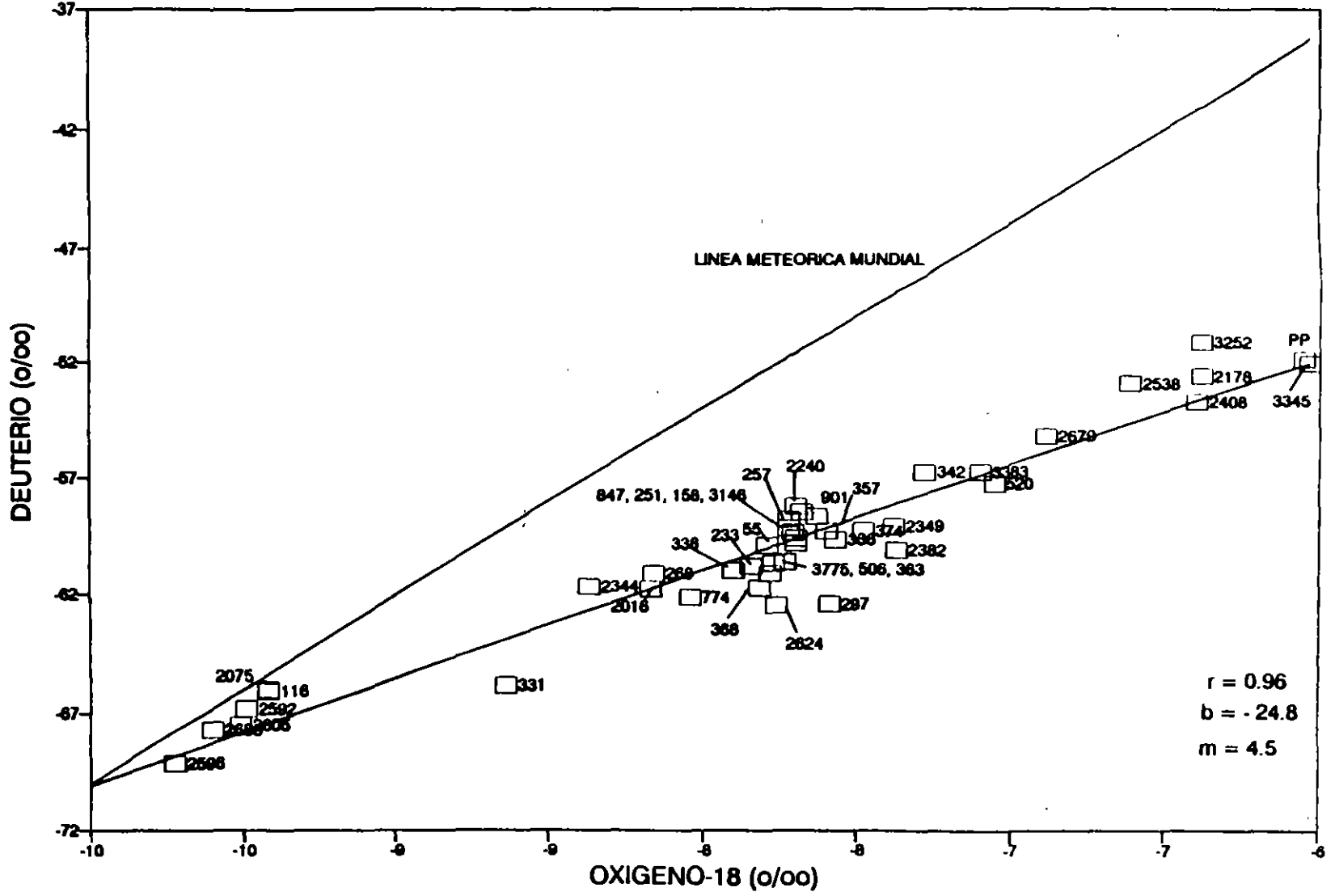
COMARCA LAGUNERA

VALORES ISOTOPICOS DE LAS 4 SUBAREAS

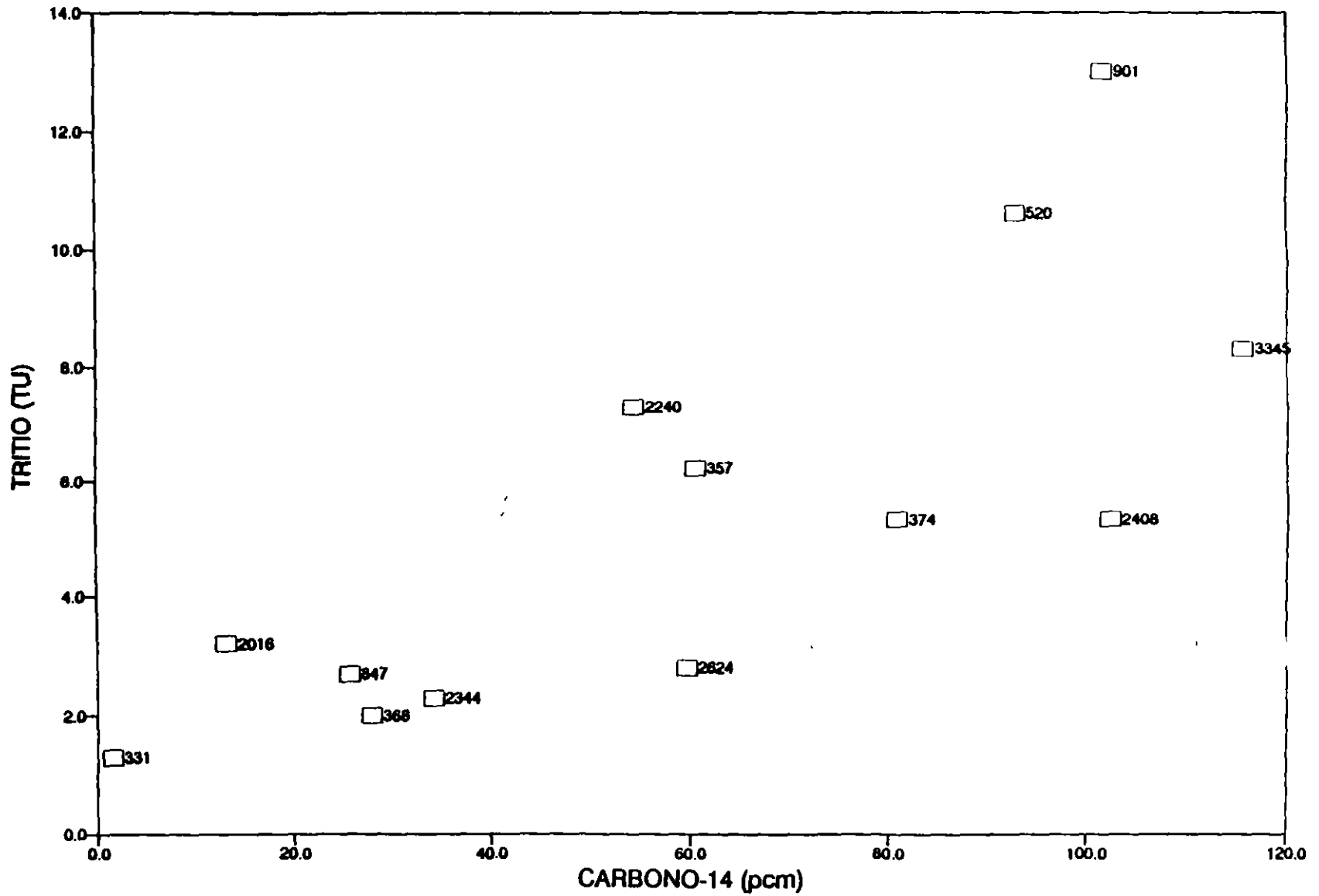


COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 1)

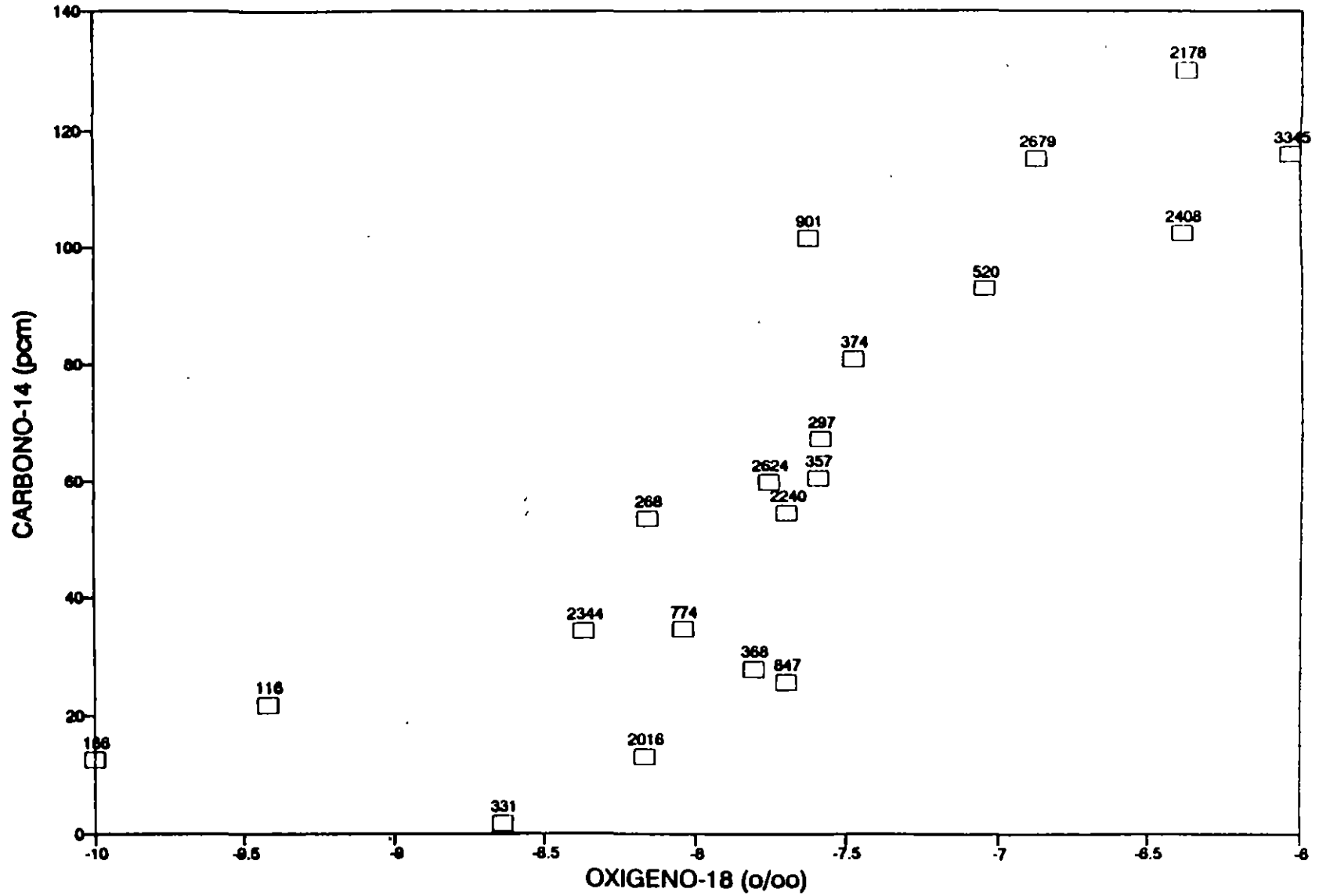
GRAFICA: DEUTERIO VS. OXIGENO-18



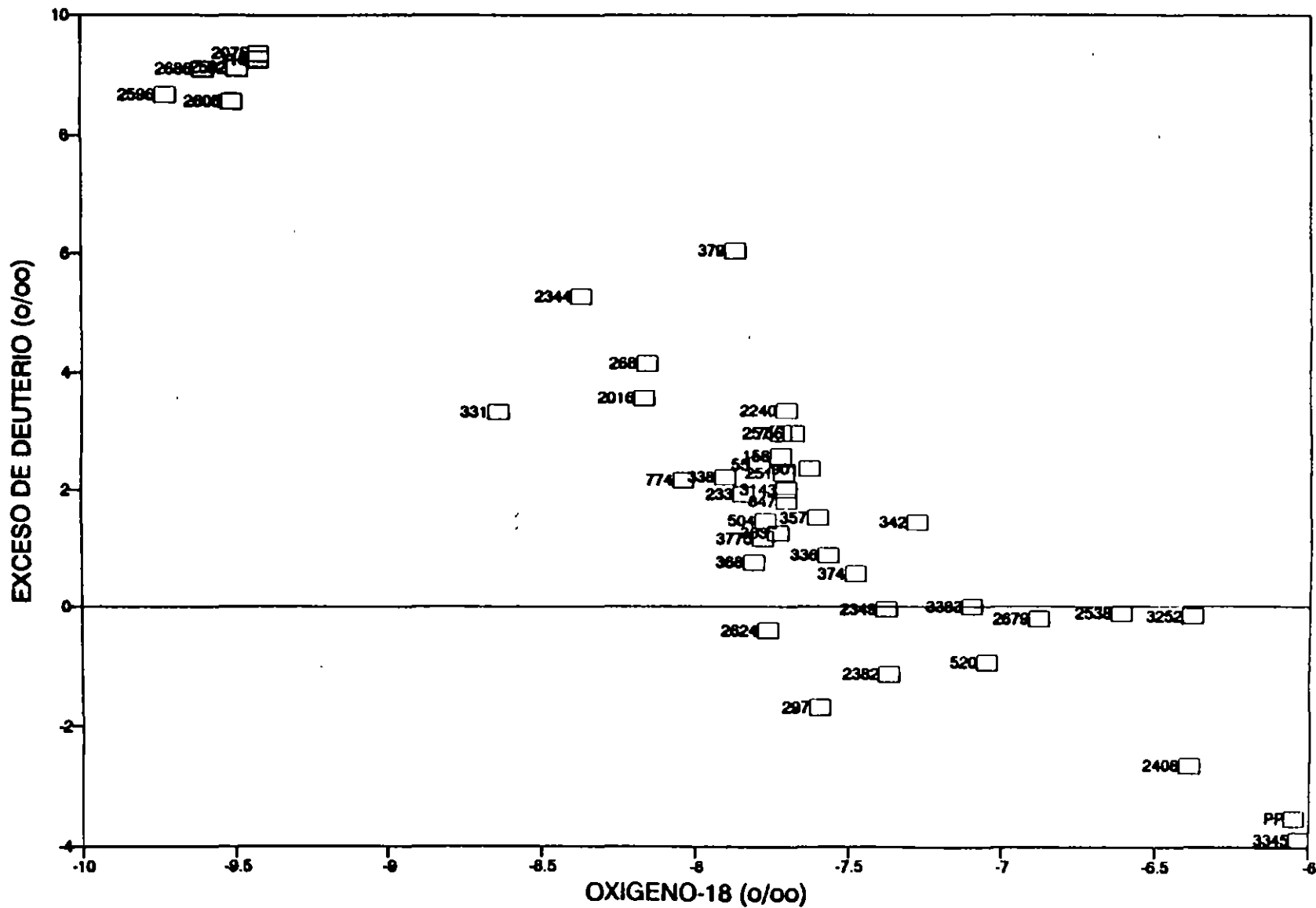
COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 1)
GRAFICA: TRITIO VS. C-14



COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 1)
GRAFICA: CARBONO-14 VS. OXIGENO-18

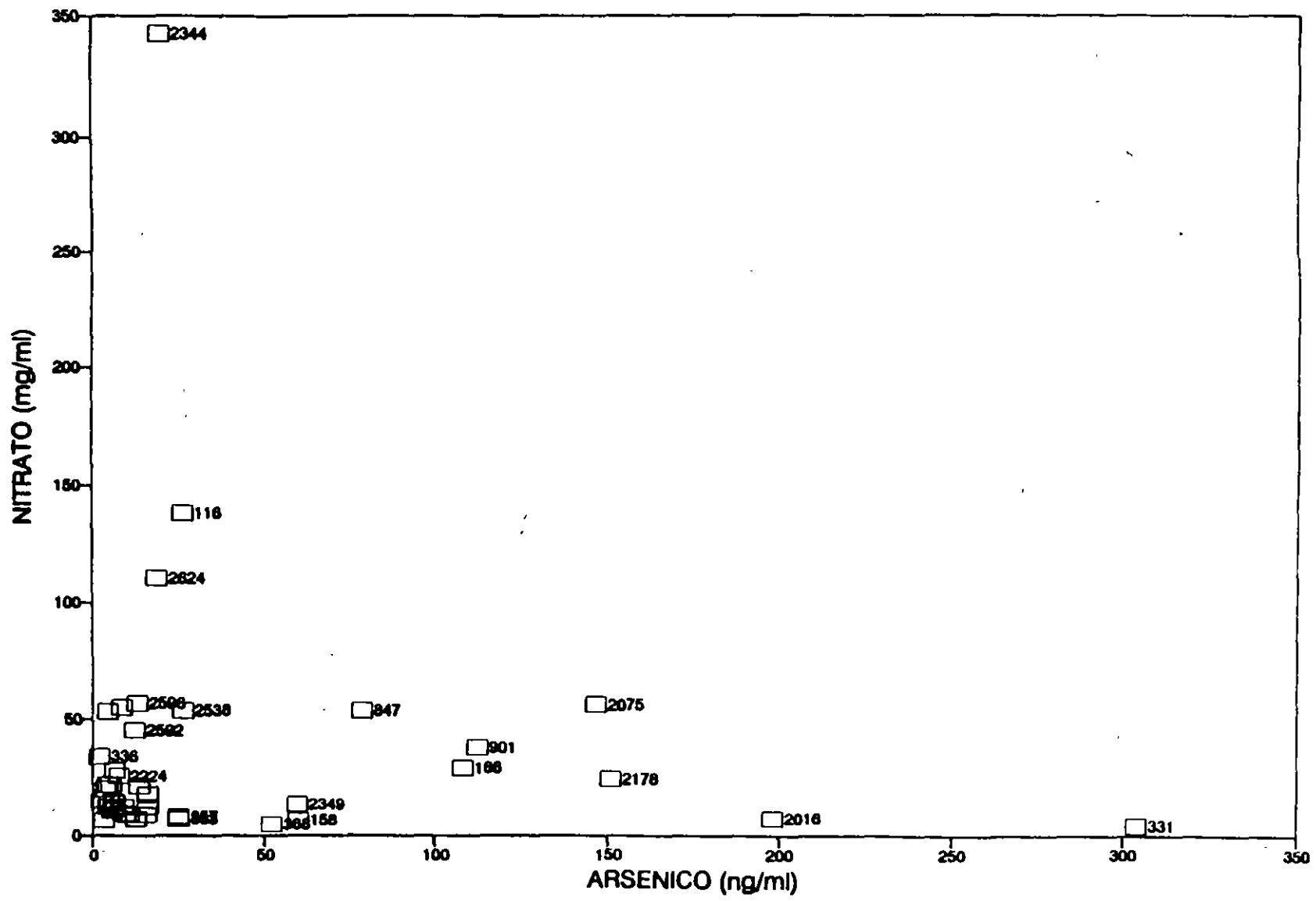


COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 1)
 GRAFICA: EXCESO DE D VS. O-18



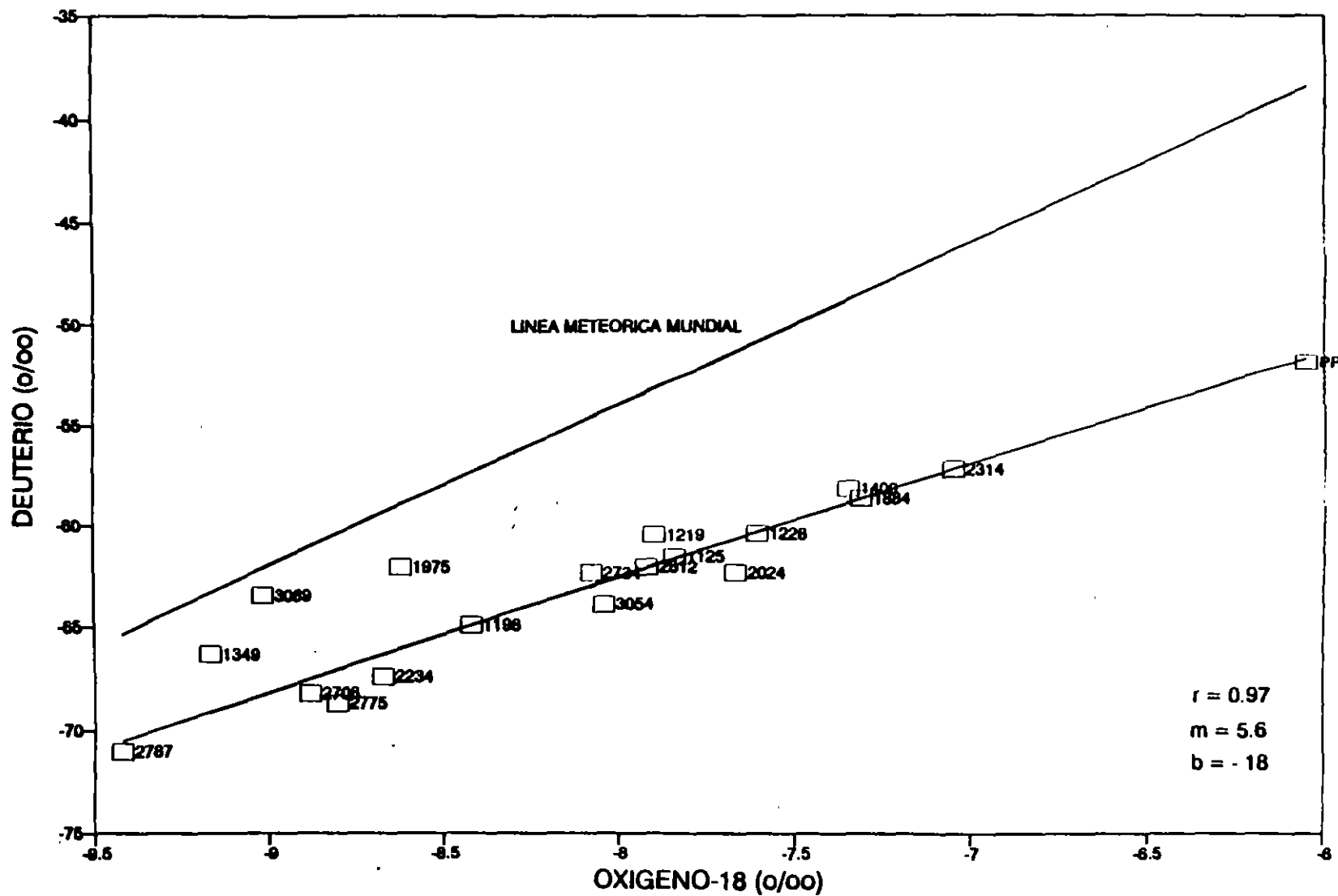
COMARCA LAGUNERA SUBAREA (NO. 1)

GRAFICA: NITRATO VS. ARSENICO

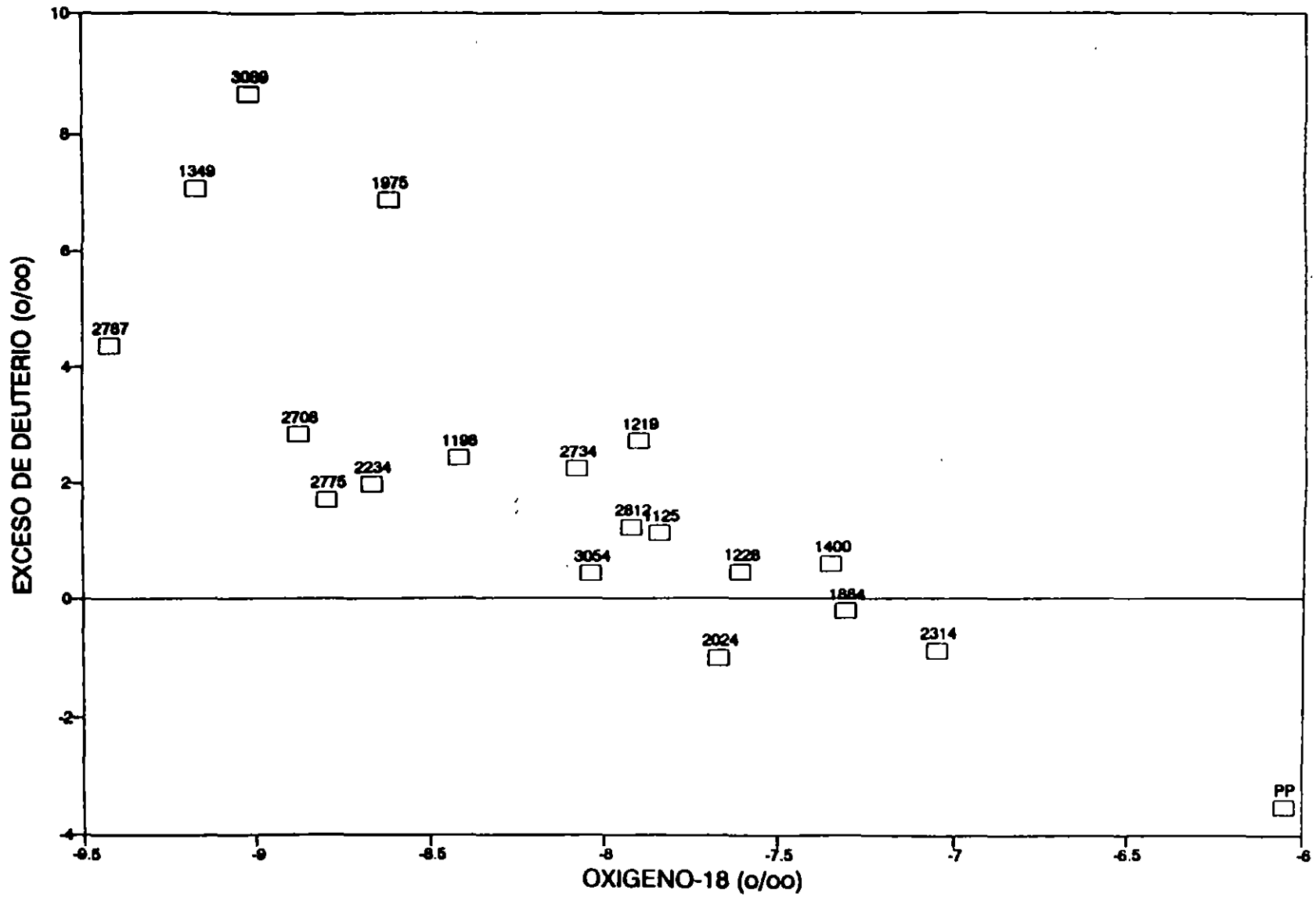


COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 2)

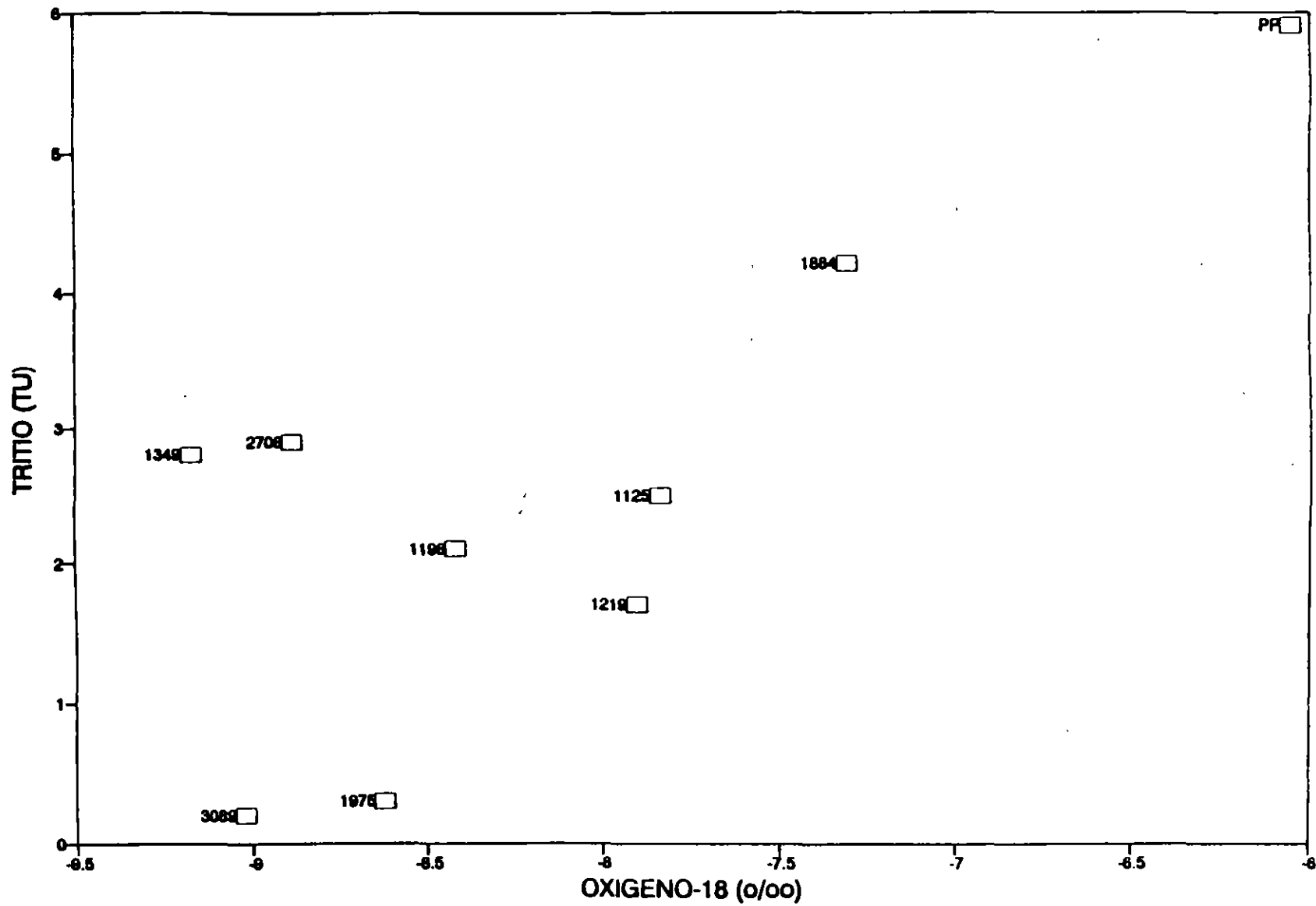
GRAFICA DEUTERIO VS. OXIGENO-18



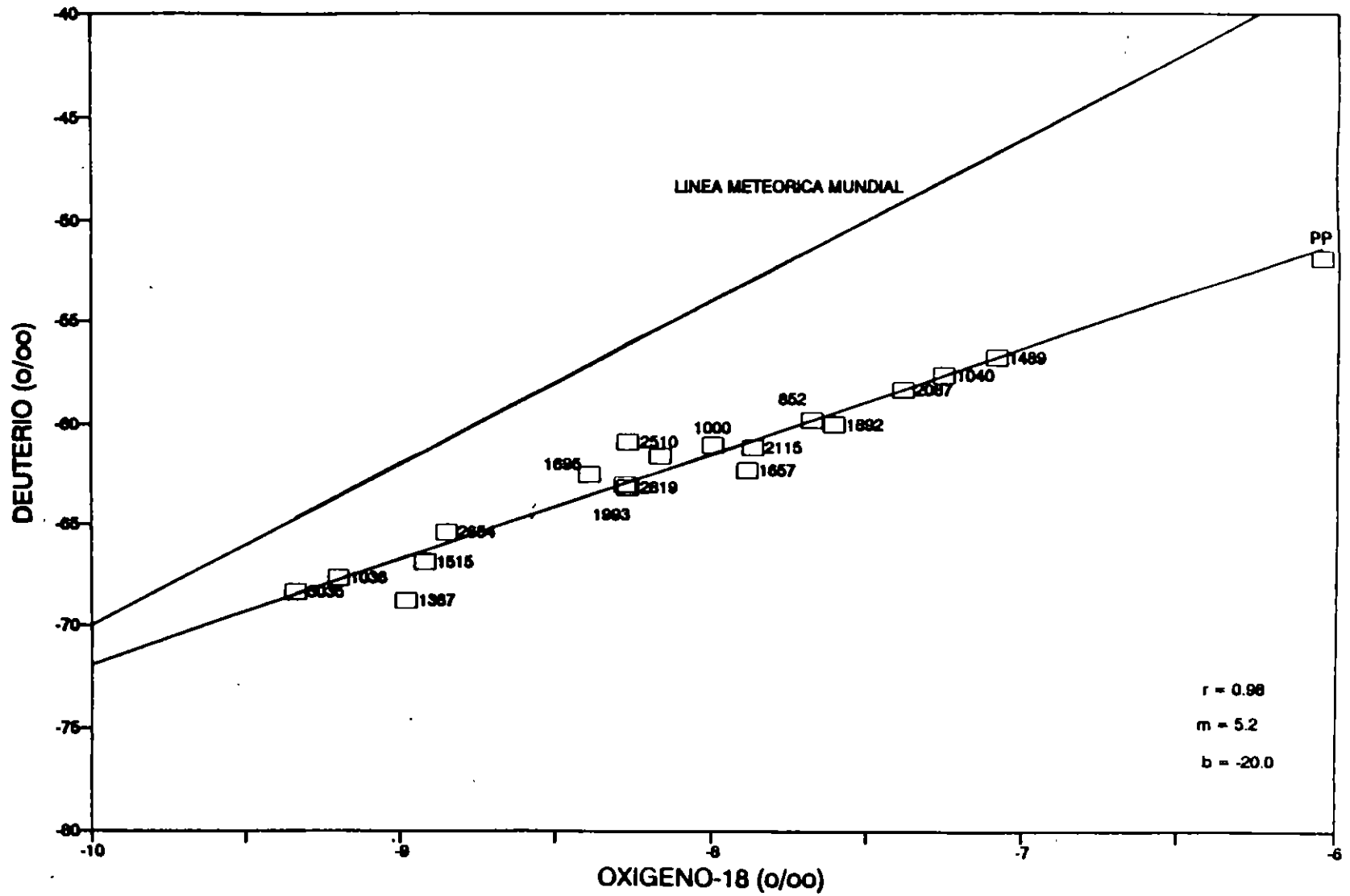
COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 2)
GRAFICA EXCESO DE H-2 VS. O-18



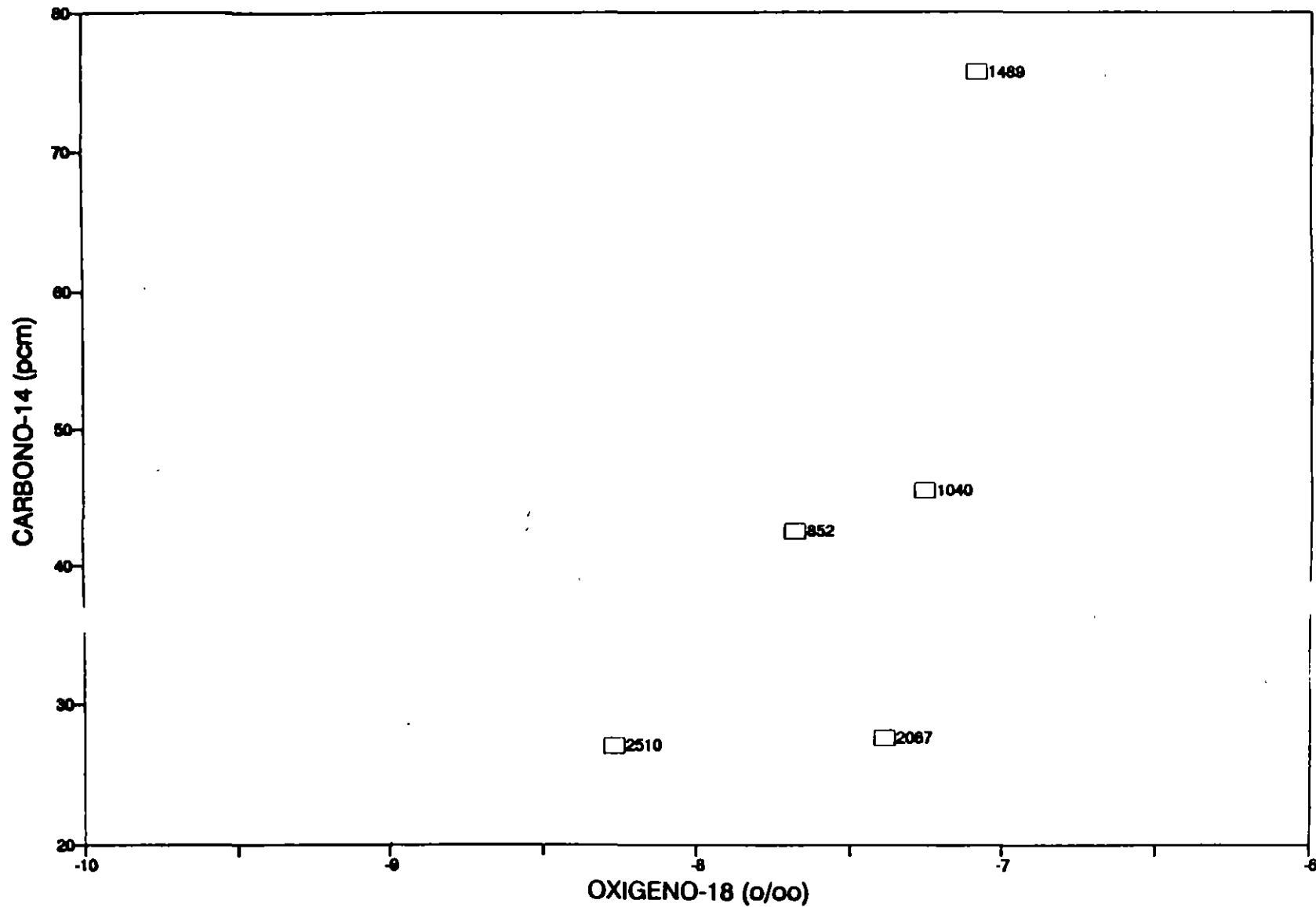
COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 2)
GRAFICA: TRITIO VS. O-18



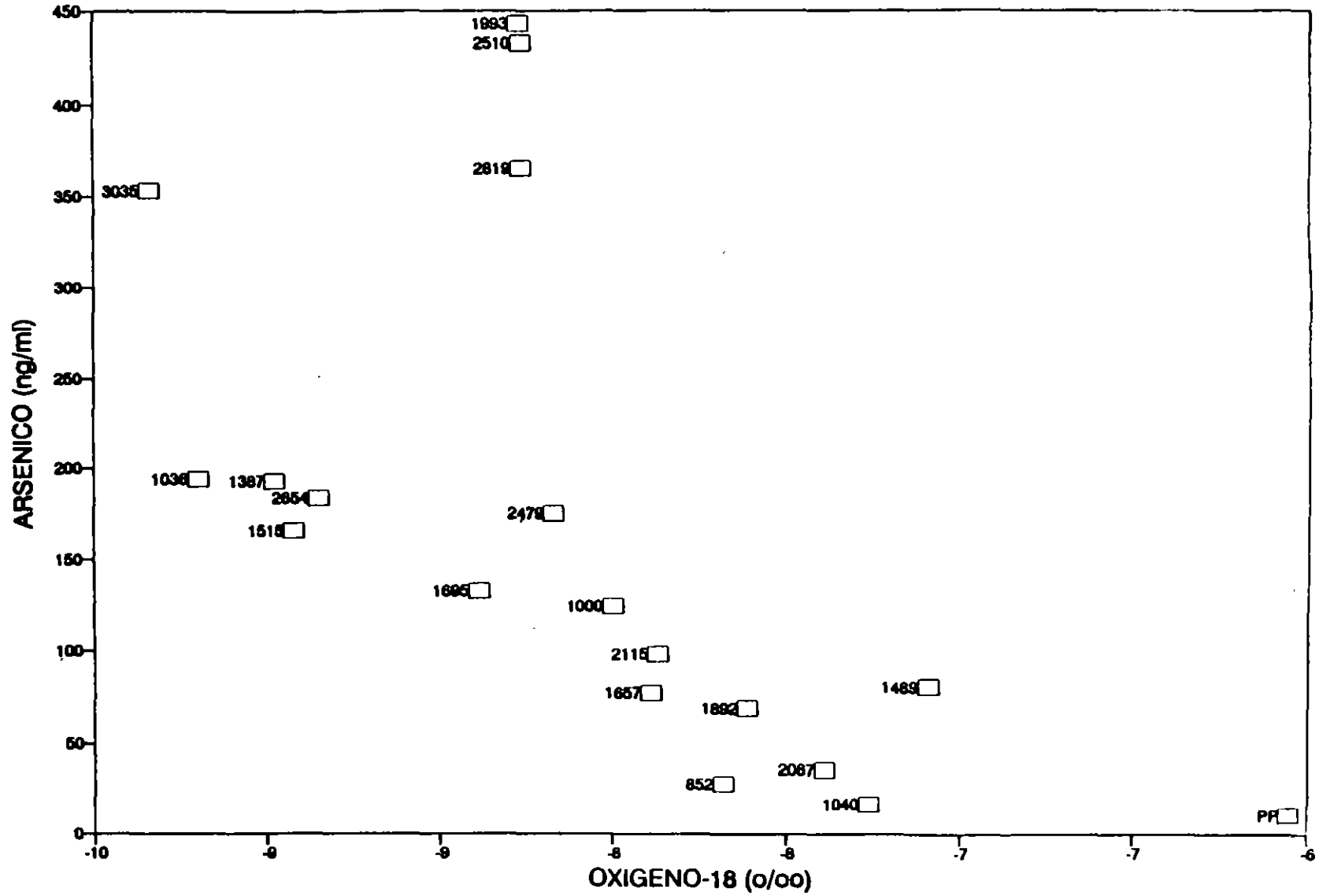
COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 3)
GRAFICA: DEUTERIO VS. O-18



COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 3)
GRAFICA: CARBONO-14 VS. O-18

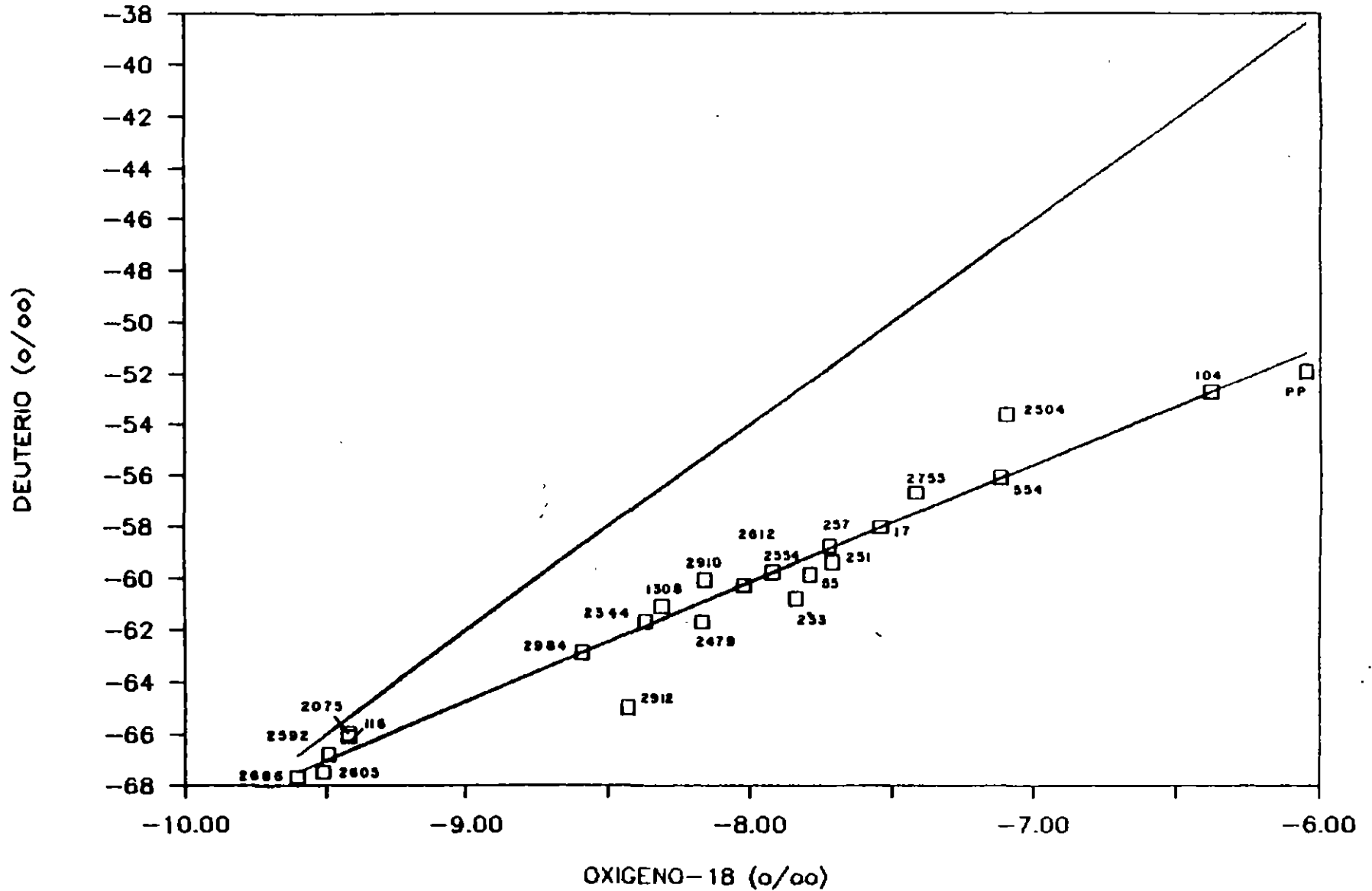


COMARCA LAGUNERA (SUBAREA NO. 3)
GRAFICA: ARSENICO VS. O-18



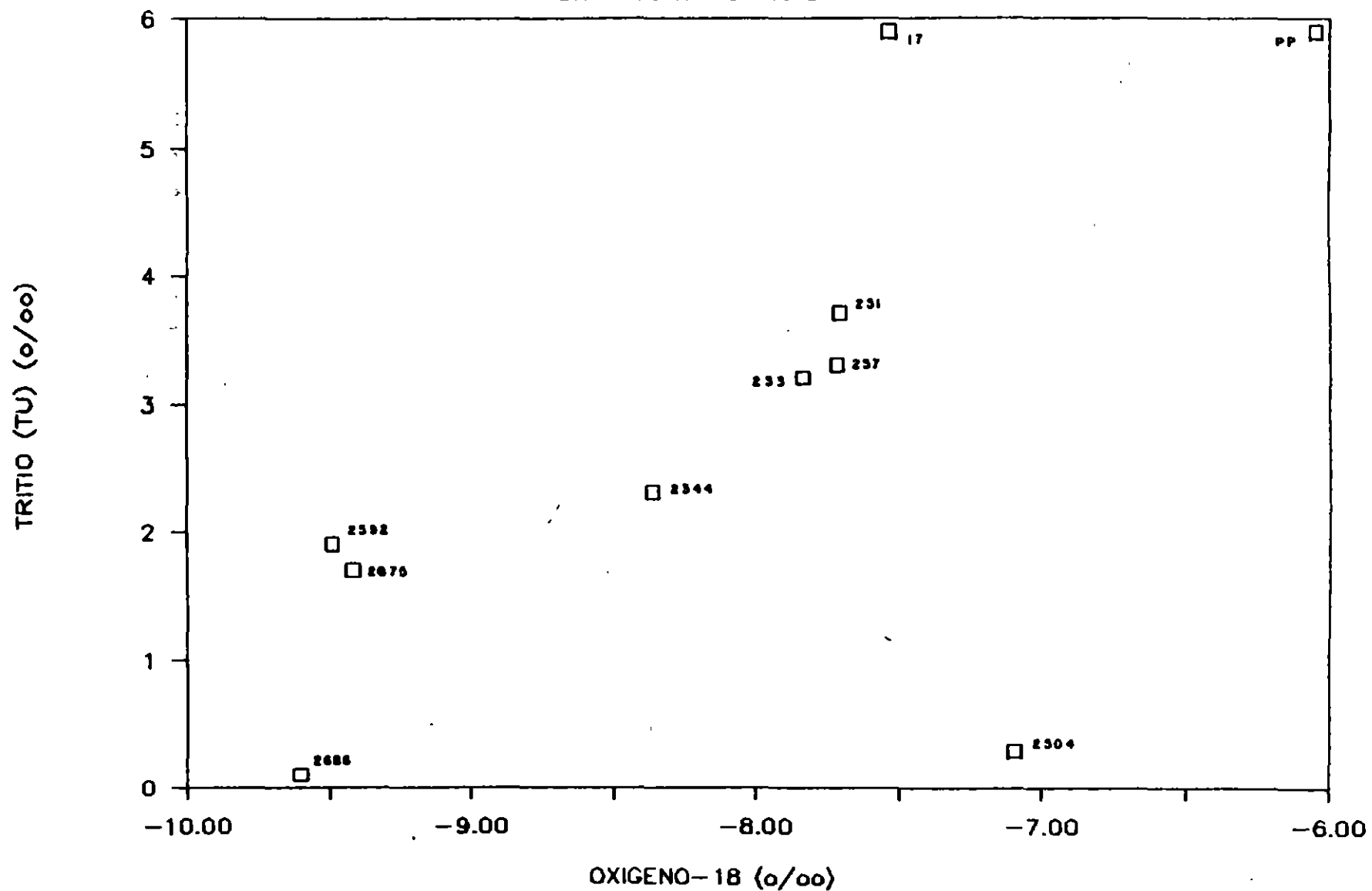
COMARCA LAGUNERA (NO. 4)

GRAFICA: DEUTERIO VS. O-18



COMARCA LAGUNERA (NO. 4)

GRAFICA: TRITIO VS. O-18



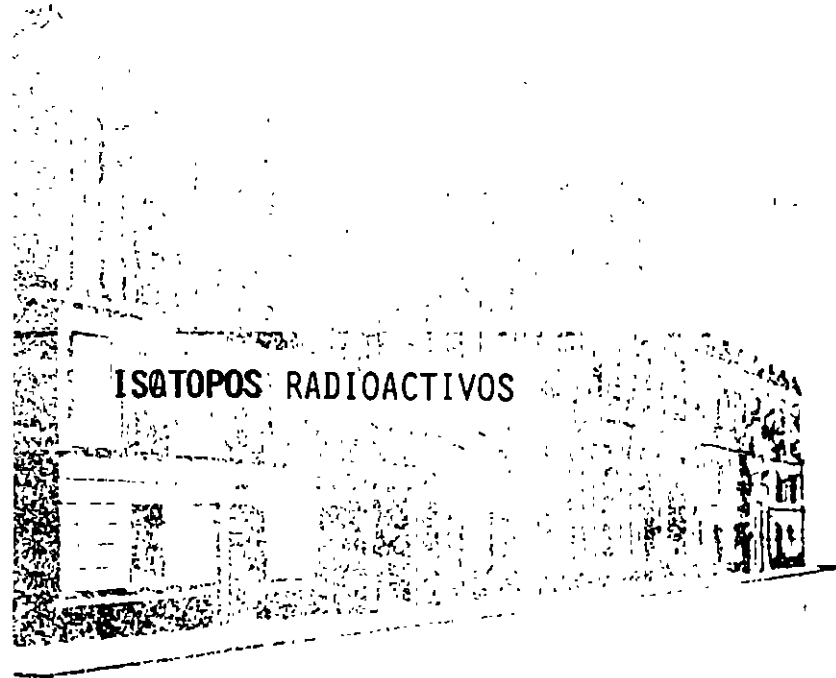
RECOMENDACIONES DEL DR. LAURENT DEVER SOBRE
LA CARACTERIZACIÓN ISOTÓPICA E HIDROGEOQUÍMICA
DEL ACUÍFERO GRANULAR DE LA COMARCA LAGUNERA.

1. Hacer los gráficos: Cl^- vs. 0-18, STD vs. 0-18, Cl^- vs. ^{14}C y STD vs ^{14}C .
2. La intersección de la línea de mezcla de los aprovechamientos ($\delta_0 = 4.5 \times \delta^{18}\text{O} - 24.8$, $r = 0.96$) de la subárea No. 1, con la línea meteórica mundial ($\delta_0 = 9 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$), presenta valores que no corresponde al promedio de la precipitación local de la estación Chihuahua de la Red Mundial de Monitoreo de la Precipitación del OIEA/OMN. Existe la posibilidad de que el agua de recarga original del acuífero sea paleoagua por sus valores isotópicos muy empobrecidos (-10.0, -70.1)
Ver... - 3.27, - 10.0; Chihuahua;
3. La mezcla entre el agua del acuífero y la proveniente de las presas Lázaro Cárdenas y Francisco Zarco, por infiltración lateral a través del cauce del río Nazas, presenta un comportamiento lineal ($r = 0.96$, $n =$), consecuentemente, la calidad química y el contenido de As dependen de los porcentajes de mezcla entre los dos tipos de agua. Por tanto, sería conveniente analizar la variación entre el Cl^- vs. $\delta^{13}\text{O}$ y de STD vs. $\delta^{18}\text{O}$.
4. El agua más empobrecida en isótopos estables presenta bajos contenidos de carbono moderno (pcm); es la más antigua en el acuífero. Por tanto, debe haber una relación entre la mineralización del agua, por su interacción con la roca, y la edad del agua subterránea. La relación entre el As y el ^{14}C no presenta una variación proporcional. Por tanto, sería interesante explicar el porqué de dicho comportamiento. Sin duda, se debe a la química de las especies carbonatadas disueltas en el sistema.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA



ING: RODOLFO FLORES MARQUEZ



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Procedimiento para la Medición de Gastos Hidráulicos Másicos por el Método de Dilución Isotópica, empleando Trazadores Radiactivos

INDICE

1	Objetivo.
2	Alcance
3	Marco Legal
4	Políticas y responsabilidades
5	Normas
6	Principio Teórico
7	Actividades Previas
8	Trabajo de Campo
8.1	Preparación
8.2	Inyección
8.3	Detección In-Situ
8.4	Muestreo
8.5	"Conteo" de Muestras
8.6	Interpretación de Resultados
8.7	Informe de Campo
9	Elaboración de Reporte



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS

1. OBJETIVO.

El Objetivo de este Procedimiento es establecer, de una manera clara y precisa, las actividades que deben llevarse a cabo para lograr resultados confiables, reproducibles y precisos al realizar mediciones de gastos hidráulicos másicos, por el Método de Dilución, empleando Trazadores Radiactivos.

2. ALCANCE.

Este Procedimiento es aplicable en todas las mediciones que realice el personal de la Oficina de Técnicas Nucleares del LAPEM, directa o indirectamente, aisladamente o en colaboración con otras dependencias, sean o no de Comisión Federal de Electricidad.

3. MARCO LEGAL.

Este Procedimiento se basa en las disposiciones internas del LAPEM, de la Oficina de Técnicas Nucleares en particular, así como a las disposiciones y sugerencias de la Comisión Nacional de Energía Nuclear y Salvaguardias, al conceder al LAPEM las Licencias necesarias para el Uso de los Trazadores Radiactivos; en particular se basan en la siguiente NORMATIVA:

Procedimiento para la Elaboración de Procedimientos, Métodos de Prueba e Instrucciones de Trabajo del LAPEM.

Licencia de Uso y Posesión de Materiales Radiactivos, para Radiotrazado. Expedida por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias.

Reglamento General de Seguridad Radiológica. Emitido por la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

4. POLITICAS Y RESPONSABILIDADES.

Las actividades de medición de gastos, mediante trazadores radiactivos, forman parte de las actividades medulares de la Oficina de Técnicas Nucleares, debiendo realizarse con precisión, calidad, oportunidad y confiabilidad.

Es responsabilidad de la Oficina el brindar a Comisión Federal de Electricidad este tipo de trabajos, siempre que le sean solicitados y existan las condiciones aplicables para ello. Si no es posible su realización, la Oficina de Técnicas Nucleares, a través de su jefatura explicará oportuna y claramente el porqué y tratará de reducir el índice de incumplimiento, hasta donde sea técnicamente posible.

Es responsabilidad de la jefatura de la Oficina el asignar la responsabilidad de la realización de las mediciones al personal idóneo en cada caso; para ello debe asegurarse que dicho personal esté debidamente capacitado y acreditado. Así mismo es de su responsabilidad el proveer (o gestionar) todos los medios, físicos, técnicos y económicos necesarios para lograr la realización del trabajo encomendado.

Es responsabilidad del personal técnico de la Oficina (Ingenieros, Técnicos Especializados, Técnicos y Probadores) la realización de las mediciones que le sean encomendadas, habiendo sido previamente capacitados para ello y contando con los medios necesarios.

Es responsabilidad de los mandos superiores (Departamento, Subgerencia y Gerencia) otorgar a la Oficina los medios necesarios, oportuna y suficientemente, para la realización de las mediciones solicitadas.

5. NORMAS.

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas (Radiotrazadores Abiertos).
Procedimiento K3046620 del LAPEM. (1996).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

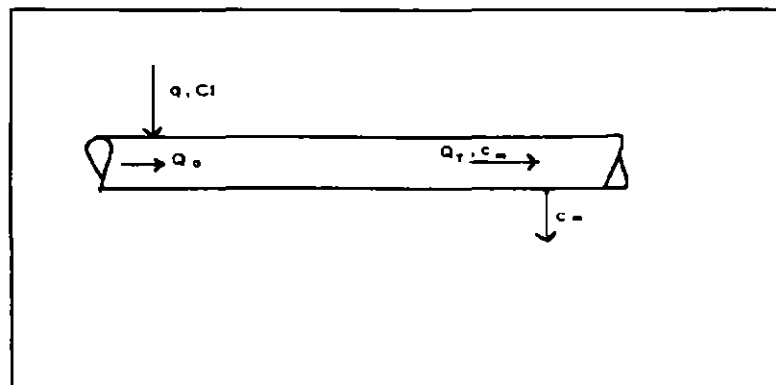
6. PRINCIPIO TEORICO.

Trazadores.

En la actualidad, se acepta la definición implícita del "trazador", como "algo" que se adiciona a un sistema para evaluar el comportamiento del mismo, o al menos de una parte de él.

El trazador debe cumplir con una paradoja, en efecto, por una parte debe comportarse como parte integrante del sistema pero debe tener algo que permita diferenciarlo del mismo. En este punto es donde se presenta la ventaja de los materiales radiactivos, ya que en ocasiones puede emplearse el mismo compuesto, cuyo comportamiento se desea estudiar, marcando alguno de sus átomos con un isótopo radiactivo: lo que hace que el trazador física y químicamente se comporte exactamente como el material por trazar (por ser idéntico, física y químicamente), pero al mismo tiempo es fácilmente distinguible, por ser radiactivo. Si no es posible lograr dicha identidad físico-química, puede emplearse, sea una cantidad tan pequeña del trazador que no afecte al sistema, o buscarse algún material de comportamiento semejante pero radiactivo. V.g. para "trazar" agua puede emplearse "agua tritiada", con un átomo de tritio en vez de un hidrógeno, o alguna sal, soluble en agua, como el Ioduro de Sodio, Bromuro de Amonio, Acido Cloroáurico, etc. en concentraciones mínimas (menores de partes por millón).

Método de Dilución.





LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Si se desea medir, por el método de Dilución Isotópica un flujo Constante Q de un fluido que circula por un conducto dado (sea o no de sección uniforme), basta con añadir, en forma constante y uniforme un pequeño flujo conocido (q) de una solución marcada con un trazador adecuado, con concentración constante C_i . Una vez establecidas las condiciones de equilibrio y homogéneo puede establecerse la ecuación de continuidad:

$$Q_T C_m = q C_i + Q C_0$$

$$Q_T = Q + q$$

Siendo " Q " el gasto por medir, con una concentración inicial de trazador C_0 (idealmente igual a Cero), en tanto que " q_i " es el flujo de trazador añadido con una concentración inicial " C_i ", tan constante como el mismo flujo; y Q_T el gasto total integrado por $Q + q_i$, en tanto que c_m la concentración en el sitio de muestreo (o detección) de la dilución.

$$(Q + q_i) c_m = q_i C_i + Q C_0$$

$$Q c_m + q_i c_m = q_i C_i + Q C_0$$

$$Q (c_m - C_0) = q_i (C_i - c_m)$$

Resultando finalmente

$$(Q / q_i) = ((C_i - c_m) / (c_m - C_0))$$

Como en general C_i es mucho mayor que c_m , en tanto que c_m es mucho mayor que C_0 ; puede simplificarse a:

$$(Q / q_i) = (C_i / c_m)$$

Para aplicar el método señalado, (Dilución), deben cumplirse varias condiciones:

La primera condición limitativa es la impuesta al sistema "cerrado", o sea que entre los puntos de inyección (donde se añade el trazador) y de muestreo (donde se obtienen las muestras de dilución), NO deben existir ni fuentes ni sumideros de trazador o flujo. Pueden aceptarse adiciones al flujo por medir, sí y solo sí entre el



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

último punto de aporte y el de muestreo, se tengan condiciones de mezclado perfecto; o bien alguna pérdida de flujo, sí y solo sí entre el punto de inyección y la primera derivación del flujo, se haya alcanzado el mezclado perfecto.

De acuerdo a estudios teórico-experimentales, para una tubería con flujo turbulento, se logra el mezclado perfecto a una distancia de 150 a 200 diámetros hidráulicos; para reducir esta longitud, pueden emplearse recursos que mejoren el mezclado, como es el caso de turbinas o bombas.

Por otra parte, debe contarse con un régimen constante, ya que en realidad lo que se mide no es un flujo instantáneo, sino un flujo promedio durante el tiempo que dure la prueba.

Por último, se requiere que antes del punto de la inyección, la concentración de trazador en el flujo por medir sea conocida (lo que se logra tomando muestras testigo o de "fondo").

7. ACTIVIDADES PREVIAS.

Antes de proceder a la realización de una medición de gastos, debe comprobarse que se dispone de los medios para su realización, así como de la aplicabilidad del método, y su conveniencia.

Una vez recibida la solicitud, se procede a su registro y programación.

Generalmente se hará necesario efectuar una visita al sitio donde se pretende realizar la medición para obtener toda la información preliminar necesaria: número de mediciones solicitadas, precisión esperada, orden de magnitud del flujo por medir, tipo de flujo y características del conducto, accesos para inyección (adición del trazador al flujo), detección in-Situ, muestreo y análisis de muestras; posibilidades de intercomunicación entre los puntos de inyección, detección y/o muestreo, condiciones de los lugares de trabajo (instalaciones de energía eléctrica y alumbrado, tomas de agua, etc.).

Con base en la información recibida, se elabora un plan de trabajo y un presupuesto, para su aceptación por el solicitante.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

Si el presupuesto es aceptado, o siguiendo instrucciones de los mandos superiores, se asigna al grupo de trabajo adecuado para su ejecución.

Lo primero que debe hacerse es seleccionar el trazador radiactivo, isótopo y actividad, para efectos de licenciamiento. Si se cuenta con la Licencia de Uso y Posesión del material necesario, se procede al trámite de adquisición respectivo. En caso de no contarse con la Licencia vigente, puede optarse por una nueva selección o tramitarse la Licencia, antes de proseguir.

Simultáneamente con los trámites y adquisición del trazador radiactivo, se procede a preparar el equipo, personal y sistemas de apoyo, necesarios para los trabajos de campo.

8. TRABAJO DE CAMPO.

Siendo ésta la parte mas delicada del trabajo, debe tenerse presente, en todo momento, la normativa contenida en el Manual de Procedimientos K3046620 "de Seguridad Radiológica para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas (Radiotrazadores Abiertos)".

8.1. PREPARACION IN-SITU.

Con anticipación mínima de 2 días, el personal que realizará las mediciones deberá encontrarse en el lugar donde éstas van a realizarse, con objeto de preparar los equipos de inyección, detección in-situ, muestreo y análisis de las muestras obtenidas; así como a su instalación personal.

Una vez instalados (personal y equipos), se procederá a la realización de un simulacro General y Total (sin usar material radiactivo) y todos los simulacros parciales que se hagan necesarios, antes del General; para garantizar que al momento de la medición real, no se presenten dificultades previsibles.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

8.2 INYECCION.

Para proceder a la inyección del material radiactivo se emplearán todas las medidas de seguridad personal y radiológica necesarias, a fin de garantizar que las dosis recibidas por el Personal Ocupacionalmente expuesto a las radiaciones ionizantes sea la mínima posible.

El material radiactivo se diluirá (en masa), inicialmente, hasta la concentración requerida por la prueba y se inyectará mediante una bomba dosificadora (tipo peristáltico), con flujo constante y por el tiempo requerido por la prueba. Todas las diluciones del material radiactivo serán "máscas", empleando para su determinación balanzas electrónicas con precisión mejor que el 0,5 % con lo que se garantiza que el flujo inyectado tiene una precisión mejor que el 1 %.

Para reducir el posible efecto de adsorción en las paredes del conducto, junto con el trazador radiactivo se inyectará (con una segunda bomba dosificadora) un "acarreador" inerte, en cantidad y concentración adecuadas para cada estudio.

Por último, para reducir el posible efecto de falta de mezclado ó retención del radiotrazador en la línea de inyección, se empleará una "bomba intermedia" de flujo no controlado que servirá solo para incrementar el flujo inyectado, sin variar el flujo de trazador, ni ser importante en comparación con el flujo por medir.

Una vez realizada la inyección se contará con el dato preciso del flujo másico inyectado (g/s), así como de la concentración de inyección (Ci/g).

Con objeto de estimar la dilución sufrida por el trazador al mezclarse con el flujo por medir, se tomarán durante la inyección al menos 3 muestras representativas de la concentración inyectada (para garantizar su homogeneidad), al inicio, en medio y al finalizar el tiempo de inyección preestimado.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

8.3. DETECCION IN-SITU.

Con la aclaración previa de que no es preciso para la aplicación del Método de Dilución, es conveniente contar con un sistema de Detección in-situ que permita garantizar los tiempos de arranque y término del muestreo. Con ese fin se usarán equipos de detección de radiaciones nucleares, siempre que sea posible en forma redundante.

Igualmente, con fines de control, se usará un equipo de detección de radiaciones para asegurar el flujo uniforme y por un tiempo determinado del trazador durante su inyección.

8.4. MUESTREO.

Dado que el Método de Dilución se basa en la determinación precisa de la relación entre las concentraciones inyectada y muestreada, el muestreo constituye una parte fundamental del método.

Para garantizar los resultados que se obtengan, es necesario obtener tantas muestras como sea posible (un mínimo de 10) durante el paso del trazador por la zona de conteo. De ser posible, se tendrá más de un punto de muestreo y en cada uno de ellos se tomarán el máximo número de muestras posible.

Para efectos de análisis de las muestras, éstas deberán ser, preferentemente de 2 litros cada una, sin que se requiera una gran precisión en el volumen muestreado; si lo anterior no es posible, se buscará tener, al menos un volumen de 1 litro para cada muestra. En los casos más favorables se tomarán muestras del orden de 10 litros cada una que permitirán una estimación rápida de su concentración; sin valor para el análisis, pero que permitirá reducir el manejo de muestras sin información.

Además de las muestras conteniendo el trazador diluido, deberán tomarse muestras de "fondo" antes de la irrupción del trazador.

Con objeto de garantizar la seguridad radiológica; antes, durante y al término de la medición se tomarán muestras de control que permitan evaluar, tanto el impacto ambiental, como las condiciones iniciales y finales del área donde se realice la medición.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

8.5. ANALISIS DE MUESTRAS ("CONTEO").

Para determinar la concentración del trazador radiactivo en las muestras tomadas del flujo por medir, se procederá a estimar la cantidad de trazador presente en una muestra alícuota de cada una de las muestras tomadas, estandarizándolas a la misma "masa" (de ser posible a 1,9 kg, ó menos según resulte la menor de todas ellas). Con objeto de evitar el uso de actividades "absolutas" y dado que solo se desea conocer la relación de dilución, las muestras tomadas durante la inyección (que contienen la concentración original C_0) se diluyen usando las muestras de "fondo", hasta concentraciones (conocidas) similares a las encontradas en las muestras tomadas del flujo principal (por medir).

Todas las diluciones que se preparen en el laboratorio, así como la determinación de alícuotas, se harán por determinación de masa, empleando balanzas electrónicas con precisión mejor que el 0,5 % a fin de disminuir el error total probable a menos del 1% .

La determinación de la Actividad (radiactividad) presente en cada muestra se hará con equipos especializados para la cuantificación relativa de los radiotrazadores.

Al emplear radiotrazadores emisores gamma (como el Iodo-131, Bromo-82, Oro-192, etc.), se empleará un sistema integrado por un detector de Ioduro de Sodio (activado con Talio), preferentemente de 3" x 3", y los sistemas electrónicos necesarios para estimar la radiación "medida", que al tomarse en cuenta la "eficiencia de detección " (constante), permite estimar la cantidad de material radiactivo presente en la muestra "contada".

En caso de emplearse otro tipo de radiotrazadores (emisores beta o alfa) se emplearán los sistemas de detección indicados para cada caso.

El tiempo necesario para cada determinación, se definirá en función la actividad presente en la muestra, a fin de reducir el error "estadístico" de conteo a menos del 1%.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

8.6. INTERPRETACION DE RESULTADOS.

Con los resultados obtenidos en el conteo de las muestras, se procederá a la estimación de la concentración presente en dichas muestras, y la dilución presentada por el trazador; con ello se obtendrá la evaluación del gasto por medir.

Con todas las muestras obtenidas del flujo principal (por medir), durante el paso del trazador, se estimará su concentración promedio, junto con su desviación estándar. Para ello se requiere la obtención de una "gráfica de calibración" que se obtiene con muestras diluidas (a concentraciones conocidas) de la solución inyectada, las que por sistemas convencionales de regresión lineal permiten estimar una recta de "actividad" en función de la "concentración". Una vez obtenida esta "recta de calibración", por interpolación lineal se obtiene la concentración de la muestra promedio (representativa de las tomadas del flujo principal), en función de su "actividad" medida.

Con los datos de la concentración inyectada y la de muestreo, así como sus diversas estimaciones de error, fácilmente se puede estimar el flujo por medir con una precisión conocida (que en el mejor de los casos puede ser mejor que el 2 %, pero en general será mejor que el 5 %).

8.7. INFORME DE CAMPO.

Con objeto de brindar un servicio de calidad y útil para el usuario, es necesario entregar un Reporte Preliminar en el sitio, antes de regresar al LAPEM para la elaboración del Informe Final.

Para ello se recomienda llevar al campo, sea una P C portátil ó al menos programas preformados (en disquette), tanto para el análisis de resultados, como para la emisión del reporte de campo; ya que se ha encontrado que, en la mayoría de los casos es posible recurrir a los sistemas de soporte informático de las propias plantas.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

9. ELABORACION DEL REPORTE FINAL.

De regreso al LAPEM es posible analizar con mayor detenimiento los resultados obtenidos, corregir cualquier error de concepto o interpretación y afinar los resultados con técnicas estadísticas de análisis, incluyendo la crítica de los resultados de campo, para poder emitir un resultado final que sea preciso, confiable y de calidad.

Junto con el Reporte Final se emitirá el Aviso de Cargo correspondiente, en un plazo máximo de 10 días hábiles, contados a partir del regreso al LAPEM.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

CURSO DE SEGURIDAD RADIOLOGICA PARA OPERADORES DE EQUIPOS DE RADIOGRAFIA INDUSTRIAL

NOTAS PREPARADAS POR:

ING. RODOLFO A. FLORES MARQUEZ.

ING. JOSE LUIS VINIEGRA TERRAZAS.

QUIM. RUBEN D. ALBARRAN Y BELTRAN.

OFICINA DE TECNICAS NUCLEARES.

1996



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

**SEGURIDAD RADIOLOGICA PARA
OPERADORES DE EQUIPOS DE RADIOGRAFIA INDUSTRIAL
(FUENTES RADIATIVAS PARA GAMMAGRAFIA
Y EQUIPOS GENERADORES DE RAYOS - X)**

INDICE

CAPITULO/ /Sección.	PAGINA
TEORIA	
I. INTRODUCCION	06
I.1 Procesos Estadísticos	06
II. FISICA ATOMICA Y NUCLEAR	08
II.1. El Atomo	08
II.2. El Núcleo Atómico	08
II.3. Isótopos.	09
III. RADIACION ATOMICA Y NUCLEAR	10
III.1 Origen de las Radiaciones.	10
III.2 Rayos X.	10
III.3 Radiación Gamma.	12
III.4 Decaimiento Radiactivo.	12
III.5 Ley del Decaimiento Radiactivo	12
III.6 Vida Media	13



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

IV. INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA	14
IV.1 Interacción de la Radiación Electromagnética con la Materia.	15
V. DETECCION DE LAS RADIACIONES IONIZANTES	16
V.1 Detectores Gaseosos	16
V.2 Detectores Sólidos	18
VI. EXPOSICION Y DOSIS	20
VI.1 Exposición a la Radiación Electromagnética. Unidades	20
VI.2 Dosis Absorbida. Unidades.	20
VI.3 Dosis Equivalente. Unidades	21
VI.4 Indices de Exposición, Dosis y Dosis Equivalente	21
VII. EQUIPOS DE DOSIMETRIA Y MONITOREO	23
VII.1 Dosímetros.	23
VII.2 Monitores	23
VII.3 Alarmas	24
VIII. REGLAMENTACION	25
VIII.1 Organización Internacional	25
VIII.2 Autoridades Nacionales	27
VIII.3 "Ley Nuclear"	28
VIII.4 Reglamento General de Seguridad Radiológica	29
VIII.5 Organización Interna	29
VIII.6 Obligaciones del P. O. E.	30
IX. SISTEMA DE LIMITACION DE DOSIS	31
IX.1 Consideraciones Generales	31
IX.2 Valores Límite	31
IX.3 Niveles de Referencia	33
IX.4 Sistema de Limitación de Dosis	33



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

X.	EFFECTOS BIOLÓGICOS DE LA RADIACION	35
X.1	Efectos Biológicos a Nivel Celular.	34
X.2	Funciones específicas de las partes de la Célula	35
X.3	Factores que influyen en los efectos Biológicos	35
X.4	Clasificación de los Efectos Biológicos	37
X.5	Efectos Determinísticos.	37
X.6	Efectos Estocásticos.	39
XI.	PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA PROTECCION	41
XI.1	Tiempo	41
XI.2	Distancia	41
XI.3	Blindaje	41
XII.	PRINCIPIOS BASICOS DE RADIOGRAFIA INDUSTRIAL.	44
XII.1.	Exposición	44
XII.1.1		44
XII.1.2		44
XII.2.	Revelado	45
XII.2.1		45
XII.2.2		45
XII.2.3		45
XII.3.	Interpretación	46
XIII.	EQUIPOS PARA RADIOGRAFIA INDUSTRIAL.	47
XIII.1	Antecedentes.	47
XIII.2.	Fuentes de Radiación Electromagnética.	48
XIII.2.1	Fuentes Radiactivas.	48
XIII.2.2.	Equipos para la Generación de Rayos-X.	53
XIII.3	Propiedades básicas de la Radiación Electromagnética	55
XIV.	ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE INTERNO.	56
XIV.1		56
XIV.2		56
XIV.3		57
XIV.4		60
XIV.5		60
XIV.6		60



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁEZ

XIV.7	61
XIV.8	63
XIV.9	63
XV TOMA DE RADIOGRAFIAS.	64
XV.1	64
XV.2	64
XV.3	64
XV.4	64
XV.5	64
XV.6	65
XV.7	66
XVI. EMERGENCIAS RADIOLOGICAS.	67
XVI.1 Incidentes de Operación.	67
XVI.2 Accidentes Radiológicos	67
XVI.3 Atención a Emergencias	68
XVI.3.1 Medidas Inmediatas	68
PRACTICAS.	
PI. DOSIMETROS, MONITORES Y ALARMAS	69
PI.1 Localización de Material Radiactivo	
PII. ATENUACION DE LAS RADIACIONES	72
PII.1 Blindaje para Radiación electromagnética.	
PIII. TOMA DE RADIOGRAFIAS.	77
PIII.1 Mapeo y Exposición	
PIV. SIMULACRO DE EMERGENCIA.	81
PIV.1 Recuperación de Fuente Radiactiva.	



