

8 ABUNDANCIA NATURAL DE LOS ISÓTOPOS RADIOACTIVOS DEL C Y EL H

Se dedica todo este capítulo completo para hablar del ^{14}C y del ^3H , ya que son los nucleidos radioactivos más importantes en el ciclo hidrológico. El Capítulo 12 contiene un estudio de los isótopos con menor aplicación.

8.1 EL ISÓTOPO RADIOACTIVO DEL CARBONO

8.1.1 ORIGEN DEL ^{14}C , DESINTEGRACIÓN Y PERIODO RADIOACTIVO

W.F. Libby (1946) descubrió el primer caso natural del isótopo radioactivo del carbono, ^{14}C o radiocarbono. En la región de transición entre la estratosfera y la troposfera, a unos 12 km por encima de la superficie terrestre, acontece la formación natural de este isótopo a partir de la reacción nuclear:



Los neutrones térmicos implicados se originan en las reacciones que se establecen entre los protones de elevadas energías procedentes de los rayos cósmicos y las moléculas de la atmósfera. De esta manera, el ^{14}C primeramente se oxida dando lugar al ^{14}CO , y posteriormente se oxida a $^{14}\text{CO}_2$, el cual se mezcla con el CO_2 no activo de la atmósfera (Fig. 8.1). Mediante el intercambio con el carbono disuelto de los océanos (principalmente bicarbonato), la mayoría de las moléculas de $^{14}\text{CO}_2$ pasan a formar parte de los océanos y de los organismos marinos vivos. Algunos son también asimilados por parte de la flora continental, así que todos los organismos vivos, vegetales y animales, contienen concentraciones de ^{14}C (Apt. 8.1.3) parecidas a las del CO_2 atmosférico.

La desintegración del ^{14}C es:

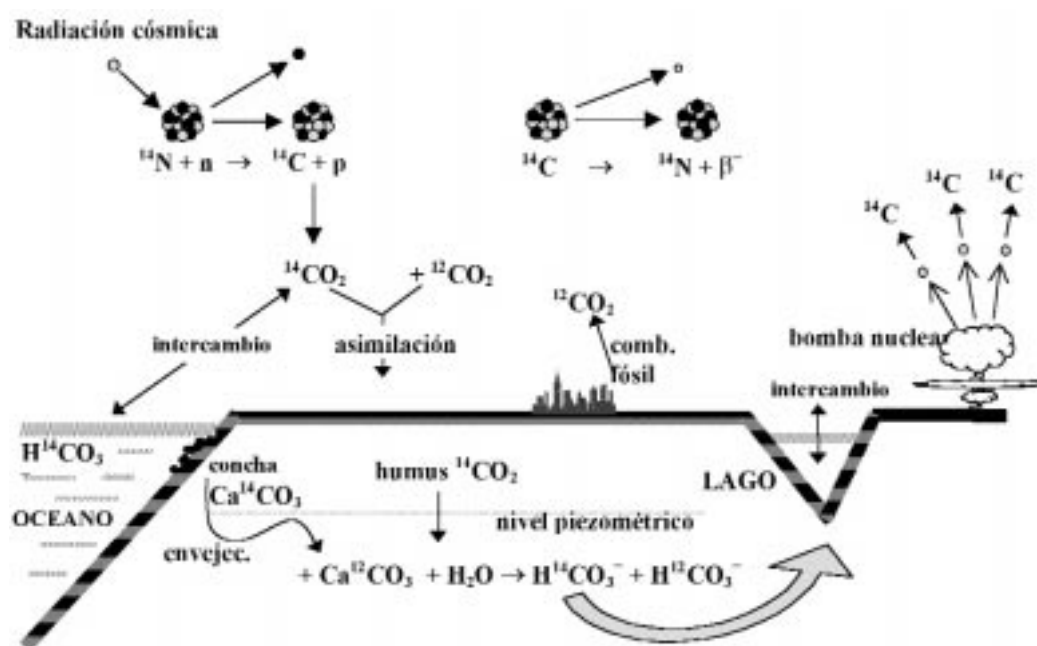


Fig. 8.1 Origen y distribución del ^{14}C en la naturaleza. La concentración natural del ^{14}C , que tiene lugar a partir de los neutrones presentes en la radiación cósmica, ha sido influenciada -cronológicamente- por el aporte al aire de CO_2 sin ^{14}C procedente de la combustión de los combustibles fósiles y la producción de ^{14}C a partir de los neutrones liberados en las reacciones de fisión y fusión durante las explosiones nucleares militares.

con una energía β^- máxima de 156 keV y un periodo radioactivo de 5730 ± 40 años (Godwin, 1962) (Fig.8.2). Inicialmente se pensó que el periodo era 5568 años; por este motivo, los cálculos que se realizaron durante la primera década o las dos primeras generaciones del ^{14}C se empleó un valor algo desviado. Posteriormente, cuando se contaba con un valor de el periodo radioactivo más "fiable", ya se habían publicado muchas edades del ^{14}C , así que para evitar confusiones se decidió que se siguiesen publicando las posteriores edades del ^{14}C con el valor original. Pero esto no es todo, pues se llegó a la conclusión de que las edades estarían mal incluso utilizando el valor del periodo radioactivo más fiable, debido a las variaciones naturales del contenido de ^{14}C en el CO_2 atmosférico a lo largo de los periodos geológicos (diferente al actual). Así los errores eran incluso mayores. Hoy en día, la *calibración del ^{14}C* , que se basa en el conocimiento del contenido de ^{14}C en los anillos de los árboles y las edades exactas, elimina ambos errores simultáneamente (Apt.8.1.4).

La producción y la distribución del ^{14}C en la naturaleza tiene lugar a partir de una serie de procesos químicos y biológicos que alcanzaron el estado estacionario a lo largo del periodo geológico. Como consecuencia, las concentraciones de ^{14}C en la atmósfera, en los océanos y en la biosfera alcanzaron un valor estacionario que ha permanecido casi invariable durante el largo periodo geológico en comparación con el lapso de vida de los nucleidos del ^{14}C . Esta concentración natural, $^{14}\text{C}/\text{C}$, es del orden de 10^{-12} , lo cual es equivalente a la actividad específica de unos 0,25 Bq/g de C (desintegraciones por segundo y por gramo de carbono) (Apt.5.3).

8.1.2 VARIACIONES Y ESTÁNDARES DEL ^{14}C

Actualmente se emplean tres modos de presentar las actividades del ^{14}C . En parte son análogos a los que

se acordaron para los isótopos estables en las convenciones internacionales de la OIEA (Stuiver y Polach, 1977; Mook y Van der Plicht, 1999).

La *actividad absoluta (específica) del ^{14}C* , que es la radioactividad del ^{14}C en Bq o, convencionalmente, en desintegraciones por minuto (dpm) y por gramo de carbono se expresa mediante el símbolo

$$^{14}\text{A} = \text{número de desintegraciones por minuto (dpm) por gramo de C} \quad (8.3)$$

Es extremadamente complicado hacer una medida absoluta de la actividad del ^{14}C . Además, el contenido absoluto de ^{14}C de una muestra es, por lo general, irrelevante. Por este motivo, se comparan las actividades de las muestras con la de los estándares. En realidad, el número de recuentos del ^{14}C (recuentos β de la desintegración del ^{14}C en los detectores radiométricos, tales como los contadores proporcionales y los de espectrometría de centelleo líquido, registros de la concentración de ^{14}C mediante AM) se encuentra relacionado con el número de recuentos de los estándares en idénticas condiciones.