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

CAPITULO I. INTRODUCCION

Para poder entender los procesos de desintegración nuclear, que son el origen del estudio de la Protección Radiológica contra las radiaciones atómicas y nucleares, es necesario tener claros los conceptos de estadística básica, que nos permitan el análisis de fenómenos de tipo aleatorio, esto es que pueden o no ocurrir, dependiendo no solo de su posibilidad de ocurrencia, sino de su probabilidad.

I.1. Procesos Estadísticos.

El decaimiento radiactivo es un proceso "estadístico" y por lo tanto sujeto a las leyes de las probabilidades.

Para cada tiempo finito (un segundo, un minuto, un día, etc.) existe un número promedio de átomos que se desintegran, pero sobre este valor medio (promedio) se presenta una cierta discrepancia en el número "real" de las desintegraciones ocurridas. Este número exacto no puede predecirse para un momento determinado, pero sí el valor promedio y su variación probable sobre dicho promedio; ello a partir de las leyes de la estadística y de la teoría de las probabilidades, utilizando diferentes "modelos matemáticos" que se ajustan mas o menos en forma precisa a cada fenómeno "aleatorio" (al azar).

Las desintegraciones radiactivas ocurren en la naturaleza en la forma descrita por la "Distribución de Poisson", que es el modelo mas exacto para describir un fenómeno aleatorio de ocurrencia cuasi-continua (para un número infinito de átomos). El modelo matemático asociado a esta distribución es muy complejo, por lo que solo se enuncia sin demostración y sin aplicación práctica inmediata.

Un segundo modelo matemático para la teoría estadística considera un número finito de eventos (necesariamente mayor que 30), así como un comportamiento cuasi-simétrico en ambos lados de la "curva de ocurrencia".



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

Si para N valores de ocurrencia de una variable observada (teóricamente del mismo valor), se grafica el número de veces que aparece cada valor observado, la curva obtenida es del tipo "Campana de Gauss" (o "Normal") donde el máximo se presenta en el valor promedio " \bar{x} ", en tanto disminuye, tendiendo a cero en ambos lados de la curva, con un "espesor" definido por la "desviación estándar" ó "desviación normal" " σ ". Del análisis matemático de la distribución normal se desprende que si σ es grande, la curva es "ancha" y por lo mismo el valor máximo no está muy bien definido, presentandose la posibilidad de variaciones muy importantes.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

CAPITULO II. NOCIONES DE FISICA ATOMICA Y NUCLEAR

Este capítulo constituye una introducción a los conceptos básicos de la estructura atómica y a la radiación electromagnética, lo cual nos permitirá comprender la naturaleza de los rayos gamma y rayos X.

Los materiales radiactivos que se consideran para efectos de este manual sólo podrán ser emisores de radiaciones electromagnéticas (rayos gamma ó rayos X); no se considerarán los isótopos fisiles ni los emisores de partículas (alfa, beta ó neutrones).

Para describir los procesos radiactivos y electromagnéticos se darán una serie de definiciones, generalmente con algún comentario y propiedades básicas.

II. 1. El Atomo.

Es la parte más pequeña de la materia que conserva las propiedades del elemento químico de que se trate.

Se conocen del orden de 100 clases diferentes de átomos, que van del Hidrógeno al Uranio, en forma natural; mas algunos transuránicos artificiales.

Electrón.

Es la parte de átomo con mínima masa y carga eléctrica negativa que gira en torno al núcleo central. El número de electrones en un átomo define su carga eléctrica total y con ello su naturaleza (elemento químico). Es entre éstos electrones periféricos donde se llevan a cabo los fenómenos químicos y/o moleculares.

II. 2. El Núcleo Atómico.

Es la parte central del átomo, donde se concentra toda la carga eléctrica positiva y la mayor parte de la masa del mismo. Si se considera al átomo como un sistema planetario en miniatura, el núcleo corresponde al sol, en tanto los electrones periféricos son los diferentes planetas que giran en torno a él.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÍEZ

El núcleo atómico está formado fundamentalmente por protones, con carga eléctrica positiva y en número tal que definen al elemento químico e igualan en número a los electrones periféricos.

En el núcleo también hay neutrones que incrementan la masa del átomo; así, para un mismo elemento químico pueden presentarse diferencias en el número de neutrones y con ello en la masa total del núcleo (y del átomo).

II. 3. Isótopos.

Reciben este nombre los diversos átomos que, teniendo el mismo número de electrones periféricos o protones en el núcleo (igual elemento químico), poseen diferente número de neutrones en el núcleo (distinta masa). Así, existen: el Hidrógeno 1 (sin neutrones), el Deuterio o Hidrógeno 2 (con un neutrón), y el Tritio o Hidrógeno 3 (con dos neutrones).

Algo similar existe para todos los elementos químicos, dando como resultado un gran número de isótopos que pueden agruparse por el número de protones (isótopos del mismo elemento químico).

Núclidos ó Nucleidos.

Se le llama así a los núcleos de los diferentes isótopos.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

CAPITULO III. RADIACION ATOMICA Y NUCLEAR.

Teniendo siempre presente que el objetivo fundamental de la Seguridad Radiológica es el proteger al individuo y al ambiente de los riesgos de la utilización de las radiaciones ionizantes, es necesario conocer el origen y la naturaleza de dichas radiaciones.

Como se mencionó en el Capítulo anterior, en general no se darán en este Curso ni definiciones académicas rigoristas ni demostraciones o modelos matemáticos elaborados, sino definiciones simples y modelos físicos de fácil comprensión.

III. 1. Origen de las radiaciones.

De acuerdo con la Ley Nuclear y el Reglamento General de Seguridad Radiológica, se consideran Radiaciones Ionizantes a todas aquellas radiaciones que sean, directa o indirectamente ionizantes, esto es que de alguna manera puedan separar electrones del átomo para formar pares de iones; de una parte el electrón libre se considera un ión negativo, mientras que el núcleo atómico y los electrones restantes, se consideran el ion positivo.

Por su origen, las radiaciones ionizantes pueden ser atómicas o nucleares, según procedan del átomo en su totalidad (en realidad de la envoltura electrónica), o del núcleo atómico.

En el caso de las radiaciones atómicas, solo se considerarán, para efectos de este Manual y Curso los Rayos X. Mientras que dentro de las radiaciones nucleares, solo se considerará, nuevamente para efectos de este Manual y Curso a la radiación Gamma.

III. 2. Rayos X.

De acuerdo con el Modelo Atómico de Bohr, complementado y reforzado con las teorías cuánticas, la representación del átomo como un sistema planetario en miniatura exige, para explicar su estabilidad, la creación de "niveles permitidos"; dicho en palabras simples, las órbitas de los electrones solo pueden ser las permitidas por la teoría cuántica, y una vez establecidas, los electrones se mueven dentro de su órbita sin salir de ella, en condiciones normales.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

En caso de existir un desequilibrio energético, los electrones "saltan" de una órbita permitida a otra, sin pasar por niveles intermedios; pero para ello el átomo debe recibir o emitir la diferencia de energía que existe entre ambos niveles.

Esta diferencia de energía como un "quanto", o paquete de energía, constituye los llamados "Rayos X", de origen totalmente atómico.

En cuanto a su naturaleza, los rayos-X son "energía pura", sin masa ni carga eléctrica; desde un punto de vista simplista, son pequeños paquetes de energía de magnitud bien definida y que, en general, se comportan como ondas, aunque en ocasiones interactúan con la materia como partículas, sin serlo.

La energía característica de los Rayos X depende de su origen, ya que es la diferencia de niveles energéticos entre dos posibilidades permitidas para determinado electrón de un determinado elemento atómico.

En general, se considera la radiación electromagnética como la forma más simple de la energía y sus niveles van desde los niveles "infrasónicos" (de muy alta longitud de onda, y por lo mismo muy baja energía), pasando en orden ascendente (de energía, o descendente de longitud de onda), por el sonido, calor (infra-rojo), luz visible (del rojo al violeta), "luz" ultravioleta, radio, televisión (o radio de F. M.), radar (o microondas), Rayos-X, radiación Gamma y radiación cósmica.

III. 3. Radiación Gamma.

Los rayos Gamma son un tipo de radiación electromagnética pura, originada en el núcleo atómico, generalmente por un desequilibrio energético del mismo.

Al igual que otras formas de radiación electromagnética, carecen de masa y carga eléctrica, viajando a la velocidad de la luz y pudiendo ser absorbidos o dispersados por la materia, pero insensibles a los campos eléctricos o gravitacionales.

Al iniciarse las primeras investigaciones acerca de la radiactividad, era práctica común el designar a los tres tipos de radiación conocidos como "rayos"; así se hablaba de rayos alfa, beta o gamma, esta terminología aún se mantiene, a pesar del hecho, conocido en la actualidad y desde hace tiempo, de que tanto la radiación alfa como la beta y los neutrones son radiaciones de partículas (materia) y por lo mismo llamarles rayos es simplemente una mala costumbre.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

III.4. Decaimiento Radiactivo.

De acuerdo a lo señalado en la fracción VII del Art. 3° de la Ley Nuclear, se considera Material Radiactivo: "cualquier material que contiene uno o varios núclidos que emitan espontáneamente partículas (alfas ó betas), ó cualquier tipo de radiación, ó que se fisionen espontáneamente".

Los materiales radiactivos que se consideran para efectos de este Manual y Curso, solo podrán ser emisores de radiaciones electromagnéticas (rayos gamma); no se considerarán los emisores de partículas ni los Isótopos fisiles.

Para describir el proceso radiactivo, se darán una serie de definiciones generales, con algún comenario.

Radiactividad.

Es la propiedad que tienen algunos isótopos de emitir radiaciones en forma espontánea, desde su núcleo. Dependiendo de la radiación emitida se clasifican en emisores alfa (cuando emiten dos neutrones y dos protones simultáneamente, ó sea un núcleo de Helio 4), emisores beta positivos ó negativos (si emiten desde el núcleo un positrón, electrón positivo ó un negatrón, electrón negativo), ó emisores gamma si emiten tan solo radiación electromagnética desde el núcleo. Obviamente, al ocurrir una desintegración radiactiva, el isótopo original decae a otro diferente (excepto para el caso de la radiación gamma pura); el isótopo resultante puede ser radiactivo ó estable.

III. 5. Ley del Decaimiento Radiactivo.

Puede demostrarse que el decaimiento obedece a una Ley Exponencial:

$$N=N_0 e^{(-\lambda t)}$$

donde N es el número de átomos presentes al tiempo t, contando desde que había N_0 átomos originales y λ es la llamada "constante de decaimiento", que es característica de cada radioisótopo (isótopo radiactivo).

El proceso de decaimiento es permanente y no puede ser controlado; es independiente de la presión, temperatura, humedad ó cualquier otro factor externo.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Actividad . - Es la cantidad de radiación que puede proporcionar en un cierto instante la Fuente Radiactiva. En realidad, la actividad representa la velocidad de desintegración de la fuente en ese momento. Así el flujo radiante producido será proporcional a esa velocidad.

$$A = \lambda N$$

Curie .- Es la unidad "clásica" para la actividad de una Fuente Radiactiva y numéricamente es igual a la desintegración de 3.7×10^{10} átomos cada segundo. (Abreviatura Ci).

$$1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ des/s}$$

Bécquerel.- Es la unidad de decaimiento radiactivo equivalente a la desintegración de un átomo cada segundo. Su abreviatura es Bq. Dada su pequeña magnitud se usan múltiplos:

$$\begin{aligned} \text{Kilobecquerel (KBq)} &= 10^3 \text{ Bq} \\ \text{Megabecquerel (MBq)} &= 10^6 \text{ Bq} \\ \text{Gigabecquerel (Gbq)} &= 10^9 \text{ Bq} \\ \text{Terabecquerel (Tbq)} &= 10^{12} \text{ Bq} \end{aligned}$$

III. 6. Vida media.

El análisis dimensional de la Ley de Decaimiento radiactivo, conduce a una constante con unidades de tiempo a la menos uno (sin significado físico); y se define como: "vida media", "hemivida" ó "período de semidesintegración" al tiempo necesario para que el número de átomos remanentes en una muestra radiactiva se reduzca a la mitad. Una operación simple de cálculo demuestra que:

$$T_{1/2} = (\text{Ln}(2/\lambda))$$

Sus unidades son de tiempo (segundos, minutos, horas, días, años, etc.).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

CAPÍTULO IV. INTERACCION DE LA RADIACION CON LA MATERIA.

Toda radiación posee energía, ya sea intrínseca, como en el caso de la radiación electromagnética, o como energía cinética, en el caso de partículas.

La absorción de la radiación es el proceso por el cual se transfiere esta energía a los átomos del material con que interactúa, el hecho de decir que la radiación interacciona con la materia, significa que ha sido absorbida (?) o dispersada.

Los mecanismos de absorción de la radiación son de interés fundamentalmente porque es el principio en el cual se basa la detección, la absorción en los tejidos del cuerpo puede ocasionar un daño fisiológico y ser el factor que determina la necesidad de un blindaje.

La transferencia de energía de la radiación (partícula o fotón) a los átomos del medio, puede ocurrir mediante varios mecanismos, de los que los mas comunes son: la ionización y la excitación.

La ionización es el proceso por el cual se expulsa uno o varios electrones de la periferia del átomo, resultando uno o varios iones negativos (electrones libres) y un ión positivo (núcleo atómico mas electrones aún unidos a él).

En la excitación, en cambio el átomo absorbe la energía y la transfiere, sea al núcleo o a los electrones periféricos (pudiendo dar origen a una radiación o conservando un estado excitado).

Dependiendo del tipo de radiación, se distinguen 4 tipos de interacción: partículas cargadas pesadas (alfas, protones, deuterones, núcleos ionizados en retroceso, etc.), partículas ligeras cargadas (electrones positivos o negativos), radiación electromagnética (Rayos X ó gamma) y partículas sin carga (neutrones y átomos completos en movimiento).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

IV. 1. Interacción de la Radiación Electromagnética.

Como se señaló con anterioridad, solo nos interesa el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

La diferencia entre Rayos X y radiación gamma es puramente de origen, en efecto la radiación gamma procede del núcleo atómico, en tanto los rayos X proceden de la envoltura electrónica del átomo. Una vez fuera del átomo o de la fuente de radiación ambas son radiaciones electromagnéticas, indistinguibles, por lo que su comportamiento es idéntico.

Los mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia, se distinguen por la energía de la radiación en tres posibilidades: Efecto Fotoeléctrico, Efecto Compton y Producción de Pares.

En el efecto Fotoeléctrico, el fotón incidente (de baja energía) cede toda su energía a un electrón periférico del átomo, ionizando a éste último.

En el efecto Compton, el fotón incidente (de energía intermedia) cede parte de su energía para ionizar un átomo, siendo "desviado" en su trayectoria y resultando de menor energía; después de una interacción Compton el fotón puede sufrir otra desviación Compton o una absorción fotoeléctrica.

El tercer proceso es característico de los fotones de alta energía (más de 1.02 MeV), y en este caso la interacción no es con la envoltura periférica electrónica, sino con el núcleo atómico (que solo sirve como catalizador). Como resultado de una producción de pares, el fotón incidente desaparece, dando lugar a la "creación de un par electrón-positrón", proceso que requiere la energía equivalente a la masa de dos electrones (uno positivo y otro negativo), el exceso de energía que pueda aportar el fotón incidente queda como energía cinética compartida por ambas partículas creadas.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

CAPITULO V. DETECCION DE LAS RADIACIONES IONIZANTES.

Desde el punto de vista de la Seguridad Radiológica, la necesidad de contar con elementos detectores de las radiaciones ionizantes surge del hecho de que el organismo humano, siendo prácticamente insensible a las radiaciones, no lo es a sus efectos. Debemos tener presente que nuestros sentidos sólo perciben luz (visible), sonidos (audibles), olores, sabores y sensaciones táctiles; la radiación electromagnética no produce ninguna señal de esos tipos.

Las radiaciones electromagnéticas de alta energía, sólo son detectadas a través de sus efectos sobre la materia. Los sistemas detectores funcionan a base de la ionización de sus átomos, o de la excitación de sus moléculas, átomos o núcleos atómicos.

Independientemente de la forma de detección, solo se considerarán dos casos: los detectores gaseosos y los sólidos.

V. 1. Detectores Gaseosos.

En su forma general, un detector gaseoso está formado por un volumen de gas (o mezcla) con dos electrodos colectores de carga (electrones y iones positivos). Su funcionamiento es en base a la ionización producida en los átomos del gas de llenado del detector, al paso de la radiación ionizante. Independientemente de la trayectoria errática de la radiación, a su paso por el volumen sensible se produce un total de pares de iones, que es proporcional a la energía cedida por la radiación al volumen gaseoso considerado. A partir de ese momento, la detección se ha realizado.

Para obtener la información contenida en el volumen gaseoso, se colocan dentro del detector un par de electrodos a los que se aplica una diferencia de potencial, formando un campo electrostático en el volumen sensible.

Las cargas libres (iones de uno u otro signo), son atraídas al electrodo correspondiente (los iones positivos al cátodo y los electrones al ánodo), siendo aceleradas en su movimiento, de acuerdo con la fuerza de atracción electrostática entre el campo eléctrico y la carga y masa del ión.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

Con auxilio de un dispositivo electrónico adecuado, la carga eléctrica colectada en los electrodos internos es cuantificada externamente, observándose un comportamiento no uniforme en cuanto a la carga colectada y la energía depositada inicialmente en el detector; en función del voltaje aplicado a los electrodos colectores.

Conforme se vá incrementando el voltaje aplicado, la carga colectada aumenta, de manera casi-lineal, sólo por el efecto de "separación de iones", al no permitir que éstos se recombinen, perdiéndose la información.

A partir de "cierto voltaje" la carga colectada permanece inalterada, aún con diferencia en el voltaje aplicado. Ello se debe a que se dá la oportunidad de coleccionar todos los iones inicialmente producidos, aunque con diferente tiempo de colección. Por otra parte, la aceleración dada a los iones negativos (electrones), aún no es la necesaria para producir efectos secundarios. Esta "zona de operación" es la llamada "Región de Cámara de Ionización".

Al incrementar el voltaje aplicado al detector (aumentando la aceleración de los iones negativos y positivos), se produce ionización secundaria, sea por el choque físico de los iones al moverse a alta velocidad, sea por efecto de desprendimiento de iones en los electrodos al incidir sobre ellos los iones acelerados. Este incremento en el número de iones da un aumento en la carga colectada, distinguiéndose dos regiones: una proporcional lineal y otra no lineal, aunque también lineal. Son las llamadas "zonas de respuesta proporcional".

El caso extremo se dá cuando un solo par de iones producidos inicialmente bastan, por el efecto multiplicador del campo eléctrico y la "función de trabajo" de los materiales de los electrodos, para "llenar" todo el volumen sensible del detector de iones (ionización total), con lo cual se tendrá siempre la misma carga colectada, independientemente de la ionización específica de la radiación incidente, y del voltaje aplicado al detector, dentro de ciertos límites. Esta es la llamada "región Geiger-Müller", que produce el máximo de salida, pero no permite el análisis de la radiación incidente, ni en tipo ni en energía.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

En el caso de los detectores que trabajan en la región Geiger, es muy importante lograr el "apagado" del pulso, ya que de no darse éste el detector se autodestruiría. El apagado del pulso puede darse, sea electrónicamente (circuitos especiales, o mediante la adición de moléculas poliatómicas en el gas de llenado, que al destruirse absorben el exceso de energía y logran el efecto buscado de autoapagado; la destrucción paulatina del gas de apagado, origina el "envejecimiento" del detector, limitando su vida útil a un determinado número de detecciones (pulsos), generalmente del orden de 10^6 a 10^8 .

V. 2. Detectores Sólidos.

Para los efectos de éste Manual y Curso, se considerarán tres casos: Cristales de Centelleo, Cristales Termoluminiscentes y Emulsiones fotográficas.

Cristales de Centelleo.

Como su nombre lo indica, son estructuras monocristalinas, "crecidas" a partir de una "semilla" (v.g. de Ioduro de Sodio, activadas con Talio). El proceso de detección se realiza por "entrampamiento" de electrones en bandas de energía creadas en la estructura cristalina por las "impurezas" activadoras. Proceso típicamente de excitación molecular.

Al desexcitarse el cristal, lo hace emitiendo luz visible (del orden de 4 500 Å), convirtiendo así la radiación electromagnética no visible (ionizante) en luz visible que se maneja con sistemas ópticos más o menos simples. Basta un fotocátodo que emita electrones al recibir la luz, multiplicando estos electrones y manejando el pulso de corriente resultante con circuitos electrónicos de análisis y conteo convencionales.

Cristales termoluminiscentes.

En este caso, se trata de estructuras multicristalinas (v.g. de Fluoruro de Litio ó Calcio, activadas con Disprocio), las que al someterse a la radiación electromagnética (X ó gamma) "entrampan" electrones que se liberan por medio de calor controlado, emitiendo luz visible. A diferencia de los cristales de centelleo, que solo proporcionan información instantánea y de manera casi inmediata (nanosegundos), los termoluminiscentes requieren aplicación de calor externo para emitir la luz, acumulando la información recibida desde una limpieza (descexcitación), hasta la otra.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Emulsiones Fotográficas.

Las películas operan bajo el principio de la excitación molecular, que en realidad es una disociación de la molécula (el bromuro de plata da lugar a plata metálica libre), y es el mismo principio utilizado por las películas fotográficas comunes. Al incidir la radiación electromagnética sobre la emulsión fotográfica, se disocia la molécula, dando lugar a la llamada "imagen latente" que aparece durante el proceso de revelado; el grado de ennegrecimiento de la película es función de la energía absorbida por la emulsión, manteniéndose la información desde el momento de la detección hasta el revelado como imagen latente y después del revelado como imagen real y permanente.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

CAPITULO VI. EXPOSICION Y DOSIS.

En el Capítulo III se definió el origen de las radiaciones electromagnéticas ionizantes, llegando al punto de expresarlas cuantitativamente con unidades de radiación.

En este Capítulo, se expondrán los efectos de esa radiación, sin considerar interacción (para el caso de la radiación X ó Gamma); y su interacción con la materia (en general) y sobre los tejidos que integran al humano (en particular).

VI. 1. Exposición a la Radiación (X ó Gamma). Unidades.

De acuerdo a su nombre, las radiaciones ionizantes producen la ionización de los átomos con que intereractúan, sea directa o indirectamente. Se llama ionización, al resultado de arrancar uno o más electrones periféricos del átomo; el núcleo atómico y algunos de sus electrones quedan convertidos en un ión positivo; y él o los electrones liberados forman los iones negativos.

Exposición a la radiación.- Se define como exposición a la radiación electromagnética (gamma o rayos X), al efecto de producir ionización; se representa como X:

$$X = (dQ) / (dM)$$

donde, X es la exposición a la radiación recibida por un material con masa dM, donde se produjo una carga eléctrica total dQ, de uno u otro signo.

Su unidad es el Roentgen (R) que numéricamente es igual a 2.58×10^{-4} Coulombs por Kg de aire seco.

VI. 2. Dosis Absorbida. Unidades.

Dosis absorbida.- se define como dosis absorbida al cociente de dividir la energía absorbida por un material, proveniente de una radiación ionizante, entre la masa del mismo material.

$$D = (dE) / (dM)$$

Donde D es la dosis absorbida, efecto del depósito de una energía dE, sobre una masa dM.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Su unidad es el Gray (Gy), equivalente a la absorción de un Joule (J) por kilogramo de material (Kg). Dado que es una unidad grande, se usan sus submúltiplos mGy (miligray), μ Gy (microgray), etc.

VI. 3. Dosis Equivalente. Unidades.

También llamada Equivalente de Dosis, nos define el efecto de una dosis absorbida, debido a la radiación ionizante, sobre un tejido humano. Se define como "la energía potencialmente dañina, absorbida por cada unidad de masa en un tejido dado".

$$H = D Q N$$

Donde H es el equivalente de una dosis D, que para ese tipo de radiación y ese tejido humano, tiene un factor de calidad Q, en tanto que N toma en cuenta todos los demás factores modificantes (fundamentalmente la distribución del índice de dosis en el tiempo y en el espacio). Para el caso de la radiación X ó gamma $Q = 1$ (salvo casos de excepción).

Las unidades del Equivalente de Dosis, se refieren a la energía de ese tipo y característica absorbida por unidad de masa; la unidad básica es el Sievert (Sv), equivalente a la absorción de 1 Joule por kilogramo de tejido humano. Siendo una unidad del S I, se usan, tanto sus múltiplos KSv (Kilosievert = $1000\text{Sv} = 10^3$), MSv (Megasiervert = 10^6 Sv), etc.; como sus submúltiplos mSv (milisievert = 10^{-3} Sv), μ Sv (microsievert = 10^{-6} Sv), etc.

VI. 4. Índices de Exposición, Dosis y Dosis Equivalente.

Índice de exposición.- Para tener una idea del riesgo potencial por exposición a la radiación, se toma no el valor total de la ionización, sino la rapidez de la misma:

$$R = (X) / (t)$$

Siendo R el Índice de Exposición, X la Exposición a la radiación electromagnética (X ó Gamma), y t el tiempo durante el cual se recibió la exposición.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

La expresión anterior (que dá la "rapidez de exposición"), en el límite conduce a una "velocidad de exposición"

$$r = (dx) / (dt)$$

Con unidades de "exposición sobre tiempo" o sus sub-múltiplos ó variantes (mR/hr, R/día, MR/sem, etc.).

Indice de Dosis.- Como en el caso de la exposición a la radiación, se define un Indice de Dosis, como la rapidez de Dosis

$$ID = (D/T)$$

ó en el límite, a una velocidad de dosis

$$iD = (dD) / (dT)$$

Con unidades de "Gray sobre tiempo" Gy/hr, Gy/s, Gy/año, etc. ó sus submúltiplos, mGy/hr, mGy/año, etc.

Indice de Dosis Equivalente.- Para tomar en cuenta la rapidez de asimilación de la dosis absorbida por los tejidos, se usan los índices del Equivalente de Dosis.

$$IH = H / T$$

O en el límite la velocidad del equivalente de dosis,

$$VH = (dH) / (dt)$$

medido en Sv/tiempo; Sv/hr, Sv/año mSv/ año, etc.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÉVEZ

CAPITULO VII. EQUIPOS DE DOSIMETRIA Y MONITOREO.

Los equipos de seguridad radiológica, junto con los sistemas de seguridad física, constituyen la parte básica del sistema de seguridad.

Por comodidad los analizaremos divididos en: Monitores de zona y Equipos de Seguridad personal (dosímetros y alarmas).

VII.1. Dosímetros.

Con objeto de obtener información completa y confiable, acerca de la dosis recibida por el P.E., éste portará invariablemente dos dosímetros; uno termoluminiscente y otro de lectura directa, ambos adecuados al tipo y energía de la radiación que se utilizará (Rayos X ó Gamma).

Los dosímetros de Lectura Directa, debidamente calibrados, se cargarán diariamente, (antes de la jornada de trabajo), mientras se utilicen materiales radiactivos o equipos generadores de radiación (Rayos X), anotándose la exposición recibida por ellos en los formatos adecuados.

Por lo que respecta a la dosímetros termoluminiscente, también se portarán en forma diaria y mientras se utilicen los materiales radiactivos ó equipos generadores de radiación, su evaluación se hará mensualmente informando a la CNSNS de sus valores por cada POE.

VII. 2. Monitores.

Para medir y comprobar el índice de exposición a la radiación gamma, ó el índice de dosis a cualquier tipo de radiación, se emplearán de manera permanente monitores portátiles debidamente calibrados y adecuados al tipo de energía de la radiación que se espere.

El número de monitores será el máximo posible y nunca menor a dos, en cada lugar de utilización (instalación temporal o permanente); ello con fin de asegurar que al menos uno de los equipos se mantenga operando satisfactoriamente.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

VII. 3. Alarmas.

El uso de alarmas sonoras, con respuesta a un nivel pre-establecido del índice de exposición a la radiación electromagnética (X ó Gamma), será obligatorio para todo el POE.

Las alarmas sonoras se usarán de manera personal y deberán portarse encendidas durante toda la jornada de trabajo; previamente deberá comprobarse su correcto funcionamiento, al inicio de la jornada, acercándolas a la fuente (en su contenedor) y escuchando la señal audible.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

CAPITULO VIII. REGLAMENTACION.

Debido a los riesgos potenciales que implica el manejo de materiales radiactivos y fuentes de radiación, su uso está controlado por Leyes, Reglamentos y disposiciones Oficiales de caracter Obligatorio, no solo en México, sino a nivel Internacional.

Para ir de lo general a lo particular, analizaremos el aspecto Normativo del Uso de Materiales Radiactivos y Fuentes Generadoras de Radiación ionizante, primero en el aspecto Internacional, luego Nacional y por último Interno de C F E y del LAPEM en particular.

VIII. 1. Organización Internacional.

Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA)

Es una Organización al mismo nivel que la ONU, formando parte de ella; con sede en Viena, Austria y mas de 120 países miembros. Los primeros acuerdos para su integración datan de 1955, creándose, de nombre en 1956 y en vigor desde 1957. México forma parte de la misma desde 1958, como país miembro. Su organización la encabeza la Junta de Gobernadores, nombrada por el Consejo, que a su vez está formado por los representantes de los países miembros; encabeza esta Junta el Director General y un grupo de Directores Adjuntos, nombrados por el mismo Consejo.

Sus funciones son: "Procurar acelerar el Uso Pacífico de la Energía Atómica para la Paz en el Mundo entero", en las áreas: médica, industrial, agro-pecuaria, investigación, etc.

No tiene facultades ejecutivas, sin embargo sus "Recomendaciones" son aceptadas por cada país miembro, voluntariamente; pero en ocasiones es la ONU quien acepta y, a través de su Consejo de Seguridad, obliga a los países miembros a seguir sus recomendaciones (como en el caso de los accidentes nucleares: Three Mile Island, Chernobil, etc.).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

El OIEA está autorizado, sin embargo a establecer o adoptar consultas; y cuando proceda en los organismos competentes e interesados, dictar las Normas de Seguridad para proteger la salud y reducir al mínimo el peligro para la vida y la propiedad (incluyendo Normas de Seguridad para el trabajo). A petición de parte, establece arreglos bilaterales, en campos específicos de la energía atómica (v.g. México tiene convenio para la Salvaguardia Nuclear de sus instalaciones nucleares, donde se operen reactores nucleares de potencia).

Puede también establecer las bases y prestar asistencia a los países que lo soliciten, para desarrollar proyectos nucleares, aportar materiales fisionables (U-235) o Uranio natural, gestiones para el enriquecimiento en tercer país (caso de México) ó conversión de uranio natural a hexafluoruro de uranio, suministrar equipo, supervisar instalaciones, etc.

Comisión Internacional de Protección Radiológica

Originalmente creada como Comisión Internacional de Protección contra los Rayos X y el Radio, es una organización No-gubernamental, que opera promovida y auspiciada por el Congreso Internacional de Radiología. Inició sus actividades desde 1928. Está integrada por un Presidente y 12 miembros elegidos por el Comité Internacional de Radiología, a partir de una lista propuesta por las Delegaciones Nacionales de cada país miembro, todos ellos de reconocida competencia profesional en los campos de la radiología, la protección radiológica, la física, la medicina y/o la biología.

La Comisión principal es asesorada por numerosos Comités de Especialistas, y ha extendido y especializado sus funciones, de las originales dirigidas al área de la radiología médica, fundamentalmente a la Protección radiológica. Para estos fines, la CIPR prepara y actualiza periódicamente "Recomendaciones" sobre Protección Radiológica. Como regla general, la CIPR prepara sus Recomendaciones sin tratar más que los principios fundamentales; dejando a los Comités Nacionales de los países miembros la responsabilidad de elaborar los Reglamentos Técnicos Particulares, así como las Recomendaciones y Manuales de Instrucción que mejor se adapten, en cada caso particular.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Comisión Internacional de Unidades y Medidas Radiológicas.

Es otra Organización No-Gubernamental que opera, al igual que la CIPR bajo los auspicios del CIR. Su estructura y organización son similares a las del CIPR; sus funciones son específicamente de carácter metrológico. En un principio se dedicó exclusivamente a la Dosimetría, en el caso de Rayos-X, pero actualmente se ha extendido a todo el campo de la Protección Radiológica.

Asociación Internacional de Protección contra la Radiación.

Formada en 1925, a raíz de una Asociación de Físicos de Hospitales, es desde 1966 una Asociación independiente de los Físicos de Hospitales, que tiene como objetivos:

Aglutinar las diversas Asociaciones de Protección Radiológica, nacionales e Internacionales.

Fomentar la Investigación Científica, en el área de la Protección Radiológica.

Fomentar el establecimiento de Sociedades Internacionales de Seguridad Radiológica.

VIII. 2. Autoridades Nacionales.

En México por Ley, la única Autoridad es la

Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias.

La C N S N S es un órgano desconcentrado, dependiente de la Secretaría de Energía, con las siguientes funciones:

Establecer las Normas, para que en el desarrollo de la Industria Nuclear se garantice la Seguridad de los habitantes del país

Vigilar que se cumplan, en el territorio de los Estados Unidos Mexicanos las disposiciones legales nacionales y los tratados internacionales de los que México es signatario, en materia de seguridad Física, Nuclear, Radiológica y Salvaguardias.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Revisar, evaluar y autorizar, en su caso, las bases para el diseño, construcción, operación, modificación y documentación de plantas e instalaciones nucleares.

Establecer y operar el Sistema Nacional de Contabilidad y Control de Materiales Nucleares.

Establecer las Normas de Seguridad Nuclear, Física, Radiológica y Salvaguardias para el buen funcionamiento de las instalaciones nucleares en el país.

Establecer las Normas de Protección Radiológica para la importación, transporte, uso y gestión de desechos de los materiales radiactivos, en general y de los equipos generadores de radiación para usos industriales

VIII. 3. "Ley Nuclear"

El principio fundamental de la reglamentación, a nivel nacional, en México lo constituye la Ley Nuclear, cuyo verdadero nombre es "Ley Reglamentaria del Art. 27 Constitucional en Materia Nuclear".

Como todas, dicha Ley es emitida por el Congreso de Unión y promulgada por el Poder Ejecutivo Federal, a través de la entonces Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal; publicada en el Diario Oficial de la Federación del 4 de febrero de 1985 (número CCCXXXVIII.24), para que entre en vigor a partir del día siguiente.

En su Artículo 3o., Fracción VII se define como "Material Radiactivo" a "cualquier material que contiene uno o varios núclidos que emitan espontáneamente partículas o radiación electromagnética, o que se fisionen espontáneamente".

En el mismo Artículo 3o., pero en la Fracción VIII se define como "Fuente de Radiación" a "cualquier dispositivo o substancia que emita radiaciones ionizantes en forma cuantificable".

En relación al personal que trabaja con o cerca de los materiales radiactivos o fuentes de radiación, se hacen explícitas las obligaciones y requisitos que deben cumplirse.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

VIII. 4. Reglamento General de Seguridad Radiológica.

Este Reglamento, publicado en el Diario Oficial de la Federación del 22 de Noviembre de 1988 (número CDXXII 16), es de observancia obligatoria para todos.

En su Artículo 4o. señala la Autoridad de la C N S N S.

En el Título Segundo, Artículo 6o. dá definiciones.

El Artículo 7o., Título 3o. fundamenta el Sistema de Limitación de Dosis.

El Título Decimoprimer, señala las sanciones que la propia C N S N S puede aplicar, dándole funciones Ejecutivas.

VIII. 5. Organización Interna.

Dentro de C F E, y en particular del LAPEM, el principio básico de la Reglamentación Interna lo constituye el "Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica, para Radiografía Industrial (Fuentes Radiactivas para Gammagrafía y Equipos Generadores de Rayos X)". Procedimiento K30460610 del LAPEM.

Con objeto de verificar el fiel cumplimiento del Manual señalado, el LAPEM tiene una Organización de Seguridad Radiológica que parte del Permisionario-Responsable (el propio LAPEM, representado ante la CNSNS por su Gerente), se continúa con el Encargado de Seguridad Radiológica ante la CNSNS y sus Auxiliares (y Oficiales de Seguridad Radiológica), para terminar en los Usuarios de Materiales Radiactivos y Equipos Generadores de Radiación Ionizante; todos los cuales deben estar registrados individualmente (por nombre) ante la CNSNS.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

VIII. 6. Obligaciones del POE.

De acuerdo con lo señalado en el Reglamento General de Seguridad Radiológica, el Personal Ocupacionalmente Expuesto a las Radiaciones Ionizantes, tiene las siguientes obligaciones (en lo relativo a la Seguridad Radiológica):

Conocer y aplicar los principios de la Seguridad Radiológica.

Evitar exposiciones innecesarias.

Conocer el manejo correcto de las fuentes de radiación electromagnética ionizante (fuentes radiactivas de gammagrafía y equipos generadores de Rayos X para usos industriales)

Portar los dosímetros personales reglamentarios.

Enterarse de los equivalentes de dosis recibidas.

Someterse a la toma de muestras biológicas de control.

Informar al Encargado de Seguridad Radiológica, o sus Auxiliares (y Oficiales de Seguridad Radiológica), sobre cualquier incidente o accidente con material radiactivo o fuentes de irradiación.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

IX. SISTEMA DE LIMITACION DE DOSIS.

El Organismo Internacional de Energía Atómica establece, como recomendaciones, las "Normas Básicas Internacionales de Seguridad para la Protección contra la Radiación Ionizante y para la Seguridad de las Fuentes de Radiación en Medicina, Investigación, Industria y Centrales Nucleares (NBS)" a partir de 1995.

IX. 1. Consideraciones Generales.

De acuerdo a los lineamientos del ICRP-26 (Internatinal Committee on Radiological Protection Publicación N° 26. 1976), debe eliminarse el concepto de "Dosis máxima permisible" y en su lugar, establecer un "Sistema de Limitación de Dosis" con los objetivos siguientes:

No se debe introducir práctica alguna que implique exposición a la radiación, a menos que, su aplicación produzca un beneficio neto positivo.

El diseño, planeación, uso, aplicación de fuentes radiactivas abiertas y las prácticas que involucren su manejo, deben realizarse siguiendo el criterio "ALARA".

Las dosis equivalentes a individuos expuestos, no deberán exceder de límites establecidos.

Para la aplicación del SISTEMA DE LIMITACION DE DOSIS, se establecerán valores límites y niveles de referencia, de acuerdo a lo señalado tanto por el ICRP a nivel Internacional; como por la CNSNS, a nivel Nacional.

IX. 2. Valores Límite.

De acuerdo a lo señalado en el Reglamento General de Seguridad Radiológica, un límite es: "El valor de una magnitud que no debe de ser superado".



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Los límites primarios se establecen para el equivalente de dosis; el equivalente de dosis efectivo, el equivalente de dosis comprometido ó el equivalente de dosis efectivo comprometido; según las circunstancias de la exposición. Estos límites se aplican a cada individuo, y en el caso de irradiación al público, al grupo crítico. No se establecen límites secundarios.

Para evitar los efectos no-estocásticos al personal ocupacionalmente expuesto (POE), se establece un límite del equivalente de dosis anual de 200 mSv, a todos los tejidos; excepto al cristalino, para el cual el límite anual es de 70 mSv.

Para reducir al mínimo los efectos estocástico, se establece un límite del equivalente de dosis efectivo anual de 20 mSv, tanto para cuerpo total como la suma ponderada, así:

$$E= \sum HT WT$$

Menor ó igual a 20 mSv, donde WT, es ún factor de peso para cada tejido considerado, de los 12 "Organos críticos" (0.20 para gónodas, 0.12 para la médula ósea roja, colón, pulmones y estómago c/u, 0.05 para la vejiga, mama, hígado, esófago y tiroides c/u, y 0.01 para la piel y superficie ósea c/u, dejando 0.05 para los tejidos restantes).

Para el POE, la dosis efectiva debe limitarse a 0.1 Sv-en un período de 5 años (0.02 Sv anuales en promedio), con un límite de 0.05 Sv en cualquier año; lo que incluye un valor límite de 0.5 Sv para la piel, pies y manos y de 0.15 Sv, para el cristalino.

Debe tenerse presente que desde el punto de vista de efectos estocásticos, puede recibirse una dosis mayor, y nunca debe excederse el límite establecido para los efectos no-estocásticos.

De acuerdo al propio Reglamento General de Seguridad Radiológica :

"Los límites del equivalente de dosis para individuos del público, son la décima parte de los estipulados para el POE, estos límites han de aplicarse al grupo crítico de la población o al individuo mas expuesto". Los límites de 2 mSv/año para todos los tejidos, excepto para el cristalino con 7 mSv/año, ó una suma ponderada de 2 mSv/año. Cuando el público puede estar expuesto, durante períodos prolongados a una dosis equivalente cercana al límite, se deberán tomar medidas efectivas para reducir el equivalente de dosis efectiva para toda la vida, a un valor que corresponda a un promedio anual de 1 mSv.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

IX.3. Niveles de Referencia

El reglamento de Seguridad Radiológica define como niveles de referencia, no al límite sino al valor de una magnitud que sirva para decidir una conducta determinada.

De acuerdo a ello define niveles de registro, de investigación y de intervención.

Se define como nivel de registro, tanto para radiación interna como externa, al equivalente de dosis efectiva por encima del cual la información tiene el valor suficiente, desde el punto de vista de Seguridad Radiológica,

para su registro y conservación. No existe umbral para el nivel de registro, y **TODO (CUALQUIER) EQUIVALENTE DE DOSIS EFECTIVO O COMPROMETIDO TIENE QUE SER REGISTRADO.**

El nivel de investigación, para irradiación interna ó externa, es el equivalente de dosis efectiva que se considera suficientemente importante para justificar una investigación de las causas que lo produjeron, y dictar medidas que lo eviten en lo sucesivo. Se fijará como nivel de investigación a 1/10 del valor límite (2mSv/año para todos los tejidos, ó una suma ponderada de 0.2mSv/año).

Se considera nivel de intervención, al equivalente de dosis efectiva o comprometida, que de superarse requiere medidas correctivas de inmediato. Numéricamente es igual a 1/3 del valor límite (7mSv/año para todos los tejidos, ó una suma ponderada de 0.7mSv/año).

IX. 4. El Sistema de Limitación de Dosis.

De acuerdo a los lineamientos del ICRP-26 (Internatinal Committee on Radiological Protection. Publicación N° 26. 1976), debe eliminarse el concepto de "Dosis máxima permisible" y en su lugar, establecer un "Sistema de Limitación de Dosis", con los objetivos siguientes:

No se debe introducir práctica alguna que implique exposición a la radiación, a menos que, su aplicación produzca un beneficio neto positivo.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

El diseño, planeación, uso, aplicación de Fuentes Radiactivas y Equipos generadores de Radiación ionizante, así como las prácticas que involucren su manejo, deben realizarse siguiendo el criterio "ALARA".

Las dosis equivalentes a individuos expuestos, no deberán exceder los límites establecidos.

Para la aplicación del " SISTEMA DE LIMITACION DE DOSIS", se establecerán valores límites y niveles de referencia, de acuerdo a lo señalado tanto por el ICRP a nivel Internacional; como por la CNSNS, a nivel Nacional (Artículo 7o. del Reglamento General de Seguridad Radiológica).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

CAPITULO X. EFECTOS BIOLÓGICOS DE LA RADIACION.

Desde el punto de vista de la Seguridad Radiológica,, los únicos efectos biológicos de la radiación que nos interesan son aquellos que se relacionan con el humano; independientemente de las condiciones microscópicas (formación de ozono y envenenamiento de las células), el efecto final puede estimarse para cada órgano crítico, o el cuerpo en su totalidad. se llama órgano crítico al mas radiosensible para el tipo y energía de la radiación incidente.

El efecto de la radiación sobre los tejidos y órganos que integran el cuerpo, no es homogéneo; así en general son maás radiosensibles las células de crecimiento y reproducción rápida y en especial es mayor la radiosensibilidad del núcleo celular que la del citoplasma. Son también mas vulnerables los tejidos menos especializados.

En orden decreciente de radiosensibilidad, los tejidos mas sensibles son el linfático, seguido de las células sanguíneas inmaduras (aún en la médula ósea); vienen después el recubrimiento del tracto gastrointestinal y las gónadas (siendo mas sensibles los testículos que los ovarios); en seguida la piel, células endoteliales (vasos sanguíneos y peritoneo), el hígado, glándulas suprarrenales, huesos, músculos y nervios, en ese orden. Debe enfatizarse que los tejidos jóvenes, en formación o desarrollo, son más sensibles que los adultos bien formados.

X.1 Efectos Biológicos a Nivel Celular.

Los efectos de la radiación ionizante en las células comienzan con la ionización que sufren los átomos y moléculas que componen a dichas células. Cuanmdo una célula se expone a la radiación, existen cuatro posibilidades:

1. que la célula no sufra daño aparente.
2. que la célula, experimentando algun daño, pueda autorepararse y volver a operar normalmente.
3. que la célula experimente algun daño, no pueda auto-repararse y sin embargo siga viviendo, con sus facultades alteradas.
4. que la célula muera.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

X.2 Funciones específicas de las partes de la célula.

Citoplasma.

El citoplasma contiene en su interior un gran número de "organoides", cuya principal función es la de sintetizar los nutrientes.

Membrana Celular.

La función de la membrana celular es la de contener al citoplasma y al núcleo; así como permitir el intercambio de sustancias con el exterior de la célula. Si la membrana se rompiera, a consecuencia de la radiación, dejará de proteger a la célula del exterior y podrá ocasionar la muerte celular, a menos que se auto-repare.

El Núcleo Celular.

La radiación también puede incidir en el núcleo de la célula, en el cual se encuentra contenida información vital, como los cromosomas. Los cromosomas determinan, entre otras cosas la función de la célula. Cuando los cromosomas se duplican a sí mismos para transferir la información a nuevas células, si son alterados por la radiación, dicha información se pierde o es tergiversada. Al igual que en otros casos, el daño a nivel cromosómico puede ser auto-reparado, pero con mayor dificultad; de hecho en condiciones normales, cada persona debe reparar un promedio de unos 100,000 rompimientos cromosómicos por día.

X.3 Factores que Influyen en los Efectos Biológicos.

Existen diversas causas por las que puede presentarse un efecto mas o menos severo. Para su estudio, estos factores se clasifican en tres grupos: Físicos, Fisiológicos y Ambientales.

Factores Físicos.

Los factores físicos que afectan la intensidad del efecto debido a la exposición a la radiación ionizante son: la dosis efectiva total, la "tasa" de dosis (índice o rapidez de la misma), el tipo y energía de la radiación ionizante y el tamaño del área expuesta.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

La dosis efectiva depende de la energía y tipo de la radiación y del tipo de interacción de la radiación incidente. Es evidente que al incrementarse la dosis, también aumentará el efecto biológico.

La "tasa" de dosis se refiere a la rapidez de exposición del "campo de irradiación" al que se encuentre sujeto el individuo. No se tiene el mismo efecto biológico si se recibió una dosis de 250 mSv en una sola ocasión, que si ésta misma dosis se recibió a lo largo de un año con exposición mas o menos uniforme. El efecto biológico será mayor si la dosis se administra en un tiempo menor, debido a que los mecanismos de recuperación celular necesitan un tiempo suficiente para llevarse a cabo.

Quizá el factor físico más importante a considerar, al evaluar la severidad del efecto biológico, es el tipo y energía de la emisión radiactiva al que se estuvo expuesto, ya sean partículas alfa, beta o neutrones o radiación electromagnética gamma o X.

Puede apreciarse fácilmente que la misma dosis absorbida, proveniente de la radiación alfa no causa el mismo efecto biológico que la producida por la radiación gamma o de neutrones. De ahí la necesidad de emplear el concepto de Dosis Equivalente ("H"), que relaciona la dosis absorbida con los efectos biológicos producidos en el hombre por determinado tipo y energía de la radiación ionizante.

Factores Fisiológicos.

El factor fisiológico mas importante, y del cual se derivan todos los demás es la "radiosensibilidad"

Algunas células (o tejidos) son mas sensibles a los agentes nocivos (teratogénicos), liberados por la interacción de la radiación con "su" materia; otros agentes teratogénicos pueden ser: los virus, toxinas, etc.

Factores Ambientales.

Los factores ambientales solo se han estudiado "in vitro", pudiendo mencionar al oxígeno (fundamentalmente al ozono), como un factor ambiental muy importante.

El oxígeno actua, en conjunto con la radiación ionizante, como un factor "sensibilizador"; esto es, al aumentar el oxígeno ambiental, se incrementa el número de células afectadas (muertas).



X.4 Clasificación de los Efectos Biológicos.

La energía depositada en las moléculas, puede provocar la muerte celular. Si éste fenómeno ocurre en unas cuantas células, las consecuencias no son significativas; pero si la cantidad de células afectadas es grande, el tejido u órgano al cual pertenecen puede verse seriamente dañado, éste tipo de efecto se llama "Determinístico" o "No-Estocásticos".

Puede ocurrir también que la energía depositada en la célula provoque modificaciones que se transmitan a las sucesivas generaciones de células (via la reproducción celular), dando como resultado colonias de células modificadas (mutaciones); un proceso de éste tipo puede dar como resultado fenómenos neoplásicos, que se manifiestan como efectos cancerígenos tras un periodo de latencia (que va de meses a años); o peor aún, si el daño se produce en células germinales, el daño puede transmitirse a la descendencia, dando lugar a defectos hereditarios; éstos efectos se llaman "Estocásticos" o "Probabilísticos".

X.5 Efectos Determinísticos. (No-Estocásticos).

Los efectos determinísticos tienen tres características fundamentales:

Comienzan a manifestarse, sólo por arriba de cierta dosis de Umbral".

Existe una correlación significativa entre la dosis recibida y el efecto que se presentará.

Al aumentar la dosis se incrementa la severidad del daño observado.

El valor de la dosis umbral depende del tejido que se considere, puesto que cada tejido tiene una radiosensibilidad característica.

El daño celular ocasionado por una dosis grande de radiación recibida en un corto periodo de tiempo, recibe el nombre de Dosis Aguda. La irradiación a dosis aguda provocará daños en los tejidos y órganos que, según sea su gravedad puede ocasionar hasta la muerte del individuo irradiado. La causa determinante de la muerte varía con la magnitud de la dosis recibida. La tabla que aparece en seguida muestra los efectos percibidos en casos de irradiación aguda a cuerpo total; esto es, cuando se irradia al individuo en su totalidad.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

EFFECTOS DE LA EXPOSICION AGUDA A CUERPO TOTAL

DOSIS (Sv)	EFFECTO
0,10 a 0,25	Ruptura cromosómica (difícil de detectar) en células sanguíneas. Interferencia con la organogénesis en embriones.
0,25 a 0,50	Cambios sanguíneos
0,50 a 1,00	Probable retención momentánea de la espermatogénesis.
1,00 a 2,00	La mitad de la población irradiada experimentará náusea (debido a daño en la membrana intestinal) Síndrome de Radiación ¹
2,00 a 4,00	Síndrome grave de muerte. Síndrome hematopoyético.
4,00 a 6,00	50 % de probabilidad de muerte.
> de 6,00	100 % de probabilidad de muerte.
> de 10,00	A los efectos anteriores, se agrega la posibilidad de inflamación aguda de pulmón.
> de 15,00	La muerte es producida por daños al sistema nervioso y ocurre entre 1 y 5 días, después de la irradiación. síndrome del Sistema Nervioso Central.

Es posible que la irradiación no abarque la totalidad del cuerpo, sino que se limite a una porción del mismo; entonces el daño dependerá de la magnitud del área irradiada y de su radiosensibilidad. La literatura especializada reporta casos de irradiación a dosis de miles de Sieverts en los dedos, al exponer fuentes de gammagrafía o equipos de rayos X; en esos casos se perdieron los dedos, debido a la aparición de gangrena, por falta de circulación debida a daños en los vasos sanguíneos; pero no hubo fallecimiento alguno.

¹ Síndrome de Radiación: Náusea, vómito, agotamiento, disminución de glóbulos blancos, periodo de recuperación aparente; vómito y diarrea con sangre, disminución de glóbulos blancos y plaquetas, anemia y, finalmente, intoxicación cerebral.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

EXPOSICION AGUDA, LOCALIZADA A UNA PARTE DEL CUERPO

Parte del Cuerpo	Dosis (Sv)	Efecto
Gónadas (Testículos)	0,15	Esterilidad Temporal
Gónadas (Testículos)	3,50	Esterilidad Permanente
Cuero Cabelludo	5,00	Caída (temporal) del cabello
Cuero Cabelludo	25,00	Caída (permanente) del cabello
Ojos	0,50	Opacidad del cristalino
Ojos	5,00	Cataratas

En el caso del trabajo cotidiano en áreas de exposición, frecuentemente se dan las "exposiciones crónicas", es decir exposiciones pequeñas, recibidas en un gran periodo de tiempo.

El cuerpo está mejor equipado para tolerar las dosis crónicas que las agudas, debido a que tiene tiempo suficiente para reparar el daño ocasionado en un pequeño porcentaje de las células que así lo requieren. De la misma manera, el cuerpo también tiene tiempo para reemplazar las células muertas o no-funcionales, por células nuevas y saludables. Sólo cuando la dosis de radiación es alta, o recibida muy rápidamente, el mecanismo de reparación celular es sobrepasado y las células mueren, antes de que pueda ocurrir la reparación del daño.

X.6 Efectos estocásticos.

Estos efectos aleatorios, tienen tres características:

A cada efecto se le asocia una probabilidad.

Carecen de umbral de dosis. Esto es, no hay dosis segura.

La probabilidad de que ocurra el efecto (independientemente de su severidad), es función de la dosis recibida.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

A los efectos estocásticos se les asigna una "Probabilidad de Riesgo". Por ejemplo, la capacidad de recuperación del organismo humano permite que, a una dosis de 30 mSv se tenga una sobrevivencia celular mayor del 90 %; es decir, una célula de cada diez morirá a esa dosis.

Ejemplos de los efectos estocásticos son los efectos hereditarios, la inducción de leucemias o cualquier tipo de cáncer y el acortamiento de la vida.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

CAPITULO XI. PRINCIPIOS BASICOS DE LA PROTECCION.

El riesgo de la radiación externa, proveniente de fuentes fuera de cuerpo, se debe a radiaciones gamma, X ó beta, ya que la radiación alfa no penetra sino la capa superficial de la piel y los neutrones no se consideran para efectos en este Manual. Este riesgo externo se controla aplicando tres principios: tiempo, distancia y blindaje.

XI.1 Tiempo.

La dosis acumulada por una persona que permanece en un área, donde existe un índice de radiación determinada, es directamente proporcional al tiempo de permanencia en ese lugar. Por lo tanto, la dosis puede controlarse, limitando el tiempo de permanencia.

$$\text{Dosis} = \text{Índice de Dosis} \times \text{Tiempo}$$

XI. 2 Distancia.

Dado que los materiales radiactivos emiten radiación de manera isotrópica, el índice de dosis es función inversa del cuadrado de la distancia, "Ley del Cuadrado Inverso"; lo anterior únicamente es cierto para una fuente puntual y un haz no colimado.

$$\text{Dosis} \times \text{radio al cuadrado} = \text{constante}$$

XI. 3 Blindaje.

El tercer método para controlar el riesgo por exposición a la radiación externa es el uso de blindaje.

La radiación alfa puede atenuarse completamente con una hoja de papel, ropa, guantes etc.

La radiación beta de 1 a 10 MeV., puede blindarse con 10mm. de acrílico, aluminio, madera, etc. .



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

La radiación electromagnética (rayos X ó gamma), sufre una atenuación exponencial al atravesar un blindaje de espesor "X" y coeficiente de atenuación lineal " μ " según la expresión:

$$Y = I_0 e^{(-\mu x)}$$

A partir de la expresión básica puede definirse una "capa hemirreductora" como:

$$X_{1/2} = (\ln 2 / \mu)$$

Que es el espesor del blindaje necesario para reducir a la mitad el índice de exposición. En forma análoga se define una capa decirreductora $X_{1/10}$.

Como ejemplo: para el plomo, con energía de la radiación gamma de 0.5 MeV:

$$X_{1/2} = 4 \text{ mm}$$

Si se trata de radiación electromagnética con energía de 1 MeV es de 11 mm; de 1.5 MeV será 15mm y para 2 MeV es de 19 mm.

En tanto que para el agua son 150 mm, 190 mm, 200 mm y 225 mm respectivamente.

Una expresión que engloba todos los factores de limitación de dosis, es:

$$\text{Dosis} = (MEt / 6r^2) e^{(-\mu x)}$$

Donde M es la actividad de una fuente radiactiva (en MBq), E la energía por desintegración (en MeV), T el tiempo de exposición (en horas), r la distancia a la fuente (en metros), μ el coeficiente de atenuación másico (en centímetros⁻¹) y x el espesor del blindaje (en cm). La dosis resultante está expresada en mSv.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

CAPITULO XII. Principios Básicos de la Radiografía Industrial.

XII.1 Exposición.

XII.1.1 Radiación electromagnética

Consiste de paquetes o cuantos que contienen y transportan una cantidad discreta de energía. Estos "paquetes" de energía o fotones. No poseen masa en reposo ni carga e independientemente de su energía, se mueven en el vacío con la velocidad de la luz. Esto es lo que hemos llamado Rayos-X, y Rayos Gamma, que tiene su origen en transiciones nucleares o atómicas.

Estas ondas electromagnéticas se distinguen entre sí por su número (frecuencia) y por su longitud de onda (energía). Dando lugar al espectro electromagnético de las radiaciones electromagnéticas las cuales van desde el sonido (cientos de miles de herzt), hasta las radiaciones cósmicas (miles de millones de herzt).

XII.1.2 Interacción de la radiación con la materia.

Al iniciar cualquier tipo de radiación electromagnética con la materia, cede parte o toda de su energía dependiendo de los parámetros establecidos. Así para cada longitud de ondas (frecuencia o energía) la materia será :

- 1.- Transparente (deja pasar la radiación sin atenuación).
- 2.- Translúcidos (detiene un poco la radiación).
- 3.- Opaco (atenua la radiación).

Sin embargo lo que ocurre es que al interaccionar la radiación con la materia, se deducen tres efectos que dependen del rango de energías.

- 1.- Efecto Fotoeléctrico.
- 2.- Efecto Compton.
- 3.- Efecto formación de pares.



XII.2 Revelado.

XII.2.1 Película radiográfica.

Una vez que la radiación a atravesado la materia y si deseamos tener un imagen de ese objeto basta disponer de un material sensible llamada película radiográfica; consiste en una suspensión de halogenuros de plata en una gelatina, extendida en capas finas por ambos lados del soporte transparente de acetato de celulosa o poliéster, esta película al exponerse a la radiación modifica su estructura física.

XII:2.2 Imagen latente.

La imagen proyectada por un objeto sobre la película radiográfica se llama imagen latente, la cual puede ser transformada por un proceso químico adecuado en imagen real.

XII.2.3 Revelado.

Es el tratamiento por el cual se transforma la imagen latente en imagen visible o real, que sea examinable y duradera, esto se consigue mediante un proceso químico que tiene lugar en las etapas siguientes :

- 1.- Revelado.- Convierte los granos de halogenuros de plata afectados por las exposición en una plata metálica negra.
- 2.- Baño de parada.- Una vez sacada del revelado las películas radiográficas, se sumergen a un baño de parada que detiene la acción química del revelado residual y evita la contaminación del siguiente proceso o fijado.
- 3.- Fijado.- Tiene por objeto detener el proceso del revelado, elimina las sales de plata no reveladas y endurece la gelatina de la emulsión.
- 4.- Lavado final.- Su finalidad es eliminar los productos químicos los cuales provocarían decoloración de la película radiográfica (oxidación).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

5.- Baño humectante.- Solución detergente que contiene alcohol o un detergente suave, que activa la evaporación del agua y distribuye la humedad uniformemente sobre la película radiográfica.

XII.3 Interpretación .

Con objeto de evaluar la calidad radiográfica, se utilizarán negatoscopios para visualizar e interpretar las películas radiográficas. las condiciones de intensidad de la luz transmitida por la película valorizarán la densidad de las areas de interes.

Las películas radiográficas deben estar libres de daños químicos o mecánicos que puedan enmascarar en la imagen visible cualquier discontinuidad.

La interpretación debera efectuarse en base a documentos establecidos a afectos de evaluar su aceptación-rechazo.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÍVEZ

XIII.- Equipos para radiografía industrial.

XIII.1 Antecedentes .

La radiografía industrial, cuyas múltiples aplicaciones constituyen un conjunto bien definido de técnicas radiológicas, que se emplean para resolver los más diversos problemas de la industria en el control de calidad de los materiales, soldaduras y humanos, tiene un decisivo desarrollo utilizando fuentes radiactivas y equipos de rayos x, que constituyen en el país los demás amplia aplicación.

El descubrimiento de los rayos fue debido a un afortunado azar protagonizado por wilhem conrad röntgen quien, trabajando sobre la extensión del espectro radiante emitido por un tubo de rayos catódicos. observo cierto día (el 8 de noviembre de 1895) la fluorescencia inducida, durante el experimento, en una pantalla de platinocianuro de bario, a pesar de estar el tubo de rayos catódicos recubierto por papel negro.

También se ha dicho que el descubrimiento de la radiactividad fue consecuencia de otra casualidad cuyo beneficiario, en esta ocasión, fue j. Henry becquerel; aunque becquerel si andaba más orientado, ya que investigaba, la posible relación existente entre los fenómenos de la fosforescencia y, precisamente, los rayos x recién descubiertos.

Lo cierto es que la primera radiografía de la historia la realizó röntgen doce días después de su hallazgo. Se trataba de la imagen de un mano de su esposa, berta ludwig. Las primeras radiografías de carácter industrial las hizo el propio röntgen (recordemos la celebre imagen de los cañones de una escopeta de caza), aunque su fin era demostrativo.

El empleo de fuentes de radio, con fines industriales, se inicia en los estados unidos hacia la década de los años veinte en los arsenales de la marina, aunque hay que admitir que solo cuando el desarrollo de la tecnología nuclear, consiguiente al de las armas atómicas, permitió la fabricación fácil y barata de radiosotopos, pudo la radiografía, mediante fuentes isotópicas o gammagrafía ser rival de la radiografía con rayos x.

En la actualidad, se ensayan nuevas técnicas radiológicas empleando partículas de elevado poder de penetración, tales como los neutrones y aun los protones de alta energía, cuya aplicación para determinados problemas esta resultando decisiva.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Este capítulo tiene, precisamente, como objeto mostrar, en una panorámica forzosamente breve, las distintas técnicas radiológicas que hoy se emplean para resolver los más diversos problemas industriales relativos al control de la calidad de los materiales. Será pues, la radiografía convencional, en su doble vertiente x y gamma, a la que dedicaremos una atención especial, de mayor interés.

XIII.2 Fuentes: Generación de los rayos X y gamma

Las fuentes de radiación electromagnéticas utilizadas en la radiografía convencional responden a principios físicos completamente distintos. En el caso de los rayos x, las fuentes son tubos electrónicos más o menos complejos, cuyo funcionamiento exige un cierto consumo de energía eléctrica. Por el contrario, las fuentes emisoras de radiación gamma la generan por un proceso espontáneo e irreversible implicado en determinadas reacciones nucleares. Estas fuentes, que llamaremos isotópicas, radian constantemente sin consumo de energía y únicamente van perdiendo actividad con el tiempo (fig. 1)

XIII.2.1 Fuentes Radiactivas

Radioactividad.- Se denomina radioactividad a la propiedad que tiene ciertos cuerpos de emitir espontáneamente rayos α , β y γ .

Los rayos α y β consisten en un flujo de partículas que poseen una carga eléctrica mientras que los rayos γ son de naturaleza electromagnética.

los cuales en la actualidad se clasifican en :

a).- Fuentes radiactivas naturales

b).- Fuentes radiactivas artificiales

Fuentes radiactivas naturales; los elementos de este grupo utilizables para la radiografía industrial son el radio y el uranio emiten una radiación muy dura que les hace particularmente aptos para el examen de objetos muy gruesos. Un inconveniente de estas fuentes es la imposibilidad de obtenerlas en dimensiones suficientemente pequeñas para intensidades suficientes. Señalemos además el peligro de los gases radiactivos que se desprenden de las capsulas que contienen radio.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Fuentes radiactivas artificiales; el proceso de crear artificialmente radioisotopos se llama activacion, cuando un isotopo estable es activado en un reactor nuclear los neutrones libres penetran en el nucleo y aumenta el numero atomico (z). El nuevo isotopo resultante es inestable o radiactivo. Algunos de estos nuevos radioisotopos artificiales, se desintegran tan rapidamente que son dificiles de detectar otros tienen vidas mas largas, dependiendo de sus características. Son utiles en muchas aplicaciones industriales, medicas y cientificas. Tal es el caso de la radiografia industrial donde comunmente se usan cierto numero de radioisotopos.

Caracteristicas de las fuentes radiactivas

Actividad.- La actividad representa la velocidad de desintegracion de la fuente por unidad de tiempo.

Vida media .- El tiempo que debe transcurrir para que su actividad o el numero de nucleos radioactivos disminuya al 50 % de su valor inicial o se desintegren.

Calidad.- Se llama calidad de una radiacion a la energia de sus fotones o fundamentalmente a su poder de penetracion en la materia.

Ventajas de fuentes radiactivas (radioisotopos)

1.- No requiere ninguna corriente electrica, ni sistema de refrigeracion, lo cual facilita enormemente su empleo en los montajes.

2.- Su foco de emision, generalmente de pequeñas dimensiones, hace que su empleo sea el indicado cuando es necesaria a una corta distancia foco-peliculas. Este es el caso para el examen de soldadura de tubos de diametro pequeño.

3.- En algunos radioisotopos, el poder de penetracion de la radiacion es grande, donde la posibilidad de reducir el tiempo de exposicion y obtener peliculas de suficiente sensibilidad con piezas metalicas muy gruesas.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHAVEZ

Desventajas de los radioisotopos

- 1.- Debido a su radiación en general mas dura que la de los equipos de rayos x, los radioisotopos proporcionan imágenes menos contrastadas.
- 2.- La actividad de las fuentes radiactivas de periodo corto disminuyen sensiblemente dentro de un corto plazo de tiempo. Por lo tanto es necesario establecer una curva que indique la variación de la actividad en función del tiempo.
- 3.- Debido a que la radiación de las fuentes radiactivas no puede ser interrumpidas la seguridad radiológica exige una protección eficaz. Cuya radiación es muy penetrante, muy intensa se requiere mayor blindajes.
- 4.- La radiación de las fuentes radiactivas no es regulable .

Descripción de equipos para gammagrafía

Contenedores.- Las fuentes radioactivas no necesitan de ningún equipo auxiliar para la producción de radiación. Sin embargo la emisión radioactiva es una propiedad de la fuente, y por consiguiente es imprescindible encerrarla en un contenedor adecuado que impida la exposición accidental a la radiación ionizante cuando no se utiliza. Para satisfacer este requerimiento se diseña un contenedor de plomo o mejor aun de uranio aplicando la ecuación de atenuación de la radiación y considerando los valores recomendados de intensidad de radiación a contacto con la superficie exterior del contenedor; el resultado será un contenedor sumamente pesado en relación con el tamaño o peso de la fuente que guarda. El contenedor se construye con sumo cuidado para evitar fugas.

Los contenedores de material radiactivo se clasifican en :

- a).- Contenedores de transporte o de tránsito.
- b).- Contenedores de trabajo o campo.

Las diferencias de diseño para los contenedores de tránsito y para los contenedores de campo, es respecto a su capacidad de alojar fuentes, mientras los contenedores de tránsito es para dos fuentes de 100 Ci. De Iridio-192; los contenedores de campo se diseñan para una fuente 100 Ci. El peso de los contenedores oscila entre 20 y 30 kg.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Cuando las fuentes Ir-192 llegan a su destinatario o usuario, este efectúa el transvase de Ir-192 a los contenedores de trabajo. Algunas veces se usan los contenedores de tránsito como almacenamiento provisional de fuentes de caídas que finalmente serán enviadas al cementerio de material radioactivo para su disposición final.

Actualmente se construyen contenedores portátiles cuyo diseño y manufactura cumplen con las regulaciones internacionales.

Los contenedores denominados de "laberinto" consisten en una masa de uranio empobrecido como material de blindaje por su densidad alta, esta masa está dotada de un conducto sinuoso cuya geometría impide la de la radiación directa ya que la radiación se propaga en línea recta. La masa de uranio está contenida en el poliuretano que actúa como amortiguador al impacto por golpes y también como barrera de la oxidación en ambientes húmedos. El conjunto va dentro de un cofre metálico o carcasa y a su vez se le da forma al contenedor de tal manera que sea manejable.

Para todos los contenedores, las recomendaciones internacionales establecen las condiciones de diseño que deben cumplir estos equipos en cuanto a su capacidad para soportar el fuego, resistir fuertes golpes o inmersiones prolongadas en agua, sin que la radiación que se transmite a través de sus paredes, se incremente en más de un 10 % respecto a la que se filtra por el blindaje de un contenedor en óptimas condiciones físicas y operacionales.

Por otra parte, para mantener la fuente en el interior del contenedor, la propia cerradura de este previene que se reduzca la probabilidad de que deliberada o inadvertidamente se saque la fuente del contenedor por personal no autorizado.

Manipulación remota del equipo.- Con la finalidad de aplicar el criterio Alara, se dispone un sistema que permite la manipulación remota de la fuente radiactiva a una distancia considerable entre el operador y el contenedor y además permite el uso de blindaje disponible en el sitio.

Cada unidad de manipulación remota (telemando) está constituida de los componentes siguientes :

- a).- Un manipulador manual tipo pistola u ovoide.
- b).- Manguera guía y tope.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

c).- Rial o cable impulsor (chicote)

d).- Adaptador libre.

Para sacar la fuente del contenedor, es empujada por un cable (chicote impulsor) que se desliza por el interior de una manguera (guía) flexible hasta un capuchón de aluminio o de acero situado en el extremo de la manguera donde se detiene, iniciándose entonces la radiografía del objeto a inspección; al término de la exposición de las placas, la fuente radiactiva es retraída a su posición de contención.

La fuente radiactiva .- El Ir-192 está contenido en un encapsulado doble de acero inoxidable. Al término de su fabricación se somete a una serie de rigurosas pruebas de impacto, percusión, calor, choque térmico, presión y resistencia a la penetración; este conjunto de pruebas obedece a las recomendaciones de la normativa internacional aplicable y para satisfacer los requerimientos de control de calidad del propio fabricante para garantizar la integridad de la fuente durante su uso.

La fuente radiactiva va soldada a un cable de longitud corta de alta resiliencia para facilitar su deformación temporal; en el extremo opuesto del cable va el conector (de bayoneta o de resorte y bola) de enganche al cable impulsor (chicote de arrastre). La longitud corta de dicho cable es tal que, cuando la fuente se encuentra en el centro del contenedor, el conector se asoma por la parte posterior del contenedor.

Colimadores.- Con la finalidad de controlar el campo radiactivo del Ir-192 durante la exposición, se dispone de una variedad de colimadores que por la alta densidad del material de fabricación (tungsteno o wolframio) permiten cambiar la geometría radial del campo radiactivo y restringirlo hacia la dirección, espacio o volumen sujeto a la inspección no destructiva.

Esta restricción del campo radiactivo obedece básicamente a la aplicación del criterio alara al aplicar un blindaje como medio de protección contra la radiación ionizante y reducir significativamente al dosis operacional al personal ocupacionalmente expuesto (POE).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XIII.2.2 Equipos para la generación de Rayos-X

El tubo de rayos-x.- El tubo de rayos-x se compone de una ampolla de vidrio sometida al vacío en la cual se hallan un electrodo positivo "anodo" y un electrodo negativo "catodo". El catodo consiste en un filamento que, al ser llevado hasta incandescencia, por medio de una corriente de algunos amperios, emite electrones. Por efecto de la tensión eléctrica establecida entre el anodo y el catodo (tensión al tubo) los electrones catódicos son atraídos por el anodo. Esta corriente de electrones se concentra en un haz por medio de un cilindro o una cúpula de concentración.

El catodo.- Consiste en un electrodo cóncavo conocido como copa focalizadora en el que se encuentra alojado un filamento espiral de wolframio. Este filamento es el verdadero manantial electrónico. En efecto, cuando se calienta mediante una corriente eléctrica auxiliar, el metal de que está hecho evapora parte de sus electrones libres que quedan formando una carga espacial a su alrededor.

El anodo.- El anodo de un tubo del tipo de foco lineal consiste por lo general en una barra sólida de cobre, cuyo extremo está cortado a un ángulo de aproximadamente 20°. El ángulo de la cara del anodo afecta el tamaño del punto focal.

El anticatodo.- El lugar donde el haz de electrones da contra el anodo, se encuentra el anticatodo, constituido por una pastilla de un metal de elevado punto de fusión insertada en el anodo. Al golpear contra el anticatodo, los electrones animados de rápido movimiento engendran rayos-x.

La energía y el poder de penetración de los rayos-x son tanto mayores cuanto más elevados son el número atómico del elemento golpeado por los electrones y la velocidad de estos últimos. El anticatodo es generalmente de tungsteno, por una parte en razón del elevado número atómico de este elemento y por otra parte por su elevado punto de fusión (aprox. 3400°C).

El foco térmico.- La superficie del anticatodo alcanzada por el flujo electrónico se denomina "foco térmico". Es importante que esta superficie sea suficientemente grande para evitar un sobrecalentamiento local que podría deteriorar el anticatodo, y para permitir una rápida evacuación del calor.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

El foco.- La proyección del foco térmico sobre un plano perpendicular al eje del haz de rayos-x se denomina "foco óptico" o "foco". Para obtener imágenes radiográficas de una nitidez máxima, las dimensiones de este foco deben ser lo más pequeñas posibles. Las dimensiones del foco vienen determinadas por :

- 1.- Tamaño del foco térmico.
- 2.- El valor del ángulo α .

La refrigeración del ánodo.- El calor que acompaña la formación de radiación-x es considerable por lo cual es necesario refrigerar el ánodo. Esta refrigeración puede realizarse de diversas maneras :

- 1.- Refrigeración por irradiación.
- 2.- Refrigeración por convección.
- 3.- Refrigeración por circulación forzada de líquidos.

Tipos de tubos de rayos-x .- Los tubos de rayos-x empleados en radiografía industrial son de dos tipos :

- 1.- Tubos de ánodo largo.
- 2.- Tubos panorámicos.
- 3.- Tubos de ánodo giratorio.
- 4.- Tubos con ventana de berilio.

Tipos de circuitos de instalaciones radiográficas.-

- 1.- Rectificado simple.
- 2.- Villard.
- 3.- Villard doble
- 4.- Grainnacher.
- 5.- Con rectificación en primaria



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XIII.3 Propiedades basicas de los rayos-x y de los rayos gamma

- 1.- Los rayos-x y los rayos gamma, son exactamente la misma clase de radiacion electromagnetica, excepto por sus fuentes generadoras.
- 2.- Los rayos-x y rayos gamma son ondas de energia pura. Estas no tienen masa ni peso y viajan a la velocidad de la luz.
- 3.- Los los rayos-x y rayos gamma, no pueden ser detectados por nuestros sentidos normales.
- 4.- Los rayos-x y rayos gamma, tienen longitudes de onda muy cortas y frecuencias muy altas en comparacion a otros miembros del espectro electromagnetico.
- 5.- Los rayos-x y rayos gamma, con longitudes de ondas cortas y frecuencias altas, tienen mas energias que los rayos con longitudes de ondas largas y frecuencia bajas.
- 6.- La energia de un rayo-x o un rayo gamma determina su capacidad de penetracion.
- 7.- Las energias de los rayos gamma, estan determinadas por el tipo de isotopo. La intensidad de los rayos gamma o numeros de rayos esta determinanda por la actividad o fuerza en curies del isotopo.
- 8.- Las energias de los rayos-x, estan determinadas por el voltaje aplicado al tubo de rayos-x. La intensidad de los rayos-x esta determinada por la corriente o miliamperaje aplicado al tubo.
- 9.- Los rayos-x y rayos gamma, se desplazan en lineas rectas, afectan a las emulsiones fotograficas, dañan el tejido viviente, ionizan los gases, pueden reflejarse refractarse y difractarse.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁEZ

CAPÍTULO XIV. TRANSPORTE DE MATERIAL RADIATIVO.

XIV. 1. Introducción.

El Reglamento establecido a nivel internacional sobre transporte Seguro de Material Radiactivo, lo emite el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).

En nuestro país la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS) es el organismo encargado de otorgar las licencias para el transporte de material radiactivo, utilizando los lineamientos del Reglamento de la Colección Seguridad (No. 6) del OIEA.

El Reglamento se basa en la filosofía de que durante el transporte, el material radiactivo debe ser adecuadamente embalado para proveer protección contra los riesgos intrínsecos del material, en cualquier condición de transporte. Siendo responsabilidad del remitente la seguridad del material radiactivo durante el transporte.

El objetivo principal del Reglamento es el proteger al público, trabajadores del transporte, propiedades y medio ambiente, de los efectos directos e indirectos de la radiación durante el transporte del material. La protección se adquiere cuando: las regulaciones son aplicadas correctamente, se limita la naturaleza y actividad del material radiactivo que se transporta bajo un determinado diseño de embalaje, se especifican los criterios de diseño para el embalaje y se aplican las reglas convenientes para el manejo y almacenamiento en tránsito de bultos durante el transporte.

XIV. 2. Tipos de Material Radiactivo en Transporte.

El material radiactivo que comúnmente se transporta, se ha agrupado por parte de los expertos en transporte de material radiactivo en seis categorías. Para el diseño de embalajes de un tipo de material, es necesario tomar en cuenta el riesgo potencial que representa el manejo del mismo. La clasificación que se presenta a continuación, está escrita en orden creciente del riesgo que representa:

Material exceptuado.

Uranio mineral y concentrado, combustible nuclear nuevo y hexafluoruro de uranio.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Desechos radiactivos de bajo nivel.

Radioisótopos, incluyendo generadores de Tecnecio.

Fuentes industriales.

Combustible Nuclear quemado.

Para nuestros fines, solo interesa un tipo.

XIV. 2. 1. Fuentes industriales.

La industria utiliza las fuentes de radiación en diferentes formas, por tanto es necesario considerar el transporte de fuentes industriales, incluyendo las fuentes utilizadas para pruebas no-destructivas.

Las fuentes de radiación son empleadas principalmente en medidores industriales, en la industria del petróleo y en radiografía industrial.

XIV. 3. Tipos de bultos para el Transporte de Material Radiactivo.

Para el transporte de material radiactivo se utiliza el embalaje que es el conjunto de componentes necesarios para alojar completamente el contenido radiactivo. En particular, puede consistir en uno o varios recipientes, materiales absorbentes, estructuras de separación, material de blindaje contra las radiaciones, dispositivos de refrigeración, de amortiguamiento mecánico de golpes y de aislamiento térmico, así como dispositivos inherentes al bulto. El embalaje puede consistir en una caja, bidón ó recipiente similar, puede ser también un contenedor o cisterna. El embalaje con el contenido radiactivo constituye el bulto y su clasificación es:

-Bulto tipo A.

-Bulto tipo B.

-Bulto exceptuado.

-Bulto industrial.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XIV. 3. 1. Bulto tipo A.

El bulto tipo A es de diseñado para proveer de un medio económico y seguro para el transporte de material radiactivo. Existen ciertos límites para que un bulto con material radiactivo sea considerado tipo A, (en la tabla 1 se ha extractado algunos valores del cuadro I de la Colección N°.6). Dichos límites se dan para cuando el material es de forma especial (hasta A_1) o cuando es fuente abierta (hasta A_2). El bulto de este tipo es capaz de soportar condiciones normales durante el transporte, por ejemplo caída de vehículos, falta de precaución durante el manejo, exposición al clima, compresión y posibilidad de ser apilado con otros bultos.

A_1 = Forma especial.

A_2 = Fuente abierta.

Tabla 1. Valores de A_1 y A_2 de algunos Radionuclidos.

Símbolo de radionúclido	A_1 (TBq)	A_1 (Ci)	A_2 (TBq)	A_2 (Ci)
Am-241	2	50	2×10^{-4}	5×10^{-3}
Au-198	3	80	0,5	10
C-14	40	1 000	2	50
Cd-109	40	1 000	1	20
Co-60	0,4	10	0,4	10
Cs-137	2	50	0,5	10
I-131	3	80	0,5	10
In-113m	4	100	4	100
Ir-192	1	20	0,5	10
Mo-99	0,6	10	0,5	10
Sr-90	0,2	5	0,1	2
U-235	sin	límite	sin	límite
U-238	sin	límite	sin	límite



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XIV. 3.2. Bulto tipo B.

El bulto tipo B, es aquel que es capaz de soportar la mayoría de los accidentes durante el transporte, sin que su contenido ocasione contaminación o irradiación al personal involucrado en el transporte u operaciones de emergencia o al público en general. Podría decirse que la recuperación del bulto en caso de accidente es segura, pero esto no implica que dicho bulto pueda volver a utilizarse. Los criterios de diseño para el embalaje tipo B son más estrictos que los que se tiene para tipo A.

Los bultos tipo B, pueden ser aprobados unilateralmente (bulto tipo B(U)) o multilateralmente (bulto tipo B(M)). El primero significa que la aprobación es por parte de la autoridad competente del país donde se diseñó el embalaje y el segundo es además aprobado por la autoridad competente del o los países por donde se transporte el bulto.

XIV. 3.3. Bulto exceptuado.

Estos bultos contienen pequeñas cantidades de material radiactivo, y debido a esto el riesgo radiológico durante el transporte es insignificante. No se requiere de pruebas especiales para estos bultos y se asume que durante el transporte el embalaje puede sufrir desperfectos y el contenido se disperse. El nivel de radiación en cualquier punto de la superficie del bulto no excederá de $5 \mu\text{Sv/h}$ (0.5 mrem/h), lo anterior es con el fin de que cualquier dosis de radiación al público sea insignificante, así como el material fotográfico que pudiera transportarse junto con este material, no sea dañado durante la exposición.

Las condiciones para que un material radiactivo sea exceptuado son:

- Cuando actividades máximas de gases o sólidos es de 10^{-3} de la actividad máxima permitida en un bulto tipo A, y 10^{-4} en líquidos.

- Cuando el contenedor de un radionúclido forma parte de un equipo, por ejemplo un medidor de espesor, reloj o equipo similar, el límite se eleva a 10^{-2} del límite máximo de un bulto tipo A.

- El nivel de radiación del material radiactivo sin empacar no deberá exceder de 0.1 mSv/h a 10 cm de la superficie del mismo y 5 uSv/h en la superficie del bulto.

Si estos límites se exceden, se utilizará el embalaje tipo A.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XIV.4 Bulto industrial (BI).

Los bultos industriales son utilizados para transportar materiales de baja actividad específica (BAE) y objetos contaminados superficialmente (OCS). Existen tres tipos de bultos industriales (BI-1, BI-2, BI-3) los cuales son utilizados para BAE y OCS de acuerdo a la clasificación del cuadro V de la Colección de Seguridad N° 6. Un ejemplo de este tipo, se tiene en los tambores de metal para transporte de desechos radiactivos.

XIV.5 Ensayos a embalajes.

El reglamento del OIEA para transporte indica diferentes ensayos para demostrar que cada embalaje cumple con las especificaciones de diseño. Se debe demostrar que el embalaje es capaz de soportar las pruebas sin que se afecte la integridad del contenido o que exista un incremento en el nivel de radiación del bulto. Estas pruebas están diseñadas para condiciones normales y de accidente de transporte, así que los requerimientos son más rigurosos a medida que se incrementa la actividad del contenido radiactivo en el bulto.

Ensayos para embalajes:

- Aspersión con agua.
- Caída libre.
- Apilamiento.
- Penetración.
- Mecánico.
- Térmico.
- Inmersión en agua.

XIV. 6. Categorías y etiquetados de bultos.

La categoría que tenga el bulto servirá de guía para el manejo del bulto durante el transporte, y lo anterior se representa por medio de etiquetas, lo cual nos sirve para identificar su contenido radiactivo. También, en caso de accidente, la información indicada en el bulto será útil para el personal que da respuesta a la emergencia.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

La información esencial para el diseño de las etiquetas de transporte es el símbolo internacional de radiación.

Sin considerar el material exceptuado, el cual no se etiqueta externamente, los bultos se clasifican en tres categorías bien definidas, en términos del nivel de radiación que presentan en su superficie (expresado en mrem/h), y también de acuerdo al índice de transporte, que es un número que expresa el nivel máximo de exposición a un metro de distancia de cualquier punto, en la superficie del bulto.

Categorías de los bultos.

Condiciones		
índice de transporte (mrem/h)	Nivel de radiación máximo en cualquier punto de la superficie externa.	categoría
	hasta 0.005 mSv/h (0.5 mrem/h)	I - blanca
mayor que 0, pero no mayor que 1	mayor que 0.005 mSv/h (0.5mrem/h) , pero no mayor que 0.5 mSv/h (50 mrem/h)	II - amarilla
mayor que 1, pero no mayor que 10	mayor que 0.5 mSv/h (50 mrem/h), pero no mayor que 2mSv/h (200mrem/h)	III - amarilla
mayor que 10	mayor que 2mSv/h (200 mrem/h) pero no mayor que 10 mSv/h (1 000 mrem/h).	III - amarilla y también bajo uso exclusivo.

XIV.7 Marcado de bultos.

La información marcada en el bulto será:

- Símbolo internacional de radiación.
- Etiqueta adecuada.
- El peso bruto del bulto si es mayor de 50 kg.
- El diseño del bulto (A, B(U) o B(M)).
- Identificación asignada por la autoridad competente para el diseño del bulto.
- En algunos casos número de serie del bulto.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Los embalajes contarán con etiquetado resistente al agua y fuego, mostrando su información mencionada junto con el símbolo internacional de radiación.

XIV.7.1 Condiciones para el transporte terrestre de material radiactivo.

El reglamento para transporte de material radiactivo establece que durante el envío terrestre de material radiactivo, como mínimo se observarán las siguientes condiciones:

- El material radiactivo deberá separarse suficientemente de la tripulación y público en general durante el transporte.
- El bulto deberá estar debidamente etiquetado, y además se tomará en cuenta todas las demás propiedades peligrosas del bulto, tanto para el etiquetado como para su manejo.
- Los bultos no se transportarán junto con otro tipo de material peligroso.
- El vehículo llevará los documentos de transporte convenientemente, conteniendo los datos necesarios para la identificación del material radiactivo.
- Los bultos de las categorías II y III amarilla no deben ser transportados en compartimentos ocupados por pasajeros.
- La suma de los índices de transporte de los bultos en un envío, no será mayor de 50.
- El nivel de radiación en la cabina de pasajeros, no excederá de 0,002 mSv / h (2 mrems / h).
- El nivel de radiación en cualquier punto de la superficie exterior del compartimento de carga no excederá de 2 mSv / h (200 mrems / h), y de 0,1 mSv / h (10 mrems / h) a 2 metros de ésta.
- Los bultos durante su transporte se estibarán en forma segura.
- El vehículo contará con rótulos que indiquen la presencia de material radiactivo (al menos 2) colocados en las paredes laterales externas y uno en la parte posterior.
- Un embalaje que ha contenido material radiactivo, podrá ser transportado como bulto exceptuado si:
 - Sus etiquetas se le retiran.
 - los embalajes construidos a base de uranio depletado, están protegidos por una cubierta metálica.
 - No excede los límites de contaminación transitoria ($0,4 \text{ Bq} / \text{cm}^2$ para emisores beta y gamma, ó $0,04 \text{ Bq} / \text{cm}^2$ para emisores alfa).

Además de lo anterior, la Autoridad reguladora impondrá a través del Reglamento de Transporte Nacional, requisitos adicionales para el Licenciamiento.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XIV. 8. Almacenamiento en Tránsito.

Durante el transporte de material radiactivo, no siempre se logra cubrir el itinerario propuesto, para cubrir éstos casos, el Reglamento de Transporte marca las condiciones a observar, para un control conveniente del material radiactivo.

Todos los bultos se mantendrán segregados del POE y del público en general durante el almacenamiento en tránsito.

Los materiales radiactivos, no se almacenarán junto con materiales peligrosos.

La suma de los índices de transporte de los bultos almacenados, de las categorías II y III amarillas se limitarán a 50.

XIV. 9. Almacenamiento.

Para su almacenamiento "definitivo", se empleará invariablemente un "bunker" adecuado.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÍVEZ

CAPITULO XV. TOMA DE RADIOGRAFIAS.

XV.1.- Objetivo.

La persona que supervise y sea responsable del uso de equipos de rayos-x y fuentes radiactivas deberá tener conciencia de los riesgos que se asocian con la presencia de la radiación.

Instruir e informar a los operadores de los equipos de radiografía industrial, sobre la ejecución segura del trabajo y las debidas aplicaciones de loprocedimientos operativos.

XV.2.- Capacitación de personal.

Todo personal que realiza trabajo de radiografía industrial con equipos de rayos-x y rayos gamma deberá estar capacitado y acreditado ante una institución responsable en seguridad radiologica.

XV.3.- Control del POE.

Todo POE deberá someterse a un control médico y dosimétrico, contando con la evidencia documental de sus antecedentes academicos, trabajo y capacitación.

XV.4.- Manual de procedimientos.

El POE deberá conocer el manual de procedimientos operativos, administrativos y de emergencia para evitar cualquier incidente en el manejo de radiación.

XV.5.- Calibración de los equipos de seguridad radiológica.

Verificar que todos los equipos de seguridad radiológica durante la operación de radiaciones deberán mantenerse calibrados.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

XV.6.- Procedimiento de toma radiográfica con fuente radiactiva.

Por ningún motivo y sin excepción alguna trabajará una sola persona, como mínimo deben ser dos (2) personas.

El POE debe verificar que el equipo para operar la fuente y el equipo de seguridad radiológica funciones correctamente.

Solicitar el apoyo del personal de seguridad e higiene de la central.

El bunker lugar donde se almacena el material radiactivo en su contenedor se usará exclusivamente para este tipo de material y equipado para que no haya acceso personal no autorizado.

El auxiliar u oficial del encargado de seguridad radiológica deben estar a cargo de las llaves del bunker y del contenedor.

La transportación de fuentes radiactivas en el interior de la central, se sigue cargarlo simulando un portafolio, trasladarlo en un diablito o en un vehículo motorizado marcado con los símbolos de aviso de radiación, no es recomendable por ningún motivo cargarlo en el hombro ya que estaría cerca de la cabeza.

En la zona de exposición se acotará con letreros reglamentarios y si es posible señalamientos fosforescentes, procurando que los índices de exposición no sobrepase los 2 mM/h. en el lugar de acotamiento.

Sin excepción, no se permitirá que el personal ajeno al POE se encuentre cerca o dentro de la zona restringida.

Durante la preparación del equipo y accesorios para realizar la exposición, simultáneamente se hace con el equipo de monitoreo, se recomienda colocar una alarma sonora cerca del contenedor para que esta avise al operador de la salida y regreso de la fuente radiactiva.

No perder de vista durante la exposición, utilizar blindajes naturales que se encuentran dentro de la zona acotada.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

El telemando, las mangueras guías y tope, se recomienda tenerlas en línea recta, aunque se aceptan curvaturas, estas deberán ser lo menos posibles.

Al terminar los trabajos de exposición el operador verificará que la fuente se encuentre dentro de su contenedor monitoreando el área a este.

Se desconecta el equipo y accesorios avisando al personal el término de estas exposiciones, procediéndose a regresar todo el equipo a su lugar de almacenamiento.

El POE registrará su dosis diaria recibida y en caso de observarse durante las exposiciones alguna anomalía debiéndose registrar en el reporte de trabajo a efectos de tomar acciones correctivas.

XV.7.- Procedimiento de toma radiográfica con equipo de rayos-x.

El control de mando y accesorios deberán estar marcados convenientemente.

El personal que opere el equipo, debe estar capacitado en su manejo.

Se dispondrá de medios seguros para que personal no autorizado lo utilice.

El control de mando deberá tener un dispositivo de alarma cuando el tubo de rayos-x este funcionando, deberá limitarse las áreas por medio de un acordonamiento cuando las instalaciones son abiertas.

El operador del equipo de rayos-x, debe protegerse de la radiación directa y/o dispersa.

Durante la exposición radiográfica, el haz útil deberá proyectarse lejos de espacios ocupados por personal.

En caso de un imprevisto, el equipo de rayos-x contará con un dispositivo de emergencia.

Al término de las exposiciones, en el control de mando verificar si indica una alarma luminosa cuando el tubo de rayos-x, no este operando.

Como medida de seguridad radiológica, monitorear el tubo de rayos-x.



CAPITULO XVI. EMERGENCIAS RADIOLOGICAS.

De acuerdo con el Procedimiento de Seguridad Radiológica, se considera "Emergencia Radiológica" << toda operación, actividad o acción que tenga como consecuencia la pérdida del control del material radiactivo, ó la zona de trabajo, y que pueda ocasionar el riesgo de una irradiación del público en general, ó desobree Exposición del POE >>.

Por sus consecuencias, las emergencias radiológicas se clasifican en:

Incidentes de operación,

Accidentes Radiológicos.

XVI.1. Incidentes de Operación.

Se llaman así, las emergencias radiológicas que una vez controladas, no arrojaron pérdida de material radiactivo ni exposición del público, ni sobree Exposición del POE.

XVI.2. Accidentes radiológicos.

Por la gravedad del daño que puedan ocasionar, los accidentes se clasifican en:

Leves, intermedios ó graves.

Se considera un Accidente Leve a toda emergencia radiológica que origine la exposición de no mas de una persona no ocupacionalmente expuesta (del público en general) y una ocupacionalmente expuesta; ó no mas de tres POE, con dosis que no alcancen los Valores Límite señalados por las autoridades; pero sin pérdida de material radiactivo.

Si como consecuencia de la emergencia, mas de 3 POE ó mas de dos personas del público en general se irradian, con menos del Valor Límite para 10 días, se considera un accidente intermedio.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

En caso de excederse los valores anteriormente señalados, se considerará la emergencia como accidente grave; y se informará de inmediato a la CNSNS y al Encargado de Seguridad Radiológica; quién considerará los trabajos a realizar para la atención de la emergencia.

VI.3 Atención a emergencias.

En principio, toda Emergencia será considerada como accidente, hasta en tanto no sea evaluada por el Encargado de Seguridad Radiológica ó sus Auxiliares.

En éste inciso se señalarán los pasos generales para la atención de todas las Emergencias Radiológicas; en cada caso específico serán, el Encargado de Seguridad Radiológica ó sus Auxiliares, quienes señalen las actividades específicas para la atención de la emergencia de que se trate

VI.3.1 Medidas inmediatas.

Al tomar conocimiento de una emergencia, el Oficial de seguridad Radiológica en el sitio tomará el control del área y evitará en lo posible, que el riesgo se multiplique o la contaminación se expanda. Limitará el área y atendida la situación de la emergencia inmediata, procederá a revisar los dosímetros de lectura directa del POE para poder informar al Encargado de Seguridad Radiológica ó a sus Auxiliares, quienes determinarán las medidas a tomar.

Será el Encargado de Seguridad Radiológica quién, una vez evaluados los datos disponibles, determinará el grado de la Emergencia, para informar oportunamente a la CNSNS.

Todas la Emergencias Radiológicas, deberán reportarse por escrito y comentarse ampliamente con el Encargado de Seguridad Radiológica, ó sus Auxiliares.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 18 de 111

5.2 RADIOTRAZADORES

5.2.1 La paradoja del "Trazador".

Trazador.- Es algo que se agrega a un sistema para estudiar su comportamiento, total ó parcialmente.

Todo Trazador debe cumplir con una paradoja:

El elemento empleado debe comportarse como parte del sistema pero, debe distinguirse del mismo.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS CHILAR

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 19 de 111

5.2.2 Trazadores Radiactivos (Radiotrazadores).

Es un trazador que se utiliza con una característica definitiva, partiendo del hecho de ser radiactivo (emitir radiaciones).

El hecho de utilizar un material radiactivo facilita su detección; pudiendo utilizarse el mismo compuesto químico por trazar, pero marcado con un isótopo radiactivo. En ocasiones no se utiliza un marcado isotópico, sino un compuesto radiactivo similar, mas no igual.

Radiotrazador abierto.- Se le llama así al material que siendo radiactivo, entra en contacto con el material por trazar, ó con los equipos de medición y también puede ingerirse ó entrar en contacto con el cuerpo humano por razones de medición, así como al personal que lo maneja.

5.2.3 Clasificación.

Los radiotrazadores abiertos que se emplearán en las pruebas de tipo industrial encomendadas al LAPEM, sólo podrán caer en alguna de las siguientes categorías:

Emisores beta de baja energía.- Este tipo de material radiactivo presenta la gran ventaja de facilitar su manejo tanto en el almacenamiento, transporte, inyección y gestión de desechos; por no requerir de un blindaje contra la exposición externa. Por otra parte, tienen el inconveniente de no ser, en general, detectables in-situ; siendo necesario efectuar muestreo, trasladar y contar las muestras con un sistema generalmente sofisticado. Se emplearán en el LAPEM los radiotrazadores marcados con: Tritio (H -3), Carbono -14, Fósforo -33, Azufre -35, y Calcio -45.

Emisores beta de mediana ó alta energía.- Dado que la energía de éstos presentan problemas de irradiación externa similares a los de la radiación gamma, solo se usarán cuando los compuestos químicos marcados con este tipo, presenten otras ventajas que los hagan preferentes, y serán marcados con: Estroncio -90 ó Fósforo -32.

Emisores gamma.- Los radiotrazadores marcados con emisores gamma, presentan la gran ventaja de ser detectables in-situ, a través de paredes de espesor considerable, con detectores de gran sensibilidad. Aún así, en ocasiones es conveniente realizar muestreos.

Además de los riesgos inherentes a todo radiotrazador abierto (ingestión, inhalación y absorción por la piel), se presenta el riesgo de la irradiación externa; por lo que se requiere un gran cuidado en su manejo; tanto para el almacenamiento, transporte, manejo durante la inyección y la toma de muestras; así como el uso de blindajes y una manipulación rápida y eficiente. Los radiotrazadores que se utilizarán estarán marcados preferentemente con: Sodio -24, Manganeso -54, Cobalto -60, Kriptón -79, Bromo -82, Tecnecio -99m, Indio -113m, Iodo -131, Iridio -192 y Oro -198.

5.3 ANALISIS DE RIESGOS.

5.3.1 Riesgos potenciales.

Durante la utilización de fuentes radiactivas no encapsuladas, se presentan dos tipos de riesgos potenciales: irradiación externa y contaminación.

5.3.1.1 Irradiación externa.

El riesgo por irradiación externa es inherente a todo manejo de material radiactivo, siendo mayor cuando más penetrante es la radiación; así, la radiación gamma de energía alta ó los neutrones representan un riesgo más elevado, en tanto que la radiación alfa ó beta de baja energía prácticamente no representan riesgo alguno, por irradiación externa. Es de hacer notar que, por otra parte, el empleo de radioisótopos emisores de neutrones, como radiotrazadores, no están considerados.

Para hacer un analisis de los riesgos del manejo de radiotrazadores abiertos por irradiación externa, se analizarán tres fases: almacenamiento y transporte, uso y gestión de desechos.

Almacenamiento y transporte.- En estos casos el riesgo es mínimo, por emplearse materiales suministrados, sea de origen extranjero ó fabricación Nacional, de proveedores con experiencia en el empaque, embalaje y por lo mismo blindaje de los materiales que se envían. Como en todos los casos, el almacenamiento y transporte se harán en los empaque originales (preferentemente enlatados), el riesgo es mínimo y la obligación de C.F.E.- LAPEM a través de su Encargado de Seguridad Radiológica, será observar las indicaciones del proveedor para su almacenamiento y verificar los Indices de exposición en el transporte, mediante monitoreo con instrumentos debidamente calibrados.

Uso.- Es durante la utilización de los radiotrazadores abiertos, cuando se presenta el máximo riesgo de irradiación externa, por emplearse actividades y concentraciones elevadas (sobre todo al momento de la inyección). Para reducir al mínimo los riesgos de irradiación externa, se deberán emplear todos los sistemas de seguridad radiológica a disposición del usuario; siendo responsabilidad de C.F.E.- LAPEM, a través del Encargado de Seguridad Radiológica, el proporcionar dichos medios en

exceso a los mínimos necesarios, para garantizar que ningún usuario reciba, en condiciones normales, dosis en exceso a los valores límites fijados para el POE.

La seguridad física se logrará a través de blindajes, manipuladores remotos, estudios cronocinergéticos, y sobre todo en base a la realización de simulacros sin material radiactivo para reducir al mínimo la exposición esperada. La Seguridad Radiológica se complementará proporcionado al POE los equipos necesarios (monitores, alarmas y dosímetros), así como sus controles (médicos y dosimétricos) que junto con la capacitación adecuada, aseguren una manipulación segura y con el mínimo de irradiación recibida.

Gestión de desechos.- En general, el manejo de los desechos contaminados se hará siguiendo lo señalado por este Manual de Procedimientos, por lo que puede considerarse que no existe riesgo alguno de irradiación externa debido al manejo de desechos contaminados.

5.3.1.2 Contaminación.

El riesgo de contaminación, por su parte, es mayor dependiendo del efecto biológico de un determinado tipo y energía de radiación sobre el "organo crítico", definido como aquel en el cual se acentúa un efecto negativo. El riesgo de contaminación es el que identifica el empleo de los radiotrazadores abiertos. En efecto, solo con este tipo de material existe la posibilidad de que el radiotrazador entre en contacto, temporal ó permanente, con equipos, áreas ó personas, lo que constituye una contaminación radiológica. Debemos distinguir entre tres tipos de contaminación y analizar sus riesgos por separado.

Contaminación de áreas: Durante el almacenamiento y transporte de los radiotrazadores abiertos, el riesgo de contaminación de áreas es mínimo, siempre y cuando se almacenen y transporten dichos materiales en sus empaques originales; para certificar la no contaminación de áreas, C.F.E.-LAPEM contará con los equipos detectores necesarios para el monitoreo oportuno de los empaques hasta el lugar de utilización.

En los lugares de utilización el riesgo de contaminación es casi una certeza. Deberá en todos los casos haberse previsto y disponerse de los Procedimientos, capacitación y equipos necesarios para una oportuna, así como eficiente descontaaminación del área de que se trate.

Dado que los lugares y condiciones de utilización de los trazadores abiertos son muy variados, corresponderá al Encargado de Seguridad Radiológica y sus Auxiliares el preveer, supervisar y ejecutar las operaciones necesarias para mantener las áreas donde se utilicen radiotrazadores abiertos, libres de contaminación o controladas hasta su descontaminación. Para ello será responsabilidad de CFE-LAPEM, el proporcionar los medios de seguridad física (recubrimientos de pisos, muros, plafones, etc.) y de Seguridad Radiológica (monitores de zona, equipos y elementos para descontaminar, etc.) necesarios para mantener limpias las áreas de trabajo.

La gestión de desechos no producirá en ningún caso contaminación de áreas, ya que solo se considerarán desechos, aquellos que se encuentren debidamente aislados (encerrados en contenedores herméticos) para su almacenamiento temporal ó disposición final ante el ININ.

Con objeto de garantizar la falta de contaminación en las áreas de almacenamiento, transporte y utilización de los radiotrazadores abiertos, sistemática y periódicamente se monitorearán las áreas mencionadas, utilizando en todos los casos los equipos adecuados (monitores de zona) y en los casos de duda (ó certeza) empleando frotis húmedos con un agente secuestrante adecuado (EDTA), para su análisis específico.

Contaminación de Equipos: Sí, como se mencionó en el punto anterior, el almacenamiento, transporte y gestión de desechos se hace en condiciones controladas (empaques herméticos), el único riesgo de contaminación de equipos es durante la utilización de los radiotrazadores abiertos.

En el caso de los equipos para el manejo de los radiotrazadores (equipos de inyección, muestreo, conteo y control del proceso) el "riesgo" de contaminación es una certeza. Por lo mismo deberá preverse y, en lo posible, recubrir los equipos con plástico líquido que reduzca la contaminación y permita eliminarla, en caso necesario.

En lo referente a los equipos de seguridad física y radiológica se buscará, en lo posible, utilizarlos con cubiertas protectoras. Es requisito monitorear los equipos antes y después de su utilización, para evitar emplear equipos contaminados; así como descontaminarlos, después de su utilización.

Contaminación Personal: Deberá considerarse contaminación personal, a todo caso en el que alguien resulte con una carga de material radiactivo en su cuerpo, mayor a la que tenía antes de efectuar el trabajo con trazadores radiactivos abiertos; y debe distinguirse la contaminación interna de la externa.

Contaminación externa.- Se considera como tal, el caso en el que el personal tenga adherido a la piel ó ropa el material radiactivo. En ese caso deberá buscarse una eliminación mecánica: lavando con agua corriente y jabón suave, seguido de un cepillado suave, en caso necesario. Solo se utilizará el uso de un agente secuestrante cuando la contaminación persista después del lavado y con autorización del Encargado de Seguridad Radiológica, asistido por un médico capacitado en Seguridad radiológica.

Contaminación interna.- Si el material radiactivo ha penetrado al cuerpo (por inhalación, ingestión ó a través de la piel), se buscará la atención inmediata de un médico especializado, con la supervisión de la CNSNS.

Con objeto de reducir al mínimo posible los riesgos de contaminación, se deberán emplear todos los medios de seguridad física y radiológica al alcance del POE. Será responsabilidad de CFE-LAPEM el proporcionar dichos medios. Es responsabilidad del Encargado de Seguridad Radiológica el vigilar que se empleen en todos los casos, los sistemas que permitan reducir al mínimo el riesgo de contaminación.

Por su parte el POE, deberá emplear en todos los casos los medios físicos (guantes, batas, cubrezapatos, mascarillas, goggles, etc.) y de Seguridad Radiológica (dosímetros, monitores), así como los controles (médicos y dosimétricos) y exámenes médicos y radiológicos; tendientes todos a reducir y controlar los riesgos de contaminación personal.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS SALAZAR

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 53 de 111

No se autorizará la entrada de personal no ocupacionalmente expuesto, a las áreas de acceso limitado cuando los índices de exposición excedan los 10 mR/h., ó exista contaminación.

K3046626 Procedimiento General, de Seguridad Radiológica, para el Trabajo
en el Laboratorio.

Antecedentes:

Los trabajos de aplicación de radiotrazadores siempre serán de campo, sin embargo su preparación previa y análisis posterior se realizan en el Laboratorio.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 54 de 111

Objetivo:

Señalar los lineamientos específicos para el trabajo en el Laboratorio con materiales radiactivos abiertos.

Alcance:

Todos los trabajos del Laboratorio.

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Para la utilización de radiotrazadores abiertos en el Laboratorio, deberán acatarse de manera absoluta las directrices señaladas en el Instructivo para uso de Radiotrazadores en el Laboratorio”, acatando todas las demás disposiciones que señalen el Oficial, los Auxiliares y el Encargado de Seguridad Radiológica, así como las autoridades internas y externas.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNERO

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 55 de 111

K3046627 Procedimiento General, de Seguridad Radiológica, para los
trabajos en Campo.

t

Antecedentes:

Trabajos de preparación previa en el Laboratorio.

Objetivo:



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS S.A. de C.V. Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 56 de 111

Señalar las directrices generales para los trabajos de aplicación de técnicas de radiotrazado en el campo.

Alcance:

Todos los trabajos de radiotrazado en el campo.

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Aunque cada trabajo de campo posee características propias que obligan a tomar medidas de seguridad radiológica específicas, en lo general y como mínimo todos los trabajos que impliquen el uso de fuentes radiactivas abiertas no encapsuladas en el campo; deberán sujetarse a lo indicado en el Instructivo.

Además deberán acatarse todas las indicaciones dadas, por el Encargado de Seguridad Radiológica, Auxiliares u Oficiales, así como las Autoridades internas (Comisión Mixta de Seguridad e Higiene de CFE) y las externas (CNSNS, SS, etc.).



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNERO Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 57 de 111

K3046628 Procedimiento para el Levantamiento de Niveles (antes, durante y después de una aplicación).

Antecedentes:

Todo el personal que participe en una aplicación con materiales radiactivos abiertos, debe asegurarse de no recibir sobre exposiciones no controladas.

Por ello debe verificar los niveles (índices) de exposición, en la zona de trabajo; antes durante y después de la aplicación.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 58 de 111

Objetivo:

El objeto fundamental para lograr la Seguridad Radiológica del POE, es contar con información fidedigna y precisa de la exposición (o dosis) recibida.

El objetivo secundario es verificar el impacto ambiental.

Alcance:

Para personal de LAPEM y otras dependencias que colabores en estudios de radiotrazado, trabajen ó no en C.F.E.

Para todo el material radiactivo abierto, Licenciado al LAPEM por la CNSNS.

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Antes de proceder a realizar un trabajo de radiotrazado, el Encargado, Auxiliar u Oficial de Seguridad Radiológica deberá verificar y anotar los niveles (índices) de exposición a la radiación en el lugar de utilización, con objeto de tener una relevancia de "fondo".

Desde el inicio de la apertura del empaque que contiene el material radiactivo original, hasta el cierre de los contenedores de los desechos contaminados (sí los hubiere), el mismo personal de Seguridad Radiológica controlará los índices de exposición; con tanta frecuencia como lo estime necesario, anotando las lecturas tomadas.

Una vez terminado el trabajo, se deberá proceder a efectuar un nuevo "monitoreo" para veriificar que las condiciones finales se aproximen a las de "fondo" inicial, tanto como



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁLEZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 59 de 111

sea posible. En caso de detectarse alguna elevación del "fondo", por contaminación, se procederá a descontaminar el área hasta alcanzar condiciones satisfactorias.

K3046629. Procedimiento para la Inyección de Radiotrazadores.

Antecedentes:

En todo trabajo que requiera la aplicación de materiales radiactivos no-encapsulados (radiotrazadores abiertos), deben observarse todas las precauciones posibles, para evitar el riesgo de sobreexposición a la radiación, contaminación personal, de áreas o equipos, ó de impacto ambiental.

Invariablemente, es al momento de incorporar los radiotrazadores al sistema bajo estudio u observación, por manejarse las mayores concentraciones y actividades



LAPFM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revision : 00
Fecha : 960815
Página 60 de 111

totales de material radiactivo, y es cuando las medidas de Seguridad debe incrementarse y su observancia ser más estricta.

Objetivo:

Fijar las normas generales y disposiciones aplicables para lograr reducir, a su mínima expresión, las exposiciones a la radiación externa y los riesgos de contaminación.

Alcance:

Todas las actividades y personal que tiene parte en los estudios de radiotrazado, a nivel Nacional, con materiales radiactivos Licenciados al LAPFM.

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Se considera como inyección, el momento de añadir el radiotrazador abierto al sistema bajo estudio. En general, durante la inyección se manejarán las mayores actividades y concentraciones de materiales radiactivos.

Los equipos inyectoros deben estar diseñados y contruidos para soportar las presiones, temperaturas y volúmenes necesarios para la inyección. Además deberán poseer el blindaje adecuado para permitir el manejo del material necesario sin excederse en el total de la irradiación recibida; para ello, si lo ameritan, deberán operarse a distancia ó a control remoto, y siempre de manera rápida, sencilla y segura. Los sistemas de dilución del radiotrazador abierto, desde su envase original, deben de considerarse parte del sistema de inyección.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 61 de 111

A juicio del encargado de Seguridad Radiológica ó sus Auxiliares, el sistema de inyección podrá ser ó no de manipulación remota, y estar ó no blindado

El uso de blindajes, para reducir la irradiación externa y otros sistemas de seguridad física para reducir el riesgo de contaminación, queda a criterio del Oficial de Seguridad Radiológica, y nunca podrá ser menor al uso de guantes para la inyección, y dilución de alícuotas, así como la bata en instalaciones cerradas, ya sea laboratorios permanentes ó temporales.

Antes de abrir el material radiactivo, se colocan pañales con el fin de absorber cualquier posible derrame del material.

Para medir los niveles de radiación en el instante de aplicación (inyección) con el material radiactivo u para evitar sobre exposición, un monitor debe de estar prendido cerca del área de trabajo con dicho material.

Se abre cuidadosamente la lata para sacar un contenedor de plomo que viene dentro de ella.

La cinta que rodea al contenedor se quita y se saca el envase con el material radiactivo original, se destapa y se toma la cantidad necesaria (por lo regular se hace con una jeringa), y se deposita el material radiactivo en el lugar de trabajo, se tapa la aguja de la jeringa y se coloca ésta en una bolsa de plástico junto con los demás desechos radiactivos.

El envase del material radiactivo se tapa nuevamente regresándolo a su contenedor y sellandolo nuevamente y lata se coloca en un lugar alejado del lugar de trabajo, pero a la vista del personal.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 62 de 111

K304662A Procedimiento para la Detección In-Situ de Radiotrazadores.

Antecedentes:

En ocasiones es necesario la detección de radiotrazadores en el lugar de su utilización; sea como parte del proceso de aplicación, por motivos de Seguridad Radiológica, o como fuente de información adicional.

Objetivo:

Fijar las bases para la detección de los radiotrazadores en el lugar de su utilización.

Alcance:



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNEROS

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 63 de 111

Los trabajos de aplicación donde, a juicio del Encargado, Auxiliar u Oficial de Seguridad Radiológica, sea necesario, conveniente o recomendable la "Detección in-Situ".

Marco Lega:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Al realizar trabajos de aplicación de técnicas de radiotrazado, en ocasiones es necesario, conveniente, recomendable o simplemente permitida la detección in-situ de los radiotrazadores. Es de hacerse notar que la detección a que se refiere este Procedimiento es totalmente independiente de los señalados en el Procedimiento K3046627 (para el levantamiento de niveles), ya que no tiene como finalidad la Seguridad Radiológica, sino el control del proceso de radiotrazado.

Por lo señalado, la detección en el sitio se hará con equipos detectores asociados a la electrónica necesaria para tener la sensibilidad que en cada caso se requiera; en ocasiones sin requerir calibración, por realizarse mediciones comparativas, donde los factores de eficiencia se cancelan.

Los detectores utilizados en cada caso podrán ser del tipo gaseoso (Geiger-Müller ó Cámara de Ionización) o Sólidos (Cristales de Centelleo), con ventana adecuada al tipo, energía de la radiación por detectar.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNERO Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 64 de 111

La electrónica asociada será invariablemente "de campo", entendiéndose por tal, al equipo tipo portátil o semi portátil, que permita su uso seguro en las condiciones en que se trabaje. De ser posible deben ser del tipo Rate-Meter con Integrador, y si es necesario con graficador o sistema de captura de información para su procesado posterior, en el Laboratorio.

K304662B Procedimiento para el Muestreo de Radiotrazadores.

Antecedentes:

Todo trabajo de aplicación de técnicas de radiotrazado requiere el muestreo de algunos puntos de control del sistema bajo estudio.

Objetivo:

Señalar los principios básicos de Seguridad Radiológica, aplicables al muestreo.

Alcance:

Todos los trabajos de radiotrazado.

Marco Lega:



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHILÉZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 65 de 111

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Como principio fundamental, se buscará que el nivel de dilución en los lugares de muestreo sea el máximo posibles (concentración que garantice los resultados esperados). Aún así, deberá tenerse especial cuidado durante la toma de las muestras a fin de evitarse que personal no ocupacionalmente expuesto pueda manipular concentraciones que en alguna forma representen un riesgo radiológico por irradiación externa, excediéndose el límite para el público en general de 10 uSv/día, 400 uSv/semana ó 10 mSv/año.

El personal encargado de hacer el muestreo tiene que tomar en cuenta todas las precauciones para que el manejo sea el adecuado y evitar toda contaminación.

Por Procedimiento siempre debe de haber al menos una persona debidamente enterada, en cada punto de muestreo, y estar preparada con dosímetro de bolsillo, guantes de hule, baldes para el manejo de agua, servilletas, bolsas y botellas de plástico colectoras, si se trata de muestras líquidos.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNERO GIL
Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 66 de 111

Se marcan los recipientes, se procede a colectar las muestras abriendo la llave en el lugar elegido y llenandolos uno a uno en el tiempo marcado previamente hasta terminar; se cierra la llave, se tapan los recipientes, se secan y se almacenan.

Se limpia y monitorea la zona para verificar posible contaminación, todo el material que se use para la limpieza, se guardan el bolsa de plástico, con la finalidad de recheckar si está contaminado.

Aún cuando no todos los trabajos con radiotrazadores abiertos requerán de muestreo, es conveniente tomar muestras a fin de controlar la contaminación.

K304662C Procedimiento para el Transporte y Conteo de Muestras.

Antecedentes:

Invariablemente las muestras tomadas en el campo deben contarse en condiciones de Laboratorio, para garantizar la precisión que requieren los trabajos de detección de radiotrazado.

Objetivo:

Señalar los principios que deben satisfacerse, para el transporte, preparación y conteo de las muestras obtenidas en el campo, a fin de tener datos que permitan evaluar resultados confiables en los trabajos de radiotrazado.

Alcance:

Todos los trabajos de radiotrazado.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNERO
Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 67 de 111

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

En todos los trabajos de radiotrazado se tomarán muestras, sea del material radiactivo original inyectado, del proceso o para determinación del impacto ambiental.

Con objeto de reducir al mínimo la actividad radiactiva empleada, se buscará tener en las muestras una concentración mínima, que garantice obtener resultados confiables, sin alcanzar los valores límites recomendables. Bajo esas condiciones, el conteo de las muestras deberá hacerse, invariablemente, en condiciones de Laboratorio.

Para el traslado de las muestras, sea internamente en el sitio ó hacia el LAPEM, se requiere tomar al máximo, todas las precauciones posibles para evitar una contaminación o mezclado de las mismas. Desde el punto de vista radiológico, en general no hay problemas, dada la baja concentración radiactiva de las muestras.

En lo relativo al acondicionamiento de las muestras, nuevamente el riesgo mayor es de contaminación o mezclado entre ellas, ya que en general por su conteo se harán diluciones o lecturas directas, nunca concentraciones.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNERO

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 68 de 111

Con el "conteo" de las muestras, se pretende evaluar su concentración radiactiva "relativa", a partir de la concentración inyectada. En realidad, salvo por el posible impacto ambiental, no interesa su actividad absoluta, por lo que no se requiere el uso de factores de calibración. Una precaución muy importante es tratar de reducir al mínimo el "conteo de fondo" ya que, por una parte nos permite emplear actividades menores, y por otra tiempos de conteo, así mismo menores.

Para efectos de evaluación del impacto ambiental, no se requiere una calibración; pudiendo utilizarse como verdaderos, los valores de actividad señalados por el proveedor del material radiactivo, ya que invariablemente se manejan las cifras por "orden de magnitud" y nunca por el valor con decimales.

K304662D Procedimiento para Limpieza y Descontaminación de Zonas,
Personal y equipos.

Antecedentes:

Como consecuencia del uso de radiotrazadores, puede darse el caso de requerirse la descontaminación del equipo empleado para la inyección, por ser las partes donde se manejan concentraciones de material radiactivo, relativamente elevadas, El resto del equipo, áreas y personal, en general no se contaminan.

Objetivo:

Señalar las precauciones y acciones necesarias para evitar o eliminar las contaminaciones radiactivas.

Alcance:

56



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SILVADOR CISNERO Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 69 de 111

Todos los trabajos de radiotrazado.

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.

Al término de la utilización de la fuente radiactiva no encapsulada, el Oficial de Seguridad Radiológica comprobará la limpieza del lugar de trabajo. En cada caso, si es menester procederá a aislar las zonas contaminadas, así como el equipo y material que debe llevarse al LAPEM para su análisis, descontaminación y desecho.

De acuerdo a lo señalado es obligación del Oficial de Seguridad Radiológica, el comprobar la limpieza radiológica de un área antes de abandonarla como área limpia. En caso necesario se tomarán las medidas de descontaminación necesarias.

Las zonas aisladas serán debidamente descontaminadas, sea por el propio Encargado, los Auxiliares ó los Oficiales de Seguridad Radiológica, ó las Autoridades correspondientes (ININ, CNSNS).

Casi toda emergencia radiológica en el empleo de radiotrazadores abiertos, implica una contaminación, por lo que el POE debe estar convenientemente capacitado y con experiencia en las labores de descontaminación, al nivel que le corresponda.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 70 de 111

Será obligación del Encargado, el proporcionar oportunamente tanto los elementos físicos y químicos para la descontaminación, así como supervisar la capacitación y adiestramiento del POE en estas labores.

Dado que los lugares y condiciones de utilización de los radiotrazadores abiertos son muy variados, corresponderá al Encargado de Seguridad Radiológica y sus Auxiliares el preveer, supervisar y ejecutar las operaciones para mantener las áreas donde se utilicen radiotrazadores abiertos, libres de contaminación ó controladas hasta su descontaminación. Para ello, será responsabilidad de CFE- LAPEM, el proporcionar los medios de seguridad física (recubrimientos de pisos, muros, plafones, etc.), y de Seguridad Radiológica (monitores de zona, equipos y elementos para descontaminar, etc.), necesarios para mantener limpias las áreas de utilización.

Con objeto de garantizar la falta de contaminación en las áreas de almacenamiento, transporte y utilización de los radiotrazadores abiertos, sistemática y periódicamente se monitorearán las áreas mencionadas, utilizando en todos los casos equipos adecuados (monitores de zona), y en los casos de duda (o certeza) empleando frotis húmedos con agentes secuestrantes (EDTA), para su analisis específico.

K304662E Procedimiento para la Gestión de Desechos Radiactivos.

Antecedentes:

Toda actividad con material radiactivo, puede y de hecho genera desechos contaminados.

Objetivo:

Señalar las acciones para el manejo de los desechos contaminados.

Alcance:

Todas las operaciones con radiotrazadores, que generen desechos.

Marco Legal:

La Normativa del Manual de Procedimientos K3046620, aplicable al mismo.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHÁVEZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 71 de 111

Los desechos contaminados que se originen durante el empleo de fuentes radiactivas no encapsuladas, independientemente de su forma física y química, finalmente deberán ser entregados al ININ para su almacenamiento definitivo.

Los desechos contaminados con radioisótopos de vida media larga (mayores de 30 días), dependiendo de su actividad, podrán ser concentrados en el depósito de materiales radiactivos del Laboratorio, en tanto su volumen lo permita y siempre que el índice de exposición a contacto del paquete no exceda los 100mR/hr. ó 20mR/hr. a un metro de la superficie del mismo; debe tenerse especial cuidado, en los desechos líquidos, los que deberán almacenarse en un depósito irrompible y que no sea atacado por estos desechos.

Cuando el volumen ó la actividad de los desechos lo justifique, deberán ser enviados al ININ, para su control y disposición final. Para su transporte, estos desechos se considerarán material radiactivo; y como tal deberán moverse, sea por conducto del ININ ó en vehículo oficial del LAPEM, conducido por dos personas una de las cuales fungirá como Oficial de Seguridad Radiológica.



LAPEM

LABORATORIO DE PRUEBAS DE EQUIPOS Y MATERIALES
SALVADOR CISNEROS CHAVEZ

Procedimiento K3046620

Manual de Procedimientos de Seguridad Radiológica
para el Uso de Fuentes Radiactivas No-Encapsuladas.

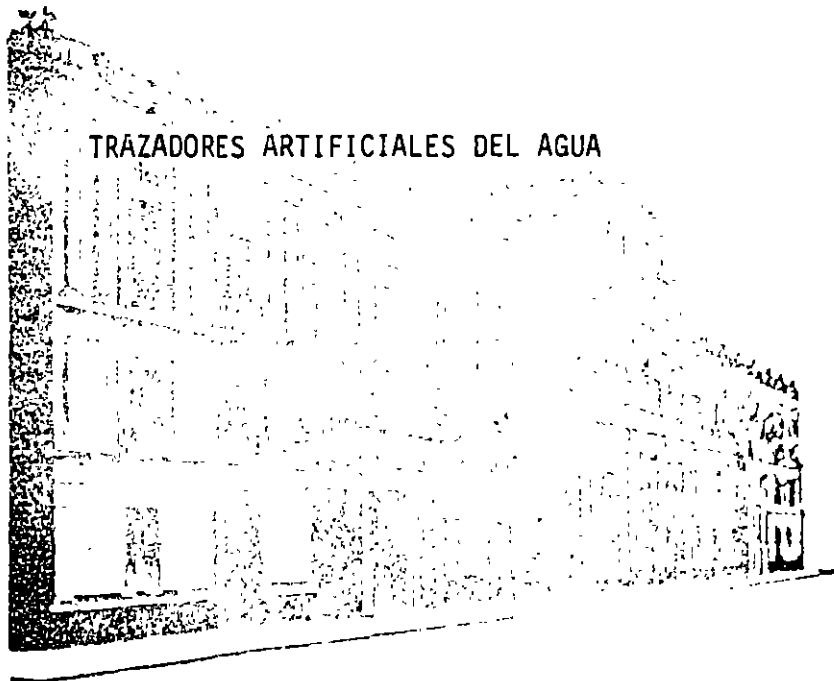
Revisión : 00
Fecha : 960815
Página 72 de 111

Los desechos contaminados con radioisótopos de vida media corta (menor de 30 días), dependiendo de su actividad y volumen, podrán ser almacenados en en Laboratorio, diluirlos ó dispersarlos al ambiente. Solo será permitido diluirlos ó dispersarlos al ambiente, cuando estos desechos no excedan los valores límites para agua potable y aire ambientales, de acuerdo a las Normas Internacionales establecidas y aceptadas por las autoridades competentes.



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

**CURSOS ABIERTOS
APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA**



TRAZADORES ARTIFICIALES DEL AGUA

Por A. Plata Bedmar

INDICE

- 1.- INTRODUCCIÓN
 - 2.- TRAZADORES NATURALES Y ARTIFICIALES
 - 3.- CARACTERISTICAS DE UN TRAZADOR ARTIFICIAL IDEAL
 - 4.- TIPOS DE TRAZADORES ARTIFICIALES
 - 4.1.- Sólidos en suspensión
 - 4.2.- Trazadores químicos iónicos
 - 4.3.- Colorantes
 - 4.4.- Trazadores activables con neutrones
 - 4.5.- Trazadores radiactivos
 - 5.- TRAZADORES RADIATIVOS ARTIFICIALES
 - 5.1.- Trazadores utilizados
 - 5.2.- Técnicas de medida
 - 5.3.- Ventajas e inconvenientes
 - 5.4.- Consideraciones sobre riesgos sanitarios
 - 6.- RETENCION DEL TRAZADOR EN EL TERRENO
 - 7.- CRITERIOS DE SELECCION DEL TRAZADOR
 - 8.- CANTIDAD NECESARIA DE TRAZADOR
- BIBLIOTECA

TRAZADORES ARTIFICIALES DEL AGUA

1.- INTRODUCCION

Con el nombre de trazador se designa, en general, a cualquier aditivo incorporado a la masa de un determinado producto para estudiar su comportamiento en un proceso físico o químico. En Hidrología, los trazadores se utilizan para estudiar el comportamiento del agua durante alguna fase del ciclo hidrológico o en relación con problemas concretos derivados de su uso y aprovechamiento. La utilización de trazadores en Hidrología goza de una tradición muy antigua. Hace más de 2.000 años que se conoce el uso de sustancias diversas para seguir el curso de flujos de agua. En Hidrología Subterránea los usos más antiguos de trazadores que se conocen se refieren al estudio del origen de manantiales en sistemas cársticos. Los primeros trabajos científicos en medios granulares naturales corresponden a finales del siglo pasado y comienzos del actual. Los problemas relacionados con la contaminación de aguas superficiales y subterráneas han sido la causa principal de la intensificación del uso de trazadores durante los últimos años.

Las técnicas hidrológicas basadas en el uso de trazadores no siempre son fáciles de aplicar y los resultados obtenidos son, a veces difíciles de interpretar. En todos los casos, se precisa una planificación previa y un amplio conocimiento de las características y comportamiento del trazador utilizado. El movimiento de los trazadores es, a veces, muy complicado debido a las heterogeneidades del medio y a los fenómenos de dispersión e interacción con los materiales sólidos.

2.- TRAZADORES NATURALES Y ARTIFICIALES

En principio, podemos diferenciar entre trazadores naturales y artificiales del agua. Los primeros corresponden a determinados productos que se encuentran en el agua como consecuencia de procesos naturales o de procesos no controlados y, por tanto, ajenos al hidrólogo. En muchos casos, se trata, simplemente, de aprovechar los cambios de concentración en el agua de determinados adicionados a la misma como consecuencia de estos procesos. Ejemplos de este tipo de trazadores son los siguientes:

- 1) Iones disueltos en el agua (Cl^- , NO_3^- , Na^+ , determinados oligoelementos etc.).
- 2) Isótopos ambientales (tritio, carbono-14, deuterio y oxígeno-18, radón, azufre-34, carbono-13, etc.).
- 3) Agentes contaminantes procedentes de vertidos urbanos, industriales o agrícolas (bacterias, compuestos nitrogenados, elementos alcalinos, ión bicarbonato, etc.).

- 4) Productos en suspensión tales como arcillas coloidales.
- 5) En algunos casos, la temperatura del agua puede utilizarse como trazador natural muy importante.

Los trazadores artificiales son adicionados al agua de una forma controlada y previamente planificada. Algunas diferencias fundamentales entre el uso de trazadores naturales y artificiales se indican a continuación:

Volumen de agua marcado

Trazadores naturales: el volumen es muy elevado y, a veces, comprende la totalidad del cuerpo de agua objeto del estudio (acuífero, lago, río, etc.), de forma que es posible estudiar el comportamiento del agua a una escala total.

Trazadores artificiales: el volumen es, relativamente, pequeño debido a la limitada cantidad de trazador que puede utilizarse y a la frecuente lentitud de los procesos de mezclado del agua.

Tiempo disponible

Trazadores naturales: el tiempo disponible para el estudio es, casi siempre, muy grande o indefinido porque el proceso responsable del marcado natural actúa durante largos períodos de tiempo. En ciertos casos, es posible obtener información sobre el comportamiento del agua durante períodos anteriores extremadamente largos (miles de años).

Trazadores artificiales: por razones obvias, estos trazadores se utilizan para obtener información sobre procesos de corta duración (varios años, como máximo).

Control del proceso de marcado

Trazadores naturales: no existe este control y las condiciones de marcado no son siempre bien conocidas. Esto dificulta, a veces, la interpretación de los resultados, debido a la imposibilidad de conocer con precisión la función de entrada del trazador en el sistema.

Trazadores artificiales: las condiciones de marcado (tiempo, espacio, forma de marcado, tipo de trazador, etc.) son elegidas por el hidrólogo.

De acuerdo con esta comparación, resulta obvio que los trazadores naturales son más apropiados para estudios hidrológicos de carácter regional, mientras que el uso de los

trazadores artificiales está reservado a problemas o ensayos de carácter local y de corta duración, relacionados, en muchos casos, con las aguas superficiales, con sistemas cársticos o con ensayos en el interior de pozos cuando se trata de medios granulares.

3.- CARACTERISTICAS DE UN TRAZADOR ARTIFICIAL IDEAL

Un trazador artificial que pueda considerarse ideal para uso hidrológicos debe reunir las siguientes características (1. :

- 1) Su comportamiento en el proceso que se pretende investigar debe ser idéntico al del agua, es decir, el trazador y el agua deben desplazarse a la misma velocidad. Esto exige, a su vez, las siguientes condiciones:
 - a) No interacción con los materiales del medio a través de procesos de adsorción, absorción, intercambio iónico o, en su caso, isotópico.
 - b) No separación del agua por procesos de precipitación, volatilización, efectos biológicos, etc.
 - c) Que el trazador no altere las propiedades físicas o químicas del agua (densidad, viscosidad, temperatura, etc.).
 - d) Que no se alteren las propiedades del medio (permeabilidad, porosidad, etc.).
 - e) Que el trazador no reaccione químicamente con el agua de forma que se altere su identificación posterior.
- 2) Que el agua no contenga cantidades significativas del trazador en cuestión antes de su inyección.
- 3) El trazador debe ser fácilmente soluble en agua.
- 4) La concentración del trazador debe poder determinarse con suficiente precisión y exactitud.
- 5) Debe permitir factores de dilución muy elevados, es decir, con un cantidad de trazador, razonablemente, pequeña, han de poder marcarse volúmenes muy grandes de agua.
- 6) En muchos casos, es condición importante que el trazador pueda medirse " in situ", es decir, sin que sea necesario llevar a cabo la toma de muestras. El equipo de medida debe ser robusto, barato y de reducidas dimensiones.
- 7) No debe contaminar el medio durante largos períodos de tiempo, a fin de que no interfiera en otras experiencias futuras.

- 8) Debe ser de bajo coste, de fácil manipulación o inócuo para los seres vivos.

No existe un trazador que cumpla a la perfección todas estas condiciones, pero unos se acercan a ellas más que otros. Debido a la gran diversidad de problemas para los que se utilizan los trazadores, no es posible seleccionar un trazador universal que se adapte, satisfactoriamente, para todos ellos. En líneas generales, se pueden distinguir dos situaciones distintas, según que se trate de aguas superficiales o de aguas subterráneas. En el primer caso, las condiciones exigidas al trazador son menos severas, debido al escaso contacto existente entre el agua y los materiales sólidos del medio, a las facilidades existentes para la toma de muestras y, en algunos casos, a las velocidades tan elevadas de los flujos y, por tanto, a la corta duración de los ensayos. Son numerosos los trazadores, isotópicos y no isotópicos, que dan buenos resultados con aguas superficiales.

4.- TIPOS DE TRAZADORES ARTIFICIALES

Son muy diversos los trazadores artificiales que pueden utilizarse para marcar flujos de agua, si bien, para cada caso concreto, el número de los que, realmente, pueden utilizarse es muy reducido. En principio, pueden distinguirse los siguientes grupos:

- 1) Sólidos en suspensión.
- 2) Trazadores químicos iónicos.
- 3) Colorantes.
- 4) Trazadores radiactivos.
- 5) Trazadores activables con neutrones.

4.1.- Sólidos en suspensión

Sólo tienen aplicación para casos de flujos superficiales o para investigar la circulación a través de conductos muy desarrollados de sistemas cársticos. En medios porosos y finamente fracturados, se retienen fácilmente por filtración mecánica. Dentro de este grupo, los trazadores más interesantes a efectos prácticos son:

- a) Almidón en forma de granos finos, que puede determinarse químicamente de forma muy sensible mediante la adición de yodo.
- b) Granos de polen y esporas de licopodio (3), los cuales pueden recogerse con una red para placton y su concentración en el agua puede medirse por recuento en el microscopio. En una técnica más avanzada, las esporas se tiñen con diferentes tipos de pigmentos o

con tintes fluorescentes de forma que su detección en el microscopio se facilita considerablemente y, además, permiten el multitrizado del agua mediante el empleo de diferentes colores de teñido (4).

- c) Microorganismos bacterianos se han utilizado con éxito como trazadores, incluso en medios granulares (5). Su reducido tamaño evita su separación del agua por filtración. Sin embargo, con flujos extremadamente lentos, las bacterias pueden migrar más de prisa que el agua por propagación de la colonia.

4.2.- Trazadores químicos iónicos

Se trata en este caso de determinadas sales de electrólitos fuertes que se disuelven en el agua. Se han utilizado iones muy diversos, pero los más interesantes son Cl^- , I^- y Li^+ .

El ión cloruro se añade al agua en la forma de ClNa . Su comportamiento como trazador es casi ideal porque no interacciona apenas con el terreno ni se separa químicamente del agua (la mayor parte de los cloruros son altamente solubles). Si su concentración es suficiente, puede medirse "in situ" a través de la conductividad del agua, si bien es necesario conocer la temperatura, porque dicha conductividad aumenta, aproximadamente, en un 2% por $^{\circ}\text{C}$. Mediante análisis químico pueden determinarse concentraciones mínimas de 0,05 ppm. Sin embargo, su principal inconveniente estriba en que el ión Cl^- se encuentra siempre presente en el agua y, a veces, con concentraciones elevadas. En general, este trazador solo es utilizable cuando su concentración en el agua es inferior a unas 50 ó 100 ppm y cuando el volumen de agua que se precisa marcar es pequeño. En la mayoría de los casos, no pueden marcarse volúmenes superiores a unos 1000 m^3 debido a la elevada cantidad de trazador que sería necesaria para alcanzar concentraciones bien diferenciadas de los valores naturales.

El ión yoduro se añade al agua en la forma IK o INa y tiene la ventaja de que concentración natural en las aguas continentales es extremadamente baja (menor de 0,001 ppm). Pueden determinarse por espectrofotometría de absorción atómica concentraciones mínimas del orden de 0,05 ppm, lo cual permite marcar volúmenes de agua del orden de 10^5 m^3 .

El litio se encuentra en el agua con concentraciones comprendidas entre 0,001 y 0,5 ppm. Se determina por fotometría de llama, siendo la concentración mínima detectable del orden de 0,1 ppm. Su fijación en los materiales del terreno puede constituir un grave inconveniente, lo mismo que sucede con casi todos los trazadores catiónicos. Puede utilizarse para marcar volúmenes de agua no mayores de unos 50.000 m^3 .

4.3.- Colorantes

Sin lugar a dudas, los colorantes son los trazadores de uso más extendido en Hidrología. Se utilizan para ello colorantes de elevada solubilidad en agua que, en ciertos casos, pueden ser detectados, incluso, de una forma visual. Su determinación cuantitativa se lleva a cabo en el laboratorio o en el campo con equipos portátiles. Como veremos más adelante, estos productos pueden determinarse a concentraciones muy bajas y, en general, no están presentes en las aguas naturales. Son numerosos los colorantes utilizados en Hidrología como trazadores, pero los más importantes son, por una parte, el ión dicromato y, por otra, los llamados trazadores fluorescentes.

Dicromato

Este trazador se utiliza en la forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ porque la sal potásica es mucho menos soluble en agua. La solubilidad del dicromato sódico en agua es de 238 g/l a 0 °C y alrededor de 600 g/l a 20 °C (6). Se trata de un material barato de elevado consumo industrial y, por tanto, fácilmente asequible. A simple vista, pueden detectarse concentraciones de varios miligramos por litro. Mediante reacción química en medio ácido con 1-5 difenil-carbacida disuelta en acetona se desarrolla en pocos minutos un color rojo-violeta que permite la medida, mediante el uso de un fotocolorímetro, de concentraciones mínimas del orden de 0,1 ppm (índice de absorbancia por átomo-gramo del orden de 40.000 para una longitud de onda de 540 nm). Empleando un método de concentración basado en la extracción con butanol del complejo desarrollado mediante el tratamiento con 1-5 difenil-carbacida, pueden medirse, en condiciones ideales, concentraciones del orden 0,001 ppm o aún menores (7).

Este trazador presenta el inconveniente del riesgo de reducción a Cr^{3+} en presencia de sustancias reductoras, como ocurre cuando se trata de aguas contaminadas con residuos urbanos o de aguas con sedimentos en suspensión que contengan materia orgánica. En tales casos, la determinación cuantitativa del trazador exige una oxidación previa del Cr^{3+} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Esta oxidación puede llevarse a cabo mediante el uso de permanganato potásico en medio ácido, reduciendo, a contaminación, el exceso de este producto mediante azida sódica en caliente. Pero el método resulta engorroso, sobre todo cuando hay que procesar un número elevado de muestras.

Un segundo inconveniente se deriva de la elevada toxicidad del ión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cuya concentración máxima en aguas potables está limitada, en las normas más tolerantes, a 0,05 ppm de cromo.

Productos fluorescentes

Se trata en este caso de colorantes que, como indica su nombre, emiten una fluorescencia característica al ser excitados por la luz de una cierta longitud de onda. Dicha fluorescencia

es consecuencia de la absorción selectiva de esta longitud de onda. La detección y medida de estos trazadores se lleva a cabo por métodos fotométricos, empleando fluorímetros de filtro, o espectrofluorímetros. En el primer caso, la excitación de la fluorescencia se realiza con luz filtrada a través de filtros coloreados, que dejan pasar un haz de luz de un intervalo de longitud de onda apropiado. Los espectrofluorímetros modernos utilizan, en cambio, un haz de luz monocromática de longitud de onda apropiada. Estos últimos permiten la medida de los espectros de emisión, que son característicos de los diferentes productos fluorescentes existentes en el mercado. Esto permite la realización de experiencias de multitrazado, utilizando dos trazadores diferentes que puedan medirse selectivamente en muestras donde ambos se encuentren presentes (por ejemplo, uranina y piranina).

Son muchos los productos fluorescentes utilizados como trazadores con fines hidrológicos. Los más importantes se indican en la tabla 1. La mayor parte de ellos son derivados del xanteno. Su principal inconveniente deriva de su propia estructura molecular. Todos estos colorantes tienen grupos funcionales en sus moléculas que les proporcionan un carácter polar. Esto hace que estos productos presenten una importante tendencia a fijarse en el terreno debido a la existencia de fuerzas de atracción con los materiales contenidos en estos. En la tabla 1 se indica la tendencia relativa de estos productos a fijarse en el terreno. Debido al carácter iónico de las moléculas de estos colorantes, su fijación en el terreno varía fuertemente con el pH del agua.

Por otra parte, estos trazadores presentan una estabilidad limitada en los sistemas hidrológicos. Con valores muy bajos del pH del agua, pueden descomponerse de una forma, parcialmente, irreversible. Asimismo, la luz solar produce, en mayor o menor medida, su descomposición (fotodescomposición). Este es un factor que hay que tener en cuenta, sobre todo, cuando estos trazadores se emplean para estudios en aguas superficiales. En la tabla 1, se indica la estabilidad relativa de los diferentes colorantes a la luz solar. Por estas razones, estos productos son más apropiados para ser utilizados como trazadores semicuantitativos en estudios relacionados con las aguas superficiales o como trazadores cualitativos en estudios en sistemas cársticos o fisurados. En medios granules son poco recomendables, sobre todo si los tiempos de permanencia son largos.

Los trazadores fluorescentes más utilizados son la uranina y la rodamina en sus diferentes variedades. La uranina es la sal sódica de la fluoresceína ($C_{20}H_{10}O_4Na_2$), la cual es más soluble en agua que esta última y por ello se usa preferentemente. Las soluciones muy concentradas de uranina (o de fluoresceína) tienen un color morado intenso y las diluidas son de color verde. A simple vista, pueden detectarse concentraciones mínimas del orden de 30 ppb (8). Las concentraciones mínimas detectables con fluorímetros se indican en la tabla 1. En aguas de baja alcalinidad, puede alterarse por acción del CO_2 . La luz, ciertas bacterias y el óxido férrico producen su descomposición parcial (10,11). El pH y la temperatura influyen drásticamente en la

sensibilidad de detección. Generalmente, la medida se realiza a valores del pH mayores de 10, para lo cual se adiciona al agua una cierta cantidad de solución de NH_4OH . El aumento de la temperatura hace disminuir la sensibilidad de detección (fig. 1). Por tanto, todas las muestras cuyas concentraciones tengan que ser comparadas entre sí deben medirse a la misma temperatura.

Un método interesante de detección de la uranina consiste en el uso de "cartuchos" de carbón activo, también llamados fluorocaptadores. Estos cartuchos se colocan sumergidos en el agua en el punto donde se espera la llegada del trazador. Este se fija en el carbón activo y la cantidad total retenida durante un cierto período de tiempo se determina en el laboratorio por extracción del colorante con una solución alcohólica de KOH (8). Con este método pueden detectarse concentraciones de 0,001 ppb o menores aún, incluso, utilizando fluorímetros de filtro. Se han propuesto métodos automáticos de muestreo y registro, que pueden funcionar en régimen continuo (12).

La rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$), así como sus derivados mencionados anteriormente, pueden detectarse a niveles de concentración similares a los indicados para la uranina. La rodamina B es más estable que la uranina a cambios de pH y a la acción de las bacterias pero es retenida más firmemente por las arcillas. Puede extraerse de una solución acuosa por medio de alcohol isoamílico, lo cual permite aumentar el nivel de detección (13).

Como se ha indicado anteriormente, se han desarrollado métodos de medida de los trazadores fluorescentes que permiten su medida cuantitativa de una forma selectiva en el caso de mezclas de dos trazadores diferentes (14). Esto es interesante cuando se precisa utilizar técnicas de multitrizado, es decir, trazado simultáneo con diferentes trazaodres inyectados en puntos distintos. Una de estas técnicas se basa en el uso de espectrofluorímetros con doble haz monocromático (doble "scanning"), que permiten una mejor separación de los espectros individuales de ambos trazadores. En otros casos, esta separación se consigue mediante un cambio del pH de la solución, que produce la supresión selectiva de la fluorescencia de uno de los componentes. El mismo efecto puede conseguirse por iluminación intensa de las muestras, produciendo la descomposición selectiva de uno de los componentes. Trazadores como la eosina y rodamina B pueden separarse de la uranina por adsorción en columnas de determinados materiales, tales como arcillas o arenas micáceas. La cromatografía de capa delgada permite, asimismo, la separación selectiva de diferentes trazadores fluorescentes (15). Esta técnica es interesante para detectar la presencia de diversos trazadores en las soluciones obtenidas por elución de "cartuchos" de carbón activo. Colorantes tales como uranina, eosina, amido-rodamina, rodamina B, tinopal y otros pueden ser separados por esta técnica y detectados a muy bajas concentraciones.

Tabla 1.- Características de los trazadores fluorescentes más utilizados para estudios hidrológicos.

Nombre	Fórmula	$\lambda_{excitación}$ (nm)	$\lambda_{emisión}$ (nm)	Límite de detección (ppb)(1)	Fijación en el terreno	Fotodes- composición
Uranina	$C_{20}H_{10}O_6Na_2$	492	513	0,002	muy baja	alta
Eosina	$C_{20}H_6Br_4O_6Na_2$	515	535	0,01	baja	muy alta
Piranina	$C_{16}H_7O_{10}S_3Na_3$	460(2) 407(3)	512 512	0,008	muy baja	alta
Sulforodamina G	$C_{26}H_{30}O_{7N}2S_2Na_2$	535	555	0,005	moderada	baja
Sulforodamina B	$C_{27}H_{30}O_{7N}2S_2Na_2$	560	584	0,007	moderada	baja
Rodamina B	$C_{28}H_{31}O_{3N}2Cl$	555	582	0,006	fuerte	muy baja
Rodamina WT	$C_{29}H_{30}O_{6N}2Na$	558	583	0,006	media	muy baja

- (1) Valores típicos para detección en agua limpia usando un espectrofluorímetro. Con un fluorímetro de filtro, estos límites pueden ser entre 10 y 20 veces más altos.
 (2) Con $pH \geq 10$ (3) Con $pH \leq 4,5$

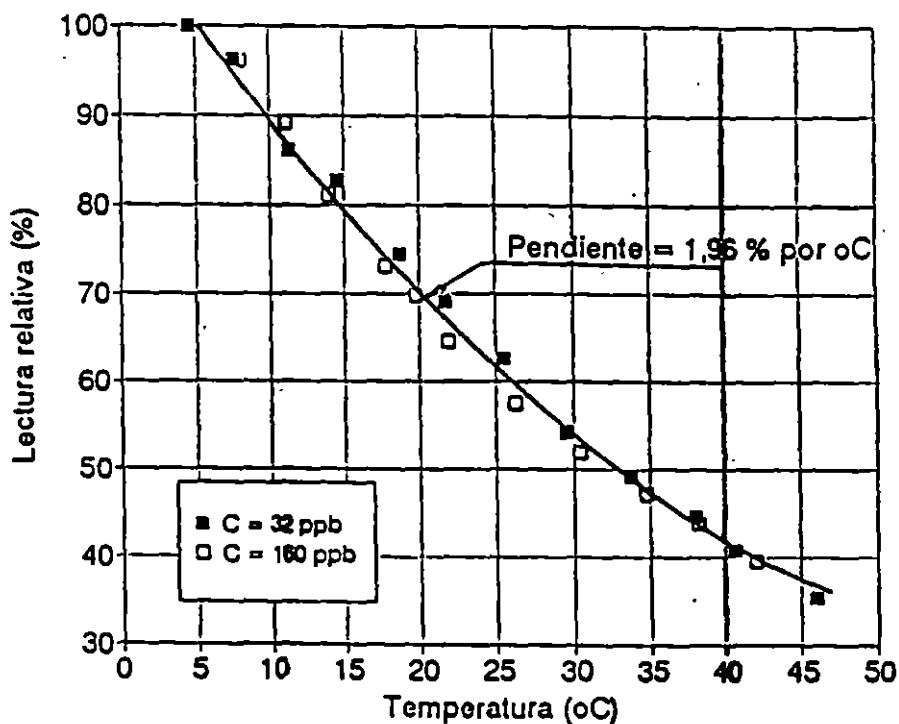


Fig. 1.- Influencia de la temperatura en la medida de la concentración de rodamina en agua.

4.4.- Trazadores activables con neutrones

En este procedimiento de marcado se utiliza como trazador un elemento químico no radiactivo susceptible de ser activado fácilmente por irradiación con neutrones en un reactor nuclear. La actividad producida en esta irradiación permite identificar la presencia del elemento en la muestra y determinar su concentración. El método es engorroso, tanto en lo que se refiere a la preparación de las muestras para irradiación como para su medida. Por esta razón, es muy escaso el uso que se hace del mismo.