Esto queda plasmado en la *relación de actividades del ^{14}C* , o mediante la *relación de concentraciones del ^{14}C* :

$$\begin{aligned} ^{14}a &= \frac{^{14}A_{\text{muestra}}}{^{14}A_{\text{referencia}}} = \frac{^{14}A}{^{14}A_R} = \\ &= \frac{\text{tasa de desintegración de } ^{14}\text{C en la muestra}}{\text{tasa de desintegración de } ^{14}\text{C en la referencia}} = \\ &= \frac{^{14}\text{C concentración en la muestra}}{^{14}\text{C concentración en la referencia}} \end{aligned} \quad (8.4)$$

Como en el numerador y el denominador de las últimas dos fracciones los rendimientos de la detección se cancelan, ya que son iguales para la muestra y el material de referencia, se podrá utilizar de manera

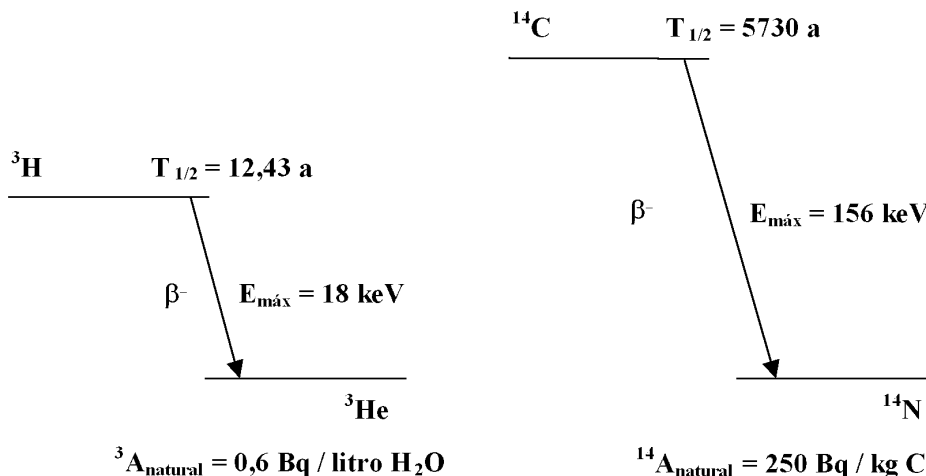


Fig.8.2 Esquemas de desintegración del tritio y del radiocarbono. Ambos nucleidos son emisores β^- puros. En la actualidad las actividades son, respectivamente, ^3A y ^{14}A .

adecuada la relación ^{14}a para cualquier tipo de técnica de medida.

En lo sucesivo, el símbolo ^{14}A se utilizan para describir el contenido de ^{14}C (radioactividad o concentración) de la muestra, independientemente que la técnica analítica aplicada sea la radiometría o la espectrometría de masas AMS.

Bajo circunstancias naturales, los valores de ^{14}a se localizan entre 0 y 1. Para evitar el uso de decimales se presentan, por lo general, en %, lo cual es equivalente a un factor 10^{-2} (véase también el Apt.11.5.1). Sería incorrecto escribir $^{14}a/10^2$ en lugar de, simplemente, ^{14}a .

En algunos casos las diferencias en el contenido de ^{14}C entre las muestras consideradas son despreciables. Por este motivo se han adoptado las relaciones utilizadas en el campo de los isótopos estables para definir las abundancias relativas. En el caso del contenido relativo de ^{14}C (actividad o concentración), $^{14}\delta$, definido como la diferencia entre el contenido de ^{14}C de la muestra y el material de referencia, se expresan como una fracción del valor de referencia:

$$^{14}\delta = \frac{^{14}A - ^{14}A_R}{^{14}A_R} = \frac{^{14}A}{^{14}A_R} - 1 = ^{14}a - 1 \quad (\cdot 10^2 \%) \quad (8.5)$$

Los valores de δ son números pequeños y por lo tanto se expresan generalmente en ‰, que es equivalente a un factor 10^{-3} (véase el Apt.4.1).

En el Capítulo 7 se vió que durante cualquier proceso que tenga lugar en la naturaleza ocurrirá fraccionamiento isotópico, no sólo para los isótopos estables sino también para los isótopos radioactivos, como es el caso del ^{14}C . El hecho de despreciar este efecto podría introducir un error en la determinación de la edad, ya que el contenido original de ^{14}C del material podría ser diferente del que se ha supuesto. El grado de fraccionamiento queda determinado de manera metódica mediante el valor $^{13}\delta$ del material en cuestión. Un ejemplo es la aparente diferencia en las edades de las plantas del grupo de los árboles C_3 ($^{13}\delta \approx -25\%$) y las plantas del grupo de la caña de azúcar C_4 ($^{13}\delta \approx -10\%$), en cada caso suponiendo el mismo CO_2 atmosférico. Por consiguiente, tanto a la hora de definir la actividad estándar como durante el tratamiento de todos los datos de ^{14}C , se deben normalizar todos los resultados del ^{14}C respecto al mismo valor $^{13}\delta$. En el Capítulo 11 se trata con más detalle. Se concluye diciendo que, según un acuerdo internacional, a todos los resultados del ^{14}C se les ha de corregir la desviación del valor $^{13}\delta$ respecto del -25% , a excepción del Ox1 que ha de ser corregido respecto del -19% .

La actividad estándar o la concentración del ^{14}C se escogió de tal manera que representase de forma tan precisa como fuese posible el contenido de ^{14}C de las plantas. La actividad estándar del ^{14}C no tiene porqué coincidir, y de hecho no coincide, con la actividad del ^{14}C del material estándar. La definición de la actividad estándar del ^{14}C se basa en el 95% de la actividad específica del NBS original de ácido oxálico (Ox1) en el año 1950 (Karlén et al., 1966). Posteriormente se discute este tema con más detalle.

La actividad estándar del ^{14}C viene definida como:

$$^{14}A_{estándar}^0 = 0,95 \ ^{14}A_{Ox1}^0 = 13,56 \pm 0,07 \text{ dpm/gC} = 0,226 \pm 0,001 \text{ Bq/gC} \quad (8.6)$$

dpm/gC significa desintegraciones por minuto y por gramo de carbono, mientras que el superíndice 0 se refiere a que la definición es válida sólo para el año 1950.

A causa de que los aportes originales de ácido oxálico se han agotado, el departamento del NIST (antes oficina Nacional de Estándares de los Estados Unidos, NBS) distribuye un nuevo lote de ácido oxálico (Ox2).

Un cierto número de laboratorios realizaron cálculos cuidadosos (Mann, 1983), que permitieron relacionar la actividad del ^{14}C con la del Ox1 original mediante:

$$^{14}A_{Ox2}^0 = (1,2736 \pm 0,0004) \ ^{14}A_{Ox1}^0 \quad (8.7)$$

Ambas actividades se refieren al año 1950. Por lo tanto, la actividad estándar es:

$$^{14}A_{estándar}^0 = 0,7459 \ ^{14}A_{Ox2}^0 \quad (8.8)$$

donde los valores $^{14}A^0$ para el Ox1 y el Ox2 representan la actividad del material en el año 1950, independientemente del momento en el que se hicieron las medidas.

En el Capítulo 11 se dan más detalles de los procesos de medida y de cálculo.

En la Tabla 11.5A se presenta un estudio sobre determinadas muestras de referencia del ^{14}C , con diferentes compuestos y edades.

8.1.3 ESTUDIO SOBRE LAS VARIACIONES NATURALES DEL ^{14}C

8.1.3.1 CO_2 ATMOSFÉRICO

En el estado estacionario del cual se habla en el Apt.8.1.1 se producen algunas fluctuaciones.