Obviamente, el elemento utilizado como trazador no debe estar presente en el agua a concentraciones que puedan producir serias interferencias y su comportamiento en el medio debe ser similar al del agua. Por otra parte, debe tener una elevada sección eficaz de captura de neutrones y el radioisótopo producido en la irradiación debe ser un emisor gamma con un período de semidesintegración apropiado (entre unos 20 minutos y varios días) para que pueda medirse de forma fácil. La sensibilidad de detección debe ser lo mas alta posible. Los siguientes elementos ofrecen las mejores condiciones (17):

Indio (18 a 20)

Isótopo producido: ^{116}In .
Período de semidesintegración: 54 minutos.
Energía gamma (MeV): 1, 29, 1,1, 0,4, etc.
Sección eficaz de captura de neutrones: 139 barns.
Sensibilidad de detección con un flujo de neutrones de 10^{12} $\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$: 10-10 gramos.
Forma de uso: para reducir su fijación en el terreno, puede usarse en forma de quelato, utilizando, por ejemplo EDTA (ácido etilendiaminotetracético) como agente acomplejante.

Bromo (21)

Isótopo producido: ^{80}Br .
Período de semidesintegración: 18 minutos.
Energía gamma (MeV): 0,616, 0,666 etc.
Sección eficaz de captura de neutrones: 1,11 barns.
Sensibilidad de detección para un flujo de neutrones de 10^{12} $\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$: 3×10^{-9} gramos.
Forma de uso: ión bromuro.

Yodo

Isótopo producido: ^{128}I .
Período de semidesintegración: 25 minutos.
Energía gamma (MeV): 0,443, 0,527, etc.
Sección eficaz de captura de neutrones: 7,0 barns.

Sensibilidad de detección para un flujo de neutrones de 10^{12}
 $n\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$: 2×10^{-9} gramos.
Forma de uso: ión yoduro.

Si se irradia el residuo seco obtenido por evaporación de 1 litro de agua, los valores indicados para la sensibilidad corresponderían a gramos por litro de concentración. En el caso, por ejemplo, del yodo, se tendría una sensibilidad de 2×10^{-9} g/l o Kg/m^3 de agua. Esta sensibilidad puede aumentarse todavía más irradiando la muestra con un flujo mayor de neutrones: la sensibilidad es, aproximadamente, proporcional al flujo.

Las ventajas más importantes de esta técnica de marcado son:

- 1) Desaparición de los inconvenientes derivados de la vida limitada de los trazadores radiactivos.
- 2) Ausencia de riesgos para los usuarios del agua y para los operadores que realizan el ensayo.
- 3) Reducido precio del trazador.

Como inconvenientes principales pueden mencionarse los siguientes:

- 1) Imposibilidad de media "in situ".
- 2) Elevado coste de la irradiación de las muestras.
- 3) Contaminación duradera del medio, lo cual impide repetir los ensayos cuando se trata de aguas subterráneas de flujo lento, a menos que se cambie de trazador.
- 4) Preparación de muestras para irradiación muy engorrosa.
- 5) Necesidad de disponer de un reactor nuclear.

Este método de marcado puede resultar interesante cuando se trata de investigar la posible conexión entre dos cuerpos de agua y no es posible hacer una estimación previa de los parámetros del flujo: tiempo de tránsito, dilución del trazador, dispersividad, etc.

Aplicaciones típicas pueden ser: estudio de fugas de lagos y embalses, inundación de minas, contribución a la recarga de acuíferos de cuerpos de agua superficiales, renovación del agua en lagos y embalses de gran tamaño, etc.

4.5.- Trazadores radiactivos

Este tipo de trazadores se estudia en el apartado siguiente.

5.- TRAZADORES RADIOACTIVOS ARTIFICIALES

5.1.- Trazadores utilizados

A pesar del elevado número de isótopos radiactivos que se conocen (algo más de 1000), sólo unos pocos son utilizados en Hidrología como trazadores. El precio y las posibilidades de adquisición, junto con las condiciones exigidas para usos hidrológicos, constituyen las bases principales de selección. No existe ningún radiosótomo que pueda ser utilizado como trazador universal en Hidrología, sino que su elección debe realizarse de acuerdo con las características particulares del proceso a investigar. Obviamente las posibilidades ofrecidas por los trazadores no radiactivos deben ser tenidas en cuenta para determinar la conveniencia de utilizar los trazadores radiactivos. Debido a razones de protección radiológica, estos trazadores deben utilizarse sólo cuando los trazadores no radiactivos no pueden proporcionar la misma calidad de información que los radiactivos.

Son escasos los trabajos realizados en relación con la búsqueda de posibles trazadores radiactivos para usos hidrológicos (1, 22, 28). Hay alrededor de unos 20 radioisótopos que ofrecen posibilidades de uso en base a sus características nucleares, pero dichas posibilidades no han sido investigadas suficientemente. Estos son ^3H (T), ^{24}Na , ^{32}Pm , ^{35}S , ^{45}Ca , ^{46}Sc , ^{51}Cr , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{82}Br , ^{85}Kr , ^{86}Rb , ^{99}Tc , ^{103}Ru , ^{110}Ag , ^{131}I , $^{140}\text{Ba-La}$, ^{192}Ir y ^{198}Au .

Los radioisótopos de uso más frecuente en Hidrología son los indicados en la tabla 2. Aparte de los datos que se indican en dicha tabla, se resumen a continuación las características más sobresalientes de estos isótopos:

Tritio

Se utiliza en forma de agua tritiada (THO). Es el único trazador radiactivo isotópico del agua, es decir, el único que se haya incorporado en la propia molécula del agua y no disuelto en esta como ocurre con los demás. Por esta razón, es el trazador que ofrece las mayores garantías en relación con la fidelidad de mercado.

Es un emisor beta puro de baja energía ($E_{\beta\text{max}} = 18 \text{ Kev}$), debido a lo cual no puede medirse "in situ", sino que se precisa la toma de muestras (basta con unos 50 ml de agua por muestra). Esto le hace inservible para muchas aplicaciones donde se requiere la medida "in situ". Se mide por medio de la técnica de centelleo líquido mezclando unos 10 ml de agua con un centelleador adecuado (Instagel o Picofluor LLT). La sensibilidad de medida está indicada en la tabla 1 y permite el marcado de grandes volúmenes de agua.

Su período de semidesintegración (12,43 años) es demasiado elevado para la mayor parte de los ensayos en que se utiliza y,

en determinados casos, puede producir una contaminación duradera del medio impidiendo la realización de nuevos ensayos.

Por otra parte, el tritio se haya presente en pequeñas concentraciones en las aguas meteóricas recientes debido, principalmente, a la contaminación derivada de las pruebas termonucleares realizadas, principalmente, entre 1954 y 1962. El tritio también se produce de forma natural en la alta atmósfera. Este tritio, que podemos llamar natural, puede interferir en algunos casos, obligando a la realización de un muestreo previo para determinar los niveles iniciales de concentración.

Su radiotoxicidad es muy baja, tal como se indica en la tabla 2. La concentración trivial indicada en la tabla corresponde a aquella concentración que produce un efecto en el hombre similar al derivado de los cambios medios de los niveles naturales de radiación derivados de la presencia de la radiación cósmica y de materiales radiactivos naturales, tales como potasio-40, radón, uranio, torio y sus derivados. Debe indicarse que muchas de las aplicaciones del tritio en Hidrología pueden llevarse a cabo con concentraciones inferiores a estas concentraciones triviales, debido a que los límites de detección del tritio en agua son mucho más bajos (última fila de la tabla 2).

El tritio es un radioisótopo, relativamente barato, fácilmente asequible y de fácil manipulación. Puede adquirirse con actividades específicas muy elevadas 0,5 Ci/ml o mayores. Se han utilizado actividades superiores a 1000 curios en una sola experiencia.

Lógicamente, por tratarse de un trazador isotópico, las moléculas marcadas se intercambian con las moléculas de agua combinadas químicamente con los materiales sólidos del medio, por ejemplo, con el agua de constitución de arcillas y yesos (20). También se produce algo de intercambio isotópico a nivel elemental con el hidrógeno de los ácidos húmicos, pero este fenómeno es de escasa importancia.

Su uso está indicado para experiencias de larga duración (de varios meses a varios años) en las que se hayan involucrados grandes volúmenes de agua y en experiencias de interconexión en las que intervienen aguas subterráneas y los trazadores no isotópicos no pueden garantizar un comportamiento adecuado. El tritio permite el marcado de volúmenes máximos de agua comprendidos entre 100 Km^3 y 1000 Km^3 , dependiendo de que se use o no el método concentración electrolítica para su medida. Muchos estudios hidrológicos sólo pueden efectuarse con este trazador.

Cromo-51

Se utiliza en la forma de complejo Cr-EDTA con el objeto de mejorar su comportamiento como trazador. En la forma de Cr^{3+} se separa fácilmente del agua por precipitación y por retención en el terreno. En cambio, el complejo se comporta satisfactoriamente

en terrenos no muy arcillosos y, sobre todo, si va acompañado de gran cantidad de portador¹. A concentraciones de este producto inferiores a 0,01 ppm, su fijación en el terreno empieza a ser significativa (27 y 28). En terrenos arenosos, gravas y rocas fracturadas, su comportamiento es satisfactorio. El comportamiento es peor en terrenos con silicatos ferromagésicos (biotita).

Por otra parte, ha sido descrita una técnica de detección basada en la fijación de este complejo sobre carbón activo (26). El elemento captador se coloca sobre la corriente por donde se espera el paso del ⁵¹Cr-EDTA o se hace pasar a través del mismo un determinado flujo de agua. El método proporciona una información integral que depende de la concentración media habida durante el período de captación. Esta concentración se mide en valores relativos por medio de un detector de centelleo.

Debido a su período de semidesintegración, este trazador resulta adecuado para experiencias cuya duración varíe entre uno y varios meses. La sensibilidad de media es poco favorable debido al bajo rendimiento en la emisión de fotones (tabla 2). Ello implica la necesidad de utilizar actividades mayores que las que serían necesarias, por ejemplo, usando ¹³¹I.

Bromo-82

Se utiliza en forma de ión Br⁻ empleando BrNH₃ o BrK como portador. Su elevada energía gamma obliga al empleo de pesados blindajes de plomo para su transporte y a la manipulación con elementos de accionamiento a distancia cuando la actividad a utilizar es mayor de unos 100 milicurios.

Generalmente, se utiliza en experiencias de corta duración cuando se precisa marcar grandes volúmenes de agua, como es el caso de numerosos estudios relacionados con la dinámica de las aguas superficiales. Se utilizan, a veces, actividades de hasta 4 ó 5 curios, con los cuales pueden marcarse volúmenes de agua mayores de 100 Hm³, dependiendo de la técnica de medida. Las soluciones concentradas deben manipularse en medio básico para evitar el desprendimiento de ⁸²Br elemental liberado a través del proceso Szilards-Chalmers.

El transporte de actividades altas de esta trazador exige el uso de recipientes de plomo, cuyo peso es alrededor de 400 kg.

El comportamiento con aguas subterráneas es casi siempre satisfactorio, si bien es algo retenido en terrenos muy arcillosos o con mucha materia orgánica.

¹ Sustancia inactiva químicamente idéntica al trazador, que se adiciona al agua juntamente con este para reducir el riesgo de su fijación en el terreno. Como la relación de masa entre el portador y el trazador es muy elevada, se fijan, preferentemente, los átomos o moléculas del portador.

Tabla 2.- Características de algunos radioisótopos usados frecuentemente como trazadores en Hidrología.

Radioisótopo	^3H	^{51}Cr	^{82}Br	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	^{131}I	^{198}Au	
Forma química	HTO	Cr-EDTA	Br	TcO_4^-	I ⁻	HAuCl_4	
Periodo de semidesintegración	12,43a	27,8d	35,7h	6,0h	8,05d	64,8h	
Forma de desintegración	β	β	β	Transición isomérica	β	β	
Energía de rayos gamma	No gamma	0,324(19)	0,55(69) 0,69(29) 0,82(26) 1,30(31) 0,61(43)	0,140(99) 0,142(1)	0,08(2,2) 0,36(82) 0,28(5,3) 0,64(9)	0,41(99) 0,68(1)	
Abundancia (%)			0,76(86) 1,03(31) 1,46(16)				
Intensidad de Kerma en aire $\mu\text{Gy}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{GBq}^{-1}$	-	4,86*	432,4	20,3	66,8	67,6	
Espesor de semirreducción (cm)	Agua	-	6	-9	-4,7	6,5	8,1
	Plomo	-	0,6	-0,85	-0,05	0,25	0,31
Límite anual de ingestión (MBq/año)	100	50	4	100	0,08	1	
Concentración máxima derivada (MBq/m ³)	125	62	5	125	0,10	1,24	
Concentración trivial derivada (kBq/m ³)	3750	1860	150	3750	3,0	37,2	
Concentración mínima detectable (kBq/m ³)	18,5(1) 1,1(2)	148(3) 1,5(5)	7,4(3) 0,18(4)	70,3(3)	14,8(3) 0,37(4)	12,9(3)	

* Sin considerar la contribución de los rayos X.

- (1) Medida directa por el método de centelleo líquido.
- (2) Centelleo líquido con concentración electrolítica previa.
- (3) Medida directa usando detector de centelleo con cristal de NaI(Tl) de 2" de diámetro sumergido en el agua con geometría de saturación.
- (4) Medida usando detector de centelleo con cristal de NaI(Tl) de tipo pozo después de precipitación con ión Ag⁺ en 10 litros de agua.
- (5) Con concentración previa por absorción en carbón activo.

Yodo-131

Este es, sin duda, el trazador radiactivo más utilizado con fines hidrológicos. Su período de semidesintegración lo hace apropiado para experiencias de corta y media duración (hasta unos 2 meses como máximo). Debido a emitir rayos gamma de una energía media, no se precisa el empleo de pesados blindajes de plomo (unos 20 kg como máximo). A causa de su uso extendido en el campo médico, este isótopo resulta muy asequible en la mayoría de los países.

Su comportamiento con aguas subterráneas es similar al del bromo-82, es decir, bastante favorable si se utiliza en unión de grandes cantidades de portador. Sin embargo, H. BEHRENS (33) ha observado un comportamiento desfavorable de este trazador que deriva de su incorporación a moléculas orgánicas (yodación) previa oxidación enzimática del ión I^- . Pero, creemos que este fenómeno sólo puede afectar seriamente en algunos casos aislados, en los que estén presentes importantes cantidades de materia orgánica (34).

Tecnecio-99m

El uso de este trazador sólo se justifica para estudios de corta duración y pequeños volúmenes de agua (hasta 10^5 m³) en casos donde se quiera reducir al mínimo el riesgo de contaminación del agua por razones de protección radiológica. Debido a su corto período de semidesintegración, la actividad inyectada en el medio desaparece al cabo de 1 a 2 días. El trazador puede obtenerse a partir de los generadores isotópicos de ⁹⁹Mo utilizados, normalmente, para usos médicos.

Oro-198

Se utiliza en forma de ácido cloroáurico obtenido por disolución del oro irradiado en agua regia. Su período es muy apropiado para experiencias de corta duración (varios días). Su uso viene condicionado por el hecho de ser un trazador que se absorbe muy fácilmente en el terreno y en casi todo tipo de materiales, sobre todo sobre superficies metálicas. En realidad, el oro-198 se utiliza sólo para detectar vías de penetración del agua en el terreno debido, precisamente, a su rápida fijación. Ejemplos típicos son la localización de zonas de infiltración del agua en lagos y embalses (estudios de fugas) y determinación del sentido de flujo subterráneo mediante la inyección del trazador en el interior de pozos o piezómetros. Otro trazador de similares características en relación con su fijación en el terreno es el ⁵⁹Fe, que tiene un período de semidesintegración de 45 días.

5.2.- Técnicas de medida

Cuando se utiliza un emisor gamma como trazador radiactivo

su medida se lleva a cabo, casi siempre, con un detector de centelleo con cristal de INa (Tl). La sensibilidad de medida de este tipo de detector es entre 200 y 1000 veces mayor que la proporcionada por los detectores Geiger-Müller. Por dicha razón, estos últimos se usan solo cuando la actividad requerida de trazador es, en cualquier caso, muy baja por tratarse del marcado de pequeños volúmenes de agua.

Obviamente, la respuesta proporcionada por el detector para una determinada concentración de trazador depende de las características de dicho detector y de las condiciones de medida, las cuales incluyen la regulación del equipo electrónico asociado y la disposición geométrica del detector en relación con el agua que se mide. En algunos casos, no se precisa conocer la concentración absoluta del trazador, sino que basta con obtener valores relativos referidos al tiempo, al espacio o a ambos. En estos casos, la técnica de medida se simplifica considerablemente y el problema se reduce a mantener unas mismas condiciones de medida a lo largo de la experiencia. Cuando se precisa obtener el valor absoluto de la concentración, el equipo de medida tiene que ser sometido a una calibración utilizando muestras de solución radiactivas de concentración conocida (muestras patrón).

En las figuras 2, 3 y 4, se muestran esquemáticamente diferentes métodos de medida de los trazadores radiactivos (emisores gamma) adicionados al agua. Los métodos de la figura 1 son de medida directa, mientras que los restantes exigen la toma de muestras de agua. Se describen a continuación sus aspectos más sobresalientes:

Método 1 (fig.2A)

El detector se sumerge en el seno del agua y da una respuesta que varía proporcionalmente con la concentración del trazador, siempre que no se alcancen concentraciones muy altas, para las cuales el detector deje de responder de forma lineal. El volumen sensible de medida depende de la energía de los rayos gamma y se define un volumen de influencia o de saturación como el volumen responsable del 99% de la respuesta del detector. En el caso del yodo-131, este volumen corresponde a una esfera de unos 45 cm de radio con centro en el detector. Para el bromo-82, el radio es del orden de 85 cm. Si el volumen que rodea al detector es igual o mayor que este volumen de influencia, las medidas pueden tener un carácter cuantitativo, siempre que el detector haya sido calibrado previamente utilizando un recipiente de dimensiones apropiadas, que se llena con solución radiactiva de concentración conocida. Si el espesor de agua que rodea al detector es inferior al radio correspondiente al volumen de saturación en alguna dirección, generalmente, no es posible llevar a cabo una calibración y solo se obtienen medidas relativas.

La última fila de la tabla 2 contiene las concentraciones mínimas aproximadas de trazador que pueden detectarse con esta técnica de medida por un volumen igual o mayor que el de saturación.

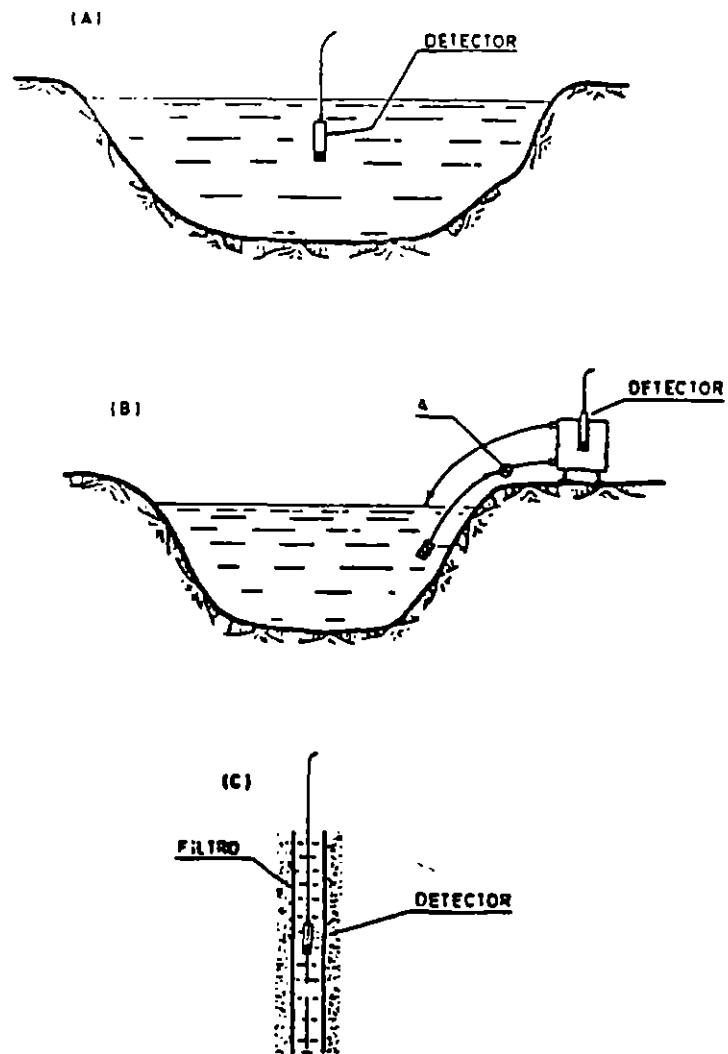


Figura 2. Técnicas diversas para la medida "in situ" de emisores gamma utilizados como trazadores en hidrología

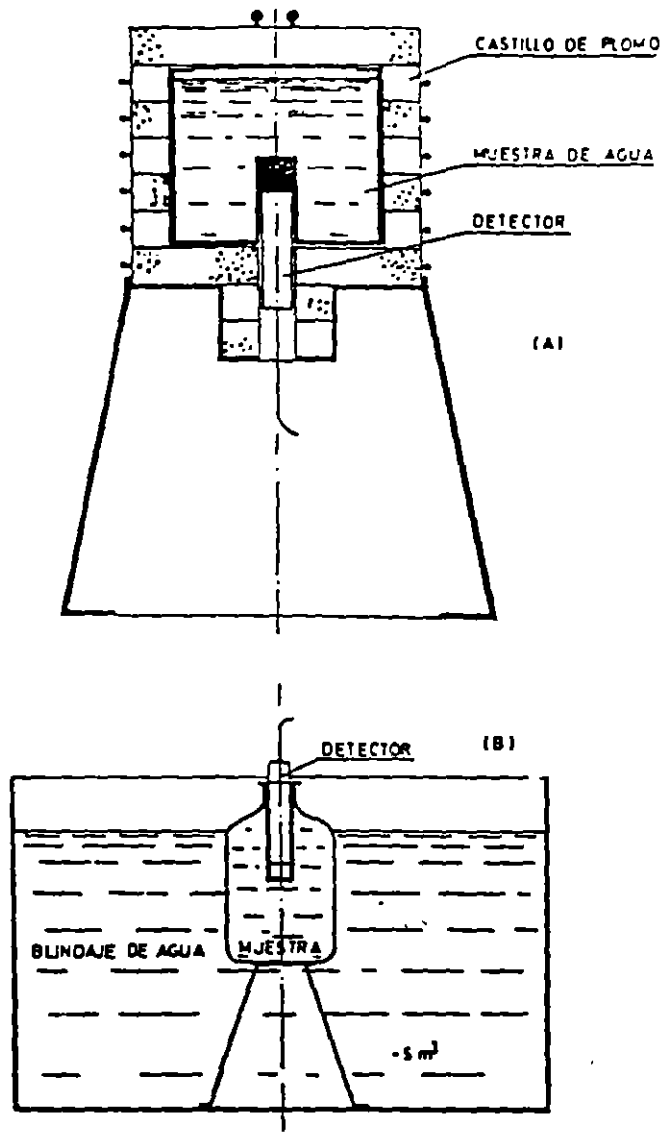


Figura 3. Técnicas para la medida de emisores gamma en muestras de agua.

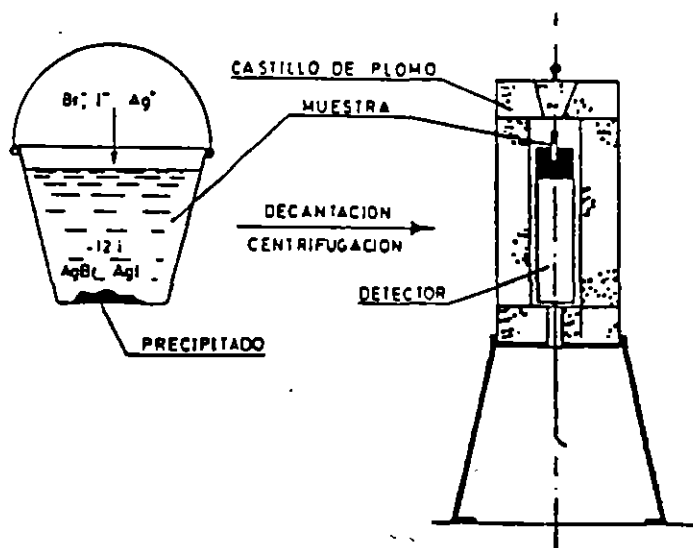


Figura 4. Ilustración del método de medida del ^{132}I y ^{82}Br basado en su precipitación con ión Ag^+ en una muestra de agua de 12 litros de volumen, aproximadamente.

Método 2 (fig. 2B)

Se trata del detector introducido en el interior de un pozo o piezómetro donde se ha inyectado o se espera que llegue el trazador. Esta disposición geométrica no puede calibrarse de forma exacta porque el detector es también sensible al trazador que se encuentra fuera del pozo próximo a sus paredes. La posición del detector con respecto al eje del pozo afecta también a la sensibilidad del detector. Una calibración aproximada puede realizarse utilizando como recipiente de calibrado un tubo de igual diámetro que el del pozo.

Método 3 (fig. 2C)

El agua que contiene el trazador se hace circular por medio de una bomba a través de un recipiente donde se encuentra el detector. La disposición de medida puede calibrarse de forma más o menos exacta llenando el recipiente con una solución calibrada del trazador.

Método 4 (fig. 3A)

Se toman muestras de agua de unos 10 litros que se colocan dentro de un vaso que tiene una cavidad para alojamiento del detector, tal como aparece en la figura. El castillo de plomo desmontable se utiliza para rebajar el fondo del detector. La geometría se puede calibrar de forma exacta y las muestras pueden medirse con gran precisión y exactitud seleccionando un tiempo adecuado de medida, y por tanto, la exactitud vienen determinados por la propia dinámica del sistema (tiempo de paso o de renovación del agua marcada).

Método 5 (fig. 3B)

El detector se introduce dentro de una botella de plástico de boca ancha utilizando un soporte que permite la reproducción exacta de la geometría de medida. Esta botella tienen una capacidad entre 20 y 50 litros y se llena con la muestra de agua que se desea medir. Como blindaje para reducir el fondo se utiliza en este caso un gran depósito o una piscina llenos de agua no contaminada. En lo demás, el método es similar al anterior.

Método 6 (fig. 4)

Este es un método utilizado por nosotros para la detección del ^{131}I y ^{82}Br en experiencias de interconexión, donde pueden producirse diluciones extremadamente altas del trazador y donde el tiempo de tránsito o de salida de este no puede predecirse. El método se basa en la precipitación de BrAg o de IAg , según que se trate de ^{82}Br o de ^{131}I , respectivamente, en muestras de agua de un volumen fijo, por ejemplo, de 10 litros. Para ello, se añaden primero alrededor de 150 mg de ion Br^- o I^- , se acidifica la muestra con unas gotas de NO_3H 1:1 y se precipita después con exceso de solución de ión Ag^+ . Después de agitar durante unos

minutos, se deja decantar el precipitado, se vierte el líquido sobrenadante y se filtra sobre filtro de pliegues. El precipitado se recoge con una espátula y se pasa a un tubo de centrifuga. Después de la centrifugación, se mide con un detector de centelleo de tipo pozo conectado a un analizador monocanal y a una escala. En el analizador se selecciona el fotopico más abundante del radioisótopo utilizado y se mide durante el tiempo que sea necesario para obtener la exactitud deseada. El método no es cuantitativo, pero, generalmente, se recupera entre el 80 y el 95% del trazador presente en la muestra original de agua. La sensibilidad de detección se incrementa en un factor aproximado de 40 para el ^{82}Br y de 100 para el ^{131}I en relación con la correspondencia al método 1. Los valores se indican en la última fila de la tabla 2.

En lo que se refiere al tritio, por tratarse de un emisor beta puro de baja energía, su medida no puede realizarse directamente en el campo, sino que tienen que tomarse muestras para ser medidas en el laboratorio. Su medida se lleva a cabo por la técnica de centelleo líquido, bien de forma directa o bien con enriquecimiento electrolítico previo (35). Las concentraciones mínimas detectables son, respectivamente, $0,2 \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ (-60 unidades de tritio, U.T.) y $3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{m}^3$ (-1 U.T.), como se indica en la tabla 2.

5.3.- Ventajas e inconvenientes

Los trazadores radiactivos ofrecen las siguientes ventajas frente a los otros trazadores:

- 1) Vida limitada del trazador, que, además, puede elegirse a voluntad, dentro de las posibilidades existentes, de acuerdo con la duración de la experiencia. La fracción de trazador remanente C_t / C_0 (C_0 = concentración inicial y C_t = concentración al cabo de un tiempo t) se obtiene en función del período de semidesintegración $t_{1/2}$ por la conocida expresión:

$$C_t = C_0 e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t} \quad (1)$$

Obviamente, después de un tiempo t igual a 8 o 10 veces el valor de $t_{1/2}$ la fracción C_t / C_0 se hace despreciable. Ello es importante con el fin de poder repetir la experiencia si fuera necesario.

- 2) Posibilidad de medida "in situ", excepto en el caso del tritio. Muchos problemas hidrológicos sólo pueden investigarse con trazadores que cumplan esta condición.
- 3) Extraordinaria sensibilidad de medida, lo cual permite el marcado de grandes volúmenes de agua con cantidades mínimas de trazador. Por ejemplo, de acuerdo con los datos de la tabla 2, con 3 curios de ^{131}I y haciendo uso del método de

medida número 6 del apartado anterior, puede marcarse un volumen teórico de agua del orden de $10^9/m^3$. El peso de estos 3 curios de ^{131}I libre de portador es del orden de 3×10^{-6} gramos y pueden adquirirse con un volumen de solución radiactiva inferior a 10 ml. Para el marcado este volumen de agua con colorantes se precisarían 10^5 Kg de dicromato sódico y entre 10 y 1000 Kg de un trazador fluorescente, dependiendo de la técnica de medida utilizada.

- 4) Medida selectiva del trazador, sin que haya posibilidad de interferencias. Mediante espectrometría de rayos gamma puede identificarse el trazador de forma inequívoca (no válido para el tritio). Casi siempre la medida puede realizarse de forma cuantitativa.
- 5) Posibilidad de modificar la forma química del trazador para mejorar su comportamiento en el sistema hidrológico. Las propiedades nucleares del radioisótopo y, por tanto, las posibilidades de detección no se alteran por la forma química o estado físico del mismo.
- 6) En el caso del tritio, este radioisótopo representa la única posibilidad existente para realizar un marcado isotópico del agua (trazador incorporado en la propia molécula del agua) de forma artificial.

Los inconvenientes más importantes de este tipo de trazadores son:

- 1) Necesidad de autorización para la adquisición y utilización de los materiales radiactivos.
- 2) En el caso de isótopos de vida corta, estos tienen que adquirirse y utilizarse con fechas fijas.
- 3) En algunos casos, necesidad de pesados blindajes (caso del bromo-82).
- 4) En algunos casos, riesgos para la población derivados de su uso, así como para los operadores que ejecutan los trabajos.

5.4.- Consideraciones sobre riesgos sanitarios

La utilización de trazadores radiactivos con fines hidrológicos puede llevar consigo, en algunos casos, riesgos para la salud de las personas, que es preciso tomar en consideración. Las normas básicas de seguridad radiológica recomendadas por el OIEA en su edición de 1.982 (29) están basadas en las recomendaciones de la Comisión Internacional sobre Protección Radiológica (36). Dichas normas describen un sistema de limitación de la dosis que incluye los siguientes elementos(37).

1) Justificación

Con el fin de evitar exposiciones innecesarias, ninguna experiencia debe ser autorizada por las autoridades competentes a menos que haya la seguridad de que los beneficios resultantes son suficientes para justificar el daño que pueda resultar de la exposición a la radiación ionizante.

2) Optimización

La planificación y ejecución de las experiencias justificadas deben ser realizadas procurando conseguir una optimización de la protección contra las radiaciones, de forma que las exposiciones sean lo más bajas posibles teniendo en cuenta los factores económicos y sociales.

3) Límites de la dosis anual

Ningún individuo será expuesto innecesariamente por encima de los límites prescritos como resultado de experiencias controladas. Los límites prescritos se refieren a la suma de las dosis equivalentes que resulten de la exposición externa durante 1 año y la dosis equivalente para toda la vida que se obtenga por ingestión de radionúcleidos durante el año. Estos son los límites primarios. Para la exposición de miembros de la población, el límite de dosis equivalente efectiva (límite primario) es 5 mSv (500 mrems). No obstante, en algunos casos en que las dosis de los mismos individuos se aproximen a este límite durante muchos años, será prudente tomar las medidas necesarias para reducir la dosis equivalente para toda la vida a un valor que corresponda a una dosis equivalente efectiva media anual de 1 mSv. Por lo demás, la autoridad competente establecerá o aprobará los límites autorizados para casos específicos, los cuales deberán ser, generalmente, más bajos que los límites de dosis primaria, aunque, en algunos casos, pueden ser igual a esta. Los límites autorizados establecidos o aprobados para estos casos específicos tendrán preferencia sobre los límites de dosis primaria.

La tabla 2 contiene los límites de asimilación (suma de ingestión, inhalación, etc.) máxima anual para los isótopos de uso frecuente en Hidrología. Puede verse que los volúmenes de agua con una concentración igual a la mínima detectable que sería necesario ingerir para alcanzar dichos límites ascienden a cifras que son del orden de miles de metros cúbicos por año. Desgraciadamente, no podemos hacer, dentro de los límites de este estudio, un análisis completo sobre los riesgos derivados del uso de trazadores radiactivos artificiales en Hidrología. Si podemos decir que, en la mayoría de los casos, estos riesgos son absolutamente despreciables. El hecho de que estos trazadores pueden ser detectados a concentraciones tan bajas, comparadas con las máximas permisibles o con los límites de asimilación, permite, casi siempre la eliminación total de los riesgos a través de un planificación adecuada de los ensayos. Esta afirmación se basa, además, en los siguientes puntos:

1) En la mayor parte de los casos, el comportamiento del

trazador que se inyecta en un cuerpo de agua se conoce previamente de forma aproximada en base a los parámetros hidrológicos. Si no es así, siempre es posible establecer hipótesis semicuantitativas de dicho comportamiento para las condiciones más desfavorables que puedan presentarse. Ello permite realizar las experiencias con grandes márgenes de seguridad.

- 2) Los ensayos con trazadores radiactivos tienen siempre un carácter transitorio, es decir, son de corta duración y no se repiten en el mismo lugar. En la mayor parte de los casos, la experiencia termina cuando el trazador no puede ser ya detectado debido a su dilución y/o desintegración radiactiva. En el caso de flujos superficiales, esto sucede al cabo de uno o varios días. Por tanto, la eventual exposición de las personas sólo puede tener lugar durante un tiempo corto, lo cual permitiría el uso de concentraciones mayores de trazador sin que se sobrepasarán los límites máximos anuales de asimilación.
- 3) Una gran parte de los estudios que se realizan tienen un carácter local y afectan a zonas de dimensiones reducidas (a lo sumo, varios km²), sobre las cuales puede ejercerse un control total, tanto en lo que se refiere a la medida de los niveles de concentración, como al uso que se hace del agua durante la experiencia. Cuando se trata de estudios de carácter regional, el volumen de agua involucrado es siempre muy grande y los ensayos se realizan marcando el agua con concentraciones extremadamente bajas (10 a 100 veces mayores que las mínimas detectables), que aún están muy lejos de las concentraciones máximas permitidas.
- 4) Los ensayos no se realizan casi nunca en cuerpos de agua destinados al consumo humano de forma que cualquier posible consumo tiene un carácter accidental y esporádico. En muchos casos, se trata de aguas contaminadas o no potables, para lo que el riesgo derivado de los productos disueltos es muy superior al del trazador radiactivo.

En resumen, se trata de técnicas en las que las concentraciones elevadas de trazador, que tal vez pudieran llevar consigo algún riesgo, se producen sólo a distancias muy cortas del punto de inyección y durante un tiempo muy corto a partir del momento de la inyección (el trazador inyectado se autodestruye por desintegración radiactiva).

6.- RETENCIÓN DEL TRAZADOR EN EL TERRENO

La retención del trazador en el terreno es uno de los principales factores que limita sus posibilidades para estudios hidrológicos, sobre todo cuando se precisa obtener datos cuantitativos. Obviamente, este fenómeno tiene mayor importancia cuando se trata de aguas subterráneas, debido al mayor contacto con los materiales sólidos del medio. Dentro de estas, el riesgo

de fijación es mayor para medios granulares que para acuíferos de rocas fisuradas.

El mecanismo más importante de retención del trazador consiste en la adsorción del mismo sobre las partículas sólidas. El carácter polar o iónico del trazador juega un papel importante en este fenómeno. Cuando se usa como trazador un elemento químico que se encuentra presente en el medio sólido (por ejemplo, iones Cl^- , Na^+ , etc.), se produce también retención por intercambio iónico. En el caso del uso del tritio en forma de agua tritiada, las moléculas de THO se intercambia con el agua de constitución de los materiales del medio (arcillas, yeso, etc.) y, por otra parte, pasan por difusión al interior de los poros cerrados semicerrados. Ambos fenómenos producen un cierto retraso en la circulación del tritio con respecto a la fracción de "agua móvil" que viaja a través de los poros, dando lugar a una larga cola de la curva de paso o de salida del trazador. Sin embargo, este agua tritiada refleja el comportamiento medio de la totalidad del agua del sistema.

El proceso de retención depende la constitución química del trazador y de los materiales sólidos del medio, así como de los componentes disueltos en el agua y de su pH. En general, se sabe que los cationes son retenidos más fuertemente que los aniones. Esto se explica por su fijación a las partículas coloidales contenidas en el agua, que están cargadas con signo negativo. Dentro de los aniones, los iones Cl^- , Br^- y I^- presentan un comportamiento satisfactorio.

Los fenómenos de retención tienen lugar en gran medida de una forma reversible y producen un retraso en la circulación del trazador con respecto al agua, tal como se muestra en la figura 5. En el caso de que se alcance un equilibrio entre el agua y el medio sólido, puede definirse un coeficiente de reparto del trazador dado por la relación:

$$k = \frac{C_s}{C_a} \quad (2)$$

siendo C_s y C_a , respectivamente, las concentraciones del trazador en el medio sólido y en el agua. El equilibrio implica que el flujo de los átomos o moléculas de trazador entre agua y medio sólido es igual en ambos sentidos.

Si el flujo de agua es de tipo unidimensional, se cumple aproximadamente (38):

$$v_t = \frac{v_a}{1+k/p} \quad (3)$$

siendo v_t = velocidad del trazador
 v_a = velocidad del agua
 p = porosidad

Sin embargo, la aplicabilidad de esta ecuación en la práctica es bastante dudosa porque, en la mayor parte de los

ensayos con trazadores, no se alcanza nunca un equilibrio y el flujo de agua es mucho mayor en el sentido agua a medio sólido que en el sentido contrario. Las curvas de paso o de recuperación del trazador indican siempre pérdidas o retenciones de este, que pueden ser despreciable en el caso de flujos superficiales a distancias cortas y muy considerables en el caso de flujos subterráneos.

Las figuras 6, 7 y 8 muestran algunos ejemplos correspondientes a ensayos realizados por nosotros, en los que las pérdidas fueron excepcionalmente importantes. La figura 6 corresponde al recorrido de 1 curio de bromo-82 a través de lavas recientes. La distancia entre el punto de inyección y el punto de afloramiento del trazador fue de unos 8 km y no había ninguna duda de que todo el trazador tenía que salir a través de este punto debido al elevado valor del caudal drenado (unos 24 m³/s). Por integración de la curva de salida se calculó que el 91% del trazador quedó retenido en la roca volcánica. Este mal comportamiento del bromo-82 pudo estar motivado, en parte, por el hecho de haber utilizado sólo una pequeña cantidad de portador (100 gramos de BrNH₃).

La figura 7 corresponde a la inyección de 28 curios de tritio en el estuario del río Guadalquivir de 110 km de longitud. El efecto de las mareas hizo que el trazador tuviera que recorrer una distancia media del orden de 3.500 km. antes de salir al mar. El fondo del estuario está cubierto por una potente capa de arcilla que fue responsable de la fijación de una gran parte del tritio. Las curvas corresponden al paso del trazador por 3 estaciones de control situadas, respectivamente, a 33, 67 y 106 km de distancia del punto de inyección. La pérdida de tritio se refleja por la diferencia entre las áreas de la curva teórica y experimental. La relación entre ambas áreas de la fracción de tritio que quedó "atrapado" por la arcilla. La curva teórica correspondiente al comportamiento de un detector conservativo.

La figura 8 corresponde a la inyección de 11 curios de tritio en la dolina de un sistema cárstico drenado en una mina situada a 4 km de distancia. El caudal de drenaje era del orden de 10 m³/s. La fracción de trazador recuperado en el afloramiento de la mina hasta el final del tramo medible de la curva de salida fue de un 36%. Esta fracción corresponde al trazador que bajó a través de los canales o fracturas de flujo preferencial y el resto quedó "atrapado" en las "microfisuras" y en posibles lentes arcillosos del sistema cárstico.

7.- CRITERIOS DE SELECCION DEL TRAZADOR

Los problemas hidrológicos que se abordan con trazadores son tan diversos que no resulta fácil hacer una definición precisa de los criterios que deben seguirse para la elección del trazador más apropiado.

En la práctica, cada problema tiene sus características peculiares que lo diferencian de otros y que deben ser analizadas

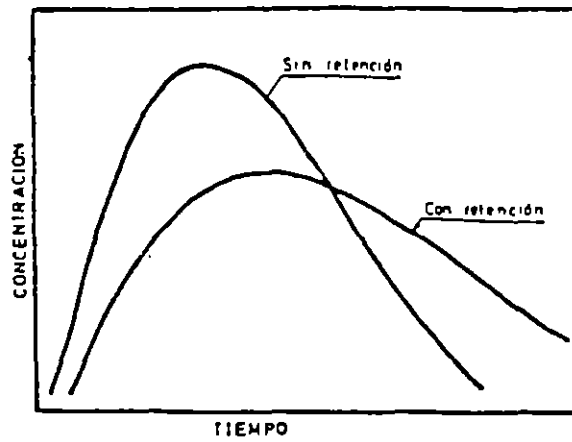


Figura 5. Efecto de la retención del trazador en el terreno sobre la curva de paso por un punto determinado.

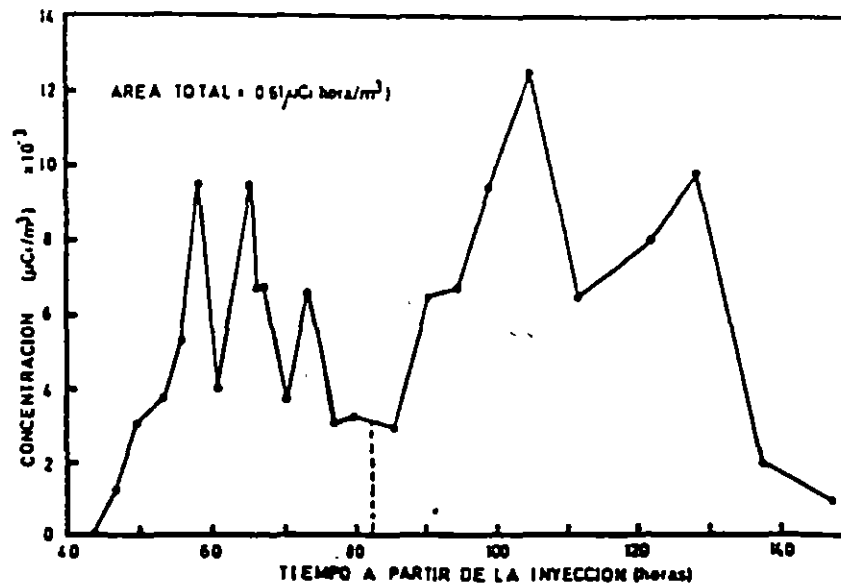
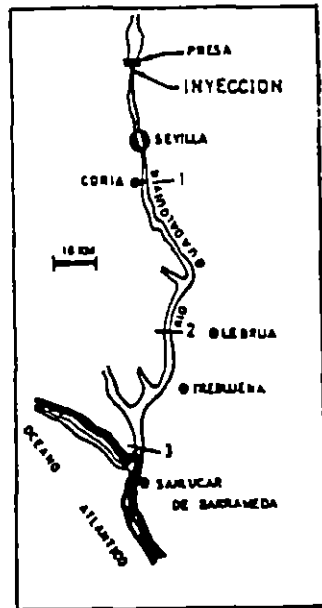


Figura 6. Curva de recuperación del ^{82}Br inyectado en un lago (1 curio de actividad) después de su recorrido a través de una formación de lava (8 km de distancia). El 91% del trazador quedó retenido en estos materiales.



1 = INYECCION DEL TRITIO
 E = CURVA EXPERIMENTAL
 M = CURVA SEGUN MODELO

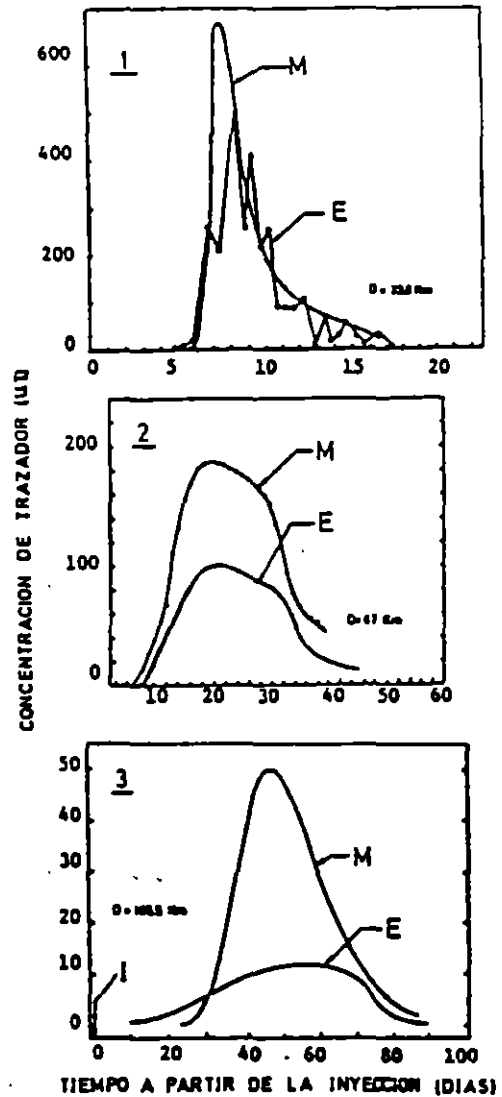


Figura 7. Inyección de 28 curios de tritio en el estuario del río Guadalquivir (España). Curvas de paso del trazador por tres estaciones de control. Las diferencias entre las curvas experimentales y teóricas se deben a la retención del tritio en las arcillas del fondo.

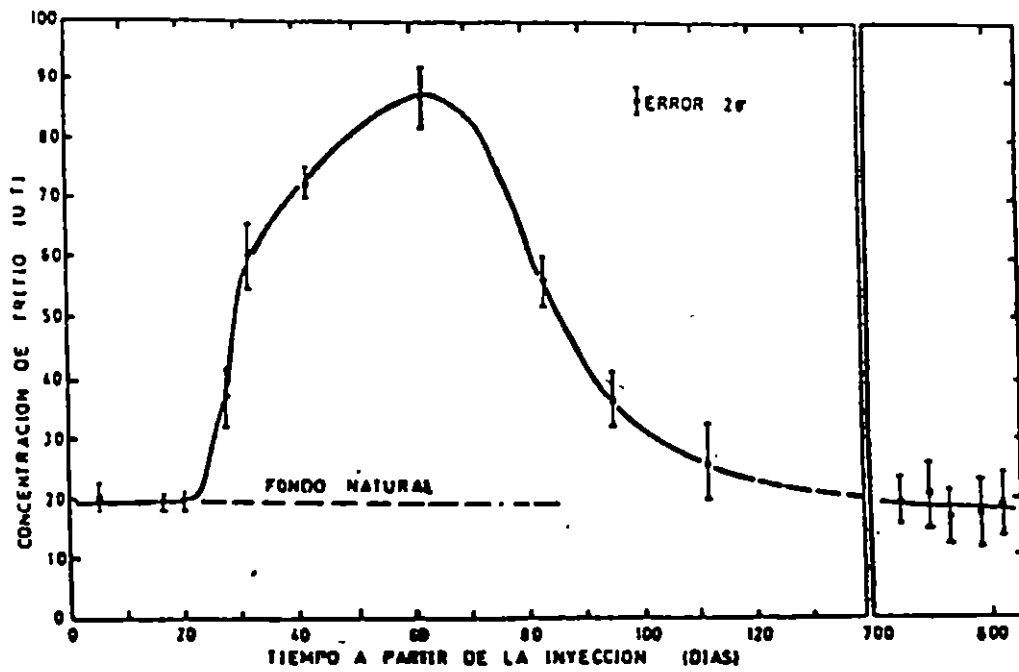
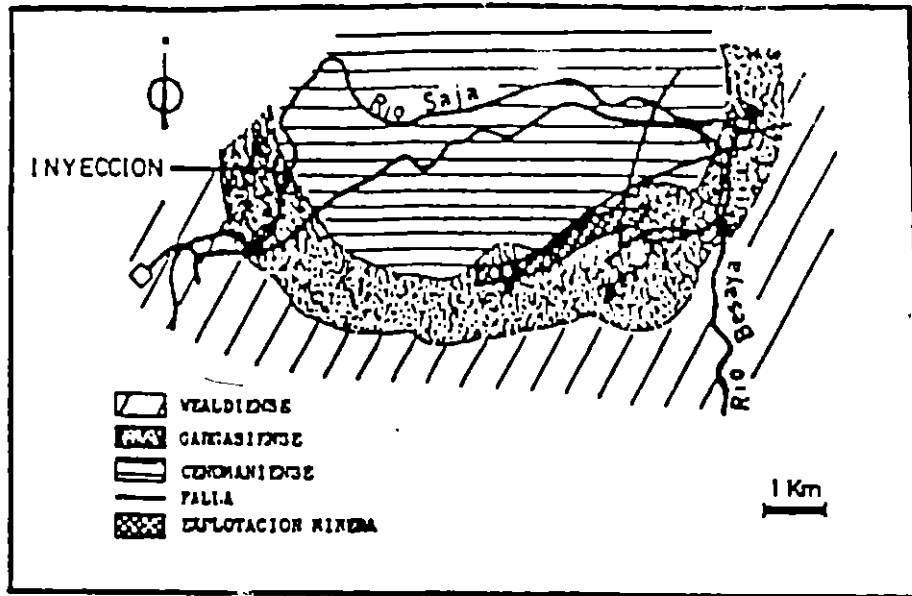


Figura 8. Curva de salida por una surgencia de una mina del trazador (tritio) inyectado en una dolina situada a unos 4 km de distancia. La mina se encuentra en un sistema cársstico. El tritio detectado en la mina después de 140 días de efectuada la inyección representa sólo el 36% del tritio inyectado.

previamente. Es obvio que la selección de un trazador tiene que hacerse en base a los siguientes criterios:

- 1) Disponibilidad. Lógicamente se trata de un criterio excluyente.
- 2) Riesgo sanitario. Debe elegirse, dentro de lo posible, el trazador que presente el menor riesgo sanitario para la población. Este menor riesgo sanitario no coincide siempre con la menor toxicidad o radiotoxicidad del trazador, porque, a veces, los factores dinámicos del proceso a investigar hacen que un trazador más tóxico presente menos riesgo para la población debido a su desaparición total o parcial en el camino que va desde el punto de inyección al punto de uso o consumo del agua (caso de radioisótopos de vida corta).
- 3) Condiciones técnicas requeridas, a las cuales nos referimos más adelante.
- 4) Aspectos económicos, que en muchos casos, juegan un papel secundario.

Bajo un punto de vista meramente técnico, el trazador debe cumplir una serie de condiciones, que varían de un caso a otro. A manera de resúmen, indicamos a continuación los trazadores considerados como más interesantes en el presente estudio:

1. Sólidos en suspensión: esporas.
2. Productos químicos iónicos.
 - a) Ión Cl^- .
 - b) Ión I^- .
 - c) Ión Li^+ .
3. Colorantes.
 - a) Dicromato sódico.
 - b) Productos fluorescentes (uranina y rodamina).
4. Elementos activables con neutrones (indio, bromo, yodo, etc.).
5. Radioisótopos.
 - a) Yodo-131.
 - b) Bromo-82.
 - c) Oro-198.
 - d) Cromo-51 como $^{51}\text{Cr-EDTA}$.
 - f) Tritio

La idoneidad de estos trazadores para un determinado estudio de acuerdo con diferentes criterios técnicos de selección se indica, de una forma estimativa (no rígida) a continuación:

Duración de la experiencia

- Menos de 1 semana: todos menos 5d y 5e.

- De 1 semana a 2 meses: todos menos 5b y 5c
- Más de 2 meses: todos menos 5a, 5b y 5c

Volumen de agua a marcar

- Menos de $10^3/m^3$: todos.
- Entre 10^3 y $10^5/m^3$: todos menos 1 y 2a.
- Entre 10^5 y $10^7/m^3$: sólo 4 y 5.
- Más de $10^7/m^3$: sólo 5a, 5b y 5e.

Medida "in situ" necesaria

- Sólo 2, 5a, 5b, 5c y 5d.

Exactitud de las medidas

- Medida cualitativa (no importa retención parcial en el terreno): todos.
- Medida cuantitativa (retención parcial en el terreno no deseable):
 Flujos superficiales con recorridos cortos (inferiores a unos 5 Km): todos.
 Flujos superficiales con recorridos largos (100 Km o más): sólo 2, 4, 5a(?), 5b, 5d y 5e (?).
 Flujos subterráneos en rocas fracturadas y recorridos largos y en rocas granulares: sólo 2a y 5e.

-Para detectar fijación en terreno con medida "in situ": solo 5c

Obviamente, cuando se consideran en conjunto estos criterios de selección, el número de trazadores de posible uso para un caso concreto se reduce mucho y, a veces, sólo quedan 1 ó 2. Esto ocurre, sobre todo, con el tritio. Hay muchas experiencias que sólo pueden llevarse a cabo con este trazador. En otros tipos de estudios interesa a veces el uso simultáneo de 2 ó más trazadores (multitrazado), los cuales deben ser seleccionados de forma que no se produzcan interferencias de medida.

8. CANTIDAD NECESARIA DE TRAZADOR

La cantidad de trazador que es preciso inyectar en el sistema para una determinada experiencia tiene que ser definida durante la fase previa de planificación en base al análisis de todos los datos hidrológicos disponibles y a la sensibilidad de la técnica de medida. En último término, la cantidad de trazador necesaria vendrá dada por el producto de la concentración media que se desea obtener y el volumen de agua que se precisa marcar o que, inevitablemente, se marca como consecuencia de la dinámica interna del sistema.

La concentración media de trazador necesaria viene

determinada principalmente, por la sensibilidad de la técnica de medida. Se define como la respuesta R proporcionada por el equipo de medida (cuentas por minuto, absorbancia, etc.) por unidad de concentración ($\mu\text{Ci}/\text{m}^3$, etc.). Dicha sensibilidad se determina experimentalmente mediante el uso de muestras de agua con concentración conocida de trazador. En muchos casos, no se necesita el conocimiento exacto de la sensibilidad, sino que basta con un valor aproximado de la misma.

Cuando se trata de un trazador radiactivo, se definen los conceptos de concentración mínima detectable (CMD) y concentración mínima medible (CMM) como aquellas concentraciones que proporcionan una respuesta tal que su desviación estadística corresponde, respectivamente, a 2σ y 10σ (σ = desviación típica o estándar). Obviamente, la fijación de una concentración media adecuada no suele presentar dificultades, porque las características de la técnica de medida son siempre bien conocidas. Sin embargo, en algunos casos en que la distribución del trazador dentro del cuerpo de agua (nube de trazador) es muy heterogénea, puede ocurrir que la concentración en determinadas zonas de la nube sea más baja que el límite inferior de detección impidiendo la medida completa de dicha nube. Cuando se trata de realizar medidas "in situ", deben tenerse también en cuenta los límites superiores de concentración, fuera de los cuales el detector no proporciona una respuesta lineal.

El cálculo o estimación del volumen de agua con el cual el trazador inyectado se va a diluir durante la experiencia presenta mayores dificultades, excepto cuando se trata del marcado total de pequeños cuerpos de agua de renovación lenta, como puede ser el marcado de pequeños lagos o embalses, de la columna de agua de un pozo, del agua inyectada en un acuífero durante la recarga artificial, etc. Fuera de estos casos, los fenómenos de difusión y de dispersión juegan un papel preponderante en la distribución del trazador dentro del cuerpo de agua.

En algunos casos, interesa marcar grandes volúmenes de agua con una concentración constante y uniforme. Esto puede llevarse a cabo por dos procedimientos:

- 1) Realización de inyecciones múltiples de trazador al objeto de obtener una rápida distribución del mismo dentro del cuerpo de agua. Esta técnica se utiliza a veces para el marcado completo o de amplias zonas de lagos o embalses (39).
- 2) Inyección del trazador a caudal constante en un punto del flujo de agua de caudal Q. Si el caudal de inyección del trazador es q y la concentración de este en la solución que se inyecta es C, la concentración c en el flujo que se marca se obtiene por la expresión:

$$\frac{Q}{q} = \frac{C}{c} \quad ; \quad c = C \frac{q}{Q} \quad (4)$$

En estos casos, se tiene una nube de trazador de grandes

dimensiones y de concentración, más o menos, uniforme y las dificultades de detección se reducen a la zona de transición entre el agua marcada y el agua no marcada. El volumen de agua a marcar se conoce previamente y el cálculo de la cantidad necesaria de trazador no presenta dificultades.

Sin embargo, el caso más frecuente es que el trazador se inyecte de forma instantánea en un punto del sistema en estudio. Se forma entonces una nube de trazador que viaja a través de dicho sistema de acuerdo con los parámetros hidrodinámicos del mismo, dejando aparte los problemas de fijación del trazador en el terreno. Debido a los fenómenos de difusión y de dispersión, dicha nube aumenta continuamente de tamaño, con lo cual la concentración media de trazador disminuye y con el tiempo, alcanza valores inferiores a la concentración mínima detectable. La teoría de los fenómenos de difusión y dispersión es muy completa y su exposición ocupa grandes volúmenes (41 a 49). La difusión en el seno de una solución es el proceso en virtud del cual los componentes iónicos o moleculares se mueven bajo la influencia de su actividad cinética en el sentido de mayor a menor concentración. La difusión tiene lugar en ausencia total de flujo y continua hasta que desaparece el gradiente de concentración. La masa de trazador que pasa a través de una determinada sección por unidad de tiempo, F , es proporcional al gradiente de concentración dC/dx y viene dada por la primera ley de Fick:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

Las dimensiones de F son $ML^{-2} T^{-1}$ y las de dC/dx son ML^{-4} . D es el llamado coeficiente de difusión y tiene las dimensiones $L^2 T^{-1}$ (m^2/s).

A partir de esta ecuación y de la ecuación de la continuidad se obtiene la ecuación diferencial que relaciona la concentración del trazador con el espacio y tiempo para flujo unidireccional, que constituye la segunda ley de Fick:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (6)$$

Si la solución se encuentra en movimiento, entra en juego el fenómeno de la dispersión, que deriva de las diferencias de velocidad del flujo entre los distintos puntos de una misma sección. La ecuación diferencial que rige el fenómeno de la dispersión tiene formas diferentes según sean las condiciones hidrodinámicas de partida. Nosotros vamos a limitar nuestra exposición a definir de una forma muy elemental los conceptos básicos de dispersión utilizados para estimar el tamaño de la nube de trazador. Para ello vamos a distinguir tres casos diferentes: 1) flujos superficiales (ríos y canales), 2) lagos y embalses y 3) flujos subterráneos.

Flujos superficiales

La ecuación de dispersión para un sistema unidimensional con régimen permanente y estacionario es:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - v \frac{\delta C}{\delta x} \quad (7)$$

siendo x la diferencia, t el tiempo y v la velocidad media del flujo. Una solución de esta ecuación es:

$$C = \frac{M}{S(4\pi Dt)^{1/2}} \exp \frac{-(x - vt)^2}{4Dt} \quad (8)$$

siendo M la masa o actividad del trazador inyectado y S la sección media del flujo. El término anterior a la expresión exponencial representa la concentración en el centro de la nube. La función es simétrica con respecto a la distancia x , pero no con respecto al tiempo t . Es decir, la distribución del trazador a lo largo del río o canal obtenida "congelando" el flujo en un momento determinado es simétrica. En cambio, la curva de paso (concentración en función del tiempo) del trazador obtenida en una estación fija de medida es asimétrica: el tramo inicial de concentración es más corto que el tramo final o cola de la misma.

El valor del coeficiente de dispersión D de la ecuación 8 puede calcularse aproximadamente a través de la ecuación siguiente:

$$D = 6,50 \sqrt{Q \cdot v} \quad (9)$$

la cual esta basada en datos experimentales (49 y 50). Q es el caudal del flujo de agua. Con este valor de D puede calcularse la concentración de trazador en función del tiempo o de la distancia al punto de inyección por medio de la ecuación 8.

Lagos y embalses

La ecuación de dispersión tridimensional cuando el trazador se inyecta en un punto de coordenadas $x = 0$, $y = 0$ y $z = 0$ de un medio homogéneo e isótopo con régimen permanente y estacionario es:

$$\left[D_x \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + D_y \frac{\delta^2 C}{\delta y^2} + D_z \frac{\delta^2 C}{\delta z^2} \right] - \left[\bar{v}_x \frac{\delta C}{\delta x} + \bar{v}_y \frac{\delta C}{\delta y} + \bar{v}_z \frac{\delta C}{\delta z} \right] = \frac{\delta C}{\delta t} \quad (10)$$

donde D_x , D_y y D_z son los coeficientes de dispersión y \bar{v}_x , \bar{v}_y , \bar{v}_z las velocidades medias a lo largo de estos tres ejes, respectivamente.

La solución de esta ecuación (41) permite calcular de evolución de la nube de trazador en función del tiempo y de la distancia al punto de inyección por medio de la ecuación:

$$C(x,y,z,t) = \frac{M}{8(\pi t)^{3/2} \sqrt{D_x D_y D_z}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t} - \frac{z^2}{4D_z t}\right) \quad (11)$$

Siendo x, y y z las distancias medidas desde el centro de gravedad o máximo de concentración de la nube a lo largo de los ejes X, Y y Z . Lo mismo que en el caso de la ecuación 8, el término anterior a la expresión exponencial representa la concentración existente en el centro de gravedad de la nube de trazador. Si se considera que la nube se desplaza a lo largo del eje X , la posición del centro de gravedad al cabo de un tiempo t corresponderá a las coordenadas $x_t = \bar{v}t, y_t = z_t = 0$ y en la ecuación 11 podrán substituirse los valores de x, y y z , respectivamente, por $x - \bar{v}t, y, z$.

La ecuación 11 es válida para lagos o embalses no estratificados dentro de una zona en la que la nube de trazador tenga aún unas dimensiones lo suficientemente pequeñas para que no alcance los límites del embalse (fondo, superficie y márgenes). Entonces se cumple $D_y = D_z$. Basándonos en datos experimentales obtenidos por nosotros y por otros autores (15), la dimensión de la nube de trazador puede calcularse, de una forma muy grosera, a partir de los coeficientes de dispersión dados por las ecuaciones siguientes:

$$D_x = 0,296t \quad D_y = D_z = 0,048t \quad (12)$$

siendo t el tiempo transcurrido desde la inyección del trazador expresado en segundos. D_x, D_y y D_z vienen dados en m^2/s .

En algunos casos, cuando la profundidad del lago es pequeña comparada con la distancia recorrida por la nube de trazador, puede utilizarse un modelo bidimensional definido por la ecuación diferencial:

$$D_x \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + D_y \frac{\delta^2 C}{\delta y^2} - \bar{v}_x \frac{\delta C}{\delta x} = \frac{\delta C}{\delta t} \quad (13)$$

La solución de esta ecuación conduce a la expresión:

$$C(x,y,t) = \frac{M}{h\sqrt{(4\pi t)^2 D_x D_y}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{v}t)^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t}\right) \quad (14)$$

h = profundidad del lago

Esta ecuación se cumple a partir de una cierta distancia al punto de inyección para la cual la distribución vertical del trazador se hace homogénea.

Muy frecuentemente, el lago se encuentra estratificado y entonces el coeficiente de dispersión en dirección vertical D_z tiene un valor que puede oscilar entre $10^{-2} D_x$ y $10^{-5} D_x$. El coeficiente D_x suele tener un valor varias veces mayor para el

epilimnión que para el hipolimnión. Las mayores diferencias entre D_x y D_z se tienen para inyección del trazador en la termoclina.

Flujos subterráneos

Debido a la pequeña velocidad de los flujos subterráneos, hay muchos casos en los que la difusión molecular no puede considerarse despreciable frente a la dispersión. El mezclado del trazador se produce de acuerdo con el coeficiente de dispersión longitudinal, D_x , que se define por medio de la expresión:

$$D_x = D_m + D_0 \quad (15)$$

siendo D_m el coeficiente de difusión molecular, D_0 un parámetro característico del medio poroso llamado dispersividad intrínseca y v la velocidad del flujo.

Los valores de D_m para medios granulares son del orden de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Los valores de D_0 varían mucho en función de las características del acuífero. De forma aproximada, pueden tomarse los siguientes valores (52):

- Entre 5 cm y 100 cm para arenas
- Entre 20 cm y 2 metros para gravas
- Entre 10 m y 500 m para rocas fisuradas

De acuerdo con estos valores, se comprueba que para flujos pequeños (inferiores a 1 m/día) se cumple $D_x = D_m$ y para flujos rápidos (mayores de 1m/día) $D_x = D_0$.

En medios homogéneos (no estratificados) se cumplen $D_y = D_z$. Los valores de D_y , D_z pueden ser entre 1,5 y 10 veces más bajos que los de D_x dependiendo de la velocidad del flujo. La figura 9 indica los valores aproximados de estos coeficientes en función de la velocidad del flujo para medios granulares homogéneos. Para medios heterogéneos y largos recorridos los valores pueden ser varias veces mayores.

En el caso de un flujo subterráneo de líneas de flujo paralelas y velocidad constante, pueden utilizarse las ecuaciones 11 y 14 para estimar la extensión de la nube de trazador, según que se trate de un medio homogéneo o estratificado, respectivamente. En este segundo caso, h representa el espesor de la capa permeable a través de la cual viaja el trazador, la cual debe encontrarse confinada entre dos capas impermeables. Para acuíferos estratificados del tipo multicapa, se utilizaría la ecuación 11 pero considerando valores de D_x , D_y , D_z que correspondan a la dinámica global de todo el acuífero.

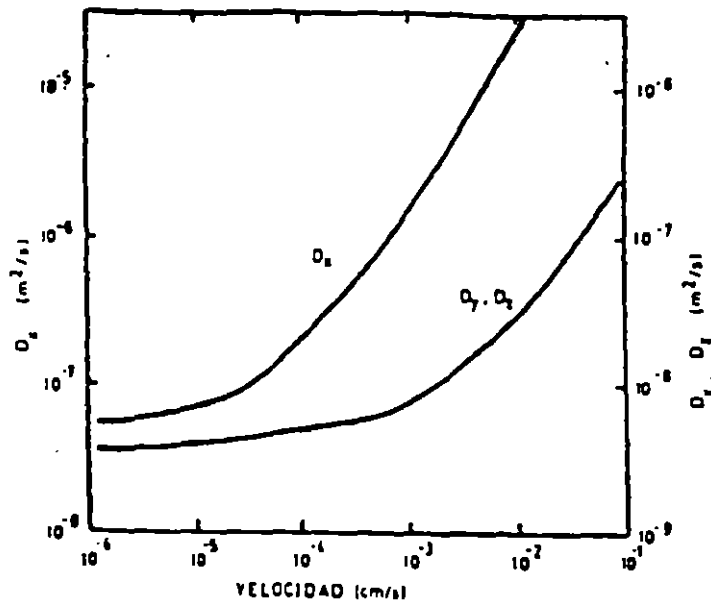


Figura 9. Valores aproximados de los coeficientes de dispersión D_x , D_y y D_z en un medio homogéneo en función de la velocidad del flujo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] KAUFMANN, W.J. and ORLOB, G.T.: "An Evaluation of ground-water Tracers, Trans. Am. Geophys. Union, 37 (1956), 297-306.
- [2] PLATA, A.: Isótopos en Hidrología, Editorial Alhambra, Madrid, 1972 (328 p.)
- [3] BRANDECKER, H., MAURIN, V. und ZOTL, J.: Hydrogeologische Untersuchungen and baugelologische Erfahrungen beim Bau des Biessbach-Speichers (Steinernes Meer). Steirische Beiträge zur Hydrogeologie. 1965, Graz, S. 67-111.
- [4] KASS, W.: Fluoreszierende Sporen als Markierungsmittel. Beiträge zur Geologie der Schweiz-Hydrologie, Bd. 28 I, S. 131-4, Bern 1982.
- [5] MARTIN, R., THOMAS, A.: An example of the use of bacteriophage as a ground-water tracer. Journal of Hydrology, vol. 23, 1974, p. 73-78.
- [6] SCHOELLER, H.: Les eaux souterraines. Ed. Masson Cie. Paris. 1962,
- [7] RAINWATER, F.H. and THATCHER, L.L.: Methods for collection and analysis of water samples. U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 1454, Washington, 1960.

- [8] ANGUITA B., F.: La fluoresceína en el trazado de aguas subterráneas (I y II), Cimbra, Revista de Ingeniería Técnica de Obras Públicas, Madrid, nº 51 y 52 1969, p. 23-26 y 5-10.
- [9] BEHRENS, H.: Eine verbesserte Nachweisenthode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fließwegen in Grundwasser, Z. Deutsch. Geol. Ges., Band 124, S. 535-544 (1973).
- [10] MOLINARI, J.: Les traceurs salins et fluorescents en hidrologie: aspects techniques et économiques de leur utilisation. Centre d'Etudes Nucleaires de Grénoble. Commissariat a l' Energie Atomique. 1969, 36 págs.
- [11] FEUERSTEIN, D.L., SELLECK, R.E.: Fluorescent tracers for dispersion measurements. Journal of the Sanitary Engineering Division. Trans.Am. Soc. Civil Engineers. SA4, vol. 89, 1963, págs.1-21.
- [12] STEPPUN, MEIMAN, GOODELL: Automatic detection of waterborne fluorescent tracers. Bull. Int. Assoc. Scientific Hydrology, vol. 14, 1971, págs. 83-89.
- [13] GUIZERIX, J.M.V. et al.: Les mesures de débit effectuées en France à l'aide de traceurs radioactifs par la méthode d'integration. Radioisotopes in Hydrology (Proc. Symp. Tokyo, 1963), TAEA, Viena (1963) 255.
- [14] BEHRENS, H.: Verfahren zum qualitativen und quantitativen Nachweis von nebeneinander vorliegenden Fluoreszenztracern, Beitr. zur Geologie der Schweiz-Hydrologie, Bd.28I, S.39-50, Bern, 1982.
- [15] ACKERMANN, G.et al.: Erfahrungen mit der Dünnschichtchromatographie beim Nachweis von Fluoreszenztracern. Beitr. zur Geologie der Schweiz-Hydrologie, Bd. 28I, S.63-68, Bern, 1982.
- [16] SMART, P.L. (1982): A review of the toxicity of 12 fluorescent dyes used for water tracing. Beitr. z. Geol. d. Schweiz Hydrologie, 28, 101-112.
- [17] SCHMOTZER, J. et al: Groundwater tracing with post-sampling activation analysis, Journal of Hydrology, Vol. 20 p. 217-236, 1973.
- [18] GRENE, R.E. (1968): Tracing with activable tracers: Part II, Hydrology. Isotopes and Radiation 6. 70-76.
- [19] BUCHELA, K. (1970): Aktivierungsanalyse in der Hydrogeologie. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 1970, 189-198.
- [20] BEHRENS, H., H. MOSER and E. WILDNER (1977): Investigation of groundwater flow with the aid of indium-EDTA complex

using neutron activation for the determination of the tracer. J. of Radioanalyt. Chem.38,491-498 .

- [21] BUCHTELA, K., MAIRHOFER, J., MAURIN, V., PAPADIMITROPOULOS, T. and ZOTL J. (1964): Vergleichende Untersuchungen an neuen Methoden zur Verfolgung unterirdischer Wasser. Die Wasserwirtschaft 54, 260-270.
- [22] CUSTODIO, E.: Utilización de isótopos en hidrología subterránea. Revista Agua, nº.61, julio-agosto 1970, págs 40-46.
- [23] JENNINGS, A.R. and SCHROEDER, M.C.: Laboratory Evaluation of Selected Radioisotopes as Ground-Water Tracers. Water Res. Research. vol. 4, núm. 4 (1968), 829-838.
- [24] LALLEMAND, A.: Contribution a la selection de traceurs radioactifs pour l'hydrogeologie. Rapport Euratom, EUR-4222f(1969).
- [25] LALLEMAND, A. and GRISON. G.: Contribution a la selection de traceurs radioactifs pour l'hydrogeologie. Isotope Hydrology (Proc. Symp. Vienna, 1970) IAEA, Vienna (1970) p. 823-33.
- [26] MOLINARI, J. et GUIZERIX, J.: Applications de la methode d'integration sur charbon actif a la detection du chrome 51-EDTA et du radon dans les eaux. Isotopes in Hydrology (Proc. Symp. Vienna, 1966) IAEA. Vienna (1967) p. 653-68.
- [27] KNUTSSON, G. and FORSBERG, H.G.: Laboratory evaluation of Cr⁵¹ -EDTA as a tracer for groundwater flow. Isotopes in Hydrology (Proc. Sym. Vienna, 1966) IAEA, Vienna (1967) p. 629-52.
- [28] KNUTSSON, G., LJUNGGREN, K and FORSBERG, H.G.: Field and laboratory tests of chromium 51-EDTA and tritium as double tracer for groundwater flow. Radioisotopes in Hydrology (Proc. Symp. Tokyo, 1963) IAEA, Vienna (1963) p. 347-63.
- [29] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Basic Safety Standards for Radiation Protection - 1982 edition. Safety Series No. 9, IAEA, Vienna (1982).
- [30] BRUSCATO, F.N. and MCHENRY, J.R.: Evaluation of selected cobalt-60 complexes as tracers of groundwater. Journal of Hydrology. Vol. 10, 1970, p. 406-417, Amsterdam.
- [31] STERNAU, R. et al.: Radioisotope tracers in large scale recharge studies of ground water. Isotopes in Hydrology. (Proc. Symp. Vienna, 1966) IAEA, Vienna (1967) o, 589-605.
- [32] RADHAKRISHNAN, A.N. SPEDNDARKAR, A., NAVADA. S.V., and RAO S.M. (1979): Groundwater recharge studies in Maharashtra, Isotopes in Hydrology (Proc. Symp. Vienna, 1978) IAEA, Vienna (1979).

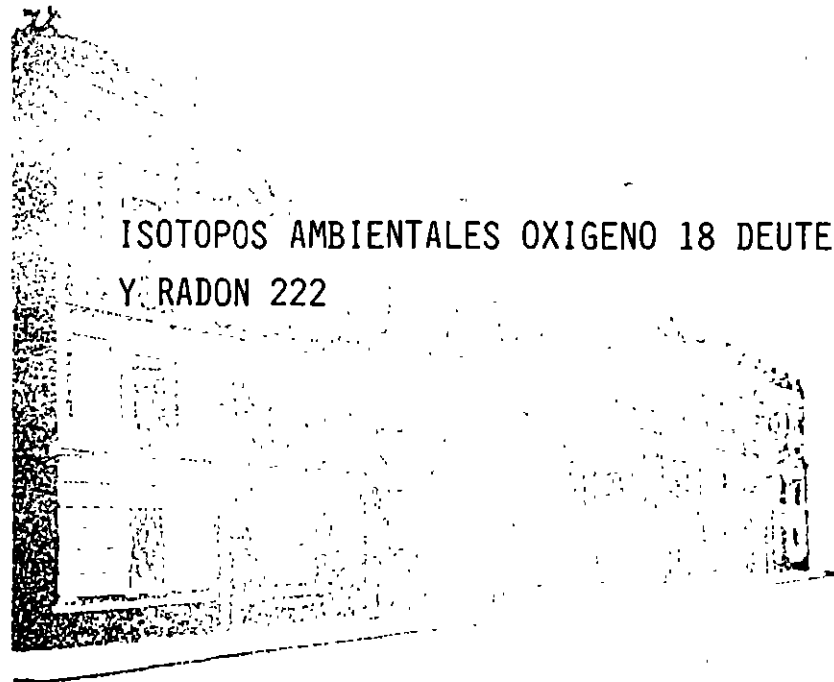
- [33] BEHRENS, H. (1982): New insights into the chemical behaviour of radioiodine in aquatic environments. Proc. Environmental Migration of Long. lived Radionuclides, IAEA Vienna, 1982.
- [34] HAMID, A. and B.P. WARKENTIN (1967): Retention of I-131 used as tracer in water-movement studies. Soil Science 104, 279-282.
- [35] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Low Level-Tritium Measurement (Proc. Consultants Group Meeting on Low-Level Tritium Measurement, Vienna 1979) IAEA TECDOC-246 Vienna, 1981.
- [36] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION, Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Publication No.26. Pergamon Press, Oxford (1977).
- [37] Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, 1983 Ed., Technical Reports Series No. 91, International Atomic Energy Agency. Vienna (1983), PAYNE B.R., Introduction, p. 15.
- [38] MAYER, S.W. and TOMPKINS E.R.: Ion exchange as a separations method. IV. A theoretical analysis of the column separations process. J. Amer. Chem. Soc. 69. 3866-3874.
- [39] PAYNE, B.R.: Water balance of Lake Chala and its relation to groundwater from tritium and stable isotope data. J. Hydrol. 11 (1970) 47.
- [40] MOLINARI, J.: Recherche et localisation de fuites sur retenues naturelles ou artificielles par techniques de traceurs, Houille Blanche 314 (1967) 301.
- [41] BAETSLE, L.H.: Migration of radionuclides in porous media, Progress in Nuclear Energy, Series XII, Health Physics, ed. A.M.F. Duhamel. Pergamon Press, Elmsford, NY., pp. 707-730.
- [42] OGATA, AKIO. Theory of dispersion in a granular medium. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-I, p. 134.
- [43] FIED, J.J.: Ground Water Pollution. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-47.
- [44] CSANADY, G.T.: Turbulent Diffusion in the Environment. D. Reidel Publishing Company, Boston, U.S.A., p. 243-5, (1973).
- [45] ELDER, J.W.: The Dispersion of a Marked Fluid in Turbulent Shear Flow. Jour. Fluid. Mech., 5. No.4, p. 544-60, (1959).
- [46] LIU, H.: Predicting Dispersion Coefficient of Sream. J. Environ. Eng. Div. A.S.C.E., 103, 59-69, (1977).

- [47] FISHER, H.B.: The effect of bends on dispersion in streams. Water Resour. Res. 5 2 (1969) 496-506.
- [48] FISHER, H.B.: Longitudinal dispersion and turbulent mixing in open-channel flow, Annual Rev. Fluid Mechanics, 5, (1973).
- [49] HULL, D.E.: Dispersion and Persistence of Tracer in River Flow Measurement. Int. J. App Rad. Isot., 13 (1962), 63-73.
- [50] PLATA, A. et al.: Hydraulic parameters of the Magdalena river (Colombia) derived from a large scale tracer experiment, (Proc. Symp. IAEA-UNESCO, Vienna, March 1991) Isotope Techniques in Water Resources Development, IAEA, 1991, pp.85-105.
- [51] BOANZA, A. y PLATA, A.: Estudio de corrientes litorales en la Costa del Sol, en relación con los emplazamientos de emisarios submarinos previstos en el Proyecto de Saneamiento Integral. I.A.W.P.P. Specialised Conference On Mediterranean Pollution, Sept., 1979.
- [52] LENDA. A. and ZUBER, A.: Dispersion of tracers in underground water experiments. Isotope Hydrology (Proc. Symp. Vienna, IAEA-UNESCO 1970) IAEA, p. 619-649 (1970).
- [53] CRANE, F.E. and GARDNER, G.H.F.: Measurements of transverse dispersion in granular media. Chem. Eng. Data, 6, p. 283-7 (1961).



**FACULTAD DE INGENIERIA U.N.A.M.
DIVISION DE EDUCACION CONTINUA**

APLICACION DE ISOTOPOS EN HIDROLOGIA



ISOTOPOS AMBIENTALES OXIGENO 18 DEUTERIO
Y RADON 222

M. EN C. ALEJANDRA CORTES SILVA

Las técnicas isotópicas, una herramienta eficaz para el diagnóstico y evaluación de las aguas subterráneas

Luis González Hita
Luis Felipe Sánchez Díaz

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,
Coordinación de Tecnología de Sistemas Hidráulicos

En las últimas décadas, las aguas subterráneas se han constituido en una fuente de abastecimiento imprescindible para el desarrollo de las sociedades. La explotación de estos recursos hidráulicos ha propiciado su vulnerabilidad, en cuanto a la degradación de su calidad y a su agotamiento como recurso. Por la importancia que revisten el diagnóstico y la evaluación actualizada de las aguas subterráneas, en este trabajo se presentan las particularidades de las técnicas isotópicas como una herramienta eficaz, complementaria de los métodos clásicos, que abre una dimensión a la solución de problemas y contribuye a una mejor comprensión del comportamiento del agua en los diferentes ámbitos del ciclo hidrológico.

Durante los últimos 100 años, las aguas subterráneas han llegado a constituir una fuente cada vez más importante de abastecimiento para usos domésticos, agrícolas e industriales en todo el mundo. A ello han contribuido la presencia casi ubicua de formaciones acuíferas, la calidad de las aguas subterráneas y el mejoramiento en las técnicas de perforación de pozos.

La explotación de los recursos hidráulicos subterráneos ha motivado, en gran parte, el desarrollo sostenido de las sociedades y también ha propiciado que la vulnerabilidad de dichos recursos se incremente, en cuanto a la degradación de su calidad, o bien en lo concerniente a su agotamiento.

En vista del interés que reviste el diagnóstico y la evaluación actualizada de las aguas subterráneas, a continuación se emiten algunas particularidades sobre el uso de las técnicas isotópicas en la geohidrología, como una herramienta que no supe, sino por el contrario, complementa a los métodos clásicos de esta disciplina. Se hace especial hincapié en los isótopos ambientales, constitutivos del agua, que permiten el estudio

regional de las aguas subterráneas. Se incluye una descripción somera de los métodos analíticos de medición empleados en el laboratorio de hidrología isotópica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Se citan algunos de los principales temas de investigación con técnicas isotópicas y se presenta un caso de estudio específico la Comarca Lagunera. Por último, se presentan algunas conclusiones al respecto

Las técnicas isotópicas aplicadas a la geohidrología

De manera clásica, los patrones de flujo en un sistema se deducen mediante investigaciones indirectas, por ejemplo, la dirección de flujo en un acuífero se establece a partir de las equipotenciales del agua en la zona saturada y la transmisividad, a través de información derivada de pruebas de bombeo. En todas las investigaciones geohidrológicas, el punto de partida es suponer que el principio de continuidad en el agua se verifica en el

medio físico. Sin embargo, no es posible obtener identificaciones directas del agua misma.

Las técnicas isotópicas permiten resolver parcialmente esta limitación, ya que proporcionan información sobre el tipo, origen y edad del agua subterránea. Para este fin, los isótopos constitutivos de las moléculas de agua (^{18}O , ^2H , ^3H) reúnen las condiciones ideales como trazadores de las mismas moléculas del agua.

Por técnicas isotópicas se entiende el empleo de isótopos estables o radiactivos existentes en el medio ambiente, tanto de origen natural como artificial, de trazadores radiactivos inyectados artificialmente y de instrumentación generadora de radiaciones ionizantes.

En las aguas subterráneas se pueden constatar algunos aspectos generales sobre la distribución de estos isótopos si el contenido isotópico no cambia dentro del acuífero, éste reflejará el origen del agua subterránea. Si por el contrario, el contenido cambia a lo largo de la dirección de flujo, entonces reflejará la historia del agua. El origen comprende la localización de las zonas, períodos y procesos de recarga; la historia, los procesos de mezclado, de mineralización y los mecanismos de descarga.

La aplicación artificial de radiotrazadores puede proporcionar, en teoría, información similar y, aun en casos de estudio específicos, datos más prácticos y precisos que los isótopos ambientales. Sin embargo, cada tipo de trazador cubre esferas de aplicación distintas en extensión y alcance: los radiotrazadores adicionados artificialmente, por lo general se emplean en un nivel de microescala, para dilucidar problemas de índole puntual, espacial y temporalmente hablando. En contraste, los isótopos ambientales permiten abordar a escala regional, cualquier problema geohidrológico sin limitaciones de tiempo y espacio.

Los isótopos más comúnmente utilizados en geohidrología son, como ya se mencionó, los constitutivos de las moléculas de agua, por ser conservativos en un intervalo amplio de temperaturas (^{18}O , ^2H , ^3H). Adicionalmente, otros isótopos ambientales existentes en el agua, en forma de compuestos disueltos (^{14}C , ^{13}C , ^{34}S , ^{15}N), son extremadamente valiosos para el estudio y diagnóstico del ciclo hidrológico.

La hidrología isotópica puede aplicarse como una metodología de aproximación independiente para la solución de problemas específicos; sin embargo, las investigaciones que incluyen una combinación de información hidrológica, geohidrológica, hidroquímica e isotópica conducen a

resultados y conclusiones más seguras y confiables (Payne, 1988).

En la actualidad la hidrología isotópica es una ciencia típicamente interdisciplinaria, que se emplea de manera habitual en las investigaciones hidrológicas, no obstante estar sujeta a una evolución científica permanente.

Isótopos estables constitutivos del agua

Generalidades

Como es sabido, el hidrógeno natural está formado por mezclas de sus isótopos ^1H (protio), ^2H (deuterio) y ^3H (tritio) y el oxígeno por ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O . En la naturaleza el ^1H y ^{16}O son los componentes mayoritarios, de forma que la especie molecular más abundante del agua es la que corresponde a la combinación de $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$. Pero, además de esta especie molecular existen otras más pesadas que incorporan un átomo de ^2H (también se denota con la letra D), de ^{18}O , ^{17}O , u otras combinaciones de estos isótopos. Las moléculas con ^{17}O ó las que incorporan dos componentes minoritarios no son de interés para la hidrología por encontrarse en una proporción despreciable en comparación con las moléculas DHO y H_2^{18}O .

Las proporciones medias de las tres especies moleculares de interés hidrológico, en el agua del mar son (Araguas y Gonfiantini, 1989):

H_2^{16}O :	997 680 partes por millón
HD^{16}O :	320 partes por millón
H_2^{18}O :	2 000 partes por millón

La denominada relación isotópica R está definida por la expresión.

$$R = \frac{\text{Núm. de moléculas del tipo } ^1\text{HD}^{16}\text{O} (\text{o } ^1\text{H}_2^{18}\text{O})}{\text{Núm. de moléculas del tipo } ^1\text{H}_2^{16}\text{O}}$$

La relación isotópica del agua en la hidrósfera es variable, porque depende de la evolución experimentada con anterioridad por las moléculas, desde que escaparon del océano hasta su llegada al lugar del muestreo.

A fin de expresar de forma homogénea las variaciones de dicha relación, fue preciso definir una muestra de agua patrón que sirviera de referencia para los distintos laboratorios dedicados a la medición del contenido isotópico de muestras de agua natural. Para ello, se preparó el llamado "patrón medio de agua del mar" conocido como

SMOW (de sus siglas en inglés, correspondientes a Standard Mean Ocean Water) (International Atomic Energy Agency, 1963). La primera versión fue originalmente preparada por H. Craig a partir de muestras de diferentes océanos, tomadas a profundidades comprendidas entre 500 y 2000 m (Craig, 1961).

Este patrón de referencia ha sido reproducido posteriormente, de manera regular, por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Las variaciones de la relación isotópica para oxígeno o deuterio, con respecto al patrón SMOW, se expresan como desviaciones en por mil (‰), mediante la expresión:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \times 10^3 \quad (1)$$

El valor de δ puede ser positivo o negativo, dependiendo de si la muestra tiene mayor o menor relación isotópica que el SMOW. Una δ positiva indica, por tanto, mayor concentración que el SMOW en el isótopo pesado correspondiente (^{18}O ó D).

Fraccionamiento isotópico

La desviación δ en las aguas meteóricas varía entre límites amplios debido a diferentes causas. Una es el fraccionamiento producido durante los cambios de estado, el cual es motivado por la diferencia de presión de vapor de las tres especies moleculares. Si designamos por p a esta presión de vapor, se cumple:

$$p(^1\text{H}_2^{16}\text{O}) > p(^1\text{H}_2^{18}\text{O}) > p(^1\text{H}\text{D}^{16}\text{O}) \quad (2)$$

La presión de vapor determina la velocidad de evaporación o de condensación del agua. Por tanto, las moléculas ligeras ($^1\text{H}^{16}\text{O}$), que tienen mayor presión de vapor, se evaporan más rápido y se condensan más lentamente que las moléculas pesadas, es decir, presentan una tendencia mayor a permanecer en la fase de vapor durante el cambio de estado. El factor de fraccionamiento α se define por la expresión:

$$\alpha_{A(B)} = \frac{R_B}{R_A} \quad \left(\text{o} \quad \frac{R(B)}{R(A)} \right) \quad (3)$$

α expresa la relación isotópica en la fase o compuesto B relativo al del A . Este coeficiente indica enriquecimiento ($\alpha > 1$) o empobrecimiento ($\alpha < 1$) del isótopo pesado en B con respecto a A .

En general, los efectos isotópicos son pequeños: $\alpha \neq 1$, por lo cual, la desviación de α respecto a 1 es por definición el coeficiente de enriquecimiento isotópico y se emplea con frecuencia en hidrología isotópica.

$$\epsilon = (\alpha - 1) \times 10^3(\text{‰}) \quad (4)$$

Si se cumple la condición de equilibrio entre fases (evaporación o condensación en condiciones de equilibrio), el coeficiente de fraccionamiento equivale al cociente entre las presiones de vapor de las dos especies moleculares consideradas.

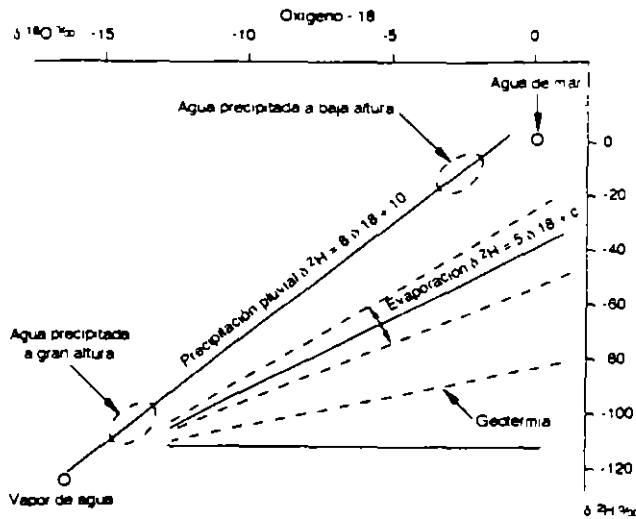
El valor de α es mayor que la unidad y aumenta a medida que disminuye la temperatura a la cual se produce el cambio de estado. Por tanto, en la fase de vapor, la relación isotópica es menor que en la fase líquida y el valor α es más negativo que el de ésta.

Cuando un sistema binario, como las mezclas de H_2O con DHO o con H_2^{18}O , se encuentra en un estado termodinámico en el cual las dos fases (líquido y vapor) pueden coexistir, las proporciones de los componentes de ambas fases están determinadas por la tendencia relativa de cada componente a pasar de una fase a otra de acuerdo con su presión de vapor. En tales condiciones, las dos fases se encuentran en equilibrio, y el valor de α permanece constante. Pero si la energía del sistema se modifica por calentamiento o enfriamiento, el valor de α se modifica también. Si este proceso es muy lento, se conserva la constancia de este coeficiente. Cuando el cambio de estado se produce en condiciones de equilibrio, las concentraciones de ^{18}O ó D , así como las desviaciones de α , se modifican en cualquiera de las fases, a lo largo de una línea que obedece a la ecuación

$$\delta_D = 8\delta_{18} \quad (5)$$

En la naturaleza, el fenómeno de condensación ocurre en condiciones muy próximas a las de equilibrio, pero éstas no se mantienen casi nunca en la evaporación. Cuando el cambio de estado se realiza en condiciones de no equilibrio, el fraccionamiento isotópico aumenta proporcionalmente en mayor magnitud para el ^{18}O que para el D y, por tanto, la relación $\text{DHO}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ en la fase de vapor es más baja que cuando existe equilibrio. Como consecuencia de ello, la pendiente o coeficiente angular de la recta anterior es menor que 8 (entre 4 y 6, según los casos) (véase ilustración 1). Este fenómeno está motivado por el efecto cinético

1. Variaciones naturales del contenido de 2H y ^{18}O en el ciclo hidrológico



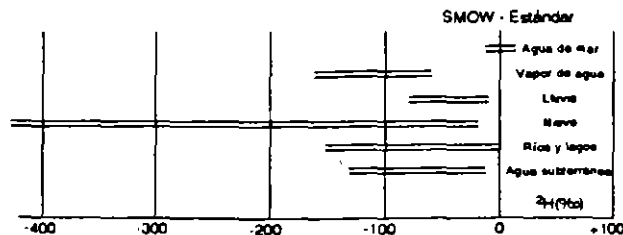
inherente a la transferencia de moléculas de una fase a otra, en la cual intervienen los coeficientes de difusión de las distintas especies moleculares, que son diferentes.

Composición isotópica de las aguas meteóricas

La composición isotópica del agua del mar es muy uniforme (valor δ próximo a cero), excepto en áreas concretas de dimensiones reducidas, donde pueden producirse variaciones significativas debido a la acumulación de aguas continentales (por ejemplo, desembocaduras de ríos) o cuando hay un efecto de evaporación (mares interiores, bahías muy cerradas, etc.). En la ilustración 2 se muestran los rangos típicos de variación en el contenido del deuterio para diferentes tipos de agua de formación natural. Las variaciones correspondientes en el contenido de oxígeno-18 son similares.

El proceso de transporte del agua del mar hacia los continentes conlleva la evaporación de aquella para formar la nube y la condensación posterior del vapor. Estos fenómenos dan lugar al fraccionamiento isotópico de las especies moleculares

2. Variaciones naturales del contenido de deuterio en diferentes tipos de agua



existentes en el agua. El fraccionamiento producido por evaporación del agua del mar hace que la nube formada tenga siempre valores negativos con respecto a ella. Como dicho fraccionamiento aumenta al disminuir la temperatura, la nube será tanto más negativa cuanto más baja sea la temperatura de evaporación. Como la evaporación se produce en condiciones de no equilibrio, se origina un efecto cinético adicional que hace que la nube y las precipitaciones subsiguientes producidas a expensas de la misma no obedezcan a la ecuación $\delta_D = \delta\delta_{18}$, sino que caen dentro de una línea cuya ecuación es

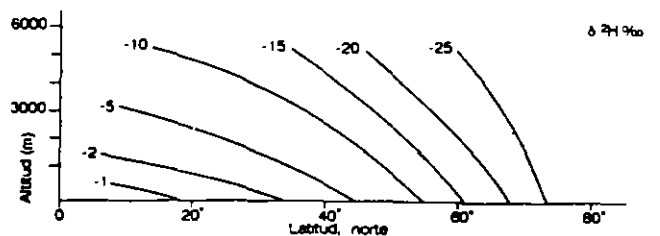
$$\delta_D = \delta\delta_{18} + 10 \quad (6)$$

Esta ecuación es válida para la mayor parte de las aguas meteóricas del globo, pero hay muchas zonas donde no se cumple, por ejemplo, en regiones litorales, islas pequeñas y áreas que reciben frentes nubosos procedentes de mares interiores. La ordenada en el origen de valor 10 en la ecuación anterior se denomina exceso de deuterio.

La composición isotópica de las precipitaciones que ocurren sobre los continentes depende de la historia del agua, que se inicia en el momento de salir del mar y termina cuando se colecta la muestra (Fritz y Fontes, 1980). A medida que la nube avanza, va perdiendo agua por condensaciones sucesivas hasta que el frente nuboso pierde su actividad. Puesto que las moléculas pesadas HDO y $H_2^{18}O$ condensan de forma preferente, la nube se va empobreciendo en estas dos especies moleculares. Esto hace que las precipitaciones tengan valores δ más negativos a medida que se alejan de la fuente de producción de vapor (véase ilustración 3).

Los océanos son las fuentes de producción de humedad, por lo cual, la precipitación en las planicies costeras no difiere sustancialmente de la precipitación oceánica, pero a medida que la humedad es transportada hacia los continentes,

3. Concentración de deuterio en función de la latitud y altitud

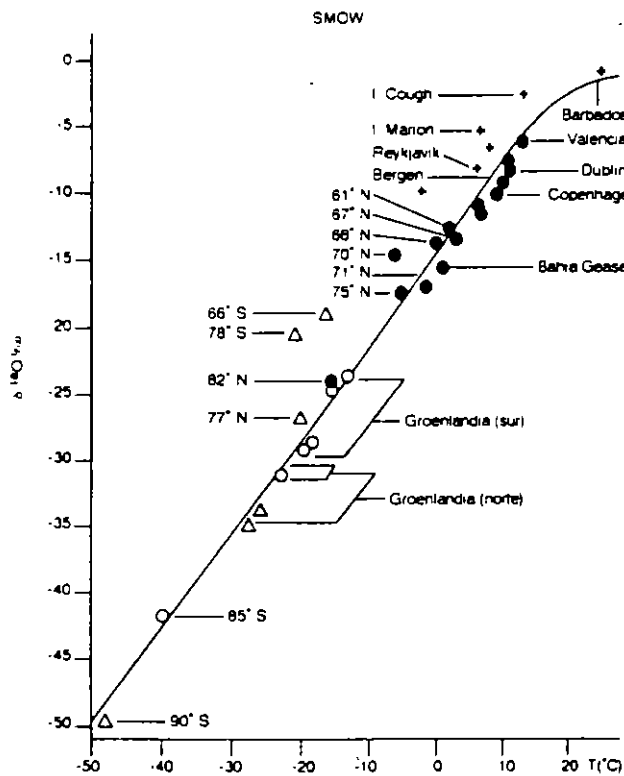


se produce un empobrecimiento de los isótopos pesados. Una parte importante de la humedad precipitada reingresa a la atmósfera, por efecto de la evapotranspiración, sin experimentar fraccionamiento isotópico adicional; es decir, retorna con la misma composición isotópica con la cual se precipita. Por ello existen correlaciones sencillas, entre los valores delta promedio de la precipitación y la temperatura. En la ilustración 4 se muestra la variación de la δ_{18} del agua de lluvia versus la temperatura, observada a escala global por W. Dansgaard, en estaciones del Océano Atlántico (Dansgaard, 1964).

La mayor parte del vapor atmosférico se produce en las regiones de los vientos alisios, situados alrededor de una latitud de 20° N y S. Estas regiones de producción preferencial de vapor de agua se desplazan hacia los polos en verano y se alejan en invierno por efecto térmico. Este hecho, junto con la menor temperatura ambiente de invierno (mayor coeficiente de fraccionamiento), hace que las precipitaciones de la mayor parte de los puntos del globo sean más negativas en invierno que en verano.

Además de los fenómenos relatados, la composición isotópica de las precipitaciones líquidas

4. $\delta^{18}\text{O}$ vs. temperatura media anual en diferentes latitudes



puede modificarse, en el mismo momento en que se produce, por las dos causas siguientes:

- El intercambio isotópico con el vapor atmosférico previamente existente. Este fenómeno influye sólo durante los momentos iniciales de la precipitación porque, luego, la atmósfera se satura de vapor de igual composición que esta última.
- La evaporación parcial de las gotas de agua durante su caída al suelo. Como en el caso anterior, afecta sólo en los momentos iniciales de la precipitación, cuando la atmósfera no se encuentra saturada de vapor. Su efecto es el de aumentar la concentración de isótopos pesados, dando valores excesivamente positivos. Este fenómeno es importante en el caso de precipitaciones de corta duración o de poca intensidad.

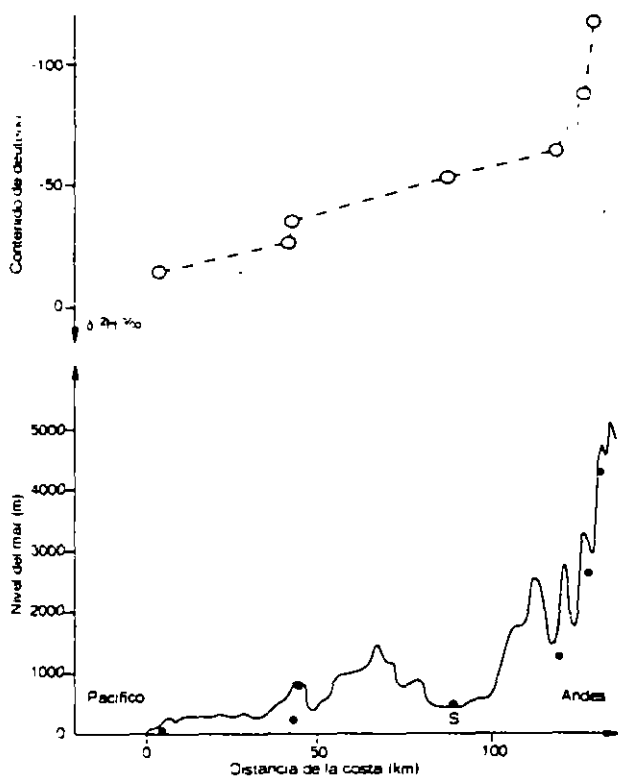
Otro factor muy importante que influye en la composición isotópica de las precipitaciones de áreas montañosas, es el llamado efecto de altitud, derivado de la mayor velocidad de difusión de las moléculas ligeras en la atmósfera durante el desarrollo vertical de las nubes y del aumento de la condensación del vapor de agua a medida que disminuye la temperatura. El resultado es que las precipitaciones de cotas más elevadas son más negativas; la proporción de cambio es del orden de 0.3 por mil para el ^{18}O y de 2.5 por mil para el D (valores δ) para cada 100 m de diferencia de altitud (véase ilustraciones 3 y 5).

A pesar de los factores indicados, las precipitaciones de cualquier punto del globo tienen una composición anual media característica, que se repite año tras año con variaciones pequeñas (véase ilustración 6).

Otros factores que causan fraccionamiento

La composición isotópica de las precipitaciones puede modificarse durante el proceso de infiltración, como consecuencia de una evaporación parcial de la misma. El resultado es que el agua se hace más pesada (valores δ más positivos) y los puntos del diagrama que relacionan los valores δ_D y δ_{18} caen a la derecha de la línea correspondiente a la ecuación $\delta_D = 8\delta_{18} + 10$, es decir, sobre la llamada línea de evaporación de coeficiente angular menor que 8 y de exceso de deuterio menor que 10. La evaporación del agua puede producirse por acumulación previa en la superficie o bien una vez que se encuentra en la capa superficial de la zona

5. Contenido de 2H de la precipitación media mensual con el perfil de altitud en la dirección W-E



Fuente: Stuchler, W., 1980

no saturada. El efecto es similar y el grado de enriquecimiento isotópico depende de la fracción de agua que se evapore (véase ilustración 1).

Como consecuencia de las variaciones estacionales de los valores δ en las precipitaciones, se comprende que la composición isotópica de las aguas subterráneas depende del período del año en que se produce la recarga. Pero, como este período se conserva de forma regular, las aguas infiltradas suelen tener una composición isotópica más o menos constante.

En el caso de las aguas sometidas a elevadas temperaturas en el subsuelo (aguas termales), suele producirse un intercambio isotópico significativo entre el oxígeno del agua y el del medio rocoso (silicatos, carbonatos, etc.). Como en general el oxígeno de la roca tiene un valor δ próximo a cero por mil y el del agua suele ser negativo, el valor de esta última se aproxima a cero. El fenómeno es fácil de apreciar porque en el diagrama (δ_D vs δ_{18}) los puntos se desplazan de la línea de aguas meteóricas de forma paralela al eje de la δ_D , ya que este último no varía (véase ilustración 1).

Otro factor importante en algunos casos es el que permite identificar aguas antiguas de épocas pasadas más frías (períodos glaciares) basándose en sus valores δ excesivamente negativos. Ello es consecuencia del aumento del fraccionamiento cuando disminuye la temperatura.

Tritio ambiental

Generalidades

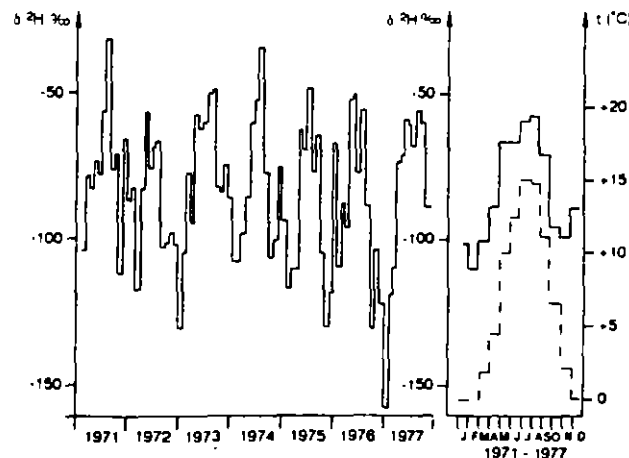
El tritio (T) es un isótopo radioactivo del hidrógeno con número de masa 3 (3H) que se desintegra por emisión de partículas beta de una energía máxima de 18 KeV, con un período de semidesintegración de 12.43 años.

La presencia del tritio en las precipitaciones se debe a las siguientes causas:

- Emisión directa por el sol a razón de 0.12 átomos/s/cm² de superficie solar.
- Reacciones nucleares producidas en la alta atmósfera por interacción de los rayos cósmicos con el nitrógeno y otros gases, variando la velocidad de producción entre 1 y 1.5 átomos/s/cm² de superficie terrestre.
- Explosiones termonucleares (reacciones de fusión de bombas de hidrógeno) producidas en la atmósfera entre 1952 y 1963 y con menos frecuencia en tiempo reciente.

Las dos primeras fuentes de producción de este elemento (origen cosmogénico) han actuado permanentemente, produciendo concentraciones

6. Contenido de 2H en la precipitación media mensual de Hohenpei Benberg (RFA), promedio pesado mensual de 2H y temperatura media mensual en el período 1971 a 1977



Fuente: Stuchler, W., 1980

medias en las precipitaciones comprendidas entre 2 y 10 unidades de tritio (U.T.), dependiendo del lugar. La unidad de tritio corresponde a una relación en número de átomos presentes $T/H = 10^{-18}$ y equivale a 3.2×10^3 microcurios por m^3 de agua

Tritio de origen termonuclear

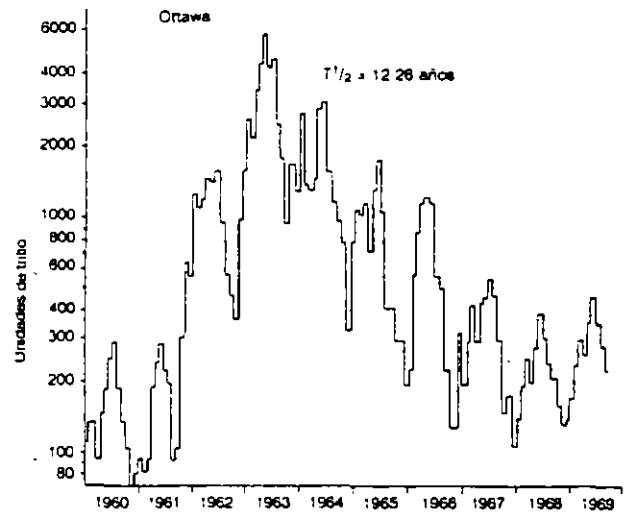
Las explosiones nucleares liberaron en la atmósfera grandes cantidades de tritio, de forma que las concentraciones en las precipitaciones llegaron a alcanzar valores de hasta mil veces mayores que los existentes con anterioridad a los ensayos nucleares. El tritio liberado en la atmósfera en forma de hidrógeno da lugar a la formación de moléculas de agua del tipo THO, y se incorpora como tal al ciclo hidrológico.

Cuando una masa de agua queda aislada en el subsuelo, después de su infiltración, su concentración de tritio disminuye de acuerdo con el período de semidesintegración de este isótopo. Debido a este proceso de desintegración natural, las concentraciones de tritio en aguas infiltradas con anterioridad a 1952 son difícilmente detectables en la actualidad y, de forma inversa, la presencia de tritio indica infiltración o recarga producida durante el lapso termonuclear.

Durante el período 1952-1981, la concentración de tritio en las precipitaciones de cualquier punto del globo ha variado dentro de límites muy amplios. Esta variación ha sido motivada, principalmente, por las causas siguientes:

- Frecuencia e intensidad de las explosiones termonucleares, representadas por el número de megatones detonados durante cada año. Estos factores determinaron la aparición de picos de concentración en 1954, 1959, y sobre todo, en 1963, siendo este último derivado del elevado número de ensayos realizados en 1961 y 1962 (véase ilustración 7).
- Lugar de realización de los ensayos, que en su mayor parte, corresponden al hemisferio norte. Por esta razón las concentraciones producidas en este hemisferio fueron muy superiores a las del hemisferio sur.
- Oscilaciones estacionales como consecuencia de los flujos existentes en la estratósfera, donde se almacena la mayor parte del tritio liberado, mezclado en la tropósfera, de donde es arrastrado por las precipitaciones. En el hemisferio norte estos fenómenos se traducen en la aparición de un pico de mayor concentración durante

7. Variación de tritio en Ottawa, Canadá



Fuente Stiehler W 1980

los meses de mayo o junio y otro de menor concentración en diciembre o enero, el primero es 1.4 veces mayor que la concentración media anual y el segundo, unas 0.4 veces inferior a dicha concentración.

Aparte de los efectos indicados, hay otros factores que influyen en la concentración de tritio en las precipitaciones, tales como la latitud (la concentración aumenta con ésta) y el grado de continentalidad (mayor concentración al aumentar la distancia al mar). En las zonas costeras se produce un intercambio entre el vapor de agua local procedente del mar y el agua de los frentes nubosos haciendo que la concentración disminuya. Esto es consecuencia de que la concentración en el agua de mar es muy baja (10 o más veces menor que en las precipitaciones locales) (Eriksson, 1965; Plata, 1972 e International Atomic Energy Agency, 1967).

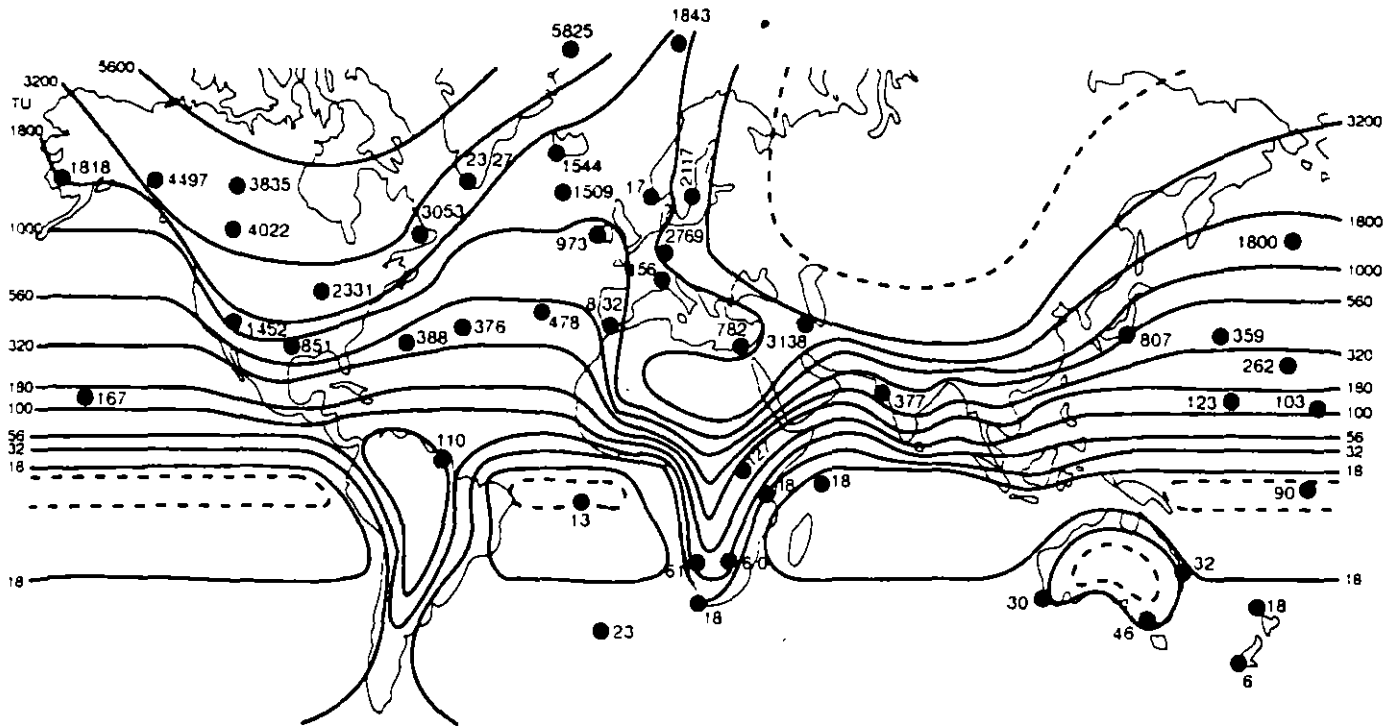
En la actualidad el hemisferio norte tiene concentraciones de tritio mucho mayores que los valores correspondientes al hemisferio sur. En la ilustración 8 se muestra un ejemplo de la distribución global de tritio, monitoreado por la red mundial de estaciones del Organismo Internacional de Energía Atómica y la Organización Meteorológica Mundial (Wilsen y Ferguson, 1960).

Carbono - 14

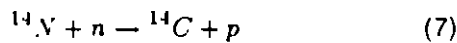
Generalidades

El carbono-14 es un isótopo radiactivo que se desintegra por emisión de partículas beta de 156

8. Distribución global de tritio (valores promedio para 1963)



KeV de energía máxima, con un período de semi-desintegración $t_{1/2}$ de valor de 5 730 años. Este isótopo se genera de forma continua en la alta atmósfera, por interacción de los neutrones liberados por la radiación cósmica con el nitrógeno-14, de acuerdo con el proceso.



(n = neutrón, p = protón)

La mayor parte del ^{14}C se produce a una altitud media de unos 1 600 m y llega a la superficie terrestre en forma de CO_2 . Entra a formar parte del ciclo biológico del carbono, distribuyéndose, por tanto, entre la atmósfera y todos los seres vivos. La composición natural del carbono se indica en el cuadro 1.

Es un hecho aceptado universalmente que la tasa de producción de ^{14}C en la atmósfera se ha mantenido constante, al menos, durante los últimos 10 000 años (International Atomic Energy Agency, 1968). Ello implica la constancia del flujo de rayos cósmicos que irradia la atmósfera. En cualquier caso, las variaciones posibles ocurridas son pequeñas y no influyen en la datación de

1. Composición natural y algunas propiedades de los isótopos del carbono

Núcleo	Peso del isótopo ($^{12}\text{C} = 12$)	Tipo de decaimiento	Energía máxima (MeV)	Vida media	Abundancia natural (%)
^{10}C	10.01700	β^-	1.90	191.0 s	-
^{11}C	11.01114	β^-	0.98	20.4 m	-
^{12}C	12.00000	estable	-	-	98.39
^{13}C	13.00335	estable	-	-	1.11
^{14}C	14.00324	β^-	0.156	5730.0 a	10 $^{-10}$ *
^{15}C	15.00940	β^- , γ	9.8(β^-) 5.3(γ)	2.3 s	-
^{16}C	16.00963	-	-	0.7 s	-

*El valor está basado en la concentración atmosférica de ^{14}C de 0.2 Bq/g de carbono. El carbono de los materiales fósiles, sedimentos marinos y materiales geológicamente antiguos no contiene ^{14}C .

las aguas subterráneas, donde son mucho más importantes los errores derivados de otras causas.

El tiempo medio de permanencia del ^{14}C en la atmósfera es inferior a 5 años y su intercambio con el de los seres vivos es muy rápido. Debido a esta renovación tan rápida del ^{14}C en comparación con su vida promedio ($5730/\ln 2 = 8267$ años), la actividad específica (microcurios por gramos de carbono) del mismo en la atmósfera y en todos los seres que participan del ciclo biológico, se mantiene constante para cualquier lugar de la

Tierra (Olsson, 1968). Dicha actividad específica tiene un valor medio de 13.56 desintegraciones por minuto por cada gramo de carbono

Cuando el carbono queda aislado del ciclo biológico por la muerte del ser vivo o, en el caso del agua, por infiltración de ésta, su actividad específica disminuye en función del tiempo, de acuerdo con la ley exponencial de desintegración radiactiva dada por la ecuación.

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}, \text{ o bien } A_t = A_0 e^{-t \ln 2 / t_{1/2}} \quad (8)$$

siendo.

- A_t = actividad al cabo del tiempo t
- A_0 = actividad inicial.
- λ = constante de desintegración.
- $t_{1/2}$ = período de semidesintegración

Teniendo en cuenta el valor de $t_{1/2}$ indicado anteriormente para el carbono, la edad t de una determinada muestra viene dada por la expresión

$$t = 8267 \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (9)$$

La actividad inicial A_0 se obtiene a través de un patrón universal de ácido oxálico preparado con carbono de 1950, exento de C de origen termonuclear, por el National Bureau of Standards. La actividad A_t se expresa como tanto por ciento de la correspondiente al patrón A_0 y la ecuación anterior queda de la forma:

$$t = 8267 \ln \frac{100}{Pm} \quad (10)$$

Pm = tanto por ciento de actividad de la muestra respecto al patrón de carbono moderno.

Reacciones que alteran la actividad específica

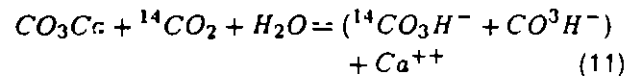
Cuando el carbono de la muestra permanece inalterado durante el período transcurrido desde su aislamiento del ciclo biológico, hasta el momento de realizar la toma de la muestra, la ecuación (9) conduce a buenos resultados. Esto ocurre con frecuencia en el caso de restos de seres vivos, sobre todo cuando se trata de carbono orgánico. Por lo que toca al agua, la datación se realiza a partir del carbono-14 asociado con las especies carbonatadas del agua (CO_2 e ión bicarbonato). Inicialmente, el ^{14}C llega al agua por disolución

de CO_2 moderno durante la precipitación y sobre todo durante el proceso de infiltración. La presión parcial de CO_2 en la atmósfera es del orden de 10^{-35} atm, mientras que en la capa superficial del suelo es de 10 a 100 veces mayor (10^{-2} atm). Esto se debe al CO_2 aportado por las plantas en su proceso respiratorio y la descomposición de sus restos. Por tanto, la mayor parte del CO_2 arrastrado por el agua durante su infiltración procede de esta capa superficial (carbono biogénico).

En el agua subterránea el carbono se encuentra presente en forma de bióxido de carbono disuelto, ión bicarbonato e ión carbonato. De acuerdo con el valor del pH más usual de las aguas subterráneas, la forma de ión carbonato rara vez se encuentra de manera natural; por lo cual la atención se centra en el ión bicarbonato y el bióxido de carbono (véase ilustración 9).

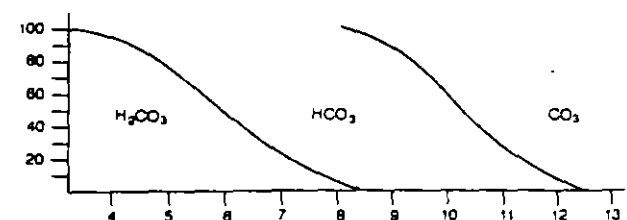
Cuando el agua se precipita sobre la superficie del terreno, contiene bióxido de carbono disuelto, el cual a su vez forma ácido carbónico. Sin embargo, el agua en contacto directo con la atmósfera no puede disolver más de 1.2 mmoles de HCO_3^-/l , no obstante, es común encontrar valores superiores en el agua subterránea. Esto se debe al hecho de que durante el proceso de percolación, el agua de lluvia al atravesar la zona de aereación, absorbe el bióxido de carbono de origen biogénico hidrolisado, en forma de iones carbonato y bicarbonato. Los principales procesos que ocurren en la zona saturada, se representan en un diagrama de bloques (véase ilustración 10).

Como se sabe, el agua con exceso de CO_2 disuelto es químicamente activa y reacciona con los carbonatos existentes en el medio sólido de acuerdo con el proceso:

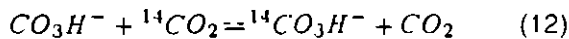


Los carbonatos del medio son de formación muy antigua y, salvo casos excepcionales, están exentos de ^{14}C . Por tanto, al producirse esta

9. Variación natural de las especies carbonatadas en función del pH medio



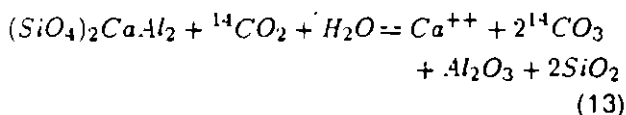
aportación de carbono antiguo, disminuye la actividad específica del carbono total. De acuerdo con el proceso anterior, todo el carbono existente en forma de CO_2 y la mitad del que está en forma de bicarbonato serían del tipo biogénico, es decir, aportado por el agua durante su infiltración. Por tanto, con un análisis químico simple del agua bastaría para determinar un factor de corrección de la edad, por efecto del aporte de carbono antiguo procedente del medio. Pero el proceso es todavía más complicado. Una vez que se alcanza el equilibrio definido por la ecuación (11) dentro de la zona no saturada, se tiene un sistema, formado por agua que contiene CO_2 y CO_3H^- en equilibrio, en contacto con una fase gaseosa que contiene CO_2 moderno. En tales condiciones, se produce un intercambio isotópico entre dicho CO_2 y las especies carbonatadas del agua, del tipo siguiente.



La constante de equilibrio de este intercambio depende de la presión parcial de CO_2 en la zona no saturada y de la temperatura. Su resultado es un aumento de la actividad específica del ${}^{14}C$ en el carbono total del agua.

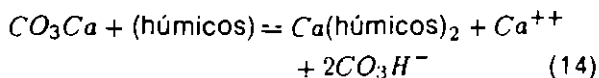
Aparte de los procesos anteriores, hay otras reacciones químicas que pueden producirse en el subsuelo y que pueden alterar la actividad específica del carbono-14 del agua. Estas son las siguientes:

- Meteorización de silicatos



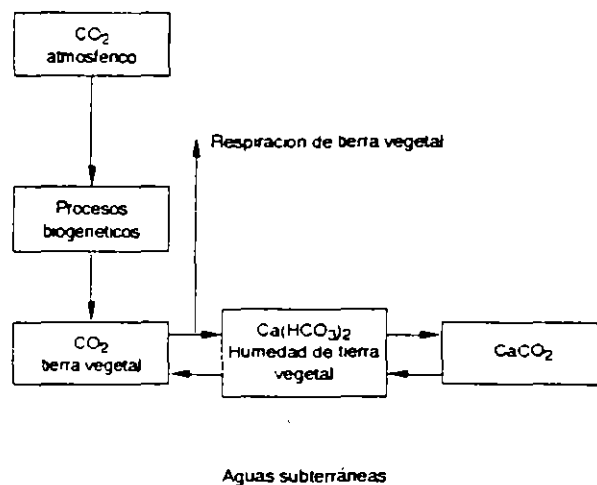
La transformación de CO_2 en CO_3H^- rompe el equilibrio de las especies carbonatadas, y puede dar lugar a la precipitación de carbonatos.

- Disolución de carbonatos por ácidos húmicos



Se produce un aporte al agua de carbono antiguo exento de ${}^{14}C$.

10. Principales procesos que afectan la composición isotópica de las especies carbonatadas durante el ciclo hidrológico del carbono

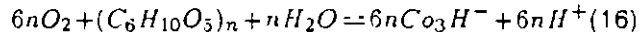


- Reducción de sulfatos por metano



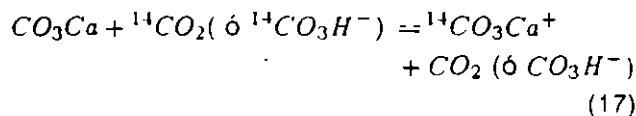
Igualmente, se produce aporte de carbono fósil al agua.

- Oxidación de restos de plantas



Los restos serían muy antiguos y estarían exentos de ${}^{14}C$. Además, los hidrogeniones liberados producirían la disolución de CO_3Ca .

- Intercambio isotópico del tipo:



Se produce una disminución en la actividad específica del ${}^{14}C$. Este intercambio sólo es importante en el caso de aguas sometidas a temperaturas elevadas.

- Precipitación de carbonatos

Puede producirse como consecuencia de un cambio del pH del agua o por efecto del ión común, por ejemplo, disolución de yeso. Al precipitar CO_3Ca quedan libres hidrogeniones y se produce la disolución de CO_3Ca del medio.

• Aporte de CO_2 de origen volcánico

En el caso de acuíferos en áreas volcánicas, el CO_2 está exento de ^{14}C y origina una disminución de la actividad específica de este isótopo. Además el aporte al agua de CO_2 proporciona nueva actividad química a ésta y, como resultado, se disuelve más CO_3Ca del medio, con el mismo efecto anterior.

Métodos de corrección de la edad

Se han desarrollado métodos de corrección de la edad del agua subterránea, obtenida por el método del ^{14}C , para el caso en que el proceso del error sea la disolución de carbonatos (ecuación 11), así como para casos en que, adicionalmente, se produzca intercambio isotópico (ecuación 12) y precipitación de CO_3Ca . Como se desprende de lo expuesto en el apartado anterior, el carbono que se extrae de la muestra de agua del acuífero procede, en parte, del carbono biogénico disuelto por el agua en forma de CO_2 en el momento de su infiltración y, en parte, de los carbonatos del medio sólido disueltos por el agua. Los métodos de corrección tratan de evaluar la proporción en que intervienen ambos tipos de carbono en el correspondiente de la muestra. El tanto por ciento en que interviene el carbono biogénico se utiliza en la ecuación (9) en sustitución del 100 por ciento. A continuación se describen brevemente algunos de los principales métodos correctivos.

• Método de Vogel

Está basado exclusivamente en resultados experimentales. Según este método, todas las muestras de aguas modernas, no contaminadas con ^{14}C de origen termonuclear presentan una actividad específica que oscila entre el 80 y 90% de la correspondiente al patrón de carbono moderno. El criterio consiste en utilizar como valor de A_0 , en lugar del 100%, el valor de $85 \pm 5\%$ (Vogel y Ehhalt, 1973; Vogel, 1970).

• Método de Tamers

Este método se basa en admitir como única fuente de alteración de la actividad del ^{14}C del agua la definida por la ecuación (11). Por tanto, se considera que todo el CO_2 presente en la muestra de agua más la mitad de los bicarbonatos proceden del carbono biogénico. La edad se calcula entonces por la expresión siguiente (Tamers, 1975):

$$t = 8267 \ln \left(\frac{100}{P_m} \frac{a + 0.5b}{a + b} \right) \quad (18)$$

siendo a la concentración de CO_2 y b la del ión CO_3H^- en la muestra de agua analizada. El método puede conducir a resultados satisfactorios cuando la presión parcial de CO_2 en la zona no saturada sea muy baja.

• Método de Pearson

Este método está basado en la medida de la relación $^{13}C/^{12}C$ o, más exactamente, de la desviación isotópica δ_{13} , dada por la expresión (Pearson y Handshaw, 1970).

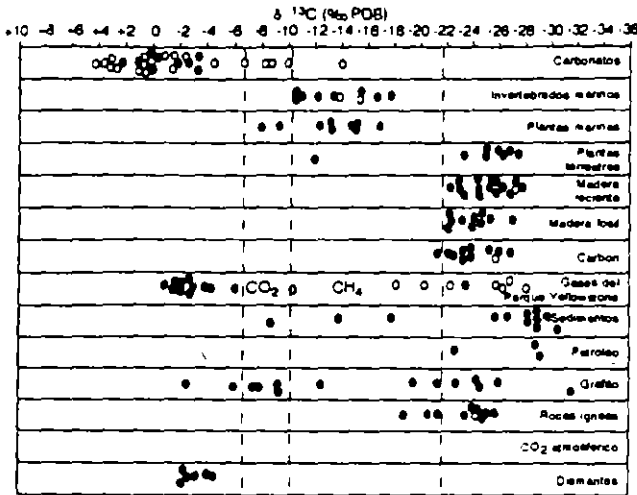
$$\delta_{13} = \frac{R_m - R_p}{R_p} \times 10^3 (\text{‰}) \quad (19)$$

siendo R_m la relación $^{13}C/^{12}C$ en la muestra y R_p la misma en un patrón internacional de carbono-13, que está formado por carbono de origen marino de la formación PDB (Peedee Belemnite de Carolina del Sur, EUA).

Es un hecho comprobado que en el proceso de asimilación fotosintética del carbono por las plantas se produce un fraccionamiento isotópico entre las especies ^{13}C y ^{12}C , de forma que el carbono asimilado está empobrecido en el primero de estos isótopos. El factor de fraccionamiento producido es constante para la mayoría de las plantas y corresponde a un valor de $\delta_{13} = -25 \pm 2$ por mil (Mann, 1983). Casi en la totalidad de los casos, se acepta este valor como la desviación isotópica del ^{13}C para el CO_2 biogénico captado por el agua durante su infiltración (en la ilustración 11 se muestran las variaciones naturales de ^{13}C , en función del estándar PDB, en diversos organismos y materiales carbonatados).

En cambio, los carbonatos del medio rocoso tienen una desviación δ_{13} comprendida entre 0 y -2 por mil si son de origen marino antiguo, pudiendo ser algo más negativos si son recientes. Puesto que el valor de δ_{13} en los carbonatos del medio es más positivo que el correspondiente al carbono biogénico, cuando el agua disuelve carbonatos del medio por cualquier proceso, el valor de δ_{13} en el carbono total del agua aumenta proporcionalmente. Si se designa como f a la fracción de carbono biogénico existente en la muestra de agua, $1 - f$ será la fracción correspondiente al carbono procedente del medio rocoso. Si se denomina δ_{13r} a la desviación isotópica del carbono

11. Variaciones naturales en los valores de la $\delta^{13}C$ en diversos organismos y materiales carbonatados (Estándar PDB)



asociado al medio rocoso y δ^{13b} a la del carbono biogénico, la desviación correspondiente al carbono de la muestra de agua δ^{13m} sería.

$$\delta^{13m} = f\delta^{13b} + (1 - f)\delta^{13r} \quad (20)$$

de donde:

$$f = \frac{\delta^{13m} - \delta^{13r}}{\delta^{13b} - \delta^{13r}}$$

por tanto la edad dada por la ecuación (1), quedaría modificada de la forma siguiente

$$t = 8627 \ln \left(\frac{100}{P_m} \times f \right) \quad (22)$$

Al igual que el método de Tamers, este otro método conduce a buenos resultados cuando la influencia del intercambio definido por la ecuación (12) es escasa. Tiene la ventaja sobre el anterior en que es más directo y corrige la edad del error introducido por el carbono del medio rocoso presente en el agua, independientemente de los procesos químicos participantes.

• Método de Mook

Este método de corrección está basado en la aceptación de que el carbono inicialmente disuelto por el agua en forma de CO_2 es, como en el caso anterior, de origen biogénico, que este CO_2 disuelve carbonatos del medio por el proceso de la ecuación (11) y que los bicarbonatos formados se intercambian con el CO_2 biogénico existente en

la zona no saturada de acuerdo con el proceso de la ecuación (12) (Mook, 1972). Cuando el agua llega a la zona saturada, se produce un equilibrio isotópico entre CO_2 y CO_3H^- y, a partir de aquí, el sistema permanece inalterado.

Radio trazadores adicionados artificialmente

Otro tipo de trazadores utilizado en la investigación de los sistemas hidrológicos, lo constituyen los radiotrazadores de producción artificial. Esta variedad de isótopos inestables es producida en reactores nucleares, en forma deliberada y controlada. Son, por lo tanto, trazadores ajenos al medio físico, de gran utilidad para resolver problemas de carácter local, que impliquen tiempos cortos de duración (días o meses)

Las técnicas de radiotrazado permiten estudiar los parámetros que caracterizan el comportamiento dinámico del agua. El trazador es una determinada sustancia, que se agrega al sistema en estudio, para marcar algunos de sus materiales constitutivos y observar su evolución a través del tiempo y/o su distribución final. El trazador debe comportarse en forma idéntica al material en estudio, pero debe tener la propiedad adicional de distinguirse y ser detectado en presencia de los demás materiales

Para investigar cualquier sistema hidrológico, la elección del trazador depende de: la precisión requerida, las condiciones para su detección *in situ*, las consideraciones de seguridad radiológica y, principalmente, de su comportamiento en el medio físico que se estudia (International Atomic Energy Agency, 1990). Las propiedades del radiotrazador están básicamente relacionadas con la forma química y estabilidad bajo condiciones de prueba; los fenómenos de captura, migración, inestabilidad química y degradación son efectos que influyen en el comportamiento del trazador.

Los radiotrazadores se utilizan con frecuencia para determinar parámetros de acuíferos, en condiciones naturales de flujo, mediante las técnicas de pozo único y pozos múltiples, así como bajo condiciones de bombeo. Permiten determinar la velocidad de flujos verticales, la de filtración, la porosidad efectiva, los coeficientes de dispersión longitudinal y transversal y la dirección de flujo (Drost, 1989).

El trazador ideal para dilucidar una gran variedad de problemas hidrológicos es, sin duda, el tritio adicionado. No obstante, como trazador artificial debe emplearse en sistemas hidrológicos

limitados, ya que produce serios disturbios en los niveles naturales de tritio en el ambiente. Un ejemplo de una investigación mal planeada, es el caso del acuífero de Neusiedlersee, Austria, en 1964, en el cual se inyectaron 100 curios de tritio y 20 años después aún persisten niveles elevados del trazador en el área donde se realizó la inyección.

Existen riesgos radiológicos asociados con el empleo de los radiotrazadores, pero si las investigaciones se diseñan convenientemente y son ejecutadas por personal entrenado y equipo adecuado, los riesgos radiológicos pueden reducirse a un nivel de consecuencias despreciables (Plata y Moser, 1990).

En el cuadro 2, se describen los radiotrazadores utilizados con mayor frecuencia en el estudio de los sistemas hidrológicos, junto con algunas de sus características principales.

Métodos analíticos de medición

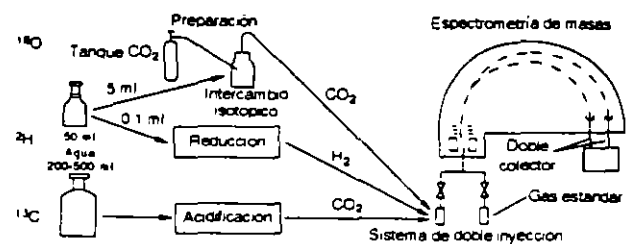
Espectrometría de masas

La determinación analítica del contenido isotópico de una muestra de agua se realiza mediante un espectrómetro de masas. Este es un instrumento que permite determinar las abundancias relativas de las especies constitutivas del agua: hidrógeno

(¹H, ²H) y oxígeno (¹⁶O, ¹⁸O). En un procedimiento típico de análisis, la muestra bajo investigación es ionizada y los iones, después de ser acelerados en un campo eléctrico, penetran en un campo magnético normal describiendo trayectorias circulares, cuyos radios dependen de la masa de los iones. Los núclidos de masas diferentes emergen del campo magnético e inciden en colectores especiales que permiten su medición separada, con lo cual es posible medir su abundancia relativa en función de un estándar de referencia (SMOW, PDB, Viena-SMOW, etc.). El error experimental de medición es del orden de 0.1 ‰ para el oxígeno y de 1 ‰ para el hidrógeno (véase ilustración 12).

Con este instrumento de precisión es posible medir además otros isótopos que se encuentran adicionados al agua y que permiten obtener conclusiones geohidrológicas significativas de la muestra en cuestión (¹⁴C, ¹³C, ³⁴S, ¹⁵N). En los

12. Técnica analítica para la determinación de los isótopos estables ²H, ¹⁸O y ¹³C



2. Radiotrazadores utilizados en hidrología

No	Isótopo y composición química	Vida media	Energías (MeV)	Límite anual de ingestión (Bq)	Concentración máxima derivada ¹ (µCi/m ³)	Concentración mínima detectable (µCi/m ³)
1	³ H como HTO	12.26 a	0.018	3.0E9	1.40E5	0.12
2	⁵¹ Cr como ⁵¹ Cr (EDTA)	27.80 d	0.324 (9%)	1.0E9	4.90E4	0.80
3	⁵⁸ Co como ⁵⁸ Co (EDTA) K ₃ (⁵⁸ CoαCN) ₆	71.00 d	0.810 (100%) 0.510			0.06
4	⁶⁰ Co como ⁶⁰ Co (EDTA)	5.17 a	1.170 (100%) 1.330 (100%)			0.03
5	⁸² Br como NH ₄ ⁸² Br	35.7 h	0.550 (69%) 0.610 (43%) 0.690 (29%) 0.760 (86%) 0.820 (26%) 1.300 (31%) 1.460 (16%)	1.0E8	4.90E3	0.02
6	¹³¹ I como K ¹³¹ I Na ¹³¹ I	8.05 d	0.080 (2.2%) 0.280 (5.3%) 0.360 (8.2%) 0.640 (9%) 0.720 (3%)	1.0E4	4.90	0.08

¹ Concentración máxima del radionúcleo en agua, considerando un consumo de agua de 550 litros
² Medición directa por centelleo líquido

próximos meses se instalará en el IMTA un espectrómetro de masas VARIAN MAT 250 de doble colector, que permitirá medir ambos grupos de isótopos estables.

Tritio ambiental

El procedimiento analítico empleado en el laboratorio de hidrología isotópica del IMTA para la medición del tritio ambiental, consiste en cuatro procesos básicos: destilación de la muestra original, enriquecimiento por electrólisis, posdestilación y medición por centelleo líquido. Los principios y detalles experimentales, el lector interesado en más detalles puede consultarlos en la literatura especializada. Los procesos mencionados se muestran esquemáticamente en la ilustración 13.

Carbono-14

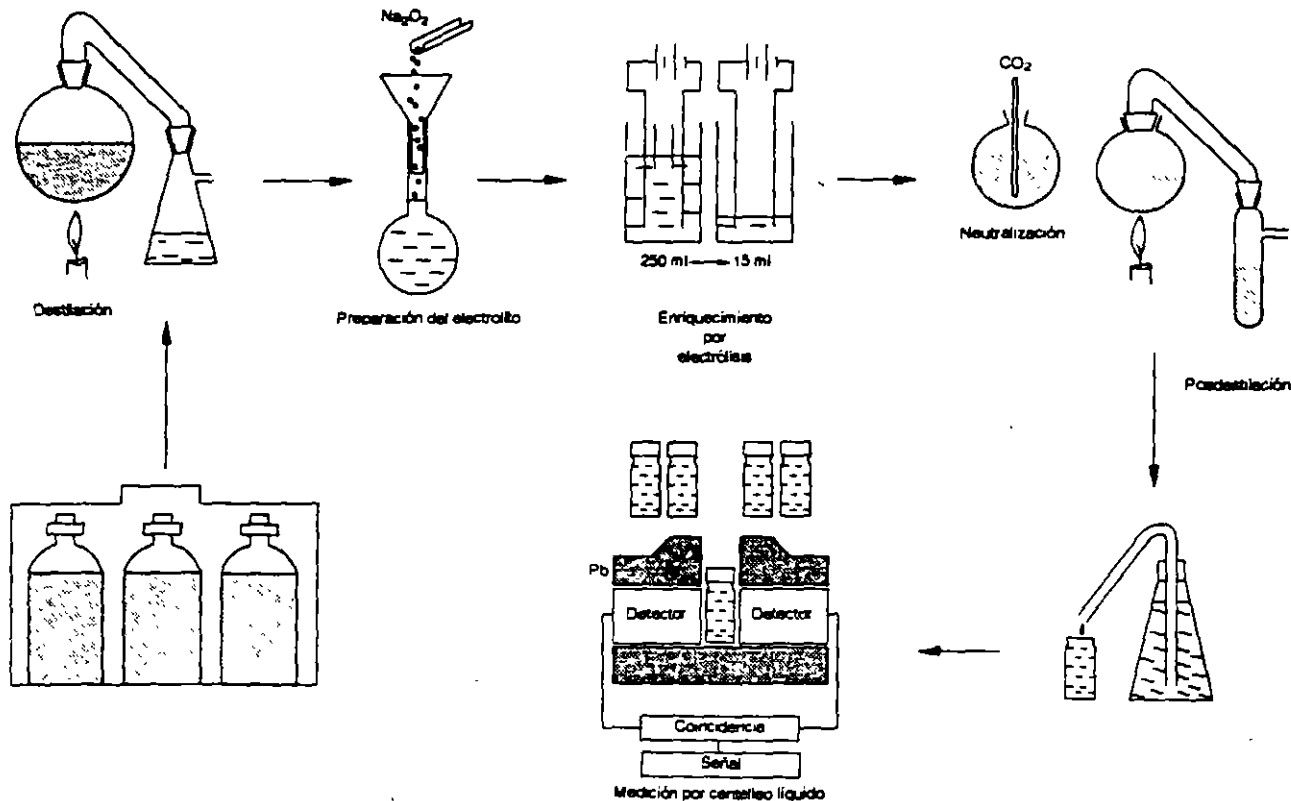
La determinación del contenido de ^{14}C en muestras de agua natural requiere previamente de la precipitación en campo de las especies carbonatadas disueltas en el agua. Para ello es indispensable realizar una estimación *in situ* del contenido de carbonatos y bicarbonatos de la muestra en

cuestión, lo cual permite estimar el volumen de agua necesario para la recolección de cuando menos tres gramos de carbono para la datación de la muestra. El método utilizado en el laboratorio de hidrología isotópica del IMTA para la obtención del carbono es el de la síntesis del benceno. Esta técnica permite obtener, a través de diversas reacciones químicas, a alta temperatura y vacío, carbono en forma de benceno líquido, el cual, mezclado con un centelleador y estandarizado con benceno muerto, permite medir por centelleo líquido el porcentaje de carbono moderno presente en la muestra de agua. Los detalles del método se muestran en la ilustración 14.

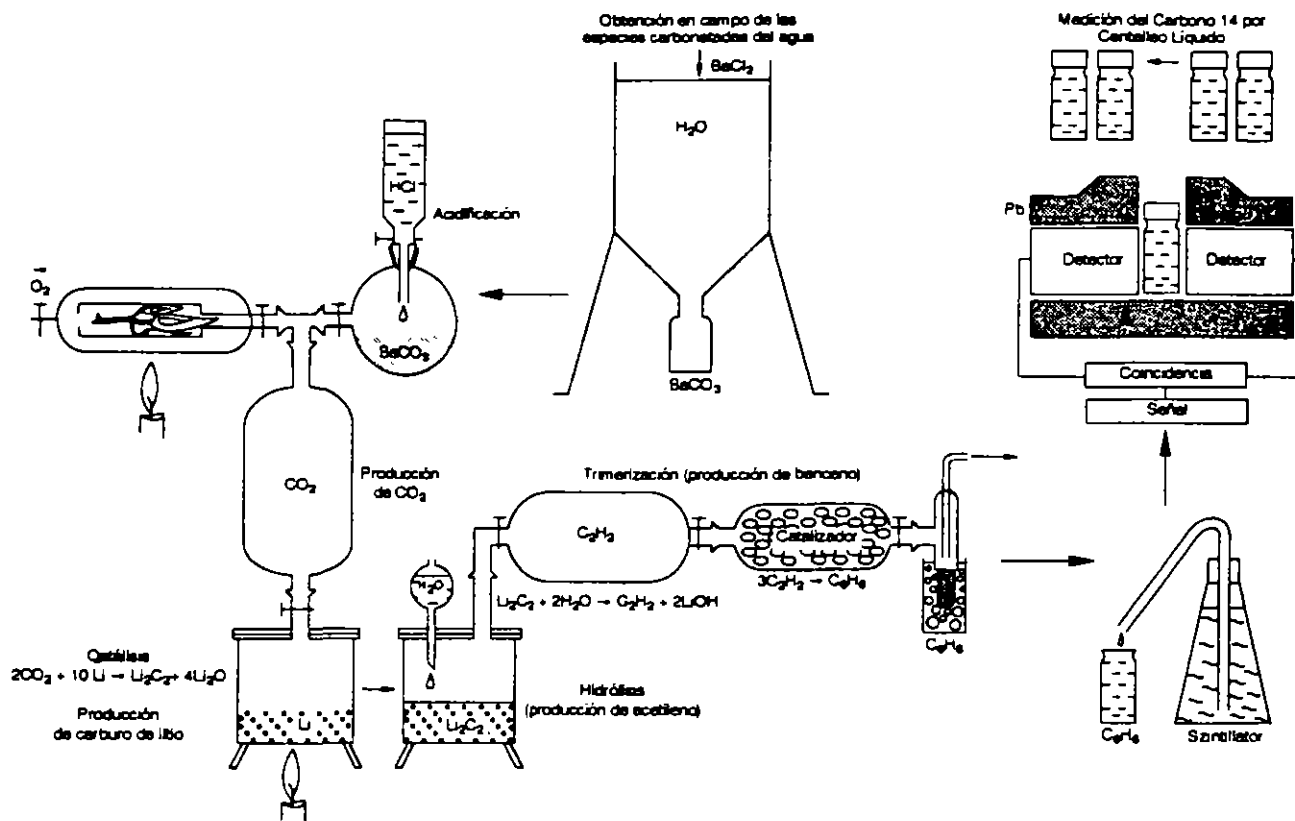
Radioisótopos emisores gamma

Por las características de los isótopos inestables, emisores de radiación gamma, en las investigaciones hidrológicas se emplean directamente dispositivos instrumentales de tipo portátil, para obtener una respuesta inmediata del comportamiento del trazador en el medio, ya que por lo general, los casos de estudio son de corta duración. Los equipos empleados son de características muy variadas, en su mayoría se componen de un de-

13. Procedimiento analítico empleado en el IMTA para la medición de tritio ambiental



14. Procedimiento analítico empleado en el IMTA para la medición del Carbono 14



detector provisto de un cristal de yoduro de sodio dopado con talio, que transforma la radiación ionizante incidente en una señal eléctrica, proporcional a la intensidad de la radiación. Mediante electrónica complementaria es posible discriminar e integrar la respuesta del detector, proporcionando mediciones de alta sensibilidad y precisión de la actividad y energía de desintegración del radiotrazador. El laboratorio de hidrología isotópica del IMTA cuenta con el equipo básico para la aplicación de técnicas de radiotrazado; también cuenta con un equipo analizador computarizado ADCAM 100 de alta sensibilidad que permite determinar, por espectrometría gamma, isótopos radiactivos de concentración ambiental.

Temas de estudio

Aplicaciones típicas

Las aplicaciones hidrológicas de los isótopos estables del agua son consecuencia del fraccionamiento isotópico estudiado en los apartados anteriores, de las causas que lo originan y de los factores que influyen en el mismo.

Debido al elevado número de factores que intervienen en la composición isotópica de las precipitaciones, en realidad es difícil correlacionar dicha composición con los elementos climáticos locales. Esto es cierto cuando se considera una precipitación aislada. Pero, si se trata de la composición isotópica media de las precipitaciones ocurridas durante un largo intervalo de tiempo (por ejemplo, un año o más), la situación es más simple, porque el régimen de precipitación de una región está determinado por una serie de factores que suelen repetirse de forma más o menos periódica. Por lo general, la historia de las nubes que son responsables de la precipitación de determinada región suele repetirse y lo mismo sucede con los diversos factores climatológicos que influyen en la composición isotópica de las precipitaciones. En algunas regiones de la Tierra, las nubes pueden tener dos procedencias distintas según la época del año. Pero, incluso, puede esperarse que, dentro de las oscilaciones estadísticas peculiares de los fenómenos meteorológicos, la precipitación de cada región tenga una composición isotópica media característica. Los ríos, lagos, embalses y acuíferos tienen composiciones isotópicas que corresponden, en líneas generales,

a este valor medio típico de las precipitaciones, aunque la evaporación del agua sobre la superficie terrestre puede producir desviaciones considerables.

Gran parte de la importancia alcanzada por los isótopos estables del agua en la investigación de problemas hidrológicos se debe a las causas siguientes:

- Tanto el deuterio como el oxígeno-18 constituyen excelentes trazadores para el marcado del agua, por formar parte de la propia molécula de ésta. El comportamiento de las moléculas pesadas en los procesos de transporte es, prácticamente, idéntico al de las moléculas ligeras, siempre que no se produzcan durante el mismo proceso de cambios de estado, como sucede en el desplazamiento de las aguas subterráneas.
- La naturaleza proporciona, a través de tales isótopos, un marcado gratuito de grandes masas de agua, permitiendo el estudio de los sistemas hídricos o unidades hidrológicas en toda su dimensión. Esto contrasta con la mayor parte de las técnicas hidrológicas directas, que son de alcance local, lo cual limita de manera considerable sus posibilidades interpretativas.
- Puesto que se trata de un marcado permanente, sin limitación en el tiempo pasado, de la totalidad del agua de un sistema, la lentitud de los procesos de transporte o de mezclado no introduce una dificultad importante en la interpretación de los resultados. En muchos casos, la distribución espacial de estos trazadores corresponderá a una situación de equilibrio del sistema, con independencia de la lentitud con que se haya llegado a dicho equilibrio.
- Se trata de técnicas directas, que conducen a conclusiones inequívocas en la mayoría de los casos. Como las causas de error son diferentes a las de otras técnicas, la confiabilidad de las conclusiones se refuerza considerablemente en caso de existir concordancia.