Debido a las variaciones que se producen en la intensidad de los rayos cósmicos y las variaciones del clima, las cuales influyen en las dimensiones de los reservorios de carbono, el contenido de ^{14}C en el carbono atmosférico no ha permanecido invariable. Las medidas del contenido de ^{14}C de los anillos de los árboles (véase la Fig.8.5) hicieron patente este fenómeno.

En periodos relativamente cortos, estas fluctuaciones no exceden unos pocos por ciento, y, como consecuencia, son de poca importancia para el hidrólogo que normalmente se enfrenta al carbono disuelto a partir de un recubrimiento vegetal variable que cubre un periodo de tiempo largo e incierto.

El fuerte incremento del nivel del ^{14}C atmosférico como consecuencia de las explosiones de los ensayos nucleares resulta ser más importante para los hidrólogos. Durante las explosiones de las bombas se generó ^{14}C (y ^3H) a partir de reacciones nucleares idénticas a las responsables de la producción natural. En el hemisferio Norte el pico de concentración aconteció en la primavera de 1963, el cual llegó a ser el doble de la concentración natural (Fig.8.3). En el hemisferio Sur el incremento fue más gradual. Esto se explica por el hecho de que las inyecciones estacionales del ^{14}C desde la estratosfera hacia la troposfera sucedieron principalmente en el hemisferio Norte, y el aire no se transfiere de forma fácil y sencilla al hemisferio Sur a través del Ecuador. El incre-

mento de ^{14}C sólo fue pasando gradualmente a través de las regiones ecuatoriales de la troposfera del hemisferio Sur.

8.1.3.2 VEGETACIÓN Y SUELOS

Los más altos niveles de ^{14}C han afectado a la vegetación. Estos se detectan en el CO_2 gaseoso presente en el suelo, el cual juega un papel principal en la formación de carbono inorgánico disuelto en el agua subterránea. De esta misma manera "el efecto de las bombas" puede incrementar el contenido de ^{14}C del agua subterránea joven.

El CO_2 generado en el suelo mediante los productos de la degradación de las plantas y la respiración a través de las raíces es relativamente joven. Por eso contiene aproximadamente la concentración del ^{14}C atmosférico ($^{14}\text{a} = 100\%$) (Fig.8.3).

8.1.3.3 AGUA SALADA Y CARBONATOS MARINOS

Como el agua salada está sometida a un constante intercambio con el CO_2 atmosférico, cabría esperar que, al igual que con los isótopos estables del carbono, exista un equilibrio isotópico entre los dos reservorios. Este no es el caso, debido al fenómeno de *ascenso* del agua desde grandes profundidades y con una considerable edad. Este proceso se podría

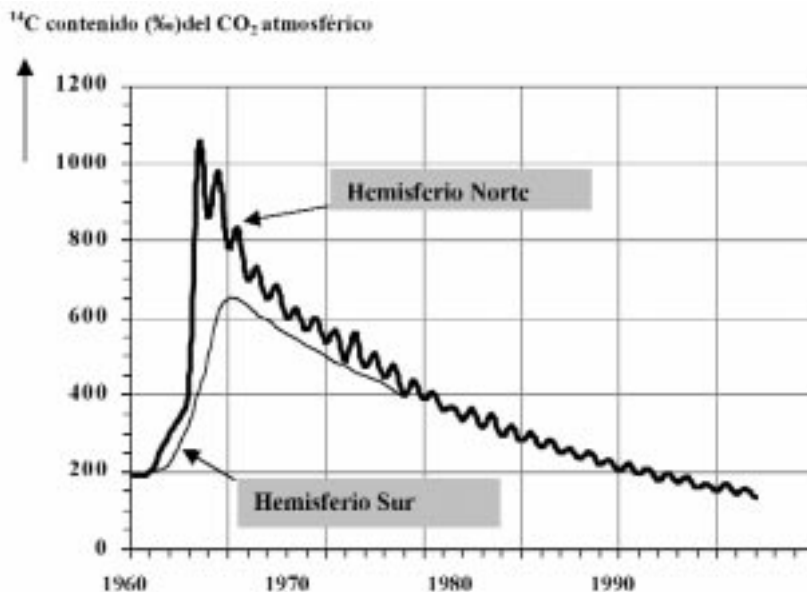
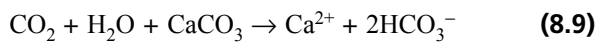


Fig.8.3 Curva que representa el contenido natural del ^{14}C en el CO_2 atmosférico (datos de Nordkapp, Noruega, representativos del hemisferio Norte) (Nydal, com. pers.). Los ensayos con bombas nucleares desde la década de 1950 y principios de la de 1960 han incrementado gradualmente la concentración en un factor dos. Gracias al intercambio isotópico con los océanos, el ^{14}C está volviendo lentamente a su valor "normal". Obviamente la influencia en el hemisferio Sur fue ínfima. A finales la década de 1960 la variación estacional de varios tantos por ciento se amortiguó y no es relevante en hidrología, en contraposición a las variaciones del ^3H que se discuten en el presente capítulo.

extender a periodos de 1500 años, equivalente a un valor de ¹⁴a del orden del 85%. En general, los contenidos de ¹⁴C en el agua salada superficial se dan en el entorno del 95%.

8.1.3.4 AGUA SUBTERRÁNEA

El carbonato fósil que forma parte de los suelos terrestres generalmente se genera a partir de procesos de erosión y resedimentación. Éste puede disolverse por la acción del CO₂ del suelo, que queda incorporado al agua de lluvia que se infiltra. Por este motivo, el carbono inorgánico disuelto en el agua subterránea también contiene ¹⁴C (Münnich, 1957). Como el carbonato es muy antiguo y, por consiguiente, no contiene ¹⁴C (¹⁴a = 0%) - generalmente, aunque no siempre (véase la Sección 4 de agua subterránea) - el bicarbonato que resulta de la reacción:



tiene un contenido en ¹⁴C de 1,5 veces el contenido del CO₂ (¹⁴a = 50%) (véase el ¹³C, Fig. 7.7). El intercambio isotópico con el CO₂ del suelo o con el CO₂ atmosférico lleva a unas concentraciones de ¹⁴C mayores de la fracción del carbono inorgánico del agua subterránea reciente, en combinación con valores respectivos de ¹³δ decrecientes o crecientes (véase la Sec.7.2). El elevado nivel de ¹⁴C presente en el CO₂ atmosférico desde 1963 puede dar lugar a contenidos de ¹⁴C en la materia orgánica del suelo y en el CO₂ del suelo, que pueden incluso exceder el valor atmosférico natural.

8.1.4 DETERMINACIÓN DE LA EDAD DEL ¹⁴C

Si se conoce la constante de desintegración radioactiva (λ) o el T_{1/2}, se podrá calcular la edad (T = tiempo transcurrido desde la muerte) de una muestra carbonácea, orgánica o inorgánica, a partir de las actividades medidas, ¹⁴A, siempre y cuando sea conocida la actividad del ¹⁴C en el momento de su muerte, ¹⁴A_{inicial} (Ec.6.7):

$$T = - (T_{1/2}/\ln 2)(^{14}\text{A}/^{14}\text{A}_{\text{inicial}})$$

Para poder aplicar esta ecuación se necesita que tres de sus parámetros estén bien establecidos: T_{1/2}, ¹⁴A_i y el valor más adecuado de ¹⁴A de la actividad del ¹⁴C de la muestra. Como ya se ha explicado anteriormente, la condición de que la actividad de la muestra y de la referencia se determinen simultáneamente y bajo condiciones similares llevan a un valor de ¹⁴a válido para el año 1950, es decir, la edad que se obtiene se mide desde 1950 hacia atrás en el tiempo.