Cuando se trata de estudios regionales relacionados con el comportamiento de las aguas subterráneas, los isótopos estables del agua proporcionan siempre resultados útiles, obteniéndose, a veces, conclusiones no asequibles por otras técnicas.

Las técnicas isotópicas se han utilizado en una gran diversidad de estudios hidrológicos. La descripción exhaustiva de tales usos haría interminable esta exposición. Por tanto, es preciso limitar

la exposición a describir las líneas generales más características de su utilización en aguas subterráneas.

- *Dinámica de cuencas hidrográficas.* Los isótopos estables del agua, junto con el tritio, constituyen trazadores gratuitos de gran importancia para el estudio de las características dinámicas de las cuencas hidrográficas. La tecnología consiste en establecer una amplia red de estaciones de medida de estos isótopos en el agua, que incluyan los siguientes puntos: a) río principal en diferentes puntos de su curso, b) afluentes principales, c) precipitaciones en puntos representativos de la cuenca y de la red de drenaje; d) nieves almacenadas, e) acuíferos que descargan en la cuenca y f) entrada y salida de embalses reguladores.

En dichos puntos se mide la composición isotópica con muestras periódicas durante un intervalo de tiempo largo (uno o varios años). Los cambios de composición pueden ser motivados por una precipitación importante en una cierta zona de la cuenca, por las variaciones estacionales estudiadas en párrafos anteriores, por un cambio en el régimen de alimentación del río o por la variación en la proporción de aguas de origen subterráneo. Se trata de registrar este tipo de cambios, correlacionándolos entre unas estaciones y otras, y analizando las causas que los originan.

La información proporcionada puede comprender los siguientes puntos: a) determinación de tiempos de tránsito, b) relación entre precipitación en la cuenca e hidrogramas característicos; c) evaporación de las distintas aguas superficiales de la cuenca; d) aportes de aguas subterráneas y e) contribución a la recarga de los acuíferos de los ríos de la cuenca.

- *Fugas en embalses.* Debido a su evaporación, las aguas embalsadas suelen ser isotópicamente más pesadas que las precipitaciones locales y que las aguas subterráneas no provenientes del embalse. Por tanto, estos isótopos permiten identificar, de forma segura, si el agua de una surgencia procede o no del embalse. En casos favorables de embalses muy estratificados puede existir también una estratificación de tipo isotópico, presentándose un gradiente de composición en función de la profundidad. En tales casos, conociendo este gradiente, es posible determinar la cota topográfica en que se produce la fuga que alimenta la surgencia.

En otros casos, puede ser interesante determinar la extensión de los acuíferos colindantes que son recargados con agua del embalse o, en el caso de embalses de nueva construcción, seguir el curso del desplazamiento del agua existente, con anterioridad, en el acuífero por agua del embalse. Ambos estudios pueden realizarse en virtud de la diferente identidad isotópica del agua del embalse.

- *Flujos en zonas pantanosas.* Se trata de una aplicación basada en el enriquecimiento isotópico del agua por efecto de la evaporación. En la mayor parte de las zonas pantanosas existe un flujo de entrada que se distribuye por toda la zona de manera irregular. El drenaje en ésta se produce a través de vías preferenciales de circulación, cuya distribución es, así mismo, irregular. Lógicamente, en estas vías preferenciales el agua se renueva con más rapidez y su composición isotópica será más parecida a la que tiene la fuente de alimentación. En cambio, en las áreas de mayor estancamiento, el tiempo de permanencia del agua será mayor y se observará un enriquecimiento en isótopos pesados debido a la evaporación. Un simple muestreo de la zona pantanosa permitirá diferenciar entre ambos tipos de áreas y determinar los tiempos de tránsito relativos a las distintas vías preferenciales.
- *Evaporación del agua de recarga.* El agua que recarga un acuífero puede experimentar una evaporación previa significativa durante el proceso de infiltración. Como consecuencia de esta evaporación, los valores de D y ^{18}O quedan situados a la derecha de la línea de precipitación. Por tanto, si se analizan los dos isótopos estables, es posible verificar la evaporación previa del agua. Como la concentración de estos isótopos aumenta con la evaporación, y esta última aumenta, a su vez, cuando disminuye la permeabilidad de los materiales superficiales, la distribución de concentraciones por la zona de recarga permite identificar áreas con diferente permeabilidad y, por ende, con diferente contribución a la recarga.

Por otra parte, como la evaporación del agua produce un aumento de salinidad, es útil relacionar las desviaciones δ_D ó δ_{18} o bien el exceso de deuterio con la concentración de determinados iones (por ejemplo, ión cloruro), con la conductividad del agua o con la cantidad total de sales disueltas (residuo seco). En el

caso de que el aumento de salinidad se deba a la evaporación del agua, se observará una correlación entre ambos tipos de parámetros: las aguas con mayor salinidad tendrán valores δ más positivos y valores de exceso de deuterio más pequeños. Por el contrario, la no existencia de correlación indica que la salinidad del agua se debe a la disolución de materiales del subsuelo y a que la influencia de la evaporación es pequeña o nula.

- *Relación entre acuíferos.* Para que dos acuíferos de una determinada zona tengan igual composición isotópica es preciso que el agua tenga el mismo origen y, además, que el proceso de recarga sea idéntico o similar. En la práctica, esto sucede en pocas ocasiones. Como se ha indicado, un cambio de permeabilidad en los materiales superficiales puede originar una variación importante de composición isotópica. Por tanto, cada uno de los acuíferos de una región puede tener un trazador de comportamiento ideal distribuido, de modo aproximadamente uniforme, en toda la masa de agua. En estas condiciones, es posible obtener conclusiones definitivas sobre la extensión verdadera de cada acuífero y sobre su interacción. Un ejemplo puede ser el estudio de las pérdidas de agua de acuíferos confinados, a través de los materiales superiores poco permeables. Estas pérdidas pueden detectarse midiendo la composición isotópica en las aguas subterráneas de los niveles superiores.

La caracterización isotópica de los acuíferos puede ser también de gran utilidad en conexión con pruebas de bombeo. Si el agua extraída en el bombeo procede de dos o más acuíferos de composición isotópica diferente y conocida, es posible determinar los caudales parciales aportados por cada acuífero y, por tanto, la relación de transmisividades. Otros trazadores, como el ión cloruro o tritio, contribuyen, a veces, a mejorar la información obtenida.

Finalmente, conviene citar los estudios basados en la caracterización de los acuíferos, cuyo fin es la identificación del agua que aflora durante la construcción de obras subterráneas o en conexión con la inundación de minas, que tan graves problemas ocasionan en muchos casos.

- *Identificación de fuentes de recarga.* La identificación de la fuente o fuentes de recarga de un acuífero es una de las aplicaciones más interesantes de los isótopos estables en hidrología

subterránea. Dicha identificación es fundamental para conocer el funcionamiento hidrológico de un sistema. La identificación se realiza comparando la composición isotópica del acuífero con las correspondientes a las posibles fuentes de recarga.

- *Afloramientos de aguas subterráneas.* La localización de afloramientos de aguas subterráneas en el cauce de un río puede llevarse a cabo a partir de las variaciones de composición isotópica a lo largo de su curso.
- *Origen de aguas salinas.* El origen de aguas subterráneas muy salinas puede aclararse, en muchos casos, con una simple medida de su composición isotópica. Si se trata de aguas que han adquirido su salinidad por evaporación en superficie, por ejemplo, de lagos antiguos, los valores de δ_D y δ_{18} serán anormalmente elevados y se encontrarán sobre una línea de evaporación. Si su origen es el agua de mar, dichos valores estarán próximos a cero, así como también el valor del exceso de deuterio. Cuando se trate de aguas meteóricas que han adquirido la salinidad por disolución de rocas, su composición isotópica será similar a la de otras aguas subterráneas no saladas de la región.
- *Identificación de aguas termales.* Las aguas subterráneas sometidas a altas temperaturas experimentan un intercambio isotópico con el oxígeno de las rocas, principalmente silicatos y carbonatos. Como consecuencia de este intercambio, el valor de δ_{18} se hace más positivo, mientras que el de δ_D permanece invariable. La identificación de las aguas termales requiere la medida de δ_{18} y δ_D y su comparación con los valores correspondientes a otras aguas subterráneas de la región. Ambas aguas tendrán valores similares de δ_D , mientras que el valor de δ_{18} será mucho más positivo en las aguas termales.

Un caso de estudio: la Comarca Lagunera

La Comarca Lagunera es una zona que presenta serios problemas de sobreexplotación de su acuífero granular, lo cual ha ocasionado efectos indeseables, como el abatimiento de los niveles piezométricos y el deterioro de la calidad del agua subterránea, principalmente por arsénico.

La región se encuentra geográficamente en la parte septentrional de la República Mexicana y

ocupa las porciones suroeste del estado de Coahuila y norte de Durango, entre los paralelos 25°15' 00" y 26°15' 00" de latitud norte y entre los meridianos 102°40' 00" y 104°00'00" al oeste de Greenwich, con una extensión de 15 000 km².

La zona se localiza en la región hidrológica número 036, donde antiguamente descargaban sus aguas los ríos Nazas y Aguanaval, formando lagunas efímeras y perennes. Presenta un clima seco, semicálido, con invierno fresco y lluvias de verano, con un promedio anual de precipitación pluvial de 260 mm y una evaporación potencial de 2 500 mm.

Con el propósito de dilucidar el origen del arsénico en el sistema, estimar la vulnerabilidad de las zonas de reserva exclusiva para agua potable (Valle de Villa Juárez y la porción comprendida entre Torreón y Francisco I. Madero) y actualizar el conocimiento de la calidad química del agua subterránea, se desarrolló un estudio isotópico e hidroquímico del acuífero granular.

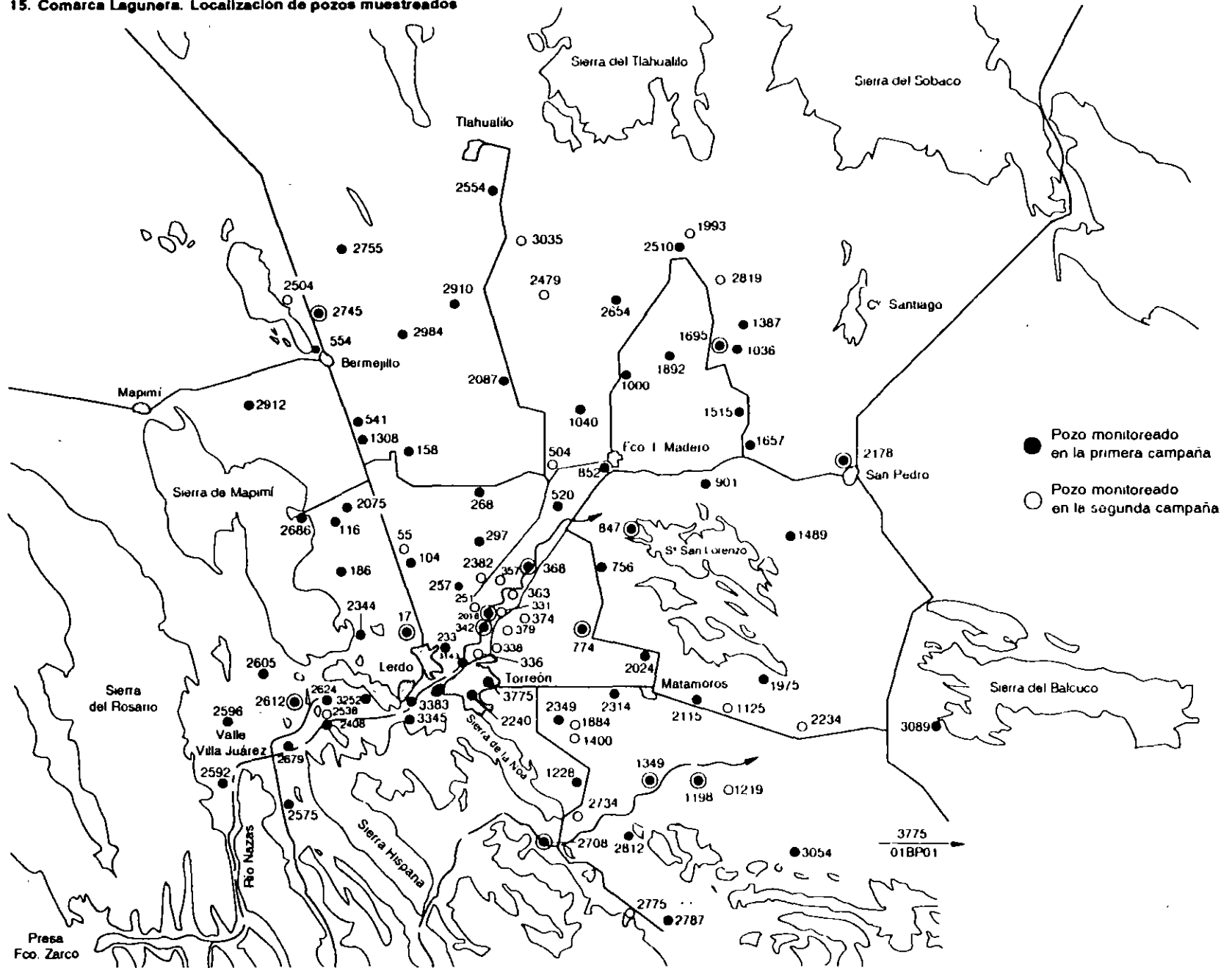
Mediante el análisis del marco físico (geología, hidrología e hidrogeología) y la caracterización isotópica e hidroquímica de las aguas subterráneas y superficiales (véase ilustración 15), se dilucidó el origen del arsénico y se estableció un modelo conceptual de funcionamiento del acuífero.

En la relación gráfica de la δ_D vs. δ_{18} de la ilustración 16, se observa claramente que los datos isotópicos se distribuyen sobre una línea de mezcla ($\delta_D = 4.5$, $\delta_{18} = 25$, $r = 0.96$), entre un tipo de agua que ha estado sujeto a procesos de evaporación intensa (muestra PP) y otro de agua de lluvia infiltrada casi inmediatamente después de precipitarse (muestras 116, 2075, 2592, 2605, 2686). Estos dos grupos corresponden respectivamente a las aguas de lluvia que se precipitan sobre las sierras localizadas en la porción suroccidental de la zona (sierras de Mapimí y El Rosario) y el valor promedio de las aguas almacenadas en las presas Lázaro Cárdenas y Francisco Zarco ($\delta_D = -6.1$, $\delta_{18} = -51.9$), localizadas al sur de la región (véase ilustración 15).

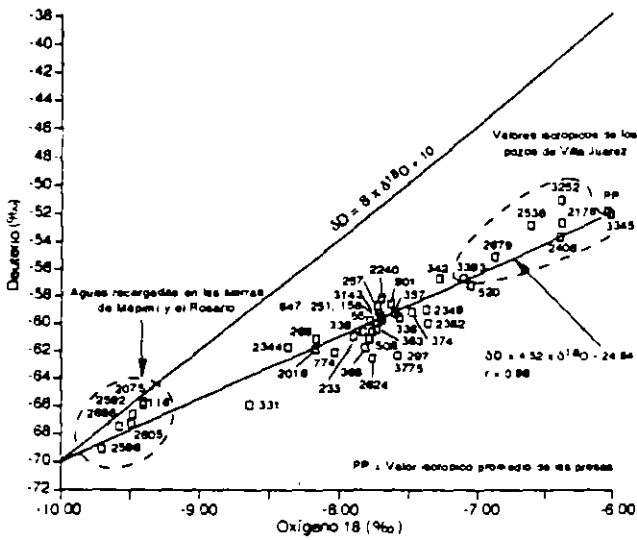
El agua del acuífero corresponde a una mezcla formada por dos grupos, tipificados isotópicamente, que dan como resultado una clase de agua cuya calidad química depende de los porcentajes de mezcla de los dos grupos característicos originales.

En la ilustración 17 se presenta un histograma de frecuencias de los valores de δ_{18} , en el cual se observa claramente que los valores extre-

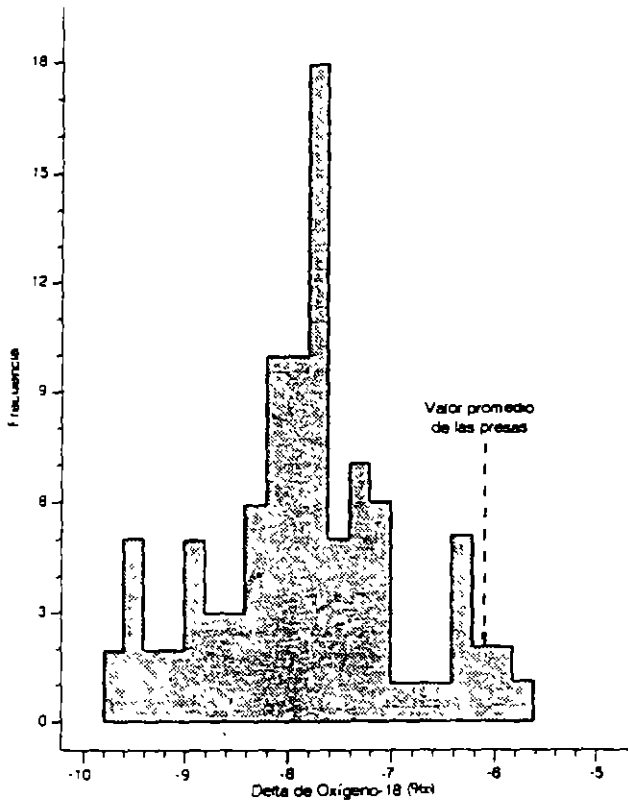
15. Comarca Lagunera. Localización de pozos muestreados



16. Deuterio vs. ^{18}O



17. Histograma de frecuencias. Datos isotópicos de la Comarca Lagunera

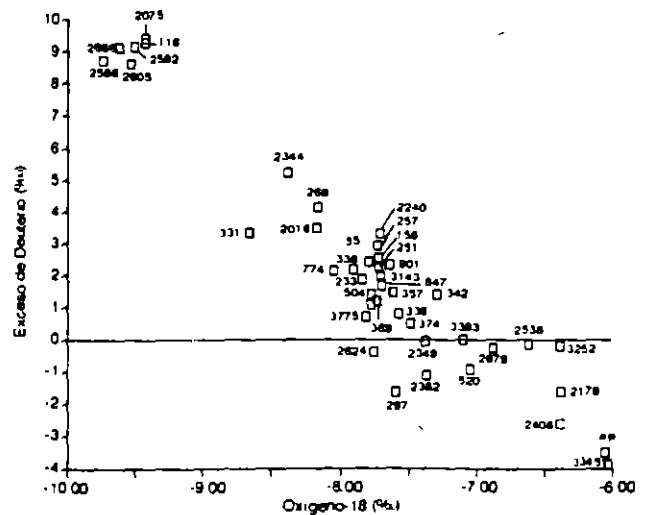


mos, correspondientes a los dos grupos de agua originales, descritos con anterioridad, producen una familia resultante, con una δ_{18} predominante. Ello indica que el agua procedente de las presas recarga localmente y de manera lateral al acuífero, a través de los depósitos de cauce del río Nazas (véase ilustración 15). Los porcentajes de mezcla

dependen de las características granulométricas e hidrológicas de los sedimentos, de la densidad de pozos y de las diferencias de presión a la que se encuentra sometida el agua en cada punto. La calidad del agua subterránea, en consecuencia, depende de esta relación de mezcla. Los pozos emplazados en el Valle de Villa Juárez (al suroeste de la zona), tienen las mayores contribuciones de recarga proveniente de las presas. Por el contrario, los pozos con contribuciones en porcentajes pequeños presentan mala calidad (268, 331, 2016, 2344). Los resultados isotópicos son consistentes con la interpretación hidroquímica del sistema: existen 12 tipos de agua con predominio de las sulfatadas sódicas y cálcicas.

El exceso de deuterio indica, tal como se anotó en el apartado *Otros factores que causan fraccionamiento*, que las aguas sujetas a procesos de evaporación parcial se enriquecen en isótopos pesados, dando como resultado una disminución en su exceso de deuterio. Este efecto se observa en la ilustración 18, en la cual, las muestras más pesadas isotópicamente corresponden a las presas y las más ligeras a la precipitación infiltrada en las sierras de Mapimí y el Rosario. Además, este diagrama indica que el agua más enriquecida en $\delta^{18}\text{O}$ del sistema, es precisamente la proveniente de los vasos; no existe otro tipo de agua que exceda estos valores, por lo tanto, no hay evidencias sobre la infiltración de retornos de riego en el sistema. La posibilidad de una contribución en la recarga del acuífero, mediante este procedimiento, no existe de manera regional. Tampoco se observa una contribución en la recar-

18. Exceso de deuterio vs. $\delta^{18}\text{O}$



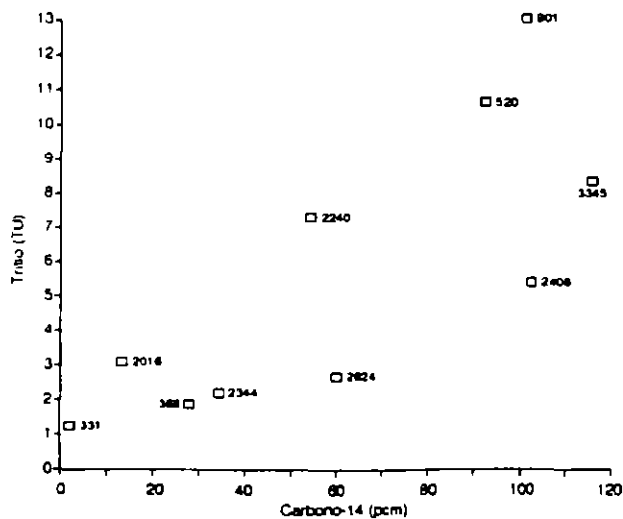
ga del acuífero por infiltración del agua de lluvia precipitada en la planicie.

Respecto al tiempo de residencia del agua subterránea en el acuífero, en la ilustración 19 se observa la existencia de una correlación entre los valores de tritio ambiental y ^{14}C ; ello permite establecer la representatividad de ambos radioisótopos, para estimar la edad del agua subterránea en las escalas de tiempo que cubren cada uno de ellos, dado que el tritio es un isótopo constitutivo de las moléculas de agua y el carbono es un elemento agregado al sistema, mediante una química compleja que requiere, generalmente, de métodos correctivos para la estimación de la edad. Por lo tanto, resulta válido suponer que el contenido de carbono 14, es directamente un indicador de la edad del agua subterránea: entre 80 y 110% del carbono moderno (PCM) corresponde a aguas de infiltración moderna, entre 40 y 80 PCM, a aguas de edad media (3 000 años) y menores al 40 PCM, a aguas muy antiguas, con edades superiores a los 10 000 años.

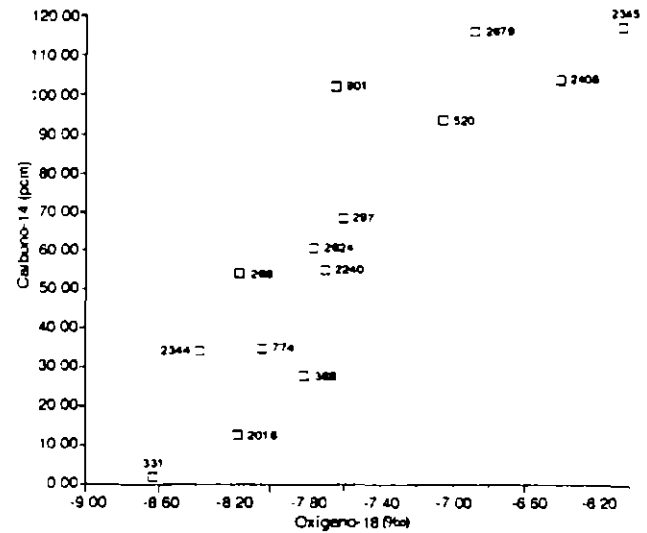
En función del contenido de ^{14}C (PCM) del agua, en la ilustración 20 se indica que el agua moderna corresponde a los pozos (2408, 2679, 3345) que han sido recargados con agua proveniente de las presas (Valle de Villa Juárez) y contrariamente, las aguas más antiguas corresponden a las originales de formación del acuífero (valores empobrecidos isotópicamente). Estos últimos están asociados a los pozos con agua de mala calidad, lo que han experimentado una mineralización alta en el sistema.

Existe una tendencia clara entre contenido de

19. Tritio vs. ^{14}C

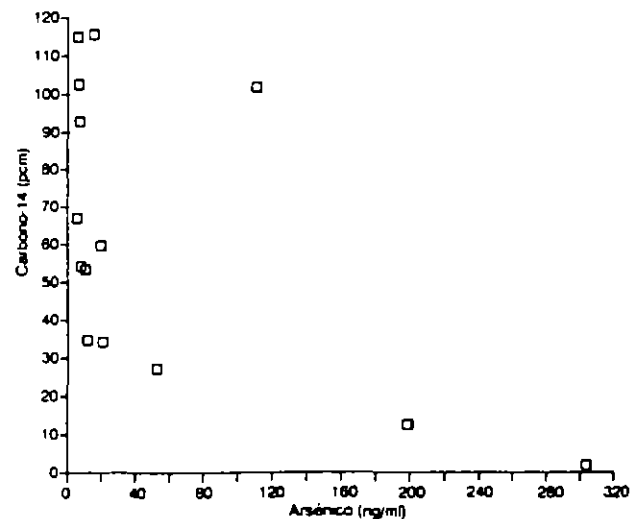


20. Carbono-14 vs. $\delta^{18}\text{O}$



^{14}C y la concentración de arsénico: las aguas más antiguas son las que presentan mayores concentraciones de arsénico y sales disueltas. Con esta información se puede concluir que el arsénico es de origen autóctono, no proviene de fuentes externas a la cuenca, sino que se ha agregado al sistema por disolución de materiales arsenicales; por tanto, se descarta la posibilidad de que el arsénico en el sistema provenga de fuentes externas, tales como depósito de materiales de origen fluvial acarreados por los ríos Nazas o Aguana-val o por lixiviación de pesticidas. De acuerdo con el contenido de ^{14}C (PCM) de los pozos monitoreados, en la ilustración 21 se muestra que las aguas con concentraciones altas de arsénico,

21. Carbono-14 vs. arsénico



tienen tiempos de residencia muy grandes en el sistema.

Conclusiones

Las técnicas isotópicas son sin duda una herramienta probada, ampliamente aceptada, para resolver una gran variedad de problemas hidrológicos.

La información que puede obtenerse de un estudio isotópico, es básicamente complementaria a la que se adquiere a través de uno hidrogeoquímico. La aplicación de los isótopos constitutivos del agua, los cuales son conservativos a la temperatura de los acuíferos, conducen a conclusiones confiables sobre

- Mecanismos de recarga, identificación de zonas de recarga, interrelaciones entre agua superficial y subterránea, identificación de mezclas y mecanismos de recarga-descarga, entre otros temas.
- Estimación del tiempo de residencia del agua subterránea mediante tritio, el cual presenta la ventaja de formar una parte constitutiva de la molécula del agua, su interacción con suelos y rocas se limita a la del agua misma con el medio físico. El ^{14}C , a pesar de ser un isótopo agregado al agua subterránea, cubre una escala de tiempo de 40 000 años.

En sus primeras aplicaciones, el principal atractivo que motivaron las técnicas isotópicas para el geohidrólogo, fue la posibilidad de fechar el agua subterránea. En la actualidad los métodos analíticos de medición y el desarrollo en el uso e interpretación de datos isotópicos, abre una nueva dimensión a la solución de problemas y contribuye a la comprensión del comportamiento del agua en los diferentes ámbitos del ciclo hidrológico.

Referencias

Araguas, L y R, Gonfiantini *Environmental isotopes in sea water intrusion studies*, IAEA, Vienna, 1989, pp 34.

Craig, H "Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen in natural waters", *Science* 133, 1961, p 917

Dansgaard, W "Stable isotopes in precipitation", *Tellus*, 16, 1964, p. 436.

Drost, J W *Singlewell and multi-well nuclear tracer techniques*, International Hydrological Programme, UNESCO, Paris, 1989

Eriksson, E "Deuterium and oxygen-18 in precipitation and

other natural waters, some theoretical considerations", *Tellus*, 17, 1965, p 498

Fontes, J CH y W M Edmunds *The use of environmental isotope techniques in arid zone hydrology*, International Hydrology Programme, IHP-III, UNESCO, Paris, 1989

Fritz, P y J CH, Fontes *Handbook of environmental isotope geochemistry*, Elsevier Scientific Publishing Company, N Y, 1980

International Atomic Energy Agency *Guidebook on nuclear techniques reports*, series No 91, IAEA, Vienna, 1963.

International Atomic Energy Agency *Guidebook on nuclear techniques report*, series, No. 91, IAEA, Vienna, 1968

International Atomic Energy Agency *Tritium and others environmental isotopes in the hydrological cycle*, Technical reports series No 73, IAEA, Vienna, 1967

International Atomic Energy Agency *Use of artificial tracers in hydrology*, IAEA-TECDOC-601, IAEA, Vienna, 1990

Levin, I *Regionale modellierung des atmosphärischen CO_2 auf grund von ^{13}C and ^{14}C messungen*, diplomarbeit Institut für Umwelphysik, Univ Heidelberg, 1978

Mann, W B *New contemporary radiocarbon dating standards, proceedings of the 11th International Radiocarbon Dating Conference*, Stuiver, M and Kra, R, Eds., *Radiocarbon*, 25, No 2, 1983

Mook, W G *On the reconstruction of the initial ^{14}C (Section 5) content of groundwater from the chemical and isotope composition*, Proc 8th Int Conf on Radiocarbon Dating, Vol 1, Wellington, N Z (1972) 342

Olsson, I, V "Modern aspects of radiocarbon dating", *Earth Sci, Rev* 4 (1968) 203

Payne, B R "The status of hydrology today", *Journal Hydrology*, 100, 207-237, 1988

Pearson, F J, Jr, Hanshaw, B B *Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating*, Isotope Hydrology 1970, (Proc Symp Vienna, 1970) IAEA, Vienna, (1970) 271

Plata, A y A Moser *Guide to the safe handling of radioisotopes in hydrology*, Working material reproduced by IAEA, Vienna, 1990

Plata, A *Isótopos en hidrología*, Editorial Alhambra, Madrid, pp 328, 1972

Stichler, W *Application of ^2H and ^{18}O in hydrological studies*, GSF-Bericht, R229, 1980

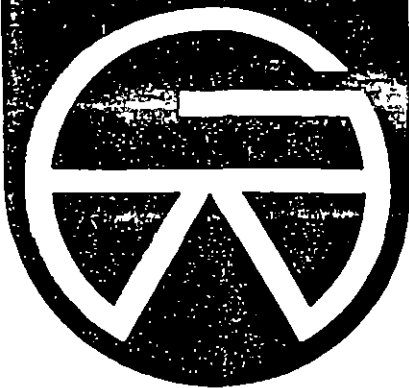
Tamers, M, A "Validity of radiocarbon dates on groundwater", *Geophys. Surv*, 2 (1975) 217

Vogel, J C, Ehhalt, D "The use of carbon isotopes in ground studies", *Radioisotopes in Hydrology* (Proc Symp Tokyo, 1963), IAEA, Vienna (1963) 383

Vogel, J C "Carbon-14 dating of groundwater isotope", *Hydrology 1970* (Proc. Symp Vienna, 1970) IAEA, Vienna (1970) 225

Wilson, A, T y G F Ferguson "Origin of terrestrial tritium", *Geochemia et Cosmochimica Acta*, 18 (1960) 273-277

guest editorial



by M. James Hendry^a

DO ISOTOPES HAVE A PLACE IN GROUND-WATER STUDIES?

To some people, an isotope geochemist conjures up the image of a Merlinesque-type figure in a small Bavarian castle brewing up concoctions made from wren's eggs and dandelions. While this vision is an exaggeration, there is nonetheless a great deal of uncertainty about what isotope geochemists do and why they do it. Ask them whether their work is useful and they will reply, "Of course, isotopes are an indispensable tool of the modern hydrogeologist!" A quick review of the literature, however, indicates that this indispensable tool is hardly ever used. Where does the truth lie?

One could argue that the isotope geochemists (in their castles) are correct, and isotopes do have an important place in hydrogeology. In contrast, one could also argue that they are deluding themselves. I personally feel isotopes are an indispensable tool to the modern hydrogeologist. As we learn more about the unique ways in which isotopes behave in flow systems, it becomes clear that they are different from a plain old ion, and they can be interpreted in different ways.

If isotopes are as important as I believe, then why are they not commonly used in ground-water studies? I feel that the applied hydrogeologist has not become familiar with the merits of isotopes. This is exemplified by a comment I heard at a recent workshop. It was held by hydrogeologists for hydrogeologists. I made the point that isotopes can be a valuable tool for independently verifying calculated residence times using Darcy's law. One of the other attendees stated that the use of this new tool should be pursued further. Yet, this *new* tool has been available to hydrogeologists for over 25 years!

The burden for the lack of familiarity with the usefulness of isotopes cannot, I feel, be placed on the shoulders of the practicing hydrogeologists. It must rest squarely on the shoulders of the isotope geochemists. We who use isotopes have, as a group, failed to perform the most important aspect of our research endeavors—technology transfer.

I see this editorial as being a first step towards remedying the unfamiliarity of applied hydrogeologists with this important tool by briefly reviewing the details of individual isotopes and offering some hypothetical cases where isotopes may be applied.

Isotopes

We make use of two main properties of isotopes—the fact that some decay radioactively, and most do not react chemically in the subsurface environment. These properties provide ways of

^a Director of Research, National Water Well Association, 6375 Riverside Drive, Dublin, Ohio 43017.

age-dating and tracing ground water in the subsurface. Specifically, let us consider the isotopes of tritium (^3H), carbon-14 (^{14}C), oxygen-18 (^{18}O), and deuterium (^2H). Because the ^3H and ^{14}C are radiogenic with half-lives of 12.3 and 5730 years, they are used to estimate residence times of ground water. Oxygen-18 and ^2H are often used as indicators of ground-water source areas.

Prior to the initiation of atmospheric nuclear testing in 1952, the natural tritium concentration of precipitation was in the range of a few tritium units where one tritium unit (TU) is equal to one tritium atom in 10^{18} atoms of hydrogen. Aboveground thermonuclear testing has injected large amounts of tritium into the atmosphere during the past 28 years. Concentrations of more than 10,000 TU's were measured in rain over Canada and the northern hemisphere after weapons testing in the mid-1960's.

The ^3H from the thermonuclear testing is a near ideal tracer for waters which have recharged the ground-water system since 1952. As with most things in nature, however, the use of ^3H has its limitations. Tritium concentrations have not been ubiquitous in space and time. Therefore, it is difficult to reconstruct the ^3H concentrations in past recharge water for given geographic areas. As a result, most studies can only make a qualitative estimate of ground-water age based on ^3H concentrations. The interpretations which can be placed on ^3H concentrations are presented in Table 1.

When ground water moves below the water table, radioactive decay causes the ^{14}C content in the dissolved carbon to gradually decline. Simple decay ages can be calculated from the law of radioactive decay

$$T = -8270 \ln (A/A_0) \quad (1)$$

where T is the mean age of the dissolved carbonate in years, A_0 is the specific activity of ^{14}C in the earth's atmosphere, and A is the mean activity of the sample.

As you might expect, corrections must be incorporated into equation (1) to account for natural processes. For example, we

Table 1. Estimates of Ground-Water Age Based on Tritium Concentrations in Ground Water

Concentration (TU)	Interpretation
> 100	Average ground water likely recharged during thermonuclear testing between 1960 and 1965.
10-100	Average ground water less than 35 years old.
2- 10	Average ground water at least 20 years old.
< 2.0	Average ground water older than 30 years.
< 0.2	Average ground water older than 50 years.

must account for the dissolution of carbonate minerals such as calcite and dolomite and the oxidation of organic carbon. Dissolved carbon from these sources is typically greater than 50,000 years old and, as such, is devoid of ^{14}C . This carbon is often referred to as "dead" carbon. Because mineral carbonate and organic carbon are typically very old, the effect of these reactions is to increase the apparent age of the dissolved carbon. Therefore, the actual age of ground water may be much younger than that calculated using equation (1).

To better estimate the mean age of the ground water, equation (1) can be modified to

$$T = -8270 \ln (A/A_0) + 8270 \ln Q \quad (2)$$

where Q is the fraction of dissolved inorganic carbon derived from mineral dissolution or the oxidation of organic carbon. Those who have worked with the carbon cycle in ground water can appreciate that determining Q values is not a trivial task. This is shown by the range in complexity of the Q calculations developed over the past 30 years. The degree of complexity ranges from using simple assumptions to determine Q to the point where a mainframe computer and detailed geochemical data sets are often required. The most simplistic approach is to assume that a Q of 0.85 is a reasonable estimate for most ground-water situations. Users of this simplistic approach defend their use of this Q value by stating that accurate estimates of the Q values are not often necessary to solve ground-water flow related questions at high values of T . Because of the logarithmic form of equation (2), the effect of Q is small at high values of T . Therefore, it may be of little interest whether the ground water is 23,000 years old or 28,000 years old. In defense of the more detailed calculations, however, the Q value has a dominant influence on age calculations at small values of T .

In shallow ground-water flow systems with normal temperatures, ^{18}O and ^2H are typically nonreactive. The concentrations of these isotopes are determined by the isotopic composition of precipitation and by the amount of evaporation that occurs before the water enters the ground-water flow system. Once the recharging water (with specific ^{18}O and ^2H concentrations) enters the ground-water flow system, these isotopes function as a naturally occurring tracer. Hence, the source areas of different waters and mixing patterns between waters can be assessed.

Results of ^{18}O and ^2H determinations are given in "del" or δ values. The basic equation is

$$\delta = (R_x - R_{\text{std}}) / R_{\text{std}} \quad (3)$$

in which R_x is the isotopic ratio in the sample, and R_{std} is the isotopic ratio in the standard where the R 's are the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ or $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope concentration ratios. An arbitrary standard known as Standard Mean Ocean Water (SMOW) is used for ^{18}O and ^2H . Negative δ values correspond to samples relatively depleted (i.e., light in the heavy isotope species). Because the differences between samples and reference are usually quite small, the δ values are often

multiplied by 1,000 and reported as per mil (parts per thousand or ‰)

$$\delta (\text{‰}) = \delta \times 1000 \quad (4)$$

A Hypothetical Example

To illustrate a potential use of isotopes in a hydrogeologic study, consider the schematic diagram in Figure 1. It represents one of many hypothetical examples that can be posed to show the benefits of using isotopes to provide information on ground-water regimes. In this schematic, a disposal site is located above the water table in a shallow phreatic aquifer. This aquifer is underlain by a clay layer which appears to confine an underlying aquifer. The lower aquifer is used for domestic water supplies. Water-level measurements show that water is moving laterally from site A to site B in both aquifers. Hydraulic gradients also indicate that there

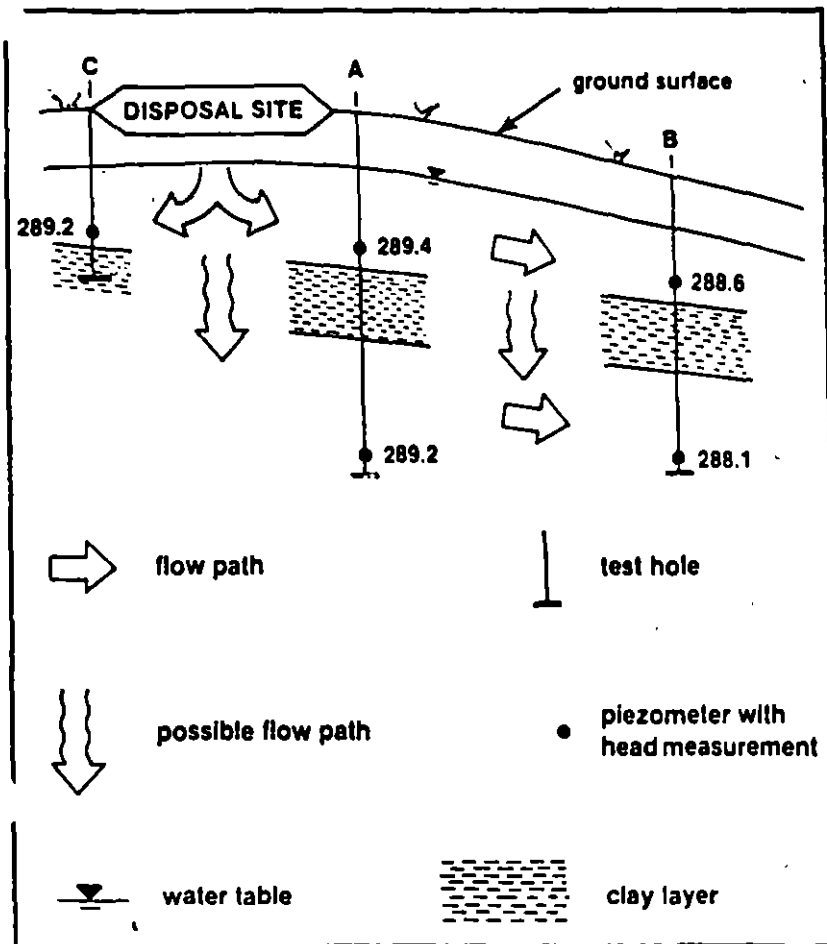


Fig. 1. Schematic of ground-water flow paths along a hypothetical site.

is the potential for downward flow from the phreatic aquifer to the underlying aquifer. The question that must be answered by the hydrogeologist is "Will the clay layer, which appears to separate the two aquifers between sites A and B, prevent flow from the upper aquifer to the lower one?" or, in other words, "Is there a hydraulic connection between the phreatic aquifer and the underlying aquifer?"

Tritium analyses could be used to determine if there is such a connection. For example, if ^3H concentrations of more than 2.0 TU's were encountered in the piezometers above and below the clay layer, one could infer that post-1953 water has entered both the phreatic aquifer and the underlying aquifer and that the clay layer is not acting as an effective barrier to water movement. Thus, any contaminants that might migrate from the waste site could enter the lower aquifer and contaminate local water supplies.

If the piezometers in the lower aquifer at sites A and B (Figure 1) yielded ^3H concentrations that were less than 0.2 TU's, one could assume that the age of the water was older than 50 years. This provides little information as to the degree to which the clay layer is acting as a barrier. If ^{14}C analyses were conducted on the deep piezometers at sites A and B, and the results yielded age dates on the order of tens of thousands of years, one might infer that the clay layer is continuous and is acting as a barrier separating the two flow systems. Hence, any contaminants which might migrate from the waste site would be contained within the phreatic aquifer.

To illustrate a case in which ^{18}O and ^2H analyses could prove useful, let us assume that the disposal site in Figure 1 had been used to store brines during a secondary oil recovery project. Local water well owners were concerned that their well water was contaminated by leakage of brines from the disposal site. Because the brine water was being withdrawn from a deep geologic formation, its $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values—its fingerprints, so to speak—would be distinctly different from those of the local ground water. Thus, by using ^{18}O and ^2H analyses, one could determine the degree of contamination of the domestic wells by leakage from the disposal site.

It is important to note that the information gleaned from isotopes in these examples may have been difficult and costly to obtain using conventional hydrogeologic techniques. Questions such as "How many test holes does a hydrogeologist have to drill to determine whether a clay layer is continuous?" or "How does one determine the vertical hydraulic conductivity of a confining layer?" readily come to mind. These types of questions can be circumvented by using isotopes.

I hope the hypothetical examples presented here will whet the appetites of those applied hydrogeologists out there, but I do not believe that these examples alone can convince them to use isotopes as a tool. The only way to convince applied hydrogeologists that isotopes do have a place in hydrogeology is by showing them actual field examples.

Table 2. Approximate Costs of Isotopic Analyses

Isotope	Cost
^2H	\$40
^{18}O	\$30
^3H	\$45-\$100*
$^{14}\text{C}^+$	\$70-\$215*

* Range in cost reflects the degree of accuracy required. If more accuracy is required, so is more money.

+ Cost includes ^{13}C analyses which can be used to determine the Q value in equation (2).

Odds and Ends

Most applied hydrogeologists require information concerning the costs of isotopes, the number of samples to collect, and water sampling procedures.

From a review of the approximate cost of isotopic analyses in Table 2, it is apparent that analyses are moderately expensive. However, the cost of most of these analyses is generally no more than a suite of chemical analyses of a water sample.

Many hydrogeologists believe that large numbers of isotopic analyses are required to be of value to a study. This belief may be related to the copious suites of such analyses reported in some research papers. Although large numbers of analyses may be required for some research purposes, they should *not* be collected in most ground-water studies. As a general rule, I would suggest analysis of specific isotopes in key or representative water samples. By undertaking a limited sampling and analysis program, one can determine whether isotopes will be of value to the study with the least expense.

Collecting samples for ^{18}O , ^2H , and ^3H analyses is simple. It simply consists of putting the water sample in a bottle. Although not as simple as the other isotopes, sampling for ^{14}C is still relatively easy, requiring only the precipitation of the dissolved inorganic carbon.

It is not necessary for the hydrogeologist to have detailed knowledge of the various incantations and potions used by isotope geochemists in their laboratories to produce analytical results. One can use the tape-the-money-to-the-bottle approach and send the samples to an isotope laboratory. Because analytical quality is often essential to the useful interpretation of the results, a laboratory with a proven track record must be selected.

Isotopes are an important but often overlooked tool in ground-water studies. The value of their use in ground-water studies is obvious to those of us who use them. Their merit, however, needs to be further publicized with real-life examples to convince applied hydrogeologists.

MEASUREMENTS OF ^{224}Ra , ^{222}Rn AND URANIUM IN UKRAINIAN GROUNDWATER USING ULTRA-LOW-LEVEL LIQUID SCINTILLATION COUNTING

A. V. ZELENSKY, M. G. BUZINNY and I. P. LOS'

Ukrainian Research Center for Radiation Medicine, Melnikova 53, 254050 Kiev, The Ukraine

ABSTRACT. More than 50,000 drilled wells supply ~22% of the Ukrainian population with drinking water. Geologically, more than 30% of the Ukrainian territory is situated on the Ukrainian shield with elevated levels of Ra, Ra, and U in groundwater. Technical advantages of the Quantulus 1220™ liquid scintillation spectrometer allowed us to start a nationwide program focusing on drinking water originating from drilled wells that may be rich in natural radionuclides. Since 1988, ~1500 groundwater samples have been analyzed for ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{238}U and ^{235}U . ^{222}Rn was measured by mixing a 10-ml water sample with 10 ml of toluene-based cocktail in a plastic or glass vial. Besides direct measuring, ^{226}Ra and U were determined after evaporating a 50-100 ml water sample. To determine ^{238}U and ^{235}U separately, a 1-liter water sample was concentrated and ^{238}U was extracted in a toluene-based cocktail with tributylphosphate. Minimum detectable activities were: ^{222}Rn , 0.05 Bq liter⁻¹; ^{226}Ra , 0.04 Bq liter⁻¹; ^{238}U and ^{235}U , 0.08 Bq liter⁻¹. The population-weighted average concentration for ^{222}Rn was 164 Bq liter⁻¹, for ^{226}Ra , 0.26 Bq liter⁻¹ and for ^{238}U , 0.75 Bq liter⁻¹. The maximum concentrations were 2660, 5.2 and 21 Bq liter⁻¹, respectively. The ratio of ^{238}U to ^{235}U varied from 0.7 to 5.

INTRODUCTION

The Chernobyl accident attracted public attention to all sources of radiation exposure. Estimates of the incident's consequences must account for natural sources of radiation exposure. This is especially important in relocating inhabitants from accidentally contaminated provinces elsewhere in the Ukraine.

An important source of natural radioactivity exposure is ^{226}Ra and ^{222}Rn in drinking water, as over 20% of the Ukrainian population consumes well water. Because of the great variability of natural and artificial sources of radioactivity in the Ukraine, studies of human exposure must encompass the range of geologic and physiographic provinces. Our studies of regional geology and of ^{222}Rn concentration in dwellings have shown that the highest activities of natural radionuclides occur in the granitic Ukrainian Crystalline Shield (UCS) (Fig.1), where about 30% of the Ukrainian population live.

We have measured ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{238}U in groundwater sources since 1988 with a low-background Quantulus 1220™ liquid scintillation (LS) counter. We have also measured ^{222}Rn in 1500 samples, and determined gross alpha activity and concentrations of ^{238}U and ^{226}Ra in 520 samples.

METHODS

We sampled water from drilled wells and water pipes that are partially or fully supplied by water from drilled wells. ^{222}Rn measurements were performed using plastic vials (Wallac Oy, Turku, Finland) and glass vials (Wheaton). Initially, ^{222}Rn measurements were performed in plastic vials with a domestic dioxane-based scintillator, GS-8, and Optiphase HiSafe™ 2 (Wallac Oy), in sample/scintillator ratios of 1/19 and 2/18, respectively.

Most samples were measured with the domestic toluene-based scintillator, GS-1; 10 ml of scintillator were mixed in a vial with 10 ml of water. To check possible leakage of ^{222}Rn from counting vials, we prepared 20 reference sources from water with ^{222}Rn concentration of 300-400 Bq liter⁻¹ (10 samples in plastic and 10 samples in glass vials). Samples were measured after each 6 h for 1 week.

¹ *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, edited by J. E. Noakes, F. Schönhofer and H. A. Polach. *RADIOCARBON* 1993, pp. 405-411

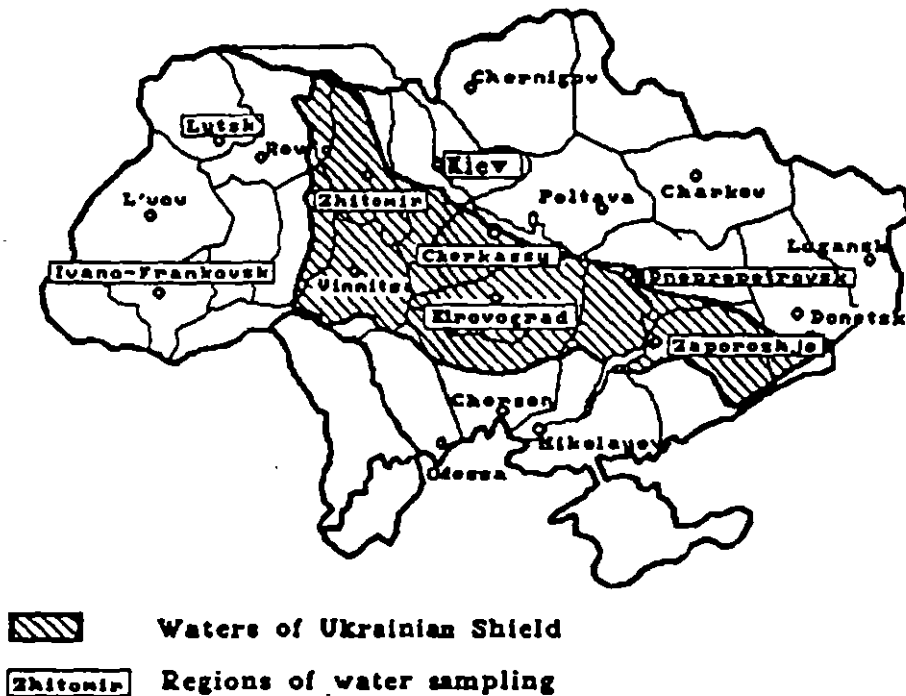


Fig. 1. Ukrainian Crystalline Shield groundwaters and regions of water sampling

Calibration and choice of optimal pulse-shape analysis (PSA) level were performed with a liquid standard solution of $^{226}\text{RaSO}_4$, with an activity of 2 Bq per sample. For measurement in plastic and glass vials with the toluene-based scintillator, GS-1, the PSA level was 60. For measurement in plastic vials with scintillators, GS-8 and OptiPhase HiSafe™ 2, the PSA level was 85. For a 20-min measurement, minimum detectable activities for each procedure were 0.05, 0.5 and 0.25 Bq liter⁻¹, respectively.

For ^{226}Ra and ^{238}U measurements, we use the method of Salonen (1989, 1990). The sample was prepared for counting first by evaporation of 50 ml of sample in a Teflon-copper 20 ml vial (Wallac Oy), then dissolving the residue in 1 ml of 0.5 M HCl, finally adding 19 ml of OptiPhase HiSafe™ 3 (Wallac Oy) to the vial. The sample was measured immediately after preparation and again after 1 month of equilibrium establishment. ^{226}Ra concentration was determined from the peak of ^{214}Po . U concentration was determined by subtraction of ^{226}Ra and daughters from the gross α count. Samples were calibrated with standard solutions $^{226}\text{RaSO}_4$, and $\text{U}(\text{NO}_3)_2$. The PSA level was chosen at 130. Minimum detectable activity (MDA) for a 100-min measurement was 0.04 Bq liter⁻¹. We also measured the ratio $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$. To do this, we concentrated (by evaporation) 500–1000 ml of water sample, acidified with 0.5 M HNO_3 , to 2–5 ml. Then we mixed the solution with 4 ml of extraction mixture, prepared with 25% TBP in a GS-1 scintillator. We shook the mixture for 5–10 min to transfer activity into the organic phase. After a 20- to 30-min phase separation, the organic phase was separated and placed in a counting vial.

We developed a Matlab program (The MathWorks, Inc.) for spectra processing. The measurement spectrum was approximated by normal distribution curves. For 100-min measurements and considering 30% error for concentration and ratio values, MDA was 0.08 Bq liter⁻¹.

RESULTS AND DISCUSSION

Tables 1, 2 and 3 summarize the average and maximum concentrations of the radionuclides, measured in water samples from a drilled well. Average concentrations in UCS water are 5–10 times higher than concentrations in water from regions outside the UCS. The arithmetic mean of ^{222}Rn in regions located on the UCS was 261 Bq/liter⁻¹, and outside the UCS, 37 Bq/liter⁻¹. The arithmetic mean obtained from all data was 102 Bq/liter⁻¹ (Fig. 2, Table 4). We found maximum ^{222}Rn concentrations in the Cherkassy region (2660 Bq liter⁻¹). For UCS regions, the proportions of drilled wells in which ^{222}Rn exceeds 100, 500 and 1000 Bq liter⁻¹ are 40, 15 and 8.4%, respectively. For regions outside the UCS, the amount of wells with concentrations >100 Bq liter⁻¹ is 7.5%, whereas concentrations >500 Bq liter⁻¹ were not found. We calculated these proportions by averaging the same proportions for each region. In areas on the UCS, the arithmetic means for ^{226}Ra and U were 0.64 and 2.43 Bq liter⁻¹, respectively, that is, ~6 and 8 times higher than the same average means for areas outside the UCS.

The permissible concentration of ^{226}Ra for drinking water in the Ukraine is 2 Bq liter⁻¹, higher than that in the USA (0.185 Bq liter⁻¹) or the value recommended by the World Health Organization (0.111 Bq liter⁻¹). The proportions of drilled wells in areas on the UCS with ^{226}Ra concentrations exceeding 0.185, 0.4 and 2 Bq liter⁻¹ are 43.8, 29.7 and 8.3%, respectively.

Maximum concentrations of U were found in the Zaporozhje region. The maximum U concentration of 21.2 Bq liter⁻¹ corresponds to a $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ ratio of 1.5. About 17% of wells yield a U concentration exceeding 2.5 Bq liter⁻¹, which corresponds to ~100 g of natural U, the permissible toxicity level in drinking water recommended by Wrenn (1985).

We recently began measuring $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ ratios. From 37 results, the average ratio was 1.9 ± 0.75 , with minimum and maximum ratios of 0.7 and 5. Figure 3 shows three typical α spectra obtained after U measurement, extracted from water samples. Energy resolution is ~350 keV for an energy of 5 MeV.

TABLE 1. Average and Maximum Concentrations of ^{222}Rn (Bq liter⁻¹) in Groundwater

Location	No. of samples	Arithmetic mean	Geometric mean	Standard deviation	Maximum
<i>UCS</i>					
Kiev	390	247	56	349	1155
Kirovograd	133	264	164	153	493
Zhitomir	547	75	30	112	844
Cherkassy	81	611	101	846	2661
Zaporozhje	69	106	41	118	1217
Average		261	78		
<i>Outside the UCS</i>					
Lutsk	45	27	4.7	64	195
Ivano-Frankovsk	90	30	17	25	65
Chernigov	72	28	20	15	62
Average		37	21		

TABLE 2. Average and Maximum Concentrations of ^{226}Ra (Bq liter $^{-1}$) in Groundwater

Location	No. of samples	Arithmetic mean	Geometric mean	Standard deviation	Maximum
<i>UCS</i>					
Kiev	196	0.37	0.23	0.44	3.5
Kirovograd	158	0.38	0.16	0.55	3.57
Zhitomir	28	1.38	0.72	1.23	4.1
Cherkassy	35	0.18	0.13	0.20	1.01
Zaporozhje	32	0.91	0.62	0.73	5.23
Average		0.64	0.37		
<i>Outside the UCS</i>					
Ivano-Frankovsk	16	0.06	0.056	0.024	0.11
Lutsk	39	0.13	0.12	0.05	0.26
Average		0.10	0.09		

TABLE 3. Average and Maximum Concentrations of U (Bq liter $^{-1}$) in Groundwater

Location	No. of samples	Arithmetic mean	Geometric mean	Standard deviation	Maximum
<i>UCS</i>					
Kiev	196	1.04	0.68	1.10	6.3
Kirovograd	158	1.05	0.46	1.73	10.5
Zhitomir	28	4.2	2.3	3.76	12.3
Cherkassy	35	0.53	0.39	0.59	3.0
Zaporozhje	32	5.32	3.12	4.81	21.2
Average		2.43	1.39		
<i>Outside the UCS</i>					
Ivano-Frankovsk	16	0.18	0.17	0.07	0.34
Lutsk	39	0.40	0.37	0.16	0.77
Average		0.29	0.27		

TABLE 4. Average Concentrations of ^{222}Rn , ^{226}Ra and U (Bq liter $^{-1}$) from All Data

Nuclide	No. of Samples	Arithmetic mean	Geometric mean
^{222}Rn	1536	102	26
^{226}Ra	520	0.38	0.19
U	520	1.13	0.57

Table 5 shows resident population-weighted concentrations, calculated on the basis of average concentrations in regions on and outside the UCS. The ^{222}Rn dose is calculated only for intake with ingested water. The dose factor for ^{222}Rn inhalation from water is 0.003 mSv yr $^{-1}$ Bq liter $^{-1}$. Measurements were performed in buildings supplied by water with a ^{222}Rn concentration of 1000-

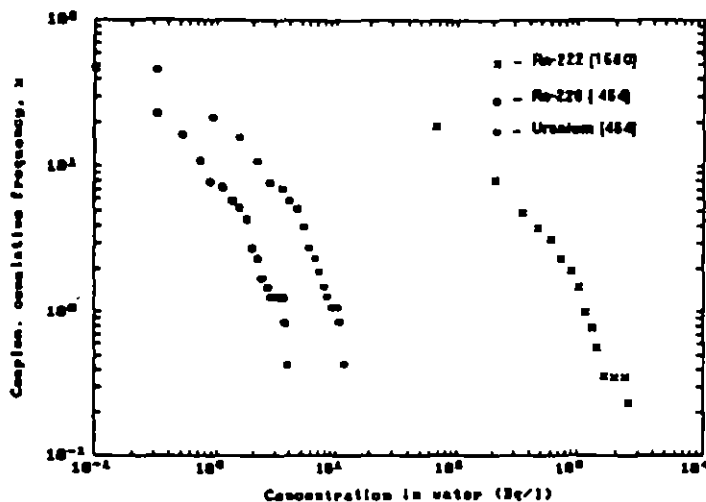


Fig. 2. Complementary cumulative frequency distribution of ^{222}Rn , ^{226}Ra and U in groundwater of the Ukraine

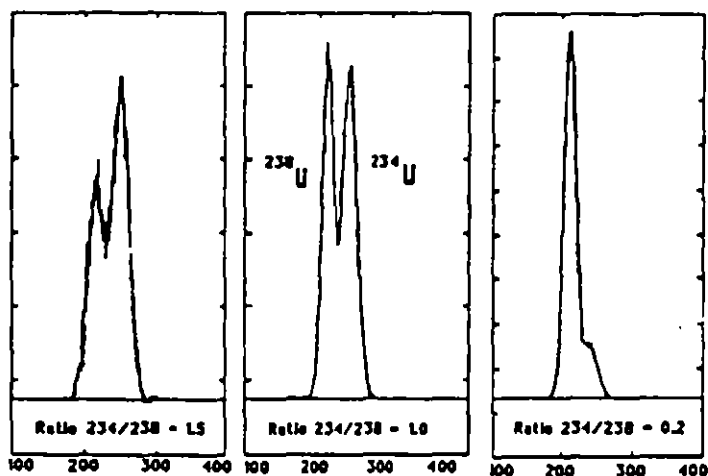


Fig. 3. Spectra of extracted U with various $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios

2000 Bq liter⁻¹. The ^{222}Rn transfer factor from water in air is 1×10^{-4} , and coincides with data systematized by UNSCEAR (1988). Taking into account the inhalation of ^{222}Rn , the total annual effective dose equivalent from ^{222}Rn in water will be 0.41 mSv, that is, 4 times higher than the total dose from U and ^{226}Ra (Table 5).

It is interesting to compare doses of ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{238}U from drinking water with internal doses from the Chernobyl accident (Table 6). As average individual annual doses from the Chernobyl event change with time, we compared population doses (Zelensky 1993) and calculated lifetime individual doses (70 yr). Chernobyl doses of internal exposure were calculated on the Lindel scheme (1960). Doses of ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{238}U in water were 10–100 times higher than internal doses from all Chernobyl radionuclides.

TABLE 5. Population-Weighted Average Concentrations of ^{222}Rn , ^{226}Ra and U in Groundwater and Corresponding Effective Dose Equivalents

Nuclide	Effective dose equivalent rate* ($\frac{\text{mSv yr}^{-1}}{\text{Bq liter}^{-1}}$)	Arithmetic mean for UCS area (Bq liter $^{-1}$)	Arithmetic mean for areas outside the UCS (Bq liter $^{-1}$)	Population-weighted arithmetic mean (Bq liter $^{-1}$)	Effective dose equivalent (mSv yr $^{-1}$)
^{222}Rn	0.001	261	37	164	0.104
^{226}Ra	0.25	0.64	0.1	0.26	0.065
U	0.053	2.43	0.29	0.93	0.05
Total					0.219

*Effective dose equivalent rate for ^{222}Rn is from UNSCEAR (1988), and for ^{226}Ra and U from Naturally Occurring Radiation in Nordic Countries—Recommendations (1986). For U, the effective dose equivalent was calculated for the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratio, 1.9.

TABLE 6. Comparison of the Doses due to Ingestion of ^{222}Rn , ^{226}Ra and U with Groundwater and Internal Doses from the Chernobyl Accident

Location	Population (x 1000)	Doses of ^{222}Rn , ^{226}Ra and U in groundwater			Internal doses from the Chernobyl accident	
		Annual effective dose equivalent (mSv)	Lifetime dose* (mSv)	Collective dose* (man Sv)	Lifetime dose (mSv)	Population dose** (man Sv)
Kiev	4542	0.39	27.6	125,465	2.37	10,755
Zhitomir	1545	0.23	15.8	24,404	7.09	10,950
Cherkassy	1532	1.18	82.5	126,390	2.18	3345
Kirovograd	1240	0.34	23.6	29,259	1.45	1797
Zaporozhje	2081	0.62	26.0	89,654	1.03	2135
Ivano-Frankovsk	1424	0.07	5.7	7131	1.11	1585
Lutsk	1062	0.08	5.2	5999	1.00	1065

*Lifetime, collective and population doses were calculated for a 70-yr life span

**Zelensky, Buzinny and Los' (1993)

CONCLUSIONS

LS α/β spectrometry is the most appropriate method for measuring natural ^{222}Rn , ^{226}Ra and U in groundwater; its sensitivity allows direct measurement of Rn concentrations. ^{226}Ra and U measurements require preliminary concentration of >50 ml of water sample. The greatest average and maximum concentrations were found in UCS groundwater; they average 6–8 times higher than those for areas outside the UCS. The most significant dose contributor to the Ukrainian population is ^{222}Rn (0.104 mSv yr $^{-1}$) ingested with drinking water; the additional inhalation dose is ~0.41 mSv yr $^{-1}$. Population doses during the 70-yr post-accident period due to ingestion of Rn, Ra and U are 10–100 times greater than internal doses from all Chernobyl radionuclides. These data will simplify development of the radiation protection strategy and population relocation from contaminated areas.

Results of this study have aided in establishing minimum permissible radionuclide levels for drinking water: 100 Bq liter $^{-1}$ for ^{222}Rn , 0.4 Bq liter $^{-1}$ for ^{226}Ra and 4 Bq liter $^{-1}$ for U. Investigation of the radionuclides, ^{228}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po , is needed to obtain complete information about the exposure of the Ukrainian population to natural radioactivity from drinking water.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to T. I. Poliakova and T. A. Pavlenko for data and to M. V. Scherbakova for assistance with this manuscript.

REFERENCES

- Lindell, B. 1960 An approach to the question of computing doses and effects from fall-out. *Health Physics* 2: 341-365.
- Naturally Occurring Radiation in the Nordic Countries-Recommendations. The Radiation Protection Institutes in Denmark, Finland, Iceland, Norway and Sweden 1986: 35 p.
- Salonen, L. (ms.) 1989 Simultaneous determination of gross alpha and beta in water by low level liquid scintillation counting. Paper presented at the Second Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology, Karlsruhe, Germany, 5-9 June.
- _____. 1990 A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water. Abstract. *6th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis*, Manchester, UK, 19-21 September.
- UNSCEAR 1988 *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*. New York, United Nations.
- Wrenn, M. E., Durbin, P. W., Howard, B., Lipsztein, J., Rundo, J., Still, E. T. and Willis, D. L. 1985 Metabolism of ingested U and Ra. *Health Physics* 48: 601-633.
- Zelensky, A. V., Buzinny, M. G. and Los', I. P. 1993 Waterborne radon-222: Concentrations, doses and limits. *Problems of Radiation Medicine 5*. Kiev, Ukraine, Zdorovje Pabi (in press).

IAEA-SM-336/54P

NEW ASPECTS OF ISOTOPE-HYDROLOGICAL STUDIES OF THE FINNE BUNTSANDSTEIN AQUIFER IN SAXONY-ANHALT, GERMANY

D. HEBERT, O. NITZSCHE
TU Bergakademie Freiberg,
Freiberg, Saxony

W. RAUERT, M. WOLF, S. GEYER, W. GRAF,
S. SCHUHBECK, P. TRIMBORN
Institut für Hydrologie,
GFS-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg,
Oberschleissheim
Germany

Groundwater resources used for drinking water supply require protection against over-exploitation (mining) as well as against pollution. The vulnerability of aquifers can be studied by combining isotope-hydrological, chemical and hydrogeological investigations.

Long term observations of characteristic aquifer parameters are indispensable for prediction of future trends of water quality and quantity. Thus the Finne aquifer was chosen for a new combined approach (1992-1994) on the basis of extended earlier isotope investigations (e.g. [1, 2]). This aquifer consists of a more than 200 m thick Buntsandstein formation, the southwestern boundary being the Finne ridge and fault zone, and the northwestern boundary being the Unstrut valley (Fig. 1). The main groundwater flow is directed from SW toward NE. The altitude of the investigation area is between 280 and 110 m a.s.l. The permeability and effective porosity vary greatly depending on location and depth, particularly because of the existence of flow in both fractures and matrix. The water budget of the area remains unbalanced. Declining yields with time are accompanied by an increasing lowering of the groundwater table in the upper catchment area and decreasing hydraulic head, which was artesian in the past in the Bad Bibra depression. The hydrochemistry of the groundwaters with electrical conductivities between 300 and 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and pH values between 6.3 and 7.6 is characteristic for Buntsandstein groundwaters: mainly Ca-HCO_3 , partly Ca-Mg-HCO_3 and in special cases $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ type. In areas of intensive agricultural cultivation relatively high concentrations of NO_3^- and of the pesticide Lindane were measured in these groundwaters.

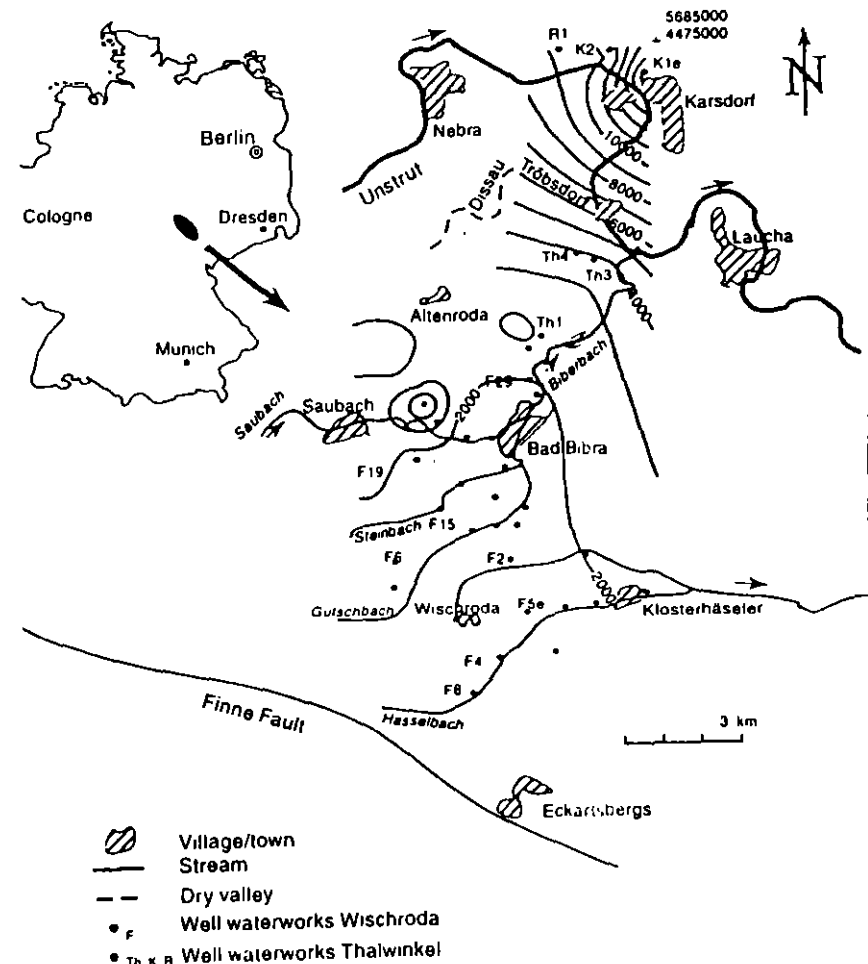


FIG 1. Investigation area Finne, Saxony-Anhalt, Germany: location map of wells and groundwater isochrones which represent fitted ^{14}C model ages.

From the results of the isotope measurements (^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C , ^{18}O , ^{34}S , ^{85}Kr) a present-day insight is being obtained into the origin, age and mixing processes of the groundwaters. It should be noted that most of the deep wells produce mixtures of waters from different aquifer depths and ages because their filter screens extend over a total length of about 100 m each. The ^3H contents lie between <0.3 and 12 TU for deeper wells and up to 44 TU for shallow groundwater and indicate different mean resident times (MRTs) or mixtures between young groundwater and older tritium free groundwaters. The simultaneous measurement of ^3H and ^{85}Kr

contents in groundwater makes it possible to verify the applicability of flow models to given hydrogeological situations and to resolve ambiguous tritium based results (MRTs) (e.g. [3]). Thus MRTs between about 5 and 15 a were calculated from the isotope data (1992: 17–44 TU and 21–34 decays per min (dpm) per mL Kr) applying the exponential and linear model on shallow groundwater in unconfined aquifers, which are situated in recharge areas and tapped by four domestic wells. In one case (4 TU, 4 dpm/mL Kr) the different dating approaches resulted only in the same order of magnitude for the MRT (>40 a). The ages of the groundwaters were also estimated based on the ^{14}C contents (13 to 97 pmC) and the $\delta^{13}\text{C}$ values (-18 to -12.5‰) of dissolved inorganic carbon (DIC). Figure 1 shows fitted groundwater isochrones with ^{14}C model ages which are calculated under the assumption of 85 pmC as the initial ^{14}C content yielding a mean piston flow velocity of 10 m/a. All ages fall in the time span of the Holocene and Late Pleistocene. Hydraulic calculations for the area show a higher flow velocity of about 70 m/a. However, the mobile phase is only a small part of the total water volume. Transport modelling was done accounting for this double porosity behaviour of the aquifer and linear exchange of ^{14}C in the matrix by means of the model TRAC [4]. A good accordance with the measured values was reached by fitting a linear exchange parameter.

As ^{14}C dating based on DIC can be affected seriously in the aquifer by geochemical processes (e.g. isotope exchange), ^{14}C measurements on the fulvic acid fraction of dissolved organic carbon (DOC) were carried out for groundwater samples from two selected wells (Th4 and K 1e) by accelerator mass spectrometry (Eidgenössische Technische Hochschule-Zürich). Under the assumption of an initial ^{14}C -DOC content of 85 pmC according to Ref. [5], ^{14}C -DOC groundwater model ages of 3 and 13 a, respectively, were obtained, which confirm the age ranges derived from ^{14}C -DIC dating. The groundwaters having the highest ^{14}C model ages show lower $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values (about -71.6 to -69.7‰ and -10.2 to -9.9‰ , respectively) than the other groundwater samples (-68.5 to -64.5‰ and -9.8 to -9.2‰ , respectively). This is possibly due to admixture of Pleistocene groundwater, which was recharged under cooler climatic conditions, to Holocene groundwater, and interpretation which is also supported by the modelling considerations mentioned above.

Measurable ^3H concentrations have been detected in some of the formerly tritium free groundwaters of the deep wells. This indicates that young groundwater is increasingly mixing with old tritium free groundwater, possibly due to over-exploitation of the aquifer or to relatively long travel times of the water in the unsaturated zone. In other cases the temporal variation of ^3H concentrations might be caused by changes of the hydraulic flow conditions depending on pumping rate variations. A detailed investigation of this dependence requires further ^3H time series.

As indicated by the $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values, the sulphate in most of the waters ($\text{SO}_4 = 18$ to 68 mg/L, $\delta^{34}\text{S} = 2.3$ to 9.0‰ , $\delta^{18}\text{O} = 4.2$ to 9.8‰) originates

from atmospheric fallout or agricultural activity. High SO_4 concentrations (275 to 585 mg/L) and $\delta^{34}\text{S}$ values (20.3 to 23.8‰) in some waters can be attributed to dissolution of Buntsandstein evaporites. No evidence exists for ascending waters that might carry dissolved Zechstein sulphate.

Attempts are under way to derive further hydrological and hydrochemical information from selected analyses of $^3\text{He}/^4\text{He}$ as well as from flow studies by tracer tests and single-well measurements. All these efforts are to support modelling of the groundwater flow and transport phenomena in this rather complicated aquifer system.

ACKNOWLEDGEMENT

The project was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Contract Nos Jo 196/1-1, D. Hebert, and Fr 726/6-1, P. Fritz).

REFERENCES

- [1] HEBERT, D., JORDAN, H., FRÖHLICH, K., "Kombinierte Tritium- und ^{14}C -Untersuchungen an Wassern eines kluftig-porösen Grundwasserleiters", *Z. Angew. Geol.* **28** (1977) 571.
- [2] FRÖHLICH, K., GELLERMANN, R., HEBERT, D., "Uranium isotopes in a sandstone aquifer", *Isotope Hydrology 1983* (Proc. Symp. Vienna, 1983), IAEA, Vienna (1984) 447-466
- [3] HELD, J., SCHUHBECK, S., RAUERT, W., A simplified method of ^{85}Kr measurement for dating young groundwaters. *Appl. Radiat. Isot.* **43** 7 (1992) 939.
- [4] NITZSCHE, O., MERKEL, B., HEBERT, D., "Transport modelling of radiocarbon in groundwater systems", accepted for presentation at the Intl Assoc. Hydrological Sciences Conference on Comparison of Tracer Technologies for Hydrological Systems, Boulder, CO, 1995.
- [5] GEYER, S., et al., "Isotope investigations on fractions of dissolved organic carbon for ^{14}C groundwater dating", *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere* (Proc. Symp. Vienna, 1993), IAEA, Vienna (1993) 359-380.

HYDROGEOLOGICAL INVESTIGATIONS ON THE GROUNDWATER SITUATION IN THE DÖSENBACH VALLEY, AUSTRIA, WITH SPECIAL REGARD TO ISOTOPIC MEASUREMENTS

P. RAMSPACHER

Institute of Hydrogeology and Geothermics,
Joanneum Research,
Graz, Austria

W. DROST, L. KOVAC, P. TRIMBORN

Institut für Hydrologie,
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg,
Oberschleissheim, Germany

Abstract

HYDROGEOLOGICAL INVESTIGATIONS ON THE GROUNDWATER SITUATION IN THE DÖSENBACH VALLEY, AUSTRIA, WITH SPECIAL REGARD TO ISOTOPIC MEASUREMENTS.

Analyses of ^2H , ^3H , and ^{18}O contents of water and single well tracer tests were performed in order to investigate the recharge conditions in porous sediments of rockfall origin and in the bedrock prasinite. The isotopic results analysis reveals that the groundwater in the northern part of the valley is recharged by infiltration at different altitudes from the northern rock slope and in the southern part by creek water infiltration. The hydraulic conductivities derived from single well tracer results show optimum correlation with groundwater ages, which were calculated by the exponential model.

1. INTRODUCTION

As part of the Austrian Tauern railway net, the Kaponig Tunnel is planned over a length of 5 km between Mallnitz and Obervellach in Carinthia (Fig. 1). The main part of the tunnel is situated in hard rock formations of the Kaponig massif. The crossing of the Dösenbach Valley at the northern slope of the Kaponig massif will create particular geotechnical problems since the tunnel will intersect permeable sediments of rockfall origin. The aim of the study is to investigate the hydrogeological conditions of the valley.

The main objectives of the study were to quantify the hydraulic parameters which govern groundwater movement in the valley fill and to elucidate whether (a) groundwater is recharged by creek water infiltration, or (b) by infiltration from both slopes. A drilling programme was undertaken in 1992 and 1993 after the

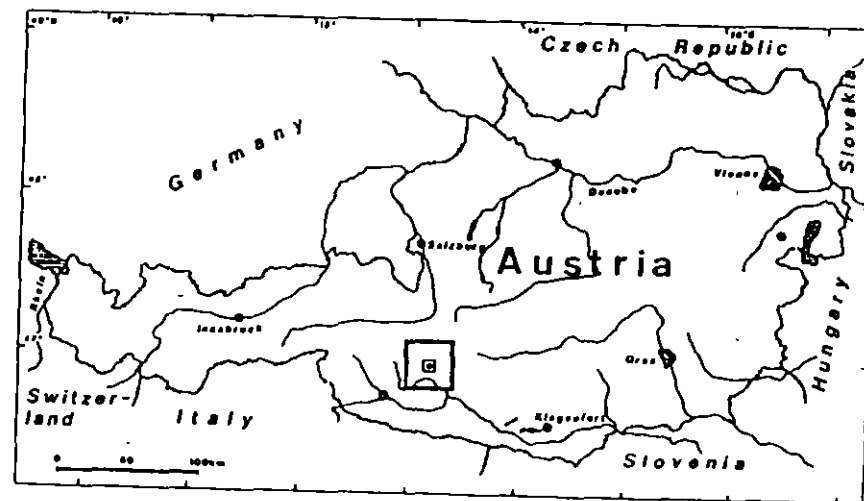


FIG. 1. Location of the study area (framed section) in the Hohe Tauern region of Carinthia, Austria.

geological and hydrogeological mapping of the study area, followed by water table observations, water sample collection for hydrochemical and isotopic analyses, and single well tracer tests.

2. MORPHOLOGICAL AND HYDROGEOLOGICAL SITUATION

The Dösenbach Valley (46°58' latitude, 13°15' longitude, about 1200 m.a.s.l.) separates the Kaponig from the Auernig massif and slopes from east to west (Fig. 2). Geologically Kaponig and Auernig are part of the sequences of the Obere Schieferhülle, which consists of metamorphic calcareous phyllites, mica schists, quartzites and greenschists. Bedrock in the Dösenbach Valley is composed predominantly of greenschist prasinite having generally low permeability. The whole area was ice covered during the last glacial period. Trough valleys with oversteepened slopes like the Dösenbach Valley were formed by glacial erosion and afterwards filled by debris avalanches from rockfalls and land sliding. According to its epigenesis the valley is filled with unconsolidated sediments of moraines, mud flow and rockfall material. Drilling logs revealed a thickness of more than 100 m of sediments and rockfall debris of prasinite boulders of varying size to a few cubic metres embedded in sandy-silty matrix. Because of the rockfall, the bed of the Dösenbach moved from the central part of the original valley to a higher level on

the northern slope of the Kaponig. The present creek bed is incised into the underlying prasinites. The tunnel will transverse the valley-fill sediments over a distance of about 140 m, with minimum overburden thickness of only 12 m below the creek in the valley (Fig. 3).

The water tables in the Dö wells have been monitored since January 1993 (Fig. 4). Only well Dö9 develops groundwater in prasinite south of the creek. The water table in Dö9 was observed to be independent of creek discharge and precipitation until it dropped 4 m after flood events in summer 1994. This inverse effect is apparently an impact of scaling of preferential seepage paths by suspended load of the creek flood. All other wells are located north of the creek. Wells Dö6 and Dö7 develop groundwater in the rockfall aquifer; Dö5, Dö8 and Dö12 in the prasinite.

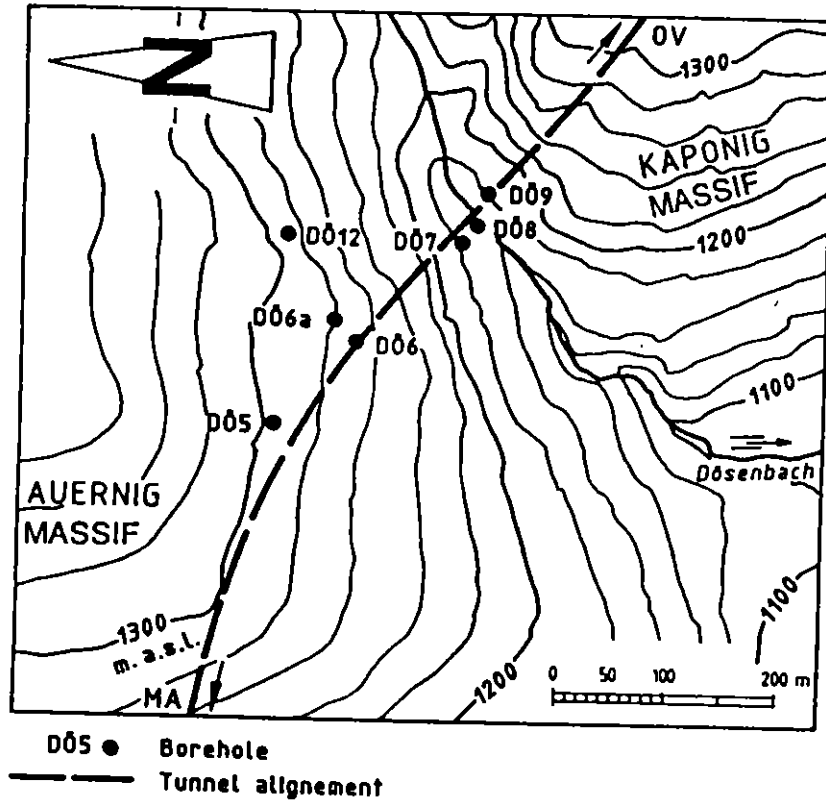


FIG. 2. Site plan of the Dösenbach Valley between the Auernig and Kaponig massifs and of the location of the Dö wells along this section of the tunnel between Mallnitz (MA) and Obervellach (OV) (after Ref. [1]).

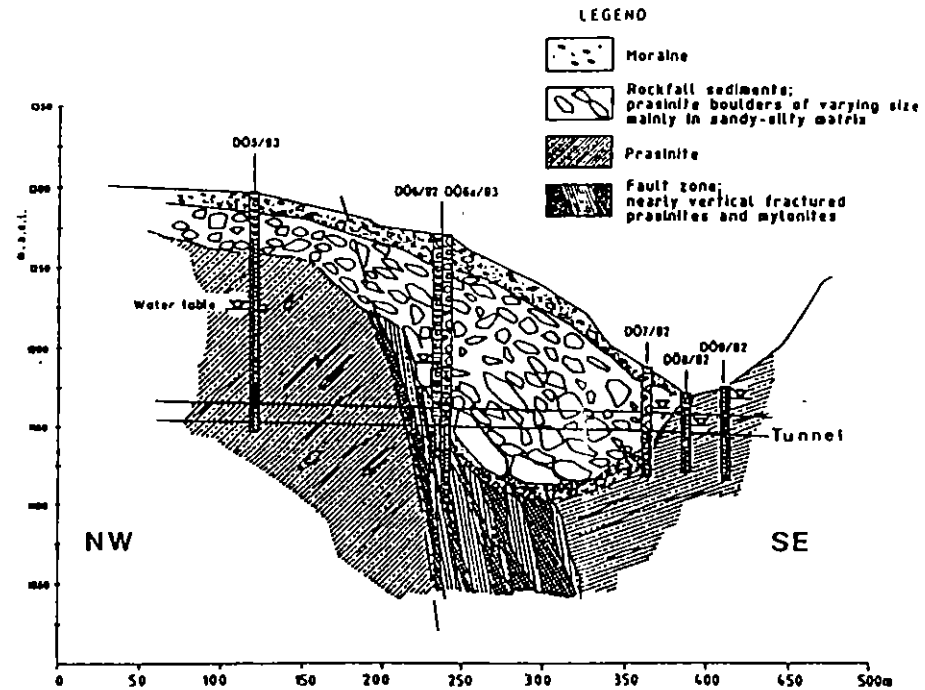


FIG. 3. Geological cross-section of the Dösenbach Valley in the NW-SE direction with location of the Dö wells and groundwater tables indicated (after Ref. [1]).

The groundwater table declines with a gradient of about 0.4 from NW to SE and reaches its deepest level 15 m below creek level in well Dö8 (≈ 1154 m.a.s.l.) on the northern bank of the Dösenbach. The heads in the wells were observed to be independent of creek discharge but exhibit a tendency to drop with time, apparently reflecting deficits of recharge due to shortage of winter precipitation during recent years. No response to precipitation events or snowmelt was observed; presumably such fluctuations are damped by the storage capacity of the system. The water table contours provided only first order estimates of the hydraulic gradient, as shown by differing piezometric heads encountered during drilling. Hydraulic testing of the rockfall and the prasinite matrix in a few borehole depth intervals during drilling obtained hydraulic conductivities of the order of 10^{-5} m/s.

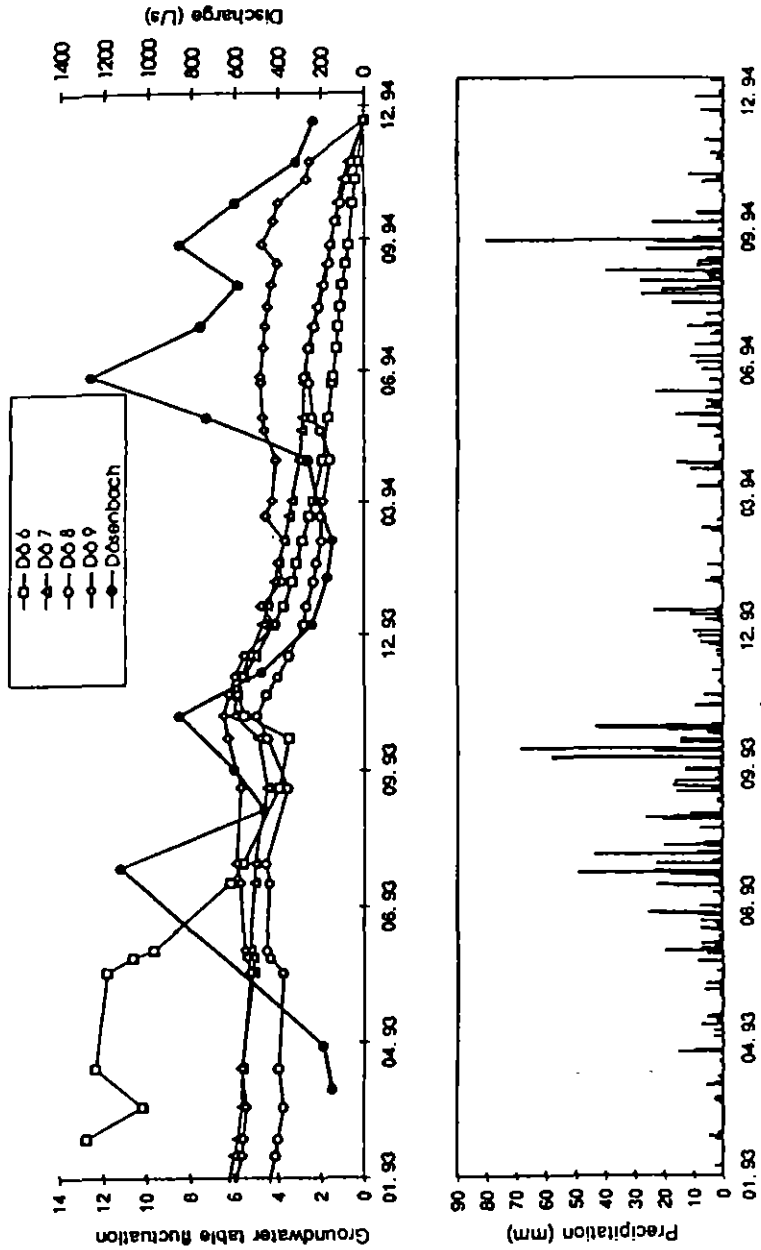


FIG. 4. Fluctuations of the groundwater table in wells D06, D07, D08 and D09 and creek discharge of Dösenbach and precipitation at Mallnitz station during the observation period in 1993 and 1994.

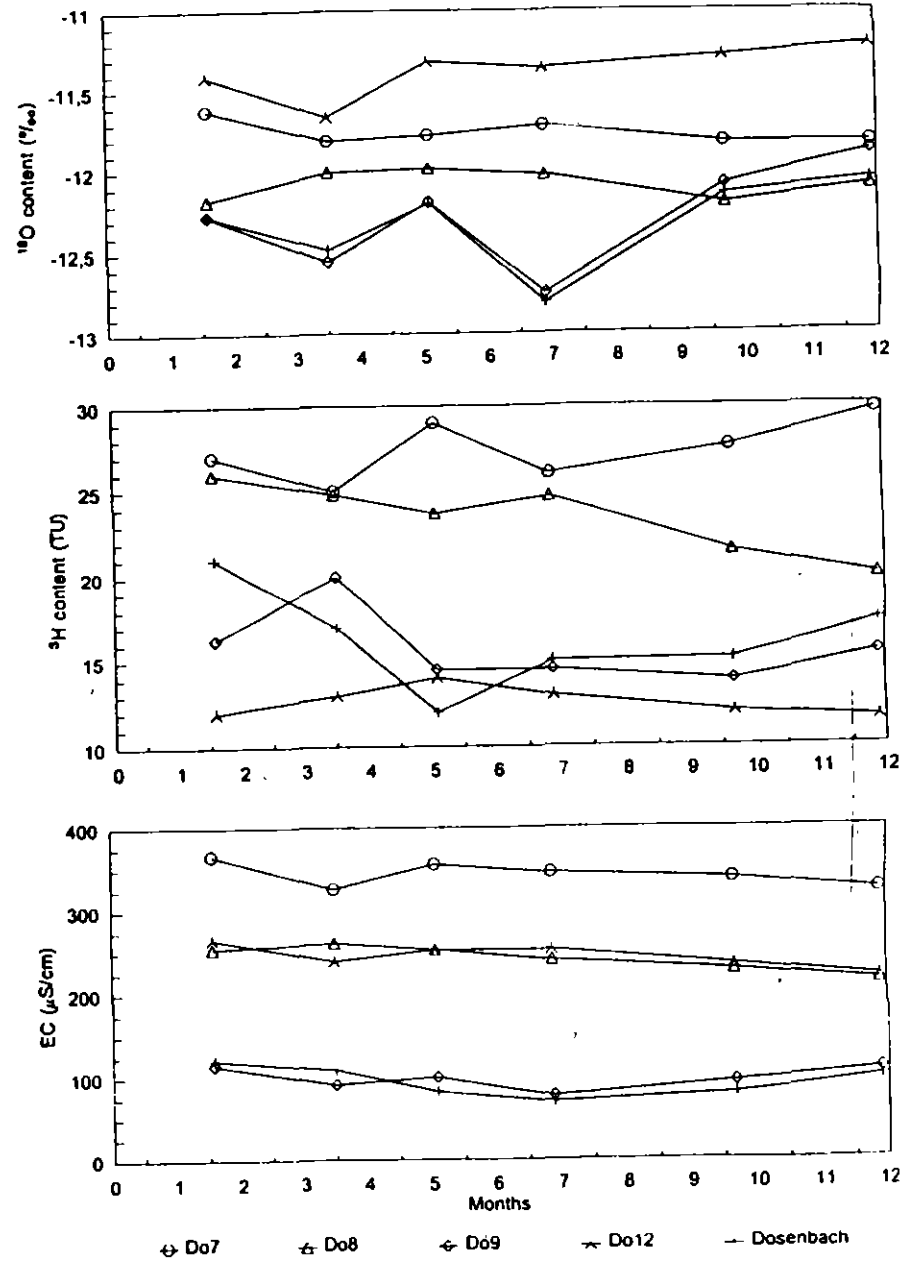


FIG. 5. Results of isotopic analyses. Annual variation of the $\delta^{18}O$ values, 3H contents and electrical conductivities EC from water samples collected in March, February, May, July, October and December 1994 from wells D07, D08, D09 and D012 and from Dösenbach. The groundwater data are mean values for samples collected at different depths in each well.

3. ISOTOPIC AND NUCLEAR TRACER STUDIES

The hydrogeological investigations of the Dösenbach Valley test site included the use of isotope and nuclear tracer techniques. Sampling for isotopic analysis was performed in March 1993, and February, May, July, October and December 1994. Single well tracer logging was undertaken in March 1993 and July 1994. Groundwater samples were collected from wells Dö5, Dö6, Dö7, Dö8, Dö9 and Dö12 at different depths and creek water samples from Dösenbach, Seebach and Wolsgenbach. All samples were analysed for ^2H , ^3H , and ^{18}O content. Single well tests [2] were carried out at different depths in all of the wells to measure specific discharge, q , of groundwater by tracer dilution logging, flow direction (FD) of groundwater by tracer direction logging, and vertical fluid movement of groundwater in the well by point to point tracer logging.

3.1. Isotopic results analysis

Groundwater was observed to flow downwards in all wells. This vertical flow precludes any downhole differentiation of the isotopic contents of the water samples taken at various depths in each well. Therefore it is assumed that all samples represent unconfined groundwater in each well from the local water table horizon. Results of the isotopic analyses and of in situ logging of electrical conductivity (EC) for each sampling campaign are represented as a function of time in Fig. 5 and the overall means are listed in Table I.

The mean stable isotope data are plotted on a $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram, in Fig. 6. The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of groundwater have a spread along the meteoric water line, and the regional altitude gradient of -0.16‰ $\delta^{18}\text{O}/100\text{ m}$ [3] indicates different altitudes of the catchments for the groundwater in this relatively small area. The contents lie well within the ranges obtained for spring water sampled at different orographic altitudes during other studies in the Kaponig and Dösenbach valleys [4]. Annual fluctuations in the stable isotope content of the springs are not observed, suggesting that the system has a high storage capacity, which rules out short turnover times. Owing to the higher altitude of the catchment area in the central part of the Hohe Tauern the stable isotope contents of the Seebach and Wolsgenbach are more depleted than the contents of the Dösenbach.

The ^3H contents of groundwater and creek water ranged between 10 and 30 TU. The ^3H contents of groundwater tend to correlate with the ECs but there is no apparent relation to the stable isotope contents. The code MULTIS was used for the calculation of groundwater ages given by Table I. The ^3H input function was given by the concentrations in precipitation measured at the Villacher Alpe station ($46^{\circ}36'$ latitude, $13^{\circ}40'$ longitude, 2150 m.a.s.l. altitude) of the Austrian Federal Environment Agency network [3].

TABLE I. RESULTS OF ISOTOPIC AND SINGLE WELL TRACER MEASUREMENTS

Well	Formation	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			$\delta^{18}\text{O}$ (‰)			$\delta^2\text{H}$ (‰)			^3H (TU)		
		n	μ	$\pm\sigma$	n	μ	$\pm\sigma$	n	μ	$\pm\sigma$	n	μ	$\pm\sigma$
Dö5	Prasinite	4	317	10	4	-12.24	0.04	4	-89.1	1.1	4	21	0.8
Dö6	Sediments	12	316	16	12	-12.20	0.13	12	-89.5	1.5	12	31	3.8
Dö7	Sediments	6	343	15	6	-11.79	0.10	6	-85.6	1.8	6	28	2.0
Dö8	Prasinite	18	242	17	18	-12.08	0.11	18	-87.2	1.5	15	24	2.2
Dö9	Prasinite	24	98	13	24	-12.29	0.30	24	-87.8	2.1	24	16	2.2
Dö12	Prasinite	7	250	17	7	-11.40	0.17	7	-82.0	1.7	5	13	1.0
Dösenbach		6	94	18	6	-12.33	0.25	6	-87.9	2.3	6	17	3.1
Seebach		6	50	14	6	-12.62	0.52	6	-90.2	3.8	6	15	1.6
Wolsgenbach		6	159	30	6	-12.55	0.62	6	-89.8	4.8	6	14	2.5

Well	Formation	q (m/d)			FD (°)			HC K (m/s)	MRT (a)			
		n	-σ	μ	+σ	n	μ		±σ	PFM	DM	EM
D05	Prasinite	3	1.6	2.1	2.8	5	125	65	1.4×10^{-4}	14.5	14	10.5
D06	Sediments	6	1.1	1.4	1.8	6	245	40	1.6×10^{-5}	21	16.5	26
D07	Prasinite	7	0.5	0.6	0.8	7	135	80	7.4×10^{-5}	16.5	17	42
D08	Sediments	4	0.5	0.8	1.3	4	250	40	3.0×10^{-5}	14.5	15	12.5
D09	Prasinite	10	0.7	1.7	4.1	4	135	75	1.2×10^{-4}	5.5	58	140
D09	Prasinite	8	1.7	3.1	5.5	12	85	50	2.8×10^{-4}			
D012	Prasinite	6	0.1	0.2	0.4	5	320	65	1.0×10^{-5}			

Means (μ) and standard deviations (σ) of electrical conductivities (EC) of the isotope contents $\delta^2\text{H}$, ^3H and $\delta^{18}\text{O}$, of flow direction (FD) and of lognormal distributed specific discharge (q) for each well. Means are calculated over the entire observation time. The mean residence times (MRT) are estimated by the piston flow model (PFM), by the dispersion model (DM) and by the exponential model (EM). Hydraulic conductivities (HC) K are average values derived from q values and flowmeter values by applying Darcy's law. n = number of observations.

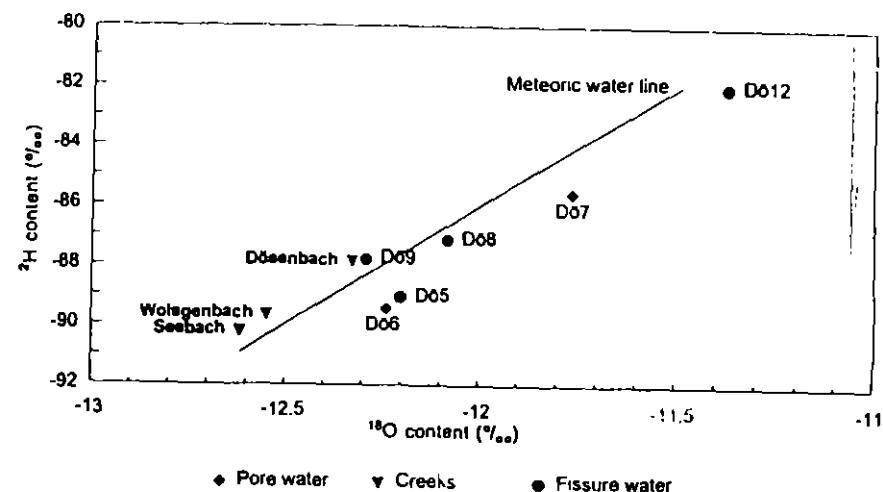


FIG. 6 $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram of the mean isotopic contents of pore water, fissure water and creek water samples collected from March 1993 till December 1994.

The creek waters display the expected general annual variation in stable isotope contents. It is most likely that groundwater in well D09 south of the Dösenbach is recharged by creek water since its stable isotope content closely follows the temporal variations in that of the Dösenbach and its tritium and EC are also similar. Groundwaters in all other wells north of the Dösenbach are distinctly different from the creek water with respect to stable isotope contents, tritium contents, and ECs, as well as with respect to temporal variations of the stable isotope contents (Fig. 5). These findings indicate that water in the aquifer north of the Dösenbach is recharged by infiltration of local precipitation at different altitudes, rather than by creek water.

3.2. Single well tracer results analysis

The first series of single well measurements were carried out under a hydraulic gradient of about 0.5 while the second series were carried out with a gradient of about 0.3. In March 1993 Dösenbach discharged about 200 L/s and in July 1994 about 1000 L/s.

The downhole flow in all wells was verified by a tracer flowmeter which continuously logs vertical water movement from the top to the bottom of a borehole that is open to the water-bearing units. Changes in head and in the hydraulic conductivity of the units have an effect on the rate and direction of vertical flow in the well [5]. The vertical flow pattern observed in the sediment aquifer indicates continuous downhole water movement in the well and an apparently homogeneous

permeability profile (e.g. see well D06 in Fig. 7). However the flow patterns in wells in prasinite indicate significant downhole discontinuities in fracture permeability that were not generally apparent from the drilling logs (e.g. see well D09 in Fig. 7).

The measurement of horizontal specific groundwater discharge and direction by tracer dilution was performed using packer tools which isolate a measuring volume from vertical flow. In the unconsolidated sediments the distance was about 1 m between the measuring points. In the prasinite aquifer the measurements were only performed in fractured zones indicated by the drilling logs. The results are summarized by the mean values given by Table I for the lognormal distributed q values and the normal distributed FDs. In the overburden sediments the flow vectors indicate groundwater flow with an average q of about 1 m/d towards the southwest, following the slope of the Dösenbach valley. In the fissures and fractures of the prasinite aquifer groundwater flows to the southeast perpendicular to the Dösenbach Valley and the specific discharge q varies between 0.5 and 3 m/d.

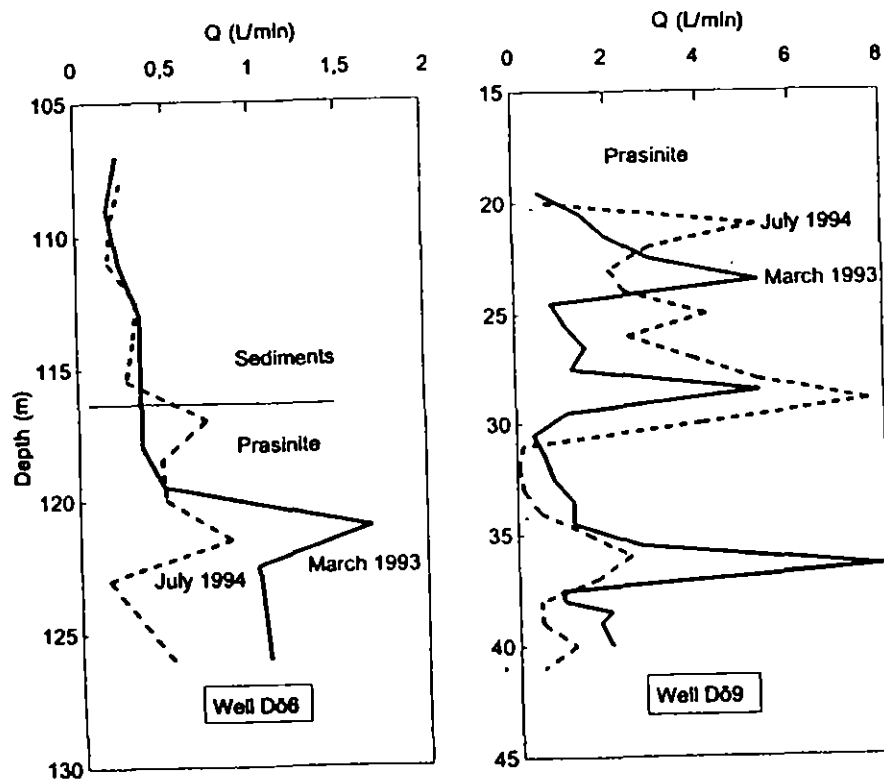


FIG. 7. Logs of vertical downhole flow Q in wells D06 and D09.

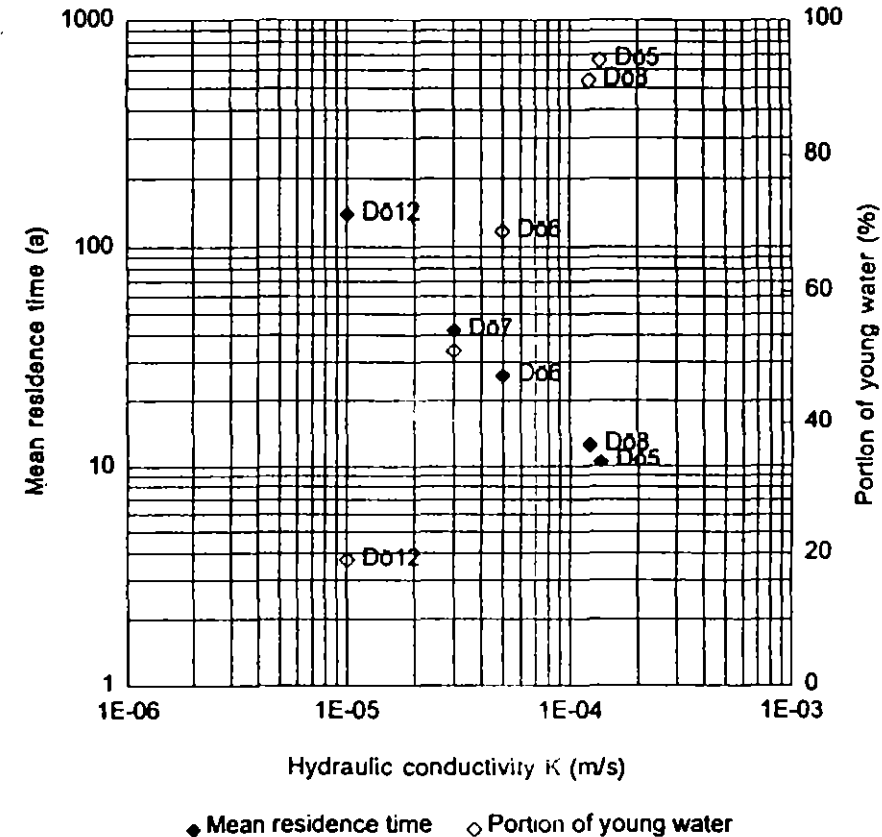


FIG. 8. Diagram of hydraulic conductivity versus EM mean residence time and portion of young water (see Table I).

Unlike the wells north of the Dösenbach, in which groundwater flow is observed to be independent of creek discharge, vertical groundwater movement in well D09 (Fig. 7) is influenced by creek discharge. Changes in the flow pattern during the second series indicate opening and closing of fractures in contact with the well, apparently due to plugging by suspended matter in the creek at high discharge, which caused the water table to drop. Judging by the easterly orientation of the flow vectors (see Table I) the well is recharged by creek water which infiltrates down-dip to the well in the valley.

The hydraulic conductivities (HC) of the sediments and of the fractured prasinite given by Table I are average values derived from measured q values and from changes in vertical flow with depth (in- or outflow) by applying Darcy's law.

Mean residence times based on exponential model (EM) ages display the best linear correlation with HC values, as well as do mixing proportions of young groundwater in the recharge area of each well (Fig. 8). Hydraulic conductivities and EM ages correlate with stable isotope contents of groundwater (see Table I); depleted isotope contents are found in areas of higher conductivities having more direct connection to recharge occurring at higher altitudes. The mean altitude of recharge for the groundwater of each well is found to vary from ≈ 1200 m.a.s.l. (Dö12) to ≈ 1700 m.a.s.l. (Dö5).

4. CONCLUSIONS

The following conclusions may be drawn based on groundwater discharge measurements, groundwater and creek water sampling for isotopic analysis for evaluation of the recharge conditions, and the hydrogeological reconnaissance along the line of the planned Kaponig Tunnel through the Dösenbach Valley.

- (1) Groundwater in the unconsolidated sediments of the rockfall valley fill infiltrates from the northern rock slope, and is apparently recharged by precipitation at different altitudes. It is very unlikely that Dösenbach water contributes to groundwater flow in the sediments under natural boundary conditions.
- (2) Groundwater in the valley sediments flows towards the southwest in the direction of the valley slope and the mean conductivity is $K \approx 2 \cdot 10^{-5}$ m/s if calculated from single well tracer results.
- (3) Groundwater in the prasinite aquifer north of the Dösenbach is also recharged by groundwater infiltration from the Auernig massif, with no evidence of creek water infiltration.
- (4) Groundwater in well Dö9 in the prasinite aquifer south of the Dösenbach is recharged by creek water.
- (5) Groundwater in the prasinite aquifer flows towards the southeast in the direction of the slopes of the fractured and fissured layers, which apparently dip from north to south. The hydraulic conductivities in the prasinite fractures are greater than that in sediments (with the exception of Dö12) and vary significantly within short distances. Such changes in rock mass permeability are a common feature of fractured hard rock [6].
- (6) The flow measurements reveal a very discontinuous hydraulic conductivity pattern in the prasinitic aquifer (especially in well Dö9), which warrants further investigations prior to tunnel construction.
- (7) The best fit for the correlation between HCs and tritium ages enables critical evaluation of the models applied. This permits a realistic age determination of groundwater in well Dö12, in spite of an ambiguous age calculation based on tritium.

- (8) The HCs also correlate with the stable isotope contents of groundwater, providing information about the recharge conditions for the groundwater regime at each well. The differing ^{18}O contents of the groundwater in each well reflect altitude effects with the small scale study area.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to the technical staff of the Institut für Hydrologie and Johanneum Research who collected the samples, performed the field campaigns and carried out the isotope analysis.

REFERENCES

- [1] RIEDMÜLLER, G., Kaponigtunnel, Baugeologischer Bericht des Inst. f. Techn. Geologie u. angew. Mineralogie, TU Graz (1993).
- [2] DROST, W., Single-well and multi-well nuclear tracer techniques — A critical review, UNESCO, Paris (1989).
- [3] HUMER, G., Niederschlagsmessstellennetz Österreichs, Monographien Bd. xx, Bundesmin. f. Umwelt, Jugend und Familie, Vienna (in press).
- [4] KNOLL, P., RAMSPACHER, P., RIEDMÜLLER, G., STEIDL, A., Effects of the Kaponig pilot tunnel on groundwater, 43rd Geomechanics-Colloquium, Salzburg (1994).
- [5] KEYS, W.S., MacCARY, L.M., Application of borehole geophysics to water-resources investigations, Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey, Book 2, Chapter E1, US Gov. Printing Office, Washington, DC (1971).
- [6] BROCH, E., KJØRHOLT, H., Verification of large scale permeability tests in hardrocks, Appl. Hydrogeol. 2 (1994) 9-16

USE OF ARTIFICIAL AND ENVIRONMENTAL TRACERS TO STUDY STORAGE AND DRAINAGE OF GROUNDWATER IN THE FRANCONIAN ALB, GERMANY, AND THE CONSEQUENCES FOR GROUNDWATER PROTECTION

K.-P. SEILER, H. BEHRENS, M. WOLF

Institut für Hydrologie,
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg,
Oberschleissheim, Germany

Abstract

USE OF ARTIFICIAL AND ENVIRONMENTAL TRACERS TO STUDY STORAGE AND DRAINAGE OF GROUNDWATER IN THE FRANCONIAN ALB, GERMANY, AND THE CONSEQUENCES FOR GROUNDWATER PROTECTION.

The evaluation of about 150 tracer experiments with the fluorescent dyes uranine and eosine and of the environmental tracer tritium (^3H) in groundwaters of the karst in the southern Franconian Alb area demonstrates the importance of facies of limestones on tracer dilution and mean residence times (MRTs) or ages of groundwaters. In bedded facies tracers propagate quickly and are detected at high recovery rates and concentrations; in the reef facies, however, tracers propagate in a different way and are diluted below their detection limits (20 to 2 ng/L) within 1.5 to 2 km. These differences in tracer dilution are attributed to a considerable matrix porosity in the reef facies that is missing in the bedded facies. Depending on the hydrological model and tritium input function, groundwaters in the reef facies show ages/MRTs of about 25 to 35 years (piston flow model) and about 100 to 200 years (exponential model), respectively. These ages/MRTs are, as expected from an aquifer with double porosity behaviour, not in agreement with the MRTs (about 11 to 22 a) derived from geological considerations. The existence of a matrix porosity in reef limestones, and the resulting accumulation of pollutants in it, may lead to serious long term groundwater contamination problems for most of the persistent pollutants. Although degrading microbiological activity as for nitrates has been found recently in the matrix system, persistent pollutants can be stored and re-emitted from the matrix to groundwater users over long periods.

1. INTRODUCTION

Bedrock and hard rock aquifers are commonly highly heterogeneous. The frequency distribution of individual flow velocities in these aquifers covers a wide range and is mostly discontinuous or bimodal. This is due to a matrix porosity and

to fissures with large apertures which cause the well known differences between total and hydrodynamic effective porosities.

Flow velocities may differ by several orders of magnitude in heterogeneous aquifers and thus create storage and drainage conditions for seepage as well as groundwater flow. From this, many well known problems related to groundwater exploration and less well known problems related to both short term and long term aspects of groundwater protection arise because the usual judgement of aquifer behaviour is mostly based on average hydraulic parameters from hydraulic tests.

Hydraulic tests are based on pressure equilibration as well as on mass transport. Tracer tests and environmental isotopes, however, provide information exclusively about mass transport, which is a particularly important consideration for short term and long term groundwater protection: short term problems of groundwater protection arise from high flow velocities; long term problems, however, are linked to low flow velocities as well as to the mode of diffusive tracer/pollution exchanges between storage and drainage volume.

2. THE UPPER JURASSIC CARBONATES OF THE FRANCONIAN ALB AND THEIR DIFFERENT FORMS OF POROSITIES

The carbonates of the Franconian Alb, Germany, belong to two consecutive cycles of sedimentation, each of which starts with marls or marly limestones and ends with bedded limestones (Fig. 1). In the upper cycle, however, reefs replace limestones over significant stratigraphic intervals. These reefs have been transformed diagenetically into dolomites with formation of pores as a consequence. In the area under study, the thickness of the carbonates reaches 10 to 280 m.

Bedded limestones typically lack syngenetic porosity, but are characterized by fissures that may be narrow or open and solution channels. Unlike the bedded limestones, the reef dolomites commonly have porosity:

- of sedimentary and early diagenetic age
- from fissures of post-sedimentation age
- from solution processes
- due to weathering of dolomites.

These porosities of different origin in the reef facies lead to a broader spectrum of individual hydraulic conductivities than in the bedded facies and also to a pronounced dead end porosity. As a result, flow velocities in the reef facies range from less than metres per year to many kilometres per day, whereas velocities in the bedded facies range from metres per day to kilometres per day. Tracer experiments and an observation of the environmental tracer tritium have been conducted to obtain facies dependent information on the

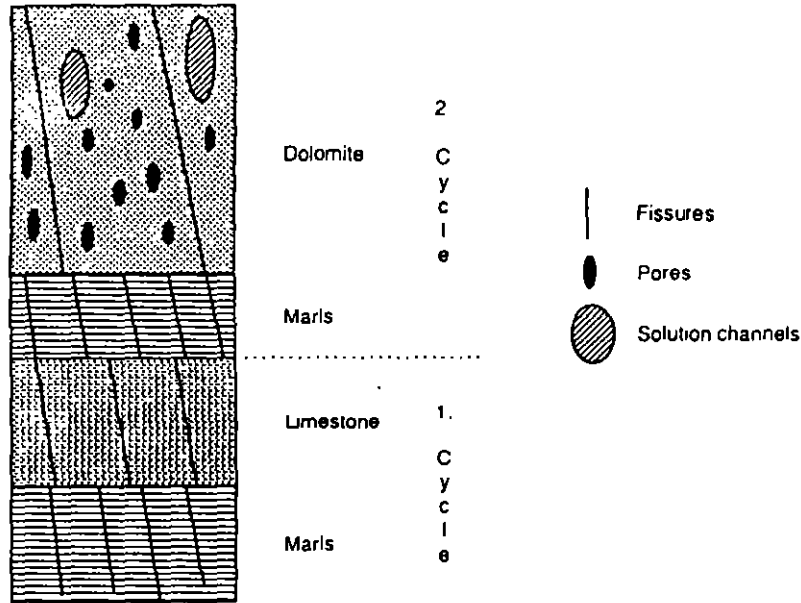


FIG. 1. Schematic geological profile of carbonates in the Franconian Alb and their typical porosities.

2.1. Results of tracer tests

The area of research covers about 1000 km² of an extensive karst area within the Upper Jurassic. About 150 tracer tests have been executed with the fluorescent dyes uranine and eosine (Fig. 2), which behave conservatively with respect to flow velocities of the water [1]. The amounts of injected dyes in the individual tracer tests were typically between 3 and 5 kg. The tracing distances ranged from 1 to 12 km.

About half the tracer tests were performed in the bedded tracer facies: tracer recovery and flow velocities were mostly high. Tracer tests in the reef facies, however, ended as a rule without recovery at distances exceeding 1.5 to 2 km during an observation time of more than 7 a.

Groundwater recharge and the non-reactive tracer behaviour is the same in both facies. Therefore differences in the tracer dilution must be attributed to the respective facies.

Statistical evaluation of measured flow velocities leads to the following classification:

Group I	0.6 ± 0.3 km/d
Group II	2.1 ± 0.5 km/d
Group III	4.2 ± 0.9 km/d

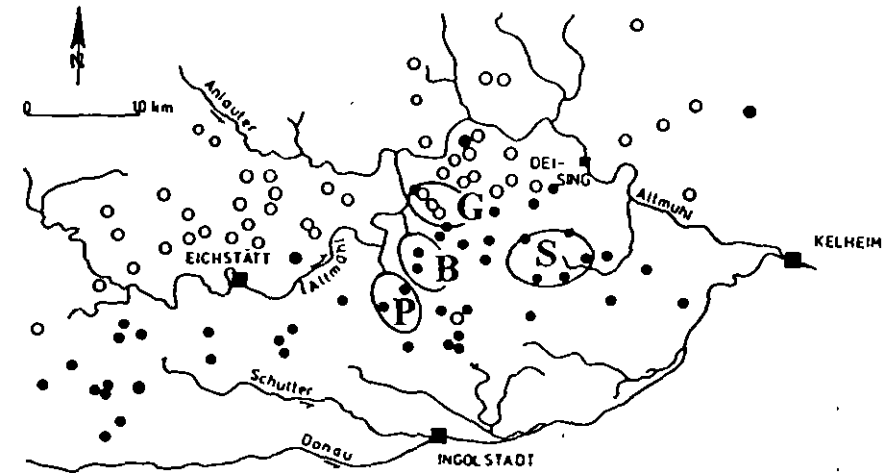


FIG. 2. Tracer tests with (○) and without (●) recovery in the research area of the Franconian Alb. Tritium evaluation has been done for the encircled areas (B = Birktal, G = Großdorf, P = Pfünz, S = Schamhaupten).

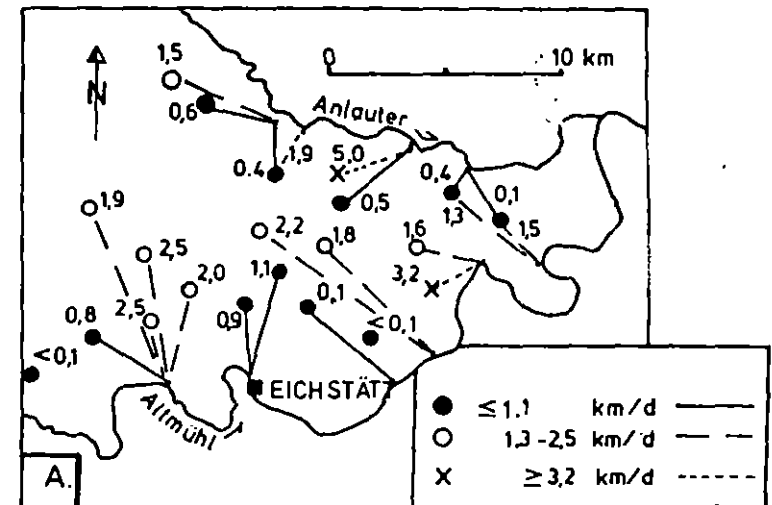


FIG. 3. Flow velocities (km/d), which are dominated by bedded facies, in the area between Altmühl and Anlauter.

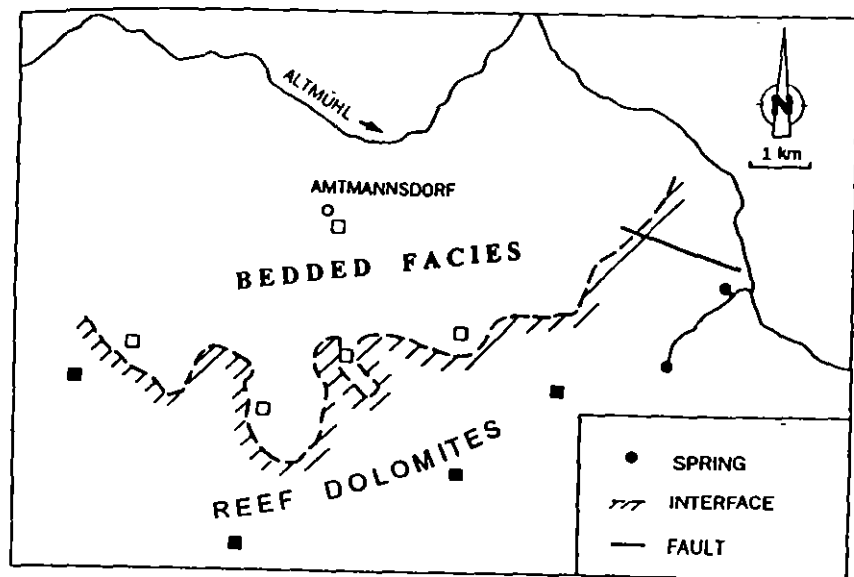


FIG. 4. Results of tracer tests along a vertical, non-tectonic interface between bedded and reef facies. Experiments with (□) and without (■) recovery.

Flow velocities of Group I result in an average hydraulic conductivity of about 5×10^{-3} m/s, which agrees well with results from pumping tests [2, 3]. Higher flow velocities exceeding 1 km/d probably reflect the existence of preferential flow paths which are not clearly manifested in time dependent drawdown during pumping tests [4]. On the other hand, low hydraulic conductivities are also known from pumping tests, which do not appear to be consistent with tracer experiments; this could be attributed to more pronounced dilution of tracers at low flow velocities.

The bedded facies is prevalent in the area between the rivers Altmühl and Anlauter (Fig. 3). Flow velocities by means of tracer tests group between about 1.3 and 2.5 km/d. Little regional variation occurs, even though the determinations were made under different infiltration/exfiltration conditions over a period of five years. Isolated examples of high flow velocities occur; according to discharge analysis [5] they reflect flow in solution channels. Low flow velocities occur only in small areas dominated by the reef facies.

In a neighbouring area (Fig. 4) the catchment is crossed by a steep, vertical boundary between bedded and reef facies of non-tectonic origin. Here, all injected tracers in the bedded facies have been recovered. In the reef facies, however, recovery and flow velocities were low at distances below 2 km and recovery was not observed at greater distances (see below).

Obviously the kind of carbonate facies strongly influences tracer propagation as well as tracer dilution. Although groundwater recharge is similar in both areas, the groundwater table slopes more steeply in the bedded facies than in the reef facies. A comparison of fissuring in both areas revealed that high fissure intensities and low fissure apertures characterize the bedded facies; in contrast, fissuring in the reef facies is less intensive and fissures have larger openings [2].

Permeabilities in the reef facies should thus exceed those of the bedded facies. This, however, seems to contradict results of tracer tests with low flow velocities and scarce recovery in the reef facies and high flow velocities and abundant recovery in the bedded facies. This apparent contradiction may be explained if groundwater volumes in fissures in the reef facies are small in relation to groundwaters stored in the matrix, whereas a higher portion of the water contained in the bedded facies is discharged by fissures. If so, such differences in facies properties should lead to differences in tracer dilution and to corresponding differences in the distribution of environmental isotopes in both facies types.

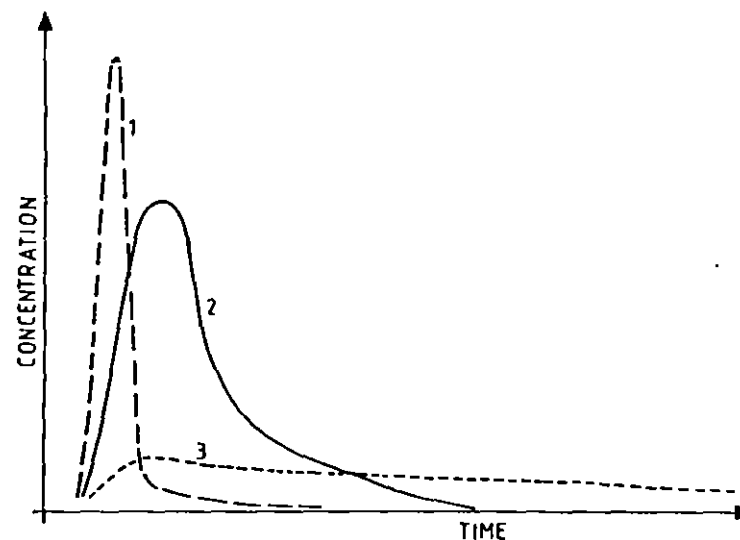


FIG. 5. Types of concentration versus time curves in the Franconian Alb. Results from tracer propagation in 1 = solution channels, in 2 = fissures of the bedded facies, and in 3 = reef facies (for curve 3 time scale is 100 times greater and concentration scale is 100 times smaller than in cases 1 and 2)

2.2. Dilution of dye tracers

The concentration time curves for tracer tests in the study area can be subdivided into three categories (Fig. 5).

- Curves with high concentration maxima and narrow geometry (curve 1 in Fig. 5) that indicate high flow velocities (> 1.5 km/d) and low dispersivities, respectively. Such tracer experiments yielded recovery rates exceeding 50% and are attributed to flow in solution channels or opened fissures.
- Curves with lower concentration maxima and less narrow in their width (curve 2 in Fig. 5). These experiments yielded recoveries of more than 25% and are attributed to flow in fissures with some diffusive tracer exchange between large and narrow fissures.
- Curves with very low concentration maxima over short distances (< 1.5 to 2 km) or undetectable tracer maxima at longer distances (detection limit of fluorescent dyes 2 to 20 ng/L) and a pronounced tailing (curve 3 in Fig. 5). The recovery in these experiments was usually less than 1%. These curves have been produced by a diffusive tracer exchange between a small volume of water in fissures and a large volume of water in a matrix of low permeability additionally to hydrodynamic dispersion.

2.3. Tritium in groundwaters out of both facies

Tracer tests provide information about small sectors of the groundwater flow field. In contrast, environmental isotopes such as ^3H can be used to add areal information on the groundwater flow field and storage properties of the aquifer. For example, during dry weather discharge, a clear difference exists in ^3H concentrations of groundwaters from bedded and from reef facies:

- In the bedded facies, ^3H concentrations in groundwaters are very similar to the mean ^3H contents in precipitation of the last few years (Fig. 6).
- In areas with less than 1% of tracer recovery, ^3H concentrations are significantly lower than mean ^3H contents for local precipitation.

Low ^3H concentrations under dry weather discharge conditions are attributed to long residence times; these groundwater observation points, however, also respond to tracer tests.

Tritium concentrations were determined by liquid scintillation counting with or without preceding electrolytic enrichment of ^3H [6]. The results are expressed as TUs (tritium units) where 1 TU corresponds to a $^3\text{H}/\text{H}$ ratio of 10^{-18} .

The recharge area of the Grössdorf spring — as an example — is characterized by reef facies. This spring has relatively low ^3H concentrations (Fig. 6) and some tracers injected here arrived with low flow velocities and a recovery of 10

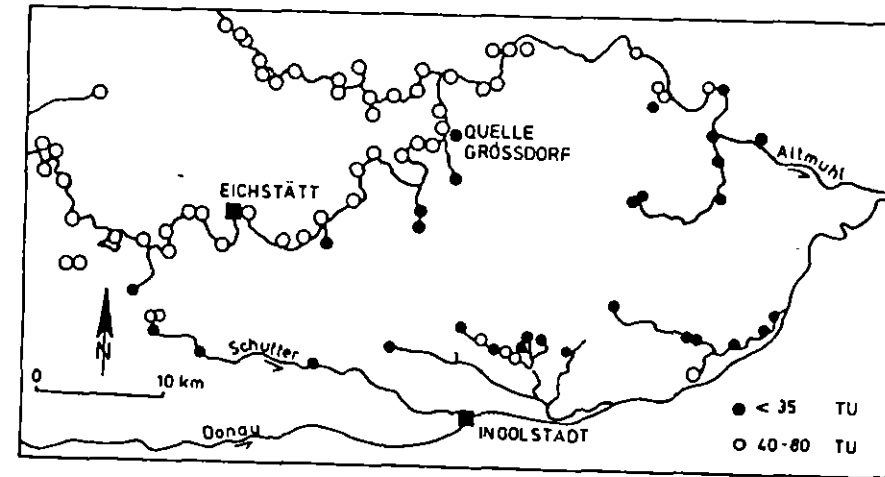


FIG. 6. Distribution of tritium concentrations in bedded and reef facies. Results are from the dry weather discharge during autumn 1982. A similar but less pronounced tritium distribution was registered in 1992 and 1994.

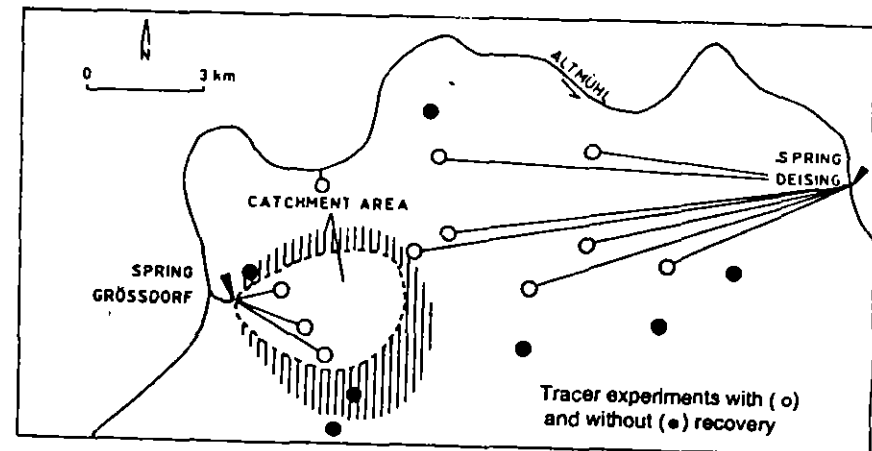


FIG. 7. The size of the subsurface catchment area of the Grössdorf spring means of tracer tests (encircled white area) and calculations (encircled white and hatched area) on the basis of mean discharge and mean recharge

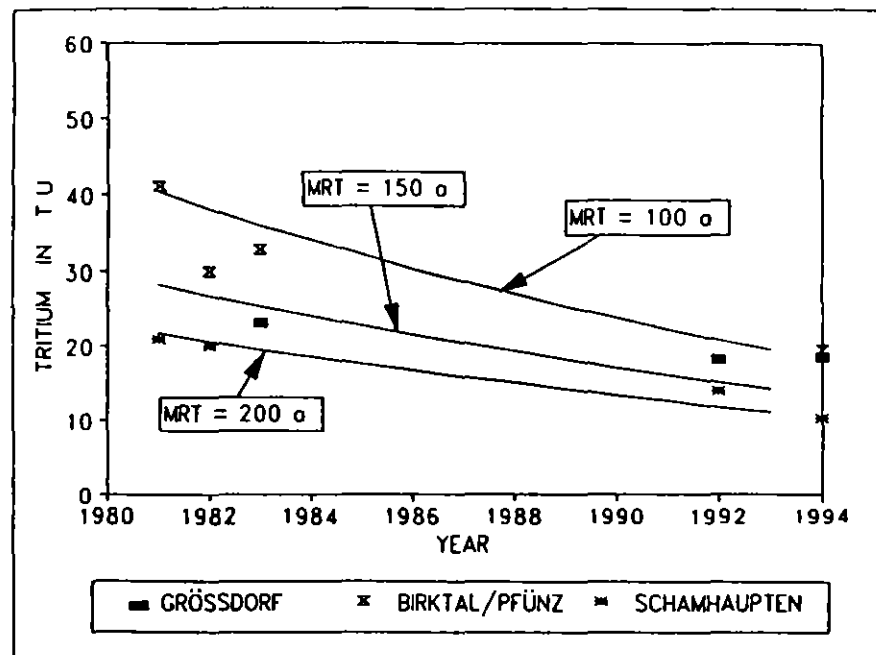


FIG. 8. Mean residence times (MRTs) of groundwaters in the reef facies using the hydrological exponential model and groundwater recharge throughout the year.

than 1%. The delineation of the recharge area on the basis of dye tracer tests leads to an area of about 9 km² (Fig. 7). However, at a given mean discharge of 140 L/s and a mean recharge of 8 L/(s × km²) the catchment area should be about 17.5 km² in size. Obviously some of the tracers reach Grössdorf spring without detection because of tracer dilution below detection limits over a short distance. This strong tracer dilution results from transverse diffusion in addition to normal hydrodynamic dispersion [7]. The process of tracer diffusion out of fissures into the much larger matrix volume in the reef facies also results in relatively low ³H concentrations; thus recent infiltration mixes with older waters stored in the matrix pores. The waters in the matrix are expected to have different mean residence times (MRTs) or ages depending on their proximity to the interchanging interface fissure/matrix.

Tritium concentrations have been expressed as MRTs for four neighbouring areas within the reef facies (encircled in Fig. 2). Under the assumption of groundwater recharge throughout the year with respect to the piston flow model, groundwater ages of about 25 to 35 a are calculated, with respect to the exponential model MRTs of about 100 to 200 a result (Fig. 8). In contrast, the calculation of MRTs

using hydrogeological data on the porosity of the matrix (p about 5 vol. %), the average thickness of the reef aquifer (H about 40 to 80 m) in the respective area and the groundwater recharge (q about 0.18 m/a [5]) related to the matrix leads to a MRT ($MRT = p \cdot H \cdot q^{-1}$) of about 11 to 22 a. These low calculated MRTs suggest that the matrix porosity will be higher than 5% and that the unsaturated zone of the karst also possesses a considerable storage capacity of recharged subsurface waters.

3. CONCLUSIONS

Contamination in bedded limestones commonly causes rapid and serious responses in the groundwater. As a consequence, accidental spills are often difficult to detect with the usual sampling frequency for chemical and bacteriological analyses, because of limited dispersion and short residence times.

In the reef facies, in contrast, the response to accidental and permanent pollution may be slow or impossible to detect for long periods. Persistent pollutants, however, may accumulate gradually in matrix pores and may result in significant long term risks for groundwater because of large matrix pore volume. Therefore, conventional water quality surveys may in time provide misleading information on the development of contamination of groundwater resources.

On the other hand, the long term storage of pollutants in the large matrix volumes of heterogeneous aquifers may also offer an advantage as far as degrading microbial activities exist. Ongoing observations abundantly indicate such microbial activities for nitrate reduction and are the subject of a current research programme.

REFERENCES

- [1] BEHRENS, H., Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierungsstoffe, *Geologica Bavarica* 64 (1971) 120-131.
- [2] SEILER, K.-P., BEHRENS, H., HARTMANN, H.-W., Das Grundwasser im Malm der Südlichen Frankenalb und Aspekte seiner Gefährdung durch anthropogene Einflüsse, *Dtsch. Gewässerkd. Mitt.* 35 (1991) 171-179.
- [3] HARTMANN, H.-W., Untersuchungen zur Durchlässigkeitsverteilung des Malmaquifers der Südlichen Frankenalb unter Anwendung hydrogeologischer, gefügekundlicher und fernerkundlicher Methoden, GSF-Bericht 23/94, GSF-Institut für Hydrologie, Oberschleissheim (1994).
- [4] BERGMANN, H., SEILER, K.-P., Hydrometrische und radiohydrometrische Untersuchungen an einem Entnahme- und Schluckbrunnen im klüftig-porösen Burg- und Blasensandstein von Erlangen-Bruck, *Geologica Bavarica* 64 (1972) 197-209.

- [5] SEILER, K.-P., PFAFF, T., BEHRENS, H , Ergebnisse von Karstgrundwasseruntersuchungen im Malm der Sudlichen Frankenalb, Z. Dtsch. geol. Ges. 138 (1987) 377-386.
- [6] EICHINGER, L., FORSTER, M., RAST, H., RAUERT, W., WOLF, M., "Experience gathered in low-level measurement of tritium in water", Low-level Tritium Measurement, IAEA-TECDOC-246, IAEA, Vienna (1981) 43-46.
- [7] SEILER, K.-P., MALOSZEWSKI, P., BEHRENS, H., Hydrodynamic dispersion in karstified limestones and dolomites in the Upper Jurassic of the Frankonian Alb, F.R.G., J. Hydrol. 108 (1989) 235-247.

INVESTIGATION OF WATER TRANSPORT THROUGH UNSATURATED SOILS USING ENVIRONMENTAL DEUTERIUM

S. MACIEJEWSKI, P. TRIMBORN

Institute of Hydroengineering,
Polish Academy of Sciences,
Gdansk, Poland

D. KLOTZ, P. MALOSZEWSKI

Institut für Hydrologie,
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg,
Oberschleissheim, Germany

Abstract

INVESTIGATION OF WATER TRANSPORT THROUGH UNSATURATED SOILS USING ENVIRONMENTAL DEUTERIUM.

The paper discusses the results of analysing the time dependent variations of environmental deuterium contents in precipitation and in water flowing out of seven lysimeters used during an eight year observation period (1984-1991). The area under investigation was characterized by a mean yearly precipitation of 1004 mm/a. Isotopic enrichment of deuterium due to evaporation or possible vapour exchange in the unsaturated zone was not observed. Two different approaches were applied to describe deuterium transport through the unsaturated soils. The first approach, called the variable flow dispersion model (VFDM), consists of two parts. In the first part, considered separately, the solution of Richards' equation was used to calculate the distribution of water flux in the column as a function of time and space. This known distribution of water flux in the column was then used in the second part, which includes a two phase dispersion. The second approach is the so-called black box dispersion model (DM). Black box models are defined by the transfer function or the so-called transit time distribution function. Using these two models, transport parameters were estimated. Analysis of experimental and calculated results suggests that the entire volume of water in soil takes part in motion. It has been shown that under moderate climatic conditions the natural variations of deuterium content in precipitation allow parameters of simple transport models to be obtained which supposedly can be used for the prediction of pollutant movement through the unsaturated zone.

1. INTRODUCTION

Several studies have demonstrated the usefulness of stable isotopes for analysing transport phenomena in the unsaturated zone [1-4]. In most cases the experiments were performed in arid zones. Experiments presented in this paper were carried out under moderate climatic conditions. This paper discusses the results of

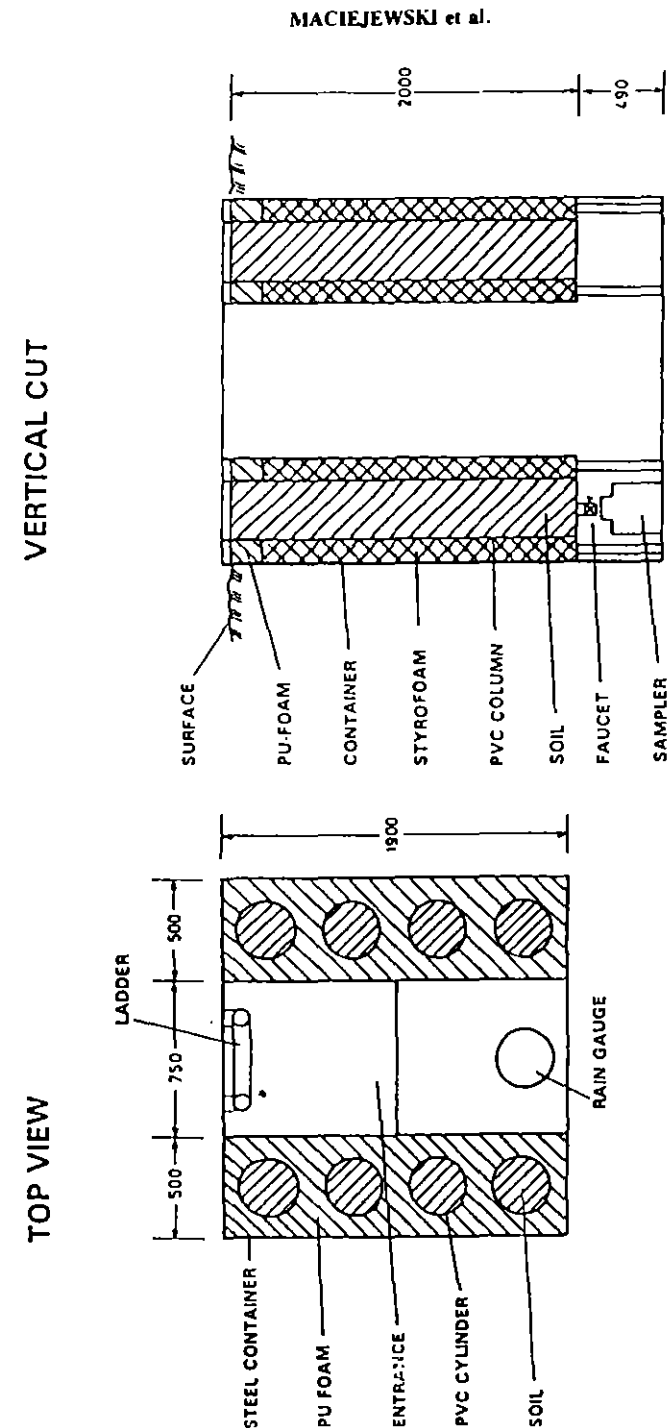


FIG. 1. Schematic view of the set of lysimeters used in this study (all dimensions in mm).

analysing the time dependent variations of environmental deuterium contents in precipitation and in water flowing out of seven lysimeters. The area under investigation was characterized by a mean yearly precipitation of 1004 mm/a, whereas the average discharge from the lysimeters varied between 800 and 998 mm/a.

2. EXPERIMENTS

In 1979 the GSF-Institut für Hydrologie in Neuherberg started a research programme for the study of water and tracer transport phenomena within the unsaturated zone. For this purpose a set of eight experimental lysimeters was constructed according to the scheme illustrated in Fig. 1. The lysimeters were built from polyvinylchloride (PVC) columns having a diameter of 39 cm and a length of 2 m. The entire length of each column was surrounded with Styrofoam and put into an iron

TABLE I. PARAMETERS OF EXPERIMENTAL SOIL MATERIALS

Lysimeter No.	Character of soil and grain size	Saturated hydraulic conductivity (cm/d)	Mean water content (cm ³ /cm ³)	
			Saturated	After free drainage
S156	Quartz sand 0.1-0.4 mm	2.60×10^3	0.374	0.112
S158	Quartz sand 0.1-0.4 mm	2.60×10^3	0.391	0.121
S159	Quartz sand 0.06-0.2 mm	4.30×10^2	0.364	0.156
S160	Quartz sand 0.5-1.5 mm	4.32×10^4	0.361	0.042
S161	Quartz gravel 2-3 mm	2.59×10^5	0.380	0.033
S162	Fluvioglacial gravel 0.06-10 mm	1.36×10^3	0.300	0.066
S163	Tertiary sand 0.06-0.6 mm	2.04×10^1	0.300	0.090

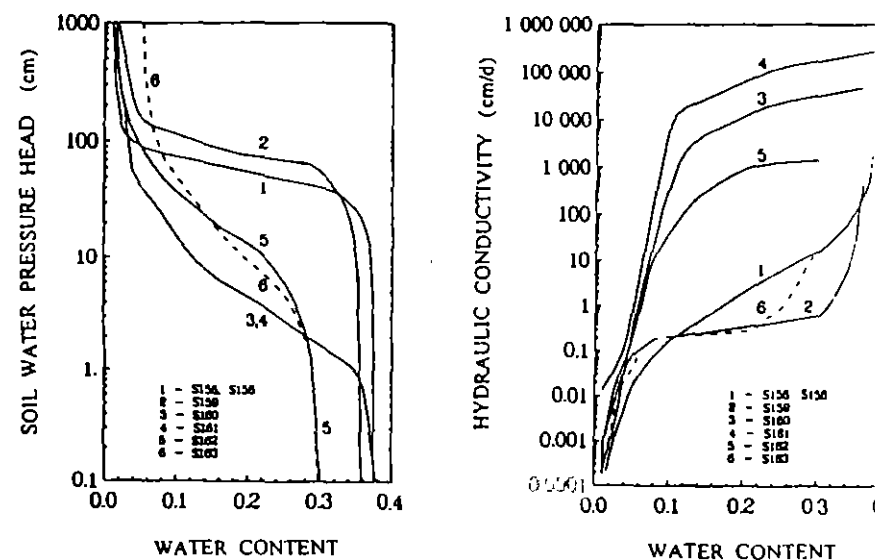


FIG. 2. Soil material characteristics resulting from the calibration of the water flow model.

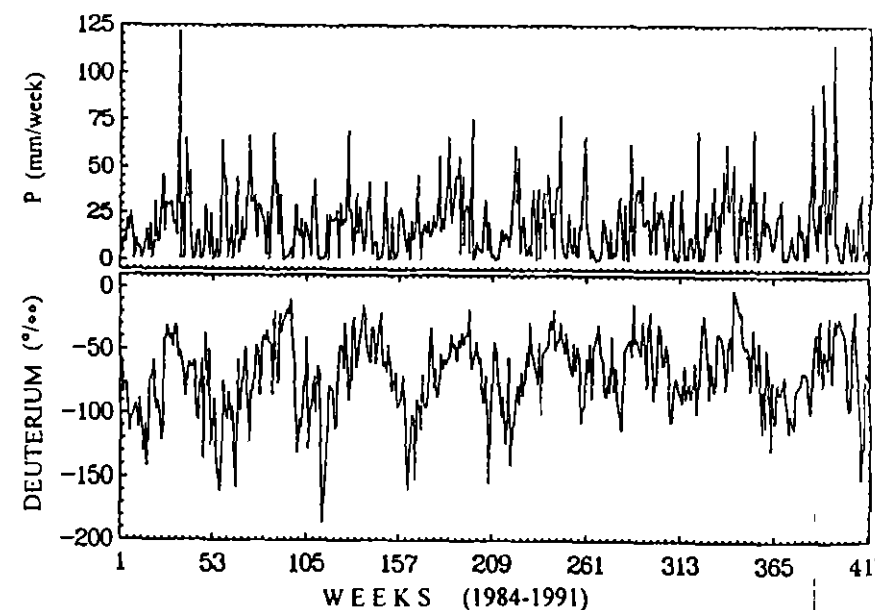


FIG. 3. Weekly precipitation amount (top) and deuterium contents of weekly precipitation (bottom) for the rain gauge at GSF-Institut für Hydrologie in Neuherberg, January 1984-December 1991.

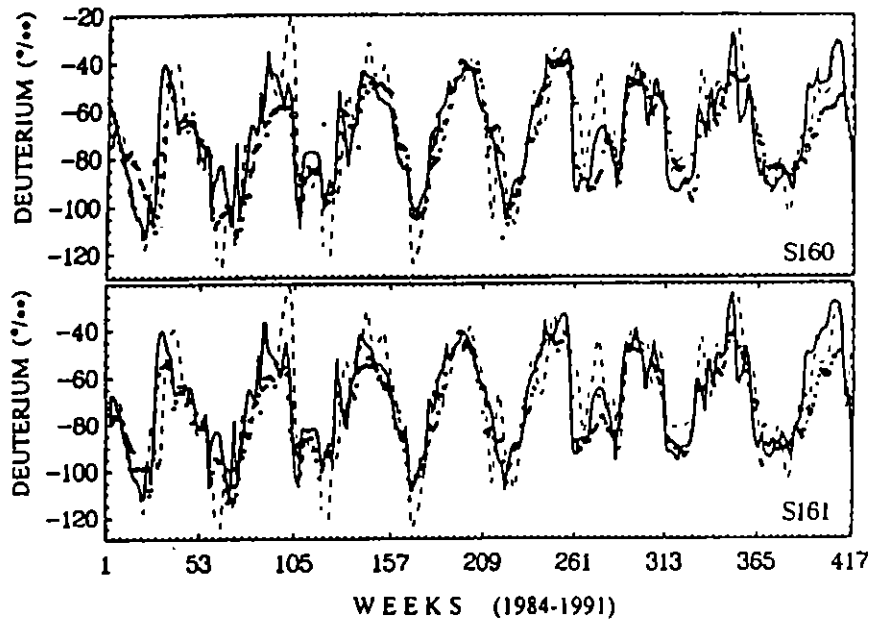


FIG. 4. Deuterium contents (January 1984-December 1991) in water flowing out from lysimeters filled with Quaternary quartz sand S160 (top) and gravel S161 (bottom) from different sites in Bavaria, measured (circle) and calculated using the VFDM (heavy lines) and the DM (dashed lines).

box to eliminate the influence of temperature variation. Additionally, during the winter the end of each column (last 50 cm) was artificially maintained at $+5^{\circ}\text{C}$ to simulate real soil temperature at a 2 m depth and to prevent the water from freezing. In the central part of the experimental set one extra column of the same dimensions was installed to collect the precipitation.