Por acuerdo internacional:

- 1) la actividad inicial iguala a la actividad estándar en 1950
- 2) se han de normalizar las actividades del ¹⁴C a causa de los fraccionamientos (muestras con ¹³δ = -25‰, Ox1 con -19‰, Ox2 con -25‰) (véase el Capítulo 10)
- 3) se debe utilizar un periodo radioactivo inicial (Libby) de 5568 años.

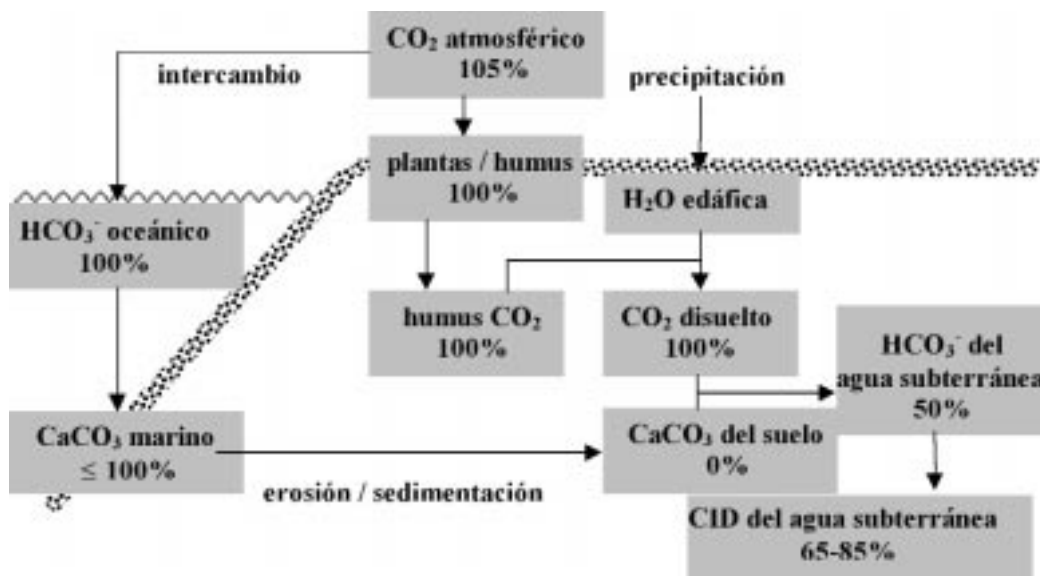


Fig.8.4 Representación de la formación de carbono inorgánico disuelto en el agua subterránea. Los porcentajes son los valores de ¹⁴a que representan la disolución de carbonato, que es el proceso más importante en la mayoría de aguas subterráneas. El valor ¹⁴a del HCO₃⁻ del agua subterránea del 50% causa un aumento en los valores de ¹⁴a del carbono total disuelto como consecuencia del CO₂ adicional y del intercambio isotópico con el CO₂ del suelo.

Por lo tanto se obtiene:

$$T = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{^{14}A_{\text{muestra}}}{^{14}A_{\text{estándar}}} = -\frac{5568}{0,693} \ln \frac{^{14}A_{\text{muestra}}}{^{14}A_{\text{estándar}}} = -8033 \ln a_{\text{muestra}} \tag{8.10}$$

Se obtiene así la llamada *edad convencional del ¹⁴C* de la muestra, que es la edad Anterior al Presente (BP), que por definición es 1950).

Para evitar confusiones, el periodo radioactivo original (convencional) $T_{1/2} = 5568$ años aún se utiliza por acuerdo internacional para dataciones geológicas y arqueológicas. Sin embargo, en hidrología se aplica el verdadero periodo radioactivo de 5730 años.

El modo de utilizar estas edades convencionales está claro, aunque por supuesto se ha de tener en cuenta que es una simplificación. No sólo el periodo radioactivo utilizado no es el "correcto", sino que la hipótesis de que el contenido de ¹⁴C de la materia orgánica viva sea invariable es sin lugar a dudas incorrecta. No obstante, aplicando la *curva de calibración del ¹⁴C*, esto es, la relación empírica entre la edad convencional de los anillos de los árboles (10000 años a JC) y su edad verdadera, ambos problemas quedan resueltos y además las edades del ¹⁴C se transforman en edades reales (Fig.8.5). Las "rugosidades" de la curva de calibración son debidos a las ya mencionadas (Apt.8.1.3) variaciones naturales del contenido de ¹⁴C atmosférico. Para mayor información acerca de la datación de radio-carbono recúrrase, por ejemplo, a Mook y Streurman (1983) y a Mook y Waterbolk (1985).

8.1.5. DATACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA

La designación datación del agua, por sí sola no significa nada. Datar el agua subterránea significa determinar su edad, o sea, el tiempo transcurrido desde que el agua se convirtió en agua subterránea, o en otras palabras, el tiempo que invierte desde que se infiltra en el suelo en forma precipitación u otro tipo de agua superficial (ríos, lagos).

En principio existen algunos métodos para calcular o estimar las edades del agua subterránea, por ejemplo, los basados en la modelación hidrodinámica. Aquí se discute la aplicación de la desintegración radioactiva.

Es esencial conocer la función de entrada, es decir, la cantidad (dependiente del tiempo) de trazador radioactivo que se infiltra. La molécula de agua por

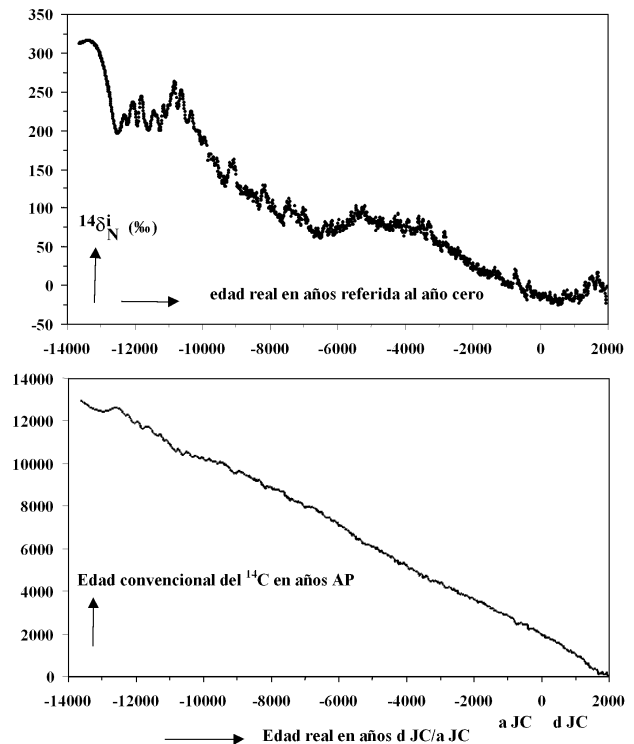


Fig.8.5 Variaciones del contenido de ¹⁴C en el CO₂ atmosférico en el pasado (parte superior de la curva), obtenidas a partir de medidas del ¹⁴C de los anillos de los árboles cuyas edades se han obtenido de forma precisa en un determinado número de laboratorios, y a partir del crecimiento anual de los anillos presentes en los corales (Bard et al., 1998). En la Ec.11.47 se definen los parámetros que muestran desviaciones respecto a los valores estándares. Los valores calculados a partir de la curva de calibración (parte inferior de la curva) se utilizan para transformar de forma convencional las edades del ¹⁴C en las edades verdaderas (Stuiver y Van der Plicht, 1999) (Apt.11.5.4.3).

su lado posee un isótopo radioactivo, el tritio o ³H. Las desventajas son que tanto las actividades como el periodo radiactivo son muy pequeños. En el Apt.8.3 se discuten posibles aplicaciones. Por lo tanto, se vuelve a hablar de los componentes radioactivos disueltos en el agua, en lugar de hablar del agua en sí. En el Capítulo 12 se exponen varios de los isótopos radioactivos que se pueden aplicar. Este capítulo se centra en el ¹⁴C, que posee un periodo radioactivo que facilita la resolución de problemas hidrológicos. Está contenido tanto en el carbono inorgánico disuelto, CID (DIC) como en el orgánico disuelto, COD (DOC).