The lysimeters were filled with relatively homogeneous soil materials (sediments) taken from various sites in Bavaria: Quaternary quartz sands and quartz gravel from Oberpfalz, fluvioglacial gravel from Murnau and Tertiary sand from Zinkmiltach (see Table I). Estimated hydraulic parameters of soils are presented in Fig. 2.

The precipitated water that permeated through the soil material was collected in a special bottle situated at the column outflow (see Fig. 1). Each week the amount of precipitation, the volume of water outflowing from the column (discharge per week) and the concentration of deuterium in both the precipitated and the outflowing water were determined. The measurement technique and the principles of isotope hydrology methodology are described by Moser and Rauert [5] and in Ref. [6].

Figure 3 presents the variation of the precipitation amount and the deuterium content in precipitation during the total observation period of 417 weeks (8 years). The deuterium contents in water flowing out of the lysimeters S160 and S161 as a function of time are shown in Fig. 4.

The average mean deuterium content in water flowing out from the columns was -71.7‰ , and it had nearly the same value as the weighted mean deuterium content in precipitation (-71.3‰). This suggests that possible deuterium enrichment due to evaporation or exchange with vapour in the soil is negligible. In turn, this permitted the use of the direct measurements of the deuterium contents in precipitation and outflowing water as an input and output function.

3. MODELLING OF TRANSPORT PHENOMENA IN UNSATURATED SOILS

Two different approaches were applied to describe deuterium transport through the unsaturated soils. The first approach, called the variable flow dispersion model (VFDM), consists of two parts. In the first part (Section 3.1), considered separately, the solution of the Richards equation was used to calculate the distribution of water flux in the column as a function of time and space. This estimated distribution of water flux in the column was then used in the second part (see Section 3.2), which includes the dispersion model. The second approach (Section 3.3) is the so-called black box dispersion model (DM). Only the relation between input and output tracer concentrations is taken into account.

3.1. Water flow

One dimensional water flow in the unsaturated/saturated soils is described by Richards' equation, which has the following form (e.g. [7]):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[k(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S(h) = C_m(h) \frac{\partial h}{\partial t} \quad (1)$$

where $k(h)$ is the hydraulic conductivity as a function of soil water pressure head, $h(z,t)$ is the soil water pressure head; z is the vertical co-ordinate, with origin at the soil surface, positive upwards; t is the time variable; $C_m(h) = d\theta/dh$ is the differential moisture capacity; θ is the volumetric water content; and $S(h)$ the sink term.

For the initial conditions (at $t = 0$) the known pressure head $h_0(z)$ is often used, which is specified as a function of depth z :

$$h(z,0) = h_0(z) \quad (2)$$

In practice it is more convenient to use the following equivalent form of Eq. (2):

$$\theta(z,0) = \theta_0(z) \quad (3)$$

with $\theta_0(z)$ being the initial water content distribution in the column as measured in the experiment under consideration.

The boundary conditions were defined at the top and bottom ends of the lysimeter. At the top of the lysimeter (entrance to the system) a known water flux equal was taken. At the bottom of the lysimeter the known constant value of the pressure head, $h = 0$ cm (equivalent to atmospheric pressure), was taken. This type of boundary condition at the bottom describes free outflow from the lysimeter.

Equation (1) is solved by finite difference techniques. For practical calculations the computer program SWATRE (see Refs [8, 9]) was used.

The resulting distributions $h(z,t)$ and the characteristics $k(\theta)$ allow final determination of the water flux $q(z,t)$ from the following equation:

$$q(z,t) = -k(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \quad (4)$$

3.2. Two phase tracer transport model

The ideal tracer is transported through porous media by water. Many investigators, e.g. Coats and Smith [10], De Smedt and Wierenga [11], showed that only part of the water, the so-called mobile water, takes part in motion. In such a case the unsaturated zone can be considered as a double porosity medium with mobile and immobile water components. This means that tracer transport in the mobile phase can be described by the hydrodynamic dispersion equation with a source term. The source/sink term describes the tracer transfer between mobile and stagnant water (in most cases) using the approximation introduced by Coats and Smith [10].

Given the theoretical possibility of considering two water phases, the mass balance equation used for a double porosity model [12] would be as follows:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_m C) + \frac{\partial}{\partial t} (\theta_{im} C_{im}) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \theta_m \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (qC) \quad (5)$$

and

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{im} C_{im}) = \omega \cdot \theta_m (C - C_{im}) \quad (6)$$

where: C , C_{im} are the tracer concentrations in mobile and immobile water, respectively; D - dispersion coefficient; θ_m , θ_{im} are the mobile and immobile water

content, respectively; and ω the transfer coefficient of tracer exchange between mobile and immobile water phases. The dispersion coefficient D is equal to:

$$D = \alpha_L \cdot q / \theta_m + D_d \quad (7)$$

where α_L is the longitudinal dispersivity and D_d the diffusion coefficient of tracer in soil equal to $D_d = D_m / \tau$; (D_m is the molecular diffusion coefficient of tracer in water; τ is tortuosity).

When all water takes part in motion, the immobile phase can be neglected. Thus, Eqs (5) and (6) reduce to:

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qC)}{\partial z} \quad (8)$$

Owing to the fact that θ and q depend on depth z and time t , Eqs (5) with (6) or (8) are non-linear and can only be solved numerically [13]. The model calculations are performed for water content distributions and water flux obtained earlier by the separate modelling of water flow (see Section 3.1). The model's unknown parameters (fitting parameters) are longitudinal dispersivity, the transfer coefficient of tracer exchange between mobile and immobile water and the ratio of mobile water to the water content, which are taken as having constant values.

It was assumed that at time $t = 0$ the initial tracer concentrations in both mobile and stagnant water phases were the same and equal to the constant C_p , which is the average of the mean weighted deuterium contents in water flowing out from the columns ($C_p = 71.7\text{‰}$).

The boundary condition at the soil surface (at the top of the lysimeters) was given as the known concentration function:

$$C(0,t) = C_0(t) \quad (9)$$

where $C_0(t)$ is the deuterium content measured directly as a weighted weekly mean in precipitation (see Fig. 3). At the bottom of the lysimeters complete mixing was assumed:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0, \text{ for } z = -L \quad (10)$$

where L is the length of the column.

3.3. Black box dispersion model

The application of black box models for the interpretation of environmental tracer data in groundwater systems under saturated water conditions is common

(e.g. [14, 15]). In this approach only the relation between tracer input $C_{in}(t)$ and tracer output $C_{out}(t)$ concentrations taken as a function of time are analysed. The relationship between both functions is given for non-radioactive and non-reactive tracers by the following convolution integral:

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (11)$$

where $g(\tau)$ is the transit time distribution function (weighting function or system response function).

In the case of steady state flow conditions the two parameter dispersion model is defined by the following weighting function ([16] and, in a normalized form [14]):

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi(P_D)^* \frac{\tau^3}{t^*}}} \exp \left[-\frac{\left(1 - \frac{\tau}{t^*}\right)^2}{4(P_D)^* \frac{\tau}{t^*}} \right] \quad (12)$$

where t^* and $(P_D)^*$ are model parameters.

In the case of a double porosity system the weighting function should be taken as a normalized solution of Eqs (5) and (6) found for the instantaneous injection and for constant water flux [17]. This approach requires the parameters of four models to be found. To overcome this difficulty the approach proposed for the unsaturated zone by De Smedt et al. [12] and for the double porosity medium of fissured rock with microporous matrix by Maloszewski and Zuber [14] was followed. These authors have found that for considerable mean transit time of water the two parameter dispersion model (12) can be efficiently applied. DM parameters can be found by applying the method of moments [18]. The first parameter of Eq. (12) is equal to:

$$(P_D)^* = P_D + \frac{(\bar{\theta} - \bar{\theta}_m)^2 \bar{q}}{\bar{\theta}^2 \theta_m \omega L} \quad (13)$$

This parameter simultaneously describes real dispersion during tracer flow with the mobile component and dispersion of the tracer concentration curve resulting from tracer transfer between both mobile and immobile water components.

The second parameter of Eq. (12) is equal to the mean transit time of tracer t_0 , which is defined as:

$$t^* = t_0 = \frac{\bar{\theta}}{\bar{\theta}_m} t_0 \quad (14)$$

where t_0 is the mean transit time of water.

For the unsaturated zone, the fitting parameter t^* is equal to the mean transit time of tracer t_0 and yields the mean water content in a column of length L :

$$\bar{\theta} = \bar{q}L/L \quad (15)$$

which is the sum of mobile and immobile components.

In other words, when the dispersion model (12) is used for the interpretation of tracer data in the unsaturated zone it is impossible to distinguish whether the fitting parameter t^* is equal to the mean transit time of water or to the mean transit time of tracer. This parameter ultimately yields the content of the entire volume of water in the column, therefore making it impossible to distinguish whether immobile water exists in the system or not.

3.4. Results of modelling

The modelling of tracer transport began with applying the two phase model, defined by Eqs (5) and (6), and using water fluxes and water contents, for each separate column, from the solution of Richards' equation (1). The fitting parameters were the longitudinal dispersivity (α_L), the transfer coefficient of tracer exchange between mobile and immobile water phases (ω) and the ratio of mean mobile to

TABLE II. COMPARISON OF TRANSPORT PARAMETERS AND MOISTURE CONTENT OBTAINED OVER THE ENTIRE OBSERVATION PERIOD (1985-1991) BY APPLYING BLACK BOX (DM) AND VARIABLE FLOW (VFDM) MODELS

Lysimeter No.	DM			VFDM	
	Fitted		Calculated	Fitted	Calculated
	t^* (weeks)	$(\alpha_L)^*$ (cm)	$\bar{\theta}$ (cm ³ /cm ³)	α_L (cm)	$\bar{\theta}$ (cm ³ /cm ³)
S156	19.0	4	0.163	3	0.181
S158	22.5	4	0.173	3	0.181
S159	31.5	2	0.269	2	0.243
S160	9.0	4	0.084	5	0.063
S161	8.0	4	0.077	5	0.059
S162	10.5	4	0.089	5	0.082
S163	26.5	4	0.223	3	0.170

immobile water contents (β), which were assumed to have constant values representative for each soil material. Calibration of the model was performed with deuterium contents measured during the observation period. First computer runs have shown that it is possible to fit the tracer concentration curves to the measured values if it is assumed that immobile water does not exist. Owing to the fact that it is always better to apply a model with a reduced number of parameters, further modelling was performed using Eq. (8), with the longitudinal dispersivity being the only parameter for fitting. Calculations with the black box dispersion model were performed using the convolution integral (11) with the weighting function (12). The model consists of two fitting parameters t^* and $(P_D)^*$. Table II presents the fitting parameters and the resulting mean water contents obtained by model calibration to the output concentrations measured during the entire observation period of seven years. Differences in the dispersivity values obtained using both approaches are negligible.

4. CONCLUSIONS

It has been shown that under moderate climatic conditions the natural variations of deuterium content in precipitation allow one to obtain parameters of simple transport models, which supposedly can be used for the prediction of pollutant movement through the unsaturated zone. Two transport models provide mean transit time, mean water content and dispersivity. The application of the one parameter transport model shows that the measurements of environmental tracer in the unsaturated zone can also be successfully used for the verification of soil characteristics $h(\theta)$ and $k(\theta)$ under field conditions.

The transport models presented can be a suitable tool for the modelling of pollutant transport; the DM model for a long term prognosis considered on the time-scale of one to several years, and the VFDM model for short term prognosis.

Modelling of water and tracer transport has shown that it is not necessary to consider immobile water for the experiments under consideration. This suggests that the entire volume of water takes part in motion.

The average deuterium content in precipitation and water outflowing from the columns was nearly the same. This suggests that in the soil materials used in these experiments, and under natural atmospheric conditions in Munich, selective evaporation in the unsaturated zone did not occur. Such selective evaporation (with isotopic enrichment) is observed primarily in the arid zone [1] and in the case of vegetated soil (see Ref. [4]).

REFERENCES

[1] BARNES, C.J., ALLISON, G.B., The distribution of deuterium and ^{18}O in dry soils, I, Theory, *J. Hydrol.* 60 (1983) 141-156.

- [2] FONTES, J.C., YOUSFI, M., ALLISON, G.B., Estimation of long-term diffuse groundwater discharge in the northern Sahara using stable isotope profiles in soil water, *J. Hydrol.* 86 (1986) 315-327.
- [3] WALKER, C.D., RICHARDSON, S.B., The use of stable isotopes of water in characterising the source of water in vegetation, *Chem. Geol.* 94 (1991) 145-158.
- [4] KOMOR, S.C., EMERSON, D.E., Movements of water, solutes, and stable isotopes in the unsaturated zones of two sand plains in the upper Midwest, *Water Resour. Res.* 30 (1994) 253-267.
- [5] MOSER, H., RAUERT, W., *Isotopenmethoden in der Hydrologie*, Verlag Bornträger, Berlin, Stuttgart (1980).
- [6] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, 1983 Edition, Technical Reports Series No. 91, IAEA, Vienna (1993).
- [7] ZARADNY, H., *Groundwater Flow in Saturated and Unsaturated Soil*, Balkema, Rotterdam (1993).
- [8] BELMANS, C., WESSELING, J.G., FEDDES, R.A., Simulation model of the water balance of a cropped soil, SWATRE, *J. Hydrol.* 63 (1983) 271-286.
- [9] MACIEJEWSKI, S., ZARADNY, H., KLOTZ, D., "Application of SWATREZ-UNDYS model for simulation of water and tracer movement in unsaturated soil", *Tracer Hydrology (Proc. 6th Int. Symp. Water Tracing, Karlsruhe, 1992)*.
- [10] COATS, K., SMITH, B., Dead-end pore volume and dispersion in porous media, *Soc. Petr. Engin. J.* 4 (1964) 73-84.
- [11] DE SMEDT, F., WIERENGA, P.J., A generalised solution for solute flow in soils with mobile and immobile water, *Water Resour. Res.* 15 (1979) 1137-1141.
- [12] DE SMEDT, F., WAUTERS, F., SEVILLA, J., Study of tracer movement through unsaturated sand, *J. Hydrol.* 85 (1986) 169-181.
- [13] MACIEJEWSKI, S., Numerical and experimental study of solute transport in unsaturated soils, *J. Cont. Hydrol.* 14 193-206
- [14] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., On the theory of the tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix, *J. Hydrol.* 79 (1985) 333-358.
- [15] MALOSZEWSKI, P., RAUERT, W., TRIMBORN, P., HERRMANN, A., RAU, R., Isotope hydrological study of mean transit times in an alpine basin (Wimbachtal, Germany), *J. Hydrol.* 140 (1992) 343-360.
- [16] KREFT, A., ZUBER, A., On the physical meaning of the dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions, *Chemical Eng. Sc.* 33 (1978) 1471-1480.
- [17] HERRMANN, A., MALOSZEWSKI, P., STICHLER, W., "Changes of ^{18}O contents of precipitation water during seepage in the unsaturated zone", *Groundwater Monitoring and Management (Proc. Symp. Dresden, 1987)*, Univ. Dresden, Heft 6 (1987).
- [18] KLOTZ, D., MALOSZEWSKI, P., MOSER, H., Mathematical modelling of radioactive tracer migration in water flowing through saturated porous media, *Radiochim. Acta* 44/45 (1988) 373-379.

USE OF ISOTOPIC METHODS TO IDENTIFY THE SOURCE (LOCATION, TIME AND DURATION) OF A GROUNDWATER CONTAMINATION

H. DÖRR, U. WERNER
Trischler und Partner GmbH,
Darmstadt, Germany

Abstract

USE OF ISOTOPIC METHODS TO IDENTIFY THE SOURCE (LOCATION, TIME AND DURATION) OF A GROUNDWATER CONTAMINATION.

A concept has been developed that enables the identification of the source of a groundwater contamination. Environmental isotope methods (stable isotopes, tritium, ^3He) are used to describe the hydrogeological system, to obtain representative and accurate hydrogeological parameters in a case study where the location, time and duration of an input of soluble organochlorine compounds to the groundwater has to be identified. The practical application of the concept is demonstrated. In this special case, isotope methods lead, for example, to a decrease of the variability of the piston velocity of the groundwater from about one order of magnitude (derived from standard methods) to about $\pm 25\%$ standard deviation from a representative average of the piston velocity in the entire investigation area.

1. INTRODUCTION

Groundwater pollution is one of the key environmental problems in the industrialized world. Among the various pollutants soluble organochlorine compounds (CHCs), aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) and mineral oil hydrocarbons (HCs) are of special relevance. Owing to their ecotoxicological effects and to aspects of human toxicology (many of these pollutants are carcinogenic) groundwater concentrations are restricted by the authorities. For example, in Hessen tolerable groundwater concentrations, of CHCs are $10 \mu\text{g/L}$, of BTX $30 \mu\text{g/L}$, and of mineral oil HCs $200 \mu\text{g/L}$ [1]. At many former industrial sites and former landfill sites in Germany the groundwater concentration, for example, of CHCs, BTEX or mineral oil HCs exceeds these background/threshold values by far. In these cases protective or remedial measures have to be checked to avoid the further spreading of the contaminants with the groundwater and to protect humans and the environment against possible impacts of these pollutions.

One step in the global approach to groundwater protection in Germany is the principle: 'The Polluter Pays'. This stipulates that whoever causes groundwater

pollution has to take care, and also pay for protective and remedial measures. If direct responsibility cannot be attributed to a person or a company, the public has to take the responsibility.

The contaminant concentration in groundwater is the result of the initial and boundary conditions of various processes as well as the geological and hydrogeological characteristics of the aquifer. Thus the origin of the pollution is often not obvious. Even if the location of the contaminant input is known from the spatial distribution of the contaminants, the time and duration of contaminant input to the groundwater can be in question. The identification of the location, time and duration of contaminant input is not only important for the attribution of responsibility but also for the planning of efficient protective and remedial measures.

The aim of the presented concept was to investigate possibilities and limitations of identifying the source of a groundwater contamination. This concept is integrated in the general plan of an environmental remediation project. One powerful tool in this concept is the use of isotopic methods to determine the origin of groundwater, mean residence time, piston velocities and other relevant hydrogeological parameters.

2. METHODS

2.1. Standard investigation methods

Standard methods in environmental engineering to identify via a so-called historical investigation [2] the region of highest contamination are to evaluate possible sites and single spots, for example, where solvents or mineral oil were handled. As a result of the historical investigation the location of investigation points and groundwater monitoring wells are determined. Usually groundwater monitoring wells are screened over the total aquifer to obtain representative samples and reproducible results. Chemical analyses of the groundwater give a rough estimate of the chemical composition, amount and spatial distribution of the contamination.

The information obtained from standard investigation methods is in many cases not appropriate to identify clearly the location or spots of the contaminant input. Information about the dynamic, temporal aspects (time and duration of contaminant input) cannot be obtained from standard investigation methods. Special additional investigation methods are applied in big remediation projects and at a later stage when protective and remedial measures are initiated and have to be optimized. During an environmental remediation project normally investigations are not carried out to evaluate the location, time and duration of contaminant input.

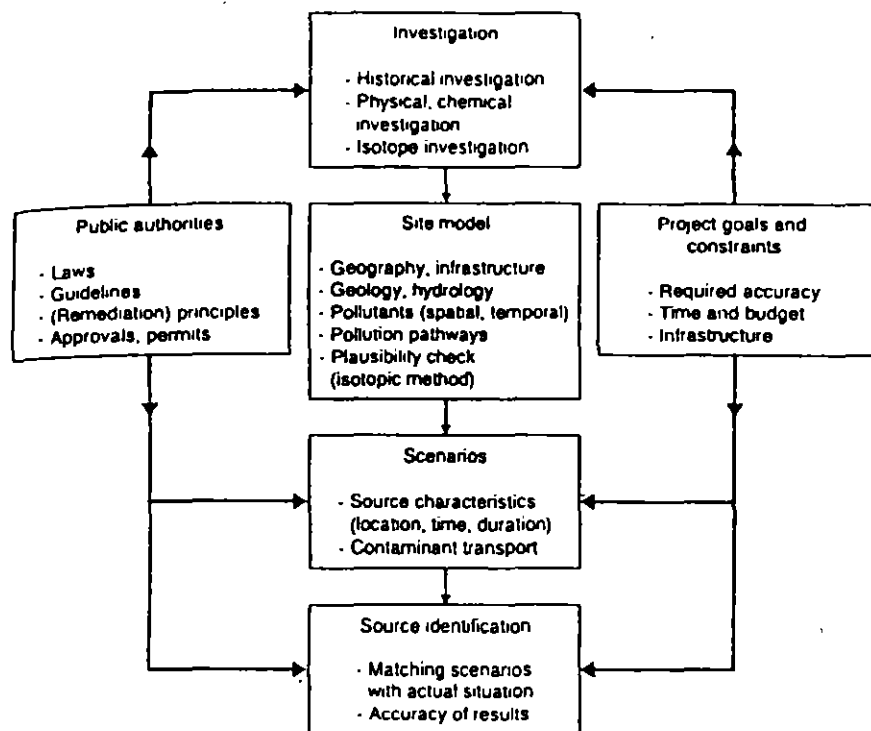


FIG. 1. Schematic diagram of the concept.

2.2. Conceptual procedure

From knowledge of the geological/hydrogeological site situation obtained from historical investigations, evaluation of borings, profiles and from site investigations (drilling of groundwater monitoring wells) an investigation programme for an isotopic study in the investigation area is planned [3]. The results of the isotopic studies will be used together with the results of the standard investigation to evaluate a site model. The site model must have, at the least, a plausible, self-consistent set of relevant hydrogeological and transport parameters. With the results of the historical site investigation and the infrastructural boundary conditions a set of plausible scenarios will be developed. The scenarios describe the time, duration and place of possible, reasonable contaminant input. The scenarios are used as initial conditions for the calculation of the contaminant transport. These calculations are based on the parameters of the site model. It is assumed that the contaminants behave conservatively, which means that retardation, decomposition and chemical and physical transformations are excluded. These assumptions have to be discussed and checked for

each individual case. The calculations can be done using numerical simulation models and analytical solutions, depending on the boundary conditions and the hydrogeological site situation. An important step in the calculation procedure is the determination of the precision, accuracy and confidence intervals of the calculated results. Therefore, the hydrogeological parameters of the site model have to be assessed with respect to their individual errors and variability. This needs statistical/geostatistical data evaluation. The results of the scenario calculations are compared with the current contaminant distribution. By this comparison scenarios can be excluded. The remaining scenarios describe the contaminant input scenarios which can lead to the observed distribution. Depending on the precision and significance of the calculated and measured concentrations the responsibility for the contaminant input can be attributed to a single company, owner or person or the responsibility can be shared. In the latter case the results can help to define the individual contributions. The general concept is shown schematically in Fig. 1.

In the following section this concept is presented and discussed. As an example a case is described of a CHC contamination in a groundwater system in the recharge area of a drinking water facility and the investigation of the contaminant input history is discussed.

3. IDENTIFICATION OF THE LOCATION, TIME AND DURATION OF CHC INPUT INTO THE GROUNDWATER OF THE LANGEN FOREST SITE

3.1. Case description

During several sampling campaigns between 1990 and 1992 at different groundwater monitoring wells in a forested area south of Frankfurt (Langener Stadtwald) elevated CHC concentrations (and adsorbable halogenized hydrocarbons, AOX, concentrations) in the groundwater were detected. Due to the fact that borate and phosphate were also sporadically found in the groundwater, the municipal purification plant 'Kläranlage Langen' was named as the source of the groundwater contamination. The concept described in Section 2 was applied to investigate if and to what extent the sewage cleaning plant was responsible for the observed contamination in the Langen forest. The procedure is shown schematically in Fig. 2. A site map is shown in Fig. 3.

As a first step in the project we reviewed the existing data in the investigation area with respect to

- The technical condition of the monitoring wells (diameter, depth and length of screening);
- The geological situation (vertical and spatial structure of the aquifer);

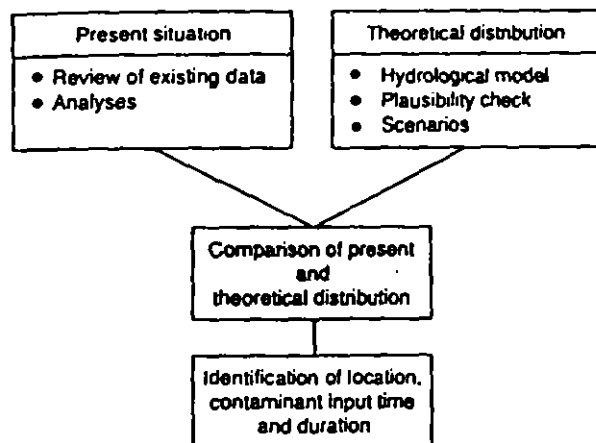


FIG. 2. Investigative procedure.

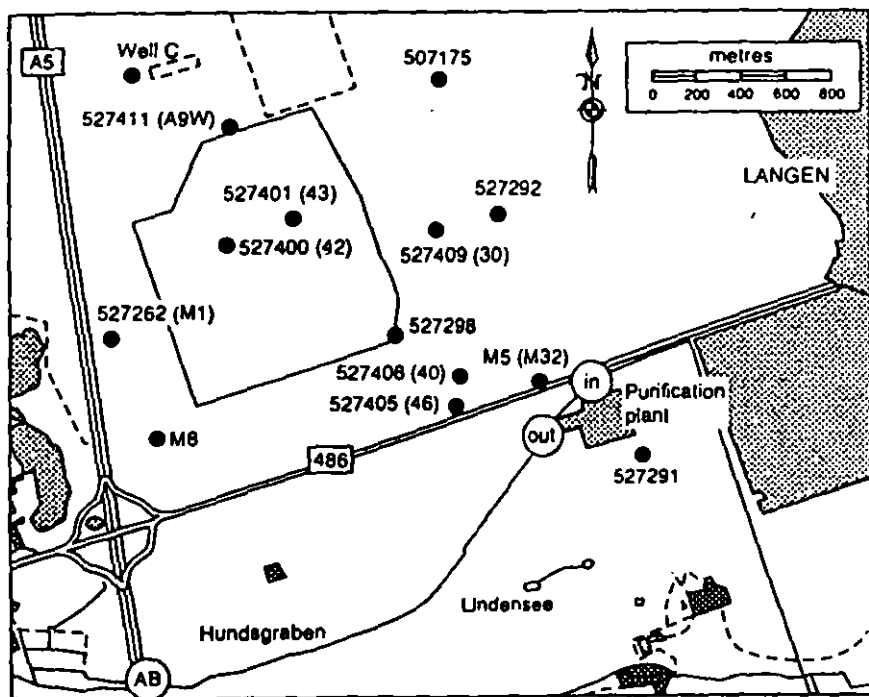


FIG. 3. Map of site.

TABLE I. COMPARISON OF HYDROGEOLOGICAL PARAMETERS

	Standard methods	Isotopic methods
Groundwater recharge rate (mm/a)	175-265	137 ± 24
Hydraulic conductivity (m/s)	7.0×10^{-4} - 1.4×10^{-3}	$(2.4 \pm 0.8) \times 10^{-4}$
Piston velocity (m/a)	130-880	106 ± 33
Effective porosity (%)	15-20	17.5 ± 2.5
Filter velocity (m/s)	8.4×10^{-7} - 4.2×10^{-6}	$(5.9 \pm 2.1) \times 10^{-7}$

TABLE II. RESULTS OF ISOTOPIC ANALYSES

Location	Depth of screening (from-to)		$\delta^2\text{H} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O} (\text{‰})$	Tritium (±)		^3He
	(mbs)	(mbs)	(±2)	(±0.2)	(TU)	(Decayed TU)	
507175	12.50	19.50	-60.9	-9.12	37.7	2.2	
527262 (M1)	7.60	16.60	-61.9	-8.69	35.1	0.5	—
527291	11.00	13.00	-60.9	-9.69	21.3	0.3	27.49
527292	13.50	20.50	-60.2	-8.79	42.4	0.6	—
527298	11.50	29.50	-60.8	-8.25	21.6	0.3	14.87
527400 (42)	11.50	31.50	-63.2	-8.78	30.4	0.5	28.17
527401 (43)	11.50	31.50	-63.0	-8.5	32.8	2.1	32.61
527405 (46)	14.50	24.50	-57.8	-8.14	29.1	0.4	49.57
527406 (40)	10.50	15.50	—	—	—	—	—
527409 (30)	13.00	19.00	-57.5	-8.83	35.8	0.5	34.25
527411 (A9W)	17.00	20.00	-62.4	-8.74	28.8	0.4	59.23
M5 (M32)	7.50	12.50	-46.9	-6.52	20.7	1.4	6.84
M8			-61.7	-9.32	30.8	0.5	—
Well C	20.00	33.00	-61.4	-8.78	42.5	0.5	58.06

mbs = m below surface.

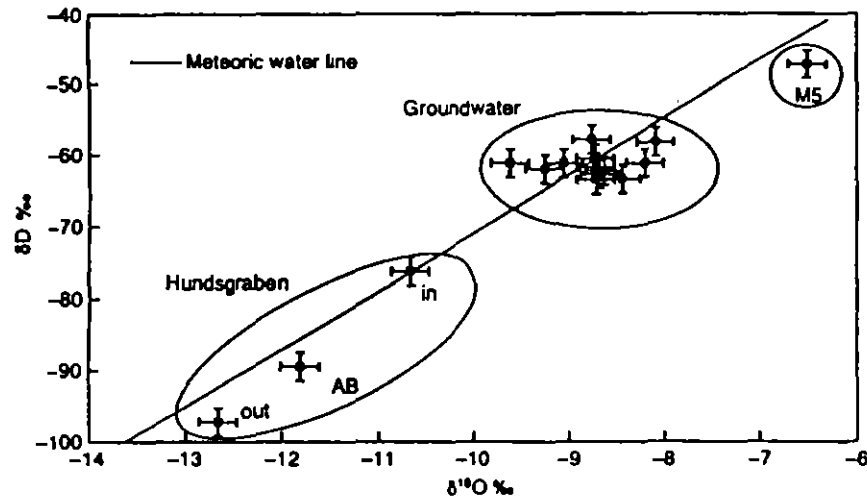


FIG. 4. Stable isotope results.

meteoric water line at an average $\delta^{18}\text{O}$ value of $-8.8 \pm 0.5\text{‰}$ and an average δD value of $-61.9 \pm 1.9\text{‰}$. The points indicated by 'in', 'out', and 'AB' are the results from water samples of the input water into the sewage cleaning plant (in), of the output of the sewage cleaning plant (out) and of the water of the Hundsgraben at the point AB (see map, Fig. 3). From the different isotopic composition of the Hundsgraben water at the output of the purified water and at the point downstream of the Hundsgraben the contribution of groundwater to the Hundsgraben water at the point AB can be estimated. Together with the measurements of the flow rate at different points downstream of the Hundsgraben the amount of Hundsgraben water that infiltrates into the groundwater is determined as $6.5 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{a}$ at about 2 km downstream of the purification plant.

The groundwater in the investigated area now shows significant differences in stable isotopic concentrations. This shows that the influence of infiltrated Hundsgraben water is homogeneously distributed in the aquifer in the investigated area.

3.3.2. Tritium

The tritium concentration in the groundwater is between 21.3 tritium units (TU) and 42.4 TU, indicating that in the entire aquifer system the mean residence time of the water is less than about 30 a. Contributions of older water with low or zero tritium content (recharge before about 1960) cannot be detected in considerable

- The hydrogeological situation (temporal variations of piezometer levels, evaluation of hydraulic gradients at different times);
- The water balance (annual precipitation, evapotranspiration, infiltration, use of groundwater for drinking water);
- The operation of the purification plant (technical data of the plant, in- and output of waste water and cleaned water, concentration of constituents in the cleaned water).

From these data and information a rough hydrogeological site model was developed. The evaluated hydrogeological parameters, hydraulic conductivity (k_f), porosity (n), groundwater recharge rate, piston and filter velocity showed large variabilities and uncertainties which, for example, for the hydraulic conductivity are about one order of magnitude. The relevant set of hydrogeological parameters and their range of variability are given in Table 1.

From these comparatively uncertain parameters and the available information the investigation programme for the isotopic study is being planned.

The relative importance of the groundwater recharge from the Hundsgraben, which carries the cleaned water from the purification plant, is being identified. A programme is being set up to investigate the loss of water from the Hundsgraben into the groundwater and the length of the Hundsgraben at which recharge occurs.

3.2. Isotopic studies

The following environmental isotopes were analysed at selected groundwater wells downstream of the sewage cleaning plant and upstream of the drinking water wells of Mörfelden-Walldorf (see map, Fig. 3).

- Stable isotopes of water (deuterium, ^{18}O): for a possible identification of the contribution of the recharge water from the Hundsgraben into the groundwater; to identify admixture of groundwater to the Hundsgraben as an indicator of recharge from the groundwater.
- Tritium: to determine the mean residence time of water in the aquifer.
- Tritium/ ^3He : to evaluate more accurate groundwater ages at different distances from the Hundsgraben.

The results of the isotope studies as well as technical data of the groundwater wells and sampling are summarized in Table II.

3.3. Results and interpretation of isotopic investigations

3.3.1. Stable isotopes

The results of stable isotope analyses are shown graphically in the δD - $\delta^{18}\text{O}$ diagram in Fig. 4. The isotope data from groundwater samples are all close to the

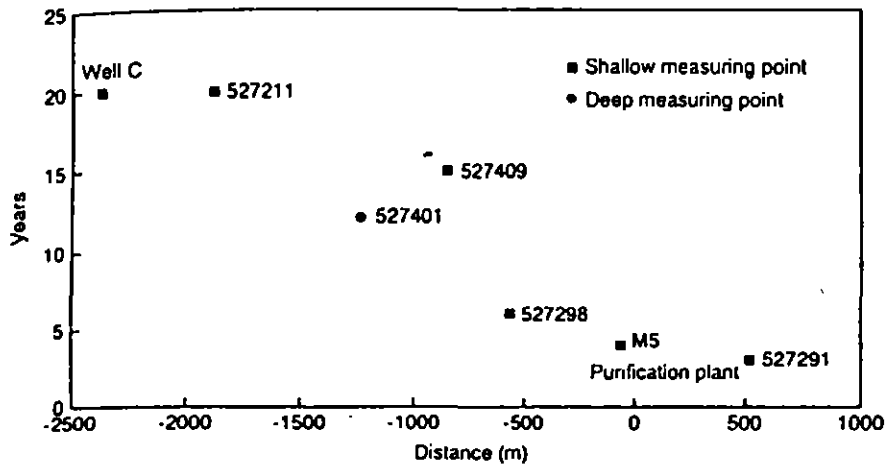


FIG. 5. Average groundwater ages along a groundwater flow path from the purification plant to the drinking water wells.

amounts, nor are different tritium concentrations at various depth intervals in the aquifer observable. This indicates that there is no significant vertical age structure in the groundwater.

3.3.3. Tritium-³He

Tritium-³He groundwater ages are calculated from the measured tritium and tritiogenic ³He concentrations.

A detailed discussion of this method may be found in Ref. [4].

The tritium-³He groundwater ages are compared with groundwater ages obtained from tritium concentrations alone using a piston flow and exponential model assumption, respectively. Within the range of accuracy both groundwater ages are in agreement with the tritium-³He groundwater ages. Figure 5 shows the average groundwater ages along a cross-section through the investigation area in the direction of groundwater flow. The figure clearly shows an increase of mean groundwater ages with increasing distance from the Hundsgaben. From the slope of a straight line approximation of the data the piston velocity V_a can be calculated to be 106 ± 33 m/a.

3.3.4. Evaluation of hydrogeological parameters

From the piston flow velocity V_a and the measured hydraulic gradient of $i = 2.5\%$ and an assumed porosity of $n = 17.5 \pm 0.5\%$ the hydraulic conductivity

k_f can be calculated using

$$k_f = V_{ti} = V_a \cdot n/i$$

With $V_a = 106$ m/a, the hydraulic conductivity is $k_f = (2.4 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ m/s. This is within the range of hydraulic conductivities determined from grain size distribution and pumping tests at individual wells in the investigated area. The uncertainty, however, is considerably less than the range of k_f values.

The modified hydrogeological parameters obtained from additional isotope investigations are shown in Table I. By comparing the variability of the data obtained from standard hydrogeological methods and from additional isotope methods more accurate data can be obtained.

The hydraulic conductivity determined from the piston velocity can be considered as representative for the area in which tritium and ³He groundwater ages are determined and used for the determination of the piston velocity. The standard deviation of this k_f value is a result of the uncertainty of the groundwater age determination at each point. Thus, it represents the uncertainty of the spatial average k_f value. The k_f values determined from grain size distribution and pumping tests each represent the hydraulic conductivity at an individual point. Thus, the range of these k_f values represents the variability of k_f values but it does not consider their spatial distribution. From that point of view isotopic methods not only give more accurate parameters but also give spatially averaged representative k_f values in the investigated area.

The average groundwater recharge is determined from classical hydrological methods using meteorological data from near meteorological stations as well as from lysimeter data. The values obtained are compared with recharge rates obtained from groundwater balance considerations using average k_f values, gradients and geometric site data. The individual data were averaged using their uncertainty as a weighting factor. As a result the groundwater recharge rate was determined to be 115 ± 47 mm/a.

3.3.5. Scenarios

Two different scenarios are identified as relevant from the review of the existing data and from the operation of the purification plant:

- *Point source scenario*: this scenario describes the contaminant input from the site of the purification plant or from a spot at the site.
- *Line source scenario*: this scenario describes the contaminant input by infiltration of water from the Hundsgaben.

Contaminant input from a point source leads to high concentrations along a flow path in groundwater direction through the site of the purification plant. Outside

this direct flow path contaminant concentrations decrease. A continuous spreading of the contaminant plume with increasing distance from the input site is expected because of transversal and longitudinal dispersion. The broadening of the contaminant plume at well C is estimated from typical dispersivities and the distance from the input location using $b = \sqrt{\alpha \cdot d}$, where α is the dispersivity (transversal, longitudinal) and d is the distance from purification plant. If contaminants are considered which behave conservatively, the migration velocity can be considered to be equal to the piston velocity of the groundwater flow. In this case CHCs can be considered as conservative. Microbial decomposition and adsorption on the aquifer matrix can be neglected because of the hydrochemical and geological site situation.

If a contaminant input from a line source (Hundsgraben infiltration) is considered, the contaminant concentrations in the groundwater migrate in a front parallel to the infiltration line. This contaminant front migrates at a velocity which is equal to the piston velocity if the contaminants can be considered as conservative. In this case dispersion occurs mainly in the groundwater flow direction (longitudinal dispersion). Longitudinal dispersion can be estimated from the longitudinal dispersivity and the distance from the input. This scenario is supposed to be valid for CHCs, but also for nitrate, which is the dominating constituent in the purified water that infiltrates into the Hundsgraben.

3.3.6. Comparison of theoretical and observed contaminant distributions

Measurements in the groundwater show elevated CHC concentrations in the region directly downstream of the purification plant. CHC concentrations are not detectable and are very low up to a distance of about 500 to 750 m from the purification plant but increase steadily further downstream to the highest value observed in well C. Outside this direct flow path downstream the purification plant, only small or CHC concentrations are measured, or they are non-detectable. The concentrations observed are in a range where protective and remedial action is not indicated. The observed spatial pattern of CHC concentrations in the groundwater is similar to the spatial distribution expected at a point source input. Low concentrations close downstream of the purification plant indicate that CHC input stopped in the recent past. Increasing CHC concentrations with an increasing distance from the purification plant indicate a steady decrease of the CHC input in the past.

Comparison of the CHC concentration with mean groundwater ages or with piston velocities determined from groundwater ages shows that CHC input must have stopped or considerably decreased around 1988. The CHC input into the groundwater must have started before about 1970. This is the time when water and CHCs now observed in well C infiltrated into the groundwater at the site of the purification plant.

From a review of the technical processes applied in the purification plant, it is unlikely that CHCs were used. Moreover, no changes in the operation of the purification plant were made around 1988, so the decrease or cessation of CHC input cannot thus be explained.

It is plausible that the CHCs originate from a former waste disposal site which has been identified on the site of the purification plant. Integration of total CHC mass in the aquifer in the investigated area gives a total of 25 kg CHC entering the aquifer between 1970 and 1988. If it is assumed that CHC input from the waste disposal site started about 1950 and if CHCs are assumed to be conservative (no microbial decomposition) the annual input rate into the groundwater is estimated to be of the order of 1 kg/a. These are typical total amounts of CHCs in waste disposal sites and the comparatively low release rate indicates that CHC input into the groundwater is due to the washout by precipitation and seepage water. Such small CHC infiltration rates are not typical, for example, for an input of liquid solvents into the groundwater. The cessation or decrease of CHC input around 1988 is supposedly due to the end of the leaching of the waste.

3.4. Summary and outlook

The comparison of observed and theoretical CHC distributions in the investigation area together with the plausibility checks showed that the contamination input is at the site of the purification plant. The input is possibly due to the leaching of CHC spills in a former waste disposal pit. The input stopped around 1988 and started before about 1970. From the Hundsgraben, CHCs are not infiltrated into the groundwater.

In the future, the CHC concentration in the groundwater of the investigated area will decrease (if no new contamination input occurs). At an average groundwater residence time of 10 to 15 years and assuming that CHCs behave conservatively, the contamination will be negligible 10 to 20 years from now on. Beside the routine monitoring of the drinking water wells (well C) and the output from the purification plant no further monitoring in the investigated area is suggested. The comparatively high groundwater residence time will ensure that the monitoring interval of one month is sufficient to detect contaminations originating from the investigated area.

4. CONCLUSIONS

The study presented shows that the concept of identifying the location, time and duration of a contaminant input to the groundwater is appropriate and useful. Isotopic methods are a powerful tool for obtaining information about the dynamic

behaviour of a hydrogeological system and more accurate and representative parameters to describe groundwater flow and contaminant transport.

The concept presented is applicable for contaminations with chemical substances that behave in a sufficiently conservative manner, i.e. substances which are not microbially decomposable and which show no relevant adsorption or desorption within the aquifer system. Especially tritium/³He groundwater age determination is very helpful in the determination of piston velocities and in the characterization of contaminant input within the past 20 to 30 years. A review of existing data and information and an adequate evaluation of standard investigation methods are necessary to select appropriate isotopic methods and to determine the accuracy achievable. The results of this study can further be used if remedial actions prove to be necessary. With accurate data on the hydrogeological system hydraulic remediation can be planned and optimized.

REFERENCES

- [1] Verwaltungsvorschrift zu 77 des Hessischen Wassergesetzes für die Sanierung von Grundwasser- und Bodenverunreinigungen im Hinblick auf den Gewässerschutz (Gw-VwV), 19.05.1994, Hessisches Ministerium für Umwelt-Energie und Bundesangelegenheiten.
- [2] KOMMUNALVERBAND RUHRGEBIET, Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten, Essen (1990).
- [3] GELLERMANN, et. al., "Isotope studies for assessing groundwater contamination at the sites of uranium mill tailings in Saxony and Thuringia" (Proc. Isotopenkolloquium Freiberg, 1994).
- [4] SCHLOSSER, P., STUTE, H., DÖRR, H., SONNTAG, C., MÜNNICH, K.O., Tritium/³He dating of shallow groundwater, Earth Planet. Sci. Lett. 89 3/4 (1988).

USE OF THE $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^{15}\text{N}$ OF NITRATE TO DETERMINE SOURCES OF NITRATE IN EARLY SPRING RUNOFF IN FORESTED CATCHMENTS

C. KENDALL, S.R. SILVA, C.C.Y. CHANG

United States Geological Survey,
Menlo Park, California

D.A. BURNS

United States Geological Survey,
Albany, New York

D.H. CAMPBELL

United States Geological Survey,
Lakewood, Colorado

J.B. SHANLEY

United States Geological Survey,
Montpelier, Vermont

United States of America

Abstract

USE OF THE $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^{15}\text{N}$ OF NITRATE TO DETERMINE SOURCES OF NITRATE IN EARLY SPRING RUNOFF IN FORESTED CATCHMENTS.

Many upland catchments have increased nitrate and hydrogen ion concentrations in stream water during the early snowmelt period. The dominant source of this nitrate is not well known, but likely contributors include atmospheric deposition of nitrate and ammonium in the snowpack, and soil derived nitrate. Pilot studies initiated in three catchments during the 1994 snowmelt season show that analysis of both the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate provides excellent separation of nitrate sources. Almost all the stream samples have nitrate $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values within the range of the pre-melt soil and stream waters, suggesting that atmospheric nitrate eluted from the 1994 snowpack is a minor source of nitrate in early streamflow. Therefore, the nitrate eluted from the 1994 snowpack appears to go into storage, and most of the nitrate in streamflow during the period of potential acidification was derived from pre-melt sources. The $\delta^{18}\text{O}$ of pre-melt nitrate in soil and stream waters is intermediate between the compositions of atmospheric and soil derived nitrate, indicating a mixture of sources. The enriched composition of the pre-melt nitrate suggests that either atmospheric nitrate is actually a dominant source of nitrate to the catchment on a yearly basis, or that there is recharge of shallow storage by percolating snowmelt during midwinter thaws. In either case, the nitrate pulse in stream water during early melt appears to be largely derived from precipitation from previous months or years that is flushed from storage.

1. INTRODUCTION

During early spring melt, episodic acidification occurs in the stream waters of many small upland catchments. This is partly due to large pulses of nitrate and hydrogen ions being flushed into the streams at the onset of melt. The immediate source of this nitrate is controversial. Two likely sources are: (1) atmospherically derived nitrate in the snowpack that is eluted during early melt and transported directly to the stream, or (2) microbially produced nitrate in the soil zone that is flushed into the stream by percolating meltwater. Other potential sources of this nitrate include nitrification of snowpack ammonium [1], and atmospherically derived nitrate from earlier seasons or years that has been biologically recycled and stored in the soil zone.

Nitrate produced by biologically mediated nitrification of ammonium derives two thirds of its oxygen from ambient water and one third from atmospheric O_2 [2, 3], which has a $\delta^{18}\text{O}$ of +23‰. Consequently, nitrate formed in waters with $\delta^{18}\text{O}$ values in the range of -25 to -5‰ should have $\delta^{18}\text{O}$ values in the range of -9 to +4‰. The $\delta^{15}\text{N}$ of atmospheric nitrate has a moderate range of compositions centred around 0‰. It was initially expected that the $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in atmospheric deposition would be similar to the $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric O_2 . However, a recent study found that the nitrate in precipitation in several German forests had $\delta^{18}\text{O}$ values of +55 to +75‰ [4].

To test the applicability of the combined use of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate for tracing nitrate sources to streamflow over the melt period, pilot studies were initiated in three catchments during the 1994 snowmelt season. These pilot studies included the collection of several hundred water samples at each site for chemical and water $\delta^{18}\text{O}$ analysis, and detailed hydrologic monitoring at several locations. A subset of these samples was analysed for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate. Only the nitrate isotope data are discussed in detail in this paper. It was hoped that the results from these pilot studies would provide needed guidelines for future full scale investigations of nitrate sources.

2. SITE DESCRIPTIONS

The pilot studies were conducted at three watersheds in the USA: Biscuit Brook and Dry Creek tributaries of the West Branch of the Neversink River, Catskill Mountains, New York; Andrews Creek and Icy Brook, Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado; and four tributaries of Sleepers River, Danville, Vermont.

The Catskill Mountains consist of nearly flat lying sandstone, shale, and conglomerate covered by glacial till and thin soils. The two sub-basins studied are largely forested.

The Loch Vale watershed is 660 ha in area and ranges in elevation from 3050 to 4026 m. Less than 1% of the nearly entirely alpine catchment is forested and only 5-15% is covered by well developed soils formed on granitic bedrock.

The Sleepers River watershed is a 111 km² basin with several sub-basins of various sizes and land uses developed on carbonate schist. Elevations range from 195-790 m. Soil is developed on silty till which covers the bedrock to thicknesses of 1 to 3 m.

3. METHODS

Atmospheric deposition was sampled by collecting snow profiles and cores at several locations prior to melt and by collecting snowmelt lysimeter samples throughout the melt period. A few rain samples were also collected. Nitrate in soil was sampled by collecting shallow soil water samples. There was insufficient nitrate for analysis in Loch Vale soils, perhaps because it had already been leached away. Stream samples were collected before, during, and after the melt period.

We recently developed methods to concentrate nitrate in the field and to prepare it for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analyses [5-7]. The new methods: (1) concentrate nitrate from dilute waters that previously could not be easily analysed; (2) simplify transport, storage, and archiving of samples; and (3) eliminate the need for hazardous chemicals for preserving samples or for preparing them for $\delta^{18}\text{O}$ analysis.

Approximate nitrate concentrations were measured in the field to determine how much water to collect for isotopic analysis. The waters were then filtered and dripped through commercially available, prefilled, disposable anion exchange columns. The small columns were capped, chilled, and shipped to the laboratory for preparation or archiving. At the laboratory, the nitrate was stripped from the columns with small successive aliquots of HCl, the eluent neutralized with Ag_2O , and the resultant AgCl solid removed by filtration. The neutralized solution was then split into two aliquots for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ preparations. The aliquot for $\delta^{15}\text{N}$ was freeze dried and then converted to pure N_2 gas by sealed tube combustion with Cu , CuO , and CaO [8].

Analytical precision for test solutions prepared from laboratory reagents was better than 0.06‰ for nitrate concentrations ranging from 0.2 to 25 mg/L and volumes ranging from 0.1 to 4 L [6]. High concentrations of anions interfere with nitrate adsorption, causing a depletion in ^{15}N in the sample. Cl concentrations below about 200 mg/L and sulphate concentrations up to 2000 mg/L cause no significant fractionation [6].

Oxygen-bearing anions other than nitrate were removed from the $\delta^{18}\text{O}$ aliquot by precipitation with BaCl_2 [9]. The sample was then filtered and passed through a cation exchange column. To eliminate the use of hazardous chemicals such as mer-

curic cyanide, we developed a new method for $\delta^{18}\text{O}$ preparation [7] whereby the samples were neutralized with Ag_2O , filtered, and any residual dissolved organic carbon (DOC) removed by agitation with activated carbon and subsequent filtration. The sample was then freeze dried in a quartz tube and combusted to CO_2 using an excess of graphite. Yields of CO_2 were consistently better than 95% and analytical precision was about 0.5‰ in tests with reagent AgNO_3 [7]. Our internal reference material (Fisher silver nitrate) yielded $\delta^{18}\text{O} = +19.6\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N} = +15.95\text{‰}$.

Various logistical problems adversely affected the precision of our analyses. Consequently, our best estimates of the true reproducibility of nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values for this pilot study are $\pm 2\text{‰}$ for samples $> 50 \mu\text{mol}$ and $\pm 5\text{‰}$ for samples $< 10 \mu\text{mol}$; the reproducibility for $\delta^{15}\text{N}$ is probably better than $\pm 0.5\text{‰}$. Data for samples $< 5 \mu\text{mol}$ are not plotted on the figures because of the poor precision of the analyses; these samples were almost all snow and melt samples with nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values in the range of +20 to +30‰. To eliminate these problems, we have made the following improvements to the method: (1) pretreatment of water samples by agitation of the sample with powdered activated carbon followed by filtration to eliminate clogging of the resins with DOC; and (2) use of larger columns with a coarser resin bead size to improve the drip rate and facilitate collection of large samples.

4. CHARACTERIZATION OF POTENTIAL NITRATE SOURCES

4.1. Atmospheric deposition

Snow at the three sites has nitrate and ammonium concentrations in the ranges of 10-20 $\mu\text{mol/L}$ and 1-10 $\mu\text{mol/L}$, respectively; the solutes are eluted from the snowpack early in the melt period.

Too few precipitation and snowmelt samples were analysed for nitrate isotopic compositions to allow many generalizations, but a few patterns can be noted. All three sites have nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values heavier than the +23‰ of atmospheric O_2 . These heavy values make the atmospheric nitrate very distinctive. There appears to be considerable spatial and temporal variability in the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values, with $\delta^{18}\text{O}$ values of +20 to +60‰ and $\delta^{15}\text{N}$ values of -1 to +9‰. Almost all the samples that had $\delta^{18}\text{O}$ values $< +30\text{‰}$ were very small samples; hence, these compositions are somewhat questionable.

Little is known about why the $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric nitrate is much heavier than atmospheric O_2 . The only other data on the $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in precipitation are from German forests [2, 4], which show much less variability in composition. Possible explanations for the compositions include fractionations associated with nitrate formation in thunderstorms, incomplete combustion of fossil fuels in power plants and vehicle exhaust, and photochemical reactions in the atmosphere. Some of

these processes have been shown to fractionate nitrogen [10]. The impact of these processes on watershed nitrate budgets may be traceable if the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ compositions are distinctive. Since the $\delta^{18}\text{O}$ of the snow reflects changes in air mass sources, there is likely to be a correlation between water $\delta^{18}\text{O}$ and nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values.

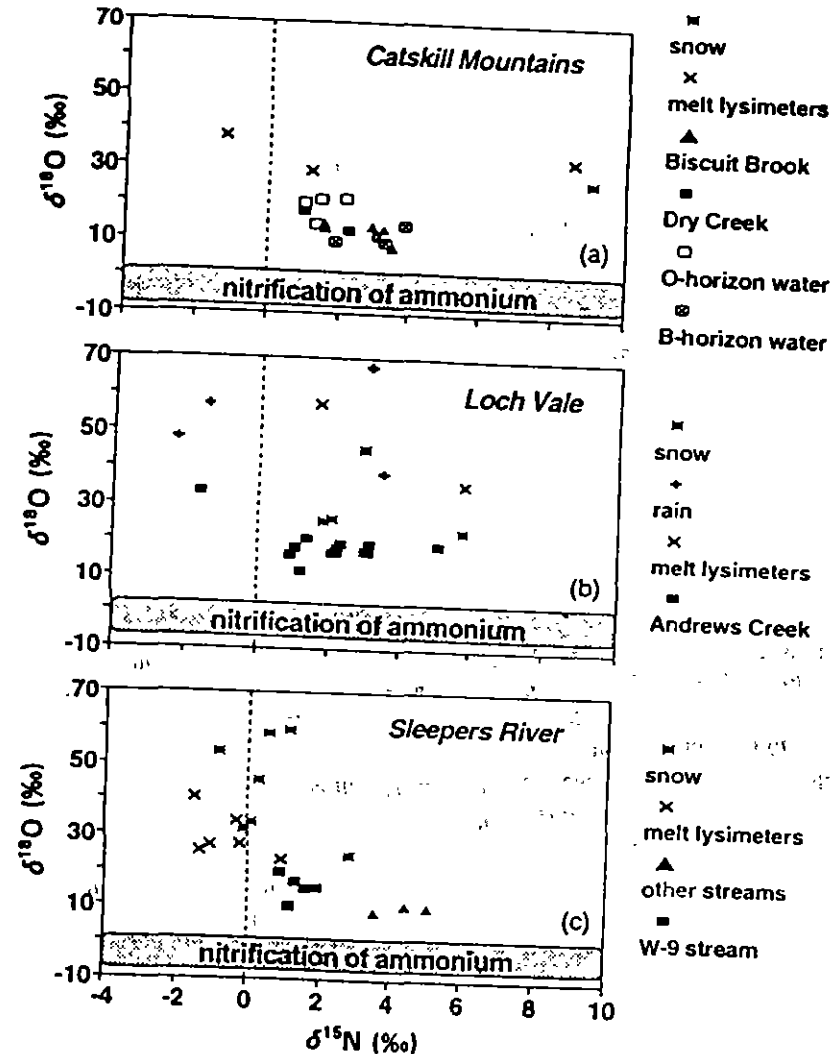
The molar ratio of ammonium to nitrate in snow in these catchments ranges from 1:2 to 1:10. Little ammonium is found in surface water during snowmelt, suggesting that it is either nitrified during the melt period, adsorbed onto the soil, or biologically utilized. The fate of the ammonium is important because any nitrification within the snowpack would cause the atmospheric source to be less distinguishable. If ammonium is nitrified in the snowpack, or if there is temporal variability in the $\delta^{18}\text{O}$ of snow, sequential snow lysimeter samples, instead of snow cores, must be used for the composition of the atmospheric end member. Tracer tests with ^{15}N labelled ammonium added to the snowpack may help resolve the question of whether snow ammonium is a significant source of nitrate to streamflow [11].

4.2. Soil derived nitrate

Microbially produced nitrate in the soil is the other main potential source of nitrate in stream water. Mineralization of organic N in leaf litter and in the organic layer of the soil to ammonium, followed by nitrification while the soils are covered with an insulating layer of snow, may be an important source of nitrate to surface waters during snowmelt [1]; this nitrate is then flushed into the stream during snowmelt.

At the Catskills (Fig. 1(a)), lysimeters installed in the O and B soil horizons were monitored during the melt period. Nitrate concentrations ranged from 10 to 40 $\mu\text{mol/L}$, with the maximum concentrations near the time of maximum discharge. The water $\delta^{18}\text{O}$ values showed that the soil water contained temporally variable mixtures of snowmelt and pre-melt water, with more snowmelt in the O horizon soils than in deeper soils. Throughout the melt period, nitrate in the O horizon samples had heavier $\delta^{18}\text{O}$ values and slightly lighter $\delta^{15}\text{N}$ values than in the B horizon samples, and the water in the O horizon had a lighter $\delta^{18}\text{O}$ value than water in the B horizon (Fig. 2(a)). The slightly heavier nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values in the O horizon are consistent with marginal influence of atmospheric nitrate and snowmelt water in the shallow soils diminishing to almost none in the B horizon.

The $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in pre-melt soil and stream waters is 10 to 20‰ heavier than expected for nitrate produced by microbial nitrification. A possible explanation for the enriched $\delta^{18}\text{O}$ values in temperate catchments such as Sleepers River and the Catskills is that the soil and shallow groundwater storages may have been recharged by percolating snowmelt during midwinter thaws in 1994, and that the heavy nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values reflect the mixing of atmospheric nitrate with this soil nitrate. The inverse correlations of nitrate and water $\delta^{18}\text{O}$ values in the shallow soil horizons provide support for this theory.



1. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate samples from the Catskill Mountains, New York (a); Loch Vale watershed, Colorado (b); and the Sleepers River watershed, Vermont (c).

An alternative explanation for the enriched $\delta^{18}\text{O}$ values, and the most likely explanation for the Loch Vale data, is that the pre-melt nitrate in the catchment is a combination of nitrate derived from precipitation recharged from previous years and nitrate formed locally, and hence has intermediate $\delta^{18}\text{O}$ compositions ranging about +5 to +20‰. In other words, the rate of atmospheric deposition

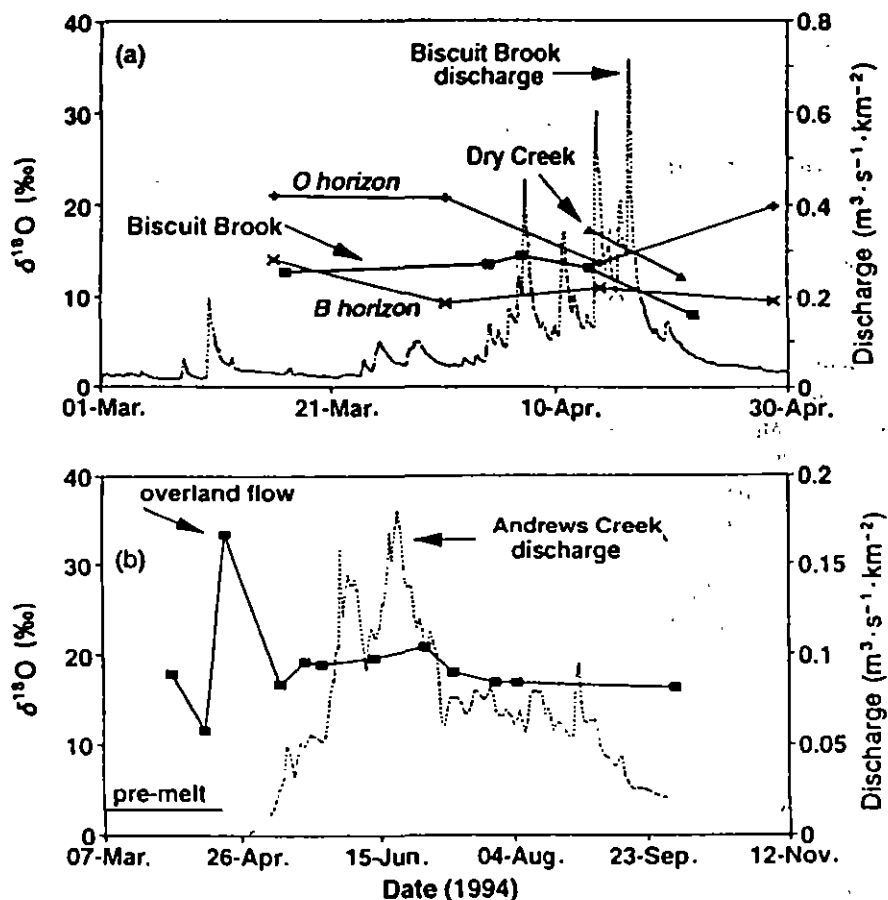


FIG. 2. Discharge and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate from two streams and two soil horizons at the Catskill Mountains, New York (a); and discharge and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate from streamflow at the Loch Vale watershed, Colorado (b).

nitrate is large relative to the rates of microbial nitrification and biological consumption. Hence, atmospheric nitrate has a sufficiently long residence time in the soil that it retains its atmospheric 'signal' on a year-round basis. It is unclear where this nitrate reservoir might be located at Loch Vale; the few soil samples collected had insignificant nitrate concentrations.

Support for this theory is provided by results of recent work in several German forests that also concluded that atmospheric deposition is a major source of nitrate to springs [4]. It was found that the lowest fraction of atmospheric nitrate was in limed or relatively healthy forests, where nitrate consumption by plants and soil

microorganisms was sufficient to recycle a large portion of the deposited nitrate, and that sites with declining forests showed higher proportions of nitrate derived from the atmosphere and little recycling of nitrate by the ecosystem. All our forests are healthy, and there are insufficient data to make any conclusions about the relationships between $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in storage and the relative rates of nitrate deposition, transport over and through the soil, and biological consumption.

5. SOURCES OF NITRATE IN STREAM WATER

Nitrate concentrations in the streams in the three catchments ranged from low values of about 10 $\mu\text{mol/L}$ to greater than 50 $\mu\text{mol/L}$ during the nitrate 'pulses'. Ammonium concentrations were negligible. Hydrograph separations using $\delta^{18}\text{O}$ show that during the time of maximum nitrate concentrations the stream water contains significant amounts of pre-melt waters.

If the source of the nitrate in streamflow changed during snowmelt, the $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate should show some correlation with nitrate concentration or time. In contrast, all samples except one from Loch Vale (Fig. 1(b)) show no such correlations and plot within a narrow 15‰ range of $\delta^{18}\text{O}$ values (Fig. 2(b)), with only a 4‰ range in $\delta^{15}\text{N}$ values. This range is outside the $\delta^{18}\text{O}$ range of almost all the snow and melt samples. Only snow samples with CO_2 yields < 10 μmol and, consequently, somewhat questionable $\delta^{18}\text{O}$ values, overlap with the stream samples. The constancy of the $\delta^{18}\text{O}$ values of stream water during the melt period (Figs 2(a) and 2(b)) suggests that the nitrate derived from storage is well mixed and that there was little leakage of 1994 snowmelt nitrate.

Stream W-9, which drains a pristine forested catchment at Sleepers River, shows only a 10‰ range in $\delta^{18}\text{O}$ and a 1‰ range in $\delta^{15}\text{N}$ (Fig. 1(c)); there is no obvious correlation with water $\delta^{18}\text{O}$ or chemistry. The three samples from other streams have distinctively heavier $\delta^{15}\text{N}$ values and slightly lighter $\delta^{18}\text{O}$ values than W-9. These three streams derive a larger percentage of their flow from shallow flow-paths than at the W-9 catchment [12], and their drainages contain significant amounts of pasture land and agricultural land. The lighter $\delta^{18}\text{O}$ values and heavier $\delta^{15}\text{N}$ values of the mixed use catchments may reflect significant contributions of nitrate from animal waste.

At Loch Vale, all but one of the samples from Andrews Creek have nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values within a narrow range of +10 to ± 20 ‰. These samples show no correlation of nitrate $\delta^{18}\text{O}$ and water $\delta^{18}\text{O}$. Stream samples with water $\delta^{18}\text{O}$ values indicating a range of 0 to 100% pre-event water in the stream have indistinguishable nitrate $\delta^{18}\text{O}$ values. The most obvious explanation for the almost constant $\delta^{18}\text{O}$ composition of nitrate (Fig. 2(b)) and the lack of correlation of nitrate $\delta^{18}\text{O}$ and water $\delta^{18}\text{O}$ is that little of the nitrate in Andrews Creek is derived from melting of the 1994 snowpack.

One stream sample from Andrews Creek (Fig. 1(b)) has a nitrate $\delta^{18}\text{O}$ value almost 15‰ heavier and a $\delta^{15}\text{N}$ value 2‰ lighter than any of the other stream samples. This sample was collected on 20 April prior to any significant melting of the pack when a sunny day caused surficial melting of snow and surface runoff of this melt to the weir (Fig. 2(b)). The water $\delta^{18}\text{O}$ value and chemical composition of this sample suggest that melting snow is the source of the water, and the nitrate $\delta^{18}\text{O}$ is consistent with a snow source for much or all the nitrate. This sample demonstrates that when the nitrate and water are known to be derived from the snowpack, the isotopic data agree; hence, this sample provides convincing support of the validity of the dual isotope approach for distinguishing nitrate sources.

At the Catskills, stream samples from Biscuit Brook and Dry Creek (Fig. 1(a)) show the same range of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values as the soil waters collected over the same time interval. The $\delta^{18}\text{O}$ of water in the two streams is virtually identical, too. There is a rough correlation of the temporal changes in the $\delta^{18}\text{O}$ of water, $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate, and the $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate at Biscuit Brook, consistent with small additions of melt nitrate to stream water at the start of the high flow period.

6. CONCLUSIONS

We conclude that analysis of both the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate provides excellent separation of nitrate sources. Almost all the stream samples have nitrate $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values within the range of the pre-melt waters, indicating that atmospheric nitrate from the 1994 snowpack is a minor source of nitrate in early runoff. It appears that the nitrate eluted from the snowpack went into storage, and most of the nitrate in streamflow during the period of potential acidification was derived from the soil. The main sources of uncertainty in calculating the relative contributions from the two nitrate sources are the ranges in the end member compositions and uncertainty about whether snow ammonium is retained in the soil or is nitrified to nitrate and flushed into surface waters.

The $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in pre-melt waters is heavier than expected. The more positive values may indicate: (1) recharge of shallow storage by percolating snowmelt from midwinter thaws, or (2) that atmospheric nitrate is actually a dominant source of nitrate to the catchment on a yearly basis.

These pilot studies have demonstrated that careful sampling of potential sources will be required for accurate estimates of their relative contributions to streamflow. In particular, the observed variability in the $\delta^{18}\text{O}$ of atmospherically derived nitrate makes it vital that snow lysimeters be positioned at several elevations, and that adequate samples be collected to assess temporal and spatial variability in the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of newly eluted nitrate from the snowpack. Soil water and shallow ground water must be sampled several times in early winter, prior to any thaws; it is uncertain how much variability might be found in these waters. The effect of

nitrification of snow and soil ammonium on N budgets is unknown, and will require careful sampling combined with field experiments with ^{15}N labelled ammonium to decipher.

REFERENCES

- [1] RASCHER, C.M., DRISCOLL, C.T., PETERS, N.E., Concentration and flux of solutes from snow and forest floor during snow-melt in the West-Central Adirondack Region of New York, *Biogeochem.* 3 (1987) 209-224.
- [2] VOERKELIUS, S., Isotopendiskriminierungen bei der Nitrifikation und Denitrifikation: Grundlagen und Anwendungen der Herkunfts-Zuordnung von Nitrat und Dickstoffmonoxid, PhD Thesis, Tech. Univ. München (1990).
- [3] BOTTCHE, J., STREBEL, O., VOERKELIUS, S., SCHMIDT, H.-L., Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, *J. Hydrol.* 114 (1990) 413-424.
- [4] DURKA, W., SCHULZE, E.-D., GEBAUER, G., VOERKELIUS, S., Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements, *Nature (London)* 372 (1994) 765-767.
- [5] WILKISON, D.H., KENDALL, C., ZIEGLER, A.C., SILVA, S.R., Procedure for concentration of dissolved nitrate plus nitrite for $\delta^{15}\text{N}$ analyses using anion exchange resins (in preparation).
- [6] SILVA, S.R., KENDALL, C., WILKISON, D.H., AVANZINO, R.J., Preparation of nitrate, collected onto anion exchange resin columns for nitrogen isotope analysis (in preparation).
- [7] SILVA, S.R., KENDALL, C., CHANG, C.C., A new method of preparing dissolved nitrate for oxygen isotopic analysis (in preparation).
- [8] KENDALL, C., GRIM, E., Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water, *Anal. Chem.* 62 (1990) 526-529.
- [9] AMBERGER, A., SCHMIDT, H.-L., Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51 (1988) 2699-2705.
- [10] HEATON, T.H.E., $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations, *Tellus* 42B (1990) 304-307.
- [11] WILLIAMS, M.W., BROOKS, P.D., SCHMIDT, S.K., MOSIER, A., Evaluation of isotopically-labelled nitrogen (N) and salt tracers to understand the origin of nitrate in surface waters of high-elevation catchments, *EOS, Trans. Am. Geophys. Union Suppl.* 75 (1994) 279.
- [12] SHANLEY, J.B., KENDALL, C., SMITH, T.E., WOLOCK, D.M., The effect of catchment size and land cover on the contributions of meltwater to stream discharge during snowmelt in a Vermont watershed (in preparation).

IAEA-SM-336/86P

USE OF STABLE ISOTOPES OF WATER TO HELP DETERMINE RATES OF SOIL SALINIZATION IN VEGETATED AREAS

L. MENSFORTH, G. WALKER

Centre for Groundwater Studies,
Division of Water Resources,
Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization,
Glen Osmond, South Australia,
Australia

1. INTRODUCTION

Rising shallow saline groundwater and associated soil salinization is a growing problem over much of Australia's southern agricultural region. One way to control the spread of salinity is to plant salt-tolerant vegetation in or adjacent to saline discharge areas. This should result in the use of groundwater and hence a lowering of the water table. This vegetation may also have other uses, including erosion control, provision of occasional fodder and shelter. To better determine the possible role of vegetation in salinity management, it is necessary to estimate tree reliance on groundwater and to quantify this use of groundwater. This is necessary so that the role of transpiration in the overall groundwater balance can be quantified. Also, the soil salinization that results from groundwater use will affect the sustainability of any such land use, and this must be examined. In cases where the groundwater is saline and hence the groundwater use of the vegetation is likely to be low, it becomes difficult to estimate groundwater use by difference between transpiration and rainfall, or by piezometric methods. Isotopic methods have been developed for areas devoid of vegetation and with either very shallow water tables or an arid climate. This poster describes an approach for more general conditions.

The stable isotopes of water are being used as part of an overall soil water and salt balance. To measure discharge accurately using conventional water balance and modelling approaches, the distribution of active roots must be known. Estimates of groundwater discharge are very sensitive to this. The approach taken here is to understand the dynamics of root water uptake in response to salinization of the root zone. This water uptake is being quantified to allow evaluation of the response of plant water uptake to soil salinization. The stable isotopes of water are being used as natural tracers of plant water sources. This method is being used in conjunction with conventional techniques to examine root function in water uptake [1].

2. CASE STUDY

Melaleuca halmaturorum is a plant that occurs naturally in saline discharge areas (groundwater = 64 dS·m⁻¹) in the agricultural areas of the upper southeast of South Australia. The role this plant plays in the salinization process, in contributing to groundwater discharge and the processes involved in maintaining transpiration despite high salinities are being investigated.

Results indicate that roots of *M. halmaturorum* responded to falling groundwater levels by taking up water from deeper in the soil profile (Table I). This water was generally found to be groundwater derived, and plants were causing groundwater levels to drop by transpiring this water. These root dynamics can be conceptually modelled in terms of soil salinity and soil volume available for root exploration (function of groundwater depth). At a particular groundwater depth there is a limited volume of soil available for root exploration.

As this soil becomes salinized to beyond the level which is suitable for root water uptake, roots move further down the profile to take advantage of soil that has a lower salinity. This can be illustrated by the corresponding drop in depth of root water uptake estimated from the stable isotopes, which also corresponds to an increase in cumulative chloride in the top 40 cm over this time (Table I).

TABLE I. GROUNDWATER DEPTH, CUMULATIVE Cl⁻¹, DEPTH OF WATER EXTRACTION AS ESTIMATED FROM THE ISOTOPE TECHNIQUE, AND ESTIMATED TRANSPIRATION AT FOUR TIMES

Date	1993-09-02	1993-10-26	1993-12-01	1994-02-02
Groundwater depth (m)	0.5	0.8	0.95	0.92
Cum. Cl ⁻¹ conc. (0.4 m) (g/L)	18	22	31	43
Depth of root extraction (m) estimated from isotopes	0-0.05	0.1-0.15	0.15-0.2	0.3-0.9
Estimated transpiration (mm/day) (T/PET)	0.6 (0.3)	0.7 (0.2)	1.0 (0.1)	1.00 (0.2)

Plant water uptake in this way is limited by the soil salinity, and by groundwater depth which limits the amount of soil available for water uptake. Transpiration of groundwater was found to be limited to 0.6 to 1.0 mm/day, which is 10-30% of the potential evapotranspiration (PET) (Table I).

3. CONCLUSIONS

Water uptake of trees in saline discharge areas will respond to groundwater depth and soil salinity, caused by groundwater discharge, to the extent that even when groundwater levels are at the surface and soil is waterlogged, roots will adjust to this in their water uptake. In the environment examined trees were able to maintain transpiration at a fairly constant proportion of PET by limiting root growth to areas where water was available. This process of water use responding to water availability in saline discharge areas has been recently modelled [2]. Work presented in this poster indicates a similar process in an area where extended periods of waterlogging combine with soil salinity, and illustrates the elasticity of tree root systems that allows water uptake to be maintained in saline discharge areas.

REFERENCES

- (1) MENSFORTH, L.J., THORBURN, P.J., TYERMAN, S.D., WALKER, P.J., Sources of water used by riparian *Eucalyptus camaldulensis* overlying highly saline groundwater, *Oecologia* 100 (1994) 21-28.
- (2) THORBURN, P.J., HATTON, T.J., WALKER, G.R., Combining measurements of transpiration and stable isotopes to determine groundwater discharge from forests, *J. Hydrol.* 150 (1993) 563-587.