8.1.5.1. DATACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA CON EL CID

Si se conoce ¹⁴a_i y si ni entra ni se escapa carbono alguno del agua subterránea en el transcurso del tiempo, la edad del agua (desde su recarga) vendrá expresada como:

$$T = -8267 \ln \left[\frac{({}^{14}\text{A} / {}^{14}\text{A}^0_{\text{estándar}})}{({}^{14}\text{A}^i / {}^{14}\text{A}^0_{\text{estándar}})} \right] = -8267 \ln({}^{14}\text{a} / {}^{14}\text{a}^i) \quad (8.11)$$

Es tentador aplicar este método del ${}^{14}\text{C}$ al CID: las técnicas de muestreo y medida son relativamente simples y se pueden conseguir fácilmente. Sin embargo,

se advierte al lector que, por razones geoquímicas, obtener edades del agua subterránea fiables mediante la aplicación de la técnica de datación del radiocarbono CID no es ni simple ni directa.

En la Sección 4 de esta serie se discuten varios de los problemas. Aquí sólo se ofrece una revisión breve.

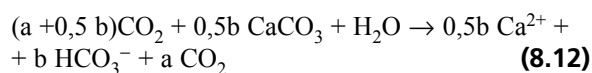
La actividad inicial del ${}^{14}\text{C}$, ${}^{14}\text{A}^{\text{inicial}} (= {}^{14}\text{A}^i)$ del contenido total de carbono inorgánico disuelto, CID (DIC) del agua subterránea que se infiltra no siempre se considera igual a la ${}^{14}\text{A}^{\text{estándar}}$, como se hace en el procedimiento del cálculo de las edades convencionales (Ec.8.9). Sería mucho más complicado si se estimase el valor original y verdadero ${}^{14}\text{A}^i$ o ${}^{14}\text{a}^i$ del agua subterránea actual.

8.1.5.1.1 Origen del ${}^{14}\text{C}$ en el CID

Normalmente, la formación de CID en el agua subterránea consta esencialmente de dos procesos: (i) la disolución del carbonato por el H^+ de la disociación del H_2CO_3 formado a partir del CO_2 atmosférico (en las regiones áridas), del CO_2 del suelo o del CO_2 presente en los ácidos orgánicos, y (ii) el intercambio isotópico con el CO_2 , ya mencionado en el Apt.8.1.3. Varios de los modelos se encuentran relacionados con el desarrollo del CID y de los valores de ${}^{13}\delta$ y ${}^{14}\text{a}$ coexistentes.

8.1.5.1.2 El balance de masas químico/isotópico

Münnich (1975) propuso por vez primera el concepto del $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3$ el cual se basaba en el balance de masas del carbono inorgánico (Fig.8.4) en el sistema cerrado formado por el CO_2 y el CaCO_3 del suelo y el agua. Mientras que el CaCO_3 se disuelve en una misma cantidad molar de CO_2 biogénico ($0,5b$), el CO_2 (a) necesita una dosis adicional para estabilizar la solución químicamente. Para poder realizar el análisis del ${}^{14}\text{C}$ del agua del terreno se extrae todo el CO_2 de la solución después de la acidificación. Si se reescribe la Ec.8.9 de una manera más completa:



donde a y b son las concentraciones respectivas del dióxido de carbono disuelto y del bicarbonato. Con este sencillo concepto, la composición química del agua, en el caso de que las fracciones de ácido carbónico determinen el valor original ${}^{14}\text{a}$ de la mezcla de CO_2 y HCO_3^- resulta:

$$(a + b){}^{14}\text{a} = 0,5b {}^{14}\text{a}_l + (a + 0,5b){}^{14}\text{a}_g \quad (8.13)$$

donde los subíndices l y g se refieren al carbonato sólido y al CO_2 gaseoso, respectivamente. Como habitualmente el agua subterránea posee un pH bajo, las únicas fracciones de ácido carbónico serían las del CO_2 disuelto (a) y el HCO_3^- (b). Con los valores de ${}^{14}\text{a}$ que se exponen en la Fig.8.4 se espera obtener un contenido del 50% de ${}^{14}\text{C}$ en el bicarbonato disuelto; mientras que la cantidad adicional de CO_2 (con ${}^{14}\text{a} = 100\%$) desvía el contenido de ${}^{14}\text{C}$ del DIC ($= a + b$) a un valor algo superior. Este método de estimación del contenido original de ${}^{14}\text{C}$ en el agua subterránea, el cual corrige la edad aparente debido a que ${}^{14}\text{a}^i \neq 100\%$ se conoce con el nombre de la *corrección por dilución química* (Ingerson y Pearson, 1964; Geyh y Wendt, 1965). Si ${}^{14}\text{a}_l = 0\%$, el contenido original de ${}^{14}\text{C}$ del CID será:

$${}^{14}\text{a}^i = \frac{a + 0,5b}{a + b} {}^{14}\text{a}_g = \frac{a + 0,5b}{a + b} \cdot 100\% \quad (8.14)$$

El factor ${}^{14}\text{a}^i/{}^{14}\text{a}_g = {}^{14}\text{a}^i/{}^{14}\text{a}_0$ recibe el nombre de *factor de dilución*, y su valor se encuentra entre 0,5 y 1.

Una aproximación alternativa consiste en considerar la composición isotópica estable del carbono del DIC en el agua subterránea, en lugar de la composición química. El balance de masas del ${}^{13}\text{C}$ se puede escribir de forma similar al del ${}^{14}\text{C}$ (Ec.8.13):

$$(a + b){}^{13}\delta_{\text{DIC}} = 0,5b {}^{13}\delta_l + (a + 0,5b){}^{13}\delta_g \quad (8.15)$$

donde los subíndices son idénticos a los de la Ec.8.13. La *corrección isotópica* y la de la *dilución química* se relacionan mediante (Pearson, 1965):

$$\frac{{}^{13}\delta_{\text{CID}} - {}^{13}\delta_l}{{}^{13}\delta_g - {}^{13}\delta_l} = \frac{a + 0,5b}{a + b} \quad (8.16)$$

con las respectivas expresiones para los valores de ${}^{14}\text{a}^i$ y de ${}^{13}\delta$ en lugar de a y b (Ec.8.14). Si numéricamente se utilizan los valores de ${}^{13}\delta$ y ${}^{14}\text{a}$ de las Figs.7.7 y 8.4 para una fracción del 20% de CO_2 disuelto en el agua subterránea se obtienen valores de ${}^{13}\delta$ y ${}^{14}\text{a}^i$ de $-14,6\%$ y 60% , respectivamente.

8.1.5.1.3 Intercambio isotópico en un sistema abierto

En un sistema abierto los valores de ${}^{13}\delta$ y ${}^{14}\text{a}$ tienen más posibilidades de cambiar mediante intercambio

isotópico del CID que se haya formado a partir del CO₂ que le rodea, el cual puede ser CO₂ procedente del suelo o atmosférico de la zona no saturada. En un principio ambos valores cambian de forma paralela hacia una situación de equilibrio isotópico entre el CID y el CO₂, de modo que los valores ¹⁴a y ¹³δ se acoplan según:

$$\frac{{}^{14}a_m - {}^{14}a_0}{{}^{14}a_{eq} - {}^{14}a_0} = \frac{{}^{13}\delta_m - {}^{13}\delta_0}{{}^{13}\delta_{eq} - {}^{13}\delta_0} \quad (8.17)$$

donde los subíndices ex, eq y 0 representan respectivamente los valores efectivos después de que se produzca el intercambio isotópico, los valores últimos cuando se alcanza el equilibrio isotópico con el CO₂ que le rodea y los valores originales después de la disolución del sistema cerrado. Varios autores (Gonfiantini, 1971; Mook, 1976; 1980; Fontes y Garnier, 1979) utilizaron la combinación de la corrección de dilución isotópica y la corrección de intercambio. No obstante, las condiciones químicas y geoquímicas en el terreno son complicadas, y los modelos anteriormente expuestos serían aproximaciones razonables, pero no se consideran métodos de corrección exactos.

En climas templados donde la Tierra posee una cobertura vegetal, los valores observados de ¹³δ_{CID} y ¹⁴a_{CID} se encuentran generalmente en el rango -11 a -14‰ y 65 a 85%, respectivamente.

8.1.5.2 DATACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA CON COD

Se han llevado a cabo investigaciones para determinar la edad del agua subterránea, es decir, el lapso de tiempo desde que se produjo la infiltración, por medio de la datación del *carbono orgánico disuelto*, COD (*dissolved organic carbon*, DOC) presente en la muestra de agua. Basándose en las solubilidades en soluciones ácidas específicas, los componentes orgánicos solubles, y por lo tanto móviles, se subdividen, en función de sus solubilidades, en *ácidos fúlvicos* (solubles a pH bajos) y *ácidos húmicos*. Estas moléculas orgánicas, que se originan a partir de la degradación de materia orgánica, son relativamente resistentes a futuras degradaciones.

Llegados a este punto se afronta también el problema de la asignación de valores ¹⁴a_i al agua recientemente infiltrada. Geyer et al. (1993) concluyeron que sólo la fracción fúlvica se origina con certeza en el terreno y por este motivo se puede decir que es una fuente fidedigna de las edades del ¹⁴C, que se basa en un valor ¹⁴a_i que está en el rango 85 ± 10%. Este rango de valores depende de la edad media de la materia orgánica del suelo en la zona de recarga, el cual puede ser de cientos de años.

8.2 RELACIÓN ENTRE LAS VARIACIONES DEL ¹³C Y DEL ¹⁴C

En la Fig.8.6 se muestra un estudio sobre los valores del contenido de ¹⁴C (¹⁴a en %) y de ¹³C (¹³δ en ‰) en los principales reservorios del ciclo hidrológico.

Los valores son meramente indicativos y no excluyen las desviaciones. La figura es una combinación de las discusiones anteriores representadas en las Figs.7.5, 7.7 y 8.4.

En esta figura, el valor que requiere especial atención es el del carbonato marino. Los valores empíricos de ¹⁴a de la vegetación y de los mares es casi igual. La explicación es que dos de los procesos se cancelan mutuamente: (i) empezando por la materia orgánica en la Tierra que presenta un ¹³δ del -25‰ y un ¹⁴a = 100% (por definición, véase el Apt.7.1.2), la diferencia entre el ¹³δ de la vegetación en el continente y el del carbonato marino (vía CO₂ atmosférico) del 25‰ requiere un valor ¹⁴a para este último un 5% (=2×25‰) mayor; (ii) el ascenso de las aguas del fondo marino con edades superiores a los 1500 años generalmente hacen que el agua oceánica superficial se empobrezca (accidentalmente) también en un 5%.

8.3 EL ISÓTOPO RADIOACTIVO DEL HIDRÓGENO: TRITIO

8.3.1 ORIGEN, DESINTEGRACIÓN Y PERIODO RADIOACTIVO DEL ³H

El isótopo radioactivo del hidrógeno, ³H (tritio o T), se origina (al igual que el ¹⁴C) a partir de una reacción nuclear entre el nitrógeno atmosférico y los neutrones térmicos (Libby, 1946):



El ³H así formado entra a formar parte del ciclo hidrológico después de que se oxide a ¹H³HO (Fig.8.7). Finalmente se desintegra según:



con E_{βmax} = 18 keV y un periodo radioactivo de 12,430 años (Unterweger et al., 1980) (Fig.8.2).

De acuerdo con una reevaluación reciente (Lucas y Unterweger, 2000), se obtiene un valor más manejable de 4500 ± 8 días (equivalente a 12,32 años; éste último valor es el que se ha usado en este texto).

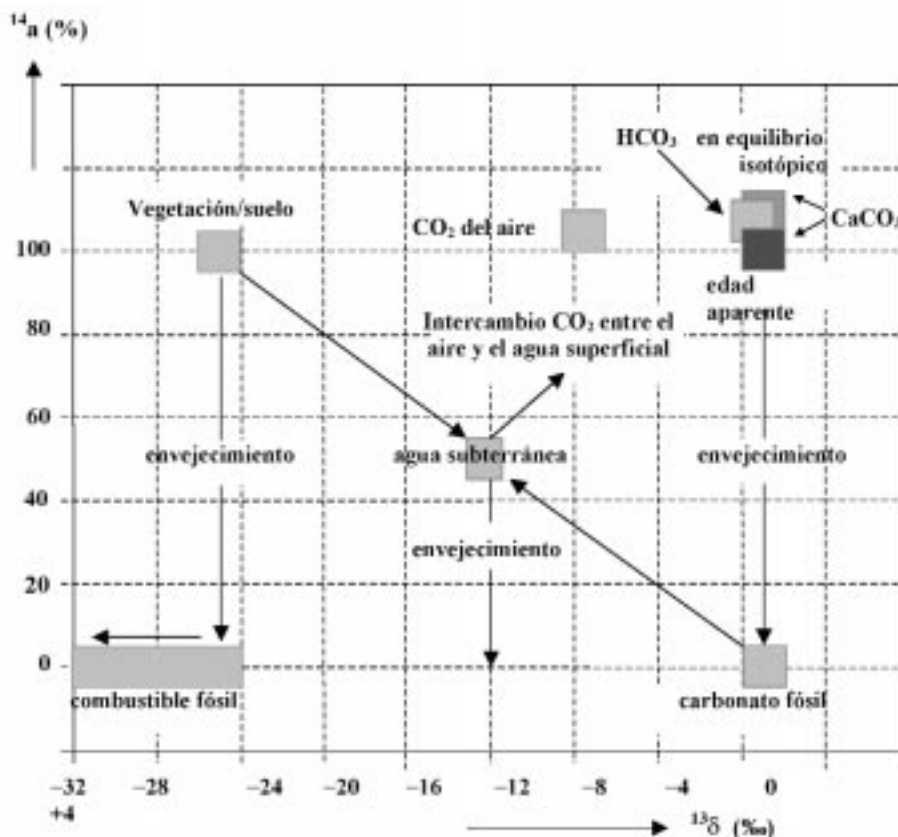


Fig.8.6 Esquema de las relaciones entre las variaciones de ^{13}C y ^{14}C en la naturaleza. En las Figs.7.7 y 8.5 se explican los valores del agua subterránea. Los valores del bicarbonato marino y del carbonato sólido (recuadros más oscuros) en equilibrio isotópico con el CO₂ atmosférico, no se observan en el océano. El ascenso del agua marina profunda, relativamente antigua (1500 a), hace que el agua superficial quede ligeramente empobrecida en ^{14}C . La edad aparente de este agua, y por consiguiente del carbonato marino que se forma en este agua (sombreado) es aproximadamente de 400 años (equivalente al 5% de ^{14}C).

8.3.2 PRESENTACIÓN DE LAS ACTIVIDADES Y ESTÁNDARES DEL ^3H

Debido a que, por un lado, la reacción nuclear (Ec.8.18) posee una menor probabilidad que la reacción (Ec.8.1), y que, por otro lado, el tiempo de residencia del ^3H en la atmósfera es muy inferior al del ^{14}C , la concentración natural de ^3H en el aire es mucho más pequeña que la del ^{14}C . Las abundancias naturales del ^3H también se presentan en función de las actividades específicas en Bq por litro de agua) o en Unidades de Tritio, UT (Tritium Units, TU); ésta última es por definición equivalente a la concentración de $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$ (1 UT = 3,19 pCi/L = 0,118 Bq/L) (Apt. 4.3).

Es extremadamente complicado determinar las actividades específicas absolutas del ^3H , al igual que pasaba con el ^{14}C . Por este motivo, las actividades del tritio se relacionan con una muestra de agua de referencia que se mide bajo idénticas condiciones. La OIEA y el NIST (antiguo NBS) han proporcionado un estándar para el tritio NBS-SRM 4361 con 11 100 UT referidos al 3 de septiembre de 1978 (Unterweger et

al., 1978). Una vez que se establece la referencia respecto a este estándar, las concentraciones de ^3H quedan en valor absoluto (^3A en UT), cuyas correcciones por desintegración se han ido haciendo desde el momento del muestreo hasta la fecha.

8.3.3 ESTUDIO DE LAS VARIACIONES NATURALES DEL ^3H

La concentración de ^3H en la precipitación bajo condiciones de equilibrio es probablemente de unas 5 UT, que es equivalente a una actividad específica de unos 0,6 Bq/L (Roether, 1967).

A partir de los ensayos con armamento nuclear de principios de la década de 1960, el contenido de ^3H en la precipitación se hizo 1000 veces mayor en el hemisferio Norte (Fig.8.8). Desde 1963 este contenido extremo de ^3H ha ido decreciendo hasta alcanzar valores normales en invierno y el doble en verano.

Una gran parte del ^3H (al igual que lo que pasa con el ^{14}C) que se produce en las explosiones nucleares

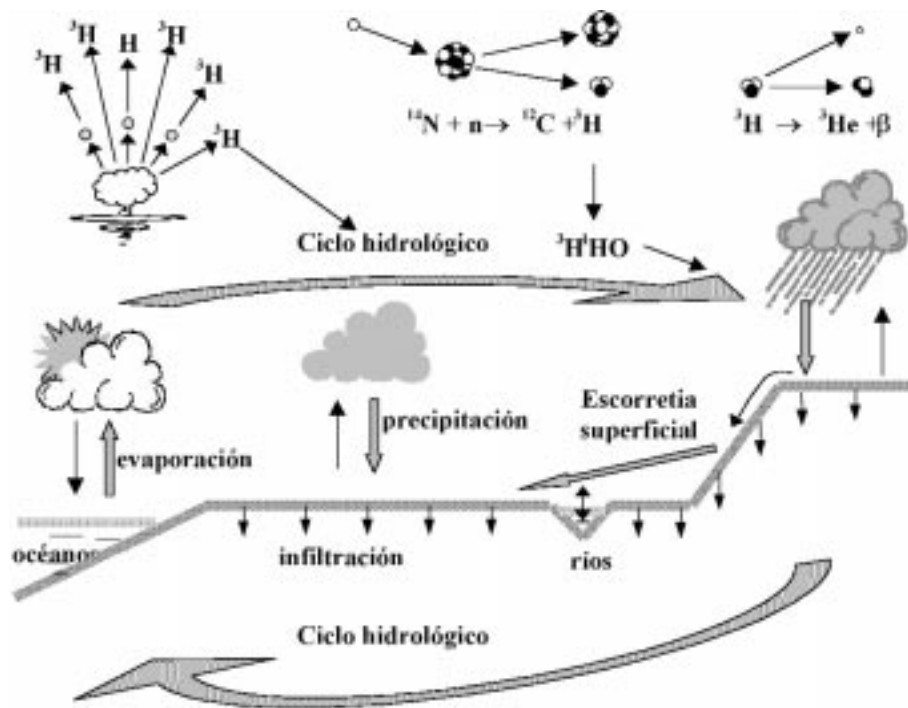


Fig.8.7 Origen y distribución del ^3H en la naturaleza. En contraposición a lo que pasa con el ^{14}C , el ciclo completo del ^3H es muy rápido, excepto cuando forma parte del hielo de los glaciares o del agua subterránea.

se inyecta a la estratosfera. Este vuelve a la troposfera cada año durante la primavera y principios de verano. Esto es lo que provoca las variaciones estacionales del ^3H y del ^{14}C , las cuales son más pronunciadas en el primer caso, ya que el tiempo de residencia en la atmósfera del H_2O al que se asocia el ^3H , es muy pequeño (del orden de semanas).

Como el agua subterránea joven está probablemente contaminada con el ^3H de las bombas, no es posible la datación del agua simplemente recurriendo al grado de desintegración del ^3H . No obstante, a menudo se utilizan datos del ^3H para determinar fechas antes de o después de. Por ejemplo, el agua que posee una $^3\text{A} < 5$ UT debe de tener un tiempo de residencia superior a los 40 años; el agua con una $^3\text{A} > 20$ UT debe ser posterior a 1961. En la Sección 4 se discutirá el uso del ^3H como trazador.

8.4 COMPARACIÓN DE LAS VARIACIONES DEL ^3H Y DEL ^{14}C

8.4.1 RELACIÓN ENTRE EL ^3H Y EL ^{14}C DE LA ATMÓSFERA

Para empezar se comparan las curvas que muestran las variaciones del ^{14}C y el ^3H en el CO_2 atmosférico y el H_2O , respectivamente (Figs.8.3 y 8.8), ya que proporcionan una información importante acerca del ciclo global del carbono y del agua, respectivamen-

te. A continuación se presentan las principales diferencias que se detectan.

- 1) El efecto de las bombas nucleares en el ^{14}C y el ^3H tuvo un efecto mayor en el contenido del ^3H en la atmósfera, ya que la concentración natural de ^3H es inferior.
- 2) El reestablecimiento de las condiciones naturales son más rápidas para el ^3H que para el ^{14}C , ya que el tiempo que invierte el agua de la atmósfera en su ciclo global desde la evaporación del agua de los océanos hasta la precipitación es muy corto (del orden de semanas), mientras que el intercambio de CO_2 entre la atmósfera y el agua de los océanos es muy largo (del orden de años).
- 3) Por la misma razón el ^{14}C muestra amplitudes estacionales mucho menores que el ^3H . Como consecuencia el agua subterránea de los climas templados, donde la infiltración principal de lluvia ocurre durante el invierno (medio año), rara vez presenta los valores elevados de ^3H que se observaron en la precipitación de principios de la década de 1960.
- 4) Después de 1960 el incremento de ^{14}C en el aire del hemisferio Sur fue menos marcado que en el hemisferio Norte, como consecuencia de que la mayoría de los ensayos nucleares tuvo lugar en el Norte. Además este efecto no pudo desplazarse al hemisferio Sur debido a que el Ecuador fun-

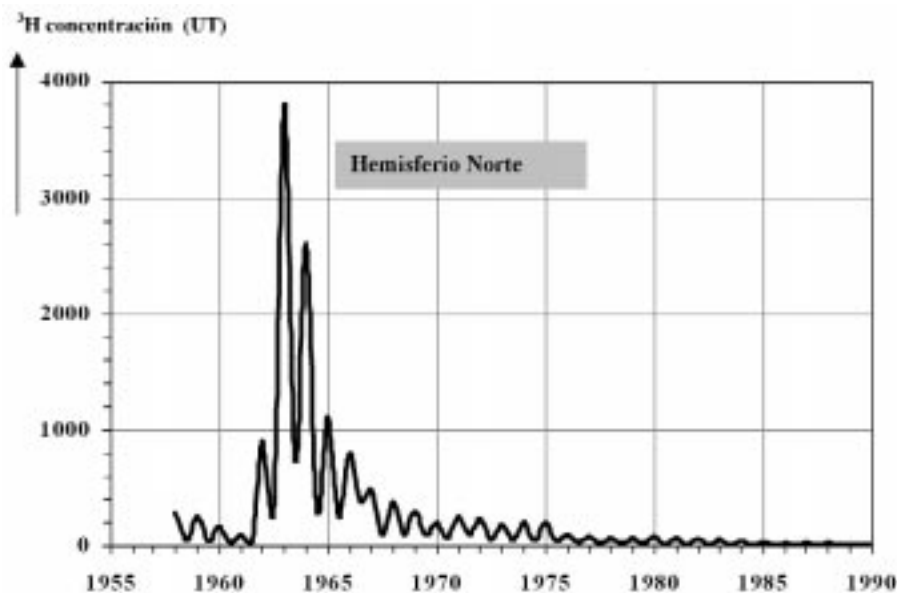


Fig.8.8 Curva suavizada que representa el contenido medio de ^3H procedente de la precipitación sobre la superficie continental del hemisferio Norte.

ción casi como una barrera para el transporte del aire a su través. Por lo tanto, la curva del ^3H para el hemisferio Sur dista mucho de la curva equivalente del hemisferio Norte: es menos regular, muestra un máximo de 30 UT entre 1963-65, con picos discretos de 80 UT, y presenta un decrecimiento lento hasta alcanzar los niveles naturales (5 UT) del presente.

- 5) Se está utilizando el ^{14}C para calibrar los modelos del ciclo global del carbono, indicando el tiempo de intercambio (y de transición) de CO_2 (adicional) entre el aire y el mar; el ^3H se aplica en oceanografía para mostrar la velocidad vertical de movimiento del agua y el flujo lateral de agua.

8.4.2 RELACIÓN ENTRE EL ^3H Y EL ^{14}C DEL AGUA SUBTERRÁNEA

Ya se ha comentado que el hecho de que el agua subterránea contenga isótopos del ^{14}C y del ^3H permite medir de manera simple la *edad del agua subterránea*, es decir, el periodo de tiempo desde que el agua se infiltró.

El principal obstáculo es el desconocer los valores isotópicos en el tiempo cero, que es el momento de la infiltración del ^3H y el ^{14}C . No obstante, el ^{14}C y el ^3H juntos permiten establecer los límites de las *edades absolutas*, especialmente si se combinan con evidencias hidrológicas e hidroquímicas.

Es menos complicado determinar *edades relativas* (esto es, la diferencia de edades entre muestras vecinas, que a menudo, es de igual importancia), siem-

pre y cuando la química no evidencie la existencia de otros procesos en el subsuelo –como la disolución del carbonato, la descomposición adicional de materia orgánica (antigua), y por supuesto, si se trata de una mezcla de aguas con diferentes orígenes, que puede influir en la composición isotópica del carbono. En ese caso la diferencia de edad entre las muestras de agua recogidas en dos puntos geográficos diferentes k y $k+1$ se expresa como:

$$\Delta T = 8270 \ln \frac{{}^{14}\text{a}_{k+1}}{{}^{14}\text{a}_k} \quad (8.20)$$

donde $8270 = (\ln 2)/T_{1/2}$ años. Desde un punto de vista cualitativo, se pueden extraer varias conclusiones aproximadas sobre los datos isotópicos. Por ejemplo, si el agua de la muestra presenta una actividad cuantificable de ^3H (mayor que 1 UT), el agua es *subreciente*, es decir, tiene menos de 50 años, o es una mezcla de agua joven y agua antigua, o, como mínimo posee un porcentaje de mezcla de agua reciente. Cuando no hay ^{14}C ni ^3H medibles significa que el agua tiene unas cuantas decenas de miles de años. Si el agua es muy reciente, se espera que el contenido de ^{14}C esté cerca o por encima del 100%, ya que posiblemente el CO_2 del suelo contenga ^{14}C procedente de las bombas.

La Sección 4 trata especialmente estos problemas y sus (im)posibilidades.

En la Fig.8.9 se presenta un estudio general y simplificado. Cuando se habla de *agua subterránea reciente* se refiere al agua que se infiltró hace unas décadas. El *agua subterránea joven* tiene una edad del orden de unos cientos de años; el *agua subterránea antigua* tiene unos miles de años, y finalmente, el

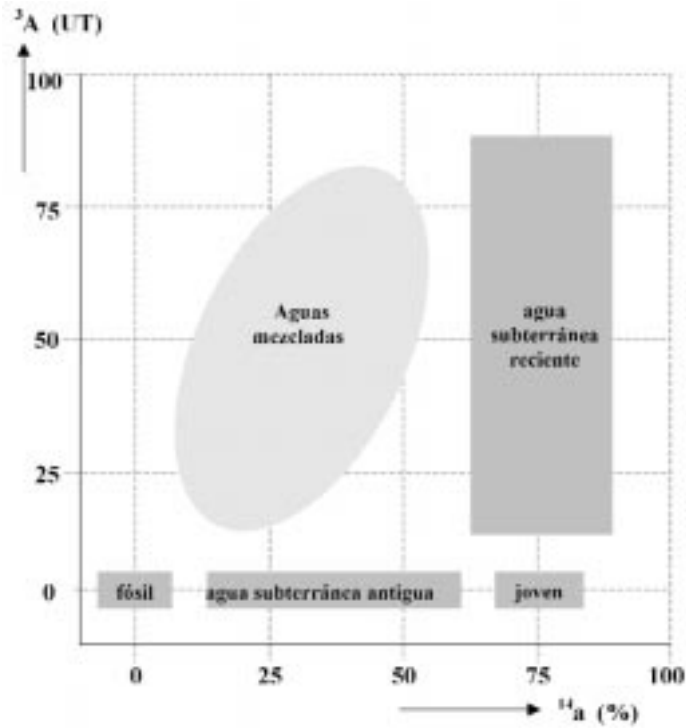


Fig.8.9 Representación esquemática de las relaciones entre el contenido de ^{14}C y de ^3H en el agua subterránea. Este esquema es meramente indicativo y sirve para proporcionar una impresión general. La terminología se explica en el texto.

agua *muy antigua*, también conocida como *agua subterránea fósil*, no contiene ni ^3H ni ^{14}C , y su edad es del orden de los miles de años. Las aguas que poseen contenidos relativamente altos de ^3H y bajos

de ^{14}C en comparación con los del agua actual, muy posiblemente serán mezclas de aguas jóvenes y antiguas